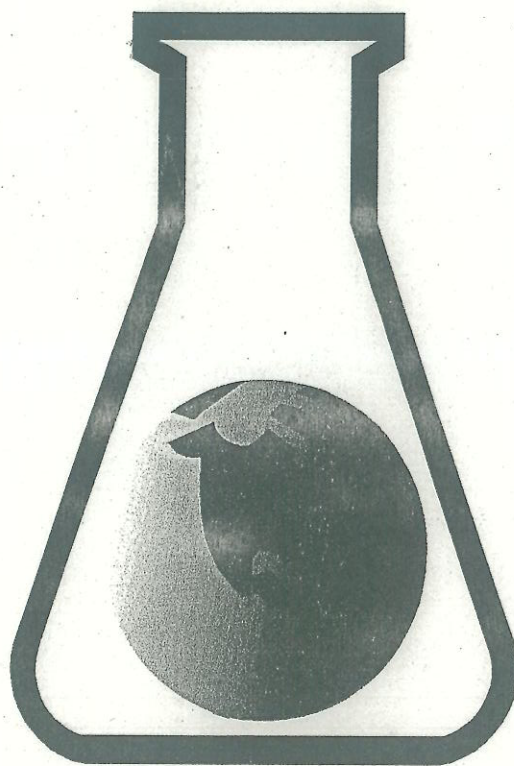


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ



ΕΥΘΥΜΙΟΣ Σ. ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΑΔΗΣ
Δρ ΧΗΜΙΚΟΣ

ΚΟΖΑΝΗ 2004

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

1.1	Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου.....	1
1.2	Ατομικές θεωρίες.....	4
1.3	Κβαντικοί αριθμοί.....	7
1.4	Περιοδικός Πίνακας.....	14
1.5	Περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων.....	15

Κεφάλαιο 2 ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

2.1	Εισαγωγή.....	19
2.2	Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός.....	19
2.3	Ομοιοπολικός δεσμός.....	21
2.4	Μοριακά τροχιακά.....	23
2.5	Μεταλλικός δεσμός.....	26

Κεφάλαιο 3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ-ΤΥΠΟΙ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1	Χημικοί τύποι ενώσεων.....	28
3.2	Ονοματολογία ανόργανων χημικών ενώσεων.....	31
3.3	Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων.....	34

Κεφάλαιο 4 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1	Ταχύτητα αντίδρασης.....	36
4.2	Χημική ισορροπία.....	41

Κεφάλαιο 5 ΟΞΕΑ-ΒΑΣΕΙΣ-ΑΛΑΤΑ

5.1	Εισαγωγικές έννοιες.....	49
5.2	Εκφράσεις περιεκτικότητας διαλυμάτων.....	51
5.3	Γενικά για τα οξέα και τις βάσεις.....	53
5.4	Ιονική ισορροπία.....	56

Κεφάλαιο 6 ΟΞΕΙΔΩΣΗ-ΑΝΑΓΩΓΗ

6.1	Γενικά.....	70
6.2	Αριθμός οξείδωσης.....	71
6.3	Οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια.....	72

Κεφάλαιο 1

ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

1.1 Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου

Η άποψη ότι η ύλη αποτελείται από μεγάλο αριθμό πολύ μικρών, μη ορατών, σωματιδίων που ονομάζονται άτομα, διατυπώθηκε ήδη στους κλασσικούς χρόνους από το Λεύκιππο και το Δημόκριτο.

Οι εργασίες των J.L. Gay-Lussac, A. Avogadro και S. Cannizzaro συνετέλεσαν στον προσδιορισμό των ατομικών βαρών των διαφόρων στοιχείων με χημικές μεθόδους, αυτό δε ήταν ένα μεγάλο επίτευγμα της εφαρμογής επιστημονικών μεθόδων ανάλυσης και μελέτης.

Κατά τον Lavoisier χημικά στοιχεία είναι ουσίες που δεν μπορούν να χωρισθούν σε πιο απλές ούτε να παραχθούν από άλλες απλούστερες ενώ ο W. Prout διετύπωσε την υπόθεση πως όλα τα στοιχεία είναι διαφορετικές συμπυκνώσεις τον ατόμου του υδρογόνου.

Σταθμό στη μελέτη της δομής του ατόμου αλλά και αφετηρία για τη βαθύτερη διεξόδυση στο χώρο αυτό απετέλεσε η ανακάλυψη της περιοδικότητας των χημικών (D. Mendeleev 1869) και των φυσικών (L. Meyer 1870) ιδιοτήτων των στοιχείων.

Τα θεμελιώδη συστατικά του ατόμου, αυτά δηλαδή που ενδιαφέρουν την κλασσική χημεία είναι: το ηλεκτρόνιο, το πρωτόνιο, και το νετρόνιο.

Το ηλεκτρόνιο

Ο J. Pliicker (1859) κατά τη μελέτη των καθοδικών ακτινών ενετόπισε την ύπαρξη αρνητικά φορτισμένου σωματιδίου-συστατικού της ακτινοβολίας του ηλεκτρονίου (electron).

Το ηλεκτρόνιο συμβολίζεται με e και έχει στοιχειώδες φορτίο -1 ($= 4.8 \times 10^{-10}$ ΗΣΜ φορτίου). Σύμφωνα με τις κλασσικές απόψεις θεωρείται σωματίδιο με μάζα ίση προς το $1/1836$ της μάζας του πρωτονίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο ουδέτερο άτομο είναι ίσος προς τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα.

Το πλήθος των ηλεκτρονίων και ο τρόπος διευσθέτησης αυτών γύρω από τον πυρήνα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της χημικής συμπεριφοράς και ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων του στοιχείου.

Το πρωτόνιο

Το πρωτόνιο (proton) ανακαλύφθηκε σαν το κυριότερο συστατικό των διαυλικών ακτινών σε σωλήνες υψηλού κενού που περιείχαν υδρογόνο. Αποδείχθηκε ότι αυτές οι διαυλικές ακτίνες αποτελούνται από άτομα υδρογόνου από τα οποία έγινε απόσπαση ηλεκτρονίου, δηλαδή οι διαυλικές ακτίνες είναι πρωτόνια.

Το πρωτόνιο συμβολίζεται με p και έχει στοιχειώδες φορτίο $+1$ και μάζα. Ο αριθμός των πρωτονίων, δηλαδή ο ατομικός αριθμός του στοιχείου συμβολίζεται με το Z προσδιορίζει τη θέση του στοιχείου στο περιοδικό πίνακα και αποτελεί την "ταυτότητα" του στοιχείου. Οποιαδήποτε μεταβολή του αριθμού των πρωτονίων του πυρήνα συνεπάγεται μεταβολή στη φύση του στοιχείου (μεταστοιχείωση).

Το νετρόνιο

Την ύπαρξη του νετρονίου στον πυρήνα του ατόμου προέβλεψε ο E. Rutherford σαν το προϊόν της εξουδετέρωσης ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου. Πειραματικά την ύπαρξη του νετρονίου επιβεβαίωσε ο Chadwick το 1932 ο οποίος βρήκε ότι το νετρόνιο (neutron) είναι σωματίδιο με μάζα περίπου 1, ελάχιστα μεγαλύτερη από τη μάζα του πρωτονίου, και φορτίο μηδέν. Το νετρόνιο συμβολίζεται με n .

Τα πρωτόνια και τα νετρόνια δεν αποτελούν ξεχωριστή οντότητα αλλά εναλλάσσουν την ιδιότητα τους ταχύτατα και συνήθως χαρακτηρίζονται ενιαία με τον όρο νουκλεόνια (nucleons). Ο αριθμός των νουκλεονίων, δηλαδή το σύνολο των πρωτονίων και των νετρονίων ενός στοιχείου, καλείται μαζικός αριθμός ή αριθμός μάζας και συμβολίζεται με το A . Ο ατομικός και ο μαζικός αριθμός του στοιχείου συμβολίζονται με αριθμητικούς δείκτες που αναγράφονται ο πρώτος κάτω αριστερά του χημικού συμβόλου του στοιχείου και ο δεύτερος επάνω αριστερά. Έτσι π.χ. για το στοιχείο X του οποίου ο ατομικός αριθμός είναι Z και ο μαζικός του αριθμός είναι A ο πληρέστερος συμβολισμός του θα είναι A_ZX . Ο αριθμός των νετρονίων, που είναι προφανώς η διαφορά $A - Z$, αναγράφεται άνω δεξιά του συμβόλου του στοιχείου και χρησιμοποιείται σε πολύ λίγες περιπτώσεις.

Η μελέτη των ραδιενεργών ουσιών οδήγησε στο συμπέρασμα ότι κάθε στοιχείο μπορεί να εμφανισθεί με τη μορφή διαφόρων ατομικών ειδών τα οποία χαρακτηρίζονται ενιαία με τον όρο νουκλίδια. Τα ατομικά αυτά είδη (νουκλίδια) έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, δηλαδή τον ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων και ονομάζονται ισότοπα νουκλίδια ή απλώς ισότοπα.

Το στοιχείο υδρογόνο, για παράδειγμα, έχει τρία ισότοπα: το κοινό υδρογόνο ${}^1_1\text{H}$ του οποίου ο πυρήνας αποτελείται από ένα πρωτόνιο, το δευτέριο ${}^2_1\text{H}$ του οποίου ο πυρήνας περιλαμβάνει ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο και το τρίτιο ${}^3_1\text{H}$ του οποίου ο πυρήνας περιλαμβάνει ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια.

Το φυσικό χλώριο αποτελείται κατά 75,58% από το ισότοπο ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ και κατά 24,4% από το ισότοπο ${}^{37}_{17}\text{Cl}$. Σαν συνέπεια αυτής της αναλογίας προκύπτει μέση τιμή ατομικού βάρους 35,457.

Τα ισότοπα νουκλίδια έχουν προφανώς τις ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες. Εμφανίζουν μεταξύ τους μικρές μόνο ποσοτικές διαφορές στις ιδιότητες εκείνες που εξαρτώνται από τη μάζα τους. Τα νουκλίδια τα οποία έχουν τον ίδιο μαζικό αριθμό αλλά διαφορετικό ατομικό αριθμό καλούνται ισοβαρή (isobars). Ισοβαρή είναι π.χ. το βηρύλλιο-10, ${}^{10}_4\text{Be}$ και το βόριο-10, ${}^{10}_5\text{B}$.

Το ηλεκτρόνιο, το πρωτόνιο και το νετρόνιο είναι συστατικά των ατόμων όλων των στοιχείων, εκτός του ατόμου του κοινού υδρογόνου ${}^1_1\text{H}$ το οποίο στερείται νετρονίου.

Ο Ε. Rutherford μετά από μακρόχρονη ερευνητική προσπάθεια (1903-1912) απέδειξε ότι η μάζα του ατόμου, δηλαδή τα πρωτόνια και τα νετρόνια, είναι συγκεντρωμένα στον πυρήνα ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε εξαιρετικά μεγάλο χώρο. Ο τρόπος διεύθετησης των θεμελιωδών συστατικών στο άτομο παρομοιάζεται με το ηλιακό σύστημα όπου τη θέση του ηλίου κατέχει ο πυρήνας του ατόμου και την θέση των πλανητών τα ηλεκτρόνια (πλανητοηλεκτρόνια). Η τροχιά των ηλεκτρονίων, όπως και η τροχιά των πλανητών, είναι καθορισμένη.

1.2 Ατομικές θεωρίες

Ατομικό πρότυπο τον Bohr

Το επόμενο βήμα στη μελέτη της ατομικής δομής ήταν η διερεύνηση του τρόπου διευσθέτησης των ηλεκτρονίων.

Ο N. Bohr (1913) για να εξηγήσει την εμφάνιση των γραμμών στο φάσμα του ατόμου του υδρογόνου και μάλιστα σε περιορισμένο αριθμό συχνοτήτων, εισήγαγε νέα θεωρία επεκτείνοντας την κβαντική θεωρία του φωτός (Max Planck 1900) στη μελέτη της δομής του ατόμου. Οι απόψεις του N. Bohr αναφορικά με τη διαμόρφωση του ηλεκτρονικού περιβλήματος του ατόμου (ατομικό πρότυπο του Bohr) είναι οι εξής:

- i. Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές τροχιές. Υπάρχουν ορισμένες μόνο επιτρεπτές τροχιές οι οποίες πληρούν τις κβαντικές απαιτήσεις για να κινούνται τα ηλεκτρόνια.
- ii. Η ενέργεια ηλεκτρονίου που κινείται σε ορισμένη κυκλική τροχιά είναι σταθερή (σε αντίθεση με την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία). Οι κυκλικές τροχιές ορισμένης ενέργειας ορίζουν τη στιβάδα (shell). Είναι προφανές ότι τα ηλεκτρόνια που κινούνται στην ίδια στιβάδα έχουν και την ίδια ενέργεια.
- iii. Ηλεκτρόνιο που κινείται σε ορισμένη τροχιά δεν εκπέμπει ακτινοβολία. Ακτινοβολία εκπέμπεται μόνο όταν ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τροχιά υψηλότερης ενέργειας (μεγαλύτερης ακτίνας) σε άλλη χαμηλότερης ενέργειας (μικρότερης ακτίνας). Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta E = h\nu$$

όπου ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο τροχιών, h είναι η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Έτσι η εμφάνιση των γραμμών του φάσματος μπορεί να συνδεθεί με τις τιμές ενέργειας που έχει το ηλεκτρόνιο κινούμενο σε διαφορετικές στιβάδες καθορισμένης ενέργειας.

Ο Bohr μπόρεσε να υπολογίσει τις πιθανές τιμές ενέργειας E_n του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου με βάση τη σχέση:

$$E_n = - Rch/n^2$$

όπου R είναι η σταθερά του Rydberg, c η ταχύτητα του φωτός, h η σταθερά του Planck και n μια παράμετρος που καλείται κύριος κβαντικός αριθμός και παίρνει τις

τιμές $n=1, 2, 3, 4, 5 \dots$. Το αρνητικό σημείο προκύπτει επειδή σαν τιμή ενέργειας μηδέν θεωρείται η κατάσταση όπου το ηλεκτρόνιο δεν υφίσταται την επίδραση του πυρήνα. Για το χαρακτηρισμό των στιβάδων χρησιμοποιούνται επίσης τα κεφαλαία γράμματα K, L, M, N, O, P, Q τα οποία αντιστοιχούν σε τιμές του $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$.

Το μοναδικό ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου βρίσκεται κανονικά στην στιβάδα K. Η θέση αυτή αποτελεί τη θεμελιώδη κατάσταση που είναι και η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Όταν το σύστημα απορροφά ενέργεια, το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και μεταπηδά σε ανώτερη στάθμη ενέργειας π.χ. στην στιβάδα L ή M (ποτέ σε ενδιάμεσες θέσεις). Επανερχόμενο στη συνέχεια σε χαμηλότερη στιβάδα εκπέμπει ακτινοβολία της οποίας η συχνότητα είναι ορισμένη.

Θεωρία του Sommerfeld

Το ατομικό πρότυπο του Bohr επιτρέπει μεν την ικανοποιητική ερμηνεία του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου και των υδρογονοειδών αδυνατεί όμως να εξηγήσει τη λεπτή υφή του φάσματος, δηλαδή την ανάλυση κάθε φασματικής γραμμής του κανονικού φάσματος σε ένα αριθμό λεπτότερων γραμμών.

Ο A. Sommerfeld (1916) γενικεύοντας τη θεωρία του N. Bohr κατέληξε στην άποψη ότι το ηλεκτρόνιο που κινείται σε μια ορισμένη κυκλική τροχιά, στο ατομικό πρότυπο του Bohr, μπορεί επίσης να κινείται -εκτός από την κυκλική- και σε ένα αριθμό ελλειπτικών τροχιών με παραπλήσια ενέργεια προς αυτήν της κυκλικής τροχιάς. Η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου από μια ελλειπτική τροχιά σε άλλη είναι η αιτία του διαχωρισμού των γραμμών του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου σε λεπτότερες γραμμές, όταν χρησιμοποιείται φασματική συσκευή μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας.

Το σύνολο των τροχιών -η κυκλική και οι ελλειπτικές τροχιές- με την ίδια ενέργεια και προφανώς με το ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό αποτελούν τη στιβάδα του ατομικού αυτού προτύπου. Κάθε μία από τις τροχιές χαρακτηρίζεται σαν υποστιβάδα. Ο συνολικός αριθμός των υποστιβάδων και των ηλεκτρονίων κάθε στιβάδας εξαρτάται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού.

Εξίσωση του Schrodinger

Οι απόψεις των Rutherford, Bohr και Sommerfeld για τη δομή του ατόμου και τη συμπεριφορά των πλανητοηλεκτρονίων δεν είναι σήμερα απόλυτα ικανοποιητικές. Το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο σαν κινούμενο σωματίδιο αλλά, σύμφωνα με τη θεωρία των υλοκυμάτων του de Broglie (1924), το ηλεκτρόνιο έχει σωματιδιακή και κυματική φύση.

Το κινούμενο ηλεκτρόνιο παράγει τα υλοκύματα το μήκος κύματος των οποίων δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = h/mv$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος των υλοκυμάτων, m η μάζα του ηλεκτρονίου, v η ταχύτητα του και h η σταθερά του Planck.

Με βάση την υλοκυματική θεωρία του de Broglie, ο Schrodinger ανέπτυξε μια γενικότερη θεωρία γνωστή ως κυματομηχανική. Την κυματομηχανική θεωρία επεξέτεινε ο Heisenberg και την ονόμασε κβαντομηχανική.

Οι θεωρίες αυτές παραδέχονται ότι το φορτίο του ηλεκτρονίου δεν είναι συγκεντρωμένο στη μάζα του αλλά εκτείνεται στο γύρω της μάζας χώρο και σχηματίζει αυτό που είναι γνωστό ως ηλεκτρονικό νέφος. Η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους σε κάθε σημείο γύρω από τη μάζα του ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του τετραγώνου μιας κυματικής συνάρτησης γνωστής ως συνάρτηση ψ .

Η τιμή της συνάρτησης ψ δίνεται από τη γνωστή εξίσωση Schrodinger.

Στο σύστημα των καρτεσιανών συντεταγμένων (άξονες x, y, z) η εξίσωση Schrodinger έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (U - E_p) \psi = 0$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου, h η σταθερά του Planck, U η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου και E_p η δυναμική του ενέργεια. Η διαφορά $U - E_p$ είναι η κινητική ενέργεια, E_k , του ηλεκτρονίου.

1.3 Κβαντικοί αριθμοί

Όπως προκύπτει από την εξίσωση Schrodinger, οι τιμές της κυματικής συνάρτησης ψ εξαρτώνται από τιμή της ενέργειας U του ηλεκτρονίου. Επομένως δίνοντας διάφορες τιμές στην ενέργεια, προκύπτουν αντίστοιχες τιμές του ψ . Αφού όμως η τιμή του τετραγώνου της κυματικής συνάρτησης είναι το μέτρο της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους σ' ένα ορισμένο σημείο στο χώρο, είναι επόμενο ότι η τιμή ψ^2 θα καθορίζει και το μέγεθος και το σχήμα και τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους.

Για να προκύψει όμως ηλεκτρονικό νέφος με παραδεκτό (πραγματικό) μέγεθος, σχήμα και προσανατολισμό πρέπει να δοθούν οι σωστές τιμές ενέργειας στην εξίσωση Schrodinger. Οι πραγματικές (φυσικές) τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων δίνονται από τους επιτρεπτούς συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών. Η φυσική σημασία, ο συμβολισμός και οι τιμές των τεσσάρων κβαντικών αριθμών δίνονται συνοπτικά παρακάτω.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με το n και παίρνει τις ακέραιες τιμές $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$.

Σύμφωνα με τις απόψεις του Bohr, ο n προσδιορίζει το ενεργειακό επίπεδο των ηλεκτρονίων δηλαδή την ολική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε μια ορισμένη στιβάδα. Για τιμές του $n \geq 8$ η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου καθίσταται σχεδόν μηδενική και συνεπώς το ηλεκτρόνιο δεν υφίσταται την (ελκτική) επίδραση του πυρήνα, δηλαδή έχει αποσπασθεί από το ηλεκτρονικό περίβλημα του ατόμου.

Σύμφωνα με τις απόψεις της κυματομηχανικής ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονικού νέφους. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο το ηλεκτρονικό νέφος είναι μεγαλύτερο.

Ο δευτερεύων ή αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός σχετίζεται με την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου, συμβολίζεται με το l και μπορεί να πάρει τις τιμές $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός. Η μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να πάρει ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι μία μονάδα πιο κάτω από την τιμή του n , δηλαδή $l = n - 1$.

Σύμφωνα με τις απόψεις της κυματομηχανικής, κάθε τιμή του αξιμουθιακού ή δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί σε ορισμένη υποστιβάδα δηλαδή σε

ορισμένο σχήμα ηλεκτρονικού νέφους ανεξάρτητα από την τιμή του κυρίου κβαντικού αριθμού. Έτσι η τιμή $l = 0$ αντιστοιχεί σε s ηλεκτρονικά νέφη (s ατομικά τροχιακά), η τιμή $l = 1$ αντιστοιχεί σε p ηλεκτρονικά νέφη (p ατομικά τροχιακά), η τιμή $l = 2$ αντιστοιχεί σε d ηλεκτρονικά νέφη (d ατομικά τροχιακά) κ.λπ.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με m_l και έχει άμεση σχέση με τον προσανατολισμό του επιπέδου κάθε ηλεκτρονικής τροχιάς ή τον προσανατολισμό κάθε ηλεκτρονικού νέφους στο χώρο. Το άνυσμα δηλαδή της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου -μέγεθος που προκύπτει από την περιφορά του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα - σχηματίζει με το άνυσμα της έντασης του εξωτερικού πεδίου ορισμένες μόνο γωνίες.

Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο αριθμός m_l είναι όλες οι τιμές του l , θετικές και αρνητικές και το μηδέν δηλαδή το σύνολο των τιμών του μαγνητικού κβαντικού αριθμού είναι $2l+1$. Έτσι π.χ. για τιμή του $l = 2$ ο m_l παίρνει τις τιμές +2, +1, 0, -1, -2.

Ο κβαντικός αριθμός του spin, m_s . Επειδή το ηλεκτρόνιο κινείται και γύρω από τον άξονα του -spin ηλεκτρονίου- από την περιστροφή αυτή δημιουργείται μαγνητική ροπή. Η φορά της μαγνητικής ροπής εξαρτάται μόνον από τη φορά της περιστροφής του ηλεκτρονίου, δηλαδή από το αν το spin είναι δεξιόστροφο ή αριστερόστροφο (σχ. 1.1). Επομένως οι τιμές που μπορεί να πάρει ο m_s είναι μόνο δύο. Οι τιμές αυτές αναγκαστικά είναι +1/2 και -1/2, επειδή πρέπει να είναι ίσες και αντίθετες και να διαφέρουν κατά μονάδα. Παρατηρείται ότι οι τιμές του m_s είναι ανεξάρτητες από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.



Σχήμα 1.1. Σπιν ηλεκτρονίων

Κατά το σχηματισμό ενός ζεύγος ηλεκτρονίων, τα δύο ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν τιμές $m_s + 1/2$ το ένα και $-1/2$ το άλλο δηλαδή να έχουν αντιπαράλληλο spin.

Ατομικά τροχιακά

Τα τρία χαρακτηριστικά του ηλεκτρονικού νέφους (μέγεθος, σχήμα, προσανατολισμός), εξαρτώνται από την πυκνότητα του στά διάφορα σημεία του χώρου. Δηλαδή θα εξαρτώνται από την τιμή που θα έχει το τετράγωνο της κυματικής συνάρτησης ψ σε ορισμένα σημεία του χώρου. Τα σημεία αυτά του χώρου συνήθως καθορίζονται με βάση τους άξονες x , y , z του συστήματος των καρτεσιανών συντεταγμένων.

Όπως ήδη είναι γνωστό η τιμή της ψ , άρα και η ψ^2 , εξαρτάται από την τιμή της ενέργειας U , που δίνεται στην εξίσωση Schrodinger. Επομένως, οι παραδεκτές τιμές της ψ , αυτές δηλαδή που πραγματικά περιγράφουν το ηλεκτρικό νέφος, θα είναι αυτές που προκύπτουν όταν δοθούν σωστές, ανταποκρινόμενες στην πραγματικότητα, τιμές ενέργειας.

Κάθε παραδεκτή λύση της εξίσωσης Schrodinger αντιπροσωπεύει ένα καθορισμένο είδος ηλεκτρονικού νέφους το οποίο ονομάζεται ατομικό τροχιακό. Αντί των λέξεων "ατομικό τροχιακό" χρησιμοποιείται επίσης ο συμβολισμός AO από τα αρχικά των λέξεων Atomic Orbital.

Θα πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι τα τροχιακά είναι ενεργειακές καταστάσεις. Τα τροχιακά μπορούν να υπάρχουν και χωρίς ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα αναφέρεται το ατομικό πρότυπο του Bohr του ατόμου του υδρογόνου, στο οποίο υπάρχουν όλες οι στιβάδες K, L, M, N... παρόλο που σχεδόν όλες είναι κενές από ηλεκτρόνια και το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου βρίσκεται σε μια απ' αυτές.

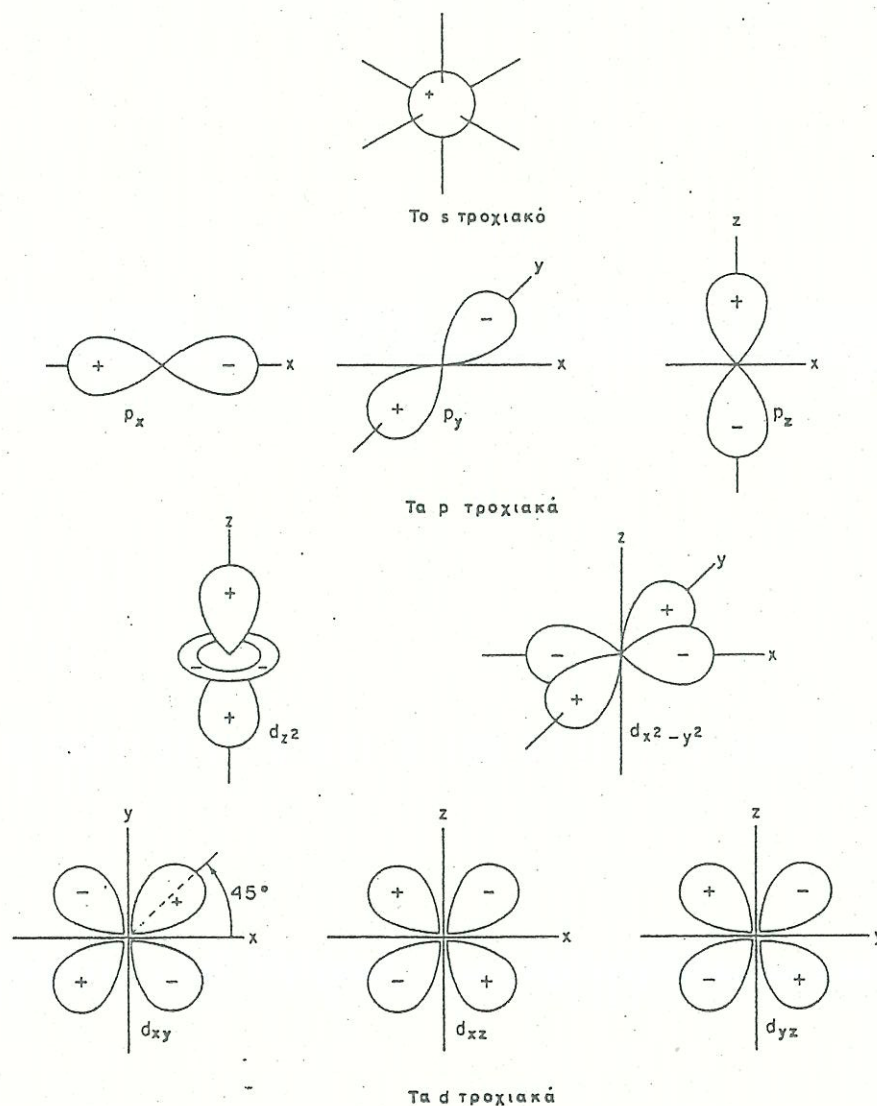
Επειδή οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί είναι αυτοί που καθορίζουν το μέγεθος, το σχήμα και τον προσανατολισμό των τροχιακών, είναι επόμενο ότι θα υπάρχουν

τόσα είδη ατομικών τροχιακών όσοι είναι οι δυνατοί συνδυασμοί των τριών κβαντικών αριθμών. Ο τέταρτος κβαντικός αριθμός είναι "εσωτερική υπόθεση" του τροχιακού και δεν επηρεάζει την ενέργεια του. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων κατά στιβάδα δίνεται από την παράσταση $2n^2$ όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός.

Πίνακας 1.1. Συνδυασμοί κβαντικών, αριθμών, ατομικά τροχιακά και μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων κατά στιβάδα.

n	l	m _l	τροχιακά	m _s	μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	
					κατά υποστιβάδα	κατά στιβάδα
1	0	0	s	± 1/2	2	2
2	0	0	s	± 1/2	2	8
	1	1	p _x	± 1/2	6	
		0	p _z	± 1/2		
		-1	p _y	± 1/2		
3	0	0	s	± 1/2	2	18
	1	1	p _x	± 1/2	6	
		0	p _z	± 1/2		
		-1	p _y	± 1/2		
	2	2	d _{x²-y²}	± 1/2	10	
		1	d _{xz}	± 1/2		
		0	d _{z²}	± 1/2		
		-1	d _{xy}	± 1/2		
		-2	d _{yz}	± 1/2		

Οι δυνατοί συνδυασμοί των κβαντικών αριθμών, για τιμές του κυρίου κβαντικού αριθμού $n=1, 2$ και 3 , τα ατομικά τροχιακά που προκύπτουν καθώς και ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων δίνονται στον πίνακα 1.1. Στο σχήμα 1.2 δίνεται η σχηματική απεικόνιση των τροχιακών αυτών.



Σχήμα 1.2. Σχηματική απεικόνιση των s, p και d ατομικών τροχιακών.

Ενέργεια ατομικών τροχιακών

Είναι ήδη γνωστό ότι τα τροχιακά χαρακτηρίζονται από τις ενέργειες τους ή πιο σωστά αυτά τα ίδια είναι ενεργειακές καταστάσεις. Η τιμή της ενέργειας κάθε ατομικού τροχιακού έχει μεγάλη σημασία για τη χημεία, γιατί με βάση την τιμή αυτή μπορεί να προβλεφθεί η ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου συνέπεια της οποίας είναι η χημική του συμπεριφορά.

Κατά κανόνα όσο πιο μεγάλη τιμή έχει ο κύριος κβαντικός αριθμός (όσο πιο μακριά είναι το τροχιακό από τον πυρήνα) τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ενέργεια του

τροχιακού. Για παράδειγμα τα 2s ατομικά τροχιακά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια απ' ό,τι έχουν τα 1s τροχιακά.

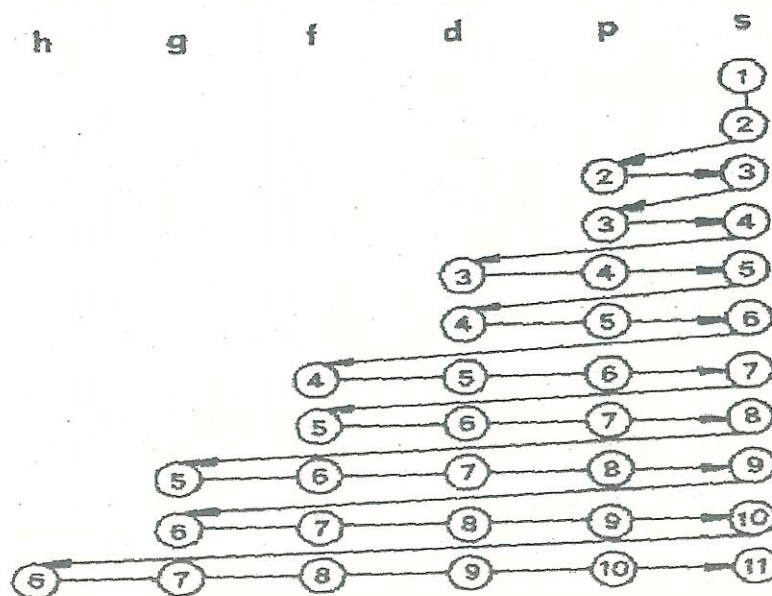
Επίσης τα 3p τροχιακά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα 2p ή 2s. Προκειμένου όμως για τροχιακά που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό η ενέργεια τους αυξάνει όσο αυξάνει η τιμή του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού. Δηλαδή η ενέργεια των τροχιακών αυξάνει κατά τη σειρά s, p, d, f.

Οι κανόνες αυτοί ισχύουν για τα ελαφρότερα στοιχεία, μέχρι περίπου το στοιχείο αργό (ατομικός αριθμός 18). Από κει και πέρα δεν μπορούν να εφαρμοσθούν οι παραπάνω κανόνες.

Υπάρχουν όμως εμπειρικά διαγράμματα με τα οποία μπορεί να γίνει πρόβλεψη της σχετικής ενέργειας των ατομικών τροχιακών. Ένα τέτοιο διάγραμμα ενεργειακής μεταβολής των ΑΟ δίνεται στο σχήμα 1.3. Οι αριθμοί μέσα στους κύκλους αντιπροσωπεύουν τις τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού, τα s, p, d, f, ... τα αντίστοιχα τροχιακά, τα δε βέλη δείχνουν την προοδευτική μεταβολή της ενέργειας:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \dots$$

Οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στη σειρά αύξησης της ενέργειας των διαφόρων ΑΟ οφείλονται κυρίως στο διαφορετικό ποσοστό προστασίας που προσφέρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων, από την επίδραση του θετικά φορτισμένου πυρήνα, στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων.



Ηλεκτρονική διαμόρφωση των στοιχείων

Τα άτομα ακολουθώντας τη γενική αρχή που λέει ότι ένα ατομικό σύστημα είναι τόσο πιο σταθερό όσο πιο μικρό είναι το ποσό της ενέργειας που περικλείει, έχουν την τάση να αποκτήσουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη ευστάθεια. Η μεγαλύτερη αυτή ευστάθεια στα άτομα αποκτάται με την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων σε τροχιακά με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια. Η αρχή αυτή είναι γνωστή σαν **αρχή δόμησης** του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων. Δηλαδή, τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε διαθέσιμα τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια. Ποιο τροχιακό είναι διαθέσιμο για να δεχτεί ηλεκτρόνια καθορίζεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

Κατά την **απαγορευτική αρχή του Pauli** σ' ένα άτομο στοιχείου δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια τα οποία να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους. Συνέπεια της αρχής αυτής είναι ότι ένα τροχιακό δεν μπορεί να συμπεριλάβει περισσότερα από δυο ηλεκτρόνια. Διότι αν μπορούσε ένα οποιοδήποτε τροχιακό να "δεχτεί", να συμπεριλάβει, και τρίτο ηλεκτρόνιο τότε εκτός των τριών κβαντικών αριθμών που είναι ίδιοι για ορισμένο τροχιακό, ο τέταρτος κβαντικός αριθμός του τρίτου ηλεκτρονίου θα είχε τιμή $+1/2$ ή $-1/2$. Μια όμως από τις τιμές αυτές θα ήταν αναγκαστικά η ίδια με την τιμή του τέταρτου κβαντικού αριθμού του ενός από τα δύο υπάρχοντα στο τροχιακό ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια δεν θα ίσχυε η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Ο **κανόνας του Hund** λέει ότι τα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να καταλάβουν, όσο είναι επιτρεπτό, τροχιακά στα οποία το spin των ηλεκτρονίων που διευθετούνται σ' αυτά να είναι παράλληλο, της αυτής φοράς.

Οικοδόμηση του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων

Η οικοδόμηση του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του διαγράμματος της ενεργειακής μεταβολής των ΑΟ (σχ. 1.3), της απαγορευτικής αρχής του Pauli και του κανόνα του Hund. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένο ΑΟ δίνεται με το συμβολισμό nAO^x όπου n είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, ΑΟ είναι το ατομικό τροχιακό δηλαδή s, p, d, f, ... και x είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων δηλαδή $x=0, 1$ ή 2 . Είναι γνωστό ότι κάθε

ατομικό τροχιακό είναι χωρητικότητας δύο ηλεκτρονίων. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των δέκα πρώτων στοιχείων δίνεται στον πίνακα 1.2. Τα ΑΟ παριστάνονται σχηματικά με παύλες ή με μικρούς κύκλους (ή με τετράγωνα) κάθε βέλος αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο, η φορά του βέλους δηλώνει το spin και η τοποθέτηση των βελών αντίθετα εκφράζει το αντιπαράλληλο spin του ζεύγους των ηλεκτρονίων.

Πίνακας 1.2. Το ηλεκτρονικό περίβλημα των δέκα πρώτων στοιχείων

Στοιχείο		Κατανομή των ηλεκτρονίων						Όπως γράφεται
Ατομικός αριθμός Z	Ονομασία	Σύμβολο	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
1	Υδρογόνο	H	↑					1s ¹
2	Ήλιο	He	↑↓					1s ²
3	Λίθιο	Li	↑↓	↑				1s ² , 2s ¹
4	Βηρύλλιο	Be	↑↓	↑↓				1s ² , 2s ²
5	Βόριο	B	↑↓	↑↓	↑			1s ² , 2s ² , 2p ¹
6	Άνθρακας	C	↑↓	↑↓	↑	↑		1s ² , 2s ² , 2p ²
7	Άζωτο	N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	1s ² , 2s ² , 2p ³
8	Οξυγόνο	O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1s ² , 2s ² , 2p ⁴
9	Φθόριο	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ² , 2s ² , 2p ⁵
10	Νέο	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s ² , 2s ² , 2p ⁶

1.4 Περιοδικός πίνακας

Η κατάταξη των στοιχείων στο σύγχρονο Περιοδικό Πίνακα γίνεται με βάση τον ατομικό αριθμό και όχι το ατομικό βάρος (Νόμος Moseley), ο οποίος αποτελείται από περιόδους (σειρές), όπου τα στοιχεία έχουν διαφορετικές ιδιότητες και από ομάδες, όπου τα στοιχεία έχουν όμοιες ιδιότητες. Η πρώτη περίοδος έχει μόνο δύο στοιχεία. Οι επόμενες δύο περιέχουν από οκτώ στοιχεία. Υπάρχουν δύο περίοδοι με 18 στοιχεία, μία με 32 και μία ασυμπλήρωτη.

Εάν παρατηρήσουμε την ηλεκτρονική διαμόρφωση των στοιχείων, θα δούμε ότι στις ομάδες ΙΑ και ΙΙΑ το τελευταίο ηλεκτρόνιο τοποθετείται σε s τροχιακό και

ότι ο κύριος κβαντικός αριθμός κάθε τροχιακού είναι ίδιος με τον αύξοντα αριθμό της περιόδου. Για παράδειγμα το Na, στοιχείο της 3ης περιόδου έχει τα εξωτερικά ηλεκτρόνια στο 3s τροχιακό. Για τα στοιχεία των ομάδων IIIA μέχρι VIIIA το τελευταίο ηλεκτρόνιο προστίθεται στο p τροχιακό, του οποίου ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ίδιος με τον αριθμό της περιόδου. Στην περίπτωση των μεταβατικών στοιχείων το τελευταίο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει τροχιακά με κύριο κβαντικό αριθμό μικρότερο κατά ένα από τον αριθμό της περιόδου. Για παράδειγμα στο σίδηρο, στοιχείο της 4ης περιόδου το τελευταίο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το 3d τροχιακό. Τέλος, η ηλεκτρονική δομή των εσωμεταβατικών στοιχείων συμπληρώνεται με το τελευταίο ηλεκτρόνιο σε f τροχιακό, του οποίου ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι κατά δύο ομάδες μικρότερος από τον αριθμό της περιόδου.

Τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 (δημήτριο, Ce) μέχρι 71 (λουτέτιο, Lu) έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το λανθάνιο, La ($Z=57$) και θα έπρεπε να τοποθετηθούν στην ίδια θέση. Αυτό, όμως, τεχνικά, δεν μπορεί να γίνει, γι' αυτό τα στοιχεία αυτά τοποθετούνται έξω από τον πίνακα, ενώ κανονικά ανήκουν στην ομάδα III του Περιοδικού Πίνακα, όπου ανήκει και το λανθάνιο. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται λανθανίδες. Το ίδιο συμβαίνει και με τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90 (θόριο, Th) μέχρι 103 (Λορέντζιο, Lr) που έχουν ιδιότητες όμοιες με του ακτινίου. Τα στοιχεία αυτά, που ονομάζονται ακτινίδες, τοποθετούνται επίσης έξω από τον περιοδικό πίνακα.

Σήμερα ο περιοδικός πίνακας έχει συμπληρωθεί μέχρι το στοιχείο με ατομικό αριθμό 106, στο οποίο ακόμη δεν έχει δοθεί ονομασία. Τα άλλα δύο στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 104 και 105 ονομάζονται Κουρσατόβιο (Ku) ή Ραδερφόρδιο (Rf) και Χάνιο (Ha) αντιστοίχως.

1.5 Περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων

Τα στοιχεία που ανήκουν σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα παρουσιάζουν συχνά όμοιες φυσικές ιδιότητες, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι έχουν ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές παρουσιάζουν μια περιοδικότητα κατά τη μετάβαση από μια σειρά του περιοδικού πίνακα σε άλλη και οι οποίες είναι:

Ιονισμός και ενέργεια ιονισμού (I.E.)

Ιονισμός είναι η διεργασία της απόσπασης ηλεκτρονίων από ένα άτομο και αποδίδεται με την αντίδραση:



Όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου έχουν αρνητική ενέργεια που σημαίνει ότι για να αποσπασθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο απαιτείται ενέργεια.

Η ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα ουδέτερο, σε αέριο κατάσταση, άτομο ονομάζεται πρώτη ενέργεια ιονισμού (I.E.), αυτή που απαιτείται για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου από ένα ιόν με φορτίο συν ένα ονομάζεται δεύτερη ενέργεια ιονισμού κ.ο.κ. Οι ενέργειες ιονισμού ονομάζονται και δυναμικά ιονισμού και μετρούνται σε ηλεκτρονικά volt (ev).

Η ενέργεια ιονισμού των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα ελαττώνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα και αυξάνει από αριστερά προς τα δεξιά σε μια σειρά. Τα μεγαλύτερης ενέργειας ηλεκτρόνια βρίσκονται κατά κανόνα πιο κοντά στον πυρήνα από ότι τα χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια. Επιπλέον τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων προστατεύουν αυτά της εξωτερικής στοιβάδας από την επίδραση του θετικά φορτισμένου πυρήνα. Οι δύο αυτοί παράγοντες ερμηνεύουν την ελάττωση της ενέργειας ιονισμού των στοιχείων μιας ομάδας. Πράγματι από στοιχείο σε στοιχείο μιας ομάδας έχουμε και μια καινούρια στοιβάδα με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας να βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα και επομένως να έλκονται λιγότερο άρα, θα απομακρύνονται ευκολότερα. Η αύξηση της ενέργειας ιονισμού από αριστερά προς τα δεξιά σε μια σειρά του περιοδικού πίνακα μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση του πυρηνικού φορτίου χωρίς την αντίστοιχη αύξηση της προστασίας.

Η ενέργεια ιονισμού ενός στοιχείου αυξάνει από την πρώτη, στη δεύτερη, τρίτη κ.λπ. ενέργεια ιονισμού.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος της ενέργειας ιονισμού είναι:

- α. το φορτίο τον πυρήνα:** Με την αύξηση του φορτίου του πυρήνα αυξάνουν οι ηλεκτροστατικές έλξεις επί των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας ιονισμού.
- β. η ατομική ακτίνα.** Όσο μεγαλύτερο είναι το άτομο τόσο πιο μακριά βρίσκονται τα ηλεκτρόνια σθένους και, επομένως, τόσο μικρότερη είναι η ενέργεια ιονισμού.

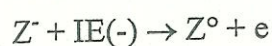
γ. **ηλεκτρονική προστασία.** Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε εσωτερικές στοιβάδες προστατεύουν αυτά των εξωτερικών στοιβάδων, οπότε οι έλξεις του πυρήνα επί των εξωτερικών ηλεκτρονίων εξασθενίζουν και η ενέργεια ιονισμού ελαττώνεται.

δ. **το τροχιακό στο οποίο βρίσκεται το ηλεκτρόνιο.** Σε μια στοιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό n η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνει κατά τη σειρά $s < p < d < f$. Επομένως η ενέργεια ιονισμού μεγαλώνει κατά τη σειρά $f < d < p < s$.

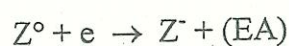
Ηλεκτροσυγγένεια (E.A.)

Η απομάκρυνση ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα άτομο έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικού ιόντος. Μπορούν, όμως, να σχηματισθούν αρνητικά ιόντα με προσθήκη ηλεκτρονίων σε ένα άτομο.

Η ενέργεια που εκλύεται κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίου από ένα ουδέτερο άτομο, για το σχηματισμό αρνητικού ιόντος, ονομάζεται **ηλεκτροσυγγένεια (E.A.)**. Θα μπορούσαμε να ορίσουμε την ηλεκτροσυγγένεια σαν την ενέργεια ιονισμού ενός ατόμου με φορτίο πλην ένα:



που είναι ακριβώς το ίδιο (αριθμητικά) με:



Η ηλεκτροσυγγένεια είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί πειραματικά και ως εκ τούτου είναι γνωστές μόνο λίγες πειραματικές τιμές ηλεκτροσυγγένειας. Οι ηλεκτροσυγγένειες έχουν τιμές μικρότερες από τις ενέργειες ιονισμού. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ένα ηλεκτρόνιο έλκεται λιγότερο από ένα ουδέτερο άτομο ενώ έλκεται περισσότερο από θετικά φορτισμένο ιόν.

Ηλεκτραρνητικότητα (χ)

Η **ηλεκτραρνητικότητα** ενός στοιχείου μπορεί να ορισθεί σαν η δύναμη με την οποία το άτομο του στοιχείου έλκει ηλεκτρόνια σε ένα μόριο.

Η ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου είναι ο καλύτερος οδηγός που έχουμε για τη δραστηριότητα και τη φύση των ενώσεων που θα δώσει. Διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μηδέν, μεταξύ δύο ατόμων σε μια ένωση, σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια έλκονται εξίσου και από τα δύο άτομα και κατά συνέπεια ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων είναι μη πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός. Εάν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας δεν είναι μηδέν

σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια δεν έλκονται εξίσου από τα δύο άτομα. Αρα ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων είναι πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός.

Ακτίνα των ατόμων

Σαν ακτίνες των ατόμων δεχόμαστε τις τιμές που προκύπτουν από τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα μόρια ή στην περίπτωση των μετάλλων την ακτίνα της ατομικής μονάδας στο μεταλλικό πλέγμα. Στα μη μεταλλικά στοιχεία η ατομική ακτίνα θεωρείται σαν το μισό της απόστασης μεταξύ των δύο ατομικών κέντρων στο μόριο. Για παράδειγμα σαν ακτίνα του ατόμου του χλωρίου λαμβάνεται το μισό της απόστασης μεταξύ των κέντρων των δύο ατόμων στο μόριο του χλωρίου. Από τη μελέτη της ακτίνας των ατόμων προκύπτει ότι:

1. Σε κάθε ομάδα στοιχείων η ακτίνα των ατόμων αυξάνει με την αύξηση του ατομικού αριθμού, αλλά η αύξηση αυτή δεν είναι ανάλογη της αύξησης του κύριου κβαντικού αριθμού. Αυτό είναι προφανές αφού τα ηλεκτρόνια κατανέμονται από στοιχείο σε στοιχείο, σε τροχιακά που βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα. Ανασταλτικός, όμως, παράγοντας στην αύξηση της ακτίνας είναι η ολοένα μεγαλύτερη αύξηση των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα-ηλεκτρονίου λόγω της αύξησης του θετικού φορτίου.
2. Σε μια περίοδο έχουμε μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Η ελάττωση αυτή εξηγείται με τη σταθερή αύξηση του θετικού φορτίου και άρα την αύξηση των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα-ηλεκτρονίων, χωρίς προσθήκη καινούριας στοιβάδας.

Κεφάλαιο 2

ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

2.1 Εισαγωγή

Η δημιουργία του χημικού δεσμού οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρικών πεδίων που προέρχονται από τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες των ατόμων που μετέχουν στο σχηματισμό ενός πολυατομικού συστήματος (μορίου ή κρυστάλλου). Η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων μπορεί να διερευνηθεί και να ερμηνευθεί με βάση την ατομική δομή και τις υλοκυματικές ιδιότητες του ηλεκτρονίου.

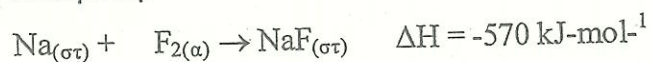
Κατά το σχηματισμό του χημικού δεσμού εκλύεται ενέργεια ως αποτέλεσμα της ελάττωσης της δυναμικής ενέργειας του συστήματος των ατόμων που υφίστανται την αλληλεπίδραση. Επομένως με τη δημιουργία του χημικού δεσμού το σύστημα θα περικλείει μικρότερο ποσό ενέργειας και θα είναι πιο σταθερό. Μπορούμε, συνεπώς, να παρακολουθήσουμε τη δημιουργία του δεσμού σ' ένα σύστημα ατόμων, με τη μελέτη της μεταβολής της ενέργειας του.

2.2 Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός

Με τον όρο **ιοντικός δεσμός** εννοούμε τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που συγκρατούν αμοιβαία αντιθέτως φορτισμένα ιόντα. Τα ιόντα αυτά σχηματίζονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από άτομο μετάλλου σε άτομο αμετάλλου.

Τυπική περίπτωση ιοντικού δεσμού είναι ο σχηματισμός του φθοριούχου νατρίου NaF από τα συστατικά του νάτριο Na και φθόριο F₂. Οι ενεργειακές μεταβολές που οδηγούν στον σχηματισμό του NaF είναι οι εξής:

Όταν το στερεό μεταλλικό νάτριο εκτίθεται σε ατμόσφαιρα φθορίου προκαλείται έντονη εξώθερμη αντίδραση:



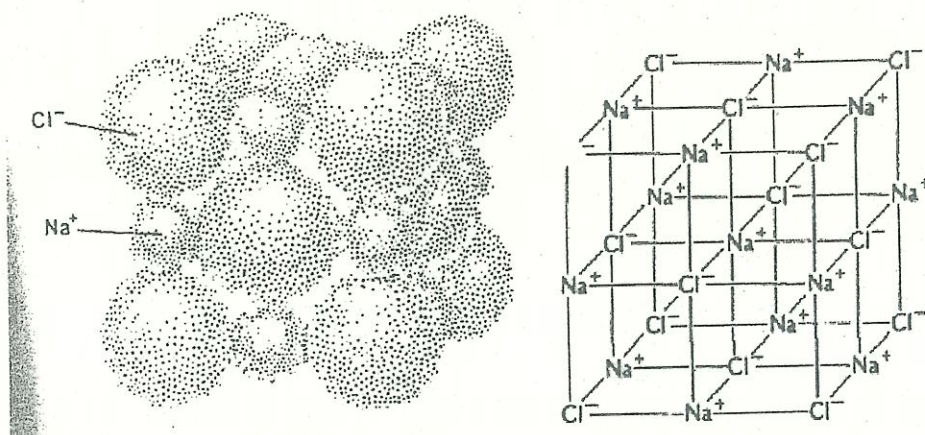
Όπου: (στ) = στερεό, (α) = αέριο και ΔH είναι η μεταβολή της ενθαλπίας δηλαδή το μέγεθος που εκφράζει τη μεταβολή του θερμικού περιεχομένου του συστήματος. Το σύμβολο (+) δηλώνει την αύξηση και το σύμβολο (-) την ελάττωση του θερμικού περιεχομένου του συστήματος.

Το προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το NaF, ένωση στερεή, κρυσταλλική, με σχετικά υψηλό σημείο τήξης (1000°C) και καλός αγωγός του ηλεκτρισμού σε διάλυμα ή σε κατάσταση τήξης.

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται καθώς οι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα του νατρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου και στα άτομα του φθορίου "σπάζουν" και σχηματίζονται τα ελεύθερα άτομα του Na και F σε αέρια κατάσταση. Από κάθε άτομο νατρίου αποσπάται ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μεταφέρεται σε άτομο φθορίου με συνέπεια το σχηματισμό των αντιστοίχων ιόντων. Κατά την απόσπαση του ηλεκτρονίου δαπανάται ενέργεια (ενέργεια ιονισμού ή δυναμικό ιονισμού) ενώ κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίου από το φθόριο εκλύεται η ενέργεια που οφείλεται στην ηλεκτροσυγγένεια. Έτσι τα ιόντα Na^+ και F^- από την αέρια κατάσταση αλληλεπιδρούν μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων και σχηματίζουν το στερεό NaF.

Στις ιοντικές ή ετεροπολικές ενώσεις δεν υφίσταται η έννοια του μορίου που αποτελείται από καθορισμένο αριθμό ατόμων του ίδιου ή διαφορετικών στοιχείων. Δηλαδή δεν είναι δυνατό να λεχθεί ότι το μόριο του χλωριούχου νατρίου δίνεται από τον τύπο NaCl ο τύπος αυτός δίνει μόνο τη στοιχειομετρική αναλογία των ιόντων Na^+ και Cl^- στη χημική ένωση που ονομάζεται χλωριούχο νάτριο και όχι το μοριακό της βάρος.

Στις ιοντικές ή ετεροπολικές ενώσεις υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός ανιόντων και κατιόντων που έλκονται και συγκρατούνται σε ορισμένες θέσεις στο χώρο και αποτελούν τους κρυστάλλους. Δηλαδή οι "δομικές μονάδες" που αποτελούν το κρυσταλλικό πλέγμα είναι τα κατιόντα και τα ανιόντα. Στο σχήμα 2.1 δίνεται η κρυσταλλική δομή του NaCl.



Σχήμα 2.1. Κρυσταλλικό πλέγμα του χλωριούχου νατρίου.

Οι ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ιόντων εκτείνονται προς τις τρεις διαστάσεις του κρυστάλλου και συγκρατούν τα ιόντα αρκετά ισχυρά. Για το λόγο αυτό οι κρύσταλλοι είναι σκληροί, εύθραυστοι και σχετικά υψηλού σημείου τήξης. Όταν οι κρύσταλλοι τήκονται, τα ιόντα είναι ελεύθερα να κινηθούν προς όλες τις κατευθύνσεις. Συνεπώς, ενώ στη στερεή κατάσταση οι ιοντικοί κρύσταλλοι είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, στην υγρή κατάσταση εμφανίζονται σαν άριστοι αγωγοί. Στους ιοντικούς κρυστάλλους τα ιόντα θεωρούνται ότι βρίσκονται σε επαφή το ένα με το άλλο. Επομένως, οι αποστάσεις μεταξύ των πυρήνων των ιόντων θα πρέπει να είναι περίπου ίσες προς το άθροισμα των ακτινών του ελεύθερου κατιόντος και ελευθέρου ανιόντος.

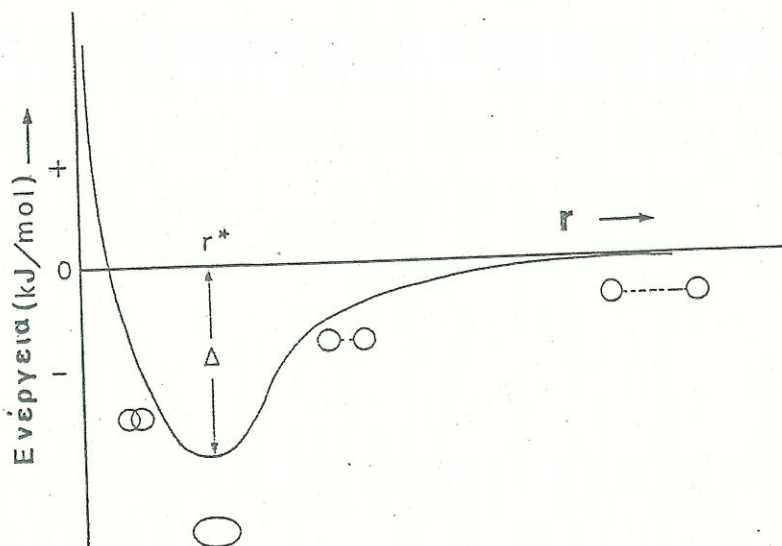
Ο αριθμός των ανιόντων που περιβάλλει το κατιόν ή ο αριθμός των κατιόντων που περιβάλλει το ανιόν καλείται αριθμός σύνταξης του ιόντος. Ο αριθμός σύνταξης, ο τρόπος διευθέτησης των ιόντων και η απόσταση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των ακτινών κατιόντος-ανιόντος.

2.3 Ομοιοπολικός δεσμός

Ο ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται μεταξύ δύο ατόμων όταν τα άτομα αυτά μοιράζονται ένα ή περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων δηλαδή το κοινό ή τα κοινά

ζεύγη ηλεκτρονίων έλκονται ταυτόχρονα και από τους δύο πυρήνες. Η πιο απλή περίπτωση δημιουργίας ομοιοπολικού δεσμού είναι η περίπτωση του μορίου του υδρογόνου.

Αν παρασταθούν γραφικά οι μεταβολές της ενέργειας του συστήματος δύο ατόμων υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση των δύο πυρήνων προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 2.2.



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας με την απόσταση των πυρήνων κατά το σχηματισμό διατομικού μορίου.

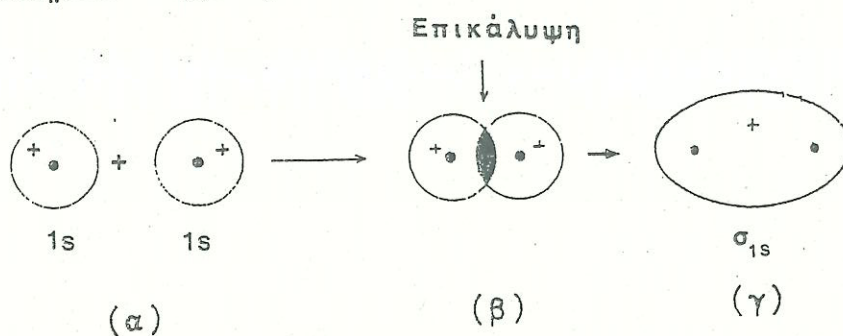
Όταν η απόσταση μεταξύ των δύο πυρήνων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων τότε η ενέργεια του συστήματος είναι ίση προς το άθροισμα των ενεργειών των μεμονωμένων ατόμων. Αυθαίρετα η ενέργεια αυτή θεωρείται ίση με μηδέν και επομένως οποιαδήποτε κατάσταση των δύο ατόμων σταθερότερη από την προηγούμενη θα πρέπει να έχει αρνητική τιμή ενέργειας.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα (σχ. 2.2) όσο η απόσταση μεταξύ των πυρήνων ελαττώνεται, η σταθερότητα του συστήματος αυξάνει λόγω των ελκτικών δυνάμεων, που ασκούνται πάνω στα ηλεκτρόνια και από τους δύο πυρήνες. Στο σημείο r^* ($0,74 \text{ \AA}$ για το μόριο του H_2) η σταθερότητα του συστήματος αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή και η ενέργεια την μικρότερη (-432 kJ.mol^{-1} για το H_2).

Σε αποστάσεις μικρότερες της r^* προκαλείται απότομη αύξηση της ενέργειας του συστήματος, επειδή στις πολύ μικρές αυτές αποστάσεις αναπτύσσονται τεράστιες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων.

2.4 Μοριακά τροχιακά

Θεωρούμε δύο άτομα υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση όπου το μοναδικό τους ηλεκτρόνιο βρίσκεται στο $1s$ ΑΟ. Αν τα δύο άτομα του υδρογόνου πλησιάσουν το ένα το άλλο ώστε η μεταξύ τους απόσταση να γίνει μικρότερη από το άθροισμα των ατομικών τους ακτινών τότε το ηλεκτρονικό νέφος του ενός ατόμου επικαλύπτει το άλλο. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως αλληλεπικάθηση ή αλληλεπικάλυψη των ηλεκτρονικών νεφών ή των ΑΟ των δύο ατόμων (σχ. 2.3). Όταν η απόσταση μεταξύ των πυρήνων γίνει αρκετά μικρή, τότε τα δύο ηλεκτρονικά νέφη, τα δύο ΑΟ, συγχωνεύονται σε ένα μεγαλύτερο το οποίο ονομάζεται μοριακό τροχιακό ή ΜΟ (από τα αρχικά των λέξεων Molecular Orbital). Τα σημεία + συμβολίζουν ΑΟ της ίδιας φάσης.



Σχήμα 2.3. Σχηματισμός μοριακού τροχιακού από s ατομικά τροχιακά: (α) μεμονωμένα άτομα (β) αλληλεπικάλυψη τροχιακών και (γ) συγχώνευση ατομικών τροχιακών και δημιουργία μοριακού τροχιακού.

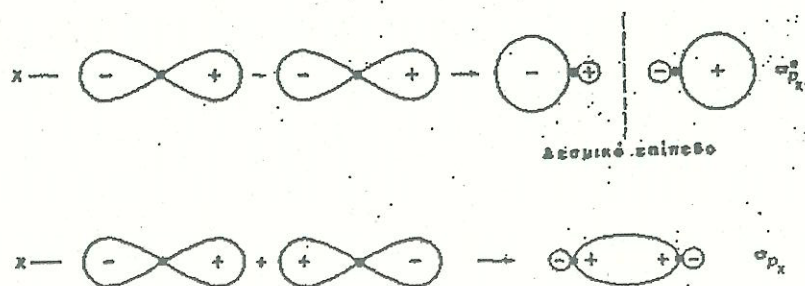
Τα μοριακά τροχιακά ορίζονται ανάλογα προς τα ατομικά τροχιακά σαν ενεργειακές καταστάσεις οι τιμές των οποίων αντιπροσωπεύουν παραδεκτές λύσεις της εξίσωσης Schrödinger, η οποία έχει τροποποιηθεί κατάλληλα για την περίπτωση των μορίων.

Τα ηλεκτρόνια που "κινούνται" στο μοριακό τροχιακό ανήκουν στο μόριο σαν σύνολο, παύουν δηλαδή να ανήκουν μεμονωμένα στα άτομα και φυσικά δεν χαρακτηρίζονται πλέον σαν Is ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια που ανήκουν στο μοριακό τροχιακό έλκονται ταυτόχρονα από τους δύο πυρήνες. Υπάρχει δε μια ορισμένη απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία η αλληλεπικάλυψη των δύο τροχιακών είναι η πιο μεγάλη. Στη θέση αυτή το σύστημα περικλείει το μικρότερο ποσό ενέργειας, επομένως έχει και τη μεγαλύτερη σταθερότητα.

Κατά τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού όπου το MO σχηματίζεται από ένα ΑΟ συμπληρωμένο με ζεύγος ηλεκτρονίων και από ένα ΑΟ κενό τότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων προέρχεται μεν από το ένα άτομο αλλά υφίσταται την έλξη ταυτόχρονα και των δύο πυρήνων. Το είδος αυτό του ομοιοπολικού δεσμού ονομάζεται ημιπολικός δεσμός.

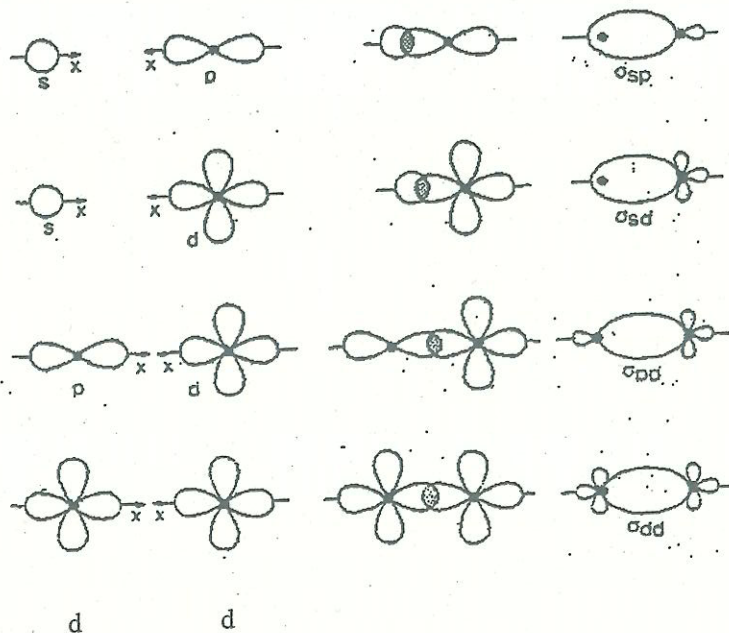
σ μοριακά τροχιακά

Η αλληλεπικάλυψη και συγχώνευση δύο s ατομικών τροχιακών δημιουργεί μοριακό τροχιακό, το οποίο χαρακτηρίζεται σαν σίγμα μοριακό τροχιακό, συμβολίζεται διεθνώς με το σ και απεικονίζεται στο σχ. 2.3. Επίσης, σ μοριακό τροχιακό μπορεί να προκύψει και από την γραμμική αλληλεπικάλυψη και συγχώνευση άλλων ατομικών τροχιακών. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η γραμμική αλληλεπικάλυψη και συγχώνευση δύο p ατομικών τροχιακών όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4. Σχηματισμός σ δεσμικού και αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού από p_x ατομικά τροχιακά.

Τα δύο p_x ΑΟ (σχ. 3.6) τα οποία αλληλεπικαλύπτονται με τον ένα λοβό, τελικά συγχωνεύονται και σχηματίζουν το σ_{px} δεσμικό μοριακό τροχιακό (BMO) και το σ_{px}^* αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (ABMO). Στο σ_{px} τροχιακό παρατηρείται συσσώρευση του ηλεκτρονικού νέφους μεταξύ των δύο πυρήνων, αποτέλεσμα της οποίας είναι η ελάττωση της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους στις εξωτερικές κοιλίες των τροχιακών.



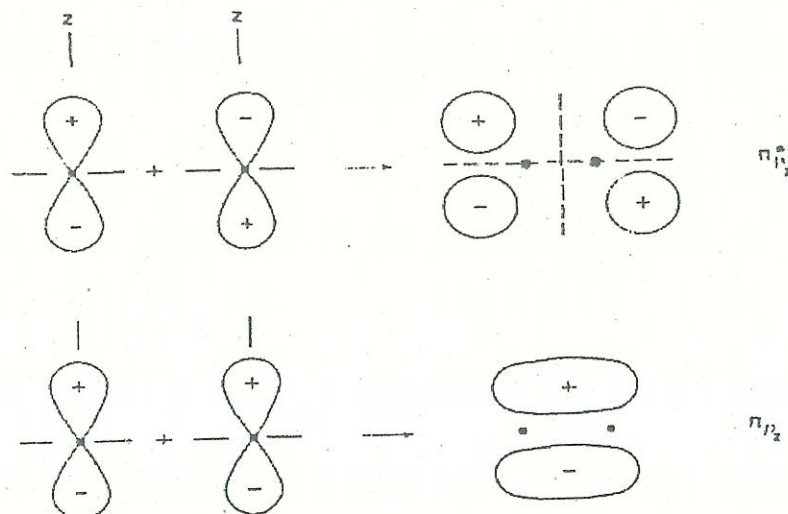
Σχήμα 2.5. Διάφορα είδη σ τροχιακών.

Εκτός από τα παραπάνω είδη σ MO είναι δυνατό να προκύψουν επίσης σ MO από αλληλεπικάλυψη και συγχώνευση s, p ή d ατομικών τροχιακών σε διάφορους συνδυασμούς. Τα διάφορα σ MO που προκύπτουν από διάφορους συνδυασμούς δίνονται στο σχήμα 2.5.

π μοριακά τροχιακά

Αν τώρα θεωρήσουμε ότι δύο p ατομικά τροχιακά δεν αλληλεπικαλύπτονται γραμμικά (με τον ένα λοβό) αλλά πλάγια ή παράλληλα (με τους δύο λοβούς), τότε προκύπτει π μοριακό τροχιακό (π MO).

Ο σχηματισμός π μοριακού τροχιακού φαίνεται στο σχήμα 2.6 όπου παρατηρείται αρχικά η πλάγια αλληλεπικάλυψη και τελικά συγχώνευση των δύο p_z ΑΟ σε ένα π_{pz} BMO και ένα π_{pz}^* ABMO.



Σχήμα 2.6. Σχηματισμός π δεσμικού και αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού από p_z ατομικά τροχιακά.

Είναι δυνατό επίσης να ληφθούν π MO από πλάγια αλληλεπικάλυψη μεταξύ ενός p και ενός d AO ή μεταξύ δύο d AO.

2.5 Μεταλλικός δεσμός

Όπως είδαμε προηγούμενα, ο μεν ιοντικός δεσμός προκύπτει σαν συνέπεια της μεταφοράς ηλεκτρονίου (-ων) από άτομο σε άτομο ο δε ομοιοπολικός δεσμός χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ζεύγους ηλεκτρονίων κοινού μεταξύ δύο ατόμων.

Στην περίπτωση του δεσμού μεταξύ ατόμων μετάλλου, στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου, η μεταφορά ηλεκτρονίου (-ων) από άτομο σε άτομο θα είχε σαν συνέπεια το ένα από τα δύο άτομα να αποκτούσε ενέργεια μικρότερη από την αρχική και το άλλο μεγαλύτερη και επομένως το σύστημα θα ήταν ασταθές.

Η δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού φαίνεται μεν πιθανή δεν υπάρχουν όμως τα απαιτούμενα ηλεκτρόνια για το σχηματισμό των δεσμών. Έστω για παράδειγμα τα αλκαλιμέταλλα τα οποία έχουν στιβάδα σθένους ns^1 δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο στο s AO της εξωτερικής στιβάδας. Στην κρυσταλλική κατάσταση κάθε άτομο αλκαλιμετάλλου περιβάλλεται, από άλλα οκτώ άτομα καθένα από τα οποία έχει τις ίδιες προϋποθέσεις να δημιουργήσει ζεύγος με το μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους του

"κεντρικού"* ατόμου. Για να μπορέσει όμως το "κεντρικό", άτομο να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με τα οκτώ γειτονικά του χρειάζεται οκτώ ηλεκτρόνια σθένους αντί του ενός που διαθέτει.

Συνεπώς, μεταξύ των ατόμων μετάλλου δεν ευνοείται η δημιουργία ούτε του τυπικού ιοντικού ούτε του τυπικού ομοιοπολικού δεσμού.

Για την ερμηνεία του μεταλλικού δεσμού έχουν γίνει διάφορες άλλες προτάσεις. Σύμφωνα με μία από αυτές τα ηλεκτρόνια σθένους δεν συνδέουν απ' ευθείας ένα ορισμένο ζεύγος ατόμων αλλά, λόγω του χαμηλού δυναμικού ιονισμού, τα ηλεκτρόνια αυτά αποσπώνται σχετικά εύκολα από τα άτομα που ανήκουν και διασπείρονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων.

Από την άποψη αυτή, το κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μια κανονική διάταξη θετικών ιόντων, που είναι τα άτομα των μετάλλων μετά την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων σθένους και από ηλεκτρόνια τα οποία "κινούνται" ελεύθερα μέσα στο πλέγμα. Μεταξύ των "σταθερών" κατιόντων του πλέγματος και των "ευκίνητων" ηλεκτρονίων αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης, εμφανίζονται δηλαδή χαρακτηριστικά ιοντικού δεσμού. Επίσης εξηγείται και η μη ύπαρξη απωστικών δυνάμεων μεταξύ των στρωμάτων των θετικά φορτισμένων ιόντων των μετάλλων.

Η θεωρία αυτή του μεταλλικού δεσμού, που δέχεται την ύπαρξη ελευθέρων ηλεκτρονίων στο κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων εξηγεί άνετα την υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, τη μεταλλική λάμψη και το φωτοηλεκτρικό και το θερμοϊονικό αποτέλεσμα. Μπορεί επίσης να εξηγήσει την ελατότητα και την ολκιμότητα των μετάλλων γιατί οι θετικά φορτισμένες και ίσης διαμέτρου σφαίρες που αντιπροσωπεύουν τα ιόντα του μετάλλου στο κρυσταλλικό του πλέγμα, είναι εύκολο να κυλίσουν η μία επάνω στην άλλη και, κατά την επίδραση ισχυρής πίεσης στο μεταλλικό πλέγμα, τα ιόντα του ενός στρώματος μπορεί να μετατοπισθούν και να πάρουν τη θέση ομοίων ιόντων. Τα ηλεκτρόνια σθένους είναι επίσης ελεύθερα να "κινηθούν" διάμεσα από τα μεταλλικά ιόντα ώστε τελικά η δομή που προκύπτει είναι ακριβώς ισοδύναμη με την αρχική.

Αντίθετα, στους ιοντικούς κρυστάλλους για τη μετατόπιση στρώματος του κρυσταλλικού πλέγματος απαιτούνται πολύ ισχυρότερες δυνάμεις διότι πρέπει να εξουδετερωθούν οι ελκτικές δυνάμεις των αντίθετα φορτισμένων. Για τους λόγους αυτούς οι ιοντικοί κρυστάλλοι είναι σκληροί και εύθραυστοι.

Κεφάλαιο 3

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - ΤΥΠΟΙ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1 Χημικοί τύποι ενώσεων

Εισαγωγή

Χημεία μπορεί να θεωρηθεί ο κλάδος των Θετικών Επιστημών που ασχολείται με το χαρακτηρισμό, τη σύσταση και τη μετατροπή της ύλης. Σαν ύλη θεωρούνται οι διάφορες ουσίες (απλές, που είναι τα χημικά στοιχεία και σύνθετες, που είναι οι χημικές ενώσεις). Η ύλη ορίζεται σαν οτιδήποτε καταλαμβάνει χώρο και έχει μάζα.

Λόγω του μεγάλου αριθμού των χημικών ενώσεων και για καλύτερη μελέτη τους οι ουσίες κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ενώσεων με παρόμοιες ιδιότητες. Ο βασικός διαχωρισμός γίνεται στις ενώσεις που περιέχουν άνθρακα και μελετούνται από τον κλάδο της Οργανικής Χημείας και στις ενώσεις όλων των υπόλοιπων στοιχείων οι οποίες μελετούνται από τον κλάδο της Ανόργανης Χημείας.

Χημικοί τύποι

Όλες οι ουσίες αποτελούνται από 106 χημικά στοιχεία (χημικό στοιχείο κατά Lavoisier είναι η ουσία που δεν μπορεί να χωριστεί σε πιο απλή, ούτε και να παραχθεί από άλλη απλούστερη) είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό. Καθένα από αυτά τα στοιχεία έχει ένα όνομα και ένα σύμβολο. Έτσι, στο ενεργό μέταλλο, που παίρνουμε από την ηλεκτρόλυση τηγμένου μαγειρικού αλάτος, δόθηκε το όνομα sodium και το σύμβολο Na. Αυτό είναι σύντμηση του λατινικού ονόματος για το στοιχείο natrium, από όπου και η ελληνική ονομασία, νάτριο.

Όταν γράφουμε Na, αναφερόμαστε στο άτομο του νατρίου, ενώ όταν γράφουμε Cl, αναφερόμαστε στο άτομο του χλωρίου. Και τα δύο, στην ατομική τους μορφή, είναι πολύ δραστικά και δηλητηριώδη. Όμως άτομα του νατρίου και χλωρίου συνδυάζονται σε αναλογία 1:1 για να σχηματίσουν το μαγειρικό αλάτι. Αυτός ο

συνδυασμός δίνεται από τον τύπο NaCl και αποτελεί ένωση βασική για τη ζωή και καθόλου καταστρεπτική. Όποτε, λοιπόν, ενώνουμε τα σύμβολα μαζί κατ' αυτόν τον τρόπο, αναφερόμαστε σε μια καινούρια ουσία ολότελα διαφορετική από τα συνιστώμενα άτομα.

Τα στοιχεία υπάρχουν σε διάφορους δομικούς τύπους. Π.χ. το αέριο στοιχείο υδρογόνο μπορεί να υπάρχει σαν ανεξάρτητο άτομο ή σε διατομικό μόριο υδρογόνου. Όταν αναφερόμαστε σε μοριακά στοιχειακά μέρη, δεικνύουμε τον αριθμό των ατόμων με ένα δείκτη, τον οποίο ονομάζουμε **ατομικότητα** του στοιχείου. Σύμφωνα με όσα είπαμε το H_2 αναφέρεται σε μόριο διατομικού υδρογόνου, ενώ το 2H αναφέρεται σε δύο άτομα υδρογόνου. Τα μόρια συχνά περιέχουν δύο ή περισσότερα διαφορετικά στοιχεία σε συνδυασμό. Τότε, τα σύμβολα συνοδεύονται από αριθμούς, δείκτες, που εκφράζουν την αναλογία των ατόμων, με την οποία συμμετέχουν στην ένωση διάφορα στοιχεία. Για παράδειγμα, HNO_3 , είναι ο **χημικός τύπος** του νιτρικού οξέος και σημαίνει ότι ένα μόριο αυτής της ένωσης αποτελείται από ένα άτομο υδρογόνου, ένα άτομο αζώτου και τρία άτομα οξυγόνου. Επίσης, εκφράζει τόσα μέρη βάρους της ένωσης, όσο είναι και το άθροισμα των ατομικών βαρών όλων των στοιχείων που περιλαμβάνει ο τύπος, πολλαπλασιαζόμενα επί τον αριθμό των ατόμων.

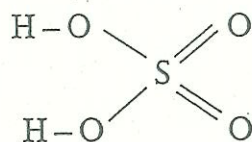
Τους τύπους των χημικών ενώσεων τους διακρίνουμε σε εμπειρικούς, μοριακούς, συντακτικούς, ηλεκτρονικούς και στερεοχημικούς.

Εμπειρικός, ονομάζεται ο τύπος που εκφράζει μόνο το είδος των ατόμων, που αποτελούν την ένωση και την αναλογία με την οποία συμμετέχουν στην παρασκευή της. Π.χ. ο εμπειρικός τύπος του θειικού οξέος είναι $\text{H}_2\text{χSχO}_{4\chi}$ και δηλώνει ότι το μόριο του θειικού οξέος αποτελείται από υδρογόνο, οξυγόνο και θείο, σε αναλογία χ ατόμων θείου προς 2χ άτομα υδρογόνου και 4χ άτομα οξυγόνου.

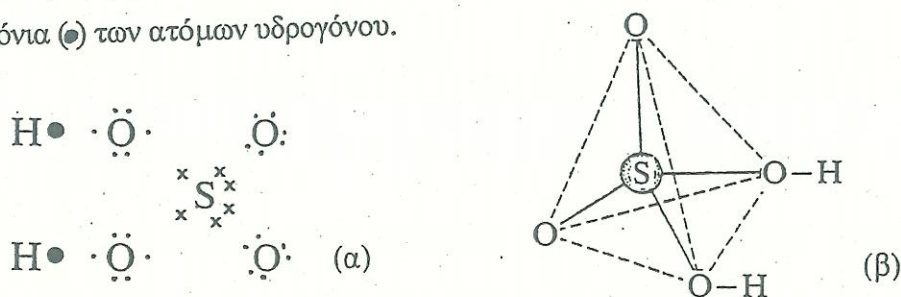
Μοριακός, ονομάζεται ο τύπος που εκφράζει το είδος και τον ακριβή αριθμό των ατόμων που υπάρχουν στο μόριο της ένωσης, π.χ. ο μοριακός τύπος του θειικού οξέος είναι H_2SO_4 και δηλώνει ότι το μόριο αυτού αποτελείται από ένα άτομο θείου, δύο άτομα υδρογόνου και 4 άτομα οξυγόνου.

Συντακτικός, ονομάζεται ο τύπος, ο οποίος εκτός από όσα εκφράζουν οι προηγούμενοι, εκφράζει και τον τρόπο συνδέσεως των ατόμων που αποτελούν το μόριο της ένωσης, σε ένα επίπεδο. Π.χ. ο συντακτικός τύπος του θειικού οξέος είναι και δηλώνει

τον τρόπο με τον οποίο είναι ενωμένο το άτομο του θείου με τα τέσσερα άτομα του οξυγόνου. Επιπλέον δηλώνει με ποια άτομα και με ποιο τρόπο είναι ενωμένα τα άτομα του υδρογόνου.



Ηλεκτρονικός, ονομάζεται ο τύπος που παριστάνει τον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται, μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την ένωση, τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας. Π.χ. ο ηλεκτρονικός τύπος του θειικού οξέος (σχήμα 3.1 α), δηλώνει ότι τα έξι ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του θείου (χ), ενώνονται με έξι ηλεκτρόνια (·) τεσσάρων ατόμων οξυγόνου σχηματίζοντας δύο διπλούς δεσμούς με δύο από αυτά και δύο απλούς με τα άλλα δύο άτομα οξυγόνου. Τα τελευταία, σχηματίζουν άλλα δύο ζεύγη με τα δύο ηλεκτρόνια των δύο οξυγόνων και με τα δύο μοναδικά ηλεκτρόνια (●) των ατόμων υδρογόνου.



Σχήμα 3.1. α) Ηλεκτρονικός τύπος H_2SO_4 . β) Στερεοχημικός τύπος H_2SO_4 .

Στερεοχημικός, ονομάζεται ο τύπος, που παριστάνει τη διάταξη των ατόμων του μορίου στο χώρο, δηλαδή δίνει το σχήμα του μορίου της χημικής ένωσης στις τρεις διαστάσεις. Το σχήμα του μορίου εξαρτάται από τη διεύθυνση των ηλεκτρονίων στα άτομα των μορίων. Γενική αρχή είναι ότι τα ηλεκτρόνια, μονήρη ή συνεζευγμένα, διευθετούνται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε οι απώσεις μεταξύ τους να περιορίζονται στο ελάχιστο κεφάλαιο της Στερεοχημείας. Π.χ. ο στερεοχημικός τύπος του θειικού οξέος (σχήμα 3.1 β), δηλώνει ότι τα άτομα είναι κατά τέτοιο τρόπο διευθετημένα ώστε το θείο να κατέχει το κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου με τα τέσσερα άτομα του οξυγόνου στις κορυφές του.

3.2 Ονοματολογία ανόργανων χημικών ενώσεων

Οι ουσίες, σ' όποιο κλάδο και αν ανήκουν, λαμβάνουν μια ονομασία χημική, σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας που έχει θεσπίσει η επιτροπή IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) το 1940. Οι κανόνες αυτοί έχουν παγκόσμια ισχύ, πήραν δε την οριστική τους μορφή το 1970 και τυπώθηκαν σε ειδικό κόκκινο βιβλίο, γνωστό διεθνώς σαν «red book».

Για την ονομασία των ανόργανων ενώσεων πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ της διεθνούς (κατά IUPAC) και της ελληνικής ονοματολογίας. Προς το σκοπό αυτό κρίνεται σκόπιμο να δοθούν και οι δύο τρόποι ονοματολογίας.

Οξέα

α) Μη οξυγονούχα οξέα

Τα μη οξυγονούχα οξέα όταν δεν είναι διαλυμένα στο νερό, παίρνουν το όνομα του χαρακτηριστικού στοιχείου τους, στο οποίο προηγείται το πρόθεμα **υδρο-**.

Παραδείγματα είναι:

HCl υδροχλώριο

H₂S υδρόθειο

Οι ενώσεις αυτές σε υδατικό διάλυμα δρουν σαν **οξέα** και ονομάζονται λαμβάνοντας το πρόθεμα **υδρο-** και το όνομα του ηλεκτραρνητικού στοιχείου με την κατάληξη -ικό. Π.χ. HCl, υδροχλωρικό οξύ.

β) Οξυγονούχα οξέα ή Οξοοξέα

Τα οξυγονούχα οξέα ονομάζονται από το όνομα του πολυατομικού ιόντος και τη λέξη οξύ. Τα πολυατομικά ιόντα ονομάζονται, γενικά, χρησιμοποιώντας την κατάληξη -ικό για το αμέταλλο κεντρικό άτομο που βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση και την κατάληξη -ώδες για τη χαμηλότερη. Εάν υπάρχουν πάνω από δύο οξειδωτικές καταστάσεις, χρησιμοποιούνται τα προθέματα **υπό-** και **υπέρ-**.

Η ονομασία των κυριότερων πολυατομικών ιόντων δίνεται στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.1. Ονομασία πολυατομικών ιόντων.

τύπος	όνομα	τύπος	Όνομα
NO_3^{-1}	Νιτρικό	CO_3^{-2}	Ανθρακικό
NO_2^{-1}	Νιτρώδες	SO_4^{-2}	Θειικό
BO_3^{-1}	Βορικό	SO_3^{-2}	Θειώδες
ClO^{-1}	Υπο-χλωριώδες	CrO_4^{-2}	Χρωμικό
ClO_2^{-1}	Χλωριώδες	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	Διχρωμικό
ClO_3^{-1}	Χλωρικό	PO_4^{-3}	Φωσφορικό
ClO_4^{-1}	Υπερ-χλωρικό	PO_3^{-3}	Φωσφορώδες
MnO_4^{-1}	Υπερμαγγανικό	HCO_3^{-1}	Όξινο ανθρακικό

Π.χ.

HNO_3	νιτρικό οξύ (οξειδωτική κατ.	$\text{N}=+5$
HNO_2	νιτρώδες οξύ (» »	$\text{N}=+3$
H_2SO_4	θειικό οξύ (» »	$\text{S}=+6$
H_2SO_3	θειώδες οξύ (» »	$\text{S}=+4$
HClO	υποχλωριώδες οξύ (+1)	
HClO_2	χλωριώδες οξύ (+3)	
HClO_3	χλωρικό οξύ (+5)	
HClO_4	υπερχλωρικό οξύ (+7)	

Βάσεις

Οι ενώσεις αυτές που έχουν γενικό τύπο $\text{M}(\text{OH})_x$, ονομάζονται από το όνομα του κατιόντος και τη λέξη υδροξείδιο.

Π.χ.

NaOH	υδροξείδιο του νατρίου
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	υδροξείδιο του ασβεστίου

Αλατα

α) Απλά άλατα του τύπου (MX) (π.χ. NaCl)

Τις ενώσεις αυτές τις ονομάζουμε δίνοντας πρώτα το όνομα του πλέον ηλεκτροθετικού στοιχείου και μετά το όνομα του πλέον ηλεκτραρνητικού στοιχείου,

αντί όμως της συνηθισμένης καταλήξεως του ηλεκτραρνητικού στοιχείου, χρησιμοποιείται η κατάληξη **-ίδιο**. Επιπλέον έχει καθιερωθεί και χρησιμοποιείται και η κοινή ονομασία αυτών των αλάτων με την κατάληξη **-ούχο**.

Π.χ.:

NaCl	χλωρίδιο του νατρίου,	ή χλωριούχονάτριο
BaCl ₂	» του βαρίου	ή » βάριο
CaF ₂	φθορίδιο του ασβεστίου	ή φθοριούχο ασβέστιο
CaS	σουλφίδιο του »	ή θειούχο ασβέστιο

Μερικές φορές είναι απαραίτητο να ορίσουμε την οξειδωτική κατάσταση του ηλεκτροθετικού στοιχείου. Π.χ. ο αριθμός οξείδωσης των χλωριδίων του χαλκού, σιδήρου, υδραργύρου ορίζεται με λατινικούς αριθμούς. Για παράδειγμα:

CuCl	χλωριούχος χαλκός (I)
CuCl ₂	χλωριούχος χαλκός (II)

β) Αλατα οξυγονούχων οξέων

Τα αλατα των οξυγονούχων οξέων ονομάζονται με συνδυασμό του ονόματος του κατιόντος και του ονόματος του ανιόντος.

Π.χ.

Na ₂ SO ₄	θειικό νάτριο
Na ₂ SO ₃	θειώδες νάτριο
Na ₂ CO ₃	ανθρακικό νάτριο
NH ₄ NO ₃	νιτρικό αμμώνιο

Οξείδια

Τα οξείδια είναι οι ενώσεις των στοιχείων με το οξυγόνο, με γενικό τύπο Σ_2O_x και ονομάζονται από το όνομα του στοιχείου και τη λέξη οξείδιο.

Π.χ.

Na ₂ O	οξείδιο του νατρίου
CaO	οξείδιο του ασβεστίου

Στα οξείδια των μετάλλων με περισσότερους από ένα αριθμούς οξείδωσης είναι απαραίτητο να ορίσουμε με λατινικούς αριθμούς την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου.

Π.χ.

FeO οξείδιο του σιδήρου (II)

Fe₂O₃ οξείδιο του σιδήρου (III)

Ενώ όταν τα αμέταλλα σχηματίζουν περισσότερα από ένα οξείδια, τότε στην ονομασία τους χρησιμοποιείται πρόθεμα το οποίο αντιστοιχεί στον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που περιέχει το μόριο της ένωσης.

Π.χ.

CO μονοξείδιο του άνθρακα

CO₂ διοξείδιο του άνθρακα

3.3 Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων

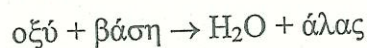
Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στις μεταθετικές και στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

Μεταθετικές ονομάζονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες δε μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης (Α.Ο) των ατόμων που μετέχουν σ' αυτές, ενώ αντίθετα **οξειδοαναγωγικές** ονομάζονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες μεταβάλλεται ο Α.Ο δύο ή περισσότερων στοιχείων που μετέχουν σ' αυτές.

Μεταθετικές αντιδράσεις

Στην κατηγορία των μεταθετικών αντιδράσεων ανήκουν οι παρακάτω αντιδράσεις:

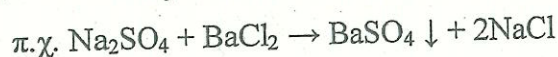
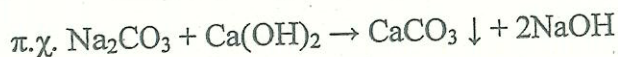
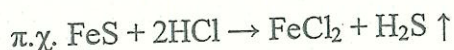
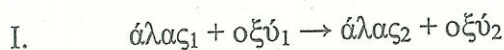
-**Εξουδετέρωσης**, που είναι αντιδράσεις μεταξύ των οξέων – βάσεων (ή των ανυδριτών τους) με γενική μορφή:



όπως για παράδειγμα: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

-**Διπλής αντικατάστασης** μεταξύ δύο ηλεκτρολυτών, που πραγματοποιούνται σε υδατικό διάλυμα, όταν δύο από τα ιόντα τους σχηματίζουν σώμα που πέφτει σαν ίζημα ή διαφεύγει σαν αέριο ή ιονίζεται σε πολύ μικρό βαθμό.

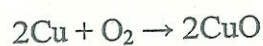
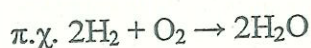
Οι αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης διακρίνονται στις τρεις παρακάτω περιπτώσεις:



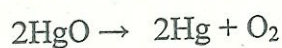
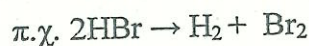
Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Οι Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στο σύνολό τους ταξινομούνται στις παρακάτω περιπτώσεις:

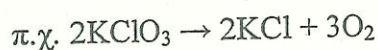
-Σύνθεσης μιας χημικής ένωσης από τα στοιχεία της



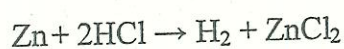
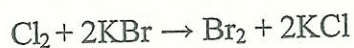
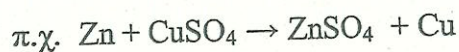
-Αποσύνθεσης μιας χημικής ένωσης στα στοιχεία της



-Διάσπασης μιας χημικής ένωσης σε απλούστερη ένωση και στοιχείο



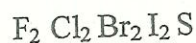
-Απλής αντικατάστασης, στις οποίες ένα στοιχείο αντικαθιστά ένα άλλο, λιγότερο δραστικό, σε μία χημική ένωση



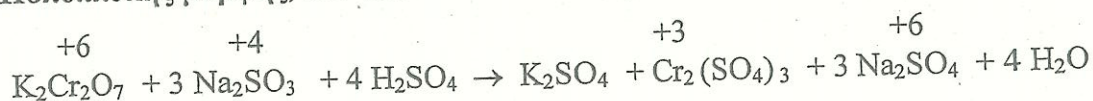
Η ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων που παρουσιάζεται παρακάτω φανερώνει την αναγωγική ισχύ των μετάλλων, η οποία ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά και η οποία είναι:



ενώ αντίστοιχα, η οξειδωτική ισχύς των αμετάλλων είναι:



-Πολύπλοκης μορφής, που αποτελούν συνδυασμό των παραπάνω περιπτώσεων.



Κεφάλαιο 4

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1. Ταχύτητα αντίδρασης

Ταχύτητα αντίδρασης σε ομογενές σύστημα είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης, στην μονάδα του χρόνου, ενός από τα αντιδραστήρια ή ενός από τα προϊόντα. Η μαθηματική έκφραση του ορισμού της ταχύτητας της αντίδρασης σε ομογενές σύστημα είναι:

$$v = \pm \Delta C / \Delta t$$

Οι σπουδαιότεροι από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι η φύση των αντιδραστηρίων, η συγκέντρωσή τους, η θερμοκρασία και η παρουσία καταλυτών στο σύστημα.

Επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα των αντιδράσεων

Απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει χημική αντίδραση μεταξύ δύο αντιδραστηρίων είναι να συγκρουσθούν τα σωματίδια (άτομα, μόρια ή ιόντα) από τα οποία αποτελούνται. Ακριβέστερα, τα σωματίδια πρέπει να πλησιάσουν, το ένα το άλλο, αρκετά ώστε το ηλεκτρικό φορτίο ή το ηλεκτρικά φορτισμένο κέντρο του ενός να μπορεί να επιδρά στο φορτίο ή το φορτισμένο κέντρο του άλλου.

Όλες οι συγκρούσεις δεν οδηγούν πάντα σε χημική αντίδραση. Πράγματι είναι πιθανό η σύγκρουση να καταλήξει σε ελαστική κρούση και τα σωματίδια μετά τη σύγκρουση να απομακρυνθούν. Για να καταλήξει μια σύγκρουση σε χημική αντίδραση θα πρέπει τα σωματίδια να έχουν την απαιτούμενη για το σκοπό αυτό (επαρκή) ενέργεια. Εξ άλλου στην περίπτωση των μορίων με πιο πολύπλοκη δομή θα πρέπει τα μόρια, κατά τη σύγκρουση, να έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό ώστε να είναι δυνατή η αλληλεπίδραση των χημικά δραστικών κέντρων τους. Αν η σύγκρουση γίνει σε χημικά αδρανή σημεία του μορίου τότε η πιθανότητα χημικής αντίδρασης είναι μικρή.

Οι συγκρούσεις που οδηγούν σε χημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως αποτελεσματικές ενώ στην αντίθετη περίπτωση ως μη αποτελεσματικές. Κατά συνέπεια η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη προς τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα τον χρόνου.

Ο αριθμός των συγκρούσεων αυξάνει με τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων ή ακριβέστερα με την αύξηση του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων, επειδή καθένα σωματίδιο (άτομο, μόριο, ή ιόν) του ενός αντιδραστηρίου μπορεί να συγκρουσθεί με οποιοδήποτε από τα σωματίδια του άλλου αντιδραστηρίου.

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης



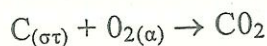
είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων A και B. Οι συγκεντρώσεις συμβολίζονται με την παράσταση της ένωσης μέσα σε αγκύλη δηλαδή [A] και [B] αντίστοιχα. Η ταχύτητα δίνεται από την σχέση των C. Guldberg και P. Waage:

$$v = k [A] [B] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Η τιμή της σταθεράς k εξαρτάται από τη φύση των αντιδραστηρίων, από τη θερμοκρασία και από την παρουσία καταλυτών. Η τιμή της k επίσης είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων με την προϋπόθεση ότι δεν μεταβάλλεται ο μηχανισμός της αντίδρασης από την αύξηση ή την ελάττωση της συγκέντρωσης τους.

Από αυτή τη σχέση προκύπτει ότι η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης σε ομογενές σύστημα και σε σταθερή θερμοκρασία, είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων.

Η ταχύτητα όμως της αντίδρασης στα ετερογενή συστήματα που αποτελούνται από αέρια και στερεή φάση ή από υγρή (διάλυμα) και στερεή φάση, εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις μόνο της αέριας ή της υγρής φάσης ενώ της στερεής είναι (συνήθως) σταθερά γι' αυτό και περικλείεται στη σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης k. Έστω για παράδειγμα η καύση του άνθρακα:



Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$v = k' [\text{σταθερά συγκεντρώση C}] [O_2]$$

όπου όμως

$$k [\text{σταθερά συγκέντρωση C}] = k$$

Οπότε με συνδυασμό αυτών των δύο προκύπτει η εξίσωση:

$$v = k[\text{O}_2] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ετσι, προκύπτει ότι η ταχύτητα της αντίδρασης καύσης του άνθρακα εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του οξυγόνου.

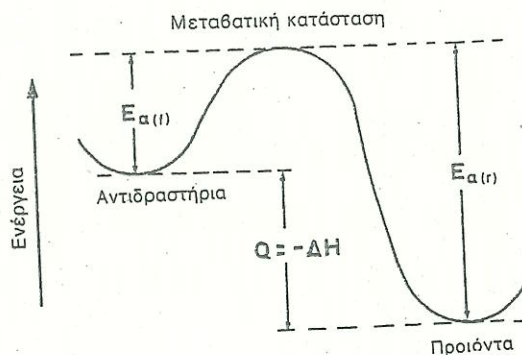
Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων

Για να γίνει μια χημική αντίδραση, δηλαδή, για να σχηματισθούν καινούργια μόρια είναι, καταρχήν, απαραίτητο να εξασθενίσουν ή να σπάσουν οι παλιοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων στα μόρια των αντιδραστηρίων. Για να γίνει όμως αυτό απαιτείται μια ορισμένη ποσότητα ενέργειας. Αν τα συγκρουόμενα μόρια δεν μπορούν να διαθέσουν την ενέργεια αυτή από το "απόθεμα" της κινητικής τους ενέργειας τότε η σύγκρουση δεν θα είναι αποτελεσματική, δηλαδή δεν θα οδηγήσει στο σχηματισμό νέου μορίου. Αν η κινητική ενέργεια των μορίων που συγκρούονται είναι επαρκής για την εξασθένηση ή τη διάσπαση των δεσμών σ' αυτά, τότε η σύγκρουση τους μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικό τρόπο συνένωσης των ατόμων δηλαδή σε νέα μόρια.

Η επί πλέον ενέργεια που πρέπει να έχουν τα μόρια ώστε η σύγκρουση τους να είναι αποτελεσματική καλείται ενέργεια ενεργοποίησης της συγκεκριμένης αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης εκφράζεται σε kJ mol^{-1} και για ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών λαμβάνεται σταθερή.

Τα μόρια που έχουν την ενέργεια ενεργοποίησης ονομάζονται ενεργοποιημένα μόρια ο δε αριθμός τους αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνέπεια τούτου είναι η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ο ρόλος της ενέργειας ενεργοποίησης στην εξέλιξη μιας χημικής αντίδρασης, με την προϋπόθεση ότι η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο, φαίνεται στο σχήμα 4.1. Τα μόρια των αντιδραστηρίων ενεργοποιούνται προσλαμβάνοντας την απαιτούμενη ενέργεια, διέρχονται από τη μεταβατική κατάσταση και μετατρέπονται στα προϊόντα.



Σχήμα 4.1. Η μεταβολή της ενέργειας κατά την πορεία μιας χημικής αντίδρασης και ο ρόλος της ενέργειας ενεργοποίησης E_a .

Κατάλυση

Κατάλυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης μεταβάλλεται με την παρουσία ουσίας που όμως δεν συμμετέχει στα τελικά προϊόντα. Η ουσία αυτή ονομάζεται καταλύτης. Δηλαδή:

Καταλύτες ονομάζονται ουσίες που όταν προστίθενται σε μια χημική αντίδραση μεταβάλλουν την ταχύτητα της χωρίς να παίρνουν μέρος στα τελικά προϊόντα.

Οι καταλύτες μπορεί να προκαλούν αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης (θετικοί καταλύτες) ή ελάττωση της (αρνητικοί καταλύτες). Αυτοί που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα και οι πιο χρήσιμοι είναι οι θετικοί καταλύτες.

Ο ρόλος των καταλυτών συνίσταται γενικά στη μεταβολή της τιμής της E_a . Ειδικότερα οι θετικοί καταλύτες προκαλούν ελάττωση της E_a . Οι καταλύτες αυτοί σχηματίζουν με τα αντιδραστήρια ενδιάμεσες ενώσεις στο μεταβατικό στάδιο οι οποίες, για να σχηματισθούν, απαιτούν μικρότερη E_a . Με την ελάττωση της απαιτούμενης E_a για την αντίδραση ανευρίσκονται περισσότερα μόρια που έχουν την απαιτούμενη E_a ώστε, με τη συμμετοχή του καταλύτη, να σχηματίσουν την ενδιάμεση ενεργοποιημένη ένωση του μεταβατικού σταδίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατή η απομόνωση των ενδιάμεσων αυτών ενώσεων. Τελικά οι ενώσεις αυτές μετατρέπονται στα προϊόντα με την επίδραση του δεύτερου αντιδραστήριου και ανάκτηση του καταλύτη.

Σχετικά με τους καταλύτες θα πρέπει να έχουμε υπ' όψη τα ακόλουθα:

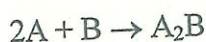
- α) Η παρουσία του καταλύτη και όχι η ποσότητα του, σε πολύ πλατειά όρια, είναι ο κύριος παράγοντας που επιδρά στην ταχύτητα της αντίδρασης.

β) Οι καταλύτες τροποποιούν την ταχύτητα της αντίδρασης αλλά δεν προκαλούν μια αντίδραση.

Η εσφαλμένη εντύπωση ότι ορισμένες αντιδράσεις πραγματοποιούνται αποκλειστικά με την χρησιμοποίηση καταλυτών, οφείλεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα της αντίδρασης χωρίς τον καταλύτη ήταν πάρα πολύ μικρή ώστε, φαινομενικά, το σύστημα παρέμενε σταθερό.

Τάξη της αντίδρασης

Ως **τάξη της αντίδρασης** ορίζεται το άθροισμα των εκθετών των συγκεντρώσεων από τις οποίες εξαρτάται η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι π.χ. στην περίπτωση της αντίδρασης:



η ταχύτητα μπορεί να δοθεί από την σχέση:

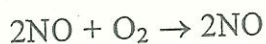
$$v = k [A]^2 [B] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

όπου η τάξη της αντίδρασης είναι $2 + 1 = 3$, δηλαδή η αντίδραση είναι τρίτης τάξης ή η αντίδραση υπακούει στην κινητική των αντιδράσεων τρίτης τάξης.

Η περίπτωση πάντως της ταυτόχρονης σύγκρουσης τριών σωματιδίων (μορίων ή ιόντων) είναι ιδιαίτερα μικρή. Κατά συνέπεια, πολύπλοκες αντιδράσεις, όπου η στοιχειομετρία περιλαμβάνει σχετικά μεγάλο αριθμό μορίων, είναι απίθανο να γίνονται σε ένα στάδιο. Στις περιπτώσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σειρά από διαδοχικές ή και παράλληλες αντιδράσεις. Καθένα από τα στάδια των διαδοχικών αντιδράσεων ή κάθε μια από τις παράλληλες αντιδράσεις έχει τα δικά της θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά. Γενικά η τάξη της αντίδρασης και της στοιχειομετρίας δεν είναι απαραίτητο να συμπίπτουν.

Παρακάτω δίνονται μερικά παραδείγματα στα οποία γίνεται συσχέτιση της τάξης της αντίδρασης με τη μοριακότητα.

α) Στην οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου με οξυγόνο,



η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

και η αντίδραση είναι τρίτης τάξης, όπως τυπικά αναμενόταν από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

β) Στη διάσπαση του υποχλωριώδους καλίου με θέρμανση:



η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$v = k[\text{KClO}]^2 \text{ mol l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

δηλαδή η αντίδραση ακολουθεί την κινητική των αντιδράσεων δευτέρας τάξης. Αυτό οφείλεται στο ότι ο μηχανισμός διάσπασης του υποχλωριώδους καλίου περιλαμβάνει δύο στάδια:



Η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το βραδύ στάδιο.

4.2. Χημική ισορροπία

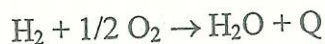
Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται σε μονόδρομες και σε αμφίδρομες. **Μονόδρομες** είναι οι αντιδράσεις που προχωρούν μέχρι την πλήρη χημική μετατροπή των αντιδραστηρίων ανεξάρτητα από το χρόνο που απαιτείται για την περάτωση της αντίδρασης, ενώ **αμφίδρομες** είναι οι αντιδράσεις που προχωρούν μέχρι μια οριακή κατάσταση της ποσοτικής αναλογίας μεταξύ των αντιδραστηρίων και των προϊόντων της αντίδρασης.

Οι μονόδρομες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται επίσης ως **μη αντιστρεπτές** ενώ οι αμφίδρομες χαρακτηρίζονται ως **αντιστρεπτές**.

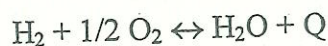
Μεταξύ των αντιδραστηρίων και των προϊόντων στις αμφίδρομες αντιδράσεις τίθεται το σύμβολο ($\rightleftharpoons$). Η αντίδραση που βαίνει από τα αριστερά προς τα δεξιά ονομάζεται κύρια αντίδραση ή αντίδραση (1) ενώ αυτή που βαίνει από τα δεξιά προς τα αριστερά ονομάζεται ανάδρομη αντίδραση ή αντίδραση (2). Μεταξύ των αντιδραστηρίων και των προϊόντων στις μονόδρομες αντιδράσεις τίθεται το σύμβολο ($\rightarrow$).

Ορισμένες αντιδράσεις που θεωρούνται μονόδρομες είναι στην πραγματικότητα αμφίδρομες (και αντιστρεπτές) αλλά οι ποσότητες των αρχικών αντιδραστηρίων που παραμένουν στην οριακή κατάσταση, είναι απειροελάχιστες.

Η αντίδραση π.χ.



στη συνήθη θερμοκρασία θεωρείται μονόδρομη. Στη θερμοκρασία όμως των 2500°C το 14% των αρχικών αντιδραστηρίων παραμένει. Στη θερμοκρασία αυτή η αντίδραση αποδίδεται καλλίτερα με το σχήμα:



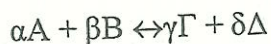
Όταν με την εξέλιξη της χημικής αντίδρασης το αμφίδρομο σύστημα αχθεί στην οριακή κατάσταση, οι ποσότητες των αντιδραστηρίων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές εφόσον και η θερμοκρασία παραμένει σταθερά. Η κατάσταση αυτή είναι γνωστή με τον όρο **χημική ισορροπία**.

Ωστε σύστημα χημικών ουσιών θεωρείται ότι βρίσκεται στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας όταν η ποσοτική του σύσταση, σε σταθερή θερμοκρασία, δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο.

Εδώ θα πρέπει να τονισθεί ότι με τον όρο χημική ισορροπία εννοούμε τη θερμοδυναμική ισορροπία (δηλαδή την ποσοτική αναλογία αντιδραστηρίων και προϊόντων, όπως καθορίζεται από τα θερμοδυναμικά μεγέθη).

Η σταθερότητα ορισμένων χημικών συστημάτων όπως του άνθρακα με το οξυγόνο ή του υδρογόνου με το οξυγόνο, είναι φαινομενική. Η αντίδραση καύσης του άνθρακα γίνεται και στη συνήθη θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πάρα πολύ μικρή. Πολύ μικρή είναι και η ταχύτητα της αντίδρασης του υδρογόνου με το οξυγόνο απουσία του φωτός. Η πρώτη αντίδραση ενεργοποιείται και επιταχύνεται με θέρμανση, η δεύτερη με φως ή με καταλύτη.

Έστω τώρα το αμφίδρομο χημικό σύστημα:



Η ταχύτητα για την κύρια αντίδραση δίνεται από τη σχέση:

$$v_1 = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta$$

και για την ανάδρομη αντίδραση δίνεται από τη σχέση:

$$v_2 = k_2 [\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων θα είναι ίσες:

$$v_1 = v_2$$

και, συνεπώς, θα είναι και:

$$k_1 [A]^{\alpha} [B]^{\beta} = k_2 [\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta}$$

και αν τεθεί:

$$K_c = k_1 / k_2$$

προκύπτει τελικά η εξίσωση:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}}$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί τη μαθηματική διατύπωση του **νόμου της δράσης των μαζών** στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας. Ο νόμος αυτός διατυπώνεται ως εξής: Σε αμφίδρομο χημικό σύστημα που βρίσκεται στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι σταθερό (εφόσον και η θερμοκρασία παραμένει σταθερά).

Η σταθερά K_c ονομάζεται **σταθερά χημικής ισορροπίας** και εκφράζει τη σχέση των προϊόντων προς τα αντιδρώντα ή, αλλιώς, το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης.

Εάν στη χημική αντίδραση της προηγούμενης γενικής μορφής, τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, δηλαδή ισχύει:



τότε η χημική ισορροπία μπορεί να περιγραφεί όχι μόνο από τις συγκεντρώσεις αλλά και από τις μερικές πιέσεις των συστατικών του μίγματος της χημικής αντίδρασης στην ισορροπία χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$K_p = \frac{P_{\Gamma}^{\gamma} P_{\Delta}^{\delta}}{P_A^{\alpha} P_B^{\beta}}$$

όπου: P_A , P_B , P_{Γ} και P_{Δ} οι μερικές πιέσεις των συστατικών A, B, Γ και Δ αντίστοιχα, του μίγματος αντίδρασης στην ισορροπία.

Από την καταστατική εξίσωση των αερίων, για κάθε συστατικό της αντίδρασης ισχύει:

$$P_A V = n_A RT \Leftrightarrow P_A = n_A / V RT \Leftrightarrow P_A = [A]RT$$

Αντίστοιχα: $P_B = [B]RT$, $P_{\Gamma} = [\Gamma]RT$ και $P_{\Delta} = [\Delta]RT$.

Αντικαθιστώντας τις μερικές πιέσεις στην εξίσωση της K_p προκύπτει:

$$K_p = \frac{[Γ]^γ(RT)^{-γ} [Δ]^δ(RT)^{-δ}}{[Α]^α(RT)^{-α} [Β]^β(RT)^{-β}} \Leftrightarrow$$

$$K_p = \frac{[Γ]^γ[Δ]^δ (RT)^{-γ} (RT)^{-δ}}{[Α]^α[Β]^β (RT)^{-α} (RT)^{-β}} \Leftrightarrow$$

$$K_p = K_c \frac{(RT)^{γ+δ}}{(RT)^{α+β}}$$

οπότε τελικά προκύπτει η σχέση που συνδέει την K_p και K_c μιας αντίδρασης σε κατάσταση χημικής ισορροπίας:

$$K_p = K_c (RT)^{(γ+δ)-(α+β)}$$

Στην αντίδραση αυτή τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα συστατικά είναι όλα στην αέρια κατάσταση και επειδή βρίσκονται στην ίδια φυσική κατάσταση (φάση) η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ομογενής χημική ισορροπία. Αντίθετα, αν τα συστατικά δεν βρίσκονται στην ίδια φάση, η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ετερογενής χημική ισορροπία.

Στις αντιδράσεις ετερογενούς ισορροπίας δεν περιλαμβάνονται τα στερεά ή τα υγρά συστατικά στις εκφράσεις των σταθερών χημικής ισορροπίας K_p ή K_c επειδή οι μερικές πιέσεις αλλά και οι συγκεντρώσεις των στερεών και υγρών συστατικών είναι ανεξάρτητες των ποσοτήτων τους για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Έτσι π.χ. για την αντίδραση:



ισχύει: $K_p = P_{\text{CO}_2}$ ή $K_c = [\text{CO}_2]$.

Απόδοση της αντίδρασης

Στις αμφίδρομες αντιδράσεις που συμβαίνουν σε κλειστό σύστημα δεν πραγματοποιείται πλήρης μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα αλλά, μόνο ένα μέρος αυτών αντιδρά, με αποτέλεσμα, οι ποσότητες των προϊόντων να είναι μικρότερες απ'ότι θα ήταν αν οι αντιδράσεις αυτές ήταν μονόδρομες δηλαδή, ποσοτικές. Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα μιας τέτοιας αντίδρασης χρησιμοποιείται ο όρος απόδοση (α) της αντίδρασης, που είναι ο λόγος της ποσότητας που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν η αντίδραση ήταν ποσοτική.

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που παράγεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που παράγεται θεωρητικά}}$$

Η απόδοση που οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ του μηδενός και της μονάδας ($0 < \alpha < 1$) μπορεί να συνδεθεί και με τα αντιδρώντα, αρκεί βέβαια, αν οι ποσότητές τους δεν βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία οι υπολογισμοί να γίνουν με βάση το αντιδρόν που βρίσκεται με τη μικρότερη στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή με το αντιδρόν που δεν βρίσκεται σε περίσσεια.

Αρχή Le Chatelier

Την ισορροπία ενός χημικού συστήματος και γενικότερα ενός υλικού συστήματος καθορίζουν διάφοροι παράγοντες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία ενός χημικού συστήματος είναι η συγκέντρωση, η πίεση (εφόσον ένα τουλάχιστον από τα αντιδραστήρια ή τα προϊόντα είναι στην αέρια φάση και υπάρχει μεταβολή του όγκου μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων) και η θερμοκρασία.

Τη συμπεριφορά των διαφόρων συστημάτων κατά τη μεταβολή ενός ή περισσοτέρων από τους παράγοντες αυτούς μελέτησε ο Γάλλος φυσικός Le Chatelier τα δε συμπεράσματά του διετύπωσε (1884) στη γνωστή ομώνυμη αρχή.

Η αρχή Le Chatelier λέει ότι, όταν σ' ένα υλικό σύστημα, που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας αλλάξουμε έναν από τους παράγοντες, που επηρεάζουν την ισορροπία του, τότε το σύστημα μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας του

προς εκείνη την κατεύθυνση, προς την οποία αντισταθμίζεται το αποτέλεσμα της αλλαγής των εξωτερικών συνθηκών ή προς την οποία εξουδετερώνεται ή εξωτερικά επιβαλλόμενη αλλαγή.

Επίδραση της συγκέντρωσης στη χημική ισορροπία

Όπως είναι γνωστό, η σταθερά χημικής ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και των προϊόντων του αμφίδρομου χημικού συστήματος. Αυτό ισχύει με την προϋπόθεση ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης δεν μεταβάλλεται με την αύξηση ή την ελάττωση των συγκεντρώσεων.

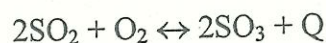
Γενικά σε χημικό σύστημα που βρίσκεται στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, στην αέρια ή στην υγρή φάση, η αύξηση της συγκέντρωσης σ' ένα από τα αντιδραστήρια ή τα προϊόντα προκαλεί μετατόπιση προς την αντίθετη κατεύθυνση ενώ η ελάττωση της συγκέντρωσης προκαλεί μετατόπιση προς την κατεύθυνση της ένωσης που απομακρύνεται. Έτσι στο σύστημα:



η αύξηση της συγκέντρωσης του A προκαλεί μετατόπιση του σημείου ισορροπίας προς την κατεύθυνση των προϊόντων (αύξηση της συγκέντρωσης του Γ) ενώ η ελάττωση της συγκέντρωσης του B προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αντιδραστήρια.

Παράδειγμα:

Στην περίπτωση της μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο:



ο νόμος της δράσης των μαζών δίνεται από την εξίσωση:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Η αντίδραση είναι ενδιάμεσο στάδιο της παρασκευής του θειικού οξέος και έχει πολύ μεγάλη πρακτική σημασία η πλήρης μετατροπή του SO_2 σε SO_3 επειδή υπάρχει κίνδυνος μέρος του SO_2 να διαφύγει στο περιβάλλον του οποίου αποτελεί ένα από τους χειρότερους ρυπαντές. Στηριζόμενοι στο ότι η K έχει σταθερή τιμή σε σταθερή θερμοκρασία, προκύπτει ότι η ελάττωση της περιεκτικότητας σε SO_2 επιτυγχάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε O_2 ενώ ταυτόχρονα αυξάνει η

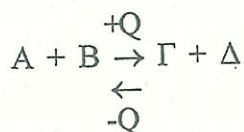
απόδοση σε SO_3 . Πρακτικά αυτό επιτυγχάνεται με την ανάμιξη του SO_2 με περίσσεια αέρα.

Επίδραση της θερμοκρασίας στη χημική ισορροπία

Έστω το αμφίδρομο χημικό σύστημα



Εάν προς μία κατεύθυνση, π.χ. προς τα δεξιά, η αντίδραση είναι εξώθερμη, προς την ανάδρομη κατεύθυνση η αντίδραση θα είναι ενδόθερμη

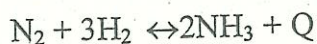


Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί ενεργοποίηση της ενδόθερμης αντίδρασης, δηλαδή της αντίδρασης που βαίνει με αύξηση του θερμικού περιεχομένου ($+\Delta H$) του συστήματος. Δηλαδή, στο συγκεκριμένο παράδειγμα, με θέρμανση η κατεύθυνση της αντίδρασης είναι προς τα αριστερά, αυξάνονται επομένως οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων A και B και ελαττώνονται των Γ και Δ .

Αντίθετα η ελάττωση της θερμοκρασίας οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά, επιφέρει δηλαδή αύξηση των αντιδραστηρίων Γ και Δ και ελάττωση των αντιδραστηρίων A και B. Γενικά οι ενδόθερμες αντιδράσεις ευνοούνται με θέρμανση ενώ οι εξώθερμες με ψύξη.

Παράδειγμα:

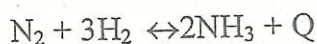
Η σύνθεση της αμμωνίας δίνεται από την αντίδραση:



Η αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας είναι εξώθερμη και η αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας, ευνοείται με ψύξη.

Επίδραση της πίεσης στη χημική ισορροπία

Κατά τη σύνθεση της NH_3 που περιγράφεται από την αντίδραση:



ένας όγκος N_2 αντιδρά με τρεις όγκους H_2 και λαμβάνονται δύο όγκοι NH_3 . Η αντίδραση αυτή συνεπώς βαίνει με ελάττωση του όγκου του συστήματος.

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της πίεσης του συστήματος αναμένεται να ευνοεί μετατόπιση της ισορροπίας προς την κατεύθυνση που λαμβάνει χώρα ελάττωση του όγκου, δηλαδή προς την κατεύθυνση σύνθεσης της αμμωνίας όπως και πράγματι συμβαίνει.

Το σύστημα συνεπώς αντιδρά στην εξωτερικά επιβαλλόμενη αλλαγή (αύξηση της πίεσης) με μετατόπιση της ισορροπίας προς την κατεύθυνση σύνθεσης της NH_3 (ελάττωση του όγκου).

Κεφάλαιο 5

ΟΞΕΑ-ΒΑΣΕΙΣ-ΑΛΑΤΑ

5.1. Εισαγωγικές έννοιες

Διάλυμα

Διάλυμα ονομάζεται το σύστημα δύο ή περισσότερων χημικών ουσιών, οι οποίες δεν αντιδρούν μεταξύ τους και το οποίο έχει την ίδια ποιοτική και ποσοτική σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σ' όλη του τη μάζα. Με απλά λόγια, διάλυμα ονομάζεται κάθε ομογενές μίγμα. Τα διαλύματα είναι συστήματα διασποράς στα οποία η εν διασπορά ουσία έχει διαστάσεις μικρότερες από 10^{-7} cm.

Η ουσία που βρίσκεται στο διάλυμα σε μεγαλύτερη αναλογία χαρακτηρίζεται σαν διαλύτης, ενώ οι άλλες ουσίες είναι οι διαλυμένες ουσίες. Στις περιπτώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα υγρά, αέρια ή και στερεά συστατικά, τότε το υγρό χαρακτηρίζεται πάντοτε σαν διαλύτης, ανεξάρτητα αν η ποσότητα του υγρού είναι μικρότερη του αερίου ή του στερεού, ενώ το αέριο ή το στερεό χαρακτηρίζεται σαν διαλυμένη ουσία.

Διαλυτότητα

Με τον όρο διαλυτότητα, εννοείται η ικανότητα μιας ουσίας να διαλύεται σε μια άλλη, δηλαδή με άλλα λόγια, η ικανότητα που έχει μια ουσία να διασπείρεται σε μια άλλη, ώστε και οι δύο μαζί να αποτελέσουν ομογενές σύστημα, δηλαδή διάλυμα.

Στη διαλυτότητα αποδίδεται ποσοτική έννοια. Συνήθως η διαλυτότητα εκφράζεται γραμμάρια της ουσίας που μπορούν να διαλυθούν σε 100 γραμμάρια διαλύτη, σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται κεκορεσμένο διάλυμα. Δηλαδή, **κεκορεσμένο** διάλυμα μιας ουσίας, για ένα συγκεκριμένο διαλύτη και μια ορισμένη θερμοκρασία, είναι το διάλυμα που δεν μπορεί να "συγκρατήσει" περισσότερη ποσότητα διαλυμένης ουσίας απ' όση υπάρχει στο διάλυμα. Ανάλογα, **ακόρεστο** είναι το διάλυμα που περιέχει λιγότερη ποσότητα

διαλυμένης ουσίας από το κορεσμένο, ενώ, **υπέρκορο** αυτό που περιέχει περισσότερη διαλυμένη ουσία από το κορεσμένο διάλυμα.

Η διαλυτότητα μιας ουσίας εξαρτάται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας ή της πίεσης. Γενικά, η διαλυτότητα των περισσοτέρων στερεών σε υγρά αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι τα περισσότερα άλατα αυξάνουν τη διαλυτότητά τους στο νερό με την αύξηση της θερμοκρασίας. Εξαίρεση αποτελεί το Na_2SO_4 και το $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ όπου ελαττώνουν τη διαλυτότητά τους με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η διαλυτότητα όμως των αερίων σε υγρά ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το οξυγόνο το οποίο ελαττώνει τη διαλυτότητά του στο νερό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Αντίθετα, η διαλυτότητα των αερίων σε υγρά αυξάνει με την αύξηση της πίεσης.

Ηλεκτρολύτες

Ηλεκτρολύτες είναι ενώσεις οι οποίες σε διάλυμα ή σε κατάσταση τήγματος άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και ταυτόχρονα αποσυντίθεται από αυτό. Το ρεύμα μεταφέρεται όχι με ηλεκτρόνια, όπως στα μέταλλα, αλλά με ιόντα (ανιόντα και κατιόντα). Δηλαδή η αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα της μετακίνησης των ιόντων στο διάλυμα ή στο τήγμα. Όπως είναι φανερό τα ιόντα προϋπάρχουν και δεν σχηματίζονται κατά τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Οι ηλεκτρολύτες είναι οξέα, βάσεις ή άλατα.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων

Με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων, οι διαλυμένες ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: στους μη ηλεκτρολύτες, στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες και στους ασθενείς ηλεκτρολύτες.

Μη ηλεκτρολύτες είναι οι ενώσεις οι οποίες σε διαλύματα βρίσκονται με τη μορφή μορίων και, συνεπώς, δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Μη ηλεκτρολύτες είναι οι περισσότερες ομοιοπολικές ενώσεις όπως π.χ. η μεθανόλη CH_3OH , η ζάχαρη $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, η ουρία $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ κλπ.

Ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι οι ενώσεις οι οποίες σε διαλύματα βρίσκονται κυρίως με τη μορφή ιόντων. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των διαλυμάτων τους ακόμη, και σε συγκεντρώσεις αρκετά χαμηλές, 0,1 M, είναι 100.000 φορές μεγαλύτερη από την αγωγιμότητα του καθαρού ύδατος. Κατά κανόνα ισχυροί είναι οι ηλεκτρολύτες οι οποίοι σε στερεά κατάσταση βρίσκονται με τη μορφή ιόντων, δηλαδή οι ιοντικές ενώσεις. Τέτοιες ενώσεις είναι τα άλατα όπως π.χ. NaCl (ιόντα Na^+ και Cl^-), CaCl_2 (ιόντα Ca^{2+} και Cl^-), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (ιόντα Cu^{2+} και NO_3^-) κλπ.

Επίσης ορισμένες ομοιοπολικές ενώσεις αντιδρούν με το νερό και παρέχουν ιόντα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Ισχυροί ηλεκτρολύτες αυτού του τύπου είναι το υδροχλώριο (στην αέρια φάση απαντά με τη μορφή μορίων HCl και σε υδατικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων H^+ και Cl^-) και το νιτρικό οξύ (καθαρό στην υγρή φάση απαντά με τη μορφή μορίων HNO_3 και σε υδατικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων H^+ και NO_3^-).

Ασθενείς ηλεκτρολύτες είναι οι ενώσεις που υδατικά τους διαλύματα περιέχουν σε ισορροπία μίγμα μορίων της ένωσης και των ιόντων που προκύπτουν από αυτά τα μόρια. Ασθενείς ηλεκτρολύτες είναι ομοιοπολικές ενώσεις, οξέα ή βάσεις όπως π.χ. το υδροφθόριο, υδατικό διάλυμα του οποίου περιέχει ένα σχετικά μικρό αριθμό ιόντων H^+ και F^- σε ισορροπία με μόρια HF ή η ένυδρη αμμωνία της οποίας τα ιόντα NH_4^+ και OH^- βρίσκονται σε ισορροπία με μόρια NH_4OH .

5.2. Εκφράσεις περιεκτικότητας διαλυμάτων

Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που περιέχεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος ονομάζεται περιεκτικότητα ή συγκέντρωση διαλύματος. Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων είναι οι εξής:

Περιεκτικότητα επί τοις εκατό, %

Η έκφραση αυτής της περιεκτικότητας αναφέρεται στο βάρος (σε γραμμάρια) ή στον όγκο (σε ml) της διαλυμένης ουσίας που βρίσκεται σε 100 g ή 100 ml διαλύματος. Οπότε τα διαλύματα συμβολίζονται ανάλογα με την περίπτωση ως w/w, v/w, w/v ή v/v. Το w συμβολίζει βάρος και το v όγκο.

Μοριακότητα κατ' όγκον, M (molarity)

Η μοριακότητα του διαλύματος εκφράζει τον αριθμό των γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας σ' ένα λίτρο διαλύματος (mol l^{-1}) και συμβολίζεται με το M. Η έκφραση της συγκέντρωσης με τον παραπάνω τρόπο αποτελεί τη μοριακή συγκέντρωση. Όταν ένα γραμμομόριο της διαλυμένης ουσίας υπάρχει σ' ένα λίτρο διαλύματος, το διάλυμα ονομάζεται μοριακό διάλυμα, molar.

Κανονικότητα, N (normality)

Η κανονικότητα του διαλύματος εκφράζει τον αριθμό των γραμμοϊσοδυνάμων της διαλυμένης ουσίας σ' ένα λίτρο διαλύματος (gr-eq l^{-1}) και συμβολίζεται με το N. Όταν ένα γραμμοϊσοδύναμο της διαλυμένης ουσίας υπάρχει σ' ένα λίτρο διαλύματος, το διάλυμα ονομάζεται κανονικό διάλυμα και συμβολίζεται απλώς με το N, normal.

Πολλές φορές συμβαίνει η ίδια χημική ένωση να έχει διαφορετικά ισοδύναμα βάρη σε διάφορες αντιδράσεις. Κατά συνέπεια η κανονικότητα του ίδιου διαλύματος θα είναι διαφορετική ανάλογα με την αντίδραση στην οποία θα χρησιμοποιηθεί.

Μοριακότητα κατά βάρος, m (molality)

Η μοριακότητα κατά βάρος, που συμβολίζεται με το m, αναφέρεται στον αριθμό των γραμμομορίων της ουσίας, που είναι διαλυμένα σε 1000 g διαλύτη. Όταν ένα γραμμομόριο της ουσίας υπάρχει σε 1000 g διαλύτη, το διάλυμα χαρακτηρίζεται σαν molal διάλυμα.

Συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα, N_A

Η συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα ενός διαλύματος μιας ουσίας είναι ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων της ουσίας που βρίσκεται στο διάλυμα, προς το άθροισμα των γραμμομορίων όλων των συστατικών του διαλύματος, δηλαδή όλων των διαλυμένων ουσιών και του διαλύτη.

Π.χ. η συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα, N_A , ενός διαλύματος μιας ουσίας A σε διαλύτη B, δίνεται από τον τύπο:

$$N_A = n_A / n_A + n_B$$

όπου n_A και n_B είναι ο αριθμός των γραμμομορίων των συστατικών A και B που βρίσκονται στο διάλυμα.

Όπως είναι ευνόητο το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων όλων των συστατικών ενός διαλύματος θα είναι ίσο προς τη μονάδα, δηλαδή θα ισχύει η σχέση:

$$N_A + N_B + \dots + N_x = 1$$

Μέρη ανά εκατομμύριο (ppm)

Όταν η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας είναι πάρα πολύ μικρή η συγκέντρωση εκφράζεται σαν ο αριθμός των mg (χιλιοστογράμμων) της διαλυμένης ουσίας ανά χιλιόγραμμο βάρους διαλύματος ή προκειμένου για υδατικά διαλύματα ο αριθμός των mg της διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος. Αυτό συμβαίνει γιατί η πυκνότητα των πολύ αραιών υδατικών διαλυμάτων ισούται με τη μονάδα, επομένως ένα λίτρο διαλύματος ζυγίζει 1000 g. Η έκφραση αυτή ονομάζεται μέρη ανά εκατομμύριο αφού ένα mg είναι το εκατομμυριοστό του χιλιόγραμμου.

Στους τρόπους εφαρμογής της συγκέντρωσης που αναφέρονται στο βάρος διαλυμένης ουσίας σε όγκο διαλύματος είναι φανερό ότι, η τιμή της συγκέντρωσης των διαλυμάτων θα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Γι' αυτό είναι απαραίτητο να αναφερθεί η θερμοκρασία στην οποία μετρήθηκε ο όγκος του διαλύματος.

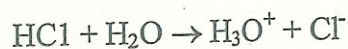
5.3. Γενικά για τα οξέα και τις βάσεις

Τα οξέα, οι βάσεις και τα άλατα είναι μεγάλες τάξεις χημικών ενώσεων με τεράστιο ενδιαφέρον. Τα άλατα θεωρούνται ότι είναι τα προϊόντα της αντίδρασης των οξέων με βάσεις. Υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για τα οξέα και τις βάσεις οι πιο συνηθισμένοι είναι του Arrhenius, των Bronsted-Lowry και του Lewis.

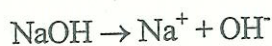
Οξέα-βάσεις καιά Arrhenius

Το 1884 ο Arrhenius όρισε σαν οξέα τις ουσίες που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατιόντα υδρογόνου H^+ (πιο σωστά υδροξόνια H_3O^+). Κατά τον Arrhenius

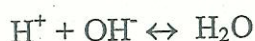
βάσεις είναι οι ουσίες που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν ανιόντα υδροξυλίου. Για παράδειγμα το HCl είναι οξύ, γιατί όταν διαλυθεί στο νερό δίνει H_3O^+ .



Παράδειγμα βάσης κατά Arrhenius είναι το NaOH . Οι βάσεις διασπώνται στα υδατικά τους διαλύματα ως εξής:

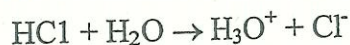


Ο Arrhenius περιέγραψε την εξουδετέρωση σαν αντίδραση μεταξύ H^+ και OH^- προς σχηματισμό H_2O .



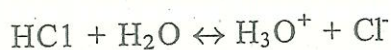
Οξέα-βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Ο ορισμός των οξέων και βάσεων με βάση το υδροξόνιο και το υδροξύλιο είναι περιορισμένος, αφού αναφέρεται μόνο στην εξέταση των οξέων και βάσεων σε υδατικά διαλύματα. Μια κάπως πιο γενική προσέγγιση προτάθηκε το 1923, ανεξάρτητα από το Δανό χημικό J.N. Brønsted και τον Αγγλο T.M. Lowry. Αυτοί όρισαν σαν οξέα τις ουσίες που μπορούν να δώσουν πρωτόνια, H^+ , σε μια άλλη ουσία. Κατά συνέπεια η βάση ορίζεται σαν η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα πρωτόνιο από ένα οξύ. Πιο απλά τα οξέα είναι δότες πρωτονίων και οι βάσεις δέκτες πρωτονίων. Για παράδειγμα:



Στην αντίδραση αυτή το υδροχλώριο συμπεριφέρεται σαν οξύ αφού δίνει πρωτόνιο και το νερό σαν βάση αφού δέχεται πρωτόνιο.

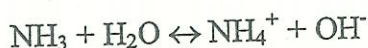
Εάν έχουμε πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και το θερμάνουμε απομακρύνεται αέριο υδροχλώριο. Με άλλα λόγια αντιστρέφουμε την παραπάνω αντίδραση με αποτέλεσμα να αντιδρούν το H_3O^+ και το Cl^- προς HCl και νερό. Αυτή η αντίδραση είναι επίσης αντίδραση οξέος βάσεως κατά Brønsted-Lowry με το H_3O^+ να συμπεριφέρεται σαν οξύ και το Cl^- σαν βάση. Θα πρέπει, επομένως να θεωρήσουμε την αντίδραση μας σαν μια ισορροπία όπου έχουμε δύο οξέα και δύο βάσεις:



οξύ βάση οξύ βάση

Όταν αντιδράσει το οξύ, HCl , προκύπτει η βάση, Cl^- . Οι δύο αυτές ουσίες διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα πρωτόνιο και αποτελούν ένα συζυγές ζεύγος οξέος-βάσεως. Λέμε, δηλαδή ότι το Cl^- είναι η συζυγής βάση του HCl και ομοίως το HCl είναι το συζυγές οξύ της βάσης Cl^- . Το νερό είναι η συζυγής βάση του υδροξωνίου, H_3O^+ , και το υδροξόνιο το συζυγές οξύ της βάσης H_2O .

Άλλο παράδειγμα οξέος-βάσεως κατά Bronsted και Lowry είναι η αντίδραση της αμμωνίας με το νερό



Στην περίπτωση αυτή το νερό συμπεριφέρεται σαν οξύ αφού δίνει πρωτόνιο στην αμμωνία η οποία συμπεριφέρεται σαν βάση. Από την άλλη μεριά το ιόν του αμμωνίου συμπεριφέρεται σαν οξύ δίνοντας πρωτόνιο και το OH^- σαν βάση προσλαμβάνοντας πρωτόνιο. Γενικά μπορούμε να παραστήσουμε κάθε αντίδραση μεταξύ οξέων-βάσεων κατά Bronsted-Lowry ως εξής:



Στις αντιδράσεις μεταξύ οξέων-βάσεων κατά Bronsted-Lowry έχουμε μεταφορά πρωτονίων, γι' αυτό χαρακτηρίζονται σαν **πρωτολυτικές αντιδράσεις**. Στα δύο παραδείγματα που εξετάστηκαν παραπάνω το νερό στη μία περίπτωση συμπεριφέρεται σαν οξύ και στην άλλη σαν βάση. Ουσίες που έχουν τη δυνατότητα να συμπεριφερθούν ανάλογα με τις συνθήκες, άλλοτε σαν οξέα και άλλοτε σαν βάσεις λέγονται **αμφιπρωτικές ή επαμφοτερίζουσες**. Εκτός από το νερό, αμφιπρωτικές ουσίες είναι το καθαρό οξικό οξύ, η υγρή αμμωνία κ.ά.

Η άποψη των Bronsted-Lowry περί οξέων-βάσεων είναι πιο χρήσιμη από εκείνη του Arrhenius διότι, δεν μας περιορίζει μόνο σε υδατικά διαλύματα. Στην πράξη μπορούμε να βρούμε αντιδράσεις οξέων-βάσεων απουσία οποιουδήποτε διαλύτη. Για παράδειγμα όταν αναμιχθούν αμμωνία και υδροχλώριο σε αέρια φάση αντιδρούν για να σχηματίσουν το λευκό ιονικό στερεό NH_4Cl .

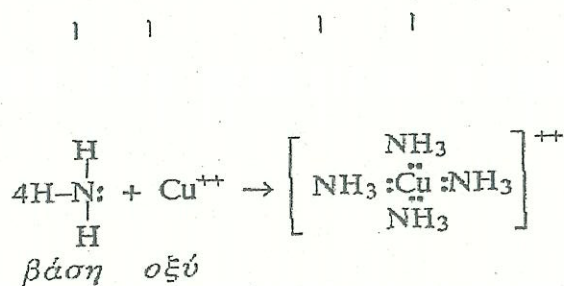


Αφού έχουμε μεταφορά πρωτονίου από το HCl στην NH_3 η αντίδραση είναι αντίδραση οξέος-βάσεως.

Οξέα-βάσεις κατά Lewis

Οι αρχικοί ορισμοί των οξέων και βάσεων εφαρμόστηκαν σε υδατικά διαλύματα. Οι Bronsted και Lowry διεύρυναν τις απόψεις περί οξέων και βάσεων και σε μη υδατικά διαλύματα, αλλά ο ορισμός τους ήταν περιορισμένος αφού ο ρόλος του πρωτονίου ήταν σημαντικός. Υπάρχουν χημικές αντιδράσεις που είναι αρκετά όμοιες με αυτές μεταξύ οξέων-βάσεων χωρίς όμως να έχουμε μεταφορά πρωτονίου. Οι αντιδράσεις αυτές καλύπτονται από τον ορισμό του Lewis περί οξέων-βάσεων, που διατυπώθηκε το 1923.

Σύμφωνα με τον Lewis οξύ είναι κάθε ουσία που μπορεί να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων και βάση αυτή που μπορεί να δώσει ζεύγος ηλεκτρονίων. Παράδειγμα αντίδρασης μεταξύ οξέων-βάσεων κατά Lewis δίνεται παρακάτω:



Από τον ορισμό των οξέων και βάσεων κατά Lewis προκύπτει ότι η βάση σε μια αντίδραση αναζητά έναν πυρήνα, με τον οποίο θα μοιρασθεί το ζεύγος ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό οι βάσεις κατά Lewis λέγονται και **πυρηνόφιλες ουσίες**. Η αντίδραση στην οποία έχουμε αντικατάσταση μιας βάσης κατά Lewis από μια άλλη ονομάζεται πυρηνόφιλη αντικατάσταση. Τα οξέα κατά Lewis που δέχονται τα ηλεκτρόνια στις αντιδράσεις ονομάζονται **ηλεκτρονιόφιλα** και η αντίδραση αντικαταστάσεως ενός οξέος από άλλο, ηλεκτρονιόφιλη αντικατάσταση.

5.4 Ιονική Ισορροπία

Αντιδράσεις στις οποίες οι ηλεκτρολύτες παίζουν πολύ σπουδαίο ρόλο απαντώνται συνήθως στη φύση στους ζώντες οργανισμούς. Πολύ συχνά επίσης,

συναντώνται και στο εργαστήριο. Επομένως είναι σημαντικό να μελετήσουμε διάφορους τύπους ισορροπίας μεταξύ ιόντων και των αδιάστατων μορίων. Στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες η διάσταση είναι πλήρης και επομένως δεν έχουμε ισορροπία. Στους ασθενείς ηλεκτρολύτες όπου η διάσταση είναι μερική εφαρμόζονται οι νόμοι της χημικής ισορροπίας που αναφέρονται σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Ασθενείς ηλεκτρολύτες

Σαν τάξη οι ασθενείς ηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν ασθενή οξέα και βάσεις καθώς και μερικά άλατα όπως HgCl_2 , CdSO_4 τα οποία δε διίστανται πλήρως σε υδατικά διαλύματα. Όταν λοιπόν μιλάμε για ασθενείς ηλεκτρολύτες, εννοούμε τα ασθενή οξέα και τις ασθενείς βάσεις. Γενικά, ασθενή είναι όλα τα οξέα εκτός από το HNO_3 , HClO_4 , HCl , HBr , HI και H_2SO_4 (στην πρώτη του διάσταση), που είναι ισχυρά οξέα, ενώ ασθενείς βάσεις είναι κυρίως η NH_3 και οι αμίνες.

Ένα ασθενές οξύ του γενικού τύπου HA , όταν διαλυθεί στο νερό διίσταται μερικώς σε ιόντα.



Εάν εφαρμόσουμε το νόμο δράσεων των μαζών βρίσκουμε ότι:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

όπου οι ποσότητες στις αγκύλες αντιστοιχούν με τις συγκεντρώσεις σε mol/L. Επειδή η συγκέντρωση του νερού, που είναι και διαλύτης δε μεταβάλλεται, η εξίσωση μπορεί να γραφεί:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}_2\text{O}] K = K_a$$

Η σταθερά K_a

ονομάζεται

σταθερά διαστάσεως ή ιονισμού του οξέος. Όσο πιο ισχυρό είναι το οξύ τόσο η αντίδραση ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και οι συγκεντρώσεις $[\text{H}^+]$ και $[\text{A}^-]$ είναι μεγαλύτερες ενώ η συγκέντρωση $[\text{HA}]$ μικρότερη και επομένως μεγαλύτερη η K_a . Η σταθερά ιονισμού, επομένως, αποτελεί μέτρο της ισχύος του οξέος.

Στην περίπτωση των ασθενών βάσεων έχουμε:



$$\text{και } K_b = [\text{M}^+] [\text{OH}^-] / [\text{MOH}]$$

και εδώ η τιμή της K_b αποτελεί κριτήριο για την ισχύ της βάσης.

Σαν σταθερές ισορροπίας οι K_a και K_b εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για πρακτικούς λόγους αντί της K_a και K_b χρησιμοποιούμε τις p^{K_a} και p^{K_b} που ορίζονται σαν:

$$p^{K_a} = -\log K_a \quad \text{και} \quad p^{K_b} = -\log K_b$$

Βαθμός διαστάσεως (α) είναι το πηλίκο των διασταθέντων μορίων προς τα συνολικά διαλυμένα μόρια. Στις παραπάνω αντιδράσεις διαστάσεως τα διασταθέντα μόρια του οξέος είναι ίσα με τη συγκέντρωση $[\text{H}^+]$ και τα διασταθέντα μόρια της βάσης είναι ίσα με τη συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$.

Αρα:

$$\alpha_{\text{οξ}} = [\text{H}^+] / C_{\text{οξ}} \quad \alpha_{\text{βασ}} = [\text{OH}^-] / C_{\text{βασ}}$$

Ο βαθμός διαστάσεως μιας ουσίας δεν είναι σταθερός και εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης. Όσο αραιότερο είναι το διάλυμα τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαστάσεως.

Αυτό προκύπτει αν στη σταθερά διαστάσεως για παράδειγμα, του οξέος αντικαταστήσουμε όπου:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha_{\text{οξ}} C_{\text{οξ}} \quad \text{και} \quad [\text{HA}] = C_{\text{οξ}} - \alpha_{\text{οξ}} C_{\text{οξ}} = (1 - \alpha_{\text{οξ}}) C_{\text{οξ}}$$

τότε:

$$K_a = \alpha C \alpha C / (1 - \alpha) C \Leftrightarrow K_a = \alpha^2 C / 1 - \alpha$$

Στις περιπτώσεις που η τιμή της K_a ή K_b είναι μικρότερη ή ίση του 10^{-4} , ο βαθμός διαστάσεως α , είναι πολύ μικρός, οπότε το $1 - \alpha$ μπορεί να θεωρηθεί ίσο με το 1. Τότε η προηγούμενη σχέση γίνεται:

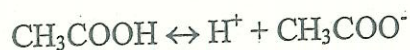
$$K_a = \alpha^2 C$$

Οι σχέσεις αυτές αποτελούν τη μαθηματική διατύπωση του **νόμου αραιώσης του Ostwald**. Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο βαθμός διαστάσεως είναι από 0 για πολύ πυκνά διαλύματα έως 1 για άπειρη αραιώση.

Επίδραση κοινού ιόντος

Αν σε διάλυμα οξικού οξέος προστεθεί μια ποσότητα οξικού νατρίου ο ιονισμός του οξέος ελαττώνεται. Η ελάττωση του ιονισμού του οξέος εξηγείται εύκολα.

με βάση την αρχή του Le Chatelier. Στο οξύ η ισορροπία αποδίδεται από την αντίδραση:



Το οξικό νάτριο, όπως και κάθε άλας, θεωρείται ότι διίσταται πλήρως σε ιόντα Na^+ και CH_3COO^- . Έχουμε στην πραγματικότητα αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων CH_3COO^- με αποτέλεσμα, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η θέση της ισορροπίας να μετατοπισθεί προς τα αριστερά, άρα να ελαττωθεί ο ιονισμός του οξέος και τελικά να ελαττωθεί σημαντικά η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου.

Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν **επίδραση κοινού ιόντος**. Στο παραπάνω παράδειγμα κοινό ιόν είναι το οξικό ανιόν, CH_3COO^- . Ποσοτικά, η μετατόπιση της ισορροπίας από την επίδραση κοινού ιόντος μπορεί να υπολογισθεί από το νόμο δράσεως των μαζών.

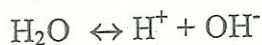
Αυτοδιάσταση και γινόμενο ιόντων του νερού

Ακόμη και το πιο καθαρό νερό διαπιστώθηκε ότι, παρουσιάζει μια κάποια ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι και στο πολύ καθαρό νερό υπάρχουν ελάχιστα ιόντα στα οποία οφείλεται η αγωγιμότητα του αυτή. Επειδή όμως το νερό αυτό - που έχει αποσταχθεί επανειλημμένα με ειδικές προφυλάξεις, ώστε να έχει αποκλειστεί ακόμη και η επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και στο οποίο αποκλείεται η παρουσία ξένων προς αυτό ιόντων - παρουσιάζει αγωγιμότητα, δόθηκε η εξήγηση, ότι τα ελάχιστα ιόντα στα οποία οφείλεται η αγωγιμότητα του υπερκαθαρού νερού προέρχονται από την **αυτοδιάστασή του**.

Η αυτοδιάστασή του ύδατος γίνεται κατά την εξίσωση:



η οποία απλούστερα γράφεται με τη μορφή:



Η σταθερά διάστασης ή ιονισμού της αντίδρασης θα είναι:

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

Δηλαδή, μπορεί να θεωρηθεί ότι το νερό συμπεριφέρεται σαν ασθενές οξύ ή σαν ασθενής βάση.

Από την τιμή της αγωγιμότητας (πιο συγκεκριμένα της ειδικής αγωγιμότητας) του ύδατος στη θερμοκρασία των 25 °C προκύπτει, ότι η συγκέντρωση των ιόντων

υδρογόνου είναι 10^{-7} mol/l (γραμμοϊόντα ανά λίτρο). Επειδή όμως κατά τη διάσταση του νερού θα προκύπτουν τόσα ιόντα υδρογόνου όσα και ιόντα υδροξυλίου, οπότε και η συγκέντρωση τους θα είναι 10^{-7} mol/l. Η συγκέντρωση των αδιαστάτων μορίων νερού θα είναι ίση με το πηλίκο του βάρους σε γραμμάρια ενός λίτρου νερού, 1000 g δια του μοριακού βάρους του, δηλαδή δια του 18. Το πηλίκο αυτό είναι ίσο προς 55,5 mol/l.

Αν αντικαταστήσουμε τις τιμές αυτές στην εξίσωση της σταθεράς διάστασης του νερού θα προκύψει η σχέση:

$$K = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} / 55,5$$

Επειδή η τιμή της συγκέντρωσης των αδιάστατων μορίων νερού είναι πάρα πολύ μεγάλη, 55,5 M -συγκριτικά με την τιμή των συγκεντρώσεων των ιόντων H^+ (10^{-7})- γι' αυτό μπορεί να θεωρηθεί η συγκέντρωση των μορίων του νερού σταθερή, επειδή ο αριθμός των μορίων του νερού που διίστανται είναι εντελώς αμελητέος συγκριτικά με το συνολικό αριθμό των μορίων του νερού.

Ετσι, το γινόμενο $K \cdot 55,5$ μπορεί να θεωρηθεί σταθερό. Το σταθερό αυτό γινόμενο συμβολίζεται με το K_w και είναι γνωστό σαν γινόμενο ιόντων του νερού ή απλώς **σταθερά ιονισμού του νερού**.

Η τιμή του γινομένου ιόντων του ύδατος θα δίνεται από τη σχέση:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad \text{στους } 25^\circ\text{C}$$

Επειδή το υπερκαθαρό νερό έχει ίσες ποσότητες ιόντων υδρογόνου και ιόντων OH^- , το νερό αυτό θεωρείται ιδανικά ουδέτερη ουσία. Ο Sorensen όρισε σαν απόλυτα ουδέτερο "υδατικό" διάλυμα που έχει συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου ίση, για το καθένα, με 10^{-7} mol/l στους 25°C .

Όταν η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από 10^{-7} mol/l, τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται σαν **όξινο διάλυμα**. Όταν η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου είναι μεγαλύτερη από 10^{-7} mol/l το διάλυμα χαρακτηρίζεται σαν **βασικό ή αλκαλικό**.

Η έννοια του pH

Όπως είδαμε οι αριθμοί που αναφέρονται στη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου ή υδροξυλίου και που χαρακτηρίζουν ένα διάλυμα αν είναι όξινο ή

βασικό (αλκαλικό) είναι εκθετικοί αριθμοί. Για απλούστευση των αριθμών αυτών ο Sorensen έδωσε την έννοια του pH των διαλυμάτων.

Το pH ενός διαλύματος είναι το αντίθετο του δεκαδικού λογάριθμου της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Δηλαδή:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Με τον ίδιο τρόπο και για τον ίδιο σκοπό ορίζεται το pOH και pK_w σαν

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{και} \quad \text{pK}_w = -\log K_w$$

Επομένως η εξίσωση μπορεί να γραφεί πιο απλά με τη μορφή:

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Επομένως όταν:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7}, \quad \text{τότε} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7}, \quad \text{το pH} = 7 \quad \text{και το διάλυμα είναι}$$

ΟΥΔΕΤΕΡΟ,

$$[\text{H}^+] > 10^{-7}, \quad \text{τότε} \quad [\text{OH}^-] < 10^{-7} \quad \text{το pH} < 7 \quad \text{και το διάλυμα είναι}$$

ΟΞΙΝΟ

$$[\text{H}^+] < 10^{-7}, \quad \text{τότε} \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7} \quad \text{το pH} > 7 \quad \text{και το διάλυμα είναι ΒΑΣΙΚΟ}$$

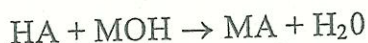
(ΑΛΚΑΛΙΚΟ)

Για δεδομένη τιμή pH η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Εξουδετέρωση

Αν σε διάλυμα οξέος, HA, προστεθεί βαθμιαία και σε μικρές ποσότητες, διάλυμα βάσης, MOH, τα ιόντα υδρογόνου θα δεσμευτούν από τα ιόντα υδροξυλίου και θα δώσουν H_2O , ενώ ταυτόχρονα θα δημιουργηθεί και άλας. Η αντίδραση αυτή είναι η γνωστή **εξουδετέρωση**, που δίνεται από την γενική εξίσωση:

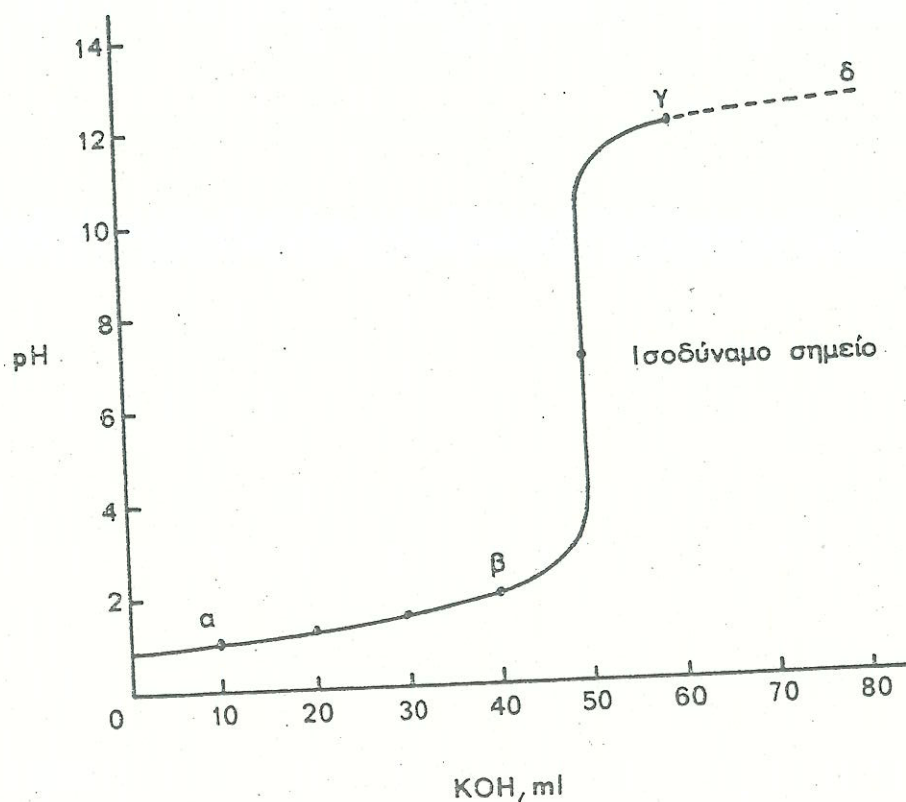


Είναι φανερό ότι με τη βαθμιαία δέσμευση των ιόντων υδρογόνου -εξουδετέρωση του οξέος- επέρχεται και αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος. Η αύξηση αυτή του pH γίνεται απότομα γύρω από το ισοδύναμο σημείο. Το **ισοδύναμο σημείο** ανταποκρίνεται σε σύσταση του διαλύματος στην οποία το ποσό της βάσης που

προστέθηκε είναι ισοδύναμο με την αρχική ποσότητα του οξέος (ή και αντίστροφα δηλαδή όταν οξύ προστίθεται σε βάση).

Η μεταβολή της τιμής του pH ενός διαλύματος ισχυρού μονοπρωτικού οξέος, κατά την βαθμιαία προσθήκη ισχυρής βάσης φαίνεται στο σχήμα 5.1. Στο σχήμα αυτό παρατηρείται ότι στην αρχή με την προσθήκη του διαλύματος της βάσης η μεταβολή της τιμής του pH είναι μικρή (τμήμα α-β της καμπύλης), όσο όμως πλησιάζουμε το ισοδύναμο σημείο, σημείο εξουδετέρωσης, η τιμή του pH αυξάνει απότομα (τμήμα β-γ) και φτάνει σχεδόν τη μέγιστη του τιμή. Η προσθήκη περισσότερου διαλύματος βάσης προκαλεί μικρή μόνο αύξηση της τιμής του pH, (τμήμα γ-δ).

Η τιμή του pH στο ισοδύναμο σημείο εξαρτάται από την ισχύ του οξέος και της βάσης. Κατά την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις η τιμή του pH είναι περίπου 7. Για ισχυρά οξέα με ασθενείς βάσεις η τιμή του pH είναι μικρότερη από το 7 και για ασθενή οξέα με ισχυρές βάσεις η τιμή του pH είναι μεγαλύτερη από το 7.



Σχήμα 5.1. Εξουδετέρωση 50 ml 0,1 M HNO₃ με 0,1 M KOH

Οξύμετρία - Αλκαλιμετρία

Αν είναι δυνατός ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου της εξουδετέρωσης, θα είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η ποσότητα του οξέος ή της βάσης που υπάρχει στο διάλυμα, με την προϋπόθεση ότι γνωρίζουμε την ποσότητα της βάσης ή του οξέος που καταναλώθηκε. Η όλη αυτή διαδικασία του προσδιορισμού του οξέος ή της βάσης ενός διαλύματος είναι γνωστή σαν **οξύμετρία ή αλκαλιμετρία**. Η οξύμετρία και η αλκαλιμετρία είναι οι συνηθισμένες περιπτώσεις ογκομετρίας.

Η **ογκομετρία** σαν μέθοδος εύρεσης της περιεκτικότητας αγνώστου διαλύματος οξέος ή βάσης στηρίζεται στην αρχή ότι κατά την (πλήρη) εξουδετέρωση, δηλαδή στο ισοδύναμο σημείο, ο αριθμός των γραμμοϊσοδυνάμων (g-eq) του οξέος και της βάσης είναι ο ίδιος, δηλαδή

$$\text{αριθ. (g-eq) οξέος} = \text{αριθ. (g-eq) βάσης}$$

Αν N_a είναι η κανονικότητα του διαλύματος του οξέος, δηλ. ο αριθμός των (g-eq) του οξέος σε 1 l διαλύματος τότε σε όγκο V_a ο αριθμός των (g-eq) του οξέος θα είναι $N_a V_a$. Ανάλογα, αν N_b είναι η κανονικότητα του διαλύματος της βάσης τότε σε όγκο V_b ο αριθμός των (g-eq) της βάσης θα είναι $N_b V_b$. Επομένως στο ισοδύναμο σημείο θα είναι:

$$N_a V_a = N_b V_b$$

Αν λοιπόν έχουμε διάλυμα βάσης άγνωστης κανονικότητας N_b αλλά γνωστού όγκου V_b και προσθέτουμε βαθμιαία μέχρι το ισοδύναμο σημείο διάλυμα οξέος γνωστής κανονικότητας N_a και όγκου V_a που έχει μετρηθεί και επομένως είναι γνωστός, τότε η N_b μπορεί να βρεθεί εύκολα από την προηγούμενη σχέση.

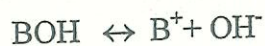
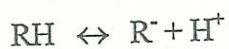
Η εύρεση της κανονικότητας ενός διαλύματος λέγεται και **τιτλοδότηση** του διαλύματος.

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου της εξουδετέρωσης και γενικά η μέτρηση του pH των διαλυμάτων γίνεται με δύο τρόπους: χρωματομετρικά, με τους ηλεκτρολυτικούς δείκτες και ηλεκτρομετρικά, με τα πεχάμετρα.

Ηλεκτρολυτικοί δείκτες

Ο χρωματομετρικός προσδιορισμός του pH επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ουσιών που ονομάζονται **ηλεκτρολυτικοί δείκτες**. Οι ηλεκτρολυτικοί δείκτες είναι οργανικές ουσίες που έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν χρώμα, όταν η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου μεταβάλλεται σε μια ορισμένη (στενή) περιοχή τιμών pH. Οι ηλεκτρολυτικοί δείκτες αναφέρονται και απλώς σαν δείκτες.

Οι δείκτες είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις που τα αδιάστατα μόρια τους έχουν διαφορετικό χρώμα απ' ότι έχουν τα ιόντα τους:



(χρώμα 1) (χρώμα 2)

όπου R και B είναι οργανικές ομάδες,

Το σημείο μετατροπής ή μετάπτωσης του δείκτη, δηλαδή η περιοχή του pH στην οποία αλλάζει χρώμα ο δείκτης είναι, κατά προσέγγιση, μια μονάδα πάνω και μια κάτω από την τιμή του pK του

$$pH = pK \pm 1$$

Παραδείγματα δεικτών είναι:

Το πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου ή ηλιανθίνη με $pK = 1,6$, περιοχή pH χρησιμοποίησης 1,0 έως 2,8 και χρώματα ερυθρό σε $pH = pK - 1$ και κίτρινο σε $pH = pK + 1$,

Το κυανό βρωμοθυμόλης ($pK = 7,0$, περιοχή pH 6,0 έως 7,7, χρώματα κίτρινο - κυανό),

Η φαινολοφθαλεΐνη ($pK = 9,4$, περιοχή pH 8,4 έως 10,1, χρώματα άχρωμο - ερυθρό) κ.ά.

Ρυθμιστικά διαλύματα

Ρυθμιστικά διαλύματα ή ρυθμιστικά συστήματα είναι μκτά ηλεκτρολυτικά διαλύματα των οποίων η τιμή τον pH παραμένει πρακτικά σταθερή, όταν προστεθούν σ' αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες οξέων ή βάσεων.

Τα πιο απλά από τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι μικτά υδατικά διαλύματα ασθενών οξέων με τα άλατα τους με ισχυρές βάσεις ή ασθενών βάσεων με τα άλατα τους με ισχυρά οξέα.

Η ποσότητα των ιόντων H^+ ή OH^- που μπορεί να προστεθεί στο σύστημα χωρίς να αλλάξει σημαντικά η τιμή του pH είναι γνωστή σαν χωρητικότητα ρυθμιστικού διαλύματος.

Η ρυθμιστική ικανότητα των διαλυμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι τα προστιθέμενα ιόντα H^+ ή OH^- (προσθήκη οξέος ή βάσης) δεσμεύονται από τα ιόντα του διαλύματος και σχηματίζουν τα πολύ λίγο δισταμένα μόρια του ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης. Επίσης η τιμή του pH των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την αραίωση τους.

Παράδειγμα ρυθμιστικού διαλύματος με δράση στην όξινη περιοχή pH είναι το διάλυμα οξικού οξέος - οξικού νατρίου και στην αλκαλική περιοχή pH το διάλυμα υδατικής αμμωνίας - χλωριούχου αμμωνίου.

Εξίσωση Henderson-Hasselbalch των ρυθμιστικών διαλυμάτων

Αν γενικευθεί η περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος ασθενούς οξέος με το άλας του με ισχυρή βάση και θεωρηθεί ότι το ασθενές οξύ του ρυθμιστικού διαλύματος είναι του γενικού τύπου HA , τότε θα έχουμε την ισορροπία:



Η σταθερά ισορροπίας του οξέος, K_a , θα δίνεται από την εξίσωση:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

Με λογαρίθμηση της σχέσης και μετασχηματισμό προκύπτει η εξίσωση:

$$pH = pK_a + \log[A^-]/[HA]$$

Η συγκέντρωση όμως των αδιαστάτων μορίων του οξέος είναι πρακτικά ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος:

$$[HA] = [\text{οξύ}]$$

Επίσης επειδή στα άλατα η διάσταση είναι 100% η συγκέντρωση των ιόντων $[A^-]$ θεωρείται ίση προς την αρχική συγκέντρωση του άλατος, δηλαδή:

$$[A^-] = [\text{άλας}]$$

Μετά τις παραπάνω προσεγγίσεις η εξίσωση γράφεται με την μορφή:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\text{άλας}]/[\text{οξύ}]$$

Η εξίσωση είναι η εξίσωση των Henderson - Hasselbalch των ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch μπορεί να βρεθεί το pH του ρυθμιστικού διαλύματος, όταν είναι γνωστές οι συγκεντρώσεις του άλατος, του οξέος και η τιμή του pK_a του ασθενούς οξέος.

Ανάλογη σχέση ισχύει και για την περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος ασθενούς βάσης (NH_4OH) και άλατος αυτής με ισχυρό οξύ (NH_4Cl):

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log[\text{άλας}]/[\text{βάση}]$$

Υδρόλυση

Τα ανιόντα των ασθενών οξέων (π.χ. F^- , CO_3^{2-} , CN^-) αντιδρούν με το νερό και δεσμεύουν κατιόντα υδρογόνου



Επίσης τα κατιόντα των ασθενών βάσεων (π.χ. NH_4^+ , Zn^{2+} , Al^{3+}) αντιδρούν με το νερό και δεσμεύουν ανιόντα υδροξυλίου



Οι αντιδράσεις αυτές είναι παράδειγμα ενός γενικότερου φαινομένου κατά το οποίο το νερό διασπάται από μια ουσία που διαλύεται σ' αυτό. Επειδή δε κατ' αυτή τη διάσπαση του νερού προκύπτουν ισοδύναμες ποσότητες H^+ και OH^- , η δέσμευση, μικρή ή μεγάλη, του ενός από τα δύο συνεπάγεται μεταβολή του pH του διαλύματος. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **υδρόλυση**. Η υδρόλυση, συνήθως, αναφέρεται σε δράση του νερού σε άλατα.

Γενικά **υδρόλυση** ονομάζεται η αντίδραση του νερού με ένα ηλεκτρολύτη, που έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος.

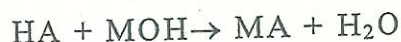
Κατά την υδρόλυση δηλαδή ένα ιόν αντιδρά με το νερό με συνέπεια (α) τον σχηματισμό ενός ελάχιστα δισταμένου μορίου και (β) την παραγωγή είτε H^+ είτε OH^- . Όσο ασθενέστερος ηλεκτρολύτης είναι το μόριο που σχηματίζεται κατά την υδρόλυση τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μεταβολή του pH.

Σαν υδρόλυση χαρακτηρίζεται επίσης η αντίδραση του νερού με οξείδια μετάλλων ή αμετάλλων καθώς και η διάσπαση των πρωτεϊνών ή των εστέρων

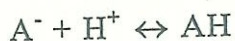
παρουσία οξέων ή βάσεων, Στις περιπτώσεις αυτές τα οξέα και οι βάσεις δρουν σαν καταλύτες.

Υδρόλυση των αλάτων

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα άλας MA, που προέρχεται από την εξουδετέρωση του οξέος HA από τη βάση MOH κατά την αντίδραση:



τότε τα ιόντα M^+ και A^- , που προέρχονται από τη διάσπαση του άλατος, είναι δυνατόν να αντιδράσουν με τα H^+ και τα OH^- , που προέρχονται από την διάσπαση του νερού και να δώσουν το αρχικό οξύ και την αρχική βάση:



Οι βάσεις και τα οξέα που προέρχονται από τις αντιδράσεις αυτές τις περισσότερες φορές δεν έχουν την ίδια ισχύ, δηλαδή διίστανται κατά διαφορετικό ποσοστό. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ισχύς του οξέος και της βάσης που προκύψαν είναι το διάλυμα να παρουσιάζει μεταβολή στη συγκέντρωση των ιόντων H^+ .

Ανάλογα με την ισχύ του οξέος και της βάσης από τα οποία προέρχεται το άλας, τα διαλύματα των αλάτων θα εμφανίζουν ουδέτερη, όξινη ή βασική αντίδραση. Συγκεκριμένα:

α) Όταν το άλας προέρχεται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση, π.χ. το NaCl , το διάλυμα του έχει pH γύρω στο 7 και είναι ουδέτερο.

β) Όταν το άλας προέρχεται από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση, π.χ. NH_4Cl , το διάλυμα του είναι όξινο, το pH έχει τιμή μικρότερη του 7.

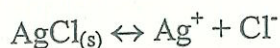
γ) Όταν το άλας προέρχεται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση π.χ. το CH_3COONa , το διάλυμα εμφανίζει αλκαλική αντίδραση, το $\text{pH} > 7$.

δ) Όταν το άλας προέρχεται από ασθενές οξύ και ασθενή βάση π.χ. το NH_4CN το διάλυμα του μπορεί να έχει τιμή pH γύρω στο 7. Οι αποκλίσεις εξαρτώνται από τη σχετική ισχύ του οξέος και της βάσης.

Γινόμενο διαλυτότητας (Δυσδιάλυτα άλατα)

Μια από τις πιο χρήσιμες αντιδράσεις είναι ο σχηματισμός αδιάλυτων προϊόντων από αντίδραση ουσιών σε διάλυμα. Οι αντιδράσεις αυτές είναι γνωστές σαν **αντιδράσεις καταβύθισης**. Ο όρος «αδιάλυτος» δεν έχει την έννοια ότι οι ουσίες δε διαλύονται καθόλου, (δεν υπάρχει ένωση που να είναι πλήρως αδιάλυτη στο νερό) αλλά ότι διαλύονται πάρα πολύ λίγο. Επομένως και η καταβύθιση δεν είναι πλήρης παρά το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις η ποσότητα των ουσιών που παραμένει είναι απείρως μικρή.

Όταν παρασκευάσουμε κεκορεσμένο διάλυμα ενός άλατος τότε θα υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των ιόντων του άλατος και του αδιάλυτου στερεού που υπάρχει στον πυθμένα του δοχείου αντιδράσεως. Για παράδειγμα σε κεκορεσμένο διάλυμα AgCl θα έχουμε την ισορροπία:

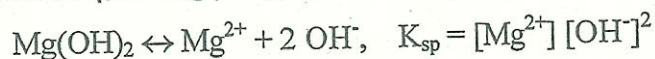


Στην περίπτωση αυτή η ισορροπία είναι ετερογενής και ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για την περίπτωση της ετερογενούς ισορροπίας, δηλαδή,

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$$

Η σταθερά ισορροπίας των δυσδιάλυτων αλάτων ονομάζεται σταθερά γινομένου διαλυτότητας. Σαν σταθερά δε χημικής ισορροπίας που είναι, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ η αντίδραση ισορροπίας είναι:



Έτσι η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ενός άλατος είναι ίση με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων υψωμένων σε δύναμη ίση με το συντελεστή στην αντίδραση ισορροπίας.

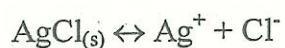
Εάν γνωρίζουμε τη διαλυτότητα ενός άλατος μπορούμε να υπολογίσουμε το γινόμενο διαλυτότητας και αντίστροφα. Ένας άλλος τύπος υπολογισμών, μας επιτρέπει να υπολογίσουμε αν θα λάβει καταβύθιση ή όχι. Πιο συγκεκριμένα αν:

γινόμενο ιόντων $< K_{sp}$ δεν έχουμε καταβύθιση

γινόμενο ιόντων $> K_{sp}$ έχουμε καταβύθιση

Επίσης αν γνωρίζουμε τα γινόμενα διαλυτότητας μπορούμε να κάνουμε εκλεκτικά καταβύθιση από ένα διάλυμα που έχει πολλά ιόντα.

Από τον ορισμό του γινομένου διαλυτότητας προκύπτει ότι αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση ενός από τα ιόντα του άλατος, προσθέτοντας ποσότητα ευδιάλυτου άλατος του ιόντος, ελαττώνουμε ακόμα περισσότερο τη διαλυτότητα του συγκεκριμένου άλατος (επίδραση κοινού ιόντος). Για παράδειγμα στην αντίδραση



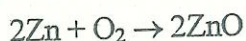
αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση των Cl^- , προσθέτοντας NaCl , ή του Ag^+ προσθέτοντας AgNO_3 , η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς το μέρος του αδιάλυτου AgCl , άρα ελαττώνεται η διαλυτότητα.

Κεφάλαιο 6

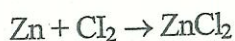
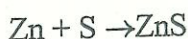
ΟΞΕΙΔΩΣΗ – ΑΝΑΓΩΓΗ

6.1 Γενικά

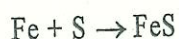
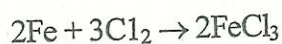
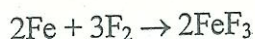
Πάνω από έναν αιώνα η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ονομαζόταν οξείδωση και η απομάκρυνση οξυγόνου αναγωγή. Για παράδειγμα η ένωση του ψευδαργύρου με το οξυγόνο είναι οξείδωση.



Ο ψευδάργυρος όμως ενώνεται και με άλλα στοιχεία όπως θείο ή χλώριο κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο.



Ο σίδηρος καίγεται σε ατμόσφαιρα φθορίου και με θέρμανση ενώνεται τόσο με το χλώριο όσο και με το θείο.



Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι όμοιες με την αντίδραση του ψευδαργύρου και του οξυγόνου. Έτσι λέμε ότι ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος οξειδώνονται. Αν παρατηρήσουμε τις αντιδράσεις τόσο του ψευδαργύρου όσο και του σιδήρου θα δούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς το οξυγόνο ή το αμέταλλο.

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι **οξείδωση** είναι η απώλεια ηλεκτρονίων ή η αύξηση του αριθμού οξείδωσης. Το αντίστροφο της οξείδωσης ονομάζεται **αναγωγή**. Επομένως **αναγωγή** είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων ή η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης. Είναι προφανές ότι η μια μεταβολή δεν μπορεί να γίνει χωρίς την άλλη. Δεν υπάρχει δηλαδή περίπτωση να έχουμε πρόσληψη ηλεκτρονίων (αναγωγή) χωρίς να έχουμε και αποβολή ηλεκτρονίων (οξείδωση).

6.2 Αριθμός οξείδωσης των ατόμων

Ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση είναι το φορτίο, θετικό ή αρνητικό, που πρέπει να αποδοθεί στα άτομα του στοιχείου αν όλοι οι δεσμοί είναι ιονικοί. Γνωρίζουμε, όμως πολύ καλά, ότι όλοι οι δεσμοί δεν είναι ιονικοί. Αυθαίρετα και μόνο για ευκολία, στον υπολογισμό των αριθμών οξείδωσης, όλες οι ενώσεις θεωρούνται σαν να είναι ιονικές, οπότε και ως αριθμός οξείδωσης ονομάζεται το πραγματικό ή το θεωρητικό φορτίο που έχει ή φαίνεται να έχει το άτομο ενός στοιχείου σε μία χημική ένωση.

Για την απόδοση του είδους του φορτίου, θετικό (+) ή αρνητικό (-) σε ένα άτομο χρησιμοποιούμε την κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας. Το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, από ζεύγος στοιχείων που συμμετέχουν στο δεσμό, θεωρείται ότι έχει θετικό φορτίο και το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο θεωρείται ότι έχει αρνητικό φορτίο.

Από όλα τα στοιχεία, το φθόριο είναι το πλέον ηλεκτραρνητικό. Επομένως σε όλες τις ενώσεις του το φθόριο θεωρείται ότι έχει αρνητικό αριθμό οξείδωσης. Το δεύτερο στοιχείο με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα είναι το οξυγόνο. Σε όλες τις ενώσεις του, το οξυγόνο θα έχει αρνητικό αριθμό οξείδωσης εκτός από τις ενώσεις του με φθόριο όπου έχει θετικό αριθμό οξείδωσης, για παράδειγμα στην ένωση F_2O . Τα μέταλλα των αλκαλίων μοιάζουν μεταξύ τους και όλα έχουν χαμηλή ηλεκτραρνητικότητα. Αρα στις ενώσεις τους θα έχουν θετικό αριθμό οξείδωσης.

Γενικά ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση μπορεί να βρεθεί αν έχουμε υπόψη μας τους παρακάτω κανόνες:

1. Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων σε μια ένωση πρέπει να είναι μηδέν. Σε κάθε ιόν το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης πρέπει να ισούται με το φορτίο του ιόντος. Για παράδειγμα το άθροισμα των αριθμών οξείδωσης του ατόμου του θείου και των τεσσάρων ατόμων οξυγόνου στο θειικό ιόν (SO_4^{2-}) θα ισούται με -2.

2. Τα άτομα των ελεύθερων στοιχείων (H_2 , F_2 , O_2 κ.λπ.) έχουν αριθμό οξείδωσης ίσο με μηδέν αφού είναι ενωμένα με άτομα της ίδιας ηλεκτραρνητικότητας.

3. Σε όλες τις ενώσεις εκτός από τα υπεροξείδια (π.χ. H_2O_2) και το F_2O , το οξυγόνο έχει αριθμό οξείδωσης -2. Στα υπεροξείδια, ο αριθμός οξείδωσης είναι -1 και στην ένωση F_2O είναι +2.

4. Ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι +1 εκτός από τις ενώσεις του υδρογόνου με μέταλλα (υδρίδια), όπου ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι -1 (π.χ LiH , CaH_2).

5. Τα αλκαλιμέταλλα σε όλες τις ενώσεις τους έχουν αριθμό οξείδωσης +1 και οι αλκαλικές γαίες +2. Το βόριο και το αργίλλιο συνήθως έχουν αριθμούς οξείδωσης +3.

6. Στις δυαδικές αλογονούχες ενώσεις ο αριθμός οξείδωσης του αλογόνου είναι -1.

7. Ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια πολυατομική ένωση ή πολυατομικό ιόν με διάφορα στοιχεία, μπορεί να βρεθεί αν δώσουμε τους κατάλληλους αριθμούς οξείδωσης στα άλλα στοιχεία και στη συνέχεια εφαρμόσουμε τον κανόνα 1.

Παράδειγμα:

Έστω ότι ζητείται ο αριθμός οξείδωσης του Cl στην ένωση KClO_4 .

Από τους κανόνες αυτούς γνωρίζουμε ότι: αριθ. οξείδ. K = +1 και αριθ. οξείδ. O =

-2. Αν x ο αριθμός οξείδωσης του χλωρίου, θα έχουμε:

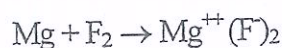
$$(+1) + (x) + 4(-2) = 0 \Leftrightarrow x = +7$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν και κλασματικοί αριθμοί οξείδωσης όπως του S στην ένωση $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

$$2(+1) + 4 \cdot x + 6(-2) = 0 \Rightarrow x = +2,5.$$

6.3 Οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια

Κάθε άτομο, ένωση ή ιόν, που προσλαμβάνει ηλεκτρόνια, ονομάζεται οξειδωτικό αντιδραστήριο και κάθε άτομο, μόριο ή ιόν, που αποβάλλει ηλεκτρόνια ονομάζεται αναγωγικό αντιδραστήριο. Για παράδειγμα κατά το σχηματισμό του φθοριούχου μαγνησίου, MgF_2 , από Mg και F_2 το μαγνήσιο είναι αναγωγικό αντιδραστήριο και το φθόριο οξειδωτικό:



Κάθε αντίδραση στην οποία έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων έχει ένα οξειδωτικό και ένα αναγωγικό αντιδραστήριο.

Εύρεση των συντελεστών των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

Η κυριότερη χρήση των αριθμών οξείδωσης συνίσταται στην εύρεση των συντελεστών μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του ατόμου ενός στοιχείου, ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποβάλλει ή προσλαμβάνει.

Σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής, η συνολική αύξηση του αριθμού οξείδωσης είναι πάντα ίση με τη συνολική μείωση του αριθμού οξείδωσης. Έτσι οι συντελεστές στα αντιδρώντα και προϊόντα σώματα μιας αντίδρασης πρέπει να αντιστοιχούν στην ίδια μεταβολή του αριθμού οξείδωσης.

Για να γράψουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής, όπως και για άλλες αντιδράσεις, πρέπει να γνωρίζουμε τα αντιδρώντα σώματα και τα προϊόντα της αντίδρασης. Τα κυριότερα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα μαζί με τις αντίστοιχες μετατροπές τους δίνονται στον πίνακα 6.1. Παρακάτω δίνονται τα στάδια που πρέπει να ακολουθήσουμε για να γράψουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής.

1. Γράφουμε τα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης.
2. Βρίσκουμε τα άτομα που οξειδώνονται (αύξηση του αριθμού οξείδωσης) και ανάγονται (ελάττωση του αριθμού οξείδωσης).
3. Προσδιορίζουμε την αύξηση του αριθμού οξείδωσης για 1 mole αναγωγικού αντιδραστήριου και την ελάττωση του αριθμού οξείδωσης για 1 mole οξειδωτικού αντιδραστήριου. Στη συνέχεια καθιστούμε την αύξηση του αριθμού οξείδωσης ίση με την ελάττωση του αριθμού οξείδωσης, βάζοντας κατάλληλους συντελεστές στο οξειδωτικό και αναγωγικό αντιδραστήριο. Οι συντελεστές αυτοί αποτελούν τη μοριακή σχέση του οξειδωτικού-αναγωγικού αντιδραστήριου στην αντίδραση.
4. Αν η αντίδραση γίνεται σε υδατικό διάλυμα και υπάρχουν ιόντα, προσθέτουμε H^+ ή OH^- είτε στα αντιδρώντα είτε στα προϊόντα κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα ιονικά φορτία και στα δύο μέλη της αντίδρασης να είναι ίσα. Εάν η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον προσθέτουμε H^+ , ενώ

αν η αντίδραση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον προσθέτουμε OH^- . (Το στάδιο αυτό παραλείπεται όταν στην αντίδραση δεν υπάρχουν ιόντα).

5. Καθιστούμε ίσο τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου και στα δύο μέλη της αντίδρασης προσθέτοντας μόρια H_2O στην κατάλληλη πλευρά. Τέλος μετρούμε τα άτομα του οξυγόνου που πρέπει να είναι αριθμητικά ίσα και στα δύο μέλη.

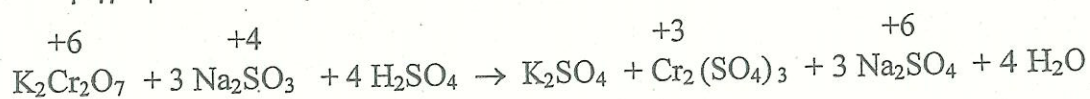
Ισοδύναμο βάρος (gr-eq)

Πολλοί υπολογισμοί, που έχουν σχέση με τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, μπορούν να γίνουν χωρίς να καταφύγουμε στους συντελεστές της αντίδρασης. Μας αρκεί να γνωρίζουμε μόνο την αρχική και τελική μορφή των αντιδραστήριων. Γι' αυτό στηρίζομαστε στο γεγονός ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνεται από το οξειδωτικό αντιδραστήριο είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποβάλλει το αναγωγικό αντιδραστήριο. Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής χρησιμοποιούμε τον όρο **ισοδύναμο βάρος** (ή γραμμοϊσοδύναμο βάρος, gr-eq), που ορίζεται σαν η ποσότητα της ουσίας που αντιστοιχεί σε απώλεια ή πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου. Το γραμμοϊσοδύναμο εκφράζεται σε γραμμάρια. Σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής 1 γραμμοϊσοδύναμο οξειδωτικού αντιδρά με 1 γραμμοϊσοδύναμο αναγωγικού.

Το γραμμοϊσοδύναμο μιας ουσίας βρίσκεται αν διαιρέσουμε το μοριακό βάρος της ουσίας δια της συνολικής μεταβολής του αριθμού οξειδώσεως ανά μόριο.

Παράδειγμα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και υπολογισμού του γραμμοϊσοδύναμου βάρους.

Η οξειδοαναγωγική αντίδραση ανάμεσα στο $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικό κάλιο) και Na_2SO_3 (θειώδες νάτριο) πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον παρουσία H_2SO_4 και περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η οξείδωση ενός στοιχείου είναι η αύξηση του Αριθμού Οξείδωσης (ΑΟ) του καθώς αποβάλλονται ηλεκτρόνια από αυτό, ενώ αντίθετα αναγωγή είναι η ελάττωση του ΑΟ του με την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Η χημική ένωση που λειτουργεί ως οξειδωτικό σώμα, που προκαλεί δηλαδή την οξείδωση ενώ το ίδιο ανάγεται, είναι το $K_2Cr_2O_7$, ενώ το αναγωγικό σώμα είναι το Na_2SO_3 .

Το Cr ανάγεται και μεταβάλλει τον ΑΟ από +6 σε +3, μεταβολή κατ'άτομο 3 μονάδες, συνολικά όμως στο μόριο της ένωσης κατά 6 μονάδες, οπότε και το γραμμοϊσοδύναμο του $K_2Cr_2O_7$ δίνεται από τη σχέση:

$$1 \text{ greq } K_2Cr_2O_7 = \text{mole} / 6 = 294/6 = 49 \text{ gr}$$

Το S από την άλλη μεριά οξειδώνεται και αυξάνει τον ΑΟ από +4 σε +6, μεταβολή κατά 2 μονάδες, οπότε και το γραμμοϊσοδύναμο του Na_2SO_3 δίνεται από τη σχέση:

$$1 \text{ greq } Na_2SO_3 = \text{mole} / 2 = 126/2 = 63 \text{ gr}$$

Πίνακας 6.1. Οξειδωτικά – αναγωγικά σώματα.

Κυριότερα οξειδωτικά	Κυριότερα αναγωγικά
1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ	1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ
• $X_2 (Cl_2, Br_2, I_2, F_2) \rightarrow 2X^-$ • $O_2 \rightarrow 2O^{2-}$	• Μέταλλα $M \xrightarrow{-ne^-} M^{n+}$ • Μερικά αμέταλλα ($H_2, C, S, ..$)
2. ΟΞΕΙΔΙΑ	2. ΟΞΕΙΔΙΑ
• $MnO_2 \rightarrow MnO$ • $PbO_2 \rightarrow PbO$ (παρουσία οξέος δίνουν άλατα) • $H_2O_2 \rightarrow H_2O$	• $CO \rightarrow CO_2$ • $SO_2 \rightarrow SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$ • $H_2O_2 \rightarrow O_2$
3. ΒΑΣΕΙΣ	3. ΒΑΣΕΙΣ
Καμία	$NH_3 \rightarrow N_2$
4. ΟΞΕΑ	4. ΟΞΕΑ
• $H_2SO_4 \left(\begin{smallmatrix} \text{πυκνό} \\ \text{θερμό} \end{smallmatrix} \right) \rightarrow SO_2$ • HNO_3 (αραιό) $\rightarrow NO$ • HNO_3 (πυκνό) $\rightarrow NO_2$	• $HX \rightarrow X_2 (X = Cl, Br, I)$ • $H_2S \rightarrow S$ (ή SO_2 ή H_2SO_4) • -ώδες οξύ $\rightarrow$ -ικό οξύ π.χ. $HNO_2 \rightarrow HNO_3$
5. ΑΛΑΤΑ	5. ΑΛΑΤΑ
• $MnO_4^- \xrightarrow{H^+} Mn^{2+}$ • $Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{H^+} Cr^{3+}$ • $ClO^- \rightarrow Cl^-$ • $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}, Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	• $X^- \rightarrow X_2 (X = Cl, Br, I)$ • $S^{2-} \rightarrow S$ (ή SO_2 ή SO_3^{2-}) • -ώδες άλας $\rightarrow$ -ικό άλας π.χ. $Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4$ • $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}, Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$

Πίνακας 1

VIII A
18

Ακτινίδες **

Βιβλιογραφία

- Αλεξάνδρου, Ν.Ε., και Βάρβογλης, Α.Γ. 1984. Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη
- Atkins P. & L. Jones, 1988. Chemistry, Molecules, Matter and Change, N.Y.,Freeman W.H and Company
- Γιαννακουδάκης, Δ.Α 1983. Φυσικοχημεία Δεύτερου κύκλου, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.
- Cotton, A.F., G. Wilkinson, and P.L. Gaus. 1994. Basic Inorganic Chemistry, N.Y., Wiley & Sons
- Emsley J. 1991. The Elements, London, Oxford University Press.
- Κλούρας, 1990. Βασική Ανόργανη Χημεία, Αθήνα, Εκδοτικός Οίκος Π. Τραυλός.
- Λάλια Μ., και Σ. Παπαστεφάνου, 1999. Γενική Ανόργανη Χημεία, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.
- Μανουσάκης, Γ. 1994. Γενική και Ανόργανη Χημεία, Θεσσαλονίκη, Εκδοτικός Οίκος 'Αφοι Κυριακίδη'.
- Pauling L. 1985. General Chemistry, San Francisco, W.H. freeman & Co.
- Stryer, L. 1988. Biochemistry, San Francisco, W.H. freeman & Co.
- Τοσσίδης, Ι. 1990. Γενική και Ανόργανη Χημεία, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.
- Τοσσίδης, Ι., 1998. Γενική και Ανόργανη Χημεία, τόμος δεύτερος (Τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις τους), Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.
- Χαριστός, Δ.Α., Α. Γιούρη-Τσοχατζή και Γ.Ε. Μανουσάκης. 1993. Γενική και Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη.