

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ

Χημεία



Γ' ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

Ομάδας Προσανατολισμού Θετικών Σπουδών & Σπουδών Υγείας

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΚΑΙ ΕΚΔΟΣΕΩΝ
«ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ»

Χημεία

γ' λυκείου

Ομάδας Προσανατολισμού Θετικών Σπουδών
& Σπουδών Υγείας

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΡΧΙΚΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

Το παρόν βιβλίο περιέχει τα παρακάτω κεφάλαια:

- α) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Β' Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ., Θεοδωρόπουλου Π. και Κάλλη Α. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 1, 2, 3, 4, 5.
- β) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Γ' Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ. και Θεοδωρόπουλου Π. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 1, 3, 5.

Επιστημονικός Υπεύθυνος – Διεύθυνση Ομάδων Εργασίας:
Στέλιος Λιοδάκης

Ομάδα Συγγραφής:

Στέλιος Λιοδάκης, Δρ. Χημικός, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
Δημήτρης Γάκης, Δρ. Χημικός Μηχανικός, Λέκτορας ΕΜΠ
Δημήτρης Θεοδωρόπουλος, Χημικός Μηχανικός Δ/θμιας Εκπαίδευσης
Παναγιώτης Θεοδωρόπουλος, Χημικός Δ/θμιας Εκπαίδευσης
Αναστάσιος Κάλλης, Χημικός Δ/θμιας Εκπαίδευσης

Ομάδα Τεχνικής Υποστήριξης:

Στάθης Σιάνος, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ
Ηρακλής Αγιοβλασίτης, φοιτητής στη σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
Άννα Γάκη, φοιτήτρια στη σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
Βλάσσης Παπανικολάου, φοιτητής στη σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ
Αντζελα Λαζάρου, φωτογράφος ΤΕΙ Αθήνας

Γλωσσική Επιμέλεια:

Χρήστος Ανδρίτσος

Τεχνική Επιμέλεια:

Στέλιος Λιοδάκης

Υπεύθυνος στο πλαίσιο του Παιδαγωγικού Ινστιτούτου:

Δρ. Αντώνιος Σ. Μπομπέτσης, Χημικός, M.Ed., Ph.D., Σύμβουλος Π.Ι.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΑΝΕΚΔΟΣΗΣ

Η επανέκδοση του παρόντος βιβλίου πραγματοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών & Εκδόσεων «Διόφαντος» μέσω ψηφιακής μακέτας, η οποία δημιουργήθηκε με χρηματοδότηση από το ΕΣΠΑ / ΕΠ «Εκπαίδευση & Διά Βίου Μάθηση» / Πράξη «ΣΤΗΡΙΖΩ».



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
Πρόγραμμα για τη ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Οι διορθώσεις πραγματοποιήθηκαν κατόπιν έγκρισης του Δ.Σ. του Ινστιτούτου Εκπαιδευτικής Πολιτικής

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ

*Στέλιος Λιοδάκης
Δημήτρης Γάκης
Δημήτρης Θεοδωρόπουλος
Παναγιώτης Θεοδωρόπουλος
Αναστάσιος Κάλλης*

Η συγγραφή και η επιστημονική επιμέλεια του βιβλίου πραγματοποιήθηκε
υπό την αιγίδα του Παιδαγωγικού Ινστιτούτου

Χημεία

γ' λυκείου

Ομάδας Προσανατολισμού Θετικών Σπουδών
& Σπουδών Υγείας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με το βιβλίο αυτό αρχίζει μια νέα προσπάθεια για την ανανέωση και τον εκσυγχρονισμό των συγγραμμάτων του Λυκείου. Ανανέωση τόσο στο περιεχόμενο όσο και στο ύφος, ώστε να μην είναι το σχολικό βιβλίο μια ξερή μόνο παράθεση μέρους των γνώσεων που συσσωρεύονται από τους επιστήμονες αιώνες τώρα.

Με ένα πολύ απλό ύφος γίνεται προσπάθεια να δοθούν οι θεμελιώδεις αρχές της Χημείας και μέσα από παραδείγματα της καθημερινής ζωής, ώστε και πιο κατανοητές να γίνουν και επιπλέον να βοηθήσουν τον αναγνώστη - μαθητή να αναπτύξει ένα κριτικό βλέμμα για ό,τι συμβαίνει γύρω και μέσα του.

Η βασική αρχή που ακολουθήθηκε τόσο στην παράθεση της θεωρίας όσο και στην εκλογή των ασκήσεων και των προβλημάτων είναι ότι ο μαθητής, από το δίδυμο δάσκαλος - βιβλίο, πρέπει να μπορεί να μαθαίνει και όχι μόνο να διδάσκεται, να μπορεί να βρίσκει και όχι μόνο να του λένε.

Όσον αφορά τη θεωρία αυτού του βιβλίου έγινε προσπάθεια να είναι προσαρμοσμένη στις νοητικές δυνατότητες των μαθητών που προορίζεται, εξασφαλίζοντας στο μέγιστο δυνατό βαθμό τη μετάπλαση της επιστημονικής γνώσης σε διδακτέα ύλη.

Προσπαθήσαμε κατά το δυνατόν να ακολουθήσουμε τις σύγχρονες τάσεις συγγραφής διδακτικών βιβλίων, μέσα στα πλαίσια βέβαια του δεδομένου αναλυτικού προγράμματος.

Για να το πετύχουμε αυτό στηριχτήκαμε:

- σε σύγχρονη βιβλιογραφία η οποία περιλαμβάνει και εκπαιδευτικά περιοδικά.
- σε ελκυστικό φωτογραφικό υλικό το οποίο σε κάποιο ποσοστό ικανοποιεί τον όρο πειραματική χημεία.
- σε ιστορικές αναφορές με σκοπό να καταλάβει ο μαθητής - αναγνώστης ότι το θαυμάσιο αυτό οικοδόμημα της Χημείας στήθηκε από ανθρώπους αφοσιωμένους, αλλά «ανθρώπινους», μέσα από λάθη, αντιγνωμίες, απογοητεύσεις αλλά και θριάμβους.
- σε μεγάλο αριθμό των «γνωρίζεις ότι...», όπου αναφέρονται σύγχρονα θέματα τα οποία ενδιαφέρουν κάθε σκεπτόμενο άνθρωπο. Σε αυτά η χημεία είναι «εν δράσει» και αναδεικνύεται ως η επιστήμη της «κάθε μέρας». Χωρίς αυτά να είναι «εξεταστέα ύλη» ελπίζουμε να είναι «ύλη - πρόκληση» για περαιτέρω βιβλιογραφική έρευνα σε βιβλιοθήκες και υπολογιστές.

Η επιλογή των ασκήσεων και των προβλημάτων έγινε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να υπάρχει συμφωνία με τις δυνατότητες των μαθητών και ο βαθμός δυσκολίας να είναι τέτοιος, ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή της απάντησης μέσα από τη θεωρία του βιβλίου αυτού.

Ο ικανοποιητικός αριθμός των ασκήσεων και των προβλημάτων έχει στόχο, όχι την επίλυση όλων αυτών μέσα στην τάξη, αλλά την πλήρη παροχή ενός υλικού, ώστε μέσα από τη δημιουργική συνεργασία δασκάλου - μαθητή να επιτυγχάνεται η πλήρης αφομοίωση και εμπέδωση της ύλης που θα διδαχθεί. Ο πλούτος των προβλημάτων καθώς και των λυμένων εφαρμογών κάνει, για τον μέσο μαθητή, περιττό κάθε άλλο βοήθημα.

Η συγγραφική ομάδα

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνόγλωσση

- Α.Γ. Βάρβογλης, «**Χημείας Απόσταγμα**», Εκδ. Τροχαλία, 1992.
- Α.Γ. Βάρβογλης, «**Η Κρυφή Γοητεία της Χημείας**», Εκδ. Τροχαλία, 1994.
- Α.Γ. Βάρβογλης, «**Μεγάλοι Χημικοί**», Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1995.
- Α.Γ. Βάρβογλης και Ν.Ε. Αλεξάνδρου, «**Οργανική Χημεία**», 4^η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1970.
- Δ. Γάκης, «**Ασκήσεις Χημικής Ισορροπίας σε Υδατικά Διαλύματα**», Εκδ. ΕΜΠ, 1980.
- Δ. Γάκης, Α. Κάλλης, Κ. Καφετζόπουλος, Σ. Κονιδάρης, Δ. Κούρτης, «**Χημεία Β΄ Λυκείου**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1996.
- Δ. Γάκης, Α. Κάλλης, Κ. Καφετζόπουλος, Σ. Κονιδάρης, Δ. Κούρτης, «**Χημεία Β΄ Λυκείου, Λύσεις Ασκήσεων**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1997.
- Τ. Γεωργιάδου, Κ. Καφετζόπουλος, Ν. Πρόβης, Ν. Σπυρέλλης, Δ. Χηνιάδης, «**Χημεία Β΄ Γυμνασίου**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1998.
- Τ. Γεωργιάδου, Κ. Καφετζόπουλος, Ν. Πρόβης, Ν. Σπυρέλλης, Δ. Χηνιάδης, «**Χημεία Γ΄ Γυμνασίου**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1998.
- Δ. Θεοδωρόπουλος, Π. Θεοδωρόπουλος, Κ. Παπαζήσης, «**Ονοματολογία-Ισομέρεια**», Εκδ. Πελεκάνος, 1995.
- Δ. Θεοδωρόπουλος, Π. Θεοδωρόπουλος, «**Μαθήματα Οργανικής Χημείας**», Εκδ. Πελεκάνος, 1997.
- Δ. Θεοδωρόπουλος, Π. Θεοδωρόπουλος, Κ. Κομνηνός, «**Μαθήματα Γενικής Χημείας**», Εκδ. Σαββάλα, 1995.
- Π. Θεοδωρόπουλος, Δ. Θεοδωρόπουλος, Κ. Παπαζήσης, «**Ασκήσεις Χημείας Α΄ Λυκείου**», Εκδ. Πελεκάνος, 1996.
- Ε. Καπετάνου, Α. Μαυρόπουλος, «**Χημεία Β΄ Ενιαίου Λυκείου**», ΟΕΔΒ, 1998.
- Β. Καρώνης, Α. Μπομπέτσης, Δ. Υφαντής, «**Εργαστήριο Χημείας – Γ΄ Τάξη ΕΠΛ**», ΟΕΔΒ, 1992.
- Β. Καρώνης, Α. Μπομπέτσης, Δ. Υφαντής, «**Εργαστήριο Χημείας Γ΄ Τάξη ΕΠΛ – Τετράδιο Πειραμάτων**», ΟΕΔΒ, 1992.
- Δ. Κατάκης, Γ. Πνευματικάκης, «**Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία**», ΟΕΔΒ, 1983.
- Κέντρο Εκπαιδευτικής Έρευνας, «**Αξιολόγηση των μαθητών της Α΄ Λυκείου στα μαθήματα των Φυσικών Επιστημών**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1997.
- Κέντρο Εκπαιδευτικής Έρευνας, «**Αξιολόγηση των μαθητών της Α΄ Λυκείου (γενικές οδηγίες και στοιχεία μεθοδολογίας)**», ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1997.
- Ν.Δ. Κλούρας, «**Βασική Ανόργανη Χημεία**», Εκδ. Π. Τρακλός – Ε. Κωσταράκη, Αθήνα, 1998.
- Θ.Σ. Κουσούρης, Α.Μ. Αθανασάκης, «**Περιβάλλον, Οικολογία, Εκπαίδευση**», Εκδ. Σαββάλα, 1994.
- Σ. Λιοδάκης, «**Ασκήσεις Ανοργάνου Χημείας**», Εκδ. ΕΜΠ, 1982.
- Σ. Λιοδάκης, «**Εισαγωγικά Μαθήματα Αναλυτικής Χημείας**», Εκδ. ΕΜΠ, 1999.
- Ζ. Λοΐζος, «**Γενική Χημεία**», Εκδ. ΕΜΠ, 1997.
- Γ. Μανουσάκης, «**Γενική και Ανόργανη Χημεία**», Εκδ. Αφοί Κυριακίδη, 2^η έκδοση, 1994.
- Κ. Μανωλκίδης, Κ. Μπέζας, «**Χημεία Γενική και Ανόργανη**», Αθήνα, 1993.
- Α. Μαυρόπουλος, Ε. Καπετάνου, «**Χημεία Α΄ Ενιαίου Λυκείου**», ΟΕΔΒ, 1998.
- Α. Μπομπέτσης, Π. Καλλίτσης, «**Εργαστήριο Χημείας Β΄ Τάξη ΕΠΛ**», ΟΕΔΒ, 1986.
- Α. Μπομπέτσης, Π. Καλλίτσης, «**Εργαστήριο Χημείας Β΄ Τάξη ΕΠΛ – Τετράδιο Πειραμάτων**», ΟΕΔΒ, 1986.
- J. Mc Murry, «**Οργανική Χημεία, Τόμος Ι**», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1998.
- Morrison και Boyd, «**Οργανική Χημεία**», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1991.
- Γ.Κ. Παρισάκης, «**Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας**», Εκδ. Παπασωτηρίου, 1996.
- Γ.Κ. Παρισάκης, «**Εργαστηριακές Ασκήσεις Ανοργάνου Χημείας**», Εκδ. Παπασωτηρίου, 1996.
- Ε. Παπαχριστοδούλου, Β. Λοΐζου, Γ. Παπαχρυσόστομου, Κ. Κουμίδης, «**Οργανική Χημεία Γ΄ Λυκείου**», Λευκωσία, 1998.
- Π.Ο. Σακελλαρίδης, «**Γενική Χημεία**», Αθήνα, 1981.
- Α. Σταυρόπουλου, «**Φυσικές Επιστήμες**», Εκδ. Α. Σταμούλης, 1988.

- Κ.Α. Τσίπης, «Χημεία Ι, Άτομα & Μόρια», Εκδ. Ζήτη, 1996.
- Κ.Α. Τσίπης, «Χημεία ΙΙ, Καταστάσεις της ύλης», Εκδ. Ζήτη, 1997.
- P.W. Atkins, «Η Δημιουργία», Εκδ. Κάτοπτρο, 1993.
- P.W. Atkins, «Το περιοδικό βασίλειο», Εκδ. Κάτοπτρο, 1995.
- R.P. Feynman, «Έξι εύκολα κομμάτια», Εκδ. Κάτοπτρο, 1998.
- Morisson and Boyd, «Οργανική Χημεία», 4^η έκδοση, Εκδ. Παν. Ιωαννίνων, 1988.
- Nuffield Advanced Science, «Χημεία – Θέματα 1 έως 11», Εκδ. Γ.Α. Πνευματικού, 1998.

Ξενόγλωσση

- D. Abbot, “**Advanced Level Chemistry Basic Exercises**”, J.M. Dent and Sons Ltd., London, 1967.
- P.W. Atkins, J.A. Beran, “**General Chemistry**”, 2nd Ed., Freeman and Company, 1990.
- P.W. Atkins, L. Jones, “**Chemistry**”, 3rd Ed., Freeman and Company, 1997.
- P.W. Atkins, “**Molecules**”, W.H. Freeman and Company, New York, 1987.
- Becker-Wentworth, “**General Chemistry**”, Houghton Mifflin Co, Boston, 1980.
- J.E. Brady, “**General Chemistry**”, John Wiley and Sons, 5th Ed., 1990.
- T. Brown, H. Le May, B. Bursten, “**Chemistry – The Central Science**”, 7th Ed., Prentice – Hall, 1997.
- Chadwick, “**Chemistry**”, George Allen & Unwin Ltd., London, 1977.
- R. Chang, “**Chemistry**”, 6th Ed., McGraw-Hill, 1998.
- G.W. Daub, W. Seese, “**Basic Chemistry**”, Prentice – Hall, 1996.
- D.D. Ebbing, “**General Chemistry**”, 5th Ed., Houghton Mifflin Co, 1996.
- W. Eisner, et al. “**Elemente Chemie I**”, Ernst Klett Verlag, Stuttgart, 1986.
- M. Freemantle, “**Chemistry in Action**”, Mac Milan Education, London, 1987.
- R.G. Gillespie, D. Humphreys, N.C. Baird, E.A. Robinsen, “**Chemistry**”, 2nd Ed., Allyn and Bacon, Massachusetts, 1989.
- G. Hill, “**Chemistry Counts**”, Hodder and Stoughton, London, 1986.
- G. Hill and J. Holman, “**Chemistry in Context**”, 4th Ed., Nelson, 1995.
- J.W. Hill and D.K. Kolb, “**Chemistry for Changing Times**”, Prentice – Hall, 1998.
- J.W. Hill and R.H. Petrucci, “**General Chemistry**”, Prentice – Hall, 1996.
- N.R. Kneen, M.J. Rogers, P. Simpson, “**Chemistry**”, Addison-Wesley Ltd., 1972.
- J.C. Kotz and P. Treichel, “**Chemistry and Chemical Reactivity**”, 3rd Ed., Saunders College Publishing, USA, 1996.
- P. Lebrun, A. Cunnighon, R. Vogel, “**Chimie 1^{er} D.E.**”, Hatier, 1979.
- T. Lister and J. Renshaw, “**Understanding Chemistry**”, 2nd Ed., Stanley Thornes Ltd., 1991.
- H. Meislich, H. Nechamkin, J. Sharefkin, “**Organic Chemistry**”, McGraw-Hill, 1977.
- F.J. Moore, “**A History of Chemistry**”, McGraw-Hill, 1939.
- Murray S. Peter, “**Principles of Organic Chemistry**”, 2nd Ed., Heinemann Educational, 1977.
- E.N. Rausden, “**A-Level Chemistry**”, Stanley Thornes Ltd., 1985.
- J.L. Rosenberg, “**College Chemistry**”, 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, 1972.
- Richards, Cram, Hammond, “**Elements of Organic Chemistry**”, McGraw-Hill, 1967.
- K.K. Sharma, D.S. Sharma, “**Problems in Organic Chemistry**”, Vikas Publishing House Ltd., 1994.
- P. Yurkanis Bruice, “**Organic Chemistry**”, Prentice – Hall, 1992.
- S. Zumdahl, “**Chemical Principles**”, Houghton Mifflin, 3rd Ed., 1998.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

1.1 Αριθμός οξείδωσης. Οξείδωση - Αναγωγή.....	11
1.2 Κυριότερα οξειδωτικά σώματα - αναγωγικά σώματα. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.....	15
1.3 Ηλεκτροχημεία. Αγωγοί ρεύματος. Ηλεκτρόλυση - Μηχανισμός - Εφαρμογές.....	23
1.4 Νόμος ηλεκτρόλυσης. Νόμοι Faraday - Υπολογισμοί.....	28
Γνωρίζεις ότι: «Τεχνητή φωτοσύνθεση».....	30
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά.....	31
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα.....	32



2 ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

2.1 Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές μεταβολές, Ενδόθερμες - Εξώθερμες αντιδράσεις - Θερμότητα αντίδρασης ενθαλπία.....	44
2.2 Θερμιδομετρία - Νόμοι θερμοχημείας.....	53
Γνωρίζεις ότι: «Αναστενάρια: Ένα θαύμα που ερμηνεύει η χημεία».....	58
Γνωρίζεις ότι: «Εκρηκτικά».....	59
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά.....	61
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα.....	62



3 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

3.1 Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση - Ταχύτητα αντίδρασης.....	71
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης. Καταλύτες.....	77
3.3 Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης.....	82
3.4 Ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης.....	84
Γνωρίζεις ότι: «Η παρουσία ενζύμων στον οργανισμό μας - επιπτώσεις από την απουσία ορισμένων - δηλητήρια».....	87
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά.....	89
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα.....	90



4 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

4.1 Έννοια χημικής ισορροπίας - Απόδοση αντίδρασης.....	103
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας - Αρχή Le Chatelier.....	108
4.3 Σταθερά χημικής ισορροπίας: K_c - K_p	111
Γνωρίζεις ότι: «Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και οι ωκεανοί».....	122
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά.....	123
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα.....	124



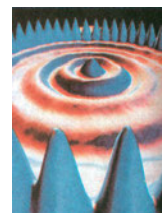
5 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

5.1 Οξέα - Βάσεις.....	137
5.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων.....	142
5.3 Ιοντισμός οξέων - βάσεων και νερού - pH.....	145
5.4 Επίδραση κοινού ιόντος.....	155
5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα.....	159
5.6 Δείκτες - ογκομέτρηση.....	164
5.7 Γινόμενο διαλυτότητας.....	172
Γνωρίζεις ότι: «Ρυθμιστικά διαλύματα στο αίμα μας».....	179
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά.....	181
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα.....	183



6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

6.1 Τροχιακό - Κβαντικοί αριθμοί.....	203
6.2 Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων	212
6.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς s , p , d , f) - Στοιχεία μετάπτωσης.....	216
6.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων.....	222
6.5 Ηλεκτρονικοί τύποι - Σχήματα μορίων	226
Γνωρίζεις ότι: «Μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM)»	235
Γνωρίζεις ότι: «Ο Αϊνστάιν και η αβεβαιότητα».....	237
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά	238
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα	240



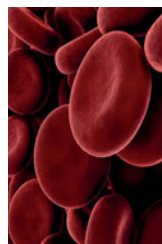
7 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

7.1 Δομή οργανικών ενώσεων - Διπλός και τριπλός δεσμός - Επαγωγικό φαινόμενο	253
7.2 Στεreoϊσομέρεια (εναντιομέρεια και διαστεreoμέρεια)	265
7.3 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων	279
7.4 Οργανικές συνθέσεις - Διακρίσεις.....	301
Γνωρίζεις ότι: «Οπτική ισομέρεια D και L συμβολισμοί».....	318
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά	319
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα	322



8 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ - ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ - ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

8.1 Διαμοριακές δυνάμεις - Μεταβολές φυσικών καταστάσεων - Νόμος μερικών πιέσεων.....	337
8.2 Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων	350
Γνωρίζεις ότι: «Υδρατμοί στον αέρα: Ένα Δελτίο Καιρού».....	363
Ανακεφαλαίωση - Λέξεις κλειδιά	364
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα	365



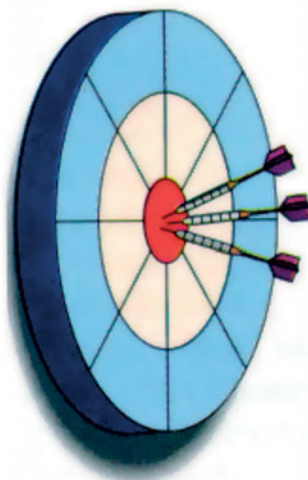
(1)

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ- ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι αριθμός οξείδωσης και να υπολογίζεις τον αριθμό οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια χημική ένωση.
- Να ορίζεις τι είναι οξείδωση και τι αναγωγή με βάση α) την πρόσληψη ή αποβολή οξυγόνου ή υδρογόνου, β) την πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων, γ) τη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης.
- Να αναφέρεις τις κυριότερες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες, καθώς και τα αντίστοιχα προϊόντα αυτών κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- Να συμπληρώνεις και να ισοσταθμίζεις τις χημικές εξισώσεις οξειδοαναγωγής.
- Να ορίζεις τι είναι ηλεκτρόλυση. Να περιγράφεις ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο (ή βολτόμετρο) και να εξηγείς το μηχανισμό ηλεκτρόλυσης. Να αναφέρεις τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης υδατικών διαλυμάτων ή τηγμάτων οξέων, βάσεων και αλάτων.
- Να αναφέρεις τους νόμους ηλεκτρόλυσης. Να υπολογίζεις την ποσότητα της ουσίας που αποτίθεται ή απελευθερώνεται στα ηλεκτρόδια αν δοθεί η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου και αντίστροφα από την ποσότητα της ουσίας να προσδιορίζεις την ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που διέρχεται από τον ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις χαρακτηριστικές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης στην παρασκευή χημικών ουσιών, στον καθαρισμό μετάλλων και στην επιμετάλλωση αντικειμένων.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 1.1 Αριθμός οξείδωσης
Οξείδωση-αναγωγή
- 1.2 Κυριότερα οξειδωτικά-
αναγωγικά. Αντιδράσεις
οξειδοαναγωγής
- 1.3 Ηλεκτροχημεία - Αγωγοί
ηλεκτρικού ρεύματος -
Ηλεκτρόλυση - μηχανισμός
-εφαρμογές
- 1.4 Νόμοι ηλεκτρόλυσης
Ερωτήσεις - Προβλήματα



Το μέλλον της ανθρωπότητας πιθανόν κρύβεται σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Για παράδειγμα φέρνουμε την ερευνητική προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια για την παραγωγή του «καθαρού» καυσίμου H_2 με διάσπαση νερού. Στην εικόνα παρουσιάζεται μια τέτοια προσέγγιση. Ηλιακό φως προσπίπτει σε ένα κομμάτι πυριτίου βουτηγμένο σε υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου (ηλεκτρολύτης). Μια σειρά οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα. Η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική και η ηλεκτρική σε χημική. Το τελικό αποτέλεσμα είναι να διασπάζεται το νερό προς σχηματισμό H_2 , με τη βοήθεια της ηλιακής ενέργειας.

(1) ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

Εισαγωγή

Αν κανείς αξιολογούσε τα χημικά φαινόμενα από άποψη σημασίας στη ζωή του ανθρώπου, δύσκολα θα αρνιόταν την πρώτη θέση στην οξειδοαναγωγή. Στη βιολογία η αναπνοή των αερόβιων οργανισμών, στην τεχνολογία η καύση, οι βασικές μεταλλουργικές διεργασίες, η διάβρωση των μετάλλων, τα γαλβανικά στοιχεία (μπαταρίες) και πολλά άλλα είναι στη βάση τους αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μπορούμε να πούμε ότι έχουν ως κοινό γνώρισμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των αντιδρώντων ουσιών. Παρ' όλο που ορισμός της οξειδοαναγωγής έχει διευρυνθεί σήμερα, ώστε να καλύπτει και άλλες περιπτώσεις.

Στο κεφάλαιο αυτό θα δούμε κατ' αρχάς πώς ορίζεται η οξείδωση και πώς η αναγωγή. Θα ορίσουμε τι είναι οξειδωτική και τι αναγωγική ουσία. Θα δώσουμε παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και θα μάθουμε πως γίνεται η ισοστάθμιση αυτών (εύρεση των συντελεστών). Τέλος, θα μελετήσουμε το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, θα θίξουμε τους νόμους και θα αναφερθούμε σε χαρακτηριστικές εφαρμογές της, όπως είναι η παραγωγή ορισμένων μετάλλων, οι επιμεταλλώσεις, η προστασία υλικών από διάβρωση κλπ.

Σε επόμενο κεφάλαιο, θα μελετήσουμε κάτω από ποιες συνθήκες μια αντίδραση οξειδοαναγωγής γίνεται αυθόρμητη και πώς μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μια τέτοια αυθόρμητη αντίδραση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (αρχή λειτουργίας μπαταρίας).

Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι οι σχέσεις ανάμεσα στις χημικές μεταβολές και την ηλεκτρική ενέργεια παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο από θεωρητική, όσο από πρακτική σκοπιά. Τα θέματα αυτά αποτελούν το κέντρο βάρους της ανάπτυξης που δίνεται στο παρόν κεφάλαιο και σ' αυτό που αποτελεί τη συνέχειά του, δηλαδή την ηλεκτροχημεία.

(1.1) Αριθμός οξείδωσης. Οξείδωση - Αναγωγή

Τι είναι οξείδωση και αναγωγή

Αρχικά και πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων, είχε δοθεί ο εξής ορισμός για την οξείδωση:

Οξείδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μια χημική ένωση.

π.χ. ο C οξειδώνεται σε CO_2 κατά την αντίδραση: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Επίσης το HCl οξειδώνεται σε Cl_2 : $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

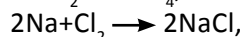
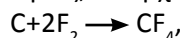
Αντίστοιχα, για την αναγωγή δόθηκε ο ορισμός:

Αναγωγή είναι η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μια χημική ένωση.

π.χ. Το Br_2 ανάγεται σε HBr κατά την αντίδραση: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$

και το ZnO ανάγεται σε Zn : $\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$

Όμως, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις, όπως:



• Κατά την αναπνοή μεταφέρεται και καταναλώνεται οξυγόνο στους ιστούς.

• Αυθόρμητη ονομάζεται μια αντίδραση που γίνεται από μόνη της και που οδηγεί πολλές φορές το αντιδρών σύστημα σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας.

• Η χημική εξίσωση που περιγράφει τη χημική αντίδραση αναφέρεται πολλές φορές και ως χημική αντίδραση.

που μοιάζουν με τις προηγούμενες και που μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξειδοαναγωγής. Έτσι αργότερα, όταν έγινε γνωστή η ηλεκτρονιακή θεωρία για τη δομή του ατόμου και εξηγήθηκαν οι χημικοί δεσμοί, ο ορισμός της οξειδοαναγωγής διευρύνθηκε:

**Οξείδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων
Αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων**

Με βάση τους τελευταίους ορισμούς γίνεται φανερό ότι για να γίνει οξείδωση δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως π.χ. το φθόριο, που έχει τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Με ανάλογο τρόπο δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του υδρογόνου για την αναγωγή ενός σώματος, αλλά ενός οποιουδήποτε ηλεκτροθετικού στοιχείου π.χ. Na, που έχει τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Υπάρχουν όμως αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που δεν καλύπτονται από τον προηγούμενο ορισμό.

π.χ. $C + O_2 \rightarrow CO_2$ και $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

Στις αντιδράσεις αυτές δεν παρατηρείται μεταφορά (αποβολή ή πρόσληψη) ηλεκτρονίων, αλλά απλή μετατόπιση φορτίων λόγω των πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών στις μοριακές ενώσεις που σχηματίζονται.

Κρίνεται λοιπόν αναγκαίο να δοθεί ένας γενικότερος ορισμός για την οξειδοαναγωγή, ώστε να καλύπτει όλες τις περιπτώσεις. Για το σκοπό αυτό επινοήθηκε ένας νέος όρος στη χημεία, ο **αριθμός οξείδωσης**. Ο αριθμός οξείδωσης μας βοηθά επιπλέον στη γραφή των μοριακών τύπων των ανόργανων ενώσεων (βλέπε Α' Λυκείου), στη συστηματική κατάταξη των χημικών αντιδράσεων και στην ισοστάθμιση των χημικών εξισώσεων οξειδοαναγωγής.

Αριθμός Οξείδωσης

Έστω, δύο στοιχεία Α και Β που σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό Α-Β (με παύλα - συμβολίζουμε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων). Αν θεωρήσουμε ότι το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων ανήκει εξ ολοκλήρου στο ηλεκτραρνητικότερο από τα δύο στοιχεία, (ας πούμε στην προκειμένη περίπτωση το Β), τότε φαινομενικά η ένωση έχει τη δομή $A^+ B^-$. Το φαινομενικό αυτό φορτίο των Α και Β ονομάζεται αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.). Δηλαδή το Α έχει Α.Ο.=+1 και το Β έχει Α.Ο.=-1.

Μετά απ' αυτό μπορούμε να δώσουμε τον εξής ορισμό:

- **Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια μοριακή (ομοιοπολική) ένωση, ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο (το άτομο που τα έλκει περισσότερο). Αντίστοιχα, αριθμός οξείδωσης ενός ιόντος σε μια ιοντική (ετεροπολική ένωση) είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος.**

Για την καλύτερη κατανόηση του υπολογισμού του αριθμού οξείδωσης παραθέτουμε δύο πίνακες. Στον πρώτο (πίνακας 1.1) δίνονται οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας χαρακτηριστικών στοιχείων. Στο δεύτερο (πίνακας 1.2) επιδεικνύεται με χαρακτηριστικά παραδείγματα ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζεται θεωρητικά ο αριθμός οξείδωσης.

• Ηλεκτροαρνητικότητα ενός ατόμου είναι η δύναμη (τάση) με την οποία το άτομο έλκει ηλεκτρόνια μέσα στα μόρια των ενώσεών του με άλλα άτομα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Τιμές ηλεκτραρνητικότητας ορισμένων στοιχείων

H 2,1						
Li 1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8						

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Υπολογισμός Α.Ο. με βάση το συντακτικό τύπο της ένωσης

Ένωση	Συντακτικός Τύπος	«Φαινομενική» ιοντική δομή	Αριθμός Οξείδωσης
Νερό	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{H}^+ - \text{O}^{2-} - \text{H}^+$	H: +1 O: -2
Τετραχλωράνθρακας (Τετραχλωρομεθάνιο)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}^- \\ \\ \text{Cl}^- - \text{C}^{4+} - \text{Cl}^- \\ \\ \text{Cl}^- \end{array}$	C: +4 Cl: -1
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}^+ - (\text{O}-\text{O})^{2-} - \text{H}^+$	O: -1 H: +1
Φθορίδιο του οξυγόνου	$\text{F}-\text{O}-\text{F}$	$\text{F} - \text{O}^{2+} - \text{F}$	O: +2 F: -1

Πρακτικά, για να υπολογίσουμε τον αριθμό οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση ή σε ένα ιόν, ακολουθούμε τους παρακάτω κανόνες. Οι πρακτικοί αυτοί κανόνες προκύπτουν με βάση τον ορισμό του αριθμού οξείδωσης και τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων.

ΠΡΑΚΤΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ Α.Ο.

1. Τα ελεύθερα στοιχεία π.χ. Na, Cl_2 έχουν Α.Ο. ίσο με το μηδέν.
2. Ο Α.Ο. των μονοατομικών ιόντων ισούται με το φορτίο των ιόντων.
3. Το φθόριο (F) στις ενώσεις του έχει Α.Ο. -1.
4. Το οξυγόνο (O) στις ενώσεις του έχει Α.Ο. -2, εκτός από το OF_2 , όπου έχει +2 και τα υπεροξείδια π.χ. H_2O_2 , όπου έχει -1.
5. Ο Α.Ο. του υδρογόνου (H) είναι +1, όταν ενώνεται με αμέταλλα π.χ. HCl και -1, όταν ενώνεται με μέταλλα π.χ. NaH.
6. Τα μέταλλα στις ενώσεις τους έχουν θετικό Α.Ο. Τα αλκάλια (π.χ. K, Na) έχουν Α.Ο. = +1 και οι αλκαλικές γαίες (π.χ. Ca, Mg) Α.Ο. = +2.
7. Το άθροισμα των Α.Ο. των ατόμων σε μια ένωση ισούται με το μηδέν, ενώ το άθροισμα των Α.Ο. των ατόμων σε πολυατομικό ιόν ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Ο τελευταίος κανόνας είναι ιδιαίτερα χρήσιμος για τον υπολογισμό του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου σε μια ένωση ή σε ένα ιόν. π.χ. αν θέλουμε να βρούμε τον αριθμό οξείδωσης του C στις ενώσεις:

CH_4 , CH_3OH , HCHO , HCOOH , CO_2 και C_3H_8 ,

εφαρμόζουμε διαδοχικά τον τελευταίο κανόνα και έχουμε:

CH_4 : $4+x = 0$ ή $x = -4$ όπου x ο Α.Ο. του C στο CH_4 .

CH_3OH : $4+x-2 = 0$ ή $x = -2$

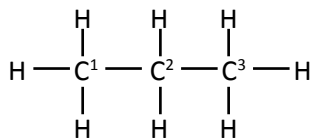
HCHO : $2+x-2 = 0$ ή $x = 0$

HCOOH : $2+x-4 = 0$ ή $x = +2$

CO_2 : $x-4 = 0$ ή $x = +4$

C_3H_8 : $3x+8 = 0$ ή $x = -8/3$.

Παρατηρούμε στο τελευταίο παράδειγμα, με βάση τους πρακτικούς κανόνες ότι ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου μπορεί να είναι κλασματικός αριθμός. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν έχουν όλα τα άτομα άνθρακα στο μόριο του C_3H_8 την ίδια τιμή αριθμού οξείδωσης. Η τιμή $-8/3$ αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των τιμών αυτών. Αναλυτικά αν γράψουμε το συντακτικό τύπο του C_3H_8 :



και αριθμήσουμε τα άτομα άνθρακα απ' αριστερά προς τα δεξιά 1, 2, 3, έχουμε:

το 1^ο άτομο C έχει: Α.Ο. = -3

το 2^ο άτομο C έχει: Α.Ο. = -2

το 3^ο άτομο C έχει: Α.Ο. = -3

Μετά την εισαγωγή του αριθμού οξείδωσης, μπορεί να δοθεί ο παρακάτω ορισμός για την οξειδοαναγωγή:

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Ο ορισμός αυτός καλύπτει όλες τις δυνατές περιπτώσεις που ονομάζουμε σήμερα οξείδωση και αναγωγή. Δηλαδή, κάθε αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου αντιστοιχεί σε οξείδωση και αντιστρόφως κάθε φαινόμενο οξείδωσης αντιστοιχεί σε κάποια αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου. Με το ίδιο σκεπτικό, κάθε ελάττωση του αριθμού οξείδωσης αντιστοιχεί σε αναγωγή και κάθε αναγωγή αντιστοιχεί σε κάποια ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου.

Οξειδοαναγωγή

Αν σε μια αντίδραση σε κάποιο άτομο ή ιόν έχουμε αύξηση του αριθμού οξείδωσης, δηλαδή οξείδωση, πρέπει σε κάποιο άλλο άτομο να έχουμε ελάττωση του αριθμού οξείδωσης, δηλαδή αναγωγή. Παρατηρούμε λοιπόν ότι μια αντίδραση οξείδωσης συνοδεύεται απαραίτητα με αναγωγή γι' αυτό και οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται οξειδοαναγωγικές.

Υπάρχουν αντιδράσεις στις οποίες δε μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης των στοιχείων που συμμετέχουν σ' αυτές. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **μεταθετικές** (ή μη οξειδοαναγωγικές). Τέτοιες αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις

εξουδετέρωσης και διπλής αντικατάστασης, που συναντήσαμε στο κεφάλαιο των οξέων - βάσεων (Α' Λυκείου).

Παράδειγμα 1.1

Ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγής και ποιες μεταθετικές; Σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής να βρεθεί ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται.

1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$
2. $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$
3. $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
4. $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
5. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. Στην αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ο άνθρακας οξειδώνεται από 0 σε +4 και το οξυγόνο ανάγεται από 0 σε -2.
2. Στην αντίδραση $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ το νάτριο οξειδώνεται από 0 σε +1 και το χλώριο ανάγεται από 0 σε -1.
3. Στην αντίδραση $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ ο ψευδάργυρος οξειδώνεται από 0 σε +2 και το υδρογόνο ανάγεται από +1 σε 0.
4. Στην αντίδραση αυτή κανενός στοιχείου ο Α.Ο. δεν μεταβάλλεται, δηλαδή η αντίδραση είναι μεταθετική.
5. Και η αντίδραση αυτή είναι μεταθετική.

Εφαρμογή

Να βρεθεί ποιες από τις επόμενες αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές και ποιες όχι. Σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής να βρεθεί ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται.

1. $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$
2. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
3. $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$
4. $CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
5. $C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$

(1.2) Κυριότερα οξειδωτικά - αναγωγικά. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

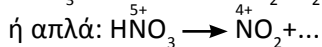
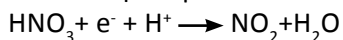
Παρατηρούμε στην αντίδραση $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ότι το O_2 , το οποίο ανάγεται, προκαλεί οξείδωση στον C και ο C, ο οποίος οξειδώνεται, προκαλεί αναγωγή στο O_2 . Στο παράδειγμα αυτό το οξυγόνο χαρακτηρίζεται ως οξειδωτική ουσία, ενώ ο άνθρακας ως αναγωγική ουσία. Για να γίνει όμως οξείδωση δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε στοιχείο ή ένωση ή ιόν, που έχει άτομο διατεθειμένο να κατέβει την κλίμακα τιμών αριθμού οξείδωσής του (βλέπε σχήμα στην επόμενη σελίδα). Γενικεύοντας μπορούμε να ορίσουμε:

• *Οξειδωτικές ουσίες ή απλά οξειδωτικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν οξείδωση.*

Τα οξειδωτικά περιέχουν άτομα που μπορούν να αναχθούν, που μπορούν δηλαδή να ελαττώσουν τον αριθμό οξείδωσής τους. Π.χ το πυκνό διάλυμα HNO_3 χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικό, καθώς κατά την μετατροπή του σε NO_2 , το άζωτο κατεβαίνει από +5 σε +4 την κλίμακα αριθμών οξείδωσής του. Αυτή την αντίδραση μπορούμε να τη συμβολίσουμε είτε με ημιαντίδραση

Οξειδοαναγωγή

ιόντων - ηλεκτρονίων:



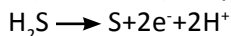
στην οποία φαίνεται η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του αζώτου.

Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να ορίσουμε τα αναγωγικά:

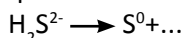
• *Αναγωγικές ουσίες ή απλά αναγωγικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν αναγωγή.*

Τα αναγωγικά περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν, που μπορούν δηλαδή να αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσής τους. Π.χ. το H_2S χαρακτηρίζεται ως αναγωγικό, καθώς κατά τη μετατροπή σε S, το θείο ανεβαίνει την κλίμακα αριθμών οξείδωσής του από -2 σε 0.

Αυτή την αντίδραση μπορούμε να την περιγράψουμε με μια ημιαντίδραση ιόντων - ηλεκτρονίων:



ή απλά :



στην οποία φαίνεται η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του θείου.

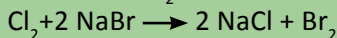
Στους πίνακες που ακολουθούν αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: Κυριότερες οξειδωτικές και αναγωγικές ουσίες

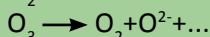
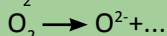
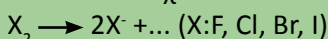
ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Στοιχεία

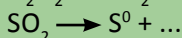
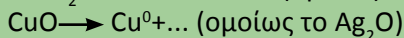
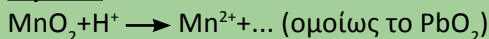
Οξειδωτικά στοιχεία είναι τα αμέταλλα τα οποία έχουν την ακόλουθη σειρά οξειδωτικής ισχύος: F_2 , O_3 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , I_2 , S
Δηλαδή το Cl_2 είναι πιο οξειδωτικό από το Br_2 . Έτσι έχουμε:



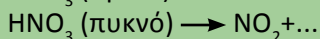
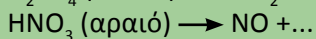
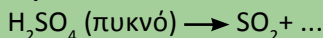
Συνοπτικά ισχύει:



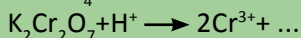
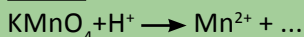
Οξείδια



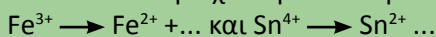
Οξέα



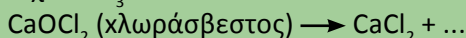
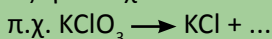
Άλατα



Άλατα που περιέχουν μέταλλο με τον ανώτερο Α.Ο. αυτού π.χ.



οξυγονούχα άλατα αλογόνων $\longrightarrow$ αλογονούχα άλατα



• *Η οξειδωτική ουσία:*

- προκαλεί οξείδωση
- ανάγεται
- προσλαμβάνει ηλεκτρόνια
- κατεβαίνει τη σκάλα οξειδοαναγωγής (ο Α.Ο. μειώνεται)



• *Η αναγωγική ουσία:*

- προκαλεί αναγωγή
- οξειδώνεται
- αποβάλλει ηλεκτρόνια
- ανεβαίνει τη σκάλα οξειδοαναγωγής (ο Α.Ο. αυξάνεται)

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ

Στοιχεία**Μέταλλα**

Η σειρά αναγωγικής ισχύος των μετάλλων σε σχέση με το υδρογόνο είναι:

K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Δηλαδή το K είναι πιο αναγωγικό από το Na.

Έτσι, $K + NaCl \longrightarrow KCl + Na$.

Γενικά ισχύει: $M \longrightarrow M^{x+} + \dots$

Ορισμένα αμέταλλα (π.χ. C, S, P, H₂)

$C \longrightarrow CO_2 + \dots$, $H_2 \longrightarrow H_2O + \dots$

$S \longrightarrow H_2SO_4 + \dots$, $P \longrightarrow H_3PO_4 + \dots$

Οξειδία

$SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + \dots$, $CO \longrightarrow CO_2 + \dots$

$H_2O_2 \longrightarrow O_2 + \dots$

Οξέα

$2HX \longrightarrow X_2 + \dots$ (X=Cl, Br, I)

$H_2S \longrightarrow S^0 + \dots$

$H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + \dots$ (Γενικά, -ώδη οξέα $\longrightarrow$ -ικά οξέα)

Άλατα

$Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + \dots$ (Γενικά, -ώδη άλατα $\longrightarrow$ -ικά άλατα)

$2NaX \longrightarrow X_2 + \dots$ (X=Cl, Br, I)

$Na_2S \longrightarrow S + \dots$

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} \dots$ (ομοίως $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$)

Αμμωνία

$2NH_3 \longrightarrow N_2 + \dots$

Συμπλήρωση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, για διδακτικούς λόγους, μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες.

1. Σύνθεση. Στις αντιδράσεις αυτές δύο ή περισσότερα στοιχεία ενώνονται προς σχηματισμό μιας χημικής ένωσης π.χ. $C + O_2 \longrightarrow CO_2$.

2. Αποσύνθεση και διάσπαση. Στην αποσύνθεση μια ένωση διασπάται στα στοιχεία της π.χ. $2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$. Στις αντιδράσεις διάσπασης παράγονται ενώσεις π.χ. $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$. Ωστόσο, υπάρχουν αντιδράσεις διάσπασης που δεν είναι οξειδοαναγωγής, π.χ. $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

3. Απλή αντικατάσταση. Στις αντιδράσεις αυτές ένα στοιχείο αντικαθίσταται από κάποιο άλλο δραστικότερό του. Η σειρά δραστικότητας των μετάλλων και αμετάλλων προκύπτει με βάση τη σειρά ηλεκτροθετικότητας και ηλεκτραρνητικότητας, αντίστοιχα (σειρά αναγωγικής και οξειδωτικής ισχύος). Η σειρά αυτή αναφέρεται στον πίνακα 1.3 των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών.

Οξειδοαναγωγή

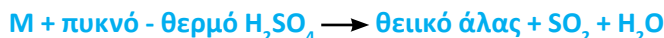
Να παρατηρήσουμε, ότι στις αντικαταστάσεις μετάλλων το μέταλλο εμφανίζεται στα προϊόντα με το μικρότερο αριθμό οξείδωσης (εκτός από το Cu που δίνει Cu^{2+}) π.χ. $\text{Fe} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

4. Πολύπλοκες αντιδράσεις. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι αντιδράσεις εκείνες που δεν μπορούν να υπαχθούν σε μια από τις προηγούμενες κατηγορίες. π.χ. $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

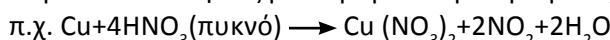
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι:

α. οξείδωση μετάλλων με οξειδωτικά οξέα

Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή:



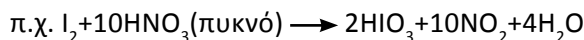
Όπου, M μέταλλο εκτός Pt και Au. Επίσης, το άλας που προκύπτει φέρει το μέταλλο συνήθως με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσής του.



β. οξείδωση αμετάλλων με οξειδωτικά οξέα

Από τις αντιδράσεις αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν όσες δίνονται στον πίνακα:

	C	P	S	I
πυκνό - θερμό H_2SO_4	CO_2	H_3PO_4	SO_2	-
πυκνό HNO_3	CO_2	H_3PO_4	H_2SO_4	HIO_3
αραιό HNO_3	-	H_3PO_4	H_2SO_4	-



Οι αντιδράσεις της κατηγορίας 1, 2, 3, μπορούν εύκολα να ισοσταθμιστούν. Όμως, η ισοστάθμιση (η εύρεση των συντελεστών) των «πολύπλοκων» οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων παρουσιάζει κάποια δυσκολία. Δύο μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ισοστάθμιση μιας πολύπλοκης αντίδρασης οξειδοαναγωγής:

1. Μέθοδος ημιαντιδράσεων. Αυτή στηρίζεται στις ημιαντιδράσεις ιόντων - ηλεκτρονίων της οξειδωτικής και αναγωγικής ουσίας.

2. Μέθοδος μεταβολής του αριθμού οξείδωσης. Αυτή βασίζεται στις μεταβολές του αριθμού οξείδωσης του οξειδωτικού και αναγωγικού.

Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι για την εφαρμογή της μιας ή της άλλης μεθόδου απαιτείται η γνώση των προϊόντων αντίδρασης, τα οποία προκύπτουν με βάση τους πίνακες των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών. Παρακάτω περιγράφεται η μέθοδος της μεταβολής του αριθμού οξείδωσης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις φαίνεται απλούστερη της πρώτης. Ακολουθούν αρκετά παραδείγματα για την εμπέδωση της μεθόδου.

• Το «βασιλικό νερό», που είναι μίγμα HNO_3 και HCl με αναλογία mol 1:3, οξειδώνει όλα τα μέταλλα ακόμα και τα ευγενή Au και Pt. Κατά την αντίδραση αυτή το μέταλλο μετατρέπεται σε χλωριούχο άλας με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, ενώ εκλύεται NO.

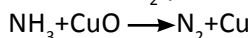
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΛΗΡΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ «ΠΟΛΥΠΛΟΚΟΥ» ΜΟΡΦΗΣ

1. Γράφουμε τα αντιδρώντα (οξειδωτικό - αναγωγικό).
2. Γράφουμε τα προϊόντα αυτών, όπως προκύπτουν από τους πίνακες 1.3 των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών.
3. Ισοσταθμίζουμε τα οξειδωτικά και αναγωγικά με τα προϊόντα αυτών. Παίρνουμε τόσα άτομα από το στοιχείο που οξειδώνεται όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του στοιχείου που ανάγεται και αντίστροφα, τόσα άτομα από το στοιχείο που ανάγεται όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του στοιχείου που οξειδώνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο εξασφαλίζουμε:
συνολική μεταβολή Α.Ο. οξειδωτικού = συνολική μεταβολή Α.Ο. αναγωγικού
4. Αν η αντίδραση γίνεται σε όξινο περιβάλλον γράφουμε στα αντιδρώντα τον κατάλληλο αριθμό μορίων οξέος.
5. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα υδρογόνου στα δύο μέλη της χημικής εξίσωσης, προσθέτοντας στο μέλος που χρειάζεται τον κατάλληλο αριθμό μορίων νερού.

Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

1. Οξείδωση NH_3 από CuO

α. Βρίσκουμε από τους πίνακες οξειδωτικών και αναγωγικών τα προϊόντα, που είναι N_2 για την NH_3 και Cu για το CuO .

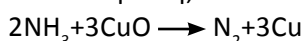


β. Υπολογίζουμε τη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης για το στοιχείο που οξειδώνεται και για το στοιχείο που ανάγεται.

N: από -3 $\longrightarrow$ 0 μεταβολή 3

Cu: από +2 $\longrightarrow$ 0 μεταβολή 2 (απόλυτη τιμή)

γ. Παίρνουμε τόσα άτομα N όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του Cu και τόσα άτομα Cu όση είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του N. Δηλαδή,

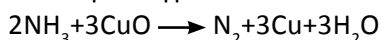


Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται:

συνολική μεταβολή A.O._N = συνολική μεταβολή A.O._Cu

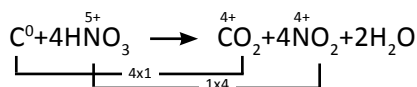
Παρατήρηση: Αν οι μεταβολές των αριθμών οξείδωσης δεν είναι αριθμοί πρώτοι μεταξύ τους, τότε για να βρούμε τους συντελεστές των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών διαιρούμε τις μεταβολές με το μέγιστο κοινό διαιρέτη τους. Με άλλα λόγια, αν οι μεταβολές σχηματίζουν κλάσμα που δέχεται απλοποίηση κάνουμε απλοποίηση και τους απλοποιημένους αριθμούς βάζουμε συντελεστές στη χημική εξίσωση.

δ. Ισοσταθμίζουμε τα άτομα του H προσθέτοντας στο μέλος της αντίδρασης που χρειάζεται τον κατάλληλο αριθμό μορίων H_2O . Αν έχουμε εργαστεί σωστά τα άτομα του O θα πρέπει να είναι ισοσταθμισμένα, όπως φαίνεται στο παράδειγμα:



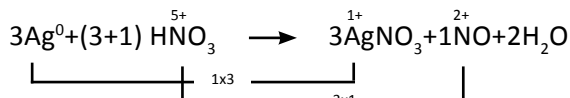
2. Οξείδωση C από πυκνό διάλυμα HNO_3

Ο C οξειδώνεται σε CO_2 και το πυκνό διάλυμα HNO_3 ανάγεται σε NO_2 .



3. Οξείδωση Ag από αραιό διάλυμα HNO_3

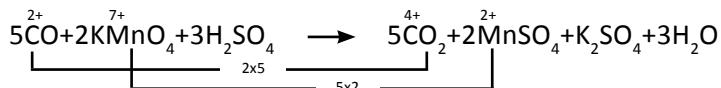
Ο Ag οξειδώνεται σε AgNO_3 και το αραιό διάλυμα HNO_3 ανάγεται σε NO.



Για να σχηματιστούν τα 3 mol AgNO_3 χρειάζονται άλλα 3 mol HNO_3 (τα οποία δρουν ως οξύ). Δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση το HNO_3 έχει διπλό ρόλο, δρα ως οξειδωτικό και ως οξύ.

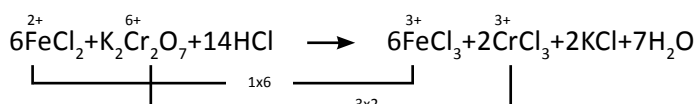
4. Οξείδωση CO από KMnO_4 παρουσία H_2SO_4

Το CO οξειδώνεται σε CO_2 και το Mn^{7+} ανάγεται σε Mn^{2+} δηλαδή σε $\text{Mn}^{2+}\text{SO}_4$, ενώ το K^+ δε συμμετέχει στην οξειδοαναγωγική δράση.



5. Οξείδωση FeCl_2 από $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ παρουσία HCl

Ο FeCl_2 οξειδώνεται σε FeCl_3 και το Cr^{6+} του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ανάγεται σε Cr^{3+} , δηλαδή σε CrCl_3 .

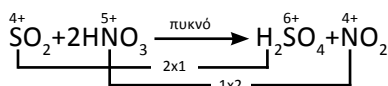


Υπολογίζουμε τη μεταβολή για το 1 άτομο Cr που είναι 3 και για το 1 άτομο Fe που είναι 1. Στη συνέχεια ο τύπος του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ μας αναγκάζει να πάρουμε 2 άτομα Cr και αντίστοιχα 6 άτομα Fe. Για το σχηματισμό των χλωριούχων αλάτων χρειάζονται 26 ιόντα Cl^- . Απ' αυτά 12 Cl^- προέρχονται από το FeCl_2 και 14 από το HCl.

6. Οξείδωση SO_2 από πυκνό διάλυμα HNO_3

Το SO_2 ανάλογα με το περιβάλλον μπορεί να δράσει ως αναγωγικό παρουσία οξειδωτικού και να δώσει H_2SO_4 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^{6+}$) ή ως οξειδωτικό παρουσία αναγωγικού και να δώσει S ($\text{SO}_2^{4+} \rightarrow \text{S}^0$).

Στην προκειμένη περίπτωση η παρουσία του HNO_3 (ισχυρό οξειδωτικό) προκαλεί την αναγωγική δράση του H_2SO_4 .



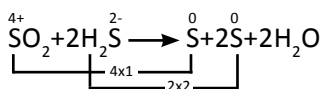
• Στην πραγματικότητα όταν επιδρά διάλυμα HNO_3 σε ένα στοιχείο σχηματίζεται μίγμα οξειδίων του αζώτου. Όσο αραιότερο είναι το διάλυμα τόσο περισσότερο NO εκλύεται και όσο πυκνότερο είναι το διάλυμα τόσο περισσότερο NO_2 ελευθερώνεται.

• Ορισμένα οξειδωτικά όπως, το KMnO_4 (υπερμαγγανικό κάλιο), το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (διχρωμικό κάλιο) και MnO_2 απαιτούν όξινο περιβάλλον για την εκδήλωση του οξειδωτικού τους χαρακτήρα. Συνήθως ως οξύ στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται το H_2SO_4 .

• Οι αντιδράσεις με KMnO_4 μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε ανιχνεύσεις, καθώς το χρώμα του όξινου διαλύματος KMnO_4 είναι ερυθροϊώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο (ιόντα Mn^{2+}). Αντίστοιχα, το όξινο διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ έχει πορτοκαλί χρώμα και μετατρέπεται σε πράσινο (ιόντα Cr^{3+}).

7. Οξείδωση H_2S από SO_2

Το H_2S δρα ως αναγωγικό και το SO_2 ως οξειδωτικό. Δηλαδή έχουμε:

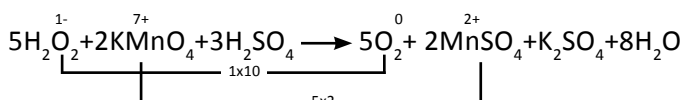


8. Οξείδωση H_2O_2 από KMnO_4 παρουσία H_2SO_4

Το H_2O_2 παρουσία οξειδωτικού δρα ως αναγωγικό, οπότε το οξυγόνο του οξειδώνεται $\text{H}_2\text{O}_2^{1-} \longrightarrow \text{O}_2^0 + \dots$

Αντίθετα, παρουσία αναγωγικού το H_2O_2 δρα ως οξειδωτικό και το οξυγόνο του ανάγεται $\text{H}_2\text{O}_2^{1-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}^{2-} + \dots$

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το KMnO_4 ως οξειδωτικό προκαλεί την αναγωγική δράση του H_2O_2 . Δηλαδή,



Γενική παρατήρηση

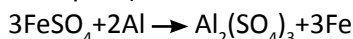
Να παρατηρήσουμε ότι με τη βοήθεια των κανονικών δυναμικών οξείδωσης - αναγωγής (E°) μπορεί κανείς να αναγνωρίσει σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση ποιο σώμα είναι οξειδωτικό και ποιο αναγωγικό. Έτσι, μπορεί να δοθεί τέλος στην ανάγκη απομνημόνευσης των οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών, που δίνονται στους πίνακες 1.3 και που επί του παρόντος αποτελούν τη βάση για τη συμπλήρωση των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Παράδειγμα 1.2

Διαθέτουμε δύο μεταλλικά δοχεία το ένα είναι από χαλκό και το άλλο από αλουμίνιο (αργίλιο). Σε ποιο από τα δύο δοχεία θα αποθηκεύατε διάλυμα FeSO_4 και σε ποιο διάλυμα $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η αποθήκευση διαλύματος FeSO_4 στο αλουμινένιο δοχείο προκαλεί την αντίδραση:



Αυτό συμβαίνει επειδή το Al είναι πιο δραστικό από το Fe (θυμηθείτε τη σειρά ηλεκτροθετικότητας).

Αντίθετα, αν αποθηκεύσουμε το FeSO_4 στο χάλκινο δοχείο καμιά χημική αντίδραση δε λαμβάνει χώρα, καθώς ο Cu είναι λιγότερο δραστικός από το Fe . Επίσης το διάλυμα του $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ μπορεί να αποθηκευθεί σε οποιοδήποτε δοχείο άφοβα, αφού τόσο το Al όσο και ο Cu είναι λιγότερο δραστικά από το Mg .

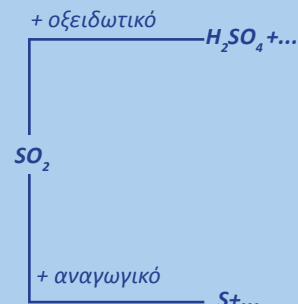
Συνεπώς, το διάλυμα του FeSO_4 προτείνεται να αποθηκευτεί στο χάλκινο δοχείο και το διάλυμα του $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ στο αλουμινένιο δοχείο.

Εφαρμογή

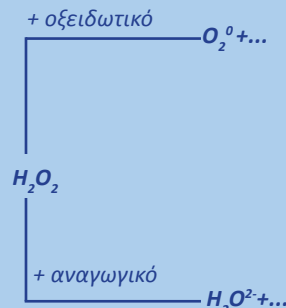
Σε ποιο δοχείο θα επιλέγατε να αποθηκεύσετε διάλυμα ZnCl_2 σε σιδερένιο ή αλουμινίου;

Οξειδοαναγωγή

• Οξειδωτική - αναγωγική δράση SO_2



• Οξειδωτική - αναγωγική δράση H_2O_2



Παράδειγμα 1.3

Πόσα λίτρα Cl_2 σε STP συνθήκες εκλύονται κατά την αναγωγή 17,4 g MnO_2 με περίσσεια διαλύματος HCl ;

ΛΥΣΗ

Με βάση τη χημική εξίσωση έχουμε:



1 mol 1 mol ή

$$\frac{87 \text{ g}}{17,4 \text{ g}} \qquad \frac{22,4 \text{ L}}{x;}$$

Συνεπώς, $x = 4,48 \text{ L Cl}_2$ σε STP.

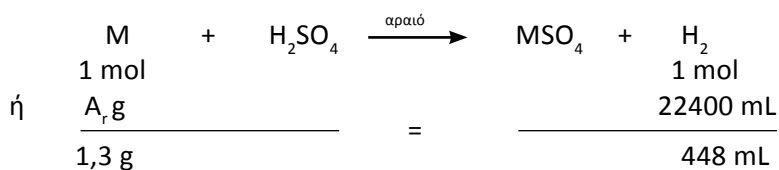
Εφαρμογή

Πόσα λίτρα SO_2 σε STP συνθήκες ελευθερώνονται κατά την αντίδραση 6,35 g Cu με περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4 ;

2,24 L

Παράδειγμα 1.4

1,3 g μετάλλου (M) που είναι δραστικότερο από το H_2 και εμφανίζεται στις ενώσεις του με αριθμό οξείδωσης +2, διαλύεται σε περίσσεια αραιού διαλύματος H_2SO_4 , οπότε ελευθερώνονται 448 mL H_2 σε STP. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα, A_r , του M;

ΛΥΣΗ

ή $A_r = 65$.

Εφαρμογή

5,6 g σιδήρου προστίθενται σε περίσσεια διαλύματος HCl , οπότε ελευθερώνονται 2,24 L H_2 σε STP. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα του σιδήρου; Να σημειωθεί ότι στις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης το μέταλλο παίρνει συνήθως το μικρότερο αριθμό οξείδωσης.

(1.3) Ηλεκτροχημεία Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος Ηλεκτρόλυση - Μηχανισμός - Εφαρμογές

Ηλεκτροχημεία

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα. Όταν το αναγωγικό και το οξειδωτικό είναι σε άμεση επαφή (π.χ. σ' ένα διάλυμα) τότε έχουμε μια κλασική οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση. Αν όμως τα δύο αυτά σώματα δε βρίσκονται σε άμεση επαφή αλλά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το αναγωγικό στο οξειδωτικό σώμα μέσω μιας τρίτης ουσίας, όπως είναι ένας μεταλλικός αγωγός, τότε μιλάμε για μια **ηλεκτροχημική αντίδραση**. Ο δε κλάδος της χημείας που μελετά τις αντιδράσεις αυτές ονομάζεται **ηλεκτροχημεία**. Η ηλεκτροχημεία είναι ένας πολύ δυναμικός κλάδος της χημείας με πολλές εφαρμογές, που περιλαμβάνει δύο ενότητες:

1. Ηλεκτρόλυση

Κατά την ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, που δε θα μπορούσε από μόνη της να πραγματοποιηθεί. Κατ' αυτό τον τρόπο μετατρέπεται η ηλεκτρική ενέργεια σε χημική, η δε αντίστοιχη διάταξη ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό στοιχείο**. Η ηλεκτρόλυση βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως για την παραγωγή πολλών ουσιών π.χ. Na, Ca, Al, Cl₂, NaOH, στην **επιμετάλλωση**, δηλαδή την κάλυψη της επιφάνειας «αγενέστερων» μετάλλων (π.χ. Fe, Zn) από «ευγενέστερα» (π.χ. Au, Ag) κλπ.

2. Γαλβανικά στοιχεία (μπαταρίες)

Τα γαλβανικά στοιχεία είναι διατάξεις στις οποίες μετατρέπεται η χημική ενέργεια, που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής, σε ηλεκτρική. Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω χημικών αντιδράσεων (μπαταρίες), εξελίσσεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Ήδη, πέρα από τις γνωστές εφαρμογές, κατασκευάζονται μπαταρίες που κινούν αυτοκίνητα (ηλεκτρικό αυτοκίνητο), ώστε να μειωθεί η μόλυνση από την καύση της βενζίνης και ο θόρυβος από τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος

Οι αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος είναι δύο ειδών:

- 1. Οι μεταλλικοί αγωγοί** είναι μέταλλα ή κράματα που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στα ελεύθερα ηλεκτρόνια.
- 2. Οι ηλεκτρολυτικοί αγωγοί** είναι τήγματα ιοντικών ενώσεων (π.χ. αλάτων και υδροξειδίων μετάλλων) ή υδατικά διαλύματα που περιέχουν ιόντα (π.χ. οξέων, βάσεων και αλάτων). Η ηλεκτρολυτική αγωγή οφείλεται στη κίνηση ιόντων και ολοκληρώνεται, όπως θα δούμε μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

• Διαφορές μεταλλικών και ηλεκτρολυτικών αγωγών:

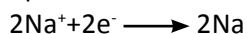
- α. η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω του ηλεκτρολύτη προκαλεί διάσπαση (ηλεκτρόλυση), ενώ μέσω του μεταλλικού αγωγού προκαλεί μόνο θερμικές μεταβολές.
- β. με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, ενώ του μεταλλικού αγωγού μειώνεται.

Ηλεκτρόλυση

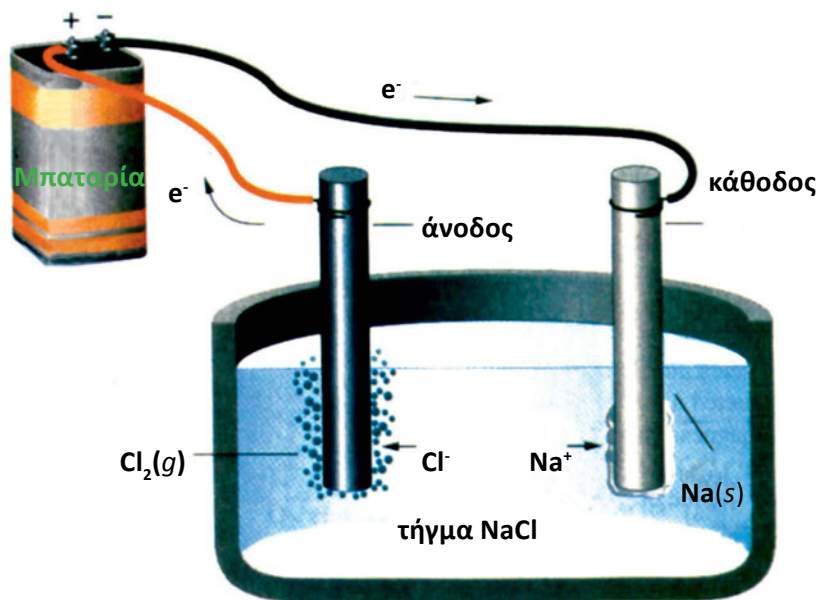
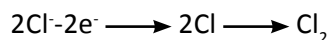
Ηλεκτρόλυση είναι η ηλεκτροχημική διεργασία κατά την οποία πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές χημικές αντιδράσεις με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

Ένα απλό πείραμα, που θα μας βοηθήσει να καταλάβουμε τι είναι ηλεκτρόλυση, περιγράφεται στο σχήμα 1.1. Μια ποσότητα NaCl θερμαίνεται και διατηρείται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του NaCl, ώστε να μείνει σε υγρή κατάσταση. Δύο **αδρανή ηλεκτρόδια** εισάγονται στο τήγμα και μια πηγή συνεχούς ρεύματος συνδέεται με τα ηλεκτρόδια. Με την εφαρμογή κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στην κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων οδεύουν λόγω έλξης τα κατιόντα Na^+ . Φθάνοντας εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (**αναγωγή**) και μεταπίπτουν σε ουδέτερα άτομα:



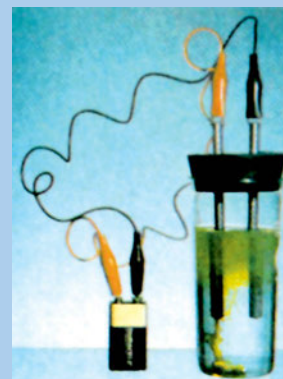
Στην άνοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει έλλειψη ηλεκτρονίων οδεύουν τα ανιόντα Cl^- . Εκεί, αποβάλλουν ηλεκτρόνια (**οξείδωση**) οπότε μεταπίπτουν σε ουδέτερα ασταθή άτομα και στη συνέχεια συνδέονται ανά δύο σχηματίζοντας μόρια χλωρίου:



ΣΧΗΜΑ 1.1 Διαγραμματική απεικόνιση ηλεκτρόλυσης τήγματος NaCl. Στην κάθοδο γίνεται αναγωγή και σχηματίζεται νάτριο. Στην άνοδο γίνεται οξείδωση και ελευθερώνεται χλώριο.

• Ηλεκτρόλυση: προέρχεται από τις Ελληνικές λέξεις, λύω (ελευθερώνω) και ηλεκτρισμός.

• Το αδρανές ηλεκτρόδιο δρα απλά ως φορέας ρεύματος, χωρίς να συμμετέχει σε κάποια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Συνήθως ως αδρανή ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ο λευκόχρυσος και ο γραφίτης.



Πειραματική διάταξη ενός ηλεκτρολυτικού στοιχείου.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι μέσω του ηλεκτρολύτη δε ρέουν ηλεκτρόνια. Αυτά παράγονται από την πηγή του συνεχούς ρεύματος, φτάνουν από τον εξωτερικό αγωγό στην κάθοδο και εκεί καταναλώνονται σε μια αναγωγική αντίδραση. Άλλα ηλεκτρόνια γεννιούνται στην άνοδο από μια οξειδωτική δράση και απομακρύνονται μέσω αυτής προς την πηγή. Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε ότι

• *ηλεκτρόλυση είναι το σύνολο των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα όταν σε ένα τήγμα ή διάλυμα ηλεκτρολύτη (ηλεκτρολυτικό αγωγό) εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού.*

Η συσκευή που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση ονομάζεται **ηλεκτρολυτικό στοιχείο ή βολτάμετρο** (δοχείο, ηλεκτρόδια, πηγή ρεύματος).

Μηχανισμός ηλεκτρόλυσης

Τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης τήγματος ιοντικής ένωσης είναι προφανή π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος βρωμιούχου μαγνησίου έχουμε:

κάθοδος (-): $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$ (αναγωγή)

άνοδος (+): $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Br}_2$ (οξείδωση)

Στην περίπτωση όμως ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος ηλεκτρολύτη τα πράγματα περιπλέκονται. Δηλαδή, οι αντιδράσεις που γίνονται στην κάθοδο ή στην άνοδο δεν είναι πλέον προφανείς, καθώς στο διάλυμα εκτός από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη υπάρχουν και μόρια νερού και τα προϊόντα ιοντισμού αυτού H_3O^+ και OH^- . Οι ουσίες αυτές μπορούν να πάρουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους. Και δε φτάνει μόνο αυτό. Είναι δυνατόν το ένα ή και τα δύο ηλεκτρόδια να προκαλέσουν δευτερεύουσες αντιδράσεις, είτε με τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης, είτε με το διάλυμα. Για να αποφευχθούν οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων χρησιμοποιούμε συχνά αδρανή ηλεκτρόδια π.χ. από λευκόχρυσο (Pt).

Η πρόβλεψη των αντιδράσεων που γίνονται στα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να γίνει με βάση τις τιμές των κανονικών δυναμικών ηλεκτροδίου, E° , των διάφορων ουσιών στο διάλυμα. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αποτελεί μέτρο της ευκολίας οξείδωσης ή αναγωγής μιας ουσίας και συνεπώς συσχετίζεται με την ευκολία εκφόρτισης των ιόντων στο διάλυμα. Την έννοια όμως του κανονικού δυναμικού θα θίξουμε σε επόμενο κεφάλαιο, γι' αυτό επί του παρόντος θα αρκεστούμε στην καταγραφή μιας σειράς εκφόρτισης κατιόντων και ανιόντων, με βάση την οποία θα μπορούμε να προβλέπουμε τα προϊόντα ηλεκτρόλυσης. Να σημειωθεί ότι η σειρά αυτή ισχύει με την προϋπόθεση ότι τα ιόντα έχουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις στον ηλεκτρολυτικό αγωγό και ότι τα ηλεκτρόδια είναι αδρανή.

1. Στην κάθοδο η **σειρά εκφορτίσεως για τα συνήθη κατιόντα** είναι: Au^{3+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , H^+ (οξύ), Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{H}_2\text{O}]$, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+

Για παράδειγμα κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος AgNO_3 , στην κάθοδο εκφορτίζεται εκλεκτικά το Ag^+ έναντι του ιόντος H^+ . Δηλαδή

• *Ιοντισμός νερού:*
 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 ή $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

• *Δυναμικό ηλεκτροδίου*
 ιόντος μπορεί να οριστεί ως η ελάχιστη διαφορά δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί στο ηλεκτρολυτικό στοιχείο, ώστε να εκφορτιστεί το ιόν.

Οξειδοαναγωγή

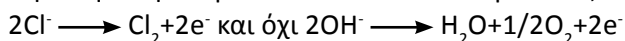
έχουμε: $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag}$ και όχι $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$.

Ομοίως, αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα NaCl , στην κάθοδο σχηματίζεται H_2 και όχι Na .

2. Στην άνοδο η **σειρά εκφορτίσεως για τα συνήθη ανιόντα** είναι:

S^{2-} , OH^- (βάση), I^- , $[\text{H}_2\text{O}]$, Br^- , Cl^- , οξυγονούχα ιόντα, F^-

Δηλαδή αν ηλεκτρολυθεί υδατικό διάλυμα NaCl , στην άνοδο έχουμε:



Αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα Na_2SO_4 στην άνοδο έχουμε έκλυση O_2 , που οφείλεται στην αντίδραση: $2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$.

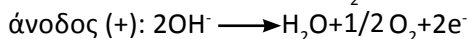
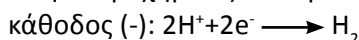
Για την εμπέδωση των παραπάνω δίνεται σειρά παραδειγμάτων.

Παραδείγματα ηλεκτρολύσεων - Εφαρμογές

α. Ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 (με ηλεκτρόδια Pt)

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού αγωγού είναι: H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , H_2O .

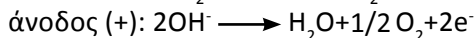
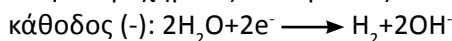
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



β. Ηλεκτρόλυση διαλύματος KOH (με ηλεκτρόδια Pt)

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού αγωγού είναι: K^+ , OH^- , H^+ , H_2O .

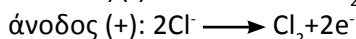
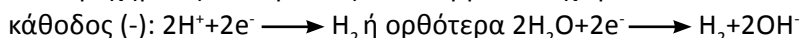
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που διεξάγονται είναι:



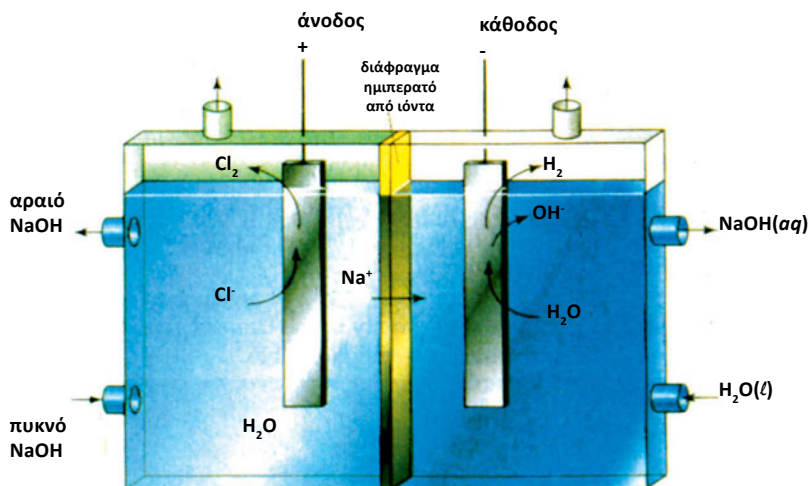
γ. Ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl (με ηλεκτρόδια C)

Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , H_2O .

Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



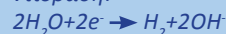
Η μέθοδος αυτή αξιοποιείται για τη βιομηχανική παρασκευή του NaOH και Cl_2 (βλέπε σχήμα 1.2).



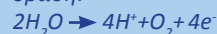
ΣΧΗΜΑ 1.2. Διαγραμματική απεικόνιση της ηλεκτρόλυσης υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου για την παραγωγή καυστικού νατρίου και χλωρίου.

- Να παρατηρήσουμε ότι η σειρά εκφόρτισης των κατιόντων και ανιόντων είναι η αντίστροφη της σειράς δραστηκότητας των μετάλλων και αμετάλλων, αντίστοιχα.

- Ο σχηματισμός H_2 κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl οφείλεται στην αντίδραση:



- Ο σχηματισμός O_2 κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος AgNO_3 οφείλεται στην αντίδραση:



- Οι κυριότερες εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης είναι:

1. παρασκευές
 - α. μετάλλων π.χ. Na
 - β. αμετάλλων π.χ. Cl_2
 - γ. ενώσεων π.χ. NaOH
2. καθαρισμός μετάλλων
3. επιμετάλλωση.

δ. Ηλεκτρόλυση διαλύματος CuSO_4 (με ηλεκτρόδια Pt)

Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- , H_2O .

Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:

κάθοδος (-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

άνοδος (+): $2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

ε. Ηλεκτρόλυση διαλύματος CuSO_4 (με ηλεκτρόδια Cu)

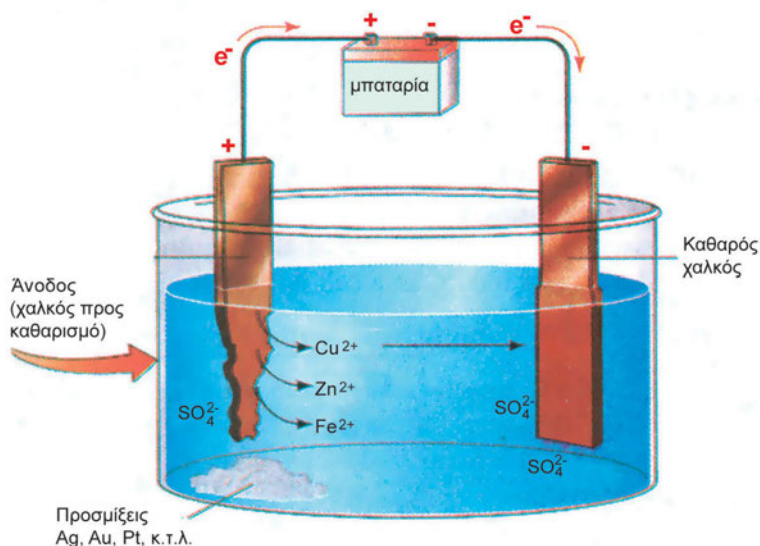
Σύσταση ηλεκτρολυτικού αγωγού: Cu^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- , H_2O και Cu.

Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:

κάθοδος (-): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

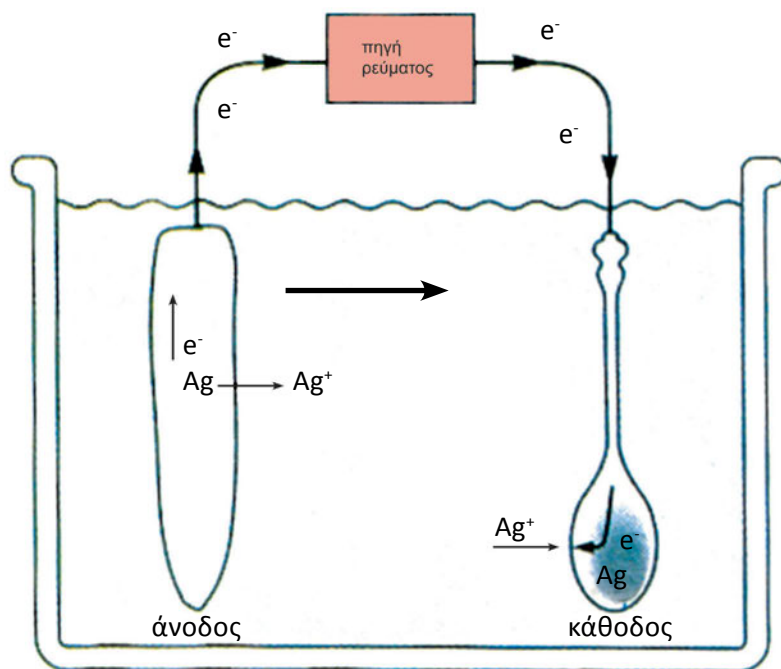
άνοδος (+): $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Κατ' αυτό τον τρόπο γίνεται μεταφορά μετάλλου από την κάθοδο στην άνοδο. Η τελευταία ηλεκτρόλυση χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό μετάλλων, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στο σχήμα 1.3.



ΣΧΗΜΑ 1.3 Καθαρισμός Cu με ηλεκτρόλυση. Τα δραστικά μέταλλα (προσμίξεις) όπως π.χ. Zn παραμένουν στο διάλυμα, ενώ τα λιγότερο ηλεκτροθετικά μέταλλα π.χ. Au καταβυθίζονται.

Μια άλλη σημαντική εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης είναι η **επιμετάλλωση**. Στη βιομηχανία μεταλλικών αντικείμενων (μαχαιροπήρουνα, διακοσμητικά, αυτοκίνητα κλπ.) ένα αντικείμενο φτιαγμένο από ένα μέταλλο ή κράμα συχνά επικαλύπτεται από ένα στρώμα άλλου «ευγενέστερου» μετάλλου, είτε για προστασία, είτε για διακόσμηση. Μια από τις συνηθέστερες μεθόδους επιμετάλλωσης είναι η ηλεκτρόλυση. Το αντικείμενο που πρόκειται να επιμεταλλωθεί γίνεται κάθοδος και μια ποσότητα από το μέταλλο γίνεται άνοδος, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε διάλυμα άλατος του ευγενούς μετάλλου και συνδέονται με την πηγή συνεχούς ρεύματος.



ΣΧΗΜΑ 1.4. Επαργύρωση κουταλιού με ηλεκτρόλυση.

(1.4) Νόμος ηλεκτρόλυσης

Νόμοι Faraday - Υπολογισμοί

Η πειραματική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης οδήγησε τον Faraday (1833) στον προσδιορισμό σχέσεων μεταξύ των μαζών που ελευθερώνονται (προϊόντα ηλεκτρόλυσης) και της ποσότητας ηλεκτρισμού που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό. Οι ποσοτικές αυτές σχέσεις περιγράφονται από τους ακόλουθους δύο νόμους:

Πρώτος νόμος. Η μάζα της ουσίας που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη της ποσότητας του ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) που διέρχεται από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό.

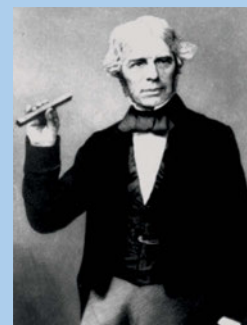
Δεύτερος νόμος. Οι μάζες των διαφορετικών ιόντων που αποτίθενται στα ηλεκτρόδια κατά τη δίοδο της ίδιας ποσότητας ηλεκτρισμού (ηλεκτρικού φορτίου) είναι χημικά ισοδύναμες, είναι δηλαδή ανάλογες προς τα γραμμοϊσοδύναμα (g-eq) αυτών.

Ένα γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) ιόντος ισούται με το πηλίκο του mol αυτού δια του αριθμού των στοιχειωδών φορτίων αυτού. Δηλαδή, για ένα ιόν της μορφής M^{n+} έχουμε: $1 \text{ g-eq} = 1 \text{ mol}/n$

Σήμερα για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των ουσιών που ελευθερώνονται στην κάθοδο και στην άνοδο δε χρειάζεται να χρησιμοποιούμε τους νόμους του Faraday. Εξ' άλλου τα τελευταία χρόνια οι εκφράσεις γραμμοϊσοδύναμο (g-eq) τείνουν να εξαλειφθούν από τη διεθνή βιβλιογραφία.

Ο υπολογισμός των ηλεκτρολυόμενων μαζών μπορεί εύκολα να γίνει με βάση τη στοιχειομετρία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρόλυση.

Για τους υπολογισμούς αυτούς θα πρέπει επίσης να γνωρίζουμε ότι,



Ο Michael Faraday

(1791-1867) ήταν ένα από τα δέκα παιδιά ενός Αγγλου σιδηρουργού, εγκατέλειψε το σχολείο σε ηλικία 12 ετών για να εργασθεί σ' ένα βιβλιοπωλείο.

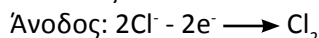
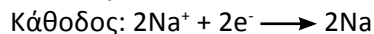
Ο εργοδότης του (εντελώς παράδοξα για εκείνη την εποχή) του επέτρεψε την μελέτη τις ελεύθερες ώρες του. Όταν έγινε 21 ετών επισκέφτηκε τον Davy καθηγητή στο Βασιλικό Ινστιτούτο. Ο Davy εξεπλάγη από τις γνώσεις και τον ενθουσιασμό και του προσέφερε θέση βοηθού στο Ινστιτούτο.

Ο Faraday μεταξύ άλλων μελέτησε την υγροποίηση των αερίων και ανακάλυψε το βενζόλιο. Κυρίως όμως έγινε γνωστός από τις εργασίες του στον ηλεκτρισμό. Εκτός των άλλων είναι ο πρώτος που ανακάλυψε τον ηλεκτρικό κινητήρα. Για πολλά χρόνια αρρώστησε από τα υλικά που χρησιμοποιούσε στα πειράματά του, κατά πάσα πιθανότητα από τον υδράργυρο. Ευτυχώς όμως, η υγεία του αποκαταστάθηκε και συνέχισε απρόσκοπτα το επιστημονικό του έργο. Όσο ήταν στη ζωή δεν έτυχε της αναγνώρισης που θα έπρεπε. Ωστόσο, ο ίδιος ένιωθε βαθιά ικανοποίηση για τα επιτεύγματά του.

- N_A ($6,02 \cdot 10^{23}$) ηλεκτρόνια έχουν φορτίο 96 500 C. Η ποσότητα αυτή του φορτίου ονομάζεται σταθερά Faraday και συμβολίζεται, F.

$$F = N_A e = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,062 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96 \text{ 500 C mol}^{-1}$$

Για παράδειγμα κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις:



Απ' αυτές προκύπτει ότι:

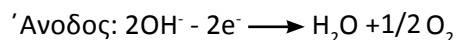
Κατά τη δίοδο 2 mol e^- ελευθερώνονται 2 mol N_A και 1 mol Cl_2 .

ή 2 · 96 500 C ελευθερώνουν 2 mol N_A και 1 mol Cl_2 .

Παράδειγμα 1.5

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 εκλύονται στην άνοδο 32 g O_2 . Ποιο είναι το φορτίο που πέρασε μέσα από το διάλυμα;

ΛΥΣΗ



$$\text{ή} \quad \frac{2 \cdot 96 \text{ 500 C}}{x} = \frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g}}$$

$$x = 4 \cdot 96 \text{ 500 C}$$

Εφαρμογή

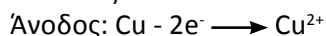
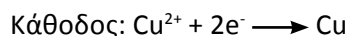
Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaOH εκλύονται στην άνοδο 8 g O_2 . Ποιο είναι το φορτίο που πέρασε από το διάλυμα;

(1 F)

Παράδειγμα 1.6

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος CuSO_4 χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια Cu που ζυγίζουν 20 g το καθένα, ενώ από τον ηλεκτρολύτη πέρασε φορτίο 9 650 C. Ποια είναι η μάζα των ηλεκτροδίων μετά την ηλεκτρόλυση;

ΛΥΣΗ



Με φορτίο 2 $N_A \text{ e}^-$ αποτίθεται 1 mol Cu και διαλύεται 1 mol Cu^{2+}

$$\text{ή} \quad \frac{2 \cdot 96 \text{ 500 C}}{9650 \text{ C}} = \frac{64 \text{ g}}{x} = \frac{64 \text{ g}}{y}$$

$$x = 3,2 \text{ g και } y = 3,2 \text{ g}$$

Άρα μετά την ηλεκτρόλυση έχουμε:

$$m_{\text{καθόδου}} = (20 + 3,2) \text{ g} = 23,2 \text{ g}$$

$$m_{\text{ανόδου}} = (20 - 3,2) \text{ g} = 16,8 \text{ g}$$

Εφαρμογή

Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος CuSO_4 χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια Cu, που ζυγίζουν 30 g το καθένα, ενώ από τον ηλεκτρολυτικό αγωγό πέρασε φορτίο 19 300 C. Ποια είναι η διαφορά μάζας ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια μετά την ηλεκτρόλυση;

Οξειδοαναγωγή

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ
ΤΗ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΤΑ
ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ

ΕΝΤΑΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ
(A) ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΣ (s)



ΦΟΡΤΙΟ (C)
 $q = it$



MOL e^-

$1F = 96 \text{ 500 C}$ και
αντιστοιχεί σε $N_A \text{ e}^-$



MOL ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ -
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ
Με βάση τη
στοιχειομετρία των
χημικών εξισώσεων



ΜΑΖΑ Ή ΟΓΚΟΣ
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ -
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ
1 mol αντιστοιχεί
σε μάζα A, g και σε
όγκο 22,4 L (STP)

(12,8 g)

Γνωρίζεις ότι...

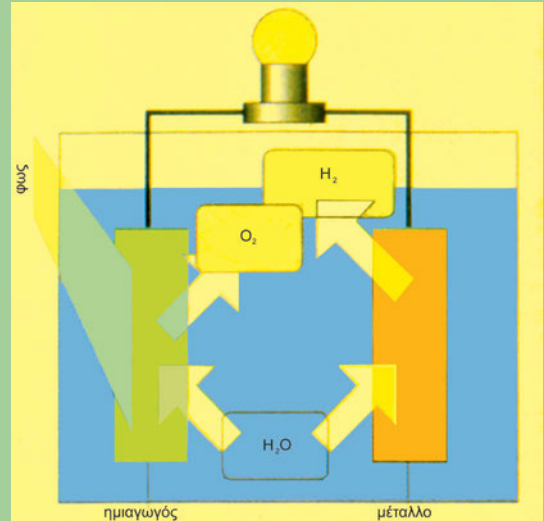
Τεχνητή φωτοσύνθεση

Το πρόβλημα των καυσίμων εξακολουθεί και είναι οξύ. Το πετρέλαιο, το κάρβουνο και το φυσικό αέριο αρχίζουν να λιγοστεύουν και είναι ήδη ακριβά. Επιπλέον επιβαρύνουν δυσανάλογα το περιβάλλον. Το ιδανικό θα είναι ένα καύσιμο που «ποτέ δε θα τελειώνει» και κατά τη χρήση του δε θα μολύνει την ατμόσφαιρα. Ένα τέτοιο καύσιμο είναι το **υδρογόνο**. Από πρώτη όψη αυτό μπορεί να παράγεται με **ηλεκτρόλυση νερού**. Όμως, η απαιτούμενη για την ηλεκτρόλυση ενέργεια είναι μεγαλύτερη από εκείνη που θα παίρνουμε από την καύση του H_2 .

Η φύση όμως μας έχει προμηθεύσει το «εργοστάσιο» για την παραγωγή του H_2 . Το χημικό αυτό εργοστάσιο υπάρχει ακόμα και σε κάθε αυλή των σπιτιών. Και αυτό δεν είναι άλλο από τα πράσινα φύλλα των φυτών και η διαδικασία είναι η πιο ζωογόνα οξειδοαναγωγική αντίδραση, η **φωτοσύνθεση**. Με αυτήν παράγονται **γλυκόζη**, **κυτταρίνη** και **άμυλο**, αποθηκεύοντας την ηλιακή ενέργεια σαν μελλοντικό καύσιμο, το ξύλο.

Αυτή τη λογική προσπαθούν οι επιστήμονες να την υλοποιήσουν και να παράγουν H_2 από ηλεκτρόλυση νερού με μόνη πηγή ενέργειας το ηλιακό φως. Αυτό το προσπαθούν με τα λεγόμενα **φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία** τα οποία είναι ηλεκτρολυτικά στοιχεία τα οποία πραγματοποιούν την αντίδραση $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{8} O_2$ χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως. Προσέξτε, αυτά διαφέρουν από τα **φωτοβολταϊκά στοιχεία** τα οποία μετατρέπουν το ηλιακό φως απευθείας σε ροή ηλεκτρονίων (ρεύμα). Αυτά όπως είπαμε παράγουν H_2 το οποίο θα χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο.

Οι συσκευές αυτές σαν **άνοδο** χρησιμοποιούν **ημιαγωγούς** και σαν **κάθοδο** αδρανή μέταλλα, όπως π.χ. λευκόχρυσο. Η απόδοση των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων φτάνει το 10%, ενώ εκείνη της φωτοσύνθεσης μόλις το 3%. Η απόδοση αυτή μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση ορισμένων **χρωστικών** οι οποίες απορροφούν έντονα την ηλιακή ακτινοβολία. Για ακόμα μια φορά η επιστήμη αντιγράφει τη φύση, διότι μην ξεχνάτε ότι στα πράσινα φύλλα υπάρχει η **χλωροφύλλη** η οποία απορροφά το κόκκινο και το μπλε από τα μήκη κύματος του ηλιακού φωτός.



φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο

Ανακεφαλαίωση

1. Αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.) ενός ιόντος σε μια ιοντική ένωση είναι το φορτίο του ιόντος. Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια ομοιοπολική ένωση ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα ζεύγη ηλεκτρονίων δοθούν σ' εκείνο το άτομο που τα έλκει περισσότερο.
2. Σήμερα πλέον οξείδωση ονομάζεται η αύξηση του Α.Ο. και αναγωγή η ελάττωση του Α.Ο.
3. Οι αντιδράσεις διακρίνονται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγικές και μη οξειδοαναγωγικές ή μεταθετικές.
4. Οξειδωτικά σώματα ονομάζονται τα σώματα (στοιχεία ή ενώσεις) που προκαλούν οξείδωση, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να αναχθούν. Αναγωγικά σώματα ονομάζονται τα σώματα (στοιχεία ή ενώσεις) που προκαλούν αναγωγή, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν.
5. Η ισοστάθμιση (εύρεση συντελεστών) των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στηρίζεται στην παρατήρηση ότι η συνολική αύξηση του Α.Ο. του αναγωγικού πρέπει να είναι κατ' απόλυτη τιμή ίση με τη συνολική ελάττωση του αριθμού οξείδωσης του οξειδωτικού.
6. Ηλεκτρόλυση ονομάζεται το σύνολο των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής που λαμβάνουν χώρα, όταν σε ένα τήγμα ή διάλυμα ηλεκτρολύτη εφαρμόσουμε κατάλληλη διαφορά δυναμικού.
7. Η σειρά εκφόρτισης στην κάθοδο για τα συνήθη κατιόντα όταν βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις και με αδρανή ηλεκτρόδια είναι:
 Au^{3+} , Pt^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , H^+ (οξύ), Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{H}_2\text{O}]$, Fe^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ .
 Η σειρά εκφόρτισης στην άνοδο για τα συνήθη ανιόντα, όταν βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις και με αδρανή ηλεκτρόδια, είναι:
 S^{2-} , OH^- (βάση), I^- , $[\text{H}_2\text{O}]$, Br^- , Cl^- , οξυγονούχα ιόντα, F^- .
8. Κατά την ηλεκτρόλυση άνοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση και κάθοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο, στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.
9. Ο υπολογισμός των ποσοτήτων που ελευθερώνονται στα δύο ηλεκτρόδια μπορεί να γίνει εύκολα με τη στοιχειομετρία. Για τους υπολογισμούς θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι: 1 mol e^- (N_A ηλεκτρόνια) έχουν φορτίο 1 Faraday (96 500 C).

Λέξεις - κλειδιά

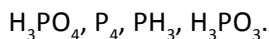
Αριθμός Οξείδωσης	Ηλεκτρόλυση
Οξείδωση	Ηλεκτρολυτικά στοιχεία
Αναγωγή	Μεταλλικοί αγωγοί
Οξειδοαναγωγική αντίδραση	Ηλεκτρολυτικοί αγωγοί
Μεταθετική αντίδραση	Άνοδος
Οξειδωτικό σώμα	Κάθοδος
Αναγωγικό σώμα	Σειρά εκφόρτισης

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα**Ερωτήσεις επανάληψης**

1. Τι είναι αριθμός οξείδωσης ατόμου ή ιόντος;
2. Ποιοι πρακτικοί κανόνες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του Α.Ο.;
3. Πώς ορίζεται σήμερα η οξείδωση και η αναγωγή;
4. Πώς διακρίνεται μια οξειδοαναγωγική από μια μεταθετική αντίδραση;
5. Τι ονομάζεται οξειδωτική ουσία και τι αναγωγική;
6. Τι ονομάζεται ηλεκτρόλυση;
7. Ποιες είναι οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ των ηλεκτρολυτικών και μεταλλικών αγωγών;
8. Τι ονομάζεται κάθοδος κατά την ηλεκτρόλυση και τι φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε αυτή;
9. Τι ονομάζεται άνοδος κατά την ηλεκτρόλυση και τι φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε αυτή;
10. Ποια είναι η σειρά εκφόρτισης των κυριότερων κατιόντων όταν αυτά βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις;
11. Ποια είναι η σειρά εκφόρτισης των κυριότερων ανιόντων όταν αυτά βρίσκονται σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις;
12. Ποιο είναι το φορτίο 1 mol ηλεκτρονίων;

Ασκήσεις - Προβλήματα**α. Ορισμοί - Αριθμός οξείδωσης - οξείδωση - αναγωγή**

13. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του P στις ουσίες:



14. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του Mn στις ουσίες:
 MnO_2 , K_2MnO_4 (μαγγανικό κάλιο), KMnO_4 (υπερμαγγανικό κάλιο).
15. Να βρείτε τον αριθμό οξείδωσης του Cl στις ουσίες:
 HCl , HClO , KClO_3 , Cl_2 , KClO_4 , $\text{ClO}-\text{Ca}-\text{Cl}$ (χλώριο υποχλωριώδες ασβέστιο ή χλωράσβεστος).
16. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
 α. Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια ομοιοπολική ένωση, ονομάζεται το που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν σ' εκείνο το άτομο που.....
 β. Οξείδωση είναι η του Α.Ο. ενός ατόμου ή ιόντος.
 γ. Οξειδωτικά σώματα ονομάζονται τα σώματα που προκαλούν, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να
 δ. Αναγωγικά σώματα ονομάζονται τα σώματα που προκαλούν, γιατί περιέχουν άτομα που μπορούν να
17. Σε κάθε ουσία της πρώτης στήλης να αντιστοιχίσετε τον Α.Ο. του αζώτου σ' αυτή την ουσία που είναι γραμμένη στη δεύτερη στήλη.

1 ^η στήλη	2 ^η στήλη
HNO_3	-2
NO_2	0
HNO_2	-3
NO	+5
N_2O	+4
N_2	+1
NH_2OH	-1
NH_2NH_2	+2
NH_3	+3

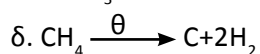
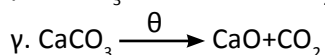
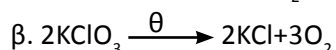
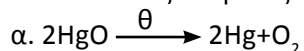
18. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ κάθε σωστή από τις επόμενες προτάσεις και με ένα Λ κάθε λανθασμένη πρόταση.
 α. Κάθε αποβολή ηλεκτρονίων είναι οξείδωση.
 β. Σε κάθε οξείδωση παρατηρείται πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων.
 γ. Κάθε πρόσληψη ηλεκτρονίων είναι αναγωγή.
 δ. Σε κάθε αναγωγή παρατηρείται πραγματική πρόσληψη ηλεκτρονίων.
 ε. Οξειδωτικό σώμα είναι αυτό που οξειδώνεται.
 στ. Αναγωγικό σώμα είναι αυτό που ανάγεται.
19. Για την αντίδραση $2\text{Na} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NaBr}$ ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;
 α. Το Na ανάγεται.
 β. Το Br_2 οξειδώνεται.
 γ. Το Na δρα ως αναγωγικό.
 δ. Το Br_2 δρα ως αναγωγικό.

20. Σε κάθε μια έκφραση της πρώτης στήλης, να αντιστοιχίσετε την αντίστοιχη έννοια της δεύτερης στήλης.

I	II
αποβολή ηλεκτρονίων	ανάγεται
αύξηση αριθμού οξείδωσης	αναγωγή
οξειδωτικό	οξείδωση
αναγωγικό	οξείδωση
πρόσληψη ηλεκτρονίων	οξειδώνεται
ελάττωση αριθμού οξείδωσης	αναγωγή

21. Γιατί ο ορισμός «οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου ή ιόντος» είναι γενικότερος από τον ορισμό «οξείδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων»;

22. Ποια από τις επόμενες θερμικές διασπάσεις δεν είναι οξειδοαναγωγή;

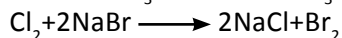
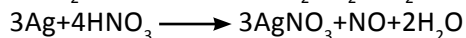
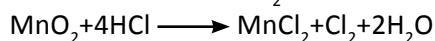
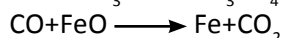
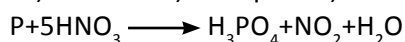


23. Να συμπληρώσετε κάθε κενό με μια λέξη:

Στην αντίδραση: $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, ο C είναισώμα.

Στην αντίδραση: $\text{C} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$, ο C είναι.....σώμα.

24. Να καθορίσετε το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα σε κάθε μια από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



25. Στην αντίδραση: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$,

το SO_2 δρα ωςσώμα, γιατί το θείοαπό

A.O. = +4 σε A.O. =

Στην αντίδραση: $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2$,

το SO_2 δρα ωςσώμα, γιατί το θείοαπό

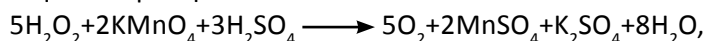
A.O. = +4 σε A.O. =

26. Στην αντίδραση: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

το H_2O_2 δρα ωςσώμα, γιατί το οξυγόνο

από A.O. = -1 σε A.O. =

Στην αντίδραση:



το H_2O_2 δρα ωςσώμα, γιατί το οξυγόνο..... από

A.O. = -1 σε A.O. =

27. Σε ποια από τις επόμενες αντιδράσεις το SO_2 δρα ως οξειδωτικό;

- α. $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{πυκνό}} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$
 β. $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
 γ. $\text{SO}_2 + 2\text{Mg} \longrightarrow 2\text{MgO} + \text{S}$
 δ. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$

28. Σε ποια από τις επόμενες αντιδράσεις το H_2S δρα ως οξειδωτικό;

- α. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
 β. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{S}$
 γ. $3\text{H}_2\text{S} + 2\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{αρ}} 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 δ. $\text{H}_2\text{S} + \text{Mg} \longrightarrow \text{MgS} + \text{H}_2$

29. Σε βιβλίο οργανικής χημείας αναφέρονται οι ακόλουθες 3 αντιδράσεις:

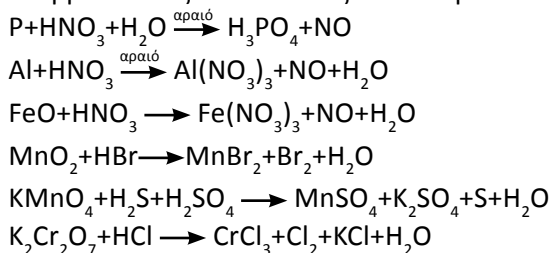
- α. $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$
 β. $2\text{CHCl}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{COCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 γ. $\text{CHCl}_3 + 4\text{NaOH} \longrightarrow \text{HCOONa} + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
 Να σημειώσετε ποιες είναι οξειδοαναγωγικές και ποια δεν είναι.

β. Συμπλήρωση αντιδράσεων

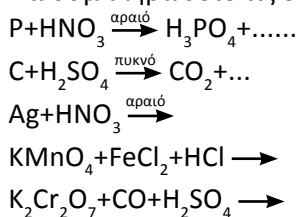
30. Να συμπληρώσετε όσες από τις ακόλουθες αντιδράσεις γίνονται:

- α. $\text{Mg} + \text{HCl} \longrightarrow$
 β. $\text{Cu} + \text{HBr} \longrightarrow$
 γ. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{αρ}) \longrightarrow$
 δ. $\text{Cl}_2 + \text{MgI}_2 \longrightarrow$
 ε. $\text{I}_2 + \text{NaBr} \longrightarrow$
 στ. $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow$
 ζ. $\text{F}_2 + \text{MgCl}_2 \longrightarrow$
 η. $\text{Br}_2 + \text{NaF} \longrightarrow$
 θ. $\text{Cu} + \text{AgNO}_3 \longrightarrow$
 ι. $\text{Cl}_2 + \text{Al}_2\text{S}_3 \longrightarrow$

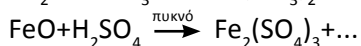
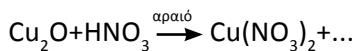
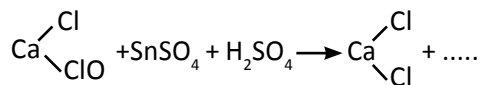
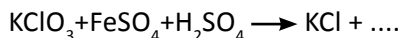
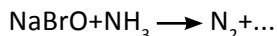
31. Να βρείτε τους συντελεστές των επόμενων αντιδράσεων:



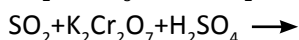
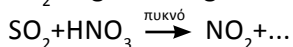
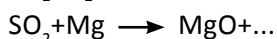
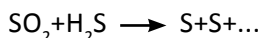
32. Να συμπληρώσετε τις επόμενες αντιδράσεις:



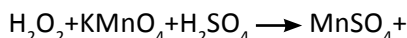
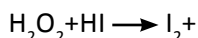
33. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



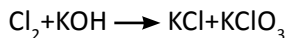
34. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



35. Να συμπληρώσετε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



36. Κατά την αντίδραση χλωρίου με πυκνό διάλυμα KOH σχηματίζεται KCl και KClO₃.



Να βρείτε ποιο στοιχείο ανάγεται και ποιο οξειδώνεται στην αντίδραση αυτή και να προσπαθήσετε να τη συμπληρώσετε.

γ. Στοιχειομετρικά προβλήματα

37. Ποιος είναι ο όγκος του εκλυόμενου NO σε STP συνθήκες κατά την πλήρη διάλυση 21,6 g Ag σε αραιό διάλυμα νιτρικού οξέος;

1,49 L

38. 10g ακάθαρτου χαλκού διαλύονται σε περίσσεια πυκνού θερμού διαλύματος H₂SO₄ και εκλύονται 3,36 L SO₂ σε STP συνθήκες. Ποια η % περιεκτικότητα του ακάθαρτου Cu σε καθαρό; (Θεωρούμε ότι οι προσμίξεις δεν αντιδρούν με το H₂SO₄).

95,25%

39. 20 g κράματος Cu-Zn προστίθενται σε περίσσεια διαλύματος HCl και εκλύονται 4,48 L H₂ σε STP συνθήκες. Ποια η % περιεκτικότητα του κράματος σε Cu;

35%

40. 27,95 g κράματος Cu-Ag διαλύονται πλήρως σε περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4 και εκλύονται 4,48 L SO_2 σε STP συνθήκες. Ποια η σύσταση του κράματος;
41. Μέταλλο M έχει ατομικό αριθμό 20 και είναι πιο αναγωγικό από το H_2 . 8 g του M διαλύονται σε περίσσεια διαλύματος HCl και εκλύονται 4,48 L H_2 σε str. Ποια είναι η σχετική ατομική μάζα του M;
42. Πόσος ο ελάχιστος απαιτούμενος όγκος διαλύματος KMnO_4 0,1 M που χρειάζεται για την πλήρη οξειδωση 200 mL διαλύματος FeSO_4 0,5 M παρουσία H_2SO_4 ;
43. 200 mL διαλύματος KMnO_4 (A) χρειάζονται για να οξειδώσουν πλήρως 40 mL διαλύματος SnCl_2 0,2 M παρουσία HCl. Ποια η περιεκτικότητα του (A) σε mol L^{-1} (Molarity);
- * 44. Αν γνωρίζουμε ότι 11,9 g Sn απαιτούν για να οξειδωθούν πλήρως σε μια και μόνη χλωριούχο ένωση SnCl_x 400 mL διαλύματος KMnO_4 0,1 M παρουσία HCl, να υπολογίσετε ποιο είναι το x;
45. Να χαρακτηρίσετε κάθε σωστή πρόταση με ένα Σ και κάθε λανθασμένη με ένα Λ και να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
- Στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση οδεύουν τα κατιόντα.
 - Στην άνοδο κατά την ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα οξείδωση.
 - Στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση οδεύουν τα κατιόντα όπου ανάγονται.
 - Στην κάθοδο κατά την ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα οξείδωση.
46. Να συμπληρώσετε τα κενά των επόμενων προτάσεων.
- Κατά την ηλεκτρόλυσηενέργεια μετατρέπεται σε χημική.
 - Στα γαλβανικά στοιχεία ενέργεια που ελευθερώνεται από μία αντίδραση μετατρέπεται σεενέργεια.
 - Η αγωγιμότητα των μεταλλικών αγωγών οφείλεται στα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο πλέγμα.
 - Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών αγωγών οφείλεται στα και συντελείται μέσω αντιδράσεων που συντελούνται στα δύο.....

6,35 g - 21,6 g

40

200 mL

0,016 M

2

δ. Ασκήσεις Ηλεκτροχημείας

47. Ένα Faraday είναι:
- Ποσότητα φορτίου ίση με 1 C.
 - Ποσότητα στοιχείου που ηλεκτρολυτικά αποτίθεται όταν περάσει φορτίο 96 500 C.
 - Ποσότητα φορτίου 1 mol ηλεκτρονίων που είναι περίπου ίση με 96 500 C.

48. Σε κάθε έννοια της πρώτης στήλης να αντιστοιχίσετε μια έννοια της δεύτερης στήλης.

θετικά φορτισμένο	άνοδος
αναγωγή	κατιόν
αρνητικά φορτισμένο	ηλεκτρική ενέργεια $\rightarrow$ χημική ενέργεια
οξείδωση	κάθοδος
ηλεκτρόλυση	χημική ενέργεια $\rightarrow$ ηλεκτρική ενέργεια
μπαταρία (γαλβανικό στοιχείο)	ανιόν

49. Ποσότητα φορτίου όταν περάσει από διάλυμα AgNO_3 προκαλεί απόθεση 5,4 g Ag. Ποια μάζα Cu θα αποτεθεί όταν η ίδια ποσότητα περάσει μέσα από διάλυμα CuSO_4 ;

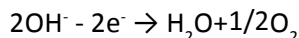
1,5875 g

50. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος CuSO_4 με αδρανή ηλεκτρόδια εκλύεται στην άνοδο O_2 . Όταν από το διάλυμα περάσει φορτίο 4 Faraday τότε θα ελευθερωθούν στην άνοδο:

- α. 4 mol O_2 .
- β. 1 mol O_2 .
- γ. 2 mol O_2 .
- δ. 0,5 mol O_2 .

Υπόδειξη: Προσέξτε $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$.

51. Ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου όταν περάσει από διάλυμα MgBr_2 προκαλεί σχηματισμό 0,04 mol Br_2 . Πόσα mol O_2 θα ελευθερωθούν όταν περάσει διπλάσια ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου μέσα από διάλυμα H_2SO_4 , οπότε στην άνοδο γίνεται η αντίδραση:



0,04 mol

- * 52. Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος που περιέχει NaCl , MgBr_2 και KI , ποιο στοιχείο θα σχηματιστεί κατ' αρχή στην άνοδο; Ποιο στοιχείο θα σχηματιστεί στην κάθοδο;

53. Ηλεκτρολύεται διάλυμα AgNO_3 και χρησιμοποιείται ως άνοδος Ag και ως κάθοδος μεταλλικό πιρούνι που θέλουμε να επαργυρωθεί. Αν η ένταση του ρεύματος είναι 0,01 A και η μάζα του πιρουνιού αυξήθηκε κατά 0,108 g, πόσο χρόνο διάρκεσε η επαργύρωση;

9650 s

54. Αν ηλεκτρολυθεί διάλυμα που περιέχει CuSO_4 και ZnSO_4 για λίγο χρόνο με αδρανή ηλεκτρόδια, στα δύο ηλεκτρόδια θα ελευθερωθούν:

- α. Cu και Zn.
- β. Cu και H_2 .
- γ. Cu και O_2 .
- δ. Zn και O_2 .

Γενικά Προβλήματα

- * 55. Σε ένα χημικό εργαστήριο υπάρχουν τρία δοχεία ένα κατασκευασμένο από χαλκό και δύο από αργίλιο. Στα δοχεία αυτά θέλουμε να αποθηκεύσουμε για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να αλλοιωθούν τα παρακάτω διαλύματα: 1. θειικό σίδηρο(II), FeSO_4 2. χλωριούχο κάλιο, KCl 3. θειϊκό μαγνήσιο, MgSO_4 4. νιτρικό μαγνήσιο, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5. υδροχλωρικό οξύ, HCl . Σε ποιο είδος δοχείου πρέπει να αποθηκευτεί το κάθε διάλυμα. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
- * * 56. α. Μεταλλικός Hg ανάγει $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ παρουσία HCl . Αν κατά την αντίδραση παράγεται ένωση του μονοσθενούς Hg ή του δισθενούς Hg και 10 g Hg ανάγουν πλήρως 25 mL διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1/3 M να βρεθεί ο αριθμός οξείδωσης του Hg .
β. Αν η οξείδωση του Hg γίνει σε διαφορετικές συνθήκες, ώστε να παράγεται μίγμα ενώσεων μονοσθενούς και δισθενούς Hg και 10g Hg οξειδώνονται πλήρως από 45 mL διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1/3 M να βρείτε το % ποσοστό του Hg που οξειδώνεται σε Hg^{2+} .
- * * 57. Έλασμα σιδήρου που ζυγίζει 5 g βυθίζεται σε διάλυμα CuSO_4 , επιχαλκώνεται και μετά την επιχάλκωση ζυγίζει:
α. 4,9 g β. 5,075 g γ. 15 g
Ποια περίπτωση είναι σωστή και στην περίπτωση αυτή ποια είναι η μάζα του Cu που αποτέθηκε; (Στις αντιδράσεις απλής αντικατάστασης ο Fe παίρνει συνήθως το μικρότερο Α.Ο.).
- * * 58. Καίγονται πλήρως 8 g S οπότε σχηματίζεται SO_2 το οποίο αντιδρά πλήρως με ίση ποσότητα υδατικού διαλύματος Cl_2 απαιτείται. Το διάλυμα που προκύπτει περιέχει δύο οξέα τα οποία εξουδετερώνονται πλήρως από διάλυμα NaOH 0,5 M. Ποιος είναι ο όγκος του διαλύματος NaOH που απαιτείται για την εξουδετέρωση;
- * * 59. Ηλεκτρολύεται διάλυμα NaCl 5,85% w/w που ζυγίζει 2 kg επί χρόνο $t=16$ min και 5 s με ρεύμα έντασης $I = 2$ A.
α. Ποιες είναι οι μάζες των αερίων που ελευθερώνονται στην άνοδο και την κάθοδο;
β. Ποια θα είναι η μάζα του διαλύματος μετά την ηλεκτρόλυση;

α. 1, β. 80%

β. 0,635 g

2L

α. 0,02 g H_2 , 0,71 g Cl_2 ,
β. 1999,27 g

Δραστηριότητα

Επιμετάλλωση

Η επιμετάλλωση είναι μια από τις διαδεδομένες βιομηχανικές ή ημιβιομηχανικές τεχνικές. Πολλά από τα αντικείμενα που χρησιμοποιούμε είναι επιμεταλλωμένα είτε για προστασία από τη διάβρωση είτε για λόγους αισθητικούς. Στην περιοχή αυτή της εφαρμοσμένης χημείας χρησιμοποιούνται όροι και εκφράσεις πιο πολύ τεχνικές παρά επιστημονικές. Εκείνο το οποίο ζητείται είναι να ερευνήσετε βιβλιογραφικά ή όπως αλλιώς θέλετε τους παρακάτω όρους. Επίσης να βρείτε στοιχεία για τον πρωτοπόρο του φαινομένου **L. Galvani**.

Γαλβανοπλαστική, Τενεκές, Λαμαρίνα και γαλβανισμένη λαμαρίνα, «γάνωμα».

Αν το αντικείμενο το οποίο θα επιμεταλλωθεί δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού (όπως ξύλο ή γυαλί), πώς γίνεται η επικάλυψη;

Θα χρησιμοποιούσατε επινικελωμένο σκεύος για να μαγειρέψετε;

Γιατί τα απόβλητα μιας βιομηχανίας επιχρωμίσωσης είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον;

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

18. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Λ, στ. Λ

19. γ

22. γ

27. γ

28. δ

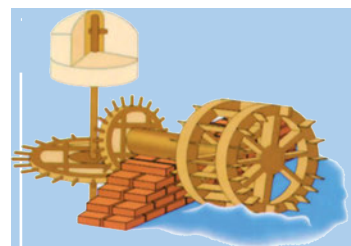
29. οξειδοαναγωγικές: α, β

45. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

50. β

52. I_2 , H_2

54. γ



(2)

ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

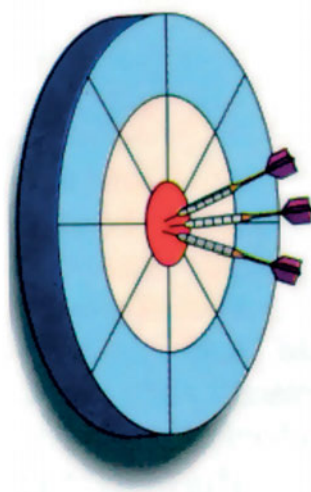
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 2.1 Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές αντιδράσεις - Ενδόθερμες, εξώθερμες αντιδράσεις - Θερμότητα αντίδρασης - Ενθαλπία
- 2.2 Θερμιδομετρία - Νόμοι θερμοχημείας
- Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις το αντικείμενο μελέτης της θερμοχημείας.
- Να ορίζεις τι είναι ενθαλπία αντίδρασης (ΔH) και να εξηγείς τους παράγοντες που την επηρεάζουν.
- Να ταξινομείς τις αντιδράσεις σε εξώθερμες και ενδόθερμες με κριτήριο την ενθαλπία αντίδρασης.
- Να καθορίζεις ποια είναι η πρότυπη κατάσταση στη θερμοχημεία.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH°_c), σχηματισμού (ΔH°_f), εξουδετέρωσης (ΔH°_n), δεσμού (ΔH°_b) και διάλυσης (ΔH°_{sol}).
- Να συνδέεις την τιμή της ενθαλπίας αντίδρασης με τις τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού των αντιδρώντων και προϊόντων, καθώς και με τις τιμές της ενθαλπίας των δεσμών που σχηματίζονται και διασπώνται κατά την αντίδραση.
- Να περιγράφεις τον τρόπο λειτουργίας του θερμιδόμετρου, επικαλούμενος την εξίσωση της θερμιδομετρίας.
- Να διατυπώνεις τους νόμους της θερμοχημείας (Lavoisier, Hess) και να επιλύεις προβλήματα που στηρίζονται στους νόμους αυτούς.





**Η φωτιά είναι καλός υπηρέτης,
μα πολύ κακός αφέντης.**

(Κινέζικη παροιμία)

(2) ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Εισαγωγή

Η ενέργεια είναι ζωή. Η τροφή που καταναλώνουμε μας προμηθεύει την ενέργεια για να διατηρηθούμε στη ζωή και για να πραγματοποιούμε τις δραστηριότητές μας. Η καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου είναι η βάση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς. Η καύση της βενζίνης κινεί τα εκατομμύρια των αυτοκινήτων, ενώ η ηλιακή ενέργεια και οι άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας βρίσκονται στο επίκεντρο της επιστημονικής έρευνας.

Κάθε φαινόμενο σχεδόν, συνοδεύεται από μεταβολή μορφών ενέργειας και από μεταφορά ποσοτήτων ενέργειας από ένα σύστημα σε άλλο. Επειδή δε η συνολική ενέργεια ούτε καταστρέφεται, ούτε δημιουργείται, είναι ανάγκη να μάθουμε να «τηρούμε τα λογιστικά» σε τέτοιες ενεργειακές μεταβολές. Είναι δε βασικό να καταλάβουμε ότι τα ποσά ενέργειας αυτά προέρχονται από τις *ενέργειες δεσμών* των ουσιών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση. Μην ξεχνάμε, ότι στις χημικές μεταβολές (αντιδράσεις) τα άτομα διατηρούνται σταθερά σε ποσότητα, (νόμος Lavoisier), καθώς ανακατανέμονται. Οι αρχικοί δεσμοί, λοιπόν, -των αντιδρώντων- «σπάζουν» και δημιουργούνται νέοι, αυτοί των προϊόντων. Όμως, για να σπάσει ένας δεσμός πρέπει να καταναλωθεί ενέργεια, ενώ όταν δημιουργείται ένας δεσμός αποδίδεται, εκλύεται ενέργεια. Απ' αυτό το «πάρε-δώσε» ενέργειας θα κριθεί τελικά αν εκλύεται ή απορροφάται ενέργεια ως θερμότητα, κατά την αντίδραση.

Προσέξτε όμως την «πονηριά» του συμβολισμού και πιο συγκεκριμένα του πρόσημου. Αν εκλύεται θερμότητα (προς τα *εμάς*), έχουμε **$+Q$** και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ***εξώθερμες***. Αν όμως «εμείς» δίνουμε θερμότητα στο σύστημα, τότε συμβολίζουμε **$-Q$** και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ***ενδόθερμες***. Με βάση το χημικό σύστημα (και όχι τον εαυτό μας) τα πρόσημα πάνε ανάποδα.

Η ***θερμοχημεία*** μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, δηλαδή, τα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται. Μελετά τους παράγοντες που τα επηρεάζουν, καθώς και τους γενικότερους νόμους που διέπουν τις εναλλαγές αυτές. Αποτελεί το προοίμιο της *Θερμοδυναμικής* και «τροφοδοτεί με kcal» τη διαιτητική και τροφολογία.

(2.1) Μεταβολή ενέργειας κατά τις χημικές μεταβολές Ενδόθερμες - εξώθερμες αντιδράσεις Θερμότητα αντίδρασης - ενθαλπία

Κάθε ουσία, εκτός από άτομα μόρια ή ιόντα, «κουβαλά» ενέργεια, τη χημική ενέργεια. Η χημική ενέργεια οφείλεται στις δυνάμεις του δεσμού (που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο), στις έλξεις των μορίων και των υποατομικών σωματιδίων, στην κίνηση των ατόμων, μορίων και ηλεκτρονίων κλπ. Είναι, δηλαδή, συνδυασμός κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Η χημική ενέργεια είναι μια «κρυμμένη» μορφή ενέργειας και μέρος αυτής μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα (π.χ. στη βενζίνη με ένα σπινθήρα) και άλλοτε δύσκολα (π.χ. στα πυρηνικά καύσιμα) στο περιβάλλον.

Κατά τις χημικές αντιδράσεις, κατά τις μετατροπές δηλαδή χημικών ουσιών σε άλλες, μεταβάλλεται η χημική ενέργεια του συστήματος. Αποτέλεσμα είναι να ελευθερώνεται (στο περιβάλλον) ή να απορροφάται (από το περιβάλλον), ενέργεια ίση με τη διαφορά των χημικών ενεργειών των αρχικών και τελικών ουσιών. Αυτό ισχύει, γιατί στις χημικές αντιδράσεις δε διατηρείται μόνο η μάζα (νόμος Lavoisier), αλλά και η ενέργεια (νόμος διατηρήσεως της ενέργειας).

Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, όπως π.χ. θερμική ενέργεια (θερμότητα), ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρισμός), φωτεινή ενέργεια (φως). Τις μετατροπές της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (και αντίστροφα) εξετάζει ο κλάδος της χημείας που ονομάζεται **ηλεκτροχημεία**, ενώ τις μετατροπές της χημικής σε φωτεινή ενέργεια (και αντίστροφα) εξετάζει η **φωτοχημεία**. Τέλος, η **θερμοχημεία** μελετά τις μετατροπές της χημικής σε θερμική ενέργεια (και αντίστροφα), οι οποίες είναι και οι πιο συνηθισμένες.

Η **χημική θερμοδυναμική** είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά όλες αυτές τις ενεργειακές μετατροπές που συνοδεύουν μια χημική μεταβολή (αντίδραση). Θίγει, μεταξύ άλλων, τις ενεργειακές προϋποθέσεις που πρέπει να υπάρχουν, ώστε να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα μια χημική αντίδραση. Η θερμοχημεία, που εξετάζεται στο παρόν κεφάλαιο, αποτελεί κλάδο της θερμοδυναμικής και όπως αναφέραμε επικεντρώνεται στις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις.

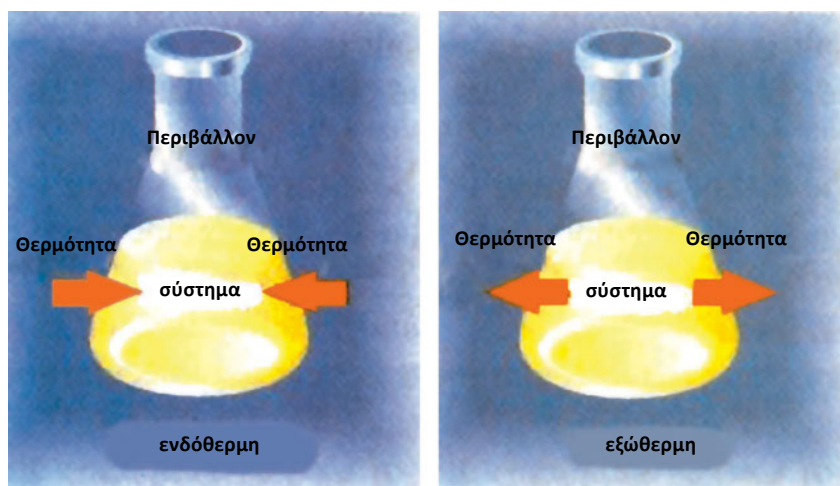
- Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον ονομάζονται **εξώθερμες**, ενώ οι αντιδράσεις που απορροφούν ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον ονομάζονται **ενδόθερμες**.



Σύστημα είναι ο χώρος που γίνεται η αντίδραση. Οτιδήποτε άλλο εκτός αυτού ονομάζεται **περιβάλλον**.

- **Θερμότητα** είναι η ενέργεια που μεταφέρεται από ένα σύστημα σ' ένα άλλο λόγω διαφοράς θερμοκρασίας. Η θερμότητα, μετριέται σε μονάδες ενέργειας, όπως είναι:
 $1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ J}$
 $1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal}$
 $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$

- **Θερμοκρασία** είναι το μέτρο κίνησης των δομικών μονάδων της ύλης π.χ. των μορίων.

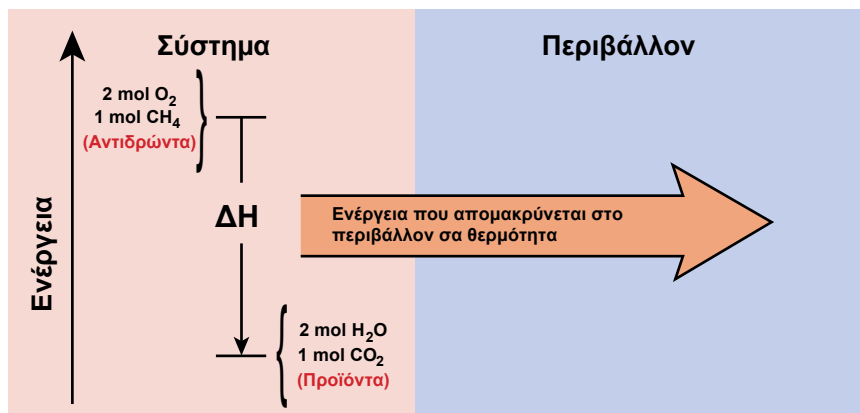


ΣΧΗΜΑ 2.1 Οι εξώθερμες αντιδράσεις ελευθερώνουν θερμότητα, ενώ οι ενδόθερμες απορροφούν.

Η καύση των υδρογονανθράκων αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα εξώθερμης αντίδρασης. Έτσι, κατά την καύση 1 mol μεθανίου (CH_4), ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ. Η αντίδραση αυτή μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω **θερμοχημική εξίσωση**:



Κατά την καύση του μεθανίου ελευθερώνεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, επειδή τα αντιδρώντα έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα προϊόντα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 2.2 Η καύση του μεθανίου είναι εξώθερμη αντίδραση.

Το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται είναι η διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ των αντιδρώντων (1 mol $\text{CH}_4(g)$ και 2 mol $\text{O}_2(g)$) και των προϊόντων (1 mol $\text{CO}_2(g)$ και 2 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$). Για να ξεκινήσει βέβαια η καύση απαιτείται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, για το οποίο όμως θα γίνει λόγος στο επόμενο κεφάλαιο.

Αυτό που μας ενδιαφέρει και μετράμε κατά τις χημικές αντιδράσεις, είναι η μεταβολή της ενέργειας και όχι οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων. Αυτή η μεταβολή ενέργειας κατά τη χημική αντίδραση είναι γνωστή ως **μεταβολή της ενθαλπίας** και συμβολίζεται με ΔH .

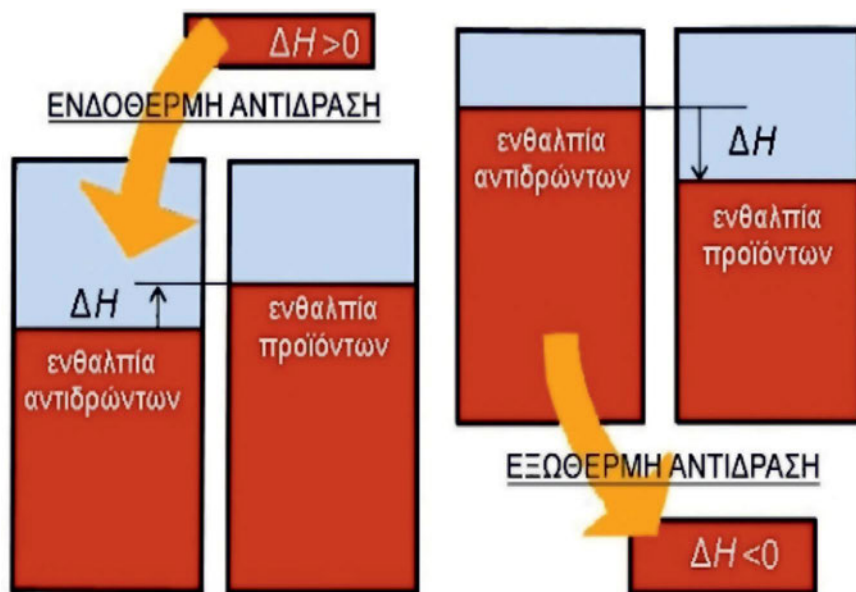
Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q , εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Σε μια ενδόθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}} > 0$ γιατί $H_{\text{τελ}} > H_{\text{αρχ}}$

Σε μια εξώθερμη αντίδραση:

Η μεταβολή της ενθαλπίας $\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}} < 0$ γιατί $H_{\text{αρχ}} > H_{\text{τελ}}$



ΣΧΗΜΑ 2.3 Η ενθαλπία είναι σαν ένα «ντεπόζιτο» που περιέχει την ενέργεια του αντιδρώντος συστήματος. Το «ντεπόζιτο» αυτό γεμίζει στις ενδόθερμες αντιδράσεις και αδειάζει στις εξώθερμες.

Ενθαλπία αντίδρασης - ΔH

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$,

η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH είναι η διαφορά

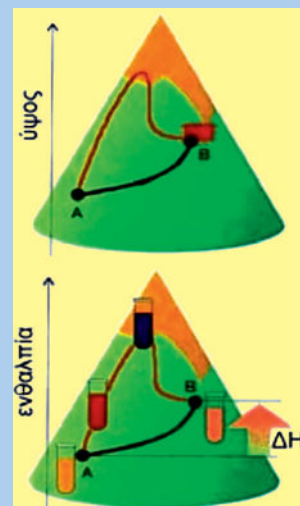
$$H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}} = \Delta H$$

όπου, $H_{\text{προϊόντων}}$ είναι η ενθαλπία των γ mol Γ και δ mol Δ και

$H_{\text{αντιδρώντων}}$ είναι η ενθαλπία των α mol A και β mol B .

Ενθαλπία - H

Η ενθαλπία είναι μία καταστατική ιδιότητα. Καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος είναι το μέγεθος εκείνο που εξαρτάται από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή.



π.χ. 2 mol CO_2 σε $P = 1 \text{ atm}$ και $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ έχουν την ίδια ενθαλπία είτε η ποσότητα αυτή σχηματίστηκε από την καύση CH_4 είτε από τη διάσπαση CaCO_3 . Το γεωγραφικό ύψος, όπως και η ενθαλπία, είναι καταστατικές ιδιότητες.

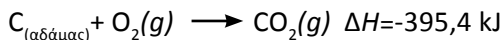
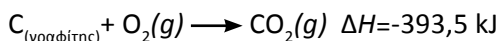
Η τιμή που τελικά παίρνουν σε μια θέση δεν «κοιτάζει» τη διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα για να φτάσει στη θέση αυτή.

- Να προσέξουμε ότι η ενθαλπία δεν είναι θερμότητα. Ένα σώμα έχει ενθαλπία, αλλά όχι θερμότητα. Θερμότητα δίνει ή παίρνει ένα σώμα με αποτέλεσμα να αλλάζει η ενθαλπία του.

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται:

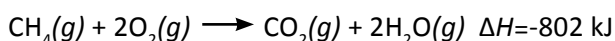
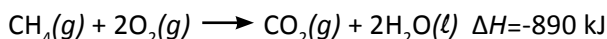
1. Από τη φύση των αντιδρώντων

Για παράδειγμα η θερμότητα καύσης του γραφίτη είναι διαφορετική απ' αυτή του διαμαντιού,



2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων

Για το λόγο αυτό έχουμε:



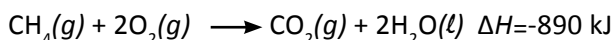
3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Δηλαδή, $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$

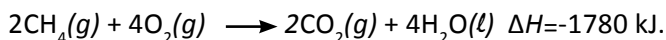
Η ενθαλπία μιας αντίδρασης αναφέρεται στην αντίδραση, όπως αυτή αναγράφεται στη χημική εξίσωση.

π.χ. για την αντίδραση



προκύπτει ότι ποσότητα αντιδρώντων ίση με 1 mol $CH_4(g)$ και 2 mol $O_2(g)$ έχει ενθαλπία κατά 890 kJ μεγαλύτερη από ποσότητα προϊόντων ίση με 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(l)$.

Αντίστοιχα έχουμε:



Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης, ΔH°

Η μεταβολή της ενθαλπίας σε μια χημική αντίδραση, προφανώς εξαρτάται από τις συνθήκες που βρίσκονται τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα. Για συγκριτικούς λοιπόν λόγους θα πρέπει οι μεταβολές ενθαλπίας να ανάγονται στις ίδιες συνθήκες. Με διεθνή σύμβαση έχει καθοριστεί οι μεταβολές αυτές να αναφέρονται σε αντιδρώντα και σε προϊόντα που βρίσκονται στην πρότυπή τους κατάσταση.

• Γενικά μεταβολή μεγέθους

ΔX ορίζεται:

$$\Delta X = X_{\text{τελ}} - X_{\text{αρχ}}$$

Η πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε

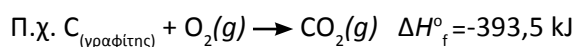
- θερμοκρασία 25 °C και
 - πίεση 1 atm
- και για διαλύματα η
- συγκέντρωση $c = 1 \text{ M}$

• Σε πρότυπη κατάσταση, η αντίστοιχη μεταβολή της ενθαλπίας λέγεται *πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας ή πρότυπη ενθαλπία και συμβολίζεται με ΔH° .*

Παρακάτω ορίζονται οι μεταβολές της ενθαλπίας για ορισμένες χαρακτηριστικές περιπτώσεις.

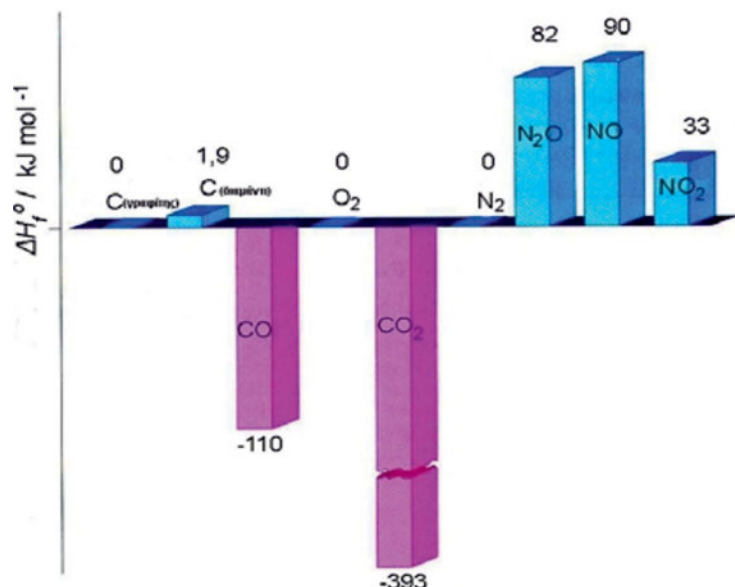
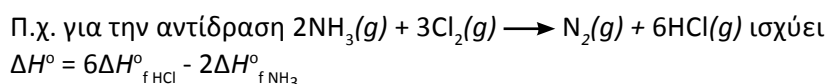
Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, ΔH°_f

• Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης, ΔH°_f , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία της, σε πρότυπη κατάσταση.



Η ΔH°_f των στοιχείων στην πιο σταθερή μορφή τους θεωρείται μηδέν π.χ. $\Delta H^\circ_{f(\text{γραφίτης})} = 0$, ενώ $\Delta H^\circ_{f(\text{διαμαντιού})} \neq 0$. Επίσης η τιμή της ΔH° μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{προϊόντων})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{αντιδρώντων})}$$



ΣΧΗΜΑ 2.4

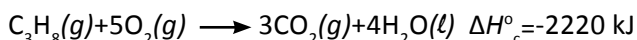
Πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού οξειδίων του άνθρακα και αζώτου. Οι τιμές ΔH°_f των οξειδίων του αζώτου είναι θετικές, πράγμα που σημαίνει ότι η αντίδραση σχηματισμού τους από τα συστατικά τους στοιχεία είναι ενδόθερμη αντίδραση.

Αντίθετα, οι τιμές ΔH°_f των οξειδίων του άνθρακα είναι αρνητικές, που σημαίνει ότι η αντίδραση σχηματισμού τους από τα συστατικά τους στοιχεία είναι εξώθερμη αντίδραση. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή ΔH°_f , τόσο πιο σταθερή θεωρείται η ένωση (σε σχέση με τα στοιχεία της).

Πρότυπη ενθαλπία καύσης, ΔH°_c

- Πρότυπη ενθαλπία καύσης μιας ουσίας, ΔH°_c , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.

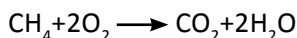
Π.χ. όταν λέμε ότι η ενθαλπία καύσης του C_3H_8 είναι $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$, εννοούμε ότι:



Να σημειωθεί ότι κατά την καύση έχουμε πάντα έκλυση θερμότητας, δηλαδή $\Delta H^\circ_c < 0$.

Παράδειγμα 2.1

Κατά την πλήρη καύση 4 g CH_4 ελευθερώνεται θερμότητα 222,5 kJ. Ποια είναι η τιμή της ΔH°_c της αντίδρασης;



ΛΥΣΗ

1 mol CH_4 ζυγίζει 16 g όποτε έχουμε:

$$\frac{4 \text{ g } CH_4}{16 \text{ g } CH_4} \text{ ελευθερώνουν } \frac{222,5 \text{ kJ}}{x} \quad \text{ή } x = 890 \text{ kJ}$$

Επομένως η ΔH°_c της αντίδρασης είναι -890 kJ .

Εφαρμογή

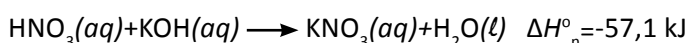
Καίγονται 22g προπανίου οπότε ελευθερώνονται 110 kcal. Ποια είναι η τιμή της ΔH°_c της καύσης του προπανίου;
($-220 \text{ kcal mol}^{-1}$)

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH°_n

- Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH°_n , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H^+ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH^- μιας βάσης με ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.

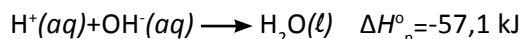
Να σημειωθεί ότι η ΔH°_n παίρνει πάντα αρνητικές τιμές. Άρα, η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι εξώθερμη αντίδραση.

Επίσης κατά την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση η τιμή της ΔH°_n είναι περίπου σταθερή, ανεξάρτητα από το είδος του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιούμε. Δηλαδή,

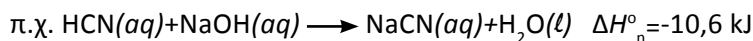


Θερμοχημεία

Αυτό συμβαίνει γιατί τα ισχυρά οξέα και οι ισχυρές βάσεις διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως σε ιόντα και η μόνη αντίδραση που γίνεται κατά την εξουδετέρωση είναι:



Κατά την εξουδετέρωση όμως ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση ή αντίστροφα μέρος της εκλυόμενης ενέργειας δαπανάται για τη διάσταση (ή ιοντισμό) του ασθενούς ηλεκτρολύτη.



Παράδειγμα 2.2

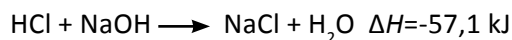
Πόση θερμότητα ελευθερώνεται αν εξουδετερωθούν 10 L διαλύματος HCl 0,01 M από διάλυμα NaOH 0,02 M και ποιος ο τελικός όγκος του διαλύματος; Δίνεται ότι η θερμότητα εξουδετέρωσης του HCl με NaOH είναι ίση με: $\Delta H^\circ_n = -57,1 \text{ kJ}$

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε κατ' αρχάς την ποσότητα του HCl που εξουδετερώνεται:

$$\frac{1 \text{ L διαλύματος HCl περιέχει}}{10 \text{ L}} = \frac{0,01 \text{ mol HCl}}{y} \quad \text{ή } y = 0,1 \text{ mol}$$

Δίνεται η θερμότητα εξουδετέρωσης οπότε μπορούμε να γράψουμε:



Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:

1 mol HCl αντιδρά με 1 mol NaOH και ελευθερώνονται 57,1 kJ

0,1 mol $y = 0,1 \text{ mol}$ και ελευθερώνονται $\omega = 5,71 \text{ kJ}$

Δηλαδή, ελευθερώνονται 5,71 kJ και αντιδρούν 0,1 mol NaOH.

Το διάλυμα NaOH είναι 0,02 M οπότε έχουμε:

1 L	διαλύματος περιέχει	0,02 mol
z=5L		0,1 mol

Το τελικό δηλαδή διάλυμα θα έχει όγκο $(10 + 5) \text{ L} = 15 \text{ L}$, θεωρώντας ότι κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων δεν έχουμε μεταβολή του συνολικού όγκου.

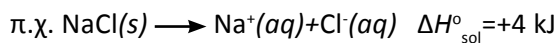
Εφαρμογή

Πόσα λίτρα διαλύματος HNO_3 0,04 M χρειάζονται για να εξουδετερώσουν πλήρως 5 L διαλύματος NaOH 0,01 M και πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί; Δίνεται ότι η θερμότητα εξουδετέρωσης του HNO_3 με NaOH είναι ίση με $\Delta H^\circ_n = -57,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
(1,25 L, 2,855 kJ)

• Θυμηθείτε από την ύλη της Α' Λυκείου τη θεωρία ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius.

Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης, $\Delta H^\circ_{\text{sol}}$

• *Πρότυπη ενθαλπία διάλυσης μιας ουσίας σε διαλύτη Χ είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , κατά την διάλυση 1 mol ουσίας σε πολύ μεγάλο όγκο του διαλύτη Χ.*



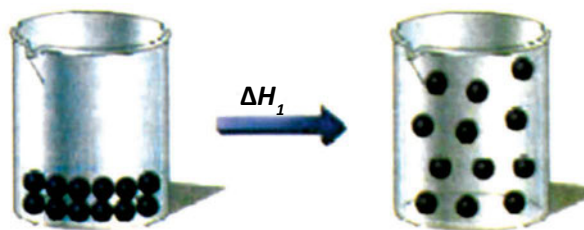
Γενικότερα, η διάλυση μιας ουσίας σε ένα διαλύτη περιλαμβάνει τα εξής βήματα, όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στην περίπτωση μιας ετεροπολικής (ιοντικής) ένωσης:

α. Τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων της ύλης της διαλυμένης ουσίας, π.χ. διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος NaCl . Το στάδιο αυτό από ενεργειακής άποψης είναι ενδόθερμο.

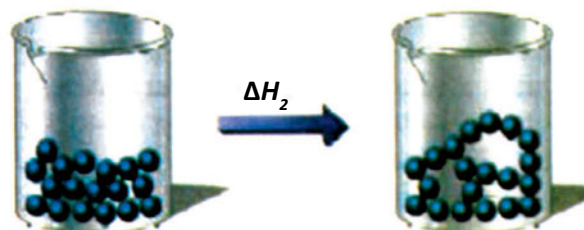
β. Τη διάσπαση των διαμοριακών δεσμών διαλύτη - διαλύτη π.χ. διάσπαση των δεσμών υδρογόνου στο νερό. Το στάδιο αυτό είναι ενδόθερμο.

γ. Το σχηματισμό δεσμών μεταξύ διαλυμένης ουσίας και διαλύτη π.χ. δεσμός ιόντων - μορίων νερού (εφυδάτωση ιόντων). Το στάδιο αυτό είναι εξώθερμο.

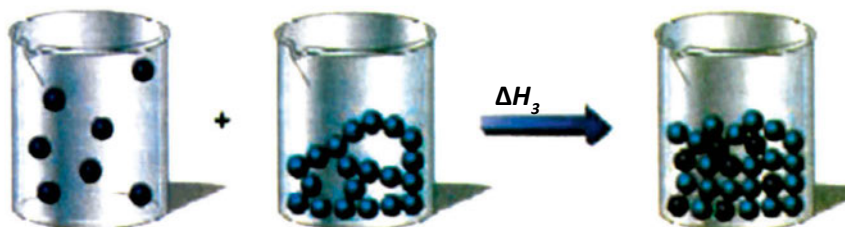
Αν η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το τελευταίο στάδιο έχει μεγαλύτερη τιμή από το άθροισμα των δύο προηγούμενων, τότε η διάλυση της ουσίας είναι εξώθερμη, δηλαδή $\Delta H^\circ_{\text{sol}} < 0$. Σε αντίθετη περίπτωση η διάλυση είναι ενδόθερμη, δηλαδή $\Delta H^\circ_{\text{sol}} > 0$.



α. διάσπαση κρυσταλλικού πλέγματος



β. διάσπαση διαμοριακών δεσμών διαλύτη - διαλύτη

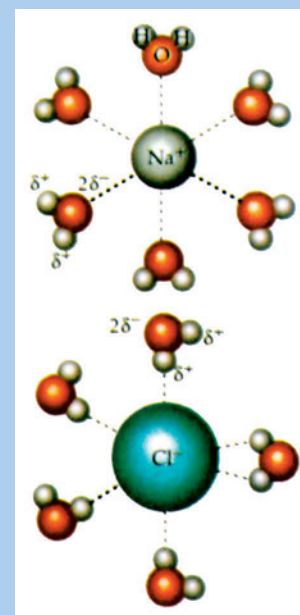


γ. σχηματισμός δεσμών ιόντων - μορίων διαλύτη (επιδιαλύτωση)

Θερμοχημεία

• Αν διαλύσουμε 1 mol ουσίας σε 1 L διαλύτη θα παρατηρηθεί διαφορετική τιμή ΔH από αυτή που προκύπτει κατά τη διάλυση 1 mol ουσίας σε 2 L διαλύτη. Γι' αυτό και ο ορισμός της $\Delta H^\circ_{\text{sol}}$ βασίζεται στη διάλυση της ουσίας σε μεγάλη περίσσεια διαλύτη, ώστε η παραπέρα προσθήκη διαλυτικού μέσου να μην προκαλεί καμιά θερμική μεταβολή στο σύστημα.

Εφυδάτωση ιόντων Na^+ και Cl^- .



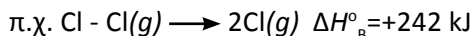
ΣΧΗΜΑ 2.5

Η διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη περιλαμβάνει τρία στάδια. Τα δύο πρώτα απαιτούν ενέργεια, ενώ το τρίτο ελευθερώνει ενέργεια. Η θερμότητα διάλυσης δίνεται από τη σχέση: $\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$.

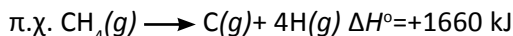
Ενθαλπία δεσμού, ΔH_B

Η ενθαλπία δεσμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος ενός χημικού δεσμού.

- *Ενθαλπία δεσμού στα διατομικά μόρια είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , κατά τη διάσπαση 1 mol αέριας ουσίας.*



Στα πολυατομικά μόρια ορίζεται η **μέση ενθαλπία δεσμού**, που αποτελεί το μέσο όρο των τιμών ενθαλπίας δεσμού στο μόριο.

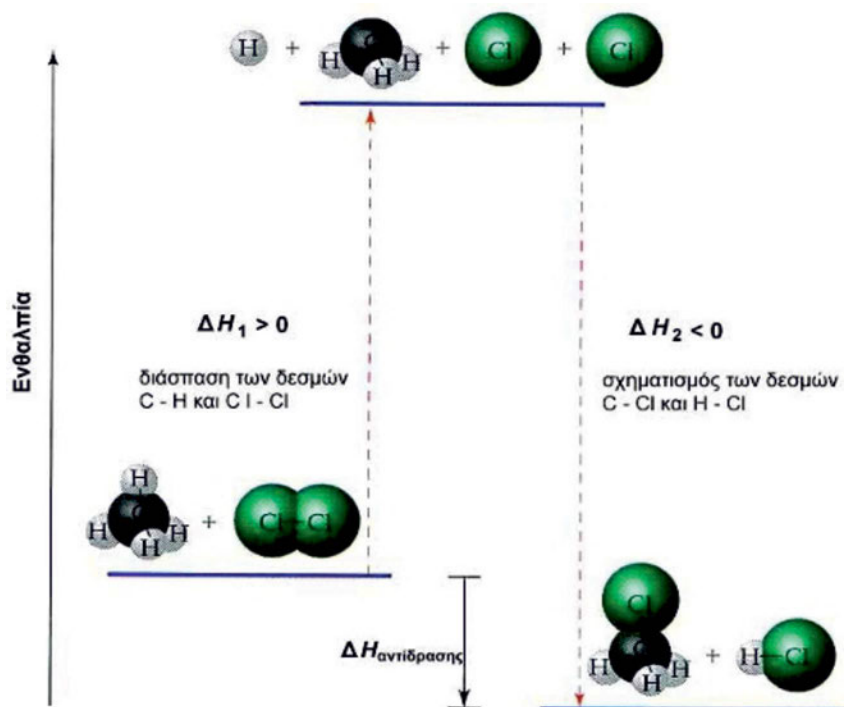


Ο κάθε δεσμός C-H έχει τη δική του τιμή ΔH_B που εξαρτάται από ποιο μέρος του μορίου αποσπάται το άτομο του H. Η μέση όμως ενθαλπία δεσμού C-H είναι $1660/4 \text{ kJ} = 415 \text{ kJ}$.

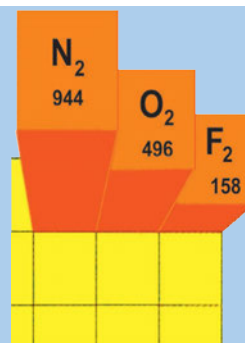
Γενικά κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης παρατηρείται σπάσιμο και δημιουργία νέων δεσμών. Η δημιουργία δεσμών αποτελεί πάντα εξώθερμο φαινόμενο (εκλύεται θερμότητα, $\Delta H < 0$) ενώ η διάσπαση των δεσμών ενδόθερμο (απορροφάται ενέργεια, $\Delta H > 0$).

Οπότε, ισχύει:

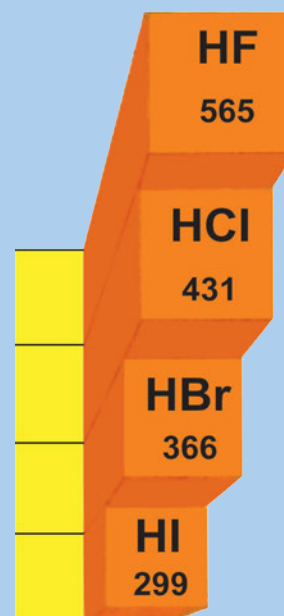
$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = \sum \Delta H_{\text{δεσμών που διασπώνται}} - \sum \Delta H_{\text{δεσμών που σχηματίζονται}}$$



ΣΧΗΜΑ 2.6 Η ενθαλπία αντίδρασης $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ ισούται με $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, όπου ΔH_1 η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των δεσμών C-H, Cl-Cl και ΔH_2 η ενέργεια που ελευθερώνεται για το σχηματισμό των δεσμών C-Cl και H-Cl.



Ενθαλπία δεσμών (ΔH_B σε kJ mol^{-1}) στα μόρια των στοιχείων αζώτου, οξυγόνου και φθορίου. Παρατηρούμε ότι η ενθαλπία των δεσμών εξασθενίζει από τον τριπλό στον απλό δεσμό.



Ενθαλπία δεσμών (ΔH_B σε kJ mol^{-1}) στα μόρια των υδραλογόνων υδροφθορίου, υδροχλωρίου, υδροβρωμίου και υδροϊωδίου. Παρατηρούμε ότι η ενθαλπία δεσμού ελαττώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος του ατόμου του αλογόνου (ατομική ακτίνα).

(2.2) Θερμιδομετρία - Νόμοι Θερμοχημείας

Θερμιδομετρία

Η μέτρηση της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση, πραγματοποιείται σε ειδικές συσκευές που ονομάζονται **θερμιδόμετρα**. Να θυμίσουμε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , ισούται με το απορροφούμενο ή εκλύόμενο ποσό θερμότητας q , εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Το θερμιδόμετρο στο σχήμα 2.7, ονομάζεται θερμιδόμετρο βόμβας και χαρακτηρίζεται για την ακρίβεια των μετρήσεών του.

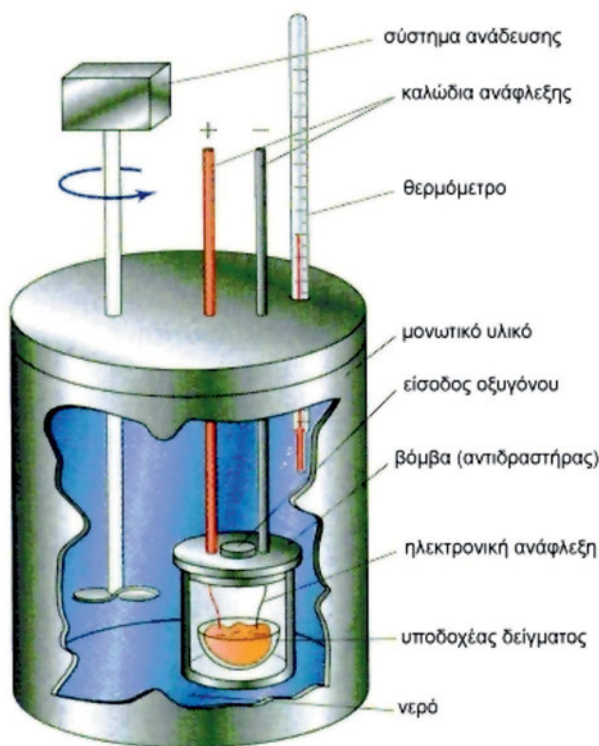
Αν στο θερμιδόμετρο πραγματοποιηθεί μία αντίδραση (ή γενικότερα μια φυσικοχημική μεταβολή π.χ. διάλυση), τότε η θερμότητα της αντίδρασης, q , που ελευθερώνεται ή απορροφάται προκαλεί αύξηση ή μείωση, αντίστοιχα, της θερμοκρασίας της ουσίας που περιέχεται στο θερμιδόμετρο (συνήθως νερό). Οπότε έχουμε,

$$\text{Εξίσωση θερμιδομετρίας} \quad q = m c \Delta T$$

$m c$: η θερμοχωρητικότητα της ουσίας (π.χ. νερό), εκφρασμένη συνήθως σε J grad^{-1} ή cal grad^{-1}

c : η ειδική θερμοχωρητικότητα της ουσίας (π.χ. νερό) εκφρασμένη συνήθως σε $\text{J g}^{-1} \text{grad}^{-1}$ ή $\text{cal g}^{-1} \text{grad}^{-1}$.

ΔT : η μεταβολή της θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{C}$ ή K .



ΣΧΗΜΑ 2.7 Θερμιδόμετρο βόμβας.

• **Ειδική θερμοχωρητικότητα** μιας ουσίας είναι η θερμότητα που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1 g της ουσίας κατά 1 $^{\circ}\text{C}$.

Ειδικές θερμοχωρητικότητες ορισμένων ουσιών

	$\text{J g}^{-1} \text{grad}^{-1}$
αέρας	1,01
βενζόλιο	1,05
χαλκός	0,38
αιθανόλη	2,24
γυαλί (Pyrex)	0,78
Ανοξ. χάλυβας	0,51
$\text{H}_2\text{O (g)}$	2,01
$\text{H}_2\text{O (s)}$	2,03
$\text{H}_2\text{O (l)}$	4,18

• Αν το θερμιδόμετρο έχει θερμοχωρητικότητα, τότε η εξίσωση της θερμιδομετρίας γίνεται $q = (m c + C) \Delta T$ όπου, C : η θερμοχωρητικότητα του οργάνου

Παράδειγμα 2.3

1,28 g ναφθαλινίου ($C_{10}H_8$) καίγονται σε θερμιδόμετρο βόμβας, οπότε η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται από 20 °C σε 25 °C. Η μάζα του νερού στο θερμιδόμετρο είναι 2000 g και η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου 1,8 kJ/°C. Να υπολογιστεί η ενθαλπία καύσης του ναφθαλινίου.

Δίνεται ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού είναι ίση με 4,18 J /g °C.

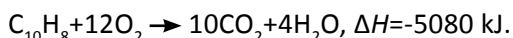
ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τη θερμότητα που απορρόφησε η ποσότητα του νερού και το θερμιδόμετρο βόμβας:

$$q_{H_2O} = mc_{H_2O} \Delta T = 2000 \text{ g } 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} 5^\circ\text{C} = 41800 \text{ J}$$

$$q_{\text{βόμβας}} = 1800 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} 5^\circ\text{C} = 9000 \text{ J}$$

Η θερμότητα αυτή $(41.800 + 9.000) \text{ J} = 50.800 \text{ J} = 50,8 \text{ kJ}$ ελευθερώθηκε από την καύση 1,28 g ναφθαλινίου. Επομένως 1,28 g ναφθαλινίου ελευθερώνουν 50,8 kJ. Το 1 mol ναφθαλινίου που είναι 128 g ($M_{\text{r ναφθαλίνης}} = 128$) θα ελευθερώσει 5080 kJ. Δηλαδή η θερμότητα καύσης του ναφθαλινίου είναι 5080 kJ mol⁻¹. Οπότε,

**Εφαρμογή**

1,6 g CH_3OH καίγονται σε θερμιδόμετρο βόμβας. Η θερμοκρασία του νερού στο θερμιδόμετρο που είναι 2000 g αυξάνεται κατά 3,5 °C. Η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου είναι 2 kJ/°C. Ποια είναι η ενθαλπία καύσης της CH_3OH σε kJ/mol; Δίνεται για το νερό $c = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ ($-725,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Νόμοι Θερμοχημείας**Νόμος (ή αρχή) Lavoisier-Laplace**

Ο νόμος αυτός είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας, σύμφωνα με τον οποίο

- Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.

Με άλλα λόγια,

- Αν κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_f , κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται $\Delta H_z = -\Delta H_f$.

Δηλαδή αν: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \Delta H_1^\circ = -393,5 \text{ kJ}$

τότε $CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) \Delta H_2^\circ = +393,5 \text{ kJ}$

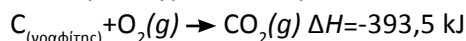
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι αν μας είναι γνωστή η τιμή ΔH_1 μιας αντίδρασης, τότε μπορούμε να προβλέψουμε την τιμή ΔH_2 και της αντίστροφης αντίδρασης ($\Delta H_2 = -\Delta H_1$).

Νόμος του Hess

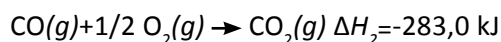
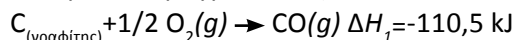
Ο Hess, προσδιορίζοντας πειραματικά τις θερμότητες διαφόρων αντιδράσεων, διατύπωσε το 1840 τον ομώνυμο νόμο, σύμφωνα με τον οποίο

- Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια.

Για παράδειγμα η αντίδραση:



Μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε δύο στάδια:



Με την πρόσθεση των ενδιάμεσων αυτών αντιδράσεων προκύπτει η συνολική αντίδραση και το άθροισμα των ποσών θερμότητας των αντιδράσεων αυτών ισούται με το ποσό της θερμότητας που εκλύεται συνολικά.

Δηλαδή ισχύει, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Ο νόμος του Hess είναι άμεση συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου και αποτελεί τη βάση πολλών θερμοχημικών υπολογισμών. Η μεγάλη του πρακτική σημασία έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπει την αλγεβρική πρόσθεση και αφαίρεση των θερμοχημικών εξισώσεων. Έτσι, μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω **θερμοχημικών κύκλων**, οι θερμότητες πολλών αντιδράσεων, των οποίων ο άμεσος προσδιορισμός είναι δύσκολος (π.χ. αργές, με μικρή απόδοση ή θερμοδυναμικά αδύνατες αντιδράσεις). Για παράδειγμα οι τιμές ενθαλπίας σχηματισμού πολλών ενώσεων μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω του νόμου του Hess και των αντίστοιχων τιμών ενθαλπίας καύσης (στοιχείων και ενώσεων), που προσδιορίζονται πειραματικά με θερμιδόμετρο.

Η **γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης** σύμφωνα με το οποίο,

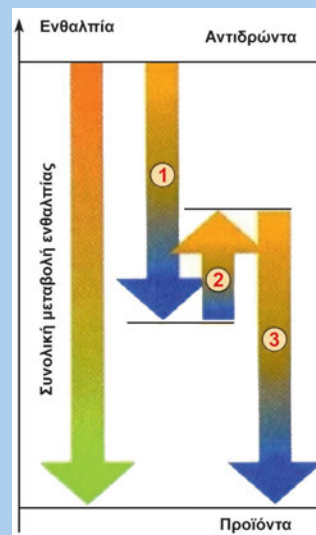
- Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή.



Germain Henri Hess

(1802- 1850) Ρώσος χημικός ελβετικής καταγωγής, οι μελέτες του έθεσαν τα θεμέλια της θερμοχημείας.

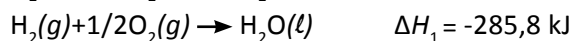
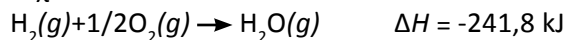
Ο ομώνυμος νόμος που διατύπωσε το 1840 αποτελεί στην ουσία εφαρμογή του νόμου διατήρησης της ενέργειας (α' θερμοδυναμικού νόμου), παρόλο που ο ίδιος δεν φαίνεται να το είχε αντιληφθεί.



Διαγραμματική απεικόνιση του νόμου του Hess
 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Με τη γενίκευση αυτή είναι δυνατό να διευρύνουμε τους θερμοχημικούς υπολογισμούς, ώστε στις μεταβολές να μπορούν να συμπεριληφθούν πλην των χημικών αντιδράσεων και φυσικές μεταβολές π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων.

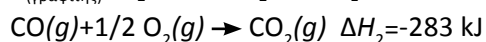
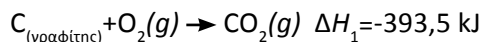
Π.χ.



$$\text{και } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Παράδειγμα 2.4

Να βρεθεί η ενθαλπία σχηματισμού του $\text{CO}(\text{g})$ αν δίνονται:



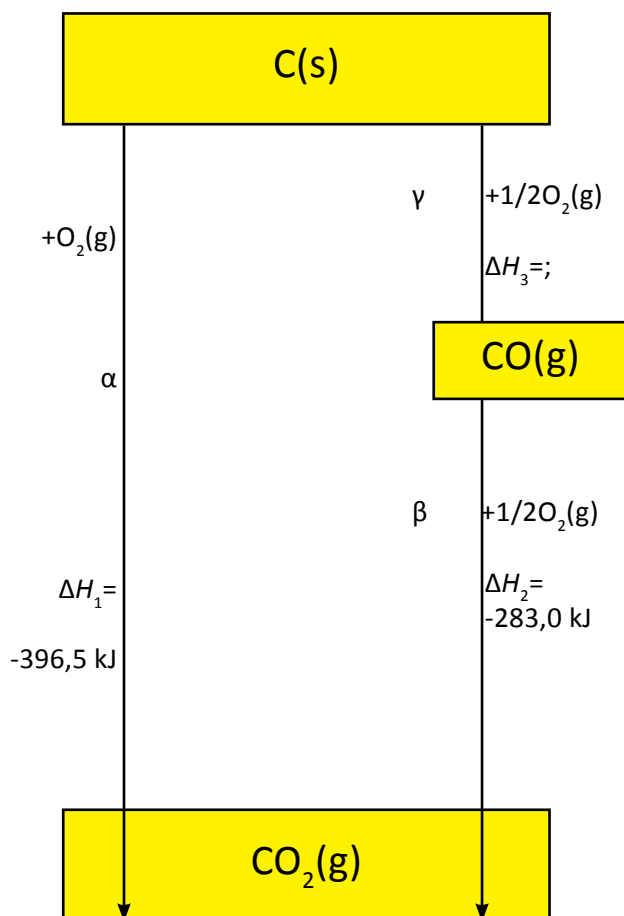
ΛΥΣΗ

1ος τρόπος (με θερμοχημικό κύκλο)

Όπως φαίνεται στο σχήμα δίνεται η ΔH_1 της (α) μεταβολής, η ΔH_2 της (β) μεταβολής και ζητείται η $\Delta H_3 = x \text{ kJ}$ της (γ) μεταβολής.

Σύμφωνα με το νόμο του Hess έχουμε:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ.}$$

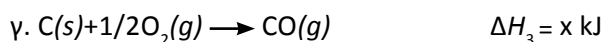
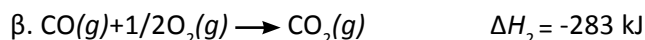


2^{ος} τρόπος

Ακολουθούμε την εξής πορεία:

- α) Γράφουμε τις θερμοχημικές εξισώσεις των οποίων δίνεται ή ζητείται η μεταβολή ενθαλπίας.
- β) Διαλέγουμε μια οποιαδήποτε από τις παραπάνω θερμοχημικές εξισώσεις και φροντίζουμε να τη «βγάλουμε» ως άθροισμα των υπολοίπων.
- γ) Εφαρμόζουμε το νόμο του Hess, οπότε υπολογίζουμε τη ζητούμενη ΔH .

Στη συγκεκριμένη άσκηση έχουμε



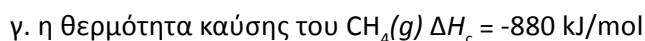
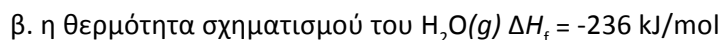
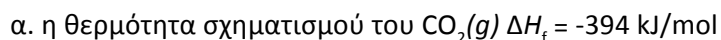
Παρατηρούμε ότι η (α) μπορεί να προκύψει ως άθροισμα των (γ) και (β), οπότε από το νόμο του Hess έχουμε:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2$$

$$\text{ή } \Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ.}$$

Εφαρμογή

Να βρεθεί η ενθαλπία σχηματισμού του CH_4 . Δίνονται:



(14 kJ/mol)

Γνωρίζεις ότι...



Αναστενάρια: ένα θαύμα που ερμηνεύει η χημεία

Τα αναστενάρια είναι ένα έθιμο λατρείας που γίνεται στο Λαγκαδά Θεσσαλονίκης και στην Αγία Ελένη Σερρών, από τις 20 έως τις 23 Μαΐου και συνδέεται με τη γιορτή των Αγίων Κωνσταντίνου και Ελένης. Κάθε χρόνο τα μέσα μαζικής επικοινωνίας στρέφουν την προσοχή τους στο πρωτόγνωρο αυτό τελετουργικό έθιμο, που το αποκορύφωμά του είναι ο εκστατικός χορός των αναστενάρηδων στα αναμμένα κάρβουνα. Πώς όμως μπορεί να εξηγηθεί αυτό;

Είναι κοινή διαπίστωση ότι δεν πρόκειται για τέχνασμα ή απάτη. Οι αναστενάρηδες πραγματικά ποδοπατούν για ώρα τα αναμμένα κάρβουνα, χωρίς τα πέλματά τους να παρουσιάζουν το παραμικρό έγκαυμα. Ούτε υπάρχει η εκδοχή της ομαδικής υποβολής των θεατών, αφού η τελετουργία έχει πολλές φορές κινηματογραφηθεί και φωτογραφηθεί. Πρόκειται λοιπόν για θαύμα; Η θερμοχημεία μπορεί να δώσει ορισμένες εξηγήσεις στο θέμα:

1. Τα ανθρώπινα κύτταρα έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό και επειδή το νερό έχει μεγάλη ειδική θερμοχωρητικότητα (c) η θερμοχωρητικότητα των κυττάρων ($C = mc$) έχει μεγάλη τιμή. Αυτό με άλλα λόγια σημαίνει, ότι μεγάλο ποσό θερμότητας πρέπει να μεταφερθεί στο πέλμα του ποδιού για να αυξηθεί η θερμοκρασία τόσο, ώστε να προκαλέσει

καταστροφή στα κύτταρα. Όμως, λόγω των χορευτικών κινήσεων δεν έχουμε μεγάλο χρόνο επαφής μεταξύ του κάρβουνου και του ποδιού, ώστε να μεταφερθεί μεγάλο ποσό ενέργειας.

2. Η επιφάνεια των πυρακτωμένων κάρβουνων είναι σχετικά μικρή και έτσι παρόλο που η θερμοκρασία είναι πολύ μεγάλη το θερμικό περιεχόμενό τους είναι σχετικά μικρό. Είναι όπως μια σπίθα, που αν πέσει πάνω μας δεν προκαλεί έγκαυμα, λόγω της μικρής της μάζας, άσχετα αν έχει μεγάλη θερμοκρασία.

3. Ο ιδρώτας (λόγω του χορού) και γενικώς η υγρασία που υπάρχει στο πέλμα του ποδιού (η υγρασία είναι μεγάλη στον περιβάλλοντα χώρο - γι' αυτό πιθανόν η πυροβασία γίνεται βράδυ) απορροφά μέρος της θερμικής ενέργειας για την εξάτμισή τους. Να σημειωθεί, ότι η θερμότητα εξάτμισης του νερού είναι μεγάλη.

Το φαινόμενο λοιπόν της πυροβασίας, που να σημειωθεί ότι δεν γίνεται κατ' αποκλειστικότητα στα αναστενάρια, αλλά και στην Ινδία, Κεϋλάνη, Β. Αυστραλία κλπ, μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τη θερμοχημεία. Θεωρητικά λοιπόν, με κατάλληλη προετοιμασία και υπό κατάλληλες συνθήκες, θα μπορούσε ο καθένας μας να γίνει αναστενάρης. Βέβαια μην είμαστε απόλυτοι, γιατί καμιά φορά και η επιστήμη κάνει λάθη.

Γνωρίζεις ότι...



Εκρηκτικά

Τον Απρίλιο του 1995 μια βομβιστική ενέργεια στο Ομοσπονδιακό Μέγαρο στην πόλη της Οκλαχόμα των ΗΠΑ έρχεται να συγκλονίσει την κοινή γνώμη. Ο απολογισμός ήταν ο θάνατος 168 ατόμων και η ολοκληρωτική καταστροφή του πολυώροφου κτιρίου. Οι αρχές υπολόγισαν ότι η ποσότητα του εκρηκτικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν δύο τόνοι, η οποία πυροδοτήθηκε από κλεμμένο φορτηγό αυτοκίνητο. Το φοβερό αυτό εκρηκτικό (ANFO) είχε φτιαχτεί από νιτρικό αμμώνιο (AN), που είναι ένα συνηθισμένο λίπασμα, και ένα κοινό πετρέλαιο θέρμανσης (FO).

Πώς μπορεί αλήθεια ο συνδυασμός δύο τόσο απλών και καθημερινής χρήσεως ουσιών, όπως ενός λιπάσματος και ενός πετρελαίου θέρμανσης, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να προκαλέσει τέτοια καταστροφή; Η τραγωδία στην πόλη της Οκλαχόμα έρχεται να μας θυμίσει για μια ακόμα φορά τη μεγάλη σημασία της χημείας για την ερμηνεία των ιδιοτήτων της ύλης.



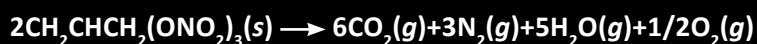
Γενικά μια ουσία έχει εκρηκτικές ιδιότητες, όταν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα διασπάται, ελευθερώνοντας ακαριαία μεγάλα ποσά ενέργειας και μεγάλους όγκους αερίων. Τα θερμά αυτά αέρια διαστελλόμενα δημιουργούν ένα καταστροφικό ωστικό κύμα. Το ωστικό κύμα μπορεί να μεταδίδεται με ταχύτητες της τάξης των 32.000 χιλιομέτρων /ώρα, ενώ αναπτύσσονται πιέσεις που υπερβαίνουν τις 700.000 ατμόσφαιρες, προξενώντας τεράστιες φυσικές καταστροφές στον περιβάλλοντα χώρο.

Η διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου προφανώς έχει αυτά τα χαρακτηριστικά. Στο ANFO βέβαια η εκρηκτική δράση ενισχύεται ακόμα τρεις φορές, γιατί ακολουθεί η καύση των υδρογονανθράκων του πετρελαίου θέρμανσης (FO), που ελευθερώνει μεγάλους όγκους αερίων $\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$ και συνεισφέρει ενέργεια 40-50 kJ ανά γραμμάριο υδρογονάνθρακα. Το περίεργο είναι ότι αυτό καθ' εαυτό το FO δεν είναι εκρηκτικό, γιατί καίγεται αργά, έχει όμως πολύ μεγάλο θερμικό περιεχόμενο και σε συνδυασμό με το AN δημιουργεί ένα τρομακτικής ισχύος εκρηκτικό.



Άλφρεντ Νόμπελ (1833-1896)

Σουηδός χημικός μηχανικός. Ανακάλυψε το δυναμίτη και άλλα ισχυρά εκρηκτικά και έκτισε βιομηχανία για την παραγωγή τους. Ένα ατύχημα στοίχισε τη ζωή του αδελφού του και τεσσάρων ακόμα ατόμων, καθώς και την καταστροφή του εργοστασίου του. Παρά την απαγόρευση του Σουηδικού κράτους, αυτός συνέχισε τα πειράματά του για την ανάπτυξη ασφαλούς μεθόδου παραγωγής του δυναμίτη. Διαπνεόταν από φιλειρηνικά αισθήματα και πίστευε ότι οι ανακαλύψεις του θα μπορούσαν να συντελέσουν στην ειρήνη του κόσμου. Διέθεσε το μεγαλύτερο μέρος της τεράστιας περιουσίας του, που κέρδισε κυρίως από τις εργασίες του αυτές, για να υλοποιηθεί αυτό που θεωρείται σήμερα ως η μεγαλύτερη τιμητική διάκριση στον κόσμο της επιστήμης: το βραβείο Νόμπελ. Ο δυναμίτης έχει σαν βάση τη νιτρογλυκερίνη της οποίας η διάσπαση (έκρηξη) γίνεται με βάση την παρακάτω αντίδραση:



Ο δυναμίτης ακόμα και σήμερα παρασκευάζεται βιομηχανικά και χρησιμοποιείται για την ανατίναξη βράχων, είναι μίγμα από νιτρικό αμμώνιο και νιτρογλυκερίνης, εμποτισμένο σε γη διατομών.

Ανακεφαλαίωση

1. Η θερμοχημεία μελετά τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν θερμότητα ονομάζονται εξώθερμες και αυτές που απορροφούν θερμότητα ονομάζονται ενδόθερμες. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με τη θερμότητα που ελευθερώνεται ή απορροφάται σε μια αντίδραση, εφόσον η αντίδραση γίνεται υπό σταθερή πίεση. Σε μια εξώθερμη αντίδραση $\Delta H < 0$ και σε μια ενδόθερμη $\Delta H > 0$.
2. Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Δηλαδή, $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$. Η ενθαλπία αντίδρασης ονομάζεται πρότυπη και συμβολίζεται ΔH° , όταν αντιδρώντα και προϊόντα που βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για τα διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1$ M. Με βάση τον ορισμό της ενθαλπίας αντίδρασης μπορούμε να ορίσουμε την ενθαλπία σχηματισμού, της καύσης, της διάλυσης και της εξουδετέρωσης.
3. Ο βασικός νόμος της θερμιδομετρίας, με τον οποίο μετράμε τη θερμότητα που ελευθερώνεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση είναι $q = m c \Delta T$, όπου c : η ειδική θερμοχωρητικότητα της ουσίας που θερμαίνεται ή ψύχεται (π.χ. νερό), m : η μάζα της ουσίας και ΔT : η μεταβολή της θερμοκρασίας. Η μέτρηση αυτών των θερμοτήτων γίνεται σε ειδικά όργανα που ονομάζονται θερμιδόμετρα.
4. Οι βασικοί νόμοι της θερμοχημείας είναι:
 1. Ο νόμος Lavoisier-Laplace σύμφωνα με τον οποίο, αν κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_1 , τότε κατά τη διάσπαση της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.
 2. Ο νόμος του Hess σύμφωνα με τον οποίο, η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης είναι η ίδια, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, είτε σε περισσότερα στάδια.

Λέξεις - κλειδιά

Χημική θερμοδυναμική	Ενθαλπία καύσης
Θερμοχημεία	Ενθαλπία διάλυσης
Εξώθερμη - ενδόθερμη αντίδραση	Ενθαλπία εξουδετέρωσης
Μεταβολή ενθαλπίας	Ενθαλπία δεσμού
Ενθαλπία αντίδρασης	Θερμιδομετρία
Πρότυπη κατάσταση	Νόμος Lavoisier-Laplace
Ενθαλπία σχηματισμού	Νόμος Hess

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι εξώθερμη και τι ενδόθερμη αντίδραση;
2. Η μεταβολή ενθαλπίας ΔH εξώθερμης αντίδρασης είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από το μηδέν;
3. Τι είναι πρότυπη κατάσταση;
4. Πώς ορίζεται η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης;
5. Τι ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού και τι πρότυπη ενθαλπία καύσης;
6. Πώς συσχετίζεται η ενθαλπία μιας αντίδρασης με τις ενθαλπίες δεσμών των αντιδρώντων και προϊόντων;
7. Ποιος είναι ο βασικός νόμος της θερμιδομετρίας;
8. Με τι μονάδες μετράμε συνήθως την ειδική θερμοχωρητικότητα (c) ουσίας;
9. Ποιος είναι ο νόμος Lavoisier-Laplace;
10. Πώς διατυπώνεται ο νόμος του Hess και ποια η σημασία του;

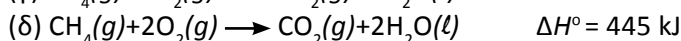
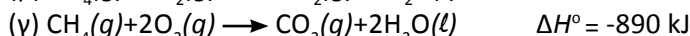
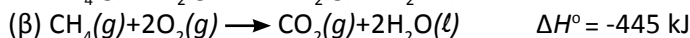
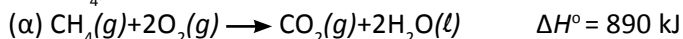
Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Ενθαλπία αντίδρασης ΔH - Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ΔH°

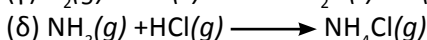
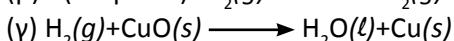
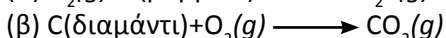
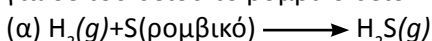
11. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
 - α. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητας ονομάζονται εξώθερμες.
 - β. Στις εξώθερμες αντιδράσεις έχουμε $\Delta H > 0$.
 - γ. Η πρότυπη κατάσταση αναφέρεται σε $P = 1 \text{ atm}$ και $\vartheta = 0^\circ \text{C}$.
 - δ. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ουσίας είναι πάντοτε ίση με την πρότυπη ενθαλπία καύσης της ουσίας.
12. Να συμπληρώσετε τα κενά στις επόμενες προτάσεις:
 - α. Οι αντιδράσεις που ελευθερώνουν ενέργεια υπό μορφή..... ονομάζονται..... Οι αντιδράσεις πουενέργεια υπό τη μορφή..... ονομάζονται ενδόθερμες.
 - β. Ενθαλπία αντίδρασης είναι ημεταξύ των αντιδρώντων και....., για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
 - γ. Η θερμότητα μιας αντίδρασης προσδιορίζεται πειραματικά με.....



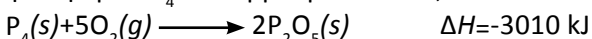
13. Κατά την πλήρη καύση 8 g CH₄ ελευθερώνονται 445 kJ, όταν όλες οι ουσίες που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση. Ποια είναι η σωστή θερμοχημική εξίσωση για την καύση του CH₄;



14. Για ποια από τις επόμενες αντιδράσεις είναι $\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \Delta H^\circ_f$; Η σταθερή μορφή στους (25 °C) του άνθρακα είναι ο γραφίτης και για δε του θείου το ρομβικό θείο.



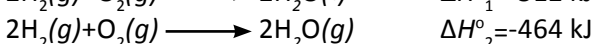
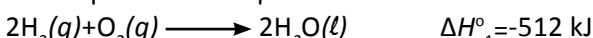
15. Δίνεται η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης σε θερμοκρασία θ °C. Πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί αν καούν πλήρως 6,2 g φωσφόρου P₄ σε θερμοκρασία θ °C;



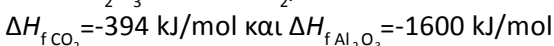
150,5 kJ

16. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του HCl είναι -92,3 kJ/mol. Να γράψετε τη θερμοχημική εξίσωση σχηματισμού του HCl.

17. Να εξηγήσετε την παρατηρούμενη διαφορά στις ενθαλπίες σχηματισμού των παρακάτω αντιδράσεων:



18. Πόσα γραμμάρια άνθρακα πρέπει να καούν πλήρως για να πάρουμε τόση θερμότητα, όση χρειάζεται για να συντελεστεί η πλήρης διάσπαση 2 mol Al₂O₃ σε Al και O₂; Δίνονται οι ενθαλπίες σχηματισμού:



97,46 g

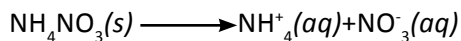
19. 6 g μίγματος μεθανίου και αιθυλενίου καίγονται πλήρως και ελευθερώνονται 261,4 kJ. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος των 6 g, αν η ενθαλπία πλήρους καύσης του CH₄ είναι ΔH₁ = -802 kJ/mol και του C₂H₄ είναι ΔH₂ = -1010 kJ/mol.

3,2 g - 2,8 g

20. Η ενθαλπία πλήρους εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι ΔH_n = -57,1 KJ mol⁻¹. Πόση θερμότητα ελευθερώνεται αν αναμιχθούν 3 L διαλύματος HCl 0,2 M με 2 L διαλύματος NaOH 0,25 M;

28,55 kJ

21. Η διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό είναι μια ενδόθερμη αντίδραση και η θερμότητα διάλυσής του είναι $25,06 \text{ kJ/mol}$. Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται για την κατασκευή «παγοκύστεων». Να βρεθεί η θερμότητα που απορροφάται όταν διαλυθούν 10 g νιτρικού αμμωνίου στο νερό. Τη διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό τη συμβολίζουμε:



22. Δίνεται ότι η πρότυπη ενθαλπία καύσης του CH_4 είναι $\Delta H_c^\circ = -890 \text{ kJ/mol}$. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ποσότητα μεθανίου που βρίσκεται στην πρώτη στήλη, το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την καύση αυτής που βρίσκεται στη δεύτερη στήλη.

I	II
2 mol	445 kJ
8 g	890 kJ
80 g	4450 kJ
16 g	1780 kJ

β. Θερμιδομετρία

23. Για να θερμανθούν $2,5 \text{ L}$ νερού από τους 20°C στους 30°C απαιτείται θερμότητα ίση με:
 (α) $2,5 \text{ kcal}$ (β) 10 kcal (γ) 25 kcal (δ) 75 kcal
 Για το νερό: $\rho = 1 \text{ g/mL}$ και $c = 1 \text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{g}$

24. Πόση θερμότητα χρειάζεται για να θερμανθεί θερμιδόμετρο, που περιέχει $1800 \text{ g H}_2\text{O}$ και έχει θερμοχωρητικότητα $C=1,5 \text{ kcal/}^\circ\text{C}$, από τους 22°C στους 30°C ; (ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού $c=1 \text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{g}$)

- * 25. Ο συνολικός όγκος του νερού του Ειρηνικού Ωκεανού υπολογίζεται ότι είναι $7,2 \cdot 10^8 \text{ km}^3$. Μια μέσου μεγέθους ατομική βόμβα παράγει κατά την έκρηξή της ενέργεια περίπου 10^{15} J . Να υπολογίσετε πόσες ατομικές βόμβες χρειάζονται για να θερμάνουν κατά την έκρηξή τους τα νερά του Ειρηνικού Ωκεανού κατά 1°C . (για το νερό: $\rho=1 \text{ g/mL}$ και $c=1 \text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{g}$)

- * 26. 2 g γλυκόζης καίγονται πλήρως σε θερμιδόμετρο βόμβας οπότε η θερμοκρασία του νερού αυξάνεται από τους 20°C στους 24°C . Η μάζα του νερού στο θερμιδόμετρο είναι 1500 g και η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου είναι $1,5 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. Να υπολογίσετε την ενθαλπία καύσης της γλυκόζης, αν η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού είναι $4,18 \text{ J/}^\circ\text{C}\cdot\text{g}$

27. Η θερμοχημική εξίσωση της καύσης του αιθυλενίου είναι:
 $\text{C}_2\text{H}_4(g) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta H = -340 \text{ kcal}$

3,13 kJ

26,4 kcal

3·10⁹ βόμβες

-2797,2 kJ/mol

216,8 kg

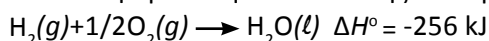
Πόσα kg νερού μπορούν να θερμανθούν από 20 °C σε 90 °C με τη θερμότητα που παράγει η καύση ενός κυβικού μέτρου αιθυλενίου μετρημένο σε STP συνθήκες; Δίνεται η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού $c = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$.

- * 28. 6 g μίγματος CH_4 και C_2H_4 καίγονται πλήρως και δίνουν τόση θερμότητα όση χρειάζεται για να θερμανθούν 2 kg νερού από τους 25 °C στους 63 °C. Ποια είναι η σύσταση του αρχικού μίγματος;
Δίνονται: $c_{\text{νερού}} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, ενθαλπίες καύσης: $\text{CH}_4 = -210 \text{ kcal/mol}$ και $\text{C}_2\text{H}_4 = -340 \text{ kcal/mol}$.

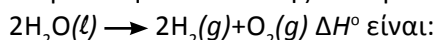
3,2 g - 2,8 g

γ. Νόμοι Θερμοχημείας

29. Δίνεται η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

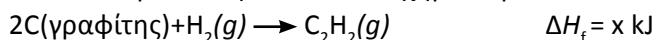


Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης

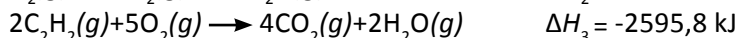
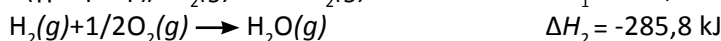
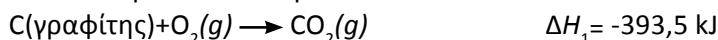


(α) 256 kJ (β) -512 kJ (γ) 512 kJ (δ) καμιά από αυτές.

30. Να υπολογίσετε την ενθαλπία σχηματισμού του ακετυλενίου C_2H_2

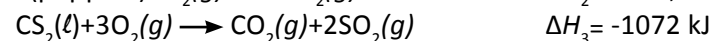
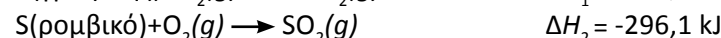
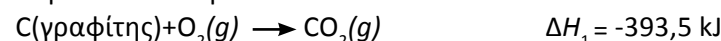


από τα παρακάτω δεδομένα:



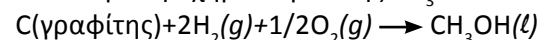
225,1 kJ

31. Να υπολογίσετε την ενθαλπία σχηματισμού του CS_2 από τα παρακάτω δεδομένα:



86,3 kJ/mol

- * 32. Η αντίδραση σχηματισμού της CH_3OH :



δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, γι' αυτό και δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε άμεσα (με θερμιδόμετρο) τη θερμότητα της αντίδρασής της. Να υποδείξετε ένα τρόπο για τον έμμεσο υπολογισμό της θερμότητας αυτής.

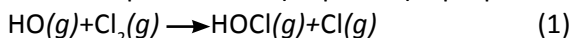
33. 4 g C, 4 g H_2 και 4 g CH_3OH καίγονται και ελευθερώνονται αντίστοιχα ποσά θερμότητας 131 kJ, 572 kJ και 91 kJ. Να υπολογίσετε με βάση τα δεδομένα αυτά την ενθαλπία σχηματισμού της CH_3OH .

-237 kJ/mol

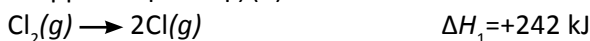
34. Για τη διάσπαση ενός δεσμού H-H πρέπει να προσφέρουμε ενέργεια $7,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Να βρεθεί η θερμότητα που ελευθερώνεται όταν σχηματίζονται 8 g H_2 με σύνδεση ατόμων υδρογόνου. Δίνεται ο αριθμός Avogadro: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1782 kJ

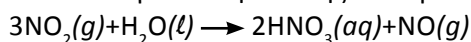
35. Πιθανολογείται ότι στη στρατόσφαιρα γίνεται η αντίδραση:



Να βρεθεί η ΔH της (1) αν δίνονται:



36. Να υπολογίσετε την ΔH της αντίδρασης



αν δίνονται οι τιμές ΔH των αντιδράσεων:

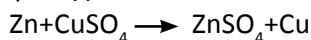


Γενικά προβλήματα

- ** 37.** Σε 4 L διαλύματος ασθενούς οξέος HA 0,2 M, προσθέτουμε 2 L διαλύματος NaOH 0,25 M και ελευθερώνεται θερμότητα ίση με 25,4 kJ. Ποια η ΔH_n της αντίδρασης: $\text{HA} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$
Γιατί η τιμή αυτή διαφέρει από την ΔH_n εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση;

50,8 kJ - ενθαλπία
εξουδετέρωσης
($\Delta H_n = -50,8 \text{ kJ}$)

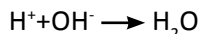
- ** 38.** Σε θερμιδόμετρο που περιέχει 25 mL διαλύματος CuSO_4 1 M, προστίθεται περίσσεια σκόνης Zn. Η αρχική θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται από 20,2 °C σε 70,8 °C. Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης:



Δίνεται ότι: $c_{\text{διαλύματος}} = 4,18 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$ και $\rho_{\text{διαλύματος}} = 1 \text{ g/mL}$. Το ποσό της θερμότητας που απορροφάται από το θερμιδόμετρο και τα αντιδραστήρια να θεωρηθεί αμελητέο.

-211,6 kJ

39. Η ενθαλπία εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος, π.χ. HBr, με μία ισχυρή βάση, π.χ. NaOH, είναι ουσιαστικά η ενθαλπία της αντίδρασης:

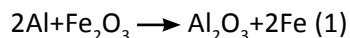


και γι' αυτό θεωρείται σταθερή και ίση με -13,5 kcal ανά mol σχηματιζόμενου H_2O , ή απλά -13,5 kcal. Αναμιγνύουμε 0,2 L διαλύματος HBr 0,2 M με 0,2 L διαλύματος NaOH 0,3 M σε θερμιδόμετρο αμελητέας θερμοχωρητικότητας. Αν τα αρχικά διαλύματα είχαν θερμοκρασία $\theta_1 = 18^\circ\text{C}$, ποια θα είναι η θερμοκρασία του τελικού διαλύματος; Δίνεται ότι η πυκνότητα όλων των διαλυμάτων είναι $\rho = 1 \text{ g/mL}$ και ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα του τελικού διαλύματος είναι $c = 1 \text{ cal/}^\circ\text{Cg}$.

19,35 °C

**** 40.** Η πρότυπη ενθαλπία καύσης αλκανίου (Α) είναι $\Delta H_1^\circ = -2936 \text{ kJ/mol}$, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του (Α) είναι $\Delta H_2^\circ = -600 \text{ kJ/mol}$. Να βρείτε το μοριακό τύπο του αλκανίου αν η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του CO_2 είναι $\Delta H_3^\circ = -376 \text{ kJ/mol}$ και του H_2O είναι $\Delta H_4^\circ = -276 \text{ kJ/mol}$.

**** 41.** Θερμίτης λέγεται το μίγμα Al και Fe_2O_3 που χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση των σιδηροτροχιών, καθώς η αντίδραση:



είναι ισχυρά εξώθερμη. Αν οι ενθαλπίες σχηματισμού του Al_2O_3 και του Fe_2O_3 είναι αντίστοιχα $\Delta H_1 = -1650 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta H_2 = -830 \text{ kJ/mol}$ σε θερμοκρασία ϑ :

(α) Να υπολογίσετε την τιμή της ΔH της (1) στη θερμοκρασία ϑ .

(β) Να υπολογίσετε το ποσό της θερμότητας που θα ελευθερωθεί κατά την αντίδραση μιας ποσότητας θερμίτη που περιέχει: 1000 g Fe_2O_3 και 270 g Al .

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού - λάθους

11. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Λ

13. γ

14. α

22. 1δ, 2α, 3γ, 4β

23. γ

29. γ

Δραστηριότητα

Το ενεργειακό περιεχόμενο των τροφών

Σε πολλά από τα τυποποιημένα τρόφιμα αναγράφεται στην ετικέτα τους η διατροφική τους ανάλυση, δηλαδή, η περιεκτικότητά τους στα τρία βασικά διατροφικά υλικά (*πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λίπη*), καθώς και ο αριθμός των kcal ανά ορισμένη ποσότητα του τροφίμου.

Όμως, χρησιμοποιώντας τον κώδικα «4-4-9», που αποδίδει τα kcal g⁻¹, μπορεί κανείς να κάνει μια σύγκριση και έλεγχο για την ορθότητα των αναγραφόμενων θερμίδων. Σαν παράδειγμα δίνονται στον παρακάτω πίνακα μερικές περιπτώσεις. Στη στήλη *Θερμίδες*, δίνεται η τιμή της ετικέτας, ενώ στη στήλη *kcal* η αντίστοιχη τιμή υπολογισμένη με βάση το «4-4-9». Τέλος, το *Είδος* της τροφής αναφέρεται σε ποσότητα 100 g.

Είδος	Πρωτεΐνες	Σάκχαρα	Λίπη	Θερμίδες	kcal
Κοτόπουλο	21,5	-	2,5	110	108,5
Καλαμπόκι	3,7	20,5	1,2	110	108
Παγωτό	4	20	14	220	222
Μήλο	0,4	14,2	0,5	65	63

Εκείνο που ζητείται είναι να συμπληρώσετε τον παραπάνω πίνακα με άλλα προϊόντα τα οποία θα τα αναζητήσετε ή στα ράφια των υπεραγορών ή σε ειδικότερα βιβλία διαιτολογίας και διατροφής.

Συμπεριλάβετε στον κατάλογο και ποτά γνωρίζοντας ότι η θερμότητα καύσης της αιθανόλης είναι 7,1 kcal g⁻¹. Να υπολογίσετε τις «θερμίδες» τους με βάση τους αλκοολικούς βαθμούς τους.

Αν περπατώντας καταναλώνετε 200 kcal h⁻¹, πόσο χρόνο πρέπει να περπατήσετε, ώστε να καταναλώσετε τις θερμίδες που πήρατε τρώγοντας κοτόπουλο, μήλο και παγωτό;



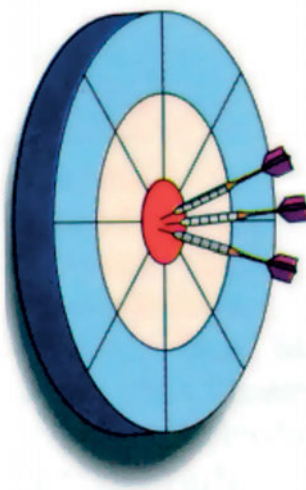
(3)

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις ποιο είναι το αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής.
- Να ορίζεις τι είναι μέση ταχύτητα αντίδρασης και τι στιγμιαία και να περιγράφεις τη διαδικασία που χρειάζεται για να προσδιοριστούν οι ταχύτητες αυτές πειραματικά.
- Να καθορίζεις τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης και να εξηγείς την επίδραση αυτών στην ταχύτητα με βάση τη θεωρία των συγκρούσεων.
- Να περιγράφεις τα χαρακτηριστικά που έχει ένας καταλύτης. Να ταξινομείς τους καταλύτες σε κατηγορίες, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα σε κάθε περίπτωση.
- Να εξηγείς τη δράση των καταλυτών με βάση τη θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και τη θεωρία προσρόφησης και να αναφέρεις χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών της κατάλυσης στη χημική βιομηχανία και βιοχημεία.
- Να αναφέρεις το νόμο της ταχύτητας και να παράγεις αυτόν με βάση πειραματικά δεδομένα. Να συνδέεις το νόμο της ταχύτητας με το μηχανισμό της αντίδρασης.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.1 Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση-ταχύτητα αντίδρασης

3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης- Καταλύτες

Μερικές εφαρμογές των ραδιοϊσοτόπων

3.3 Νόμος ταχύτητας- Μηχανισμός αντίδρασης

3.4 Ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης

Ερωτήσεις- προβλήματα



Για να είναι ένας στερεός καταλύτης αποτελεσματικός, θα πρέπει να έχει μεγάλη επιφάνεια. Αυτό μπορούμε να το πετύχουμε παρασκευάζοντας τον καταλύτη υπό μορφή πολύ μικρών κόκκων. Οι σχετικές τεχνικές έχουν φτάσει στα όρια των δυνατοτήτων διαίρεσης της ύλης, στην κρυσταλλική κατάσταση, αφού μειώνονται οι διαστάσεις των κόκκων σε μεγέθη της τάξεως του νανόμετρου (10^{-9} m). Οι «νανοδομές» αυτές δεν είναι δυνατόν να προκύψουν από λειοτρίβηση. Για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου - TiO_2 - παρασκευάζεται με εξάτμιση του μεταλλικού τιτανίου - $\text{Ti}(s)$ - σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ελαττωμένη πίεση. Οι ατμοί του τιτανίου - $\text{Ti}(g)$ - συμπυκνώνονται σε επιφάνεια που διατηρείται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και στη συνέχεια οξειδώνονται προς TiO_2 . Στον κόσμο των «νανόκοκκων» παρουσιάζονται νέες συναρπαστικές ιδιότητες της ύλης. Μ' αυτή τη μορφή το TiO_2 παρουσιάζει σπουδαία καταλυτική δράση, το οποίο δε συμβαίνει με το TiO_2 στην κανονική του μορφή. Στην εικόνα, φαίνεται η μικρογραφία ενός κόκκου τιτανίου, όπως έχει ληφθεί από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Η μορφολογία του κόκκου είναι σπογγώδης και είναι σύμφωνη με τη «Θεωρία Προσρόφησης» για την ερμηνεία της καταλυτικής δράσης.

(3) ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Εισαγωγή

Στη μέχρι τώρα γνωριμία μας με τη χημεία υπάρχει μια «σημαντική απουσία»: ο χρόνος... Είναι λοιπόν «καιρός» να μπει και ο χρόνος ως παράμετρος στη μελέτη ενός χημικού φαινομένου. Μάλιστα θα εστιάσουμε την προσπάθειά μας στην εξέταση της ταχύτητας ή καλύτερα του ρυθμού που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση.

Καταρχάς, θα ορίσουμε τι είναι ταχύτητα μιας αντίδρασης και θα τη διακρίνουμε σε μέση και στιγμιαία ταχύτητα. Μετά θα προχωρήσουμε στους παράγοντες που την επηρεάζουν, θετικά ή αρνητικά, όπως είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Ειδικότερα, η επίδραση των συγκεντρώσεων στην ταχύτητα θα εκφραστεί ποσοτικά μέσα από το νόμο της ταχύτητας. Κύριο χαρακτηριστικό του νόμου αυτού είναι ότι προκύπτει *πειραματικά*. Προσεκτική μάλιστα μελέτη της *τάξης της αντίδρασης* μπορεί να μας αποκαλύψει το *μηχανισμό* της, τα *ενδιάμεσα*, *μη εμφανή*, *στάδια* που ακολουθούνται μέχρις ότου τα αρχικά αντιδρώντα μεταπέσουν στα προϊόντα.

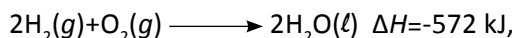
Οι *καταλύτες* και οι *βιοκαταλύτες - ένζυμα* και η επίδρασή τους πάνω στην ταχύτητα των αντιδράσεων εξετάζονται ιδιαίτερα. Η δράση τους στις χημικές, βιοχημικές, και στο συνδυασμό τους, τις αντιδράσεις βιοτεχνολογικής σημασίας, είναι από τα πιο σημαντικά θέματα του κεφαλαίου.

Πολλές από τις έννοιες που θα εισαχθούν - που δεν είναι και από τις πιο απλές - γίνονται ευκολότερα κατανοητές αν βάλει κανείς στο μυαλό του τη *θεωρία των ενεργών συγκρούσεων*. Σύγκρουση των μορίων των αντιδρώντων, κάτω από πολλές προϋποθέσεις, μπορεί να οδηγήσει στα προϊόντα. Και παράγοντες που κάνουν τη σύγκρουση αυτή πιο πιθανή και πιο «βίαιη» λογικά επιταχύνουν την αντίδραση.

(3.1) Γενικά για τη χημική κινητική και τη χημική αντίδραση - Ταχύτητα αντίδρασης

Η χημεία μεταξύ άλλων καλείται να δώσει απάντηση στο βασικό ερώτημα, πόσο γρήγορα και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης. Την απάντηση στο θέμα αυτό δίνει ο κλάδος της χημείας, *χημική κινητική*. Η χημική κινητική μεταξύ των άλλων μελετά την πορεία της αντίδρασης, δηλαδή τα βήματα που ακολουθεί η αντίδραση, ώστε τα αντιδρώντα να μεταβούν στα προϊόντα. Τα βήματα αυτά ονομάζονται *στοιχειώδεις αντιδράσεις* ή *ενδιάμεσα στάδια* και το σύνολό τους αποτελεί το *μηχανισμό της αντίδρασης*.

Να παρατηρήσουμε ότι μια χημική εξίσωση, όπως π.χ.



μας πληροφορεί για την ανακατανομή ύλης και ενέργειας που λαμβάνει χώρα. Στο παράδειγμα, 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ αντιδρούν με 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ σχηματίζοντας 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, ενώ παράλληλα ελευθερώνεται θερμότητα 572 kJ. Η χημική εξίσωση, όμως, δεν μας παρέχει κανένα στοιχείο, ούτε για την ταχύτητα, ούτε για το μηχανισμό της αντίδρασης. Η χημική κινητική αντλεί τα δεδομένα που χρειάζεται όχι από τη μορφή της εξίσωσης, αλλά από πειραματικές μετρήσεις, όπως είναι π.χ. ο προσδιορισμός της ποσότητας του εκλυόμενου αερίου προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο.

Υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται ακαριαία και που δύσκολα μπορούμε

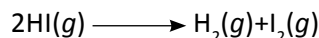
Χημική κινητική

Η χημική κινητική μελετά
- Την ταχύτητα (ή το ρυθμό)
που εξελίσσεται μια χημική
αντίδραση.
- Τους παράγοντες που επη-
ρεάζουν την ταχύτητα μιας
αντίδρασης.
- Το μηχανισμό της αντίδρασης.

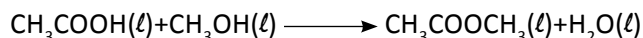
να παρακολουθήσουμε την πορεία τους, όπως π.χ. η καύση του προπανίου:



Άλλες, πάλι, πραγματοποιούνται σε χιλιάδες χρόνια, όπως οι γεωλογικές μεταβολές. Εκτός απ' αυτές, τις ακραίες περιπτώσεις, υπάρχουν αντιδράσεις που γίνονται σχετικά αργά, δηλαδή, σε χρόνους που επιτρέπουν τη μελέτη τους. Τέτοιες αντιδράσεις είναι για παράδειγμα η διάσπαση του HI:

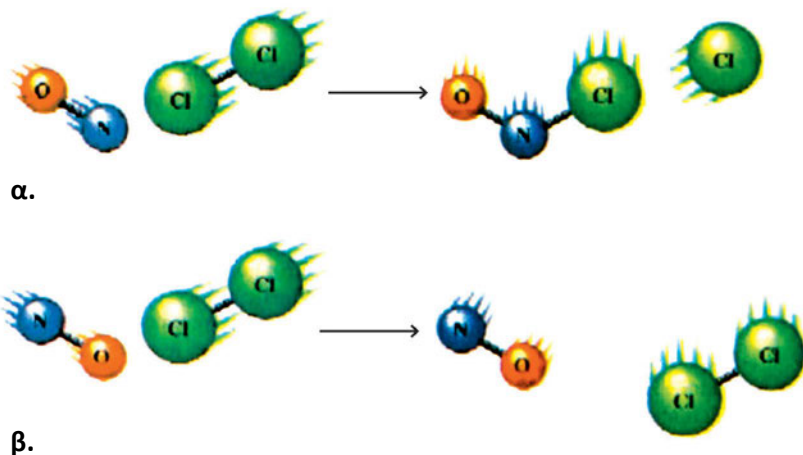


ή η εστεροποίηση:



Ωστόσο, να παρατηρήσουμε, ότι πολλά από τα θέματα που εξετάζει η χημική κινητική γίνονται ευκολότερα κατανοητά αν στηριχτούμε στη **θεωρία των συγκρούσεων**. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, που πρότεινε ο Arrhenius το 1889, για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να **συγκρουστούν αποτελεσματικά**. **Να έχουν δηλαδή, την κατάλληλη ταχύτητα και το σωστό προσανατολισμό**. Αποτέλεσμα αυτής της σύγκρουσης είναι να «σπάσουν» οι αρχικοί δεσμοί των μορίων (αντιδρώντων) και να δημιουργηθούν νέοι (των προϊόντων). Η ελάχιστη τιμή ενέργειας, που πρέπει να έχουν τα μόρια, ώστε να αντιδράσουν αποτελεσματικά, ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης**.

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων είναι τεράστιος. Απ' αυτές έχει υπολογιστεί ότι μόνο το $1/10^8$ είναι **αποτελεσματικές συγκρούσεις**.



ΣΧΗΜΑ 3.1

Για να γίνει η αντίδραση $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν το σωστό προσανατολισμό και την κατάλληλη ταχύτητα.
α: αποτελεσματική β: μη αποτελεσματική σύγκρουση.



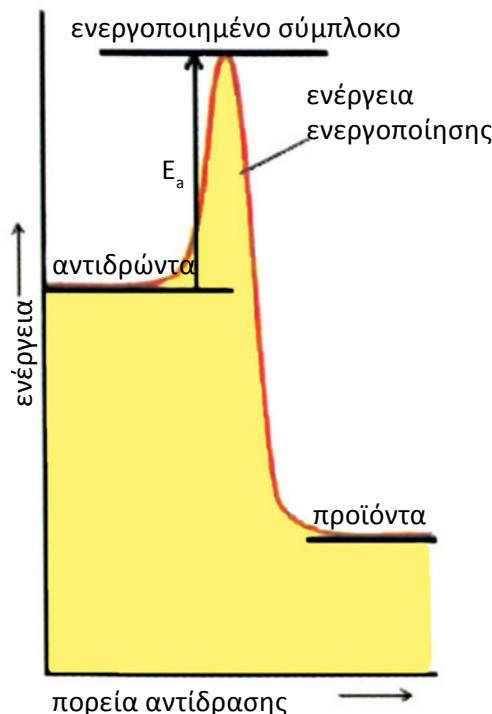
Arrhenius

Σουηδός χημικός.

Η θεωρία του σχετικά με τη διάσπαση των ηλεκτρολυτών ήταν καρπός της διδακτορικής του διατριβής, η οποία σχεδόν απορρίφθηκε από τους εξεταστές του. Αργότερα, η θεωρία αυτή θραυεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1903. Σήμερα είναι γνωστός κυρίως από την εξίσωση που φέρει το όνομά του και η οποία συσχετίζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης με τη θερμοκρασία.

• Έχει υπολογιστεί, σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, ότι σε αέρια όγκου 1L σε STP συνθήκες γίνονται περίπου 10^{32} συγκρούσεις μορίων το δευτερόλεπτο.

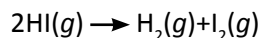
Σύμφωνα με μια άλλη θεωρία, τη **θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**, για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να σχηματιστεί κατά τη σύγκρουση των αντιδρώντων ένα ενδιάμεσο προϊόν. Το προϊόν αυτό απορροφά την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν μια ελάχιστη τιμή ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης, E_a).

Ταχύτητα αντίδρασης - Ορισμός

Ας πάρουμε για παράδειγμα την αντίδραση:



Η ταχύτητα διάσπασης του HI (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI) δίνεται από τη σχέση:

$$v_{\text{HI}} = \frac{-(\text{μεταβολή συγκέντρωσης HI})}{\text{αντίστοιχο χρόνο}} = \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται, ώστε η ταχύτητα διάσπασης, δηλαδή ο **ρυθμός** μεταβολής της συγκέντρωσης του HI, να πάρει θετικές τιμές.

$$\Delta[\text{HI}] = [\text{HI}]_{\text{τελ}} - [\text{HI}]_{\text{αρχ}} < 0 \quad \text{και} \quad \frac{-\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} > 0$$

Στην ίδια αντίδραση η ταχύτητα σχηματισμού του H_2 και του I_2 (ή καλύτερα ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των H_2 και I_2) είναι:

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{I}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Χημική κινητική



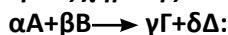
Για να γίνει μια χημική αντίδραση $A \rightarrow B$ χρειάζεται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, που ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης**.

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω χημικής εξίσωσης, αν σε χρονικό διάστημα Δt αντιδράσουν χ mol HI σχηματίζονται $\chi/2$ mol H_2 και $\chi/2$ mol I_2 . Έτσι, εύκολα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι:

$$v_{HI} = 2 v_{H_2} = 2 v_{I_2}$$

Δηλαδή ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του HI είναι διπλάσιος του αντίστοιχου του H_2 και I_2 .

Γενικά ορίζεται **ταχύτητα v μιας χημικής αντίδρασης** της μορφής



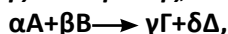
$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta} \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ είναι:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

Να σημειωθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκειά της. Στην αρχή (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) η ταχύτητα είναι η μέγιστη. Ελαττώνεται, όμως, με την πάροδο του χρόνου, καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων, ώσπου στο τέλος να μηδενιστεί. Είναι λοιπόν αυτονόητο, ότι οι μετρήσεις μεταβολών συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων σε κάποιο χρονικό διάστημα, Δt , αφορούν τον προσδιορισμό της **μέσης ταχύτητας** της αντίδρασης για το χρονικό αυτό διάστημα.

Στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης, που έχει τη γενική μορφή



ορίζεται ως:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[\Delta]}{dt}$$

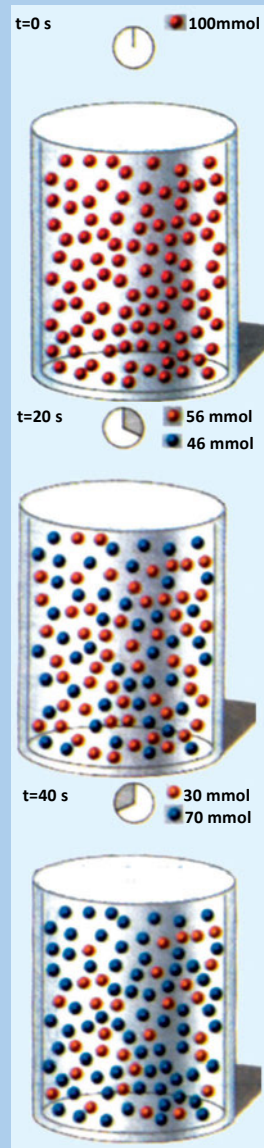
όπου dc είναι μια απειροελάχιστη μεταβολή της συγκέντρωσης c , κατά την απειροελάχιστη μεταβολή dt του χρόνου στη χρονική στιγμή t .

Η **καμπύλη αντίδρασης** μας δείχνει πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα με το χρόνο. Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, που προκύπτει πειραματικά, μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t_1 , ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο σχήμα δεξιά:

Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας μιας υποθετικής αντίδρασης της μορφής:

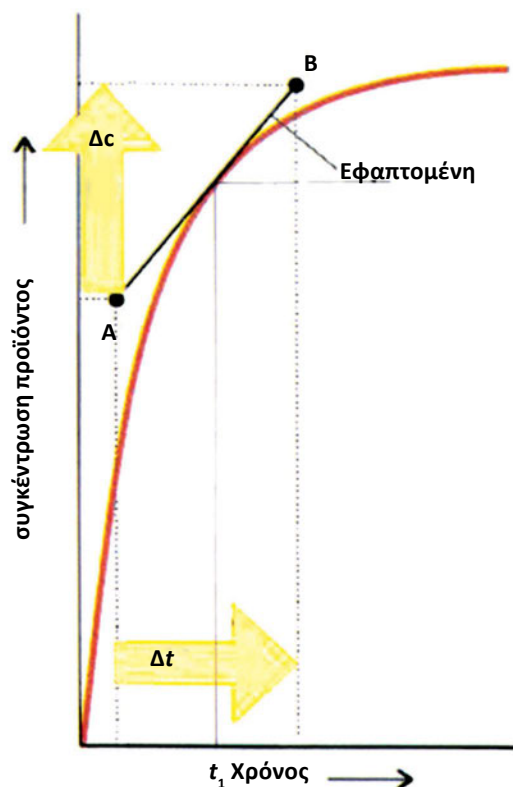


και υπολογισμός της ταχύτητας αυτής.



$$V_{\text{δοχ}} = 1 \text{ L}$$

1. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 0 - 20 s $U_B = \Delta[B]/\Delta t = (46-0)/20 = 2,3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 20 - 40 s $U_B = \Delta[B]/\Delta t = (70-46)/20 = 1,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του B την περίοδο 0 - 40 s $U_B = \Delta[B]/\Delta t = (70-0)/40 = 1,75 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$



ΣΧΗΜΑ 3.3 Για να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα τη χρονική στιγμή t_1 , φέρνουμε την εφαπτομένη της καμπύλης που αντιστοιχεί στο σημείο t_1 και υπολογίζουμε τη κλίση της. Η κλίση της ευθείας αυτής βρίσκεται αν πάρουμε δύο σημεία της A και B και υπολογίσουμε το Δc και Δt . Η στιγμιαία ταχύτητα σχηματισμού προϊόντος v_{t_1} τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται από τη σχέση: $v_{t_1} = \Delta c / \Delta t$

Παράδειγμα 3.1

Η ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ είναι $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. α) Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στο ίδιο χρονικό διάστημα; β) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης;

ΛΥΣΗ

α) Από την αντίδραση εύκολα υπολογίζουμε ότι:

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$

$$\frac{3 \text{ mol}}{x} = \frac{2 \text{ mol}}{2,5 \text{ mol}} \quad \text{ή} \quad x = 3,75 \text{ mol}$$

άρα ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 είναι $3,75 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

β) Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι:

$$v = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1} = 1,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Εφαρμογή

Ο ρυθμός σχηματισμού του HI, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ είναι $0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

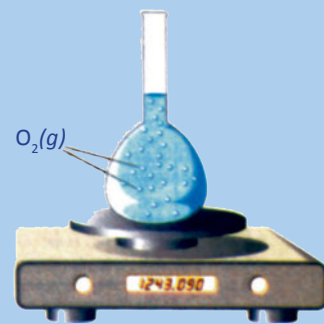
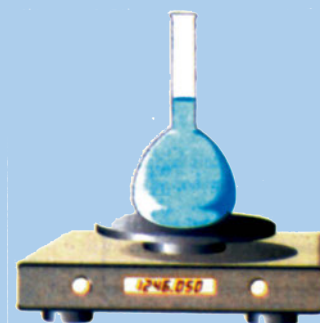
- α) Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 στο ίδιο χρονικό διάστημα;
β) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης;

(α. $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ β. $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Χημική κινητική

Πειραματικός προσδιορισμός της ταχύτητας της αντίδρασης: $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

Αυτό γίνεται με μέτρηση της μάζας του ελευθερωμένου O_2 σε συνάρτηση με το χρόνο. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται έμμεσα με μέτρηση της μάζας του αντιδρώντος συστήματος, η οποία μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, λόγω έκλυσης του $\text{O}_2(\text{g})$



α. $t = 0 \text{ s}$, $m = 1246,050 \text{ g}$

β. $t = 60 \text{ s}$, $m = 1243,090 \text{ g}$

Παράδειγμα 3.2

Η συγκέντρωση του αιθυλενίου $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ στην αντίδραση:

$2\text{CH}_2 = \text{CH}_2(g) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου στους 900 K, όπως δείχνει ο ακόλουθος πίνακας:

χρόνος/s	0	10	20	40	60	100
$[\text{C}_2\text{H}_4]/\text{mol L}^{-1}$	0,91	0,65	0,51	0,34	0,28	0,19

α. Να βρεθεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s.

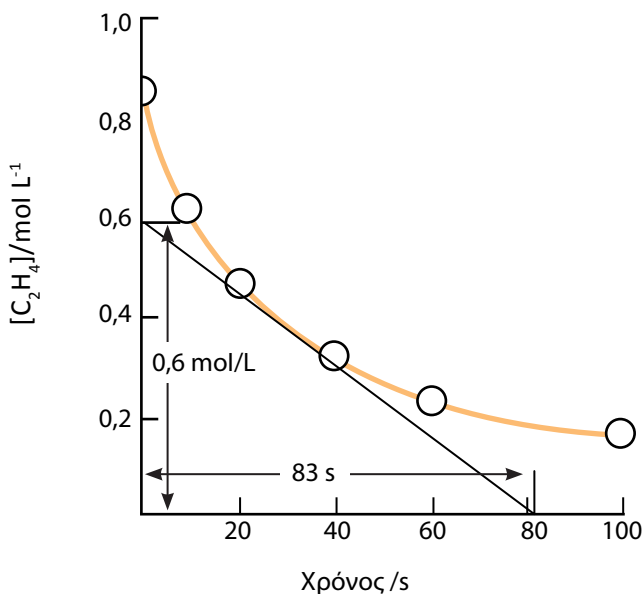
β. Να βρεθεί η ταχύτητα 30 s μετά την έναρξη των μετρήσεων.

ΛΥΣΗ

α. Για τα πρώτα 20 s εύκολα υπολογίζουμε ότι:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{(0,51 - 0,91) \text{ mol L}^{-1}}{20 \text{ s}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

β. Σχεδιάζουμε την καμπύλη μεταβολής της συγκεντρώσεως C_2H_4 συναρτήσει του χρόνου



Από την καμπύλη της αντίδρασης υπολογίζουμε την ταχύτητα της αντίδρασης 30s μετά την έναρξη των μετρήσεων

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{CH}_2 = \text{CH}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{-0,6 \text{ mol L}^{-1}}{83 \text{ s}} = 0,00361 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Εφαρμογή

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης $2\text{A} \rightarrow \text{B} + 3\text{Γ}$ οδήγησε στον παρακάτω πίνακα μετρήσεων:

χρόνος/min	0	2	4	6
$c_{\text{A}}/\text{mol L}^{-1}$	6	4	3	2,6

α. Να βρεθεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στα πρώτα 2 min.

β. Να βρεθεί η ταχύτητα 5 min μετά την έναρξη της αντίδρασης.

(α. $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

(3.2) Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης. Καταλύτες

Όπως ήδη αναφέραμε, η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Είναι προφανές ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό αυτών των συγκρούσεων, επηρεάζουν και την ταχύτητα της αντίδρασης. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

1. η συγκέντρωση των αντιδρώντων
2. η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα σώματα είναι αέριο
3. η επιφάνεια επαφής των στερεών
4. η θερμοκρασία
5. οι ακτινοβολίες
6. οι καταλύτες.

Συγκέντρωση

Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Είναι προφανές ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης προοδευτικά ελαττώνεται, αφού, όσο προχωράει η αντίδραση, ελαττώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων. Στην επόμενη ενότητα θα δώσουμε ποσοτικά την εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων.

Πίεση

Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, μόνο εφ' όσον μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια. Γενικά αύξηση της πίεσης με ελάττωση του όγκου του δοχείου, προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων (ίδιος αριθμός mol αερίου σε μικρότερο όγκο). Εξάλλου σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των αερίων ($p = cRT$) η τιμή της πίεσης εκφράζει το μέτρο της συγκέντρωσης του αερίου, όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Επιφάνεια επαφής στερεών

Η αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, καθώς μ' αυτό τον τρόπο μεγαλώνει ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων των αντιδρώντων. Γι' αυτό φροντίζουμε τα στερεά που συμμετέχουν σε αντιδράσεις να είναι σε λεπτό διαμερισμό, δηλαδή σε σκόνη. Έτσι, εξηγείται γιατί ένα φάρμακο δρα πιο αργά όταν είναι σε μορφή ταμπλέτας, απ' ό,τι αν είναι σε μορφή σκόνης.

Θερμοκρασία

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης γενικώς, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί διπλασιασμό στην ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μέσης κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων με συνέπεια να αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

Χημική κινητική



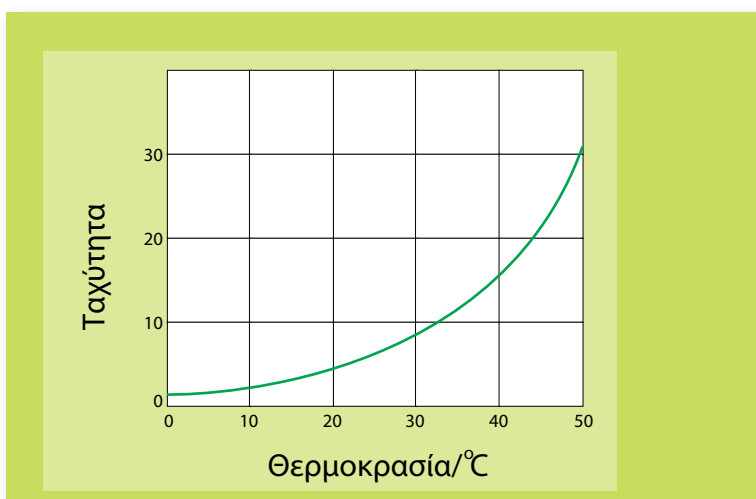
Στα χειρουργεία χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να ελαττωθούν οι ταχύτητες μεταβολισμού του ασθενούς.



Οι πνεύμονες συγκροτούνται από τις αλληπάλληλες διακλαδώσεις των βρόγχων, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής.

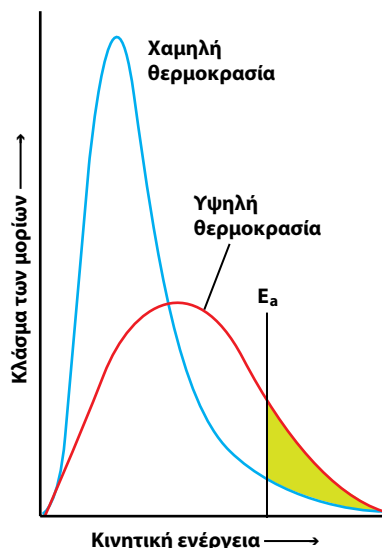


Οι πυρκαγιές σε αλευρόμυλους είναι από τις πλέον επικίνδυνες, καθώς τα άλευρα είναι σε μορφή σκόνης και αναφλέγονται με πολύ μεγάλες ταχύτητες.



ΣΧΗΜΑ 3.4 Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, ανάλογα με την αντίδραση, από 1,5 έως 4 φορές.

Αν παραστήσουμε γραφικά την κατανομή των μορίων αερίων σε σχέση με την κινητική τους ενέργεια, θα οδηγηθούμε στην παρακάτω γραφική παράσταση (κατανομή Maxwell-Boltzmann). Το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης περιοχής αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, τόσο η καμπύλη κατανομής μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Συνεπώς το εμβαδόν της γραμμοσκιασμένης επιφάνειας, δηλαδή ο αριθμός των μορίων που οδηγούνται σε αντίδραση, αυξάνεται.



ΣΧΗΜΑ 3.5 Ενεργειακή κατανομή μορίων σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Το γραμμοσκιασμένο εμβαδόν αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης.

Ακτινοβολίες

Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών. Οι **ακτινοβολίες** στις περιπτώσεις αυτές προκαλούν μοριακές μεταβολές στα αντιδρώντα, με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης, οπότε αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.



Maxwell (1831-1871)
Βρετανός φυσικός.

Καθηγητής στο King's college του Λονδίνου. Θεωρείται ισάξιος του Νεύτωνα και του Αϊνστάιν, έχοντας την μεγαλύτερη συμβολή το 19° αιώνα στην ανάπτυξη της φυσικής.



Boltzmann (1844-1906)
Αυστριακός φυσικός.

Καθηγητής σε πολλά πανεπιστήμια της Αυστρίας και Γερμανίας. Πέρα από τη μελέτη της κινητικής θεωρίας των αερίων έθεσε τα θεμέλια της στατιστικής μηχανικής, ερμηνεύοντας το 2° θερμοδυναμικό νόμο.

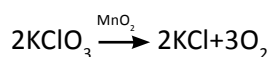
Έχοντας ψυχολογικά προβλήματα έθεσε τέρμα στη ζωή του. Στο μνήμα του έχει χαραχτεί ο θεμελιώδης νόμος της στατιστικής μηχανικής. Οι Maxwell και Boltzmann συνέλαβαν, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο το νόμο στατιστικής κατανομής ενεργειών των μορίων αερίου. Έτσι, μπόρεσαν να συσχετιστούν οι μακροσκοπικές με τις μικροσκοπικές ιδιότητες της ύλης.

Καταλύτες

Η ταχύτητα πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ορισμένων ουσιών, οι οποίες τελικά δεν αλλοιώνονται και ονομάζονται καταλύτες. Αυτό βέβαια δεν αποκλείει ότι ο καταλύτης παθαίνει κάποια χημική μεταβολή σε ένα στάδιο της αντίδρασης. Όμως, σε κάποιο άλλο βήμα της αντίδρασης ο καταλύτης ανακτάται. Ο καταλύτης δηλαδή επεμβαίνει στο μηχανισμό της αντίδρασης, χωρίς να καταναλώνεται, προσφέροντας έναν ευκολότερο δρόμο για την αντίδραση.

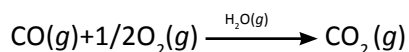
- *Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία του σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.*

Χαρακτηριστικό παράδειγμα καταλυόμενης αντίδρασης είναι η διάσπαση του χλωρικού καλίου με καταλύτη διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2):



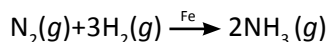
- *Όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται στην ίδια φάση, η κατάλυση ονομάζεται ομογενής.*

Π.χ. οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα με καταλύτη $\text{H}_2\text{O}(g)$.

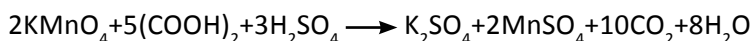


- *Η κατάλυση ονομάζεται ετερογενής όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο καταλύτης.*

Παράδειγμα είναι η σύνθεση της αμμωνίας (NH_3) παρουσία σιδήρου (Fe)



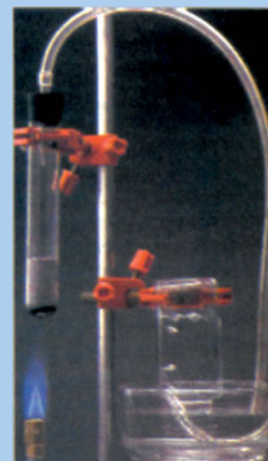
Υπάρχει περίπτωση **ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης να δρα ως καταλύτης** αυτής της αντίδρασης. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται **αυτοκατάλυση**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση του οξαλικού οξέος (COOH)₂ με υπερμαγγανικό κάλιο KMnO_4 παρουσία θειικού οξέος.



Στην παραπάνω αντίδραση, ο αποχρωματισμός του διαλύματος γίνεται στην αρχή πολύ αργά (το MnO_4^- είναι ροδόχρωμο). Μόλις όμως σχηματιστεί το Mn^{2+} , που δρα ως καταλύτης, ο αποχρωματισμός επιταχύνεται. Αυτό μπορούμε να το δούμε και διαγραμματικά, παρακολουθώντας τη συγκέντρωση του MnO_4^- σε συνάρτηση με το χρόνο. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στην αρχή η συγκέντρωση του MnO_4^- είναι σχεδόν σταθερή. Μόλις όμως σχηματιστεί μια ποσότητα Mn^{2+} , το φαινόμενο επιταχύνεται και εκδηλώνεται με την απότομη πτώση της συγκέντρωσης του MnO_4^- . Για συγκριτικούς λόγους παραθέτουμε την ίδια καμπύλη παρουσία Mn^{2+} , όταν δηλαδή έχουμε προσθέσει καταλύτη εξ αρχής. Εδώ, η επιτάχυνση της αντίδρασης γίνεται από την πρώτη στιγμή, όπως δείχνει η απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης του MnO_4^- .

Χημική κινητική

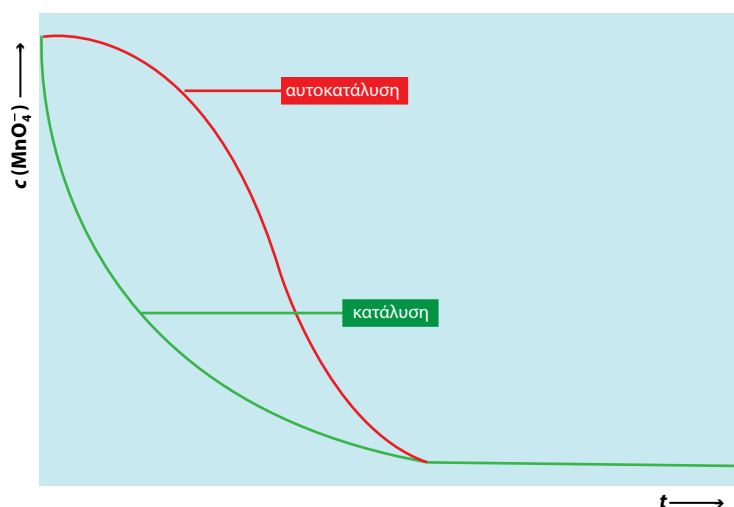
- Θεωρητικά, θα περίμενε κανείς ότι οι καταλύτες ασκούν επ' άπειρον τη δράση τους αφού δεν καταναλώνονται και ο ρόλος τους είναι απλώς εκείνος του μεσάζοντα. Στην πράξη όμως συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις που βαθμιαία τον αδρανοποιούν.



Η διάσπαση του KClO_3 καταλύεται με MnO_2 (το μαύρο στερεό που διακρίνεται στο δοκιμαστικό σωλήνα είναι το MnO_2).

- **Φάση:** τμήμα της ύλης ομογενές που διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά του συστήματος με σαφή όρια.

- **Δε** χρειάζεται να απομνημονεύσετε την αντίδραση αυτοκατάλυσης, τη λογική αυτής της αντίδρασης θα μάθετε αργότερα.



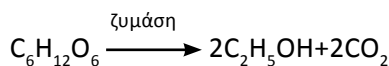
ΣΧΗΜΑ 3.6 Η καμπύλη της αντίδρασης στην κατάλυση και στην αυτοκατάλυση, με βάση την αντίδραση οξείδωσης του οξαλικού οξέος με υπερμαγγανικό κάλιο.

Άλλο παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου, η οποία επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή, τη σκουριά ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) και που τελικά οδηγεί στην πλήρη μετατροπή του μετάλλου σε οξείδιο (διάβρωση), αν δε ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα προστασίας.

Τέλος, η δράση των καταλυτών μπορεί να ανασταλεί από την παρουσία ορισμένων ουσιών, οι οποίες είναι γνωστές ως **δηλητήρια** καταλυτών. Τέτοια δράση δείχνουν το HCN , το H_2S και ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο Pb και ο Hg .

Ένζυμα ή βιοκαταλύτες

Τα ένζυμα είναι ουσίες πολύπλοκης δομής που δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις (στους ζώντες οργανισμούς). Π.χ. η πτυαλίνη είναι ένζυμο που υπάρχει στο σάλιο και επιταχύνει τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρο. Πολλά ένζυμα βρίσκουν σήμερα εφαρμογή στη βιομηχανική παραγωγή διαφόρων προϊόντων, όπως π.χ. αντιβιοτικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενζυματικής δράσης με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον αποτελεί η αλκοολική ζύμωση:



Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχουν τα ένζυμα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες είναι:

- Πολύπλοκη δομή. Τα περισσότερα είναι πρωτεϊνικής φύσης, με σχετικές μοριακές μάζες, M_r που κυμαίνονται συνήθως από 10^5 έως 10^6 .
- πολύ εξειδικευμένη δράση. Ορισμένα ένζυμα έχουν απόλυτη εξειδίκευση (σχέση κλειδί-κλειδαριά).
- η δράση τους επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και την τιμή του pH. Τα πρωτεϊνικής φύσης ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C .
- Τα ένζυμα είναι πολύ πιο αποτελεσματικά από τους μη βιοχημικούς καταλύτες.



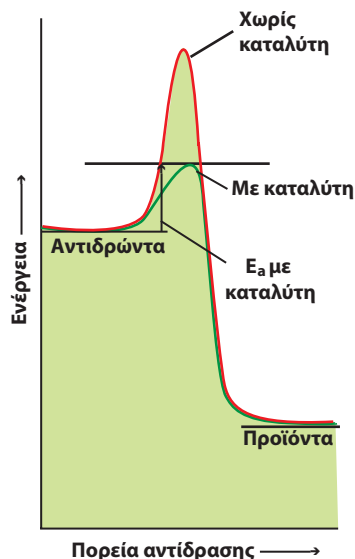
Οι καταλύτες αυτοκινητού ή καταλυτικοί μετατροπείς επιταχύνουν την καύση του CO και άκαυστων υδρογονανθράκων με τη βοήθεια π.χ. Pt (λευκόχρυσου) ή Pd (παλλαδίου) και την αναγωγή οξειδίων του αζώτου π.χ. με Rh (ρόδιο). Οι καταλύτες αυτοί δηλητηριάζονται με μόλυβδο.

• Στις αμφίδρομες αντιδράσεις, για τις οποίες θα μιλήσουμε αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο, ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Ερμηνεία της δράσης του καταλύτη

Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, καθώς δημιουργεί μια νέα πορεία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7. Κατ' αυτό τον τρόπο στην ίδια θερμοκρασία περισσότερα μόρια μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων γίνεται μεγαλύτερος και συνεπώς η ταχύτητα αυξάνεται.

Να παρατηρήσουμε ότι, αν μια αντίδραση γίνει παρουσία ουσίας που δημιουργεί νέα πορεία μεγαλύτερης ενέργειας ενεργοποίησης από αυτή που δίνει η αντίδραση χωρίς καταλύτη, τότε το σύστημα δεν ακολουθεί αυτή την πορεία, αλλά τη «συντομότερη», χωρίς τον καταλύτη. Με τη λογική αυτή, δεν υπάρχουν αρνητικοί καταλύτες.



ΣΧΗΜΑ 3.7 Ο καταλύτης βρίσκει ένα πιο εύκολο μονοπάτι για την αντίδραση, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, όπως:

1. η θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων και
2. η θεωρία της προσρόφησης.

Καθεμιά απ' αυτές ερμηνεύει ικανοποιητικά ορισμένες περιπτώσεις κατάλυσης.

Σύμφωνα με τη **θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων**, η αντίδραση:

$A+B \longrightarrow AB$ (αργή αντίδραση) ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο βημάτων (σταδίων):

$A+K \longrightarrow AK$ (γρήγορη αντίδραση) και

$AK+B \longrightarrow AB+K$ (γρήγορη αντίδραση)

όπου, K είναι ο καταλύτης. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο καταλύτης καταναλώνεται στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο προϊόν και αναγεννάται στο δεύτερο. Συνεπώς, μόνο μια μικρή ποσότητα καταλύτη είναι απαραίτητη για τη δράση αυτή.

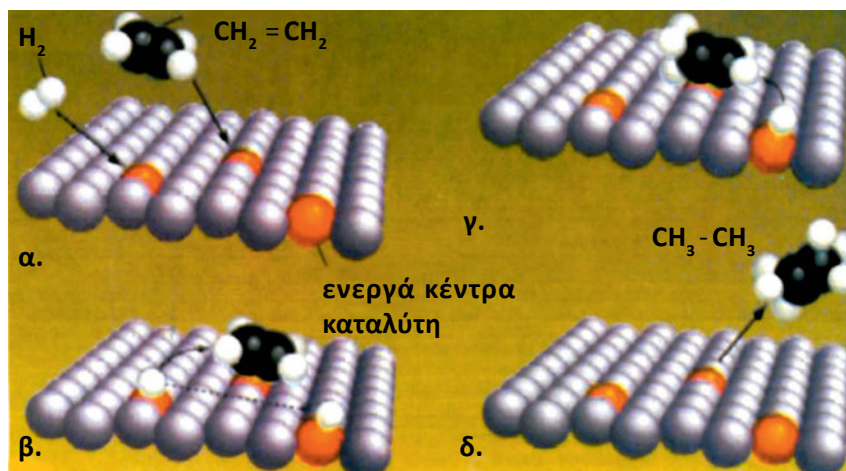
Η **θεωρία της προσρόφησης** μπορεί να ερμηνεύσει με ικανοποιητικό τρόπο την ετερογενή κατάλυση. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τα αντιδρώντα μόρια (αέρια ή υγρά) προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, ο οποίος είναι σε λεπτόκοκκη ή σπογγώδη μορφή. Κάτω από τις συνθήκες αυτές οι δεσμοί των μορίων εξασθενούν ή ακόμα διασπώνται, οπότε υποβοηθείται

• Η διαδικασία επιλογής των βέλτιστων καταλυτών για μια συγκεκριμένη αντίδραση δεν έχει σημειώσει αξιόλογη πρόοδο, μετά από τόσα χρόνια. Οι ερευνητές εξακολουθούν να δοκιμάζουν διάφορους συνδυασμούς μετάλλων και οξειδίων τους με εμπειρικό τρόπο. Αμέτρητα πειράματα σε διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά πρέπει να εκτελεστούν με σχολαστική ακρίβεια. Η ανεύρεση του άριστου καταλύτη είναι μια διαδικασία χωρίς τέλος, αφού πάντα υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης για την αύξηση της παραγωγής. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη βιομηχανία, όπου το προϊόν παράγεται κατά χιλιάδες τόνους ετησίως. Είναι ευνόητο ότι η ακριβής σύσταση καθώς και ο τρόπος παρασκευής κάθε βιομηχανικού καταλύτη αποτελούν εφτασφράγιστα μυστικά, γνωστά σε ελάχιστα πρόσωπα. Αντίθετα στις εργαστηριακές συνθέσεις, όπου δε διακυβεύονται οικονομικά συμφέροντα, οι ερευνητές αποκαλύπτουν ευχαρίστως την παραμικρή λεπτομέρεια.

(Α.Γ. Βάρβογλη: "η κρυφή γοητεία της χημείας")

• Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου πραγματοποιείται υπό σχετικά χαμηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία των καταλυτών Ziegler και Natta ($TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$). Απουσία των καταλυτών αυτών απαιτούνται συνθήκες 200 °C και 100 atm. Κάτω από τις συνθήκες αυτές το βιομηχανικό κόστος παραγωγής του πολυμερούς ανεβαίνει πολύ. Για την ανακάλυψή τους αυτή οι Ziegler και Natta τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Χημείας το 1963.

η αντίδραση (βλέπε σχήμα 3.8). Να παρατηρήσουμε ότι η καταλυτική δράση δεν εκτείνεται σε όλα τα σημεία του καταλύτη, αλλά σε ένα σχετικά πολύ μικρό αριθμό σημείων, που ονομάζονται ενεργά κέντρα του καταλύτη.



ΣΧΗΜΑ 3.8 Ερμηνεία της καταλυτικής δράσης του Ni στην αντίδραση $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ni}(\text{s})} \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ με βάση τη θεωρία της προσρόφησης:

α. τα αέρια αντιδρώντα προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη

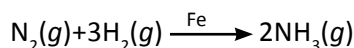
β. σπάνε οι δεσμοί των μορίων των αντιδρώντων π.χ. H - H

γ. σχηματίζονται οι δεσμοί των προϊόντων π.χ. C - H

δ. τα αέρια προϊόντα απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Εφαρμογές καταλυτών

1. Χημική Βιομηχανία. Οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες στηρίζονται σε καταλυτικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα η σύνθεση της αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο γίνεται καταλυτικά με Fe:



2. Βιοχημεία. Μέρα με τη μέρα διαπιστώνεται η μεγάλη σημασία των βιοκαταλυτών ή ενζύμων στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ζώα και τα φυτά (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

(3.3) Νόμος ταχύτητας - Μηχανισμός αντίδρασης

Οι αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες τις **απλές ή στοιχειώδεις**, που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο και τις **πολύπλοκες**, που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια.

Στη δεύτερη περίπτωση, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Για μια αντίδραση της γενικής μορφής $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \longrightarrow \gamma\text{Γ} + \delta\text{Δ}$ βρίσκεται **πειραματικά**:

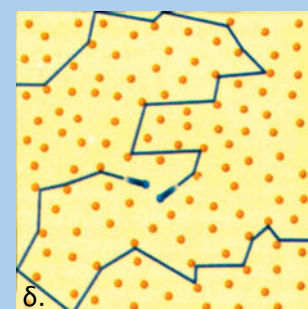
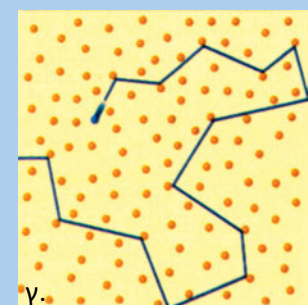
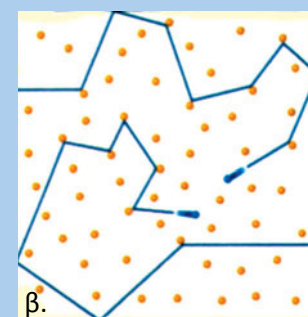
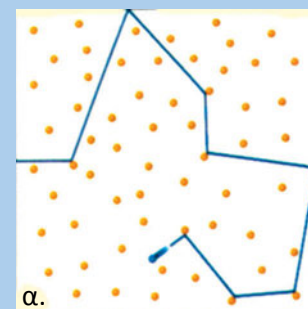
$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y \quad \text{νόμος ταχύτητας}$$

όπου,

k : είναι η **σταθερά ταχύτητας**, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 mol L^{-1} .

$[\text{A}]$, $[\text{B}]$: οι συγκεντρώσεις των A και B σε mol L^{-1} .

x , y : αριθμοί που προκύπτουν πειραματικά.



Σε μια απλή αντίδραση της μορφής: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$

α. Η συχνότητα των συγκρούσεων των A και B είναι ανάλογος της C_A .

β. Διπλασιάζοντας τη C_A (2 μπλε μόρια) η συχνότητα των συγκρούσεων διπλασιάζεται.

γ. Διπλασιάζοντας τη C_B σε σχέση με αυτή του δοχείου (α) η συχνότητα των συγκρούσεων διπλασιάζεται.

δ. Διπλασιάζοντας τη C_A και C_B η συχνότητα των συγκρούσεων τετραπλασιάζεται.

Η αντίδραση χαρακτηρίζεται **χ τάξης ως προς A** και **ψ τάξης ως προς B**, ενώ η **ολική τάξη** της αντίδρασης είναι **$\chi + \psi$** . Σε περίπτωση που οι εκθέτες χ , ψ ταυτίζονται με τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης α και β , δηλαδή $\chi = \alpha$ και $\psi = \beta$, τότε η αντίδραση πραγματοποιείται με τον απλό μηχανισμό που περιγράφει η χημική εξίσωση. Σε αντίθετη περίπτωση, αν δηλαδή $\chi \neq \alpha$ ή $\psi \neq \beta$, τότε η αντίδραση δεν είναι απλή δηλαδή πραγματοποιείται σε περισσότερα στάδια.

Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:

1. Τα στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και επομένως η ταχύτητα εξαρτάται απ' το εμβαδόν της επιφάνειάς τους και όχι από τη συνολική μάζα τους. Π.χ. στην καύση του άνθρακα $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ ο νόμος της ταχύτητας είναι $v = k[O_2]$.

2. Οι μονάδες σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης, π.χ. σε μια αντίδραση 1^{ης} τάξης οι μονάδες του k είναι s^{-1} .

3. Οι εκθέτες, χ , ψ παίρνουν συνήθως τιμές: 0, 1, 2, 3, χωρίς όμως να αποκλείονται οι κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί, και ισχύουν μόνο για τις πειραματικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες έγινε ο προσδιορισμός τους. Η μελέτη της χημικής κινητικής μιας αντίδρασης περιλαμβάνει την εξής διαδικασία:

Βρίσκουμε πειραματικά το νόμο της ταχύτητας και από τη μορφή του συμπεραίνουμε αν η αντίδραση είναι απλή ή πολύπλοκη. Στη δεύτερη περίπτωση, αν δηλαδή η αντίδραση έχει πολύπλοκο μηχανισμό, προτείνουμε ενδιάμεσες στοιχειώδεις αντιδράσεις, δηλαδή προτείνουμε μηχανισμό αντιδράσεων που να είναι συμβατός με το νόμο της ταχύτητας που πειραματικά προσδιορίσαμε. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η στοιχειώδης αντίδραση που έχει τη μικρότερη ταχύτητα, που έχει δηλαδή τη μεγαλύτερη διάρκεια, καθορίζει το νόμο της ταχύτητας.

Έστω για παράδειγμα η αντίδραση $A + 2B \longrightarrow \Gamma + 2\Delta$ για την οποία προσδιορίστηκε πειραματικά ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A και πρώτης τάξεως ως προς B, δηλαδή ο νόμος της ταχύτητας είναι:

$$v = k [A] [B]$$

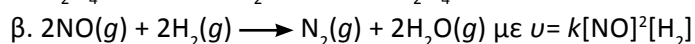
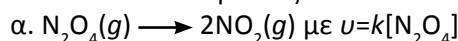
Η αντίδραση δηλαδή δεν ακολουθεί τον απλό μηχανισμό, που περιγράφει η χημική της εξίσωση. Ο προτεινόμενος μηχανισμός στην περίπτωση αυτή μπορεί να είναι ο ακόλουθος:



Η πειραματικά προσδιοριζόμενη ταχύτητα, για τη συνολική αντίδραση καθορίζεται από το βραδύ στάδιο. Δηλαδή, $v = k [A] [B]$.

Παράδειγμα 3.3

Δίνονται οι αντιδράσεις:

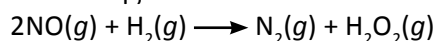


Ποια είναι η τάξη κάθε αντίδρασης και να προτείνετε μηχανισμό σε κάθε περίπτωση.

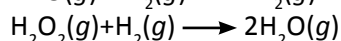
ΛΥΣΗ

α. Η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξεως και είναι απλή

β. Η αντίδραση είναι 3^{ης} τάξεως, δεν είναι απλή και τα πιθανά ενδιάμεσα στάδια της είναι:

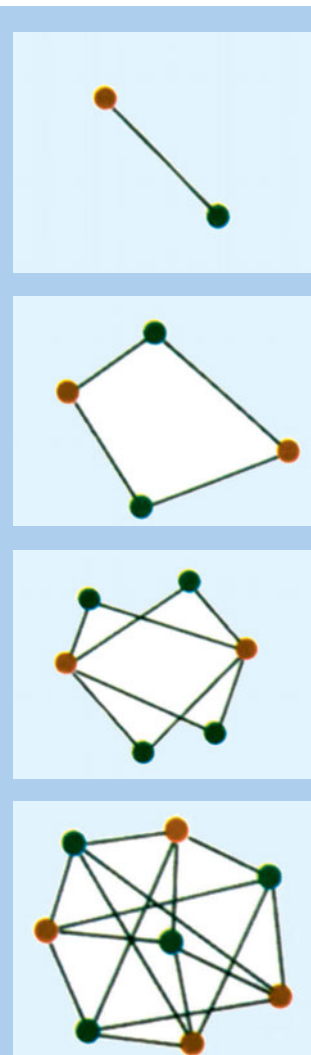


αργή



γρήγορη

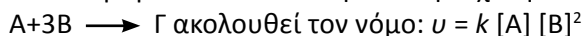
Χημική κινητική



Αν μια αντίδραση ακολουθεί το παραπάνω σχήμα ενεργών συγκρούσεων, τι συμπέρασμα βγάξετε ως προς την τάξη της αντίδρασης;

Εφαρμογή

Από πειράματα διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης:

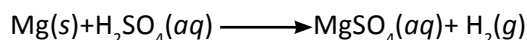
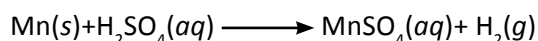
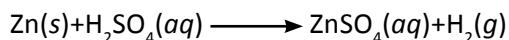


Με βάση τα δεδομένα αυτά τι συμπέρασμα προκύπτει; Να δώσετε ένα πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.

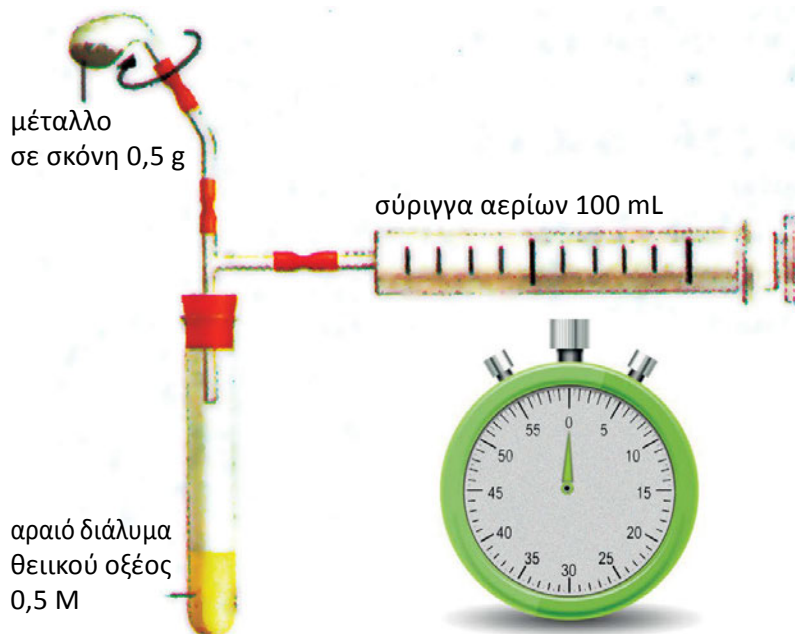
(3.4) Ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης

Κλείνοντας το κεφάλαιο, θα πρέπει για άλλη μια φορά να τονίσουμε τη σημασία που έχει το πείραμα στη μελέτη της χημικής κινητικής. Έτσι, αντί επιλόγου, παραθέτουμε ένα πείραμα χημικής κινητικής μελέτης, προσπαθώντας να αξιοποιήσουμε πολλά από τα στοιχεία που αναπτύξαμε στο παρόν κεφάλαιο.

Το πείραμα που θα μελετήσουμε στηρίζεται στην αντίδραση διάφορων μετάλλων π.χ. Zn, Mg, Fe και Mn με αραιό H_2SO_4 . Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα περιγράφονται με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:

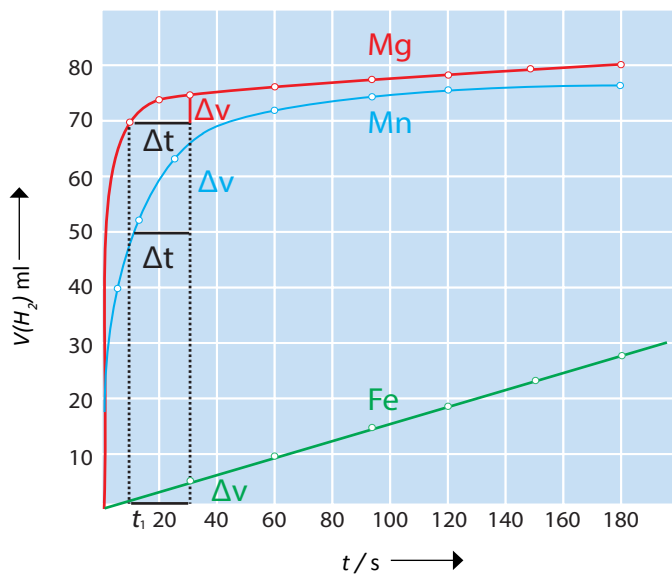


Η κινητική μελέτη των παραπάνω αντιδράσεων μπορεί να βασιστεί στη μέτρηση του όγκου του H_2 που ελευθερώνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, κάνοντας χρήση της παρακάτω διάταξης:

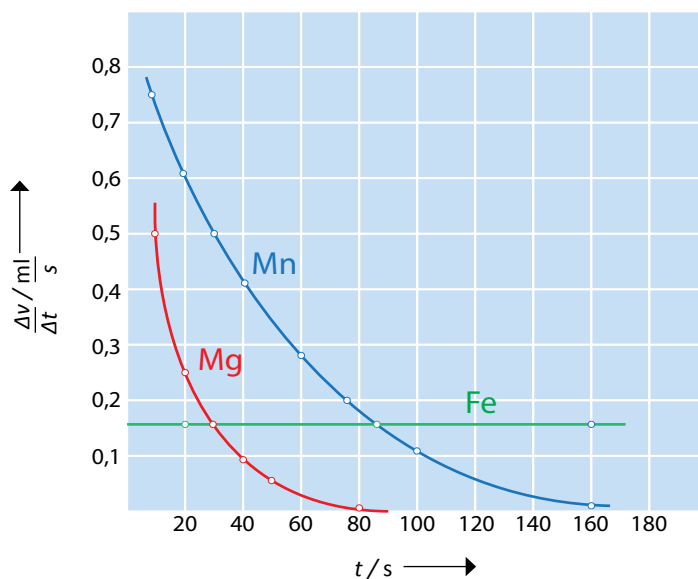


ΣΧΗΜΑ 3.9 Πειραματική διάταξη για την κινητική μελέτη της αντίδρασης $M + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2 \uparrow$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων $V - t$ (καμπύλες αντίδρασης). Να σημειωθεί, ότι σε κάθε κουκκίδα αντιστοιχεί μια πειραματική μέτρηση. Με βάση τις καμπύλες (σχήμα 3.3) μπορούμε να προσδιορίσουμε την ταχύτητα των αντιδράσεων σε διαφόρους χρόνους, $\Delta V/\Delta t - t$.



ΣΧΗΜΑ 3.10 Καμπύλες αντίδρασης ($V-t$).

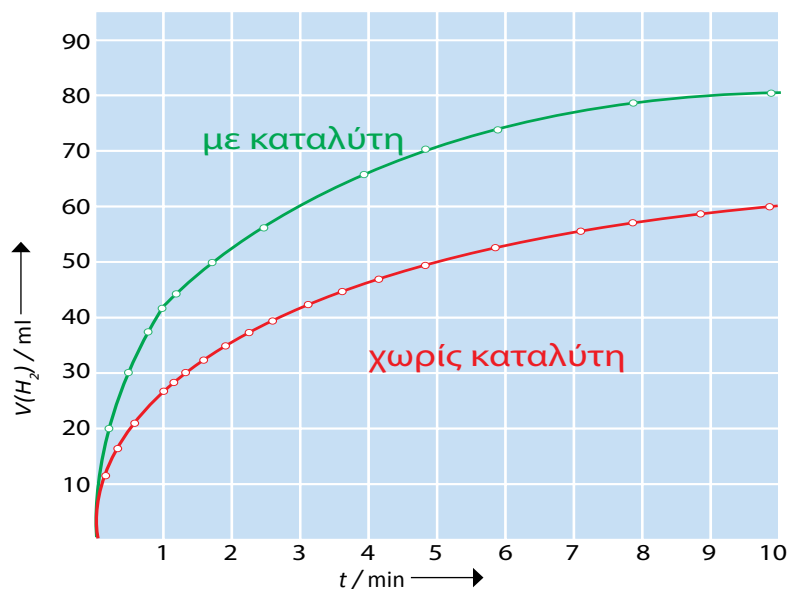


ΣΧΗΜΑ 3.11 Ταχύτητα αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο ($\Delta V/\Delta t-t$).

Να παρατηρήσουμε ότι τη μέγιστη ταχύτητα την περίοδο $t_1-30\text{ s}$ έχει το Mn, ακολουθεί το Mg και τελευταίος έρχεται ο Fe, ο οποίος παρουσιάζει αξιοσημείωτη σταθερότητα (βλέπε σχήματα 3.10 και 3.11). Το παραπάνω πείραμα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του μετάλλου. Θα μπορούσαμε να συνεχίσουμε το πείραμα μελετώντας αυτή τη φορά την παράμετρο «επιφάνεια επαφής», προσδιορίζοντας την καμπύλη της αντίδρασης ενός μετάλλου, π.χ. Mn με διαφορετικού μεγέθους κόκκους (κρατώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές). Ανάλογα, μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης, του καταλύτη κλπ. Για παράδειγμα, η μελέτη της επίδρασης του καταλύτη στην αντίδραση:

$$\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$$

οδηγεί στο παρακάτω σχήμα:

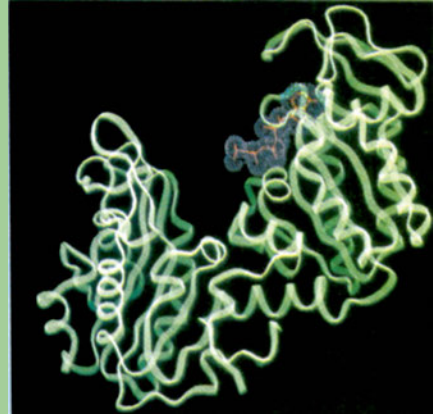


ΣΧΗΜΑ 3.12 Επίδραση καταλύτη (Cu) στην αντίδραση
 $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$

Τέλος, να παρατηρήσουμε, ότι η πειραματική μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην ταχύτητα οδηγεί στον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης και έτσι ανοίγει ο δρόμος για τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

Γνωρίζεις ότι...

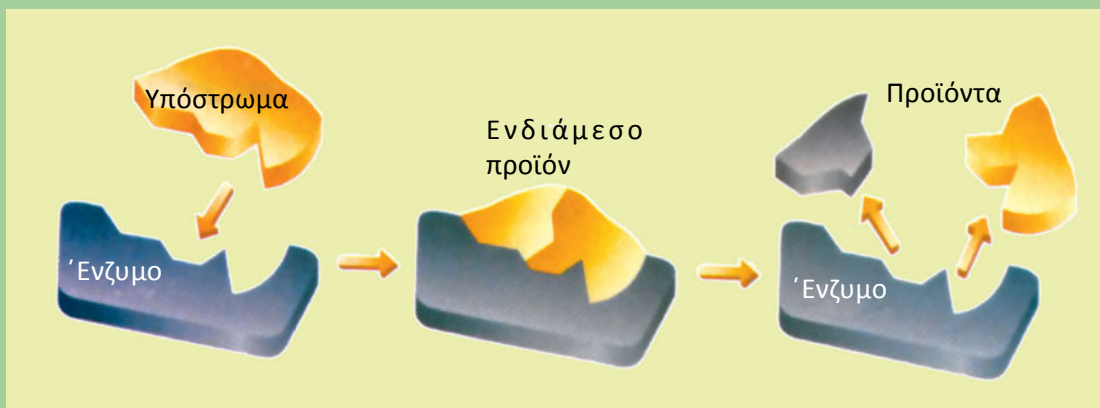
Απεικόνιση μέσω υπολογιστή της δομής ενός ενζύμου του οποίου παρουσιάζεται η ανθρακική αλυσίδα σαν πράσινη κορδέλα, ενώ η ενεργή μορφή του υποστρώματος παρουσιάζεται με το ιώδες χρώμα.

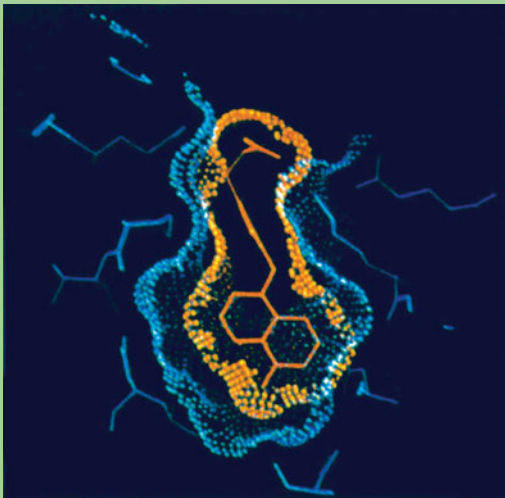


Η παρουσία ενζύμων στον οργανισμό μας-επιπτώσεις από την απουσία ορισμένων-δηλητήρια

Είναι γνωστό ότι ο ανθρώπινος οργανισμός συντηρεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές πρέπει να γίνονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια ταχύτητας, ώστε να διατηρηθεί η ζωή. Το ρόλο αυτό, της ρύθμισης της ταχύτητας, αναλαμβάνουν τα ένζυμα. Ποια είναι όμως τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ενζύμου;

1. Έχουν τις βασικές ιδιότητες ενός καταλύτη, δηλαδή επιταχύνουν την αντίδραση με ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης.
2. Τα ένζυμα είναι περισσότερο αποτελεσματικά από τους συνηθισμένους καταλύτες, επιταχύνοντας την αντίδραση 10^6 έως 10^8 φορές.
3. Τα περισσότερα ένζυμα είναι μεγαλομόρια πρωτεϊνικής φύσης με σχετικές μοριακές μάζες που κυμαίνονται μεταξύ 10.000 και ενός εκατομμυρίου.
4. Έχουν εξαιρετικά εκλεκτική δράση.
5. Η καταλυτική τους δράση επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, συνήθως απενεργοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C .
6. Η δράση τους εξαρτάται από την τιμή του pH.
7. Η πλέον διαδεδομένη θεωρία που ερμηνεύει το μηχανισμό δράσης ενός ενζύμου, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, και είναι γνωστή ως η θεωρία “κλειδί-κλειδαριά”. Το υπόστρωμα (substrate), δηλαδή η ουσία που καταλύεται ενώνεται με την ενεργό περιοχή του ενζύμου (active site), με διαμοριακούς δεσμούς Van der Waals. Το υπόστρωμα, δηλαδή, παίζει το ρόλο του κλειδιού και το ένζυμο της κλειδαριάς. Το υπόστρωμα ενεργοποιείται μόλις κολλήσει στο ένζυμο και έτσι η αντίδραση επιταχύνεται. Τα προϊόντα της αντίδρασης στη συνέχεια ξεκολλάνε από το ένζυμο και το φαινόμενο συνεχίζεται με άλλα μόρια υποστρώματος.





Η θεωρία «κλειδί-κλειδαριά» βρίσκει εφαρμογή στην περίπτωση ενός παραγώγου της θυροξίνης, που είναι ορμόνη του θυρεοειδούς (πορτοκαλί χρώμα), που ενώνεται με την ενεργή περιοχή της πρωτεΐνης πριαλβουμίνης (μπλε χρώμα). Κατ' αυτό τον τρόπο η θυροξίνη μεταφέρεται στο αίμα. (απεικόνιση μέσω υπολογιστή)

Κατ' αυτό τον τρόπο καταλύονται πολλές από τις λειτουργίες του ανθρώπου, όπως η πέψη, η αναπνοή, η σύνθεση νέων κυττάρων κλπ. Χιλιάδες ενζύμων είναι γνωστά σήμερα και καθένα απ' αυτά επιτελεί μια συγκεκριμένη δράση.

Ένζυμα και ασθένειες

Ορισμένες ασθένειες προκαλούνται από την έλλειψη ή τη μεγάλη συγκέντρωση ορισμένων ενζύμων στον οργανισμό μας. Παράδειγμα φέρνουμε την περίπτωση της ασθένειας φαινυλοκετονουρίας η οποία είναι μια ασθένεια που προκαλείται από την έλλειψη του ενζύμου φαινυλαλανίνη υδροξυλάση (ένζυμο που καταλύει τη διάσπαση της φαινυλαλανίνης). Έτσι, το αμινοξύ φαινυλαλανίνη δεν μπορεί να οξειδωθεί και ένα μέρος του συσσωρεύεται στον εγκέφαλο, προκαλώντας διανοητική καθυστέρηση. Άλλο παράδειγμα είναι ο αλφισμός, ασθένεια που οφείλεται στην έλλειψη του ενζύμου τυροσινάση, που καταλύει το σχηματισμό χρωστικής των μαλλιών και των ματιών.

Ένζυμα και θεραπεία

Τα ένζυμα παίζουν σημαντικότατο ρόλο στη θεραπεία ορισμένων ασθενειών, όπως το ένζυμο **θρομβίνη** για την επούλωση πληγών. Επίσης το ένζυμο **λυσοζύμη**, που βρίσκεται στα δάκρυα των ματιών μας, καταλύει τη διάσπαση ορισμένων βακτηριδίων. Άλλο παράδειγμα είναι το ένζυμο στρεπτοκινάση, που καταλύει τη διάσπαση θρόμβων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση καρδιοπαθειών.

Ένζυμα και δηλητηριάσεις

Η ενεργή δράση των ενζύμων καταστρέφεται από ορισμένες ουσίες που ενώνονται δεσμικά με τα ενεργά κέντρα των ενζύμων και τα απενεργοποιούν. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται παρεμποδιστές ή αναστολείς. Πολλές ουσίες οφείλουν τη δηλητηριώδη δράση τους στο γεγονός ότι δρουν σαν παρεμποδιστές της ενζυμικής δράσης. Αν μάλιστα λάβει κανείς υπ' όψιν του ότι τα ένζυμα βρίσκονται στον οργανισμό μας σε εξαιρετικά μικρές ποσότητες, αντιλαμβάνεται γιατί ορισμένα δηλητήρια προκαλούν το θάνατο ακόμα και σε ελάχιστες ποσότητες. Η φοβερή δηλητηριώδη δράση π.χ. του υδροκυανίου αποδίδεται στο γεγονός ότι απενεργοποιεί τη δράση ορισμένων ενζύμων, σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα των ενζύμων. Επίσης η δηλητηριώδη δράση ορισμένων τοξικών μεταλλικών ιόντων, όπως του μολύβδου και του υδραργύρου, πιστεύεται ότι οφείλεται στην απενεργοποίηση που προκαλούν στα ενεργά κέντρα ενζύμων.

Ανακεφαλαίωση

1. Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα, τους παράγοντες που την επηρεάζουν και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων.
2. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν αποτελεσματικά. Η ελάχιστη τιμή ενέργειας που απαιτείται να έχουν τα μόρια για να συγκρουστούν αποτελεσματικά ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης, E_a .
3. Ταχύτητα αντίδρασης, u , είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα, Δc , στην αντίστοιχη μεταβολή του χρόνου, Δt . Δηλαδή,

$$u = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
4. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης είναι: α. επιφάνεια επαφής των στερεών, β. η συγκέντρωση των αντιδρώντων, γ. η θερμοκρασία, δ. η πίεση (εφόσον ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι αέριο), ε. οι ακτινοβολίες, στ. οι καταλύτες.
5. Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, γιατί δημιουργεί μια νέα πορεία, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.
6. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης της γενικής μορφής:
 $\alpha A + \beta B + \gamma \Gamma \rightarrow \text{προϊόντα}$
 δίνεται από τη σχέση $u = k[A]^x[B]^\psi[\Gamma]^\omega$, όπου x, ψ, ω αριθμοί που προσδιορίζονται πειραματικά.
7. Στην ειδική περίπτωση όπου $x=\alpha$, $\psi=\beta$ και $\omega=\gamma$ η αντίδραση χαρακτηρίζεται απλή, σε κάθε άλλη περίπτωση η αντίδραση είναι πολύπλοκη και κρύβει ενδιάμεσα στάδια.
8. Τάξη αντίδρασης ονομάζεται το άθροισμα $x+\psi+\omega$.
9. Η σταθερά k ονομάζεται σταθερά ταχύτητας και ισούται αριθμητικά με την ταχύτητα της αντίδρασης όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 mol L^{-1} .

Λέξεις - κλειδιά

Στοιχειώδεις αντιδράσεις	Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα
Μηχανισμός αντίδρασης	Καταλύτες
Θεωρία συγκρούσεων	Αυτοκατάλυση
Ενέργεια ενεργοποίησης	Ένζυμα
Ενεργοποιημένο σύμπλοκο	Νόμος ταχύτητας
Ταχύτητα αντίδρασης	Σταθερά ταχύτητας
Καμπύλη αντίδρασης	Τάξη αντίδρασης

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

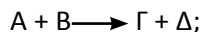
1. Με τι ασχολείται η χημική κινητική;
2. Τι λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης;
3. Τι είναι ενεργοποιημένο σύμπλοκο;
4. Πώς ορίζεται η μέση ταχύτητα μιας αντίδρασης;
5. Πώς ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα μιας αντίδρασης;
6. Τι είναι καμπύλη αντίδρασης;
7. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
8. Πώς μεταβάλλεται η ταχύτητα μιας αντίδρασης αν αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων;
9. Σε ποιες αντιδράσεις η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα αντίδρασης;
10. Πώς επιδρά η αύξηση της επιφάνειας στερεού αντιδρώντος στην ταχύτητα της αντίδρασης;
11. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία των αντιδρώντων τι μεταβολή παρατηρείται στην ταχύτητα της αντίδρασης;
12. Τι ονομάζεται καταλύτης;
13. Τι ονομάζεται ομογενής κατάλυση και τι ετερογενής κατάλυση; Αναφέρατε ένα παράδειγμα σε κάθε περίπτωση.
14. Τι ονομάζεται αυτοκατάλυση; Δώστε ένα παράδειγμα.
15. Τι είναι ένζυμα ή βιοκαταλύτες και ποια είναι τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ενζύμων σε σχέση με τους άλλους καταλύτες;
16. Ποιες είναι οι σημαντικότερες θεωρίες κατάλυσης;
17. Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;
18. Τι είναι σταθερά ταχύτητας;
19. Τι είναι απλή αντίδραση και τι πολύπλοκη;
20. Τι είναι τάξη μιας αντίδρασης;
21. Τι είναι μηχανισμός αντίδρασης και ποιο στάδιο αυτής καθορίζει το νόμο της ταχύτητας;



Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Ταχύτητα Αντίδρασης

22. Πώς ορίζεται η ταχύτητα της αντίδρασης



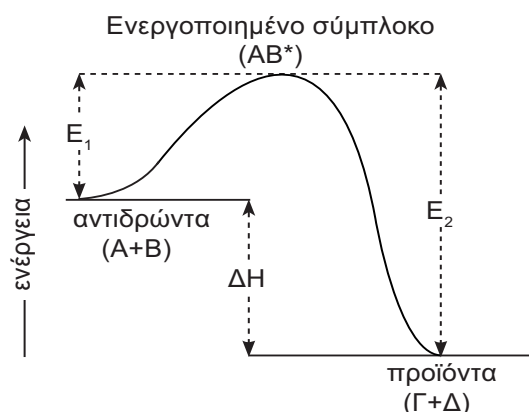
23. Με τι μονάδες μετράμε συνήθως την ταχύτητα αντίδρασης;

$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

24. Τι ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης;

25. Το ακόλουθο σχήμα δείχνει τη μεταβολή στην ενέργεια αντιδρώντων και προϊόντων για την εξώθερμη αντίδραση: $A + B \longrightarrow \Gamma + \Delta$

Ποια είναι η ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της αντίδρασης και ποια της αντίστροφης αντίδρασης $\Gamma + \Delta \longrightarrow A + B$;



26. Να συμπληρωθούν τα κενά στις προτάσεις:

(α) Η καμπύλη της αντίδρασης δείχνει πως η συγκέντρωση ενός από τα ή σε συνάρτηση με το του χρόνου.

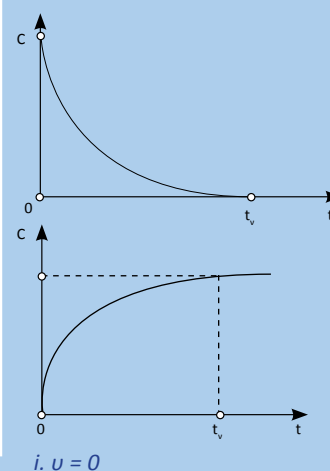
(β) Το ενδιαμέσο προϊόν της σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων την ενέργεια ενεργοποίησης και ονομάζεται σύμπλοκο.

(γ) Η ταχύτητα σχηματισμού (ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης) του HI στην αντίδραση $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ είναι από την ταχύτητα (ρυθμό) κατανάλωσης του H_2 και αυτή είναι με την ταχύτητα (ρυθμό) κατανάλωσης του I_2 .

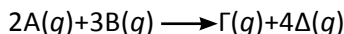
* 27. Δίνονται οι καμπύλες μεταβολής (δεξιά) των συγκεντρώσεων των συστατικών της χημικής αντίδρασης $A \longrightarrow B$ συναρτήσει του χρόνου.

(i) Ποια καμπύλη αντιστοιχεί σε κάθε συστατικό της αντίδρασης; Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης μετά τη χρονική στιγμή t_v ; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

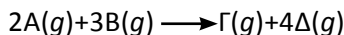
(ii) Σε διάγραμμα $c-t$ να σχεδιαστούν ποιοτικά (χωρίς τη χρήση αριθμητικών δεδομένων) οι καμπύλες αντίδρασης για το αντιδρών συστατικό της αντίδρασης $A \longrightarrow B$ όταν αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες T_1 και T_2 , όπου $T_1 < T_2$. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



28. Πώς ορίζεται η στιγμιαία ταχύτητα της ομογενούς αντίδρασης;



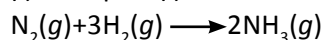
- * 29. Δίνεται η μονόδρομη αντίδραση



Στην αρχή έχουμε ισομοριακές ποσότητες A και B και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές (σημειώστε Σ) και ποιες είναι λανθασμένες (σημειώστε Λ);

- (α) Η συγκέντρωση του B αυξάνεται καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
 (β) Η συγκέντρωση του Γ αυξάνεται καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
 (γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του A μηδενίζεται.
 (δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του B μηδενίζεται.
 (ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή.

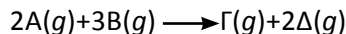
30. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης:



ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του N_2 είναι v_1 και ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της NH_3 είναι v_2 . Ο λόγος $v_1:v_2$ είναι ίσος με:

- (α) 1 (β) 2 (γ) 3 (δ) 1/2

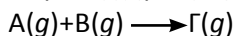
31. Για την αντίδραση:



ποιος από τους παρακάτω λόγους δεν εκφράζει την ταχύτητα της αντίδρασης:

$$(\alpha) -\frac{d[A]}{2dt} \quad (\beta) -\frac{d[B]}{3dt} \quad (\gamma) \frac{d[\Gamma]}{dt} \quad (\delta) \frac{d[\Delta]}{dt}$$

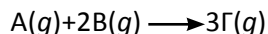
32. Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 0,8 mol αερίου A και 0,3 mol αερίου B, που αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Μετά από 2 s υπάρχουν στο δοχείο 0,6 mol A. Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα δύο πρώτα δευτερόλεπτα;

$$0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

33. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγονται 0,6 mol αερίου A και 2 mol αερίου B, που αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση



Μετά από 10 s περισεύουν 0,4 mol A. Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 10 s.

$$0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

β. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης - Νόμος ταχύτητας

34. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης επειδή:

- (α) η συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων μεγαλώνει
- (β) οι συγκρούσεις των μορίων είναι πιο βίαιες
- (γ) μεγαλύτερο ποσοστό μορίων έχει την ελάχιστη ενέργεια, ώστε να δώσει αποτελεσματικές συγκρούσεις
- (δ) οι δεσμοί των μορίων χαλαρώνουν

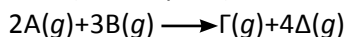
35. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C θεωρούμε ότι διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης:



Αν σε θερμοκρασία 40 °C η αρχική ταχύτητα είναι u , σε θερμοκρασία 80 °C και για σταθερή συγκέντρωση του A η ταχύτητα θα είναι:

- (α) $8u$
- (β) $16u$
- (γ) $4u$
- (δ) $80u$

36. Για την αντίδραση:



ο νόμος της ταχύτητας είναι: $v = k[A][B]$

- (α) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;
- (β) Η αντίδραση είναι απλή ή πολύπλοκη;

37. Με τι μονάδες μετράμε τη σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης 1^{ης} τάξεως και με τι μιας αντίδρασης 2^{ης} τάξεως;

38. Να συμπληρωθούν τα κενά των προτάσεων:

- (α) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής του στερεού προκαλεί της ταχύτητας γιατί στην περίπτωση αυτή ο αριθμός των συγκρούσεων των αντιδρώντων.
- (β) Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης μόνο στην περίπτωση κατά την οποία μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει Αυτό συμβαίνει επειδή στα αέρια η μεταβολή της πίεσης μεταβάλλει ανάλογα τη
- (γ) Η κατάλυση χαρακτηρίζεται όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο.....
- (δ) Τα ένζυμα έχουν δράση, δηλαδή ένα ένζυμο για.....

39. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις εξηγεί σωστά τη δράση ενός καταλύτη;

- (α) Αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης
- (β) Αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων
- (γ) Δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση
- (δ) Παρεμποδίζει την αμφίδρομη αντίδραση

* 40. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις. Να αναφέρετε σχετικό παράδειγμα, όπου το κρίνετε σκόπιμο.

- (α) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μόνο των ενδόθερμων αντιδράσεων.

α. 2, β. πολύπλοκη

s^{-1} , $mol^{-1}Ls^{-1}$

- (β) Η αντίδραση $3A(g)+2B(g) \longrightarrow \Gamma(g)+4\Delta(g)$ είναι 5^{ης} τάξης.
 (γ) Η απλή αντίδραση $A(g)+2B(g) \longrightarrow \Gamma(g)+\Delta(g)$ είναι 3^{ης} τάξης.
 (δ) Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k για όλες τις αντιδράσεις είναι: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
 (ε) Επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 °C διπλασιάζει την ταχύτητα, είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100 °C θα εικοσασπλασιάζει την ταχύτητα.

41. Για την απλή αντίδραση $2A(g)+B(g) \longrightarrow \Gamma(g)$, η ταχύτητα σχηματισμού του Γ δίνεται από τη σχέση:

- (α) $v = k[A][B]$ (β) $v = k[A]^2$
 (γ) $v = k[A]^2[B]$ (δ) $v = k \frac{[\Gamma]}{[A]^2 [B]}$

42. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις.

- (α) Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.
 (β) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα και στις εξώθερμες και στις ενδόθερμες αντιδράσεις.
 (γ) Σκόνη ψευδαργύρου που ζυγίζει 20 g αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl ταχύτερα από ό,τι σύρμα ψευδαργύρου που ζυγίζει 20 g.

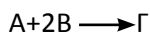
43. Η αντίδραση $2A(g)+B(g) \longrightarrow \Gamma(g)$ πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Βάζουμε 3 mol του A και 2 mol του B σε δοχείο 1 L. Όταν η ποσότητα του Γ γίνει 1 mol, η ταχύτητα σχηματισμού του Γ v_2 σε σχέση με την αντίστοιχη αρχική ταχύτητα v_1 θα είναι:

- (α) $v_2 = \frac{1}{18} v_1$ (β) $v_2 = \frac{1}{12} v_1$ (γ) $v_2 = \frac{1}{9} v_1$ (δ) $v_2 = 18 v_1$

44. Δίνεται η απλή αντίδραση $A(g)+2B(g) \longrightarrow 2\Gamma(g)$. Εξηγήστε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες;

- (α) Η αντίδραση είναι τρίτης τάξης.
 (β) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται.
 (γ) Διπλασιάζεται ο όγκος του δοχείου, οπότε η ταχύτητα γίνεται οκτώ φορές μικρότερη.
 (δ) Η σταθερά ταχύτητας k έχει μονάδες $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

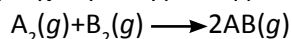
* 45. Σε δοχείου όγκου $V = 4 \text{ L}$ βάζουμε 6 mol αερίου A και 4 mol αερίου B, οπότε πραγματοποιείται η απλή αντίδραση:



- (α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;
 (β) Αν η σταθερά ταχύτητας είναι $k = 10 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$, ποια είναι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης ($t = 0$);
 (γ) Μετά από χρόνο t βρέθηκαν στο δοχείο 4,5 mol A. Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t ;

β. 15 M min^{-1}
 γ. $45/64 \text{ M min}^{-1}$

- * 46. Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχουν 0,6 mol αερίου A_2 και 0,8 mol αερίου B_2 . Μετά την πάροδο 2 min βρέθηκε ότι παράγονται 0,8 mol AB. Να βρεθεί η αρχική ταχύτητα της απλής αντίδρασης:

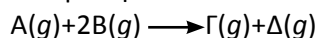


και η ταχύτητά της στο τέλος του δεύτερου λεπτού. Δίνεται η σταθερά ταχύτητας, $k=10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$v_{\text{αρχ}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v_2 = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- * 47. Σε ορισμένη θερμοκρασία, βρέθηκαν τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα για την αντίδραση:



Πείραμα	$c_{A \text{ αρχ}} / \text{mol L}^{-1}$	$c_{B \text{ αρχ}} / \text{mol L}^{-1}$	$v_{\text{αρχ}} / \text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
1	0,1	0,1	$2 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	0,2	$4 \cdot 10^{-2}$
3	0,4	0,1	$8 \cdot 10^{-2}$
4	0,4	0,05	$4 \cdot 10^{-2}$

- (α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας;
 (β) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;
 (γ) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;

$$(\alpha) v = k[A][B], (\beta) 2,$$

$$(\gamma) k = 2 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

- * 48. Για την αντίδραση: $\alpha A + \beta B + \gamma \Gamma \longrightarrow$ προϊόντα, βρέθηκαν πειραματικά τα εξής αποτελέσματα:

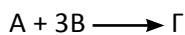
πείραμα	$c_A / \text{mol L}^{-1}$	$c_B / \text{mol L}^{-1}$	$c_\Gamma / \text{mol L}^{-1}$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
1	0,1	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$
2	0,3	0,2	0,1	$18 \cdot 10^{-4}$
3	0,3	0,1	0,1	$9 \cdot 10^{-4}$
4	0,3	0,2	0,2	$36 \cdot 10^{-4}$

- (α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
 (β) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;

$$(\alpha) v = k[A][B][\Gamma],$$

$$(\beta) k = 0,3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1}$$

49. Από πειράματα διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης:



ακολουθεί το νόμο $v = k[A][B]^2$. Να εξηγήσετε αυτή την πειραματική διαπίστωση και δώστε έναν πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.

- * 50. Για την αντίδραση: $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2\text{NOCl}(g)$

βρίσκουμε ότι διπλασιάζοντας τη συγκέντρωση του NO και του Cl_2 , η ταχύτητα οκταπλασιάζεται, ενώ αν διπλασιάσουμε μόνο τη συγκέντρωση του Cl_2 , η ταχύτητα απλώς διπλασιάζεται. Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

3^{ης} τάξης

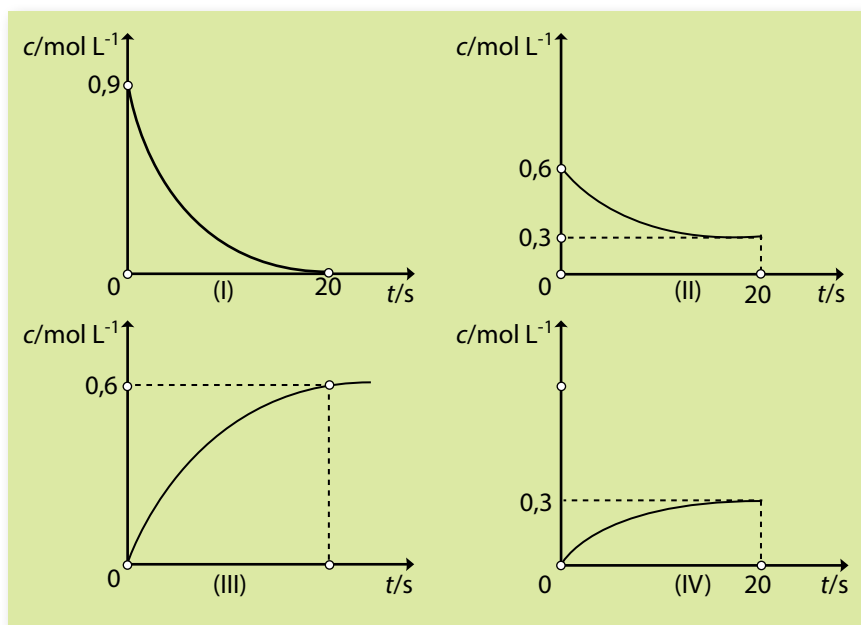
- * 51. Για την αντίδραση: $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ που γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία, λαμβάνονται τα παρακάτω δεδομένα:

πείραμα	$c_{\text{NO αρχ}}/\text{mol L}^{-1}$	$c_{\text{H}_2 \text{ αρχ}}/\text{mol L}^{-1}$	$v_{\text{αρχ}}/\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	0,70	0,39	0,19
2	1,40	0,39	0,76
3	1,40	0,78	1,52

- (α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
 (β) Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;
 (γ) Να εξηγήσετε γιατί η τάξη της αντίδρασης δεν μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη στοιχειομετρία της παραπάνω εξίσωσης.

Γενικά Προβλήματα

- * * 52. Οι γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση: $\text{A}(\text{g}) + 3\text{Γ}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{B}(\text{g}) + \Delta(\text{g})$ σε συνάρτηση με το χρόνο, φαίνονται στα παρακάτω τέσσερα (I έως IV) διαγράμματα.

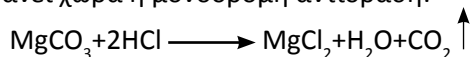


- (α) Ποια από τις καμπύλες αυτές αντιστοιχεί στην ουσία Α, ποια στη Β, ποια στη Γ και ποια στη Δ;
 (β) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης.
 (γ) Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s;
 (δ) Ποιος είναι ο ρυθμός μεταβολής της συκέντρωσης κάθε ουσίας Α, Β, Γ και Δ στα πρώτα 20s;
 (ε) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t = 20 \text{ s}$;

(α) $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$
 (β) 3

(β) 0,3 M - 0 M - 0,6 M - 0,3 M
 (γ) 0,015 M s⁻¹
 (δ) Γ: 0,045 M s⁻¹ (ε) 0 M s⁻¹

- * * 53. Όταν περίσσεια σκόνης MgCO_3 προστεθεί σε 50 mL διαλύματος HCl 1 M λαμβάνει χώρα η μονόδρομη αντίδραση:



Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι ακόλουθες μεταβολές (i-vi) (α) στην αρχική ταχύτητα και (β) στο συνολικό όγκο του CO_2 που θα σχηματιστεί.

Στο (α) ερώτημα απαντήστε: βραδύτερη - ταχύτερη - ίδια

Στο (β) ερώτημα απαντήστε: μικρότερος - μεγαλύτερος - ίδιος

i. Ίδια ποσότητα MgCO_3 προστίθεται υπό τη μορφή μεγαλύτερων κόκκων σκόνης.

ii. 1 g NaOH διαλύεται στο οξύ πριν προστεθεί το MgCO_3 .

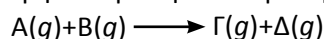
iii. 50 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

iv. 25 mL διαλύματος HCl 2 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1M

v. Ίσος όγκος νερού προστίθεται στο οξύ πριν από την προσθήκη του MgCO_3 .

vi. 100 mL διαλύματος HCl 1 M χρησιμοποιούνται αντί 50 mL διαλύματος HCl 1 M.

- * * 54. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγουμε 6 mol αερίου A και 5 mol αερίου B, τα οποία αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:



Για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αντίδρασης έγινε μια σειρά μετρήσεων, την οποία αναφέρουμε στον ακόλουθο πίνακα:

t/min	0	1	2	3	4
$c_r/\text{mol L}^{-1}$	0	3	4	4,5	4,7

(α) Να γίνει η γραφική παράσταση της σχέσης $c_r = f(t)$.

(β) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα 2 πρώτα λεπτά.

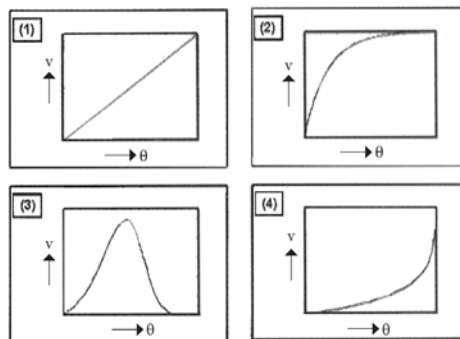
(γ) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 1,5 min - 2,5 min.

(δ) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για τη χρονική στιγμή $t = 2 \text{ min}$.

(β) $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

(γ), (δ) Θα βρεθεί με τη γραφική παράσταση

55. Ποια από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αντιπροσωπεύει την ταχύτητα μιας ενζυμικά καταλυόμενης αντίδρασης σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας;



(α) (1) (β) (2) (γ) (3) (δ) (4)

56. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγουμε 3 mol NO και 1 mol Cl_2 , θερμαίνουμε στους 527 °C, οπότε γίνεται η απλή μονόδρομη αντίδραση σε σταθερή θερμοκρασία: $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$ με αρχική ταχύτητα $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- (α) Ποια είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης;
- (β) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης, όταν περισσεύουν 0,4 mol Cl_2 ;
- (γ) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης όταν περισσεύει 1 mol NO;
- (δ) Ποια ήταν η αρχική ολική πίεση, ποια η πίεση τη στιγμή που περισσεύουν 0,4 mol Cl_2 και ποια τη στιγμή που περισσεύει 1 mol NO;

$$(\alpha) k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

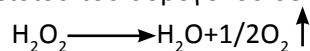
$$(\beta) v' = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$$

$$(\gamma) 0$$

$$(\delta) 262,4 \text{ atm}, 223,04 \text{ atm}, 196,8 \text{ atm}$$

Δραστηριότητα**Ένζυμα - Βιολογικοί Καταλύτες**

Η πατάτα, πέρα από το άμυλο, περιέχει και ένα ένζυμο γνωστό με το όνομα *καταλάση*. Αυτό έχει πλην των άλλων και την ικανότητα να καταλύει τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό και οξυγόνο.



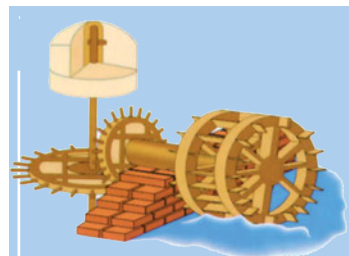
Τη δράση του ενζύμου αυτού αλλά και τις επιδράσεις διαφόρων παραγόντων όπως της θερμοκρασίας πάνω στην ταχύτητα της αντίδρασης αυτής μπορείτε να τη διαπιστώσετε με το παρακάτω απλό πείραμα.

Προμηθευτείτε από το φαρμακείο ένα μπουκάλι με διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (οξυζενέ κοινώς...). Τα διαλύματα αυτά είναι συνήθως 3% w/v σε H_2O . Μεταφέρετε περίπου 50 mL από το οξυζενέ σε ένα καθαρό ποτήρι. Κόψτε μια φέτα από φρέσκια πλυμένη πατάτα και ρίξτε τη στο διάλυμα. Αυτή όντας ελαφρότερη θα επιπλέει.

Παρατηρήστε ότι σχεδόν αμέσως γύρω από την πατάτα θα σχηματισθούν πολλές φυσαλίδες από αέριο (O_2), ένδειξη ότι η παραπάνω αντίδραση προχωρά γρήγορα. Το υπόλοιπο διάλυμα παραμένει «ήρεμο», ένδειξη ότι εκεί η διάσπαση του H_2O_2 είναι πολύ αργή.

Να εκτιμήσετε αν η έκλυση των φυσαλίδων γίνεται με σταθερό ρυθμό. Θερμάνετε το διάλυμα πριν και ρίξτε μετά την πατάτα. Παρατηρείτε κάποια διαφορά; Με την ίδια λογική ψύξτε το διάλυμα στο ψυγείο και επαναλάβετε το πείραμα. Τι παρατηρείτε;

Ψήστε την πατάτα σε ένα φούρνο και μετά ρίξτε την στο διάλυμα. Παρατηρείτε κάτι το διαφορετικό; Πού οφείλεται αυτό;

**Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους**

29. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ

30. δ

31. δ

34. γ

35. β

39. γ

40. α. όχι, β. όχι, γ. ναι, δ. όχι, ε. όχι

41. γ

42. α. όχι, β. ναι, γ. ναι

43. α

44. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ

55. γ

Χημική κινητική



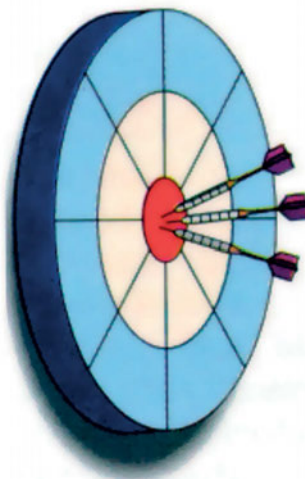
(4)

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

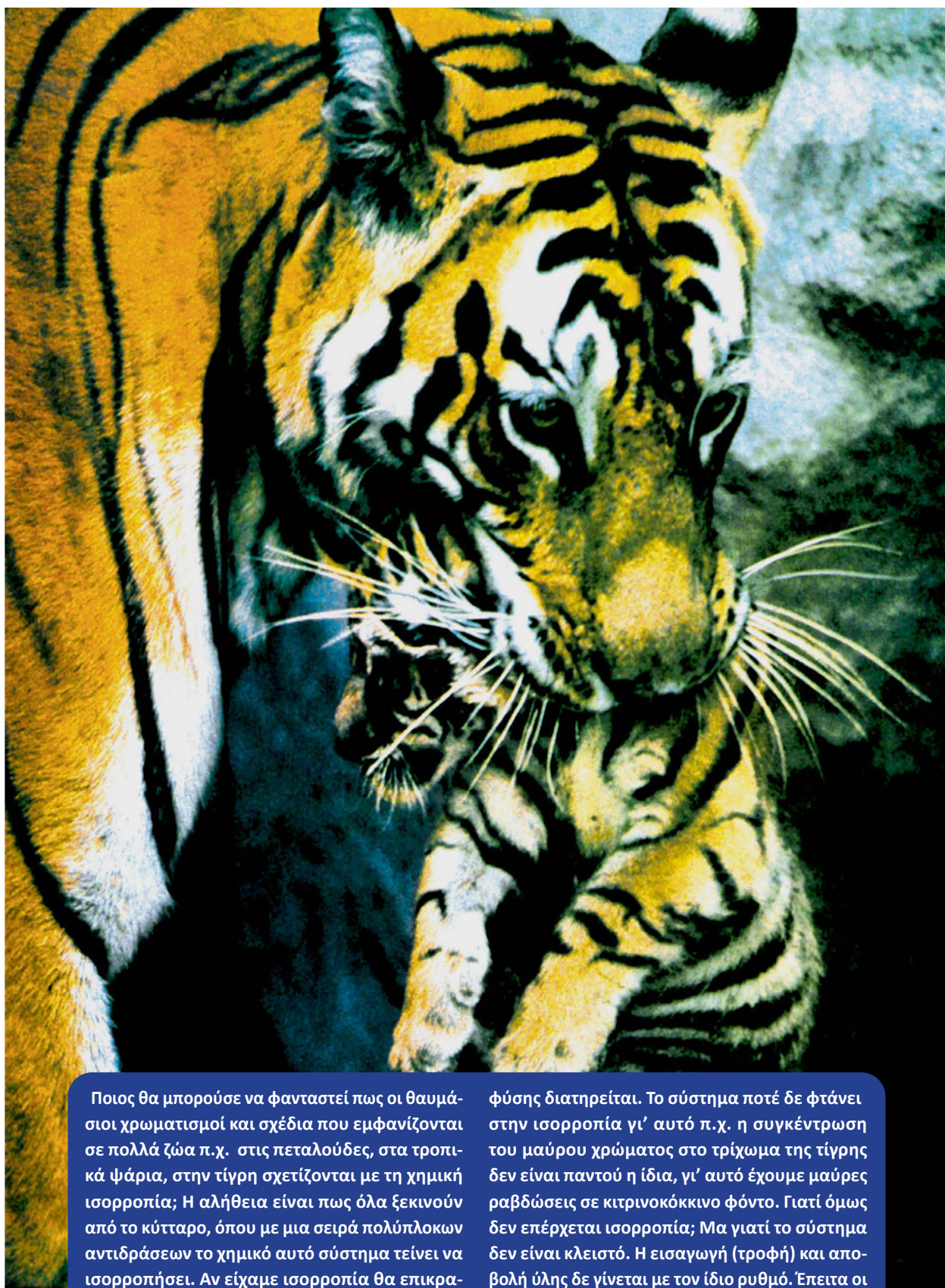
Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι χημική ισορροπία. Να ταξινομείς τις χημικές ισορροπίες σε ομογενείς και ετερογενείς, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα σε κάθε περίπτωση.
- Να ορίζεις τι είναι απόδοση αντίδρασης και να υπολογίζεις την τιμή αυτής αν γνωρίζεις τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων και τις ποσότητες των αντιδρώντων ή προϊόντων στη θέση ισορροπίας.
- Να καθορίζεις τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας και να εξηγείς την επίδραση που έχουν αυτοί στη μετατόπιση ισορροπίας με βάση την αρχή Le Chatelier.
- Να εξάγεις το νόμο χημικής ισορροπίας με βάση την κινητική μελέτη της αντίδρασης. Να ορίζεις τις σταθερές K_c και K_p , και να αναφέρεις από ποιους παράγοντες εξαρτώνται οι τιμές τους.
- Να επιλύεις προβλήματα τα οποία συνδέουν μερικά από τα παρακάτω μεγέθη: απόδοση αντίδρασης, σταθερά ισορροπίας, ποσότητες ή μερικές πιέσεις αντιδρώντων ή προϊόντων, ολική πίεση στη θέση ισορροπίας, όγκος δοχείου αντίδρασης, θερμοκρασία.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 4.1 Έννοια χημικής ισορροπίας
 - απόδοση αντίδρασης
 - 4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας
 - αρχή Le Chatelier
 - 4.3 Σταθερά χημικής ισορροπίας
- Ερωτήσεις - προβλήματα



Ποιος θα μπορούσε να φανταστεί πως οι θαυμάσιοι χρωματισμοί και σχέδια που εμφανίζονται σε πολλά ζώα π.χ. στις πεταλούδες, στα τροπικά ψάρια, στην τίγρη σχετίζονται με τη χημική ισορροπία; Η αλήθεια είναι πως όλα ξεκινούν από το κύτταρο, όπου με μια σειρά πολύπλοκων αντιδράσεων το χημικό αυτό σύστημα τείνει να ισορροπήσει. Αν είχαμε ισορροπία θα επικρατούσε ομοιομορφία, όχι πολύπλοκα σχέδια όχι διαφορετικοί χρωματισμοί. Όμως, η ομορφιά της

φύσης διατηρείται. Το σύστημα ποτέ δε φτάνει στην ισορροπία γι' αυτό π.χ. η συγκέντρωση του μαύρου χρώματος στο τρίχωμα της τίγρης δεν είναι παντού η ίδια, γι' αυτό έχουμε μαύρες ραβδώσεις σε κιτρινοκόκκινο φόντο. Γιατί όμως δεν επέρχεται ισορροπία; Μα γιατί το σύστημα δεν είναι κλειστό. Η εισαγωγή (τροφή) και αποβολή ύλης δε γίνεται με τον ίδιο ρυθμό. Έπειτα οι συνθήκες π.χ. η θερμοκρασία δεν παραμένουν αυστηρά καθορισμένες.

(4) ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Εισαγωγή

Στο πρώτο κεφάλαιο θίξαμε την ισορροπία μεταξύ νερού (υγρού) και υδρατμών, η οποία λαμβάνει χώρα σε κλειστό δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία και συμβολίζεται: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Σύμφωνα με τη δυναμική αυτή ισορροπία, όση ποσότητα νερού εγκαταλείπει την υγρή φάση σε ορισμένο χρονικό διάστημα, άλλη τόση ποσότητα υδρατμών υγροποιείται στον ίδιο χρόνο.

Με την ίδια λογική, πολλές χημικές αντιδράσεις οδηγούνται, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε κατάσταση ισορροπίας. Ωστόσο, ορισμένες αντιδράσεις εξελίσσονται προς μία μόνο κατεύθυνση, όπως π.χ. η καύση του μαγνησίου: $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$. Στην περίπτωση αυτή η διάσπαση του οξειδίου του μαγνησίου προς μαγνήσιο και οξυγόνο είναι αμελητέα, γι' αυτό λέμε ότι η αντίδραση είναι **μονόδρομη ή ποσοτική**.

Οι περισσότερες όμως χημικές αντιδράσεις δεν ολοκληρώνονται. Φαίνεται ότι σταματούν, όταν μέρος μόνο των αντιδρώντων μετατραπεί σε προϊόντα. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίδραση γίνεται και προς την αντίθετη κατεύθυνση και έτσι το σύστημα καταλήγει, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, σε μια **δυναμική ισορροπία**, γνωστή ως **χημική ισορροπία**. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας η σύσταση (ποιοτική και ποσοτική) των αντιδρώντων και προϊόντων παραμένει σταθερή. Φαίνεται δηλαδή ότι το μίγμα δεν αντιδρά. Στην πραγματικότητα όμως, οι δύο αντίστροφες αντιδράσεις γίνονται ακατάπαυστα με τον ίδιο ρυθμό.

Στις πολύ αργές αντιδράσεις, η μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος σώματος γίνεται με τέτοιο αργό ρυθμό, ώστε να δίνεται η ψευδαίσθηση ισορροπίας (φαινομενική ισορροπία), χωρίς όμως πραγματικά να συμβαίνει αυτό. Ένας τρόπος για να διακρίνουμε την πραγματική από τη φαινομενική ισορροπία είναι να επιταχύνουμε την αντίδραση με τη χρησιμοποίηση π.χ. καταλυτών. Στην πρώτη περίπτωση η σύσταση του μίγματος εξακολουθεί να παραμένει σταθερή, ενώ στη δεύτερη αλλάζει.

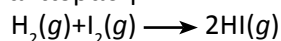
Η μελέτη της χημικής ισορροπίας μιας αντίδρασης έχει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς μας επιτρέπει να γνωρίσουμε το ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα (απόδοση αντίδρασης), καθώς και τους παράγοντες (π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση, πίεση) που μπορούν να το επηρεάσουν. Η μελέτη των παραμέτρων αυτών έχουν προφανώς ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βιομηχανία.

(4.1) Έννοια χημικής ισορροπίας - Απόδοση αντίδρασης

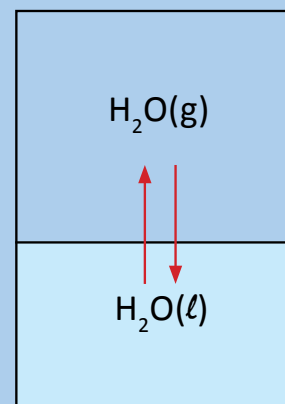
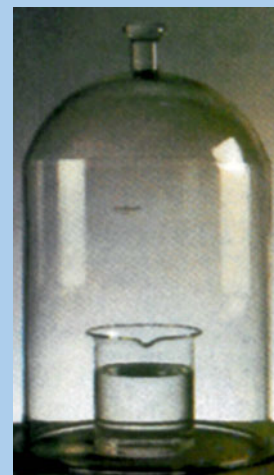
Για να κατανοήσουμε καλύτερα την έννοια της χημικής ισορροπίας ας παρακολουθήσουμε τα εξής δύο πειράματα:

Πείραμα 1

Εισάγονται σε κλειστό δοχείο στους 440 °C 10 mol $\text{I}_2(\text{g})$ και 10 mol $\text{H}_2(\text{g})$, οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή θα έπρεπε να οδηγήσει στο σχηματισμό 20 mol HI (βάσει της στοιχειομετρίας της εξίσωσης), αν ήταν μονόδρομη. Στην πράξη όμως παρατηρείται, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, ο σχηματισμός ενός μίγματος που περιέχει 16 mol HI, 2 mol H_2 και 2 mol I_2 , όπως διαγραμματικά απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα. Η σύσταση αυτού του μίγματος παραμένει



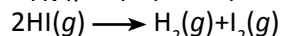
Υγρό νερό και υδρατμός σε ισορροπία. Η ταχύτητα εξάτμισης ισούται με την ταχύτητα υγροποίησης.

• Κλειστό ονομάζεται το σύστημα που διατηρεί τη μάζα του σταθερή, ενώ η ενέργειά του μεταβάλλεται, δηλαδή μπορεί να προσλάβει ή να αποδώσει ενέργεια π.χ. κλειστό δοχείο.

αμετάβλητη, εφόσον οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές. Στο σημείο αυτό έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία.

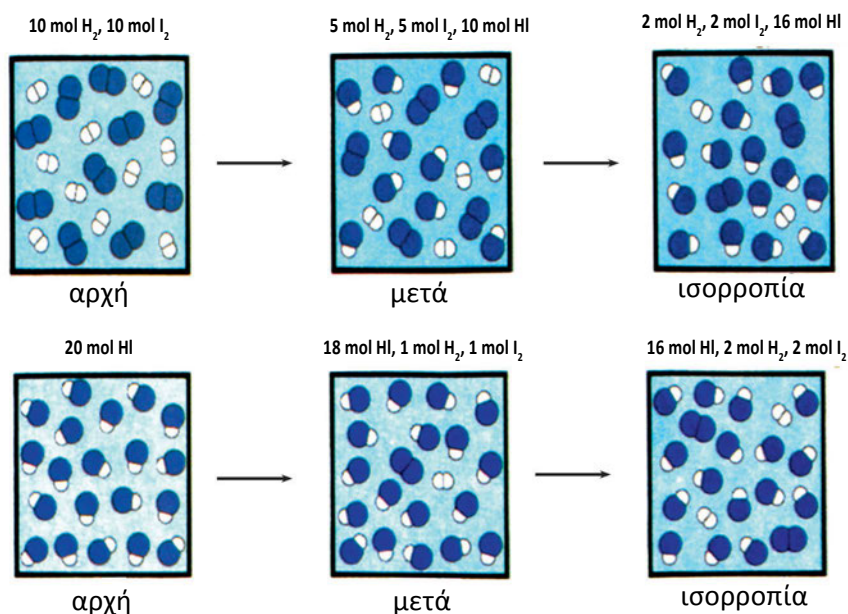
Πείραμα 2

Αν αντίθετα, στο δοχείο εισαχθούν 20 mol HI στους 440 °C, τότε το HI διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



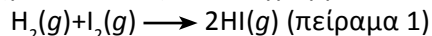
Και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται σχηματισμός μίγματος σταθερής σύστασης που περιέχει 2 mol H_2 , 2 mol I_2 και 16 mol HI, όπως φαίνεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα. Έτσι, αποκαθίσταται και πάλι χημική ισορροπία μεταξύ των τριών σωμάτων και μάλιστα η σύσταση του μίγματος ισορροπίας είναι η ίδια με αυτή του προηγούμενου πειράματος.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση που μελετάμε είναι **αμφίδρομη** και οδηγείται με τον ένα (πείραμα 1) ή με τον άλλο τρόπο (πείραμα 2) σε κατάσταση ισορροπίας.



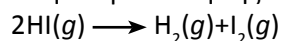
ΣΧΗΜΑ 4.1 Διαγραμματική απεικόνιση της εξέλιξης μιας αντίδρασης προς τη θέση ισορροπίας, όπως περιγράφεται στο πείραμα 1 (πάνω) και πείραμα 2 (κάτω).

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται διαγραμματικά πως η αντίδραση:

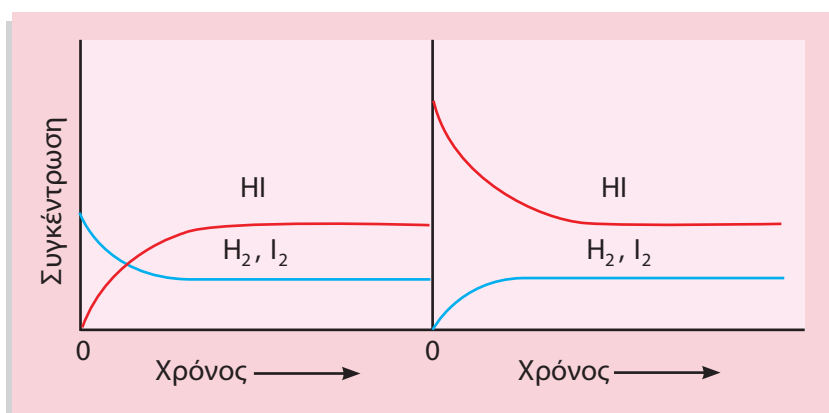


προσεγγίζει την ισορροπία. Η συγκέντρωση του HI είναι στην αρχή μηδέν και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, μέχρις ότου σταθεροποιηθεί σε μια ορισμένη τιμή. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των H_2 και I_2 μειώνονται, μέχρις ότου επίσης σταθεροποιηθούν στη θέση ισορροπίας.

Ανάλογο σκεπτικό ισχύει στην περίπτωση της αντίδρασης:

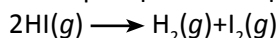


που περιγράφεται στο πείραμα 2, όπως φαίνεται στο δεξιό διάγραμμα του σχήματος 4.2.

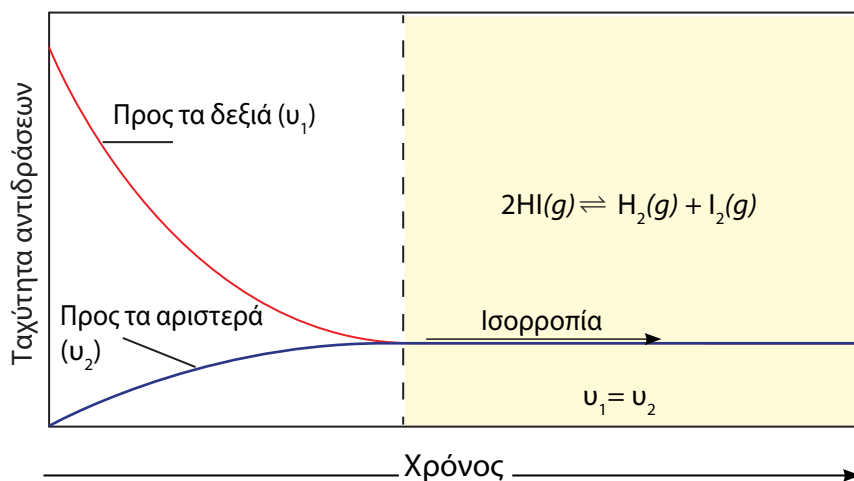


ΣΧΗΜΑ 4.2 Μεταβολή συγκεντρώσεων H_2 , I_2 , HI , καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία. Αριστερά ξεκινάμε με ισομοριακές ποσότητες H_2 και I_2 (α' πείραμα), ενώ δεξιά ξεκινάμε από HI (β' πείραμα).

Αν επικεντρωθούμε στην αντίδραση διάσπασης του HI :



παρατηρούμε ότι το HI αρχίζει να διασπάται με αρχική ταχύτητα u_1 . Η ταχύτητα αυτή συνεχώς ελαττώνεται, καθώς ελαττώνεται η ποσότητα άρα και η συγκέντρωση του HI . Μόλις σχηματιστούν οι πρώτες ποσότητες H_2 και I_2 αρχίζει και η αντίθετη αντίδραση με μία ταχύτητα u_2 , η οποία συνεχώς αυξάνεται, όσο αυξάνονται οι ποσότητες H_2 και I_2 . Όταν η u_1 γίνει ίση με τη u_2 , όταν δηλαδή ο ρυθμός διάσπασης του HI εξισωθεί με το ρυθμό σχηματισμού αυτού, το μίγμα H_2 , I_2 και HI αποκτά σταθερή σύσταση. Στο σημείο αυτό έχει αποκατασταθεί ισορροπία.



ΣΧΗΜΑ 4.3 Μεταβολή της ταχύτητας αντίδρασης καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία.

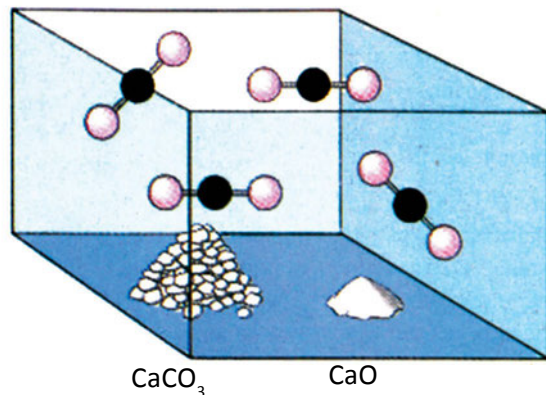
- Συνοψίζοντας έχουμε ότι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας ονομάζονται αμφίδρομες αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές συμβολίζονται με δύο αντίθετες φορές βέλη μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων π.χ. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Θεωρητικά όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, δηλαδή καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αν η ισορροπία είναι τόσο πολύ μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ώστε ένα τουλάχιστο από τα αντιδρώντα να μην ανιχνεύεται, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται μονόδρομη ή ποσοτική. Η χημική ισορροπία μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής.

Χημική ισορροπία

Ομογενή ισορροπία έχουμε όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση (αέρια ή υγρά) π.χ. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

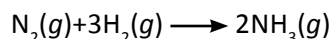
Ετερογενή ισορροπία έχουμε όταν τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (αντιδρώντα και προϊόντα) βρίσκονται σε περισσότερες από μία φάσεις π.χ. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$



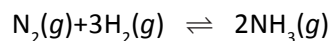
ΣΧΗΜΑ 4.4 Ετερογενής ισορροπία μεταξύ των στερεών CaCO_3 , CaO και του αέριου CO_2 .

Απόδοση χημικής αντίδρασης

Έστω ότι σε κενό δοχείο όγκου V L προσθέτουμε 4 mol N_2 και 20 mol H_2 , τα οποία αντιδρούν προς σχηματισμό αμμωνίας, με βάση τη χημική εξίσωση:



Θεωρητικά και εφόσον δεχτούμε ότι η αντίδραση είναι μονόδρομη, περιμένουμε να αντιδράσουν 4 mol N_2 με 12 mol H_2 προς σχηματισμό 8 mol NH_3 . Πρακτικά, όμως, λόγω της χημικής ισορροπίας που αποκαθίσταται μεταξύ των αερίων N_2 , H_2 και NH_3 :



παράγονται 6 mol NH_3 , όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

ποσότητες / mol	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$		
αρχικά	4	20	
αντιδρούν	3	9	
παράγονται			6
ισορροπία	1	11	6

Ονομάζουμε **απόδοση (α)** μιας αντίδρασης το λόγο της ποσότητας της ουσίας που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, δηλαδή:

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα ουσίας που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα ουσίας που θα σχηματιζόταν θεωρητικά}}$$

• Μονόδρομη ή ποσοτική είναι η αντίδραση που γίνεται προς μια μόνο κατεύθυνση.

• Αμφίδρομη είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται και προς τις δύο κατευθύνσεις. Υπό κατάλληλες συνθήκες (κλειστό σύστημα, σταθερές συνθήκες) η αμφίδρομη αντίδραση οδηγείται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

• Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ισχύουν τα εξής:

- η σύσταση των αντιδρώντων-προϊόντων παραμένει σταθερή
- οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων (αριστερά προς τα δεξιά και δεξιά προς τα αριστερά) εξισώνονται.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα η απόδοση (α) είναι:

$$\alpha = \frac{6 \text{ mol NH}_3}{8 \text{ mol NH}_3} = \frac{3}{4} = \frac{75}{100} = 0,75 \text{ ή } 75\%$$

Προφανώς, η απόδοση μιας αντίδρασης που γίνεται στη βιομηχανία έχει τεράστιο οικονομικό ενδιαφέρον. Οι χημικοί - χημικοί μηχανικοί επιδιώκουν με κάθε τρόπο να αυξήσουν την απόδοση (με το μικρότερο δυνατό κόστος), μεταβάλλοντας τις συνθήκες αντίδρασης. Για τους παράγοντες αυτούς, που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση μιας αντίδρασης θα μιλήσουμε στην επόμενη ενότητα.

Παράδειγμα 4.1

Σε δοχείο όγκου 10 L βάζουμε 4 mol PCl_5 . Θερμαίνουμε στους 1000 K και διασπάται το 50% του PCl_5 , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Να υπολογιστούν:

- Οι ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία.
- Η μερική πίεση του Cl_2 στην ισορροπία.
- Η ολική πίεση στην ισορροπία.

ΛΥΣΗ

Έχουμε αρχικά 4 mol PCl_5 και διασπάται το 50%, δηλαδή:

$$4 \cdot \frac{50}{100} \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

α) Υπολογίζουμε τις ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία:



$$\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol}}{x} = \frac{1 \text{ mol}}{\psi}$$

$$x = 2 \text{ mol}, \psi = 2 \text{ mol}$$

δηλαδή έχουμε 2 mol PCl_3 , 2 mol Cl_2 και $(4-2) \text{ mol} = 2 \text{ mol } \text{PCl}_5$.

β) Η μερική πίεση του Cl_2 στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$p_{\text{Cl}_2} \cdot V_\delta = n_{\text{Cl}_2} \cdot R \cdot T$$

$$p_{\text{Cl}_2} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \cdot 1000 \text{ grad}}{10 \text{ L}} = 16,4 \text{ atm}$$

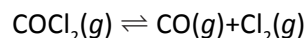
γ) Η ολική πίεση στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$P \cdot V_\delta = n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T$$

οπότε: $P = (6 \cdot 0,082 \cdot 1000) / 10 \text{ atm} = 49,2 \text{ atm}$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 2 L βάζουμε 5 mol COCl_2 . Θερμαίνουμε στους 227 °C και διασπάται το 80% του COCl_2 , όπως δείχνει η χημική εξίσωση:



Να υπολογίσετε:

- τις ποσότητες όλων των αερίων στην ισορροπία
- τη μερική πίεση του CO στην ισορροπία
- την ολική πίεση των αερίων στη θέση ισορροπίας.

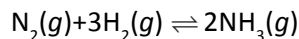
Χημική ισορροπία

• Η απόδοση μιας αντίδρασης, α , κυμαίνεται από 0 έως 100%. Όσο το α προσεγγίζει τη μονάδα τόσο η αντίδραση πλησιάζει τη μονόδρομη, κυριαρχεί δηλαδή η φορά προς τα δεξιά. Αντίθετα όσο το α προσεγγίζει το 0 τόσο κυριαρχεί η φορά της αντίδρασης προς τ' αριστερά.

γ. 184,5 atm

Παράδειγμα 4.2

Σε κενό δοχείο εισάγουμε 2 mol N_2 και 8 mol H_2 . Αν στην ισορροπία έχουμε 3 mol NH_3 , ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

**ΛΥΣΗ**

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του N_2 που αντιδρά, οπότε με βάση τα δεδομένα του προβλήματος, προκύπτει ο πίνακας:

Ποσότητα / mol	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
αρχικά	2	8	
αντιδρούν	x	$3x$	
παράγονται			$2x$
ισορροπία	$2-x$	$8-3x$	$2x$

Δίνεται ότι έχουμε στην ισορροπία 3 mol NH_3 , δηλαδή $2x=3$, άρα $x=1,5$.

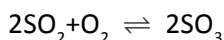
Η απόδοση α είναι:

$$\alpha = \frac{\text{ποσότητα } NH_3 \text{ που σχηματίζεται πρακτικά}}{\text{ποσότητα } NH_3 \text{ που θα σχηματιζόταν θεωρητικά (αντίδραση μονόδρομη)}}$$

$$\text{ή } \alpha = \frac{3 \text{ mol } NH_3 \text{ που σχηματίζονται}}{4 \text{ mol } NH_3 \text{ θα σχηματιζόταν θεωρητικά}} = \frac{3}{4} = 0,75 \text{ ή } 75\%$$

Εφαρμογή

Σε κενό δοχείο εισάγουμε 4 mol SO_2 και 10 mol O_2 . Αν στην ισορροπία έχουμε 3 mol SO_3 , ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;



$$(\alpha = 0,75)$$

(4.2) Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας - Αρχή Le Chatelier

Γενικά

Όπως ήδη αναφέραμε, μια αντίδραση εξελίσσεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να φτάσει τελικά σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η κατάσταση αυτή τείνει να διατηρηθεί, εφόσον το χημικό σύστημα δε διαταράσσεται. Αν διαταράξουμε το σύστημα ισορροπίας, μεταβάλλοντας π.χ. τη θερμοκρασία, τότε οι δύο αντίθετες αντιδράσεις δεν εξελίσσονται πλέον με την ίδια ταχύτητα, αλλά επικρατεί η μία από τις δύο κατευθύνσεις. Το σύστημα όμως και πάλι θα οδηγηθεί σε ισορροπία (νέα θέση χημικής ισορροπίας).

Για παράδειγμα, αν επιβάλλουμε νέες συνθήκες στο σύστημα ισορροπίας:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}),$$

τότε πιθανόν η αντίδραση να εξελίσσεται ταχύτερα προς τα δεξιά απ' ό,τι προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ποσότητα του HI. Σ' αυτή την περίπτωση λέμε ότι η θέση ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα δεξιά.

Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας

Η θέση ισορροπίας επηρεάζεται από τους εξής **παράγοντες χημικής ισορροπίας**:

1. τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων,
2. την πίεση,
3. τη θερμοκρασία.

Αρχή Le Chatelier

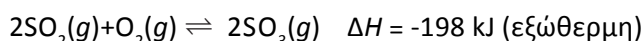
Μπορούμε να προβλέψουμε θεωρητικά προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η θέση μιας ισορροπίας (χημικής ή φυσικής), χρησιμοποιώντας την αρχή Le Chatelier ή, όπως απλά λέγεται, «αρχή της φυγής προ της βίας». Σύμφωνα με την αρχή αυτή:

- Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέρει.

Μεταβολή της θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη όπου απορροφάται θερμότητα. Αντίθετα, η μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη όπου εκλύεται θερμότητα. Με άλλα λόγια, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, ενώ η μείωση ευνοεί την εξώθερμη αντίδραση.

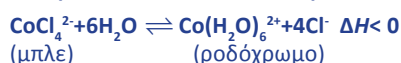
Ας πάρουμε για παράδειγμα την ισορροπία:



Αν σ' ένα δοχείο σταθερού όγκου που περιέχει σε ισορροπία τα αέρια SO_2 , O_2 και SO_3 αυξήσουμε τη θερμοκρασία, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, δηλαδή προς τη διάσπαση του SO_3 , ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μεταβολή που προκάλεσαμε.



ΣΧΗΜΑ 4.5 Η εξώθερμη ισορροπία, που γίνεται σε υδατικό διάλυμα:



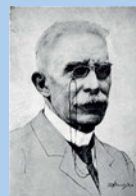
με ψύξη μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, γι' αυτό και το χρώμα του διαλύματος αλλάζει από μπλε σε ροδόχρωμο.

Χημική ισορροπία

- Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας. Οι καταλύτες επιταχύνουν και τις δύο αντίθετες αντιδράσεις με τον ίδιο ρυθμό, με αποτέλεσμα να μειώνουν το χρόνο που χρειάζεται για την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Henry-Louis Le Chatelier

(1850-1936). Γάλλος ανόργανος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Σορβόνης.

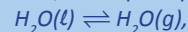


Ο Le Chatelier έδωσε εκπληκτικό έργο ως επιστήμονας, ως δάσκαλος και ως συγγραφέας. Εθεωρείτο αυθεντία σε θέματα εφαρμοσμένης ανόργανης χημείας, όπως η μεταλλουργία, τα τσιμέντα, το γυαλί και τα εκρηκτικά. Έδειξε ότι τα προβλήματα της χημικής βιομηχανίας μπορούν να επιλυθούν με στενότερη συνεργασία των θεωρητικών με τους μηχανικούς παραγωγής.

- Οι εξώθερμες αντιδράσεις έχουν μεγάλη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ οι ενδόθερμες σε υψηλές θερμοκρασίες.

- Η αρχή Le Chatelier μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και σε ισορροπίες φυσικών μεταβολών π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων.

Έτσι, αν στην ισορροπία:



που είναι ενδόθερμη, αυξήσουμε τη θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

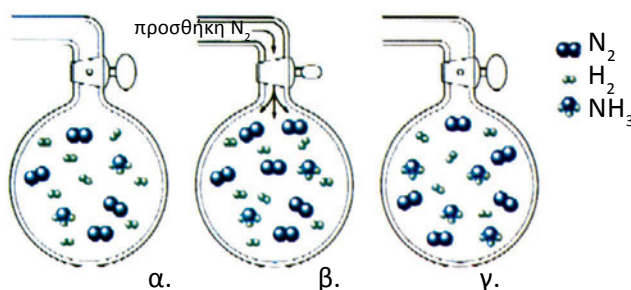
Μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ουσίας

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η μεταβολή της συγκέντρωσης σε ένα ή περισσότερα από τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη που ελαττώνεται η ποσότητα των σωμάτων των οποίων αυξάνεται η συγκέντρωση ή προς την κατεύθυνση προς την οποία σχηματίζονται τα σώματα, των οποίων μειώνεται η συγκέντρωση.

Για παράδειγμα σε δοχείο έχουμε την ισορροπία:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6 α.

Αν σε σταθερή θερμοκρασία και σε σταθερό όγκο αυξήσουμε τη συγκέντρωση μιας ουσίας π.χ. προσθέτοντας N_2 , η αντίδραση θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, οπότε ελαττώνεται η συγκέντρωση των N_2 και H_2 , ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση της NH_3 .



ΣΧΗΜΑ 4.6 Με προσθήκη N_2 η ισορροπία $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

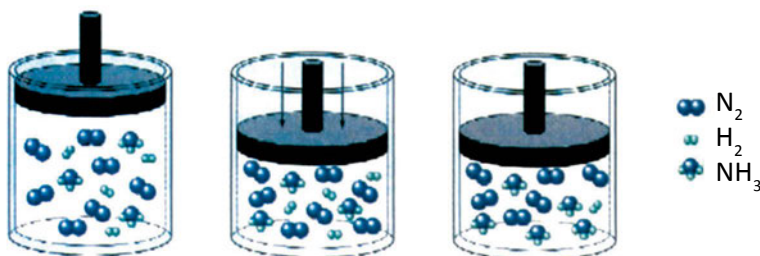
Μεταβολή της πίεσης

Η μεταβολή της πίεσης, που προκαλείται με μεταβολή του όγκου του δοχείου, επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας μόνο όταν:

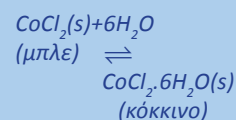
- στην ισορροπία συμμετέχουν αέριες ουσίες και
- κατά την αντίδραση παρατηρείται μεταβολή του αριθμού mol των αερίων.

Στις περιπτώσεις αυτές, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε λιγότερα mol αερίων (τα λιγότερα mol ασκούν μικρότερη πίεση). Αντίθετα, η μείωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε περισσότερα mol των αερίων (ασκούν μεγαλύτερη πίεση).

Για παράδειγμα αν σε δοχείο που επικρατεί η ισορροπία (βλέπε σχήμα 4.7): $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ αυξήσουμε την πίεση, ελαττώνοντας τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά. Κατ' αυτό τον τρόπο αντίδραση τείνει να ελαττώσει την πίεση, κινούμενη προς την κατεύθυνση όπου ελαττώνεται ο αριθμός των mol των αερίων (από 4 σε 2 mol).



Η παρουσία υδατμών μετατοπίζει την ισορροπία



προς τα δεξιά, οπότε το χρώμα αλλάζει από μπλε που είναι του $CoCl_2(s)$ σε ροδόχρουν που είναι του $CoCl_2 \cdot 6H_2O(s)$. Μ' αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει ανίχνευση της υγρασίας.

• Μεταβολή της πίεσης επίσης προκαλείται με εισαγωγή ευγενούς αερίου στο μίγμα ισορροπίας, υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή η χημική ισορροπία δεν επηρεάζεται.

ΣΧΗΜΑ 4.7 Διαγραμματική απεικόνιση της επίδρασης που έχει η ελάττωση του όγκου του δοχείου (αύξηση της πίεσης) στη θέση της ισορροπίας: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Στην περίπτωση αυτή έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

Παράδειγμα 4.3

Σε κλειστό δοχείο έχουμε σε ισορροπία α mol N_2 , β mol H_2 και γ mol NH_3 σε θερμοκρασία ϑ : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H = -22 \text{ kcal}$

- α. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου, οπότε η ποσότητα της NH_3 ελαττώνεται.
 - β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ποσότητα της NH_3 αυξάνεται.
 - γ. Προσθέτουμε ποσότητα H_2 , οπότε η ποσότητα της NH_3 ελαττώνεται.
- Ποια από τις παραπάνω τρεις προτάσεις είναι σωστή;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

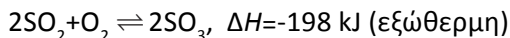
Η α. είναι σωστή, γιατί αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου, ελαττώνεται η πίεση. Συνεπώς η πίεση πρέπει να αυξηθεί, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Για να αυξηθεί όμως η πίεση θα πρέπει να αυξηθεί ο αριθμός των mol αερίων γι' αυτό και η αντίδραση «πάει» προς τα αριστερά. Δηλαδή, ευνοείται η διάσπαση της NH_3 , με αποτέλεσμα η ποσότητά της να ελαττώνεται.

Η β. είναι λάθος, γιατί η αύξηση θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις.

Η γ. είναι λάθος, γιατί όταν προσθέτουμε H_2 , η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά προς σχηματισμό NH_3 .

Εφαρμογή

Σε κλειστό δοχείο έχουμε σε ισορροπία α mol SO_2 , β mol O_2 και γ mol SO_3 σε θερμοκρασία ϑ :



- α. Προσθέτουμε ποσότητα O_2 , οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.
 - β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.
 - γ. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου, οπότε η ποσότητα του SO_3 ελαττώνεται.
- Ποιες από τις τρεις παραπάνω προτάσεις είναι σωστές;

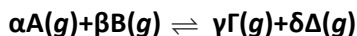
(4.3) Σταθερά χημικής ισορροπίας $K_c - K_p$ **Γενικά**

Δύο βασικά ερωτήματα που αφορούν τη χημική αντίδραση είναι:

- α. Πόσο γρήγορα ή αργά φτάνει μια χημική αντίδραση στην κατάσταση χημικής ισορροπίας;
 - β. Αν γνωρίζουμε την αρχική σύσταση του αντιδρώντος συστήματος, τις αρχικές δηλαδή ποσότητες των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, ποια θα είναι η τελική της σύσταση; Ποιες θα είναι δηλαδή οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων στη θέση χημικής ισορροπίας;
- Την απάντηση στο πρώτο ερώτημα δίνει η χημική κινητική, ενώ το κλειδί για την απάντηση στο δεύτερο ερώτημα αποτελεί μία σταθερά, που ονομάζεται σταθερά χημικής ισορροπίας.

Σταθερά χημικής ισορροπίας - K_c

Για μια αμφίδρομη χημική αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



αποδεικνύεται ότι στην κατάσταση χημικής ισορροπίας η παράσταση

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

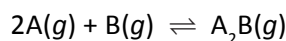
έχει μια σταθερή τιμή που συμβολίζεται με K_c . Η σταθερά αυτή ονομάζεται **σταθερά χημικής ισορροπίας και μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία**. Η παραπάνω σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων εκφράζει το νόμο χημικής ισορροπίας.

$$\text{νόμος χημικής ισορροπίας} \quad K_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma} [\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}}$$

Είναι προφανές ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_c τόσο μεγαλύτερο ποσοστό των αντιδρώντων μετατρέπεται σε προϊόντα, δηλαδή τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και όσο μικρότερη είναι η τιμή της K_c τόσο περισσότερο η χημική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

Κινητική απόδειξη του νόμου χημικής ισορροπίας

Έστω η αμφίδρομη αντίδραση:



η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο και προς τις δύο κατευθύνσεις, είναι δηλαδή απλή αντίδραση και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Με βάση το νόμο της ταχύτητας, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι: $v_1 = k_1 [A]^2 [B]$,

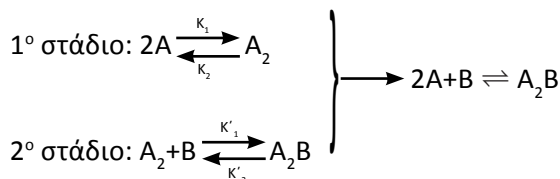
και αντίστοιχα προς τα αριστερά είναι: $v_2 = k_2 [A_2B]$.

Στην ισορροπία όμως έχουμε: $v_1 = v_2$ οπότε,

$$k_1 [A]^2 [B] = k_2 [A_2B] \quad \text{ή}$$

$$\frac{[A_2B]}{[A]^2 [B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

Αν πάρουμε μια αντίδραση της ίδιας μορφής, που είναι όμως πολύπλοκη, δηλαδή γίνεται σε περισσότερα ενδιάμεσα στάδια:



Τότε η σταθερά χημικής ισορροπίας για κάθε στάδιο είναι:

$$K_{c_1} = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{και} \quad K_{c_2} = \frac{[A_2B]}{[A_2][B]} = \frac{k'_1}{k'_2}$$

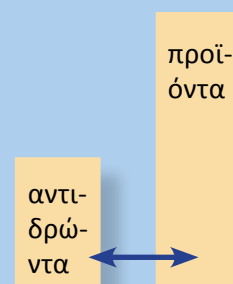
Αν πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη τις δύο σχέσεις έχουμε:

$$K_{c_1} \cdot K_{c_2} = \frac{[A_2][A_2B]}{[A]^2 [A_2] [B]} = \frac{[A_2B]}{[A]^2 [B]} = \frac{k_1 \cdot k'_1}{k_2 \cdot k'_2} = K_c$$

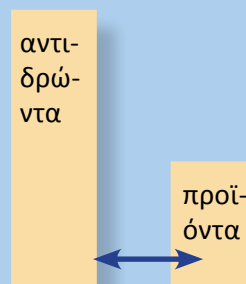
• Η συγκέντρωση του στερεού παραλείπεται από την έκφραση της K_c , καθώς αυτή είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του.

Δηλαδή για την ισορροπία:
 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
 έχουμε $K_c = [CO_2]$

Επίσης για την ισορροπία:
 $PCl_5(l) \rightleftharpoons PCl_3(l) + Cl_2(g)$
 $K_c = [Cl_2]$



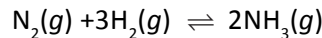
Αν η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας έχει μεγάλη τιμή, τότε η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγάλη.



Αν η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας έχει μικρή τιμή, τότε η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρή.

Σταθερά χημικής ισορροπίας - K_p

Αν στο σύστημα ισορροπίας συμμετέχουν αέρια, τότε ο νόμος χημικής ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις των αερίων. Η αντίστοιχη σταθερά συμβολίζεται K_p και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Δηλαδή για τη χημική εξίσωση:

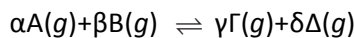


έχουμε:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

Σχέση που συνδέει την K_p με την K_c

Δίνεται η χημική εξίσωση:



Η K_p δίνεται από τη σχέση:

$$K_p = \frac{p_{\text{Γ}}^{\gamma} \cdot p_{\text{Δ}}^{\delta}}{p_{\text{Α}}^{\alpha} \cdot p_{\text{Β}}^{\beta}} = \frac{(c_{\text{Γ}}RT)^{\gamma} \cdot (c_{\text{Δ}}RT)^{\delta}}{(c_{\text{Α}}RT)^{\alpha} \cdot (c_{\text{Β}}RT)^{\beta}} = K_c (RT)^{\gamma+\delta-(\alpha+\beta)}$$

δηλαδή, $K_p = K_c (RT)^{\Delta_n}$

όπου, $\Delta_n = \gamma + \delta - (\alpha + \beta)$,

Αν $\Delta_n = 0$, τότε $K_p = K_c$. Στην περίπτωση αυτή η K_c και η K_p είναι καθαροί αριθμοί.

Προς ποια κατεύθυνση κινείται μια αντίδραση;

Έστω η ισορροπία: $\alpha\text{A}(g) + \beta\text{B}(g) \rightleftharpoons \gamma\text{Γ}(g) + \delta\text{Δ}(g)$

Στη θέση χημικής ισορροπίας η τιμή του κλάσματος

$$\frac{[\text{Γ}]^{\gamma} [\text{Δ}]^{\delta}}{[\text{Α}]^{\alpha} [\text{Β}]^{\beta}}$$

ισούται με K_c . Το παραπάνω κλάσμα, που ονομάζεται **πηλίκο αντίδρασης** και συμβολίζεται με Q_c , έχει τιμή διάφορη της K_c σε κατάσταση μη ισορροπίας. Με βάση την τιμή της Q_c μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση οδεύει μια αντίδραση (δεξιά ή αριστερά), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία. Μπορούμε δηλαδή να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

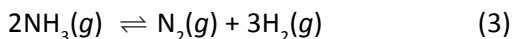
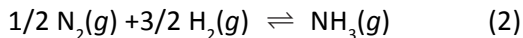
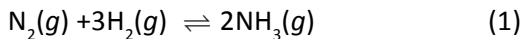
- Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.
- Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση πηγαίνει προς τα δεξιά, ώστε η τιμή του Q_c να μεγαλώσει (μικραίνει ο παρονομαστής του κλάσματος και μεγαλώνει ο αριθμητής). Κατ' αυτό τον τρόπο το σύστημα προσεγγίζει τη θέση ισορροπίας, όπου $Q_c = K_c$.
- Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά, ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

• Q = Quotient (λόγος)

• Κατ' αντιστοιχία το Q_p είναι το πηλίκο των μερικών πιέσεων. Η σύγκρισή του με το K_p αποτελεί τη βάση για τον καθορισμό της κατεύθυνσης μιας αντίδρασης.

Παράδειγμα 4.4

Σε δοχείο όγκου 10 L έχουμε σε ισορροπία 40 mol NH_3 , 20 mol H_2 και 60 mol N_2 . Ποια η τιμή της K_c των παρακάτω εξισώσεων που περιγράφουν το φαινόμενο:

**ΛΥΣΗ**

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις των τριών σωμάτων είναι:

$$[\text{NH}_3] = \frac{40\text{mol}}{10\text{L}} = 4 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{20\text{mol}}{10\text{L}} = 2 \text{ M}$$

$$[\text{N}_2] = \frac{60\text{mol}}{10\text{L}} = 6 \text{ M}$$

Για την (1) η τιμή του κλάσματος $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ στην ισορροπία ισούται με

την K_c αυτής της εξίσωσης, άρα:

$$K_c = \frac{4^2}{6 \cdot 2^3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-2} = \frac{1}{3} \text{ M}^{-2}$$

Ανάλογα, για τη (2) η τιμή του κλάσματος $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$ στην ισορροπία

ισούται με τη σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης αυτής, K'_c , οπότε:

$$K'_c = \frac{4}{6^{1/2} \cdot 2^{3/2}} \text{ M}^{-1} \quad \text{ή} \quad K'_c = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ M}^{-1}$$

$$\text{Δηλαδή} \quad K'_c = \sqrt{K_c}$$

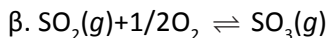
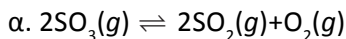
Ανάλογα υπολογίζεται η σταθερά K''_c της (3):

$$K''_c = 3\text{M}^2 \text{ δηλαδή } K''_c = \frac{1}{K_c}$$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου V έχουμε σε ισορροπία ποσότητες SO_2 , O_2 και SO_3 . Η K_c της αντίδρασης: $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ είναι 4 L mol^{-1} .

Ποια είναι η τιμή της K_c για κάθε αντίδραση:



• Οι μονάδες της K_c εξαρτώνται από τη μορφή της χημικής εξίσωσης. Συνήθως όμως αυτές παραλείπονται.

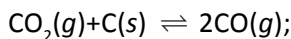
• Η τιμή της K_c δεν αναφέρεται στη χημική ισορροπία (δηλ. στο χημικό φαινόμενο) που πραγματοποιείται, αλλά στη χημική εξίσωση που περιγράφει την ισορροπία. Γι' αυτό και η τιμή της αλλάζει, όταν αλλάξει ο τρόπος που γράφεται η χημική εξίσωση, ανεξάρτητα αν περιγράφεται πάντα η ίδια ισορροπία. Η K_c μιας ορισμένης χημικής εξίσωσης (με συγκεκριμένη φορά και συντελεστές) αλλάζει τιμή, μόνο αν αλλάξει η θερμοκρασία.

α. 0,25

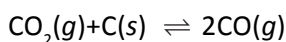
β. 2

Παράδειγμα 4.5

Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχει ποσότητα στερεού C σε ισορροπία με 4 mol CO_2 και 8 mol CO. Ποια είναι η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης

**ΛΥΣΗ**

Τα καθαρά στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας. Η συγκέντρωση των στερεών θεωρείται σταθερή και η τιμή της είναι ενσωματωμένη στην τιμή της σταθεράς ισορροπίας. Έτσι, η σταθερά K_c της χημικής εξίσωσης

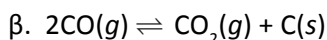
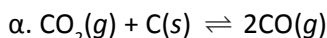


είναι:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{8}{1}\right)^2}{\frac{4}{1}} = 16$$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 1 L υπάρχει ποσότητα στερεού C σε ισορροπία με 2 mol CO_2 και 6 mol CO σε θερμοκρασία θ_1 . Ποια είναι η τιμή του K_c για καθεμιά από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



α. 18

β. 1/18

Παράδειγμα 4.6

Σε δοχείο όγκου 1 L και σε θερμοκρασία 500 °C εισάγονται 3 mol H_2 και 3 mol I_2 . Να υπολογίσετε τον αριθμό mol HI στη θέση ισορροπίας, καθώς και την απόδοση της αντίδρασης, αν η K_c της χημικής εξίσωσης $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ στους 500 °C ισούται με 49.

ΛΥΣΗ

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του H_2 που αντιδρά και σχηματίζουμε τον παρακάτω πίνακα. Για το x υπάρχει ο περιορισμός: $0 < x < 3$, δηλαδή ως ποσότητα θα έχει θετική τιμή και μικρότερη από τα συνολικά mol H_2 που διαθέτουμε.

ποσότητες / mol	$\text{H}_2(g)$	+	$\text{I}_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(g)$
αρχικά	3		3		-
αντιδρούν	x		x		-
παράγονται	-		-		2x
ισορροπία	3 - x		3 - x		2x

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ισχύει ο τύπος:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{ή} \quad 49 = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)^2}{\frac{(3-x)}{1} \frac{(3-x)}{1}} \quad \text{ή} \quad 7 = \frac{2x}{3-x} \quad \text{ή} \quad x = \frac{7}{3}$$

λύση, η οποία ικανοποιεί τον περιορισμό που θέσαμε και είναι δεκτή.

Αρα στην ισορροπία θα έχουμε $2 \cdot \frac{7}{3} \text{ mol HI} = \frac{14}{3} \text{ mol HI}$ και η απόδοση

της αντίδρασης θα είναι $\frac{\frac{7}{3}}{\frac{3}{3}} = \frac{7}{9} = 0,77$.

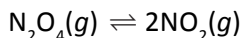
Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 1 L και σε θερμοκρασία ϑ_1 εισάγονται 4 mol PCl_5 που διασπώνται μερικώς, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση. Πόσα mol Cl_2 θα έχουμε στην ισορροπία αν η K_c της αντίδρασης:

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ισούται με 9 σε θερμοκρασία ϑ_1 .

Παράδειγμα 4.7

Σε δοχείο όγκου 41 L εισάγονται 2 mol N_2O_4 . Θερμαίνουμε στους 27 °C οπότε το N_2O_4 διασπάται μερικώς, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το αέριο μίγμα ισορροπίας έχει ολική πίεση $P=1,8 \text{ atm}$. Ζητούνται:

- Η συνολική ποσότητα σε mol ($n_{\text{ολ}}$) των ουσιών στη θέση ισορροπίας
- Οι μερικές πιέσεις των αερίων στην ισορροπία
- Η τιμή της K_p της αντίδρασης.

ΛΥΣΗ

Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του N_2O_4 που αντιδρά και σχηματίζουμε τον ακόλουθο πίνακα.

ποσότητες / mol	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
αρχικά	2		-
αντιδρούν	x		
παράγονται			$2x$
ισορροπία	$2-x$		$2x$

Στην ισορροπία έχουμε:

$$n_{\text{ολ}} = (2-x+2x) \text{ mol} = (2+x) \text{ mol}$$

$$P = 1,8 \text{ atm}$$

$$V = 41 \text{ L}$$

$$T = \vartheta + 273 = 300 \text{ K}$$

Γράφουμε την καταστατική εξίσωση για το μίγμα και έχουμε:

3 mol

$$PV = n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T \text{ ή } 1,8 \text{ atm} \cdot 41 \text{ L} = (2+x) \text{ mol} \cdot \frac{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}$$

ή $x = 1$ και έχουμε:

$$(\alpha) n_{\text{ολ}} = (2+x) \text{ mol} = 3 \text{ mol}$$

$$(\beta) p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \cdot \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{ολ}}} = 1,8 \text{ atm} \cdot \frac{1}{3} = 0,6 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}_2} = P \cdot \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{ολ}}} = 1,8 \text{ atm} \cdot \frac{2}{3} = 1,2 \text{ atm}$$

$$(\gamma) K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(1,2 \text{ atm})^2}{0,6 \text{ atm}} = 2,4 \text{ atm}$$

Εφαρμογή

Σε κλειστό δοχείο όγκου $V = 8,2 \text{ L}$ εισάγονται 2 mol PCl_5 και θερμαίνουμε στους 227°C , οπότε ο PCl_5 διασπάται μερικώς σύμφωνα με την αντίδραση:



Το αέριο μίγμα ισορροπίας έχει ολική πίεση $P = 12,5 \text{ atm}$.

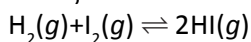
(α) Ποιες είναι οι μερικές πιέσεις των τριών αερίων στην ισορροπία;

(β) Ποια είναι η τιμή της K_p της αντίδρασης;

$$p_{\text{Cl}_2} = 2,5 \text{ atm}, K_p = 5/6$$

Παράδειγμα 4.8

Σε δοχείο όγκου $V = 20 \text{ L}$ εισάγονται στους 500°C 4 g H_2 , 508 g I_2 και 1024 g HI . Να διερευνήσετε αν το σύστημα είναι σε ισορροπία. Αν όχι, προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση και ποιες θα είναι οι ποσότητες των αερίων στη θέση ισορροπίας; Δίνεται ότι η K_c της παρακάτω αντίδρασης στους 500°C είναι 9.



ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε τον αριθμό mol των τριών αερίων στην αρχική κατάσταση:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{4}{2} \text{ mol} = 2 \text{ mol} \quad (\text{Mr}_{\text{H}_2} = 2)$$

$$n_{\text{I}_2} = \frac{508}{254} \text{ mol} = 2 \text{ mol} \quad (\text{Mr}_{\text{I}_2} = 2 \cdot 127 = 254)$$

$$n_{\text{HI}} = \frac{1024}{128} \text{ mol} = 8 \text{ mol} \quad (\text{Mr}_{\text{HI}} = 1 + 127 = 128)$$

$$\text{Υπολογίζουμε την τιμή του κλάσματος: } Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

στην αρχική κατάσταση, ώστε να διερευνήσουμε προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση:

$$Q_c = \frac{\left(\frac{8}{20}\right)^2}{\frac{2}{20} \cdot \frac{2}{20}} = 16$$

Διαπιστώνουμε ότι $Q_c > K_c$, συνεπώς το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση ισορροπίας και μάλιστα η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά μέχρις ότου το κλάσμα πάρει την τιμή $Q'_c = K_c$. Ονομάζουμε x mol την ποσότητα του HI που αντιδρά και σχηματίζουμε το σχετικό πίνακα.

ποσότητες / mol	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
Αρχικά	2		2		8
αντιδρούν					x
παράγονται	$x/2$		$x/2$		
ισορροπία	$2 + x/2$		$2 + x/2$		$8-x$

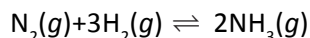
Στην ισορροπία:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c \quad \text{ή} \quad \frac{\left(\frac{8-x}{20}\right)^2}{\frac{2+\frac{x}{2}}{20} \cdot \frac{2+\frac{x}{2}}{20}} = 9 \quad \text{ή} \quad x = 0,8 \text{ mol}$$

Η σύσταση του μίγματος στην ισορροπία είναι: 7,2 mol HI, 2,4 mol H_2 και 2,4 mol I_2 .

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 10 L, εισάγουμε 0,6 mol N_2 , 0,4 mol H_2 και 0,4 mol NH_3 σε θερμοκρασία 375 °C. Αν η K_c της αντίδρασης:



στους 375 °C είναι ίση με 1,2, να διερευνήσετε αν το σύστημα είναι σε ισορροπία και αν όχι, προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση.

Παράδειγμα 4.9

Σε δοχείο όγκου 1 L που περιέχει σε ισορροπία 0,8 mol SO_2 , 0,1 mol NO_2 , 0,6 mol SO_3 και 0,4 mol NO προσθέτουμε 0,3 mol NO_2 . Τι θα συμβεί στην ισορροπία και ποια θα είναι η ποσότητα του NO_2 στην τελική ισορροπία; Δίνεται η ισορροπία: $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$

ΛΥΣΗ

Αφού στην ισορροπία προστέθηκε NO_2 , η αντίδραση σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier θα προχωρήσει προς τα δεξιά, οπότε η ποσότητα του NO_2 ελαττώνεται. Σχηματίζουμε τον παρακάτω πίνακα:

Ποσότητες /mol	$\text{SO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + \text{NO}(g)$			
αρχική ισορροπία	0,8	0,1	0,6	0,4
προσθέτουμε	—	0,3	—	—
αντιδρούν	x	x	—	—
σχηματίζονται	—	—	x	x
τελική ισορροπία	0,8-x	0,4-x	0,6+x	0,4+x

Από την αρχική ισορροπία υπολογίζουμε την K_c :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{\frac{0,6}{V} \cdot \frac{0,4}{V}}{\frac{0,8}{V} \cdot \frac{0,1}{V}} = 3$$

όπου V ο όγκος του δοχείου σε L.

Αφού η θ παραμένει σταθερή, η K_c δε μεταβάλλεται και στην τελική ισορροπία έχουμε:

$$K_c = \frac{\frac{0,6+x}{V} \cdot \frac{0,4+x}{V}}{\frac{0,8-x}{V} \cdot \frac{0,4-x}{V}} = 3$$

Η δεκτή λύση είναι $x = 0,17$, οπότε στην τελική ισορροπία έχουμε (0,4-0,17) mol = 0,23 mol NO_2 .

Εφαρμογή

Σε δοχείο 2 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol PCl_5 , 2 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2 . Προσθέτουμε 4 mol PCl_5 . Ποιες οι ποσότητες όλων των αερίων στη νέα ισορροπία;

Δίνεται η ισορροπία: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$

Παράδειγμα 4.10

Σε δοχείο όγκου 2 L έχουμε σε ισορροπία 8 mol PCl_5 , 4 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2 . Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου και διατηρούμε τη θερμοκρασία σταθερή. Πόσα mol Cl_2 θα έχουμε στη νέα ισορροπία;

Δίνεται η εξίσωση ισορροπίας: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$.

ΛΥΣΗ

Η αύξηση του όγκου του δοχείου ελαττώνει την πίεση του μίγματος. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπου υπάρχουν περισσότερα mol αερίων σωμάτων. Ονομάζουμε x mol την ποσότητα PCl_5 που αντιδρά και συμπληρώνουμε τον ακόλουθο πίνακα:

Ποσότητες /mol	$\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$		
αρχική ισορροπία	8	4	8
αντιδρούν	x	-	-
σχηματίζονται	-	x	x
τελική ισορροπία	8-x	4+x	8+x

6,94 mol, 3,06 mol,
9,06 mol

Από την αρχική ισορροπία υπολογίζουμε την τιμή της K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{\frac{4}{2} \cdot \frac{8}{2}}{\frac{8}{2}} = 2$$

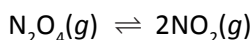
Η θερμοκρασία μένει σταθερή, άρα και η K_c . Στην τελική ισορροπία από την τιμή της K_c υπολογίζουμε:

$$K_c = 2 = \frac{\frac{4+x}{4} \cdot \frac{8+x}{4}}{\frac{8-x}{4}} \quad \text{ή} \quad x = 1,49$$

η μόνη δεκτή λύση που ικανοποιεί τον περιορισμό $0 < x < 8$. Επομένως το Cl_2 στην τελική ισορροπία θα είναι: $(8+1,49) \text{ mol} = 9,49 \text{ mol}$.

Εφαρμογή

Σε ένα δοχείο που έχει όγκο $V_1 = 3 \text{ L}$ βρίσκονται σε ισορροπία 2 mol N_2O_4 και 1 mol NO_2 , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



α. Να βρείτε την τιμή της K_c .

β. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου σε $V_2 = 16 \text{ L}$. Τι θα συμβεί; Πόσα mol από κάθε αέριο θα υπάρχουν στο δοχείο, όταν αποκατασταθεί και πάλι η χημική ισορροπία;

Παράδειγμα 4.11

Σε δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 450°C . Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας στους 450°C , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$

η ποσότητα του H_2 γίνεται $0,4 \text{ mol}$.

α. Ποια είναι η τιμή της K_c στους 450°C ;

β. Στη συνέχεια το μίγμα ισορροπίας θερμαίνεται στους 600°C , στη νέα κατάσταση χημικής ισορροπίας, η ποσότητα του H_2 γίνεται $0,2 \text{ mol}$. Να βρεθεί η τιμή της K_c στη νέα ισορροπία, στους 600°C .

γ. Να βρεθεί αν η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ΛΥΣΗ

α. Η ποσότητα του H_2 που αντιδρά στους 450°C είναι προφανώς $(1-0,4) \text{ mol} = 0,6 \text{ mol}$. Σχηματίζουμε το γνωστό πίνακα:

ποσότητα /mol	$\text{H}_2(g)$	+	$\text{I}_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(g)$
αρχικά	1		1		—
αντιδρούν	0,6		0,6		—
σχηματίζονται	—		—		1,2
ισορροπία	0,4		0,4		1,2

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους 450°C :

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{1,2}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,4}{10}\right)\left(\frac{0,4}{10}\right)} = 9$$

1,5 mol N_2O_4 , 2 mol NO_2

β. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπως φαίνεται από την εκφώνηση, και αντιδρούν (0,4-0,2) mol H_2 . Μετά από αυτή την παρατήρηση σχηματίζουμε πάλι τον αντίστοιχο πίνακα:

ποσότητες /mol	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
αρχικά	0,4		0,4		1,2
αντιδρούν	0,2		0,2		–
σχηματίζονται	–		–		0,4
ισορροπία	0,2		0,2		1,6

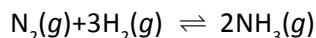
Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στους 600 °C:

$$K'_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{16}{10}\right)^2}{\left(\frac{0,2}{10}\right)\left(\frac{0,2}{10}\right)} = 64$$

γ. Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η αντίδραση σχηματισμού του HI μετατοπίζεται προς τα δεξιά, άρα σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη.

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 3 L στους ϑ °C, ισορροπούν 5 mol N_2 , 4 mol H_2 και 12 mol NH_3 , σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν αυξηθεί η θερμοκρασία, το N_2 στη νέα ισορροπία βρίσκεται 5,5 mol.

α. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος στη νέα ισορροπία;

β. Ποια η νέα τιμή της K_c ;

γ. Η σύνθεση της NH_3 είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη;

Γνωρίζεις ότι...

Το φαινόμενο του «θερμοκηπίου» και οι ωκεανοί

Κατά τη διάρκεια των επερχόμενων δεκαετιών και αιώνων, το κλίμα της γης αναμένεται να αντιμετωπίσει μία μάλλον απρόσμενη αλλαγή που θα οφείλεται στις ανθρώπινες δραστηριότητες. Με κύρια αιτία την καύση των *απολιθωμένων καυσίμων* (πετρέλαιο, κάρβουνο), η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα αυξάνεται σταθερά. Το διοξείδιο του άνθρακα, ως γνωστό, απορροφά μέρος από τη θερμότητα που ανακλάται από την επιφάνεια της γης, προς το διάστημα. Έτσι, η *αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου*, το οποίο ανυψώνει τη μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης. Αυτό θα επιφέρει απρόσμενες αλλαγές στις κλιματολογικές ισορροπίες του πλανήτη μας. Ένας αριθμός ερευνητών προσπάθησε να προβλέψει το επίπεδο της αύξησης του CO₂ για τον επόμενο αιώνα. Οι προβλέψεις τους καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα πιθανοτήτων και υποθέσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί αφενός μεν δεν μπορεί να γίνει ασφαλής πρόβλεψη της ποσότητας των καυσίμων που θα καταναλωθούν τα επόμενα 100 χρόνια, αφετέρου δεν μπορούμε με ακρίβεια να υπολογίσουμε τις ποσότητες του CO₂ που μπορούν να απορροφηθούν από τους ωκεανούς την ίδια περίοδο.

Το τελευταίο αυτό θέμα, της απορρόφησης δηλαδή CO₂ από τη θάλασσα, δεν είναι τίποτα άλλο παρά μία εφαρμογή της **αρχής του Le Chatelier** σε επίπεδο όμως υδρογείου σφαίρας. Το συμπέρασμα δε στο οποίο καταλήγουν οι επιστήμονες είναι ότι το CO₂ θα έχει την ίδια δυσμενή επίδραση τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στους ωκεανούς.

Ανάμεσα στις άλλες ισορροπίες που επικρατούν στους ωκεανούς, ιδιαίτερη σημασία έχουν εκείνες που καθορίζουν την καταβύθιση ή αναδιάλυση

του CaCO₃ το οποίο μεταξύ των άλλων αποτελεί βασικό συστατικό του κελύφους πολλών θαλασσίων οργανισμών όπως κοράλλια, στρείδια, κλπ. Αυτό βέβαια πέρα από το γεγονός ότι το CaCO₃ συνιστά βασικό συστατικό των ασβεστολιθικών αποθέσεων και βράχων πολλών θαλασσίων και υποθαλάσσιων περιοχών.

Οι ισορροπίες αυτές είναι:



Έτσι, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO₂ η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αρχή του Le Chatelier), οπότε μειώνεται η συγκέντρωση των CO₃²⁻. Τα τελευταία μετατοπίζουν την (1) προς τα δεξιά προκαλώντας αναδιάλυση των ασβεστολιθικών αποθέσεων. Αυτό θα έχει σοβαρότατες συνέπειες στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Οι σχετικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι αν ο θαλάσσιος βυθός αποτελείται μόνο από CaCO₃ και διαλυθεί από αυτόν ένα ύψος 3 cm, τότε στα επόμενα 1500 χρόνια θα **μειωθεί** η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα κατά 30% χωρίς μάλιστα να αλλάξει το pH της θάλασσας (~ 8.5).

Βλέπει δηλαδή κανείς ότι η απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από τους ωκεανούς μπορεί να «λύνει» από την μία πλευρά το θέμα του θερμοκηπίου, από την άλλη όμως δημιουργεί ένα εξίσου μεγάλο πρόβλημα, όπως είναι η αναδιάλυση των ασβεστολιθικών αποθέσεων και των κελυφών των θαλασσίων οργανισμών. Μία τέτοια μαζική εξαφάνιση τέτοιων οργανισμών από τις ακτές και τους υποθαλάσσιους χώρους έχει ίσως μεγαλύτερη σημασία από την τυχόν αύξηση του CO₂ στην ατμόσφαιρα και πρέπει με ιδιαίτερη προσοχή να μελετηθεί και ν' αντιμετωπιστεί.



Ανακεφαλαίωση

1. Η κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι μια δυναμική ισορροπία κατά την οποία οι ταχύτητες των δύο αντιθέτων αντιδράσεων εξισώνονται.
2. Αντιδράσεις που καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας ονομάζονται αμφίδρομες αντιδράσεις.
3. Όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα σε μια χημική ισορροπία είναι στην ίδια φάση η ισορροπία ονομάζεται ομογενής, σε αντίθετη περίπτωση ονομάζεται ετερογενής.
4. Απόδοση μιας αντίδρασης είναι ο λόγος της ποσότητας ενός προϊόντος που σχηματίζεται πρακτικά, προς την ποσότητα που θα σχηματιζόταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.
5. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας είναι:
 - α. η συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων, β. η πίεση και γ. η θερμοκρασία.
6. Αρχή Le Chatelier: Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές ισορροπίας η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.
7. Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση. Αύξηση της πίεσης, η οποία συντελείται με ελάττωση όγκου, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που ελαττώνεται ο αριθμός των mol των αερίων. Αύξηση της συγκέντρωσης μιας ουσίας που μετέχει στην ισορροπία μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που καταναλίσκεται η ουσία αυτή.
8. Κριτήριο για την κατεύθυνση προς την οποία θα γίνει η αντίδραση είναι η σχέση Q_c με K_c .
 Αν $Q_c = K_c$ τότε η αντίδραση είναι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.
 Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά.
 Αν $Q_c > K_c$ τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά.
9. Η σχέση που συνδέει το K_c με το K_p είναι: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$.

Λέξεις - κλειδιά

Χημική Ισορροπία	Απόδοση αντίδρασης
Αμφίδρομη αντίδραση	Αρχή Le Chatelier
Ομογενής ισορροπία	Σταθερά χημικής ισορροπίας
Ετερογενής ισορροπία	

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι σημαίνει ότι η χημική ισορροπία είναι δυναμική ισορροπία;
2. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αμφίδρομες;
3. Τι ονομάζεται ομογενής ισορροπία και τι ετερογενής; Δώστε ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.
4. Τι είναι απόδοση αμφίδρομης αντίδρασης;
5. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας;
6. Τι λέει η αρχή Le Chatelier;
7. Προς τα πού θα μετατοπιστεί η ισορροπία στην αμφίδρομη αντίδραση
 $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(g) \quad \Delta H < 0$
 - α. αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία;
 - β. αν ελαττώσουμε τον όγκο του δοχείου που περιέχει τα αέρια ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία;
 - γ. Αν προσθέσουμε στο μίγμα ισορροπίας H_2 ;
8. Με τι μονάδες μετράμε την K_c και την K_p της χημικής εξίσωσης:
 $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$;
9. Ποια σχέση συνδέει την K_c , την K_p και την απόλυτη θερμοκρασία T στην προηγούμενη χημική εξίσωση;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Χημική Ισορροπία - Απόδοση

10. Ποιες από τις παρακάτω ισορροπίες είναι ομογενείς και ποιες ετερογενείς;
 - α. $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$
 - β. $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
 - γ. $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
 - δ. $\text{NH}_4^+(aq) + \text{F}^-(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_3(aq) + \text{HF}(aq)$
11. Να συμπληρώσετε τα κενά στις επόμενες προτάσεις:
 - α. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας συνυπάρχουν ποσότητες από όλα τακαι, χωρίς οι ποσότητές τους ναμε την πάροδο του χρόνου, εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές.
 - β. Η χημική ισορροπία είναικαι όχι στατική. Αυτό σημαίνει ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και με την.....ταχύτητα.



γ. Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάστασηονομάζονται αντιδράσεις.

δ. Ομογενή ισορροπία έχουμε όταν τα αντιδρώντα και βρίσκονται σεφάση. Ετερογενή ισορροπία έχουμε όταν τα.....και τα προϊόντα βρίσκονταιαπό μία φάσεις.

12. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις που αφορούν τη χημική ισορροπία είναι λάθος;

α. Στην κατάσταση ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων που εκφράζουν τις δύο αντίθετες φορές είναι ίσες.

β. Στην κατάσταση ισορροπίας οι ποσότητες όλων των σωμάτων που είναι παρόντα είναι ίσες.

γ. Η κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι μια δυναμική ισορροπία.

13. Δίνεται η ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$.

Προσθέτουμε σε κενό δοχείο ίσο αριθμό mol B και Γ και καθόλου A. Στην ισορροπία θα έχουμε οπωσδήποτε:

α. $[A] = [B]$ β. $[B] = [\Gamma]$

γ. $[A] < [\Gamma]$ δ. $[B] > [\Gamma]$

14. Δίνεται η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

Σε δοχείο προσθέτουμε ίσο αριθμό mol N_2 και H_2 . Στην ισορροπία, ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι οπωσδήποτε σωστή;

α. $[H_2] > [NH_3]$ β. $[N_2] > [H_2]$

γ. $[H_2] > [N_2]$ δ. $[NH_3] > [N_2]$

15. Να συμπληρώσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Οι μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πάντοτε μεγάλη ταχύτητα και οι αμφίδρομες έχουν πάντοτε μικρή ταχύτητα.

β. Η απόδοση μιας αμφίδρομης αντίδρασης είναι πάντοτε μικρότερη του 1.

γ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων είναι πάντοτε ίσες μεταξύ τους.

δ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές, οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων και προϊόντων παραμένουν σταθερές.

16. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου 2 L εισάγουμε 4 mol PCl_5 και θερμαίνουμε στους 200 °C οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

Αν η απόδοση είναι $\alpha = 60\%$, να βρείτε:

α. τις ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία

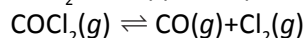
β. τις συγκεντρώσεις των τριών αερίων στην ισορροπία

α. 2,4 mol Cl_2

β. $c_{Cl_2} = 1,2 M$

* **17.** Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου $V = 41 L$ εισάγουμε 29,7 g φωσγενίου

COCl_2 και θερμαίνουμε στους 227°C , οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:



στην κατάσταση χημικής ισορροπίας έχουμε 4,2 g CO. Ζητούνται:

- οι ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία.
- η απόδοση της αντίδρασης.
- η πίεση κάθε αερίου στην ισορροπία.
- η ολική πίεση του μίγματος των τριών αερίων στην ισορροπία.

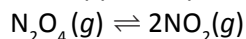
α. 0,15 mol COCl_2

β. 50%

γ. $P_{\text{Cl}_2} = 0,15 \text{ atm}$

δ. $P = 0,45 \text{ atm}$

- * 18. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου $V = 0,82 \text{ L}$ εισάγουμε 0,04 mol N_2O_4 και θερμαίνουμε στους 127°C , οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:



Σε σταθερή θερμοκρασία ($\vartheta = 127^\circ\text{C}$) και στην ισορροπία η ολική πίεση είναι 2 atm.

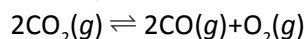
- Πόσα mol από κάθε αέριο υπάρχουν στην ισορροπία;
- Ποια η μερική πίεση κάθε αερίου στην ισορροπία;
- Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4 , ποια είναι δηλαδή η απόδοση της αντίδρασης;

α. 0,02 mol NO_2

β. $p_{\text{NO}_2} = 0,8 \text{ atm}$

γ. 25%

- * 19. Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε ποσότητα CO_2 και θερμαίνουμε στους 1127°C , οπότε διασπάται το CO_2 κατά 50% σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην ισορροπία, ποια από τις ακόλουθες σχέσεις ισχύει;

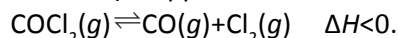
- $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}} = p_{\text{O}_2}$ γ. $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}} = 2p_{\text{O}_2}$
- $p_{\text{O}_2} = 2p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2}$ δ. $p_{\text{CO}_2} = 2p_{\text{CO}} = 2p_{\text{O}_2}$

β. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση χημικής ισορροπίας- Αρχή Le Chatelier

20. Να συμπληρώσετε τα κενά στις προτάσεις:

- Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να τη μεταβολή που επιφέραμε.
- Μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση εκείνη που θερμότητα, δηλαδή ΔH είναι του μηδενός.
- Μεταβολή της πίεσης που γίνεται με μεταβολή του του δοχείου επηρεάζει τη θέση ισορροπίας υπό την προϋπόθεση
 - να μετέχουν στην ισορροπία σώματα και β. να παρατηρείται του αριθμού των mol των Αύξηση της πίεσης (σε σταθερή θερμοκρασία) μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που προκαλεί του αριθμού των mol των αερίων.

21. Δίνεται η ισορροπία



Προς τα πού θα μετατοπιστεί η ισορροπία αν:

- α. Αυξήσουμε τη θερμοκρασία.
- β. Αυξήσουμε την πίεση ελαττώνοντας τον όγκο του δοχείου.
- γ. Προσθέσουμε στο δοχείο CO.

22. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές από τις επόμενες προτάσεις και με Λ τις λανθασμένες.

- α. Η ισορροπία $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ δεν επηρεάζεται αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία.
- β. Όταν αυξάνουμε τη θερμοκρασία αυξάνει η απόδοση μιας εξώθερμης αντίδρασης.
- γ. Προσθήκη καταλύτη αυξάνει την απόδοση της εξώθερμης αντίδρασης.

23. Δίνονται οι ισορροπίες που περιγράφονται από τις αντιδράσεις:

- α. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$
- β. $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- γ. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
- δ. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Σε ποιες από αυτές τις ισορροπίες όταν αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου διαταράσσεται η ισορροπία και προς ποια κατεύθυνση οδεύει η αντίδραση ώστε να αναιρεθεί η μεταβολή;

24. Δίνεται η ισορροπία $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -45 \text{ kcal}$.

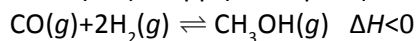
Ποια από τις επόμενες μεταβολές σε ένα μίγμα ισορροπίας SO_2 , O_2 και SO_3 θα προκαλέσει αύξηση της ποσότητας του SO_3 ;

- α. Αύξηση της θερμοκρασίας.
- β. Ελάττωση του όγκου του δοχείου σε $T = \text{σταθερή}$.
- γ. Αφαίρεση ποσότητας O_2 από το δοχείο (V και T σταθερά).
- δ. Προσθήκη αδρανούς αερίου, π.χ. He (με V και T σταθερά).

25. Ποιες από τις ακόλουθες ισορροπίες δε θα διαταραχθούν αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία;

- α. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- β. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$
- γ. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
- δ. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$
- ε. $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

26. Για την εξώθερμη αντίδραση:



- α. πώς η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την ταχύτητα και πώς την απόδοση της αντίδρασης;
- β. πώς η αύξηση της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα και πώς την απόδοση της αντίδρασης;

γ. $K_c - K_p$

27. Δίνεται η ισορροπία: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Γ}(\text{g})$. Η σωστή έκφραση για την

K_c είναι:

α. $\frac{[\Gamma]}{[A][B]}$ β. $\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2[B]}$ γ. $\frac{[\Gamma]^2}{[A]^2+[B]}$ δ. $\frac{[2\Gamma]}{[2A]^2[B]}$

28. Δίνεται η ισορροπία: $A(g)+2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(s)+\Delta(g)$. Η σωστή έκφραση για την K_c είναι:

α. $\frac{[2\Gamma]^2 [\Delta]}{[A][2B]^2}$ β. $\frac{[2\Gamma]+[\Delta]}{[A]+[2B]}$ γ. $\frac{[\Delta]}{[A][B]^2}$ δ. $\frac{[\Gamma^2] [\Delta]}{[A][B]^2}$

29. Σε δοχείο όγκου 2 L βρίσκονται σε ισορροπία 0,8 mol SO_2 , 0,2 mol O_2 και 1,4 mol SO_3 . Να βρεθεί η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης: $2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$.

30,625

30. Σε δοχείο όγκου 0,5 L βρίσκονται σε ισορροπία 1 mol A, 2 mol B και 3 mol Γ. Ποια είναι η τιμή της K_c της χημικής εξίσωσης $A(g)+B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g)$;

4,5

31. Η K_c της αντίδρασης $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ στους 360 °C είναι $K_c=1,25$. Ποια είναι η K_c της $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$ στους 360°C.

0,8

32. Σε δοχείο βρίσκονται σε ισορροπία 5 mol NO_2 , 2 mol NO και 5 mol O_2 . Αν η K_c της αντίδρασης: $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)+O_2(g)$ είναι 0,2 mol/L, να βρεθεί ο όγκος του δοχείου.

4L

33. Δίνεται η ισορροπία: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ $\Delta H>0$ (ενδόθερμη). Ποιες από τις παρακάτω μεταβολές θα ελαττώσουν την τιμή της K_c :

- α. Προσθήκη ποσότητας N_2O_4
- β. Ελάττωση της θερμοκρασίας
- γ. Προσθήκη καταλύτη
- δ. Διπλασιασμός του όγκου του δοχείου.

34. Σε δοχείο όγκου 2 L βάζουμε 4 mol N_2 και 10 mol H_2 . Στην ισορροπία έχουμε 6 mol NH_3 . Ποια είναι η απόδοση και ποια είναι η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας της χημικής εξίσωσης: $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$;

90%, $K_c=144$

35. Σε δοχείο όγκου 1 L βάζουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 και θερμαίνουμε σε θερμοκρασία θ. Πόσα mol HI θα σχηματιστούν, αν στη θερμοκρασία αυτή η K_c της χημικής εξίσωσης $H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ισούται με 49;

14/9

- * 36. Στους 200 °C η K_c της αντίδρασης:
 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ $\Delta H^\circ=+124$ kJ
 έχει την αριθμητική τιμή $8 \cdot 10^{-3}$.
 α. Να γράψετε την έκφραση της K_c για την αντίδραση.
 β. Ποιες είναι οι μονάδες της K_c ;

γ. Ποια είναι η αριθμητική τιμή και οι μονάδες της K_c της αντίστροφης αντίδρασης: $\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(g)$ στους 200°C ;

δ. Πώς θα μεταβληθούν οι ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία:

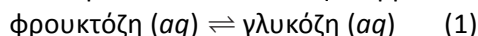
i. Αν προσθέσουμε νέα ποσότητα PCl_5 ;

ii. Αν αυξηθεί η πίεση με ελάττωση του όγκου σε σταθερή θερμοκρασία;

iii. Αν αυξηθεί η θερμοκρασία;

iv. Πώς μεταβάλλεται η K_c σε κάθε μία από τις προηγούμενες μεταβολές;

37. Όταν διαλύουμε φρουκτόζη (οπωροσάκχαρο) ή γλυκόζη (σταφυλοσάκχαρο) στο νερό αποκαθίσταται η ισορροπία:



Ένας χημικός παρασκεύασε στους 25°C ένα διάλυμα φρουκτόζης $0,25\text{ M}$. Στην ισορροπία βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της φρουκτόζης ελαττώθηκε σε $0,15\text{ M}$.

α. Να βρείτε την K_c της (1).

β. Πόσο % της φρουκτόζης μετατράπηκε σε γλυκόζη;

α. 0,67, β. 40%

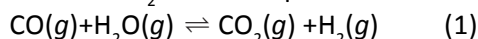
38. Η K_c της χημικής εξίσωσης $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ στους 300°C ισούται με 4.

α. Σε κενό δοχείο βάζουμε 1 mol CO και $1\text{ mol H}_2\text{O}$, στους 300°C . Πόσα mol H_2 θα σχηματιστούν και ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

β. Αν βάζαμε 1 mol CO και $1,6\text{ mol H}_2\text{O}$ στους 300°C , πόσα mol H_2 θα σχηματίζονταν και ποια είναι η απόδοση;

α. 2/3, 66,67%
β. 0,8, 80%

*** 39.** Σε κλειστό δοχείο και σε ορισμένη θερμοκρασία εισάγουμε 1 mol CO και $1\text{ mol H}_2\text{O}$. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας



παραμένει χωρίς να αντιδράσει $1/3\text{ mol CO}$.

α. Να υπολογίσετε τη σταθερά ισορροπίας, K_c , της (1).

β. Πόσα επιπλέον mol υδρατμών πρέπει να προστεθούν στο αρχικό μίγμα και στην ίδια θερμοκρασία, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει 80%;

α. $K_c = 4$, β. 0,6 mol

40. Η K_c της $\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{Γ}(g) + \text{Δ}(g)$ ισούται με 4. Σε κενό δοχείο βάζουμε 2 mol A . Πόσα mol από το B πρέπει να βάλουμε για να αντιδράσουν τα σώματα με απόδοση 80%;

Δύο λύσεις: 3,2 mol ή 1,25 mol

*** 41.** Σε κενό δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία ϑ εισάγουμε 1 mol αερίου A και 1 mol αερίου B, οπότε γίνεται η αντίδραση:

$\text{A}(g) + \text{B}(g) \rightleftharpoons \text{Γ}(g)$ με απόδοση 60%. Σε άλλο κενό δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία ϑ εισάγουμε 1 mol του A και 2 mol του B. Η νέα απόδοση της αντίδρασης θα είναι:

α. 60% β. μεγαλύτερη από 60% γ. μικρότερη από 60%

δ. εξαρτάται.

42. Σε δοχείο όγκου 1 L που περιέχει σε ισορροπία $0,8\text{ mol SO}_2$, $0,1\text{ mol NO}_2$, $0,6\text{ mol SO}_3$ και $0,4\text{ mol NO}$ προσθέτουμε $0,3\text{ mol NO}_2$. Τι θα συμβεί και ποια θα είναι η ποσότητα του NO_2 στην τελική ισορροπία; Δίνεται η ισορροπία: $\text{SO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + \text{NO}(g)$.

0,23 mol NO_2

43. Σε δοχείο 2 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol PCl_5 , 2 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2 . Προσθέτουμε 4 mol PCl_5 . Ποιες οι ποσότητες όλων των αερίων στη νέα ισορροπία; Δίνεται η ισορροπία: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$
44. Σε δοχείο έχουμε σε ισορροπία 2 mol SO_2 , 4 mol NO_2 , 8 mol SO_3 και 3 mol NO .
α. Ποια είναι η K_c της χημικής εξίσωσης $\text{SO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + \text{NO}(g)$ στην παραπάνω θερμοκρασία;
β. Πόσα mol SO_2 πρέπει να προσθέσουμε στην αρχική ισορροπία και σε σταθερή θερμοκρασία, ώστε η ποσότητα του NO να αυξηθεί κατά 1 mol;
45. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου 4,1 L βάζουμε 46 g N_2O_4 και θερμαίνουμε στους 27 °C, οπότε το N_2O_4 διασπάται μερικώς σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$. Πόσα mol NO_2 θα σχηματιστούν αν η θερμοκρασία είναι σταθερή και η K_p της αντίδρασης είναι ίση με 2 atm; Δίνεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων $R=0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$.
46. Σε κλειστό δοχείο που έχει όγκο 0,224 L βάζουμε 0,01 mol COCl_2 και θερμαίνουμε στους 273 °C, οπότε το COCl_2 διασπάται μερικώς σε CO και Cl_2 , και η τελική πίεση γίνεται 3,5 atm. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης και ποια η τιμή της K_p της χημικής εξίσωσης: $\text{COCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g)$, στους 273 °C;
47. Στους 817 °C η αντίδραση CO_2 με περίσσεια στερεού C γίνεται με απόδοση 62%. Η ολική πίεση στην κατάσταση ισορροπίας είναι 3,24 atm. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου στην κατάσταση χημικής ισορροπίας και ποια είναι η K_p της χημικής εξίσωσης $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$;
48. Δοχείο περιέχει 0,8 mol SO_2 , 0,1 mol NO_2 , 0,6 mol SO_3 και 0,4 mol NO σε ισορροπία: $\text{SO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{SO}_3(g) + \text{NO}(g)$. Πόσα mol NO πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία, ώστε να μπορεί να αυξηθεί η ποσότητα του NO_2 κατά 0,2 mol;
- * 49. Σε δοχείο όγκου 2 L στους 1800 °C περιέχονται σε χημική ισορροπία 0,3 mol CO_2 , 0,3 mol H_2 , 0,6 mol CO και 0,6 mol H_2O .
α. Να βρεθεί η K_c της εξίσωσης $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$ στους 1800 °C.
β. Πόσα mol CO_2 πρέπει να προσθέσουμε στην αρχική ισορροπία, ώστε η συγκέντρωση του CO να γίνει 0,35 M;
- * 50. Σε δοχείο όγκου 2 L περιέχονται σε ισορροπία 4 mol SO_3 , 4 mol SO_2 και 0,5 mol O_2 στους 227 °C σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $2\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$. Θερμαίνουμε το μίγμα στους 427 °C, οπότε μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας διαπιστώσαμε ότι περιέχονται στο δοχείο συνολικά 9 mol αερίων.
α. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c στους 227 °C.
β. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c στους 427 °C.
γ. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση $2\text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$ είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

6,94 mol PCl_5

β. 3 mol

1/3 mol NO_2 75%, $K_p=4,5$ $P_{\text{CO}}=2,48 \text{ atm}$
 $K_p=8,09 \text{ atm}$

2,05 mol

α. 4, β. 0,4125 mol

α. 1/4, β. 25/18, γ. ενδόθερμη

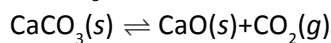
Γενικά Προβλήματα

- * 51. Δίνεται η ισορροπία: $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(g)$. Σε δοχείο όγκου 25 L προσθέτουμε 0,3 mol NO, 0,2 mol Cl_2 και 0,5 mol NOCl. Στην ισορροπία έχουμε τελικά 0,6 mol NOCl.
- Ο αριθμός των mol του Cl_2 στην ισορροπία είναι:
α. 0,2, β. 0,1, γ. 0,15, δ. 0,25.
 - Αν αυξηθεί ο όγκος του δοχείου στα 50 L:
α. Θα αυξηθεί ο αριθμός των mol του NOCl;
β. Θα αυξηθεί ο αριθμός των mol του Cl_2 ;
γ. Δε θα μεταβληθεί η ποσότητα του NOCl;
 - Η τιμή της K_c είναι:
α. $1,5 \cdot 10^3$, ή β. $2,5 \cdot 10^3$, ή γ. $2 \cdot 10^{-1}$ δ. $9 \cdot 10^2$
- * * 52. Σε κενό δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 0,5 mol H_2 και 0,5 mol I_2 , τα οποία θερμαίνονται στους 448 °C. Στη θερμοκρασία αυτή, για τη χημική αντίδραση $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ η σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c είναι 64. Να υπολογίσετε:
- τη σταθερά της χημικής ισορροπίας της αντίδρασης τη σχετική με τις μερικές πιέσεις (K_p) στην ίδια θερμοκρασία (448 °C).
 - τη σύσταση του μίγματος στους 448 °C μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας.
 - την ολική πίεση που ασκείται στο δοχείο, όταν η θερμοκρασία ανέλθει στους 727 °C.
- Δίνεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων $R=0,082 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{mol} \cdot \text{K}$.
- * * 53. Σήμερα το υδρογόνο παρασκευάζεται από το φυσικό αέριο με την ακόλουθη ενδόθερμη αντίδραση:
- $$\text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + 3\text{H}_2(g) \quad (1) \quad \Delta H > 0.$$
- Να γράψετε την έκφραση της K_p για την αντίδραση (1).
 - Πώς μεταβάλλεται η K_p της (1);
α. Με αύξηση της πίεσης.
β. Με αύξηση της θερμοκρασίας.
γ. Με χρήση καταλύτη.
 - Αν σε μίγμα ισορροπίας των τεσσάρων αερίων κάνουμε τις εξής επεμβάσεις τι θα συμβεί;
α. Αυξάνουμε την πίεση με ελάττωση όγκου.
β. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία.
γ. Χρησιμοποιούμε καταλύτη.
- * * 54. Στους 817 °C η αναγωγή του CO_2 σε CO με περίσσεια γραφίτη έχει $K_p=10 \text{ atm}$.
- Αν βάλουμε αρχικά x mol CO_2 και η ολική πίεση στην ισορροπία είναι 4 atm, ποια είναι η περιεκτικότητα σε mol του τελικού αερίου μίγματος;
 - Ποια πρέπει να είναι η τιμή της ολικής πίεσης για να περιέχει το τελικό μίγμα 6% σε mol CO_2 ; Δίνεται: $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons 2\text{CO}(g)$.

$K_p = 64$, β. 0,8 mol HI,
γ. 8,2 atm

α. 23,46% CO_2 ,
β. 0,68 atm

- * * 55. Σε κενό δοχείο όγκου 41 L εισάγουμε 6 mol CaCO_3 και θερμαίνουμε στους 1227 °C, οπότε το CaCO_3 διασπάται όπως δείχνει η αντίδραση:



Η K_p αυτής της αντίδρασης στους 1227 °C είναι ίση με 9 atm.

α. Πόσα mol CaCO_3 θα διασπαστούν;

β. Αν σε άλλο δοχείο όγκου 123 L εισάγουμε 6 mol CaCO_3 και θερμάνουμε στους 1227 °C τι θα συμβεί;

γ. Ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος για το δοχείο, ώστε όταν θερμάνουμε 6 mol CaCO_3 στους 1227 °C να διασπαστούν όλα;

(Θεωρούμε ότι ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου, $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$)

- * * 56. Για την αντίδραση $\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g)$ στους 450 °C η σταθερά χημικής ισορροπίας έχει τιμή 49. Στη θερμοκρασία αυτή ένα δοχείο περιέχει 0,2 mol H_2 , 0,2 mol I_2 και 0,5 mol HI.

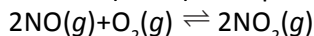
α. Να δείξετε ότι το σύστημα δε βρίσκεται σε ισορροπία.

β. Εάν το σύστημα αφηθεί να ισορροπήσει, πόσα mol HI θα υπάρχουν στην ισορροπία;

γ. Πόσα επιπλέον mol HI πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ισορροπία, έτσι ώστε η ποσότητα του H_2 να ξαναγίνει 0,2 mol; .

- * * 57. Ένα μίγμα σε ισορροπία περιέχει 0,52 mol N_2O_4 και 0,96 mol NO_2 στους 100 °C. Το μίγμα των δύο αερίων μεταφέρεται σε ένα άλλο δοχείο με διπλάσιο όγκο αλλά στην ίδια θερμοκρασία. Πόσα mol κάθε ουσίας θα περιέχονται στο νέο δοχείο στην ισορροπία;

- * * 58. Δίνεται η απλή αντίδραση (χωρίς ενδιάμεσα στάδια):



όπου $k_1 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (σταθερά ταχύτητας της προς τα δεξιά αντίδρασης) και $k_2 = 4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (αντίστοιχα προς τα αριστερά) στους λ °C.

α. Ποια η K_c στους λ °C;

β. Ποια η αρχική ταχύτητα παρασκευής NO_2 , αν οι αρχικές συγκεντρώσεις των NO και O_2 είναι $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ και 0,3 mol/L αντίστοιχα; Σε θερμοκρασία μ °C ($\mu < \lambda$) σε δοχείο όγκου 5 L βάζουμε 0,2 mol NO_2 . Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, έχει διασπαστεί το 15% της αρχικής ποσότητας του NO_2 .

γ. Ποια η K'_c στους μ °C της $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$;

δ. Η αντίδραση διάσπασης είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη;

- * * 59. Σε κλειστό δοχείο όγκου 1 L έχουμε σε ισορροπία 4 mol N_2O_4 και 2 mol NO_2 . Προσθέτουμε 10 mol αερίου He. Θα διαταραχθεί η ισορροπία $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$, αν η θερμοκρασία παραμείνει σταθερή;

α. 3 mol

β. Θα διασπαστούν όλα

γ. 82 L

β. 0,7 mol, γ. 0,9 mol

0,4 mol N_2O_4 , 1,2 mol NO_2

α. $6,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$

β. $28,08 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$

γ. $1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, δ. ενδόθερμη

όχι

**Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής
επιλογής και σωστού-λάθους**

- | | |
|--|---|
| 12. α. Σ, β. Λ, γ. Σ | 25. β, δ |
| 13. δ | 27. β |
| 14. β | 28. γ |
| 15. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ | 33. β |
| 19. γ | 36. δ: η ισορροπία μετατοπίζεται:
i. δεξιά, ii. αριστερά, iii. δεξιά |
| 21. α. αριστερά, β. αριστερά,
γ. αριστερά | 41. β |
| 22. α. Σ, β. Λ, γ. Λ | 51. i. γ, ii. β, iii. α |
| 23. β. δεξιά, γ. δεξιά, δ. δεξιά | 53. iii: α. αριστερά, β. δεξιά, γ. τίποτα |
| 24. β | |

Δραστηριότητα

Η Αρχή Le Chatelier Και «Καθημερινή» Ζωή

Η ζωή μέσα μας και γύρω μας προχωρά ακολουθώντας κανόνες και αρχές. Αυτούς άλλωστε μελετούν συγγενείς επιστήμες όπως η Φυσική, η Χημεία, η Βιολογία. Βέβαια, μπορεί κανείς να ζει «ασυνείδητα» χωρίς να μπορεί να ερμηνεύει το γύρω του κόσμο. Είναι όμως πολύ σημαντικό να μπορεί να παρατηρεί και να ερμηνεύει φαινόμενα που εξελίσσονται γύρω του βασισμένος σε μερικές βασικές αρχές. Μια τέτοια είναι και η **Αρχή του Le Chatelier**.

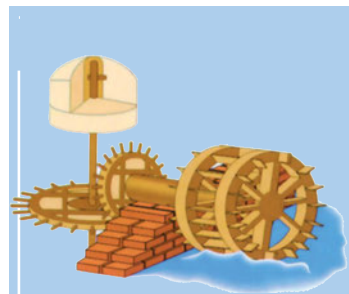
Εκείνο το οποίο ζητείται στο προκείμενο είναι να ερμηνευθούν με βάση αυτήν την αρχή μερικά γεγονότα όπως:

1. Όταν ένας άνθρωπος «της πόλης» κάνει διακοπές στο «βουνό» αποκτά μετά από κάποιες μέρες παραμονής ένα κόκκινο χρώμα, δηλωτικό κατά τα κλασικά καλής υγείας. Μπορείτε να εξηγήσετε το πού οφείλεται αυτό; Για την ερμηνεία χρησιμοποιήστε σαν βάση το μηχανισμό της αναπνοής μέσω της δέσμευσης του O_2 της ατμόσφαιρας από την *αιμοσφαιρίνη* του αίματος, Hb. Αυτό είναι μια πολύπλοκη διαδικασία η οποία μπορεί να αποδοθεί από την ισορροπία: $Hb(aq) + O_2(aq) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$.

2. Η χημεία της δημιουργίας υπογείων σπηλαίων, σταλακτιτών και σταλαγμιτών είναι άλλη μια περίπτωση που ερμηνεύεται με την παραπάνω αρχή. Βρείτε τον μηχανισμό της δημιουργίας αυτών και γράψτε τις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις. Όπου μπορείτε, από τη βιβλιογραφία, βρείτε και τις τιμές των σταθερών ισορροπίας των αντιδράσεων αυτών.

Υπάρχει στην περιοχή της Αττικής τέτοιο σπήλαιο; Τι είδους πετρώματα ευνοούν τη δημιουργία τέτοιων σπηλαίων;

Σε ποια περίπτωση τέτοιες *αποθέσεις* όχι μόνο δεν έχουν τέτοιο αισθητικό αποτέλεσμα, αλλά προκαλούν ζημιές;



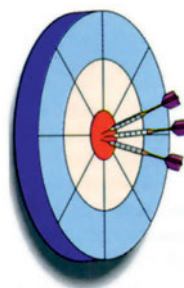
(5)

ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι οξύ και τι βάση με τις αντιλήψεις του Arrhenius και των Brønsted - Lowry και να αναφέρεις χαρακτηριστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο θεωρίες.
- Να αναγνωρίζεις από ένα σύνολο ουσιών ποια είναι τα συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων.
- Να ορίζεις τι είναι σχετική ισχύς ενός ηλεκτρολύτη με βάση το βαθμό ιοντισμού και τη σταθερά ιοντισμού. Να περιγράφεις τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ισχύς του ηλεκτρολύτη. Να ταξινομείς τους ηλεκτρολύτες (οξέα και βάσεις) σε ισχυρούς και ασθενείς.
- Να γράφεις τις χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και τις αντίστοιχες εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού για τα ασθενή μονοπρωτικά οξέα και βάσεις (K_a , K_b). Να υπολογίζεις τις τιμές των παρακάτω μεγεθών: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, συγκεντρώσεις ιόντων στην ισορροπία, βαθμός ιοντισμού, σταθερά ιοντισμού, αν γνωρίζεις τις τιμές ορισμένων εξ αυτών.
- Να ορίζεις τι είναι σταθερά ιοντισμού του νερού, K_w . Να ορίζεις τι είναι pH και να ταξινομείς τα διαλύματα σε όξινα, βασικά και ουδέτερα με βάση την τιμή του pH. Να υπολογίζεις το pH ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όταν γνωρίζεις τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις την επίδραση κοινού ιόντος και να αναφέρεις τις συνέπειες που έχει στο βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη.
- Να ορίζεις τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα και να αναφέρεις τρόπους παρασκευής αυτών, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγείς τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και να επισημαίνεις τη χρησιμότητά τους.
- Να ορίζεις τι είναι δείκτες, να εξηγείς τη δράση τους και να αναφέρεις τη χρησιμότητά τους στην ογκομετρική ανάλυση.
- Να ορίζεις τι είναι γινόμενο διαλυτότητας (K_s), να υπολογίζεις τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και να προβλέπεις το σχηματισμό ή όχι ενός ιζήματος με βάση την τιμή του K_s .



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 5.1 Οξέα και βάσεις κατά Brønsted - Lowry
- 5.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων
- 5.3 Ιοντισμός ασθενών οξέων, βάσεων και νερού - pH
- 5.4 Επίδραση κοινού ιόντος
- 5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα
- 5.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση (οξυμετρία-αλκαλιμετρία)
- 5.7 Γινόμενο διαλυτότητας
- Ερωτήσεις - προβλήματα



Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν έννοιες θεμελιώδους σημασίας στη χημεία. Η χημεία των οξέων - βάσεων έχει πάρα πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, γεωργία κ.λπ. Στην καθημερινή ζωή απίστευτα πράγματα μπορούν να ερμηνευθούν με τη λογική των οξέων - βάσεων. Για παράδειγμα τα άνθη της ορτανσίας αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το pH του χυμού τους. Δηλαδή τα άνθη διαθέτουν κάποιο δείκτη που αλλάζει χρώμα με το pH. Έτσι, υπάρχουν ορτανσίες που σε όξινα εδάφη έχουν μπλε άνθη, σε βασικά ροζ και σε ουδέτερα μοβ. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να δοθούν κάποιες ερμηνείες για τις αλλαγές στα χρώματα των φύλλων των δέντρων το φθινόπωρο. Με την ψύξη, δηλαδή, αλλάζει το pH (η τιμή του pH επηρεάζεται από τη θερμοκρασία), συνεπώς και το χρώμα των δεικτών που υπάρχουν στα φύλλα.

(5) ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

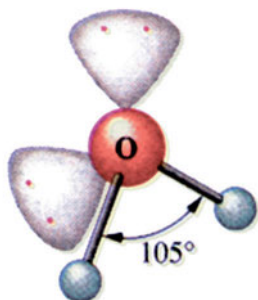
Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό επανερχόμαστε σε ένα «γνωστό» θέμα. Στα «οξέα, βάσεις και άλατα». Όμως τώρα έχουμε «περισσότερα βέλη στη φαρέτρα μας». Μπορούμε πια να αναβαθμίσουμε τις γνώσεις μας πάνω στους ηλεκτρολύτες, βασισμένοι αφενός στις θεωρίες του *χημικού δεσμού* και αφετέρου στη *χημική ισορροπία*. Έτσι, θα ξεκινήσουμε με το μηχανισμό της διάστασης των ιοντικών ή ιοντισμού των μοριακών ενώσεων και τον καθοριστικό ρόλο του νερού. Θα προχωρήσουμε με τη θεωρία των Brønsted - Lowry, ώστε να περιλάβουμε περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (εξουδετερώσεις). Στη συνέχεια θα γίνει η διάκριση των ηλεκτρολυτών σε ισχυρούς και ασθενείς, στηριζόμενοι κατά κύριο λόγο στη σταθερά ιοντισμού (που είναι μια σταθερά ισορροπίας) και όχι απλά μόνο στο βαθμό ιοντισμού, που είναι η απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού. Ο αυτοϊοντισμός του νερού θα δώσει τη βάση για τον καταρτισμό της κλίμακας του pH. Η αρχή του *Le Chatelier* θα κάνει την επίδραση κοινού ιόντος «εύκολη υπόθεση». Έτσι, ερμηνεύεται και η δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, των οποίων ο ρόλος έχει μεγάλη σημασία στη φυσιολογία και το περιβάλλον. Το πρώτο μέρος του κεφαλαίου κλείνει με μια εργαστηριακή εφαρμογή των αντιδράσεων οξέων - βάσεων, τον ογκομετρικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων. Στην εφαρμογή αυτή οι δείκτες οξύμετρίας - αλκαλιμετρίας παίζουν καθοριστικό ρόλο. Το κεφάλαιο τελειώνει με μια ετερογενή ισορροπία, την ισορροπία μεταξύ *ιζήματος* και του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος, που είναι γνωστή ως γινόμενο διαλυτότητας.

(5.1) Οξέα - Βάσεις

Ιοντικά υδατικά διαλύματα

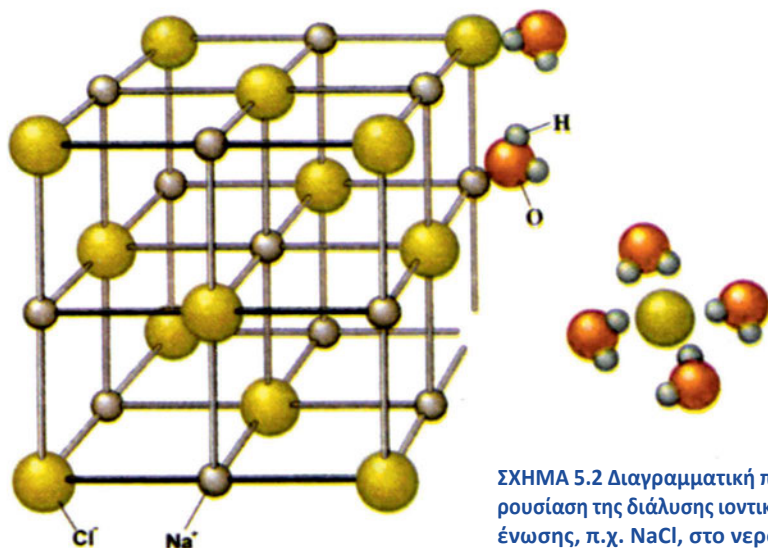
Ο ρόλος των διαλυμάτων είναι σημαντικότερος. Για παράδειγμα οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται σε διαλύματα, καθώς ο διαλύτης φέρνει σε στενή επαφή τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνει. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο τα ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό (H_2O). Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη μοριακή δομή του (βλέπε σχήμα 5.1) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.



ΣΧΗΜΑ 5.1 Εικονική παρουσίαση της δομής του νερού με μοριακό μοντέλο.

Οι ιοντικές ενώσεις γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Η διάλυση μιας ιοντικής ένωσης στο νερό, χαρακτηρίζεται ως διάσταση και περιγράφεται συνοπτικά με τον παρακάτω μηχανισμό. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή, διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από έναν ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση). Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε:

Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.



ΣΧΗΜΑ 5.2 Διαγραμματική παρουσίαση της διάλυσης ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl, στο νερό.

Η διάσταση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:

$$\text{NaCl}(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_y$$

ή απλούστερα $\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

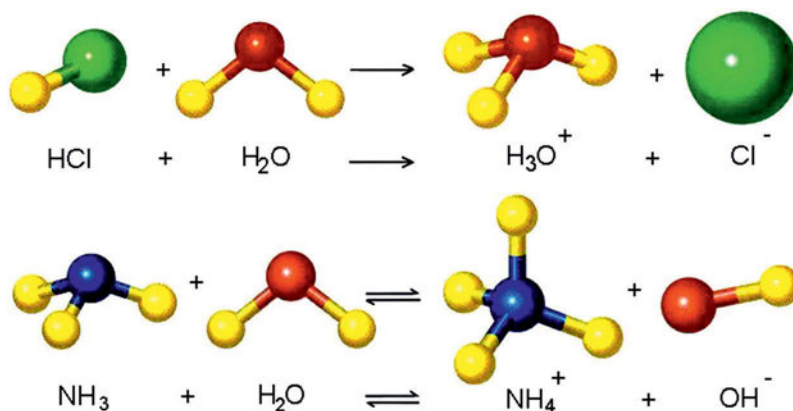
Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυσή τους στο νερό διίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο διίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).

Από τις **ομοιοπολικές ενώσεις**, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια, και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **αντιδράσεις ιοντισμού**. Χαρακτηριστικές

• Συχνά στη βιβλιογραφία γίνεται αδιάκριτη χρήση των όρων: διάσταση, ιοντισμός, ιονισμός.

περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH_3 . Στην πρώτη περίπτωση, πρακτικά, όλα τα μόρια του HCl δίνουν πρωτόνιο στο H_2O , δημιουργώντας ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και Cl^- . Έχουμε δηλαδή **πλήρη ιοντισμό**. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ένα πολύ μικρό ποσοστό των μορίων της NH_3 δέχεται πρωτόνια από το H_2O , σχηματίζοντας ιόντα NH_4^+ και OH^- . Στην περίπτωση αυτή έχουμε **μερικό ιοντισμό**. Συμπερασματικά έχουμε:

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.



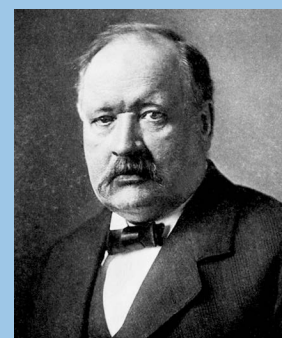
ΣΧΗΜΑ 5.3 Εικονική παρουσίαση με μοριακά μοντέλα α. του πλήρη ιοντισμού του HCl στο νερό β. του μερικού ιοντισμού της NH_3 στο νερό.

Οξέα - Βάσεις κατά Brønsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του **Arrhenius**, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α΄ Λυκείου. Σύμφωνα μ' αυτές έχουμε:

Θεωρία
Arrhenius

Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν H^+ .
Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν OH^- .



Svante Arrhenius (1859 - 1927).

Σουηδός χημικός. Τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1903 για τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης. Συχνά του άρεσε να διηγείται την υποδοχή που του επεφύλαξε η επιστημονική κοινότητα για τις αντιλήψεις του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης:

«...έτρεξα στον καθηγητή μου Cleve, που τόσο εκτιμούσα (στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας) και του ανακοίνωσα με ενθουσιασμό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που είχα διαμορφώσει για την ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών. "Χάρηκα πολύ και για σας!!!" μου απάντησε κοφτά. Πολύ αργότερα μου εκμυστηρεύτηκε πόσο ανόητες του φάνηκαν, τότε, οι σκέψεις μου ...». Οι αντιλήψεις του Arrhenius πολύ δύσκολα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές την εποχή που διατυπώθηκαν, αφού ακόμα η παρουσία του ηλεκτρονίου ήταν αμφισβητήσιμη.

Όμως, υπάρχουν και άλλες θεωρίες σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις, πιο γενικές, χωρίς τον περιορισμό που βάζει η θεωρία του Arrhenius, δηλαδή το νερό να είναι διαλυτικό μέσο. Οι σημαντικότερες είναι των:

α. Brönsted - Lowry

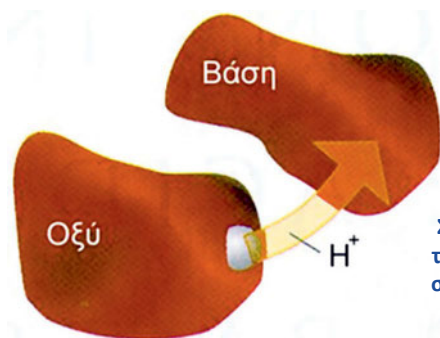
β. Lewis

Απ' αυτές ιδιαίτερα «βολική» για τη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων είναι των Brönsted - Lowry. Σύμφωνα με τις απόψεις των Brönsted - Lowry, τα οξέα και οι βάσεις ορίζονται:

Θεωρία
Brönsted -
Lowry

Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει
ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

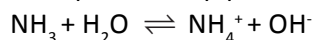
Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί
ένα ή περισσότερα πρωτόνια.



ΣΧΗΜΑ 5.4 Διαγραμμα-
τική απεικόνιση του ορι-
σμού οξέος - βάσης κατά
Brönsted - Lowry.

Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων, και το H_2O βάση, ως δέκτης πρωτονίων.
Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξώνιο H_3O^+ και βάση το ιόν F^- .

Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της NH_3 έχει τη μορφή:

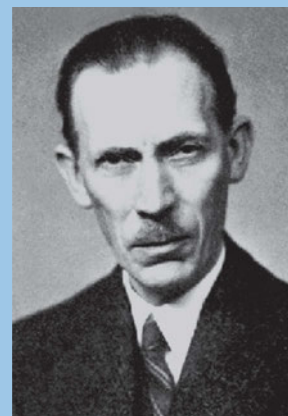


βάση οξύ οξύ βάση

Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brönsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

- Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ). Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl εκδηλώνονται, όταν αυτό



Johanes Brønsted (1879 - 1947). Δανός χημικός και χημικός μηχανικός. Καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Διακρίθηκε για τις αντιναζιστικές του αντιλήψεις στη διάρκεια του Β' παγκοσμίου πολέμου. Εξελέγη βουλευτής το 1947, όμως δεν πρόλαβε να χαρεί τη νίκη του, λίγους μήνες αργότερα πέθανε.

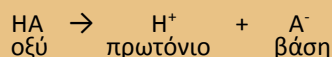


Thomas Lowry (1874-1936). Άγγλος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Λονδίνου. Οι Brønsted και Lowry, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, διατύπωσαν την ομώνυμη θεωρία περί οξέων και βάσεων. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι την αντίληψη αυτή περί οξέων (ότι είναι δηλαδή δότες πρωτονίων) πρώτος διατύπωσε ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Manchester Lapworth (1872-1941), του οποίου μαθητής ήταν ο Lowry.

διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.

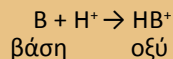
- Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ. Αν συμβολίσουμε ένα οξύ HA, μπορούμε να γράψουμε:



Η βάση A⁻ λέγεται συζυγής του οξέος HA και το οξύ HA λέγεται συζυγές της βάσης A⁻. **Το δε ζεύγος HA και A⁻ λέγεται συζυγές ζεύγος.**

Αν συμβολίσουμε μια βάση με B, μπορούμε να γράψουμε:



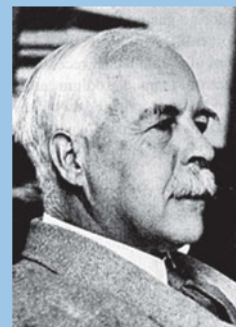
Το οξύ HB⁺ λέγεται συζυγές της βάσης B και η βάση B λέγεται συζυγής του οξέος HB⁺. **Το ζεύγος HB⁺ και B λέγεται συζυγές ζεύγος.**

Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά έναν πυρήνα ατόμου H). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών ζευγών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών οξέων - βάσεων	
Παραδείγματα συζυγών - ζευγών	
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl ⁻
HF	F ⁻
H ₂ S	HS ⁻
HS ⁻	S ²⁻
H ₂ O	OH ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O
NH ₄ ⁺	NH ₃
NH ₃	NH ₂ ⁻

Το H₂O στην μεν ισορροπία $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ παίζει το ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ παίζει το ρόλο του οξέος.

- Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται **αμφιπρωτικές ή αμφολύτες**.



Lewis (1875-1946).

Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis: Οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ. AlCl_3 , και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ. NH_3 .

• Η ονομασία πρωτόνιο χρησιμοποιείται ως συνώνυμο του H⁺, καθώς η απώλεια ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του H αφήνει μόνο τον πυρήνα του ατόμου, δηλαδή ένα πρωτόνιο. Ωστόσο, τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις, π.χ. παρουσιάζει νερού σχηματίζουν H₃O⁺.

• Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.

• Η θεωρία των Brönsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

(5.2) Ιοντισμός οξέων - βάσεων

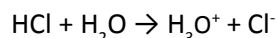
Εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ο ιοντισμός των ηλεκτρολυτών δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυσή τους στο νερό δίδονται πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις, π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3 . Σε αυτούς ο ιοντισμός διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, καθώς μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brönsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να δίδονται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού (α).

• Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των *mol* που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των *mol* του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

Λέμε ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, γιατί η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος.

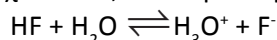
Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος, π.χ. HCl , είναι μονόδρομη:



Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι $\alpha = 1$.

Ισχυρά οξέα είναι τα: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος, π.χ. του HF , στο νερό συμβολίζεται ως εξής:



Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN , HClO , HCOOH , CH_3COOH .

• Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτρολυτικής διάστασης των ηλεκτρολυτών αναφέρεται απλά ως διάσταση.

• Ο βαθμός ιοντισμού (α) εξαρτάται από τη:

1. **φύση του ηλεκτρολύτη.** (βλέπε σχέση ισχύος και μοριακής δομής ηλεκτρολύτη).

2. **φύση του διαλύτη.** Για παράδειγμα το CH_3COOH σε υδατικό διάλυμα είναι ασθενές οξύ, ενώ σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.

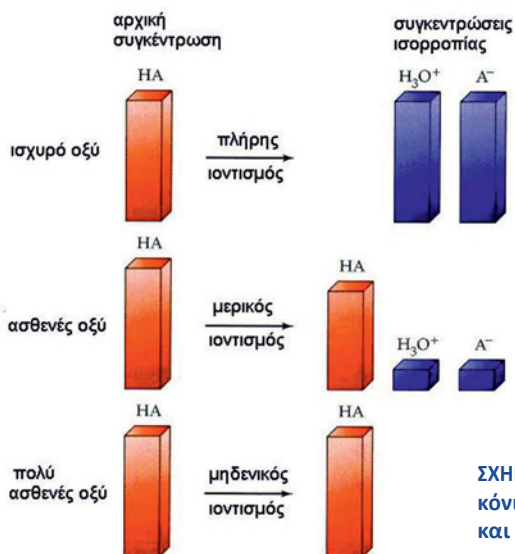
3. **θερμοκρασία.** Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, τότε η τιμή του α αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση.

4. **συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, τόσο η τιμή του α μειώνεται.

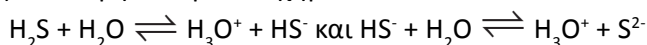
5. **παρουσία κοινού ιόντος.** Στην περίπτωση αυτή η τιμή του α μειώνεται.

• Ο βαθμός ιοντισμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών, με την προϋπόθεση ότι η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, στον ίδιο διαλύτη, χωρίς να υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος.

• Τα ισχυρά οξέα στην πραγματικότητα δεν ιοντίζονται 100%, αλλά θεωρούμε ότι ιοντίζονται πλήρως.

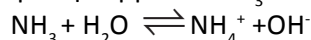


Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το H_2S ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:



Με ανάλογο σκεπτικό τα **τριπρωτικά** οξέα, όπως είναι το H_3PO_4 , ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο H_2O ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία NH_3 .



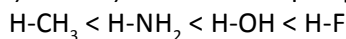
Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν, π.χ. το F^- , του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο, και ιδιαίτερα από **την ηλεκτραρνητικότητα** και **το μέγεθος** αυτού. Έτσι:

- Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H .

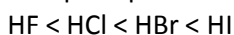
Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:



Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο X , τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού H-X , διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+ . Επίσης:

- Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H .

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:



Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του X , ο δεσμός H-X εξασθενίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ .

ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ

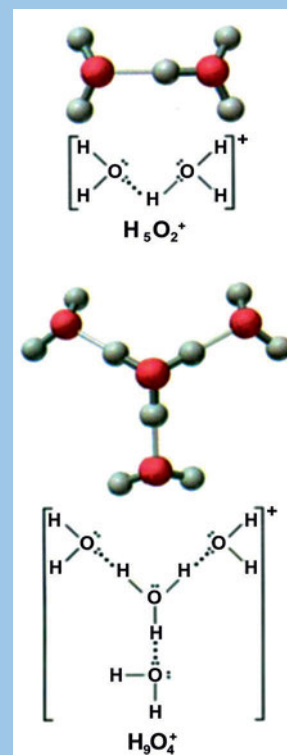
• Ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά Arrhenius

Οξέα: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Βάσεις: Τα υδροξείδια των μετάλλων της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας του περιοδικού πίνακα, που είναι διαλυτά στο νερό.

Άλατα: όλα τα διαλυτά στο νερό άλατα.

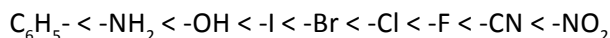
- Το ιόν του οξωνίου H_3O^+ ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων, π.χ. H_5O_2^+ ή H_9O_4^+ , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



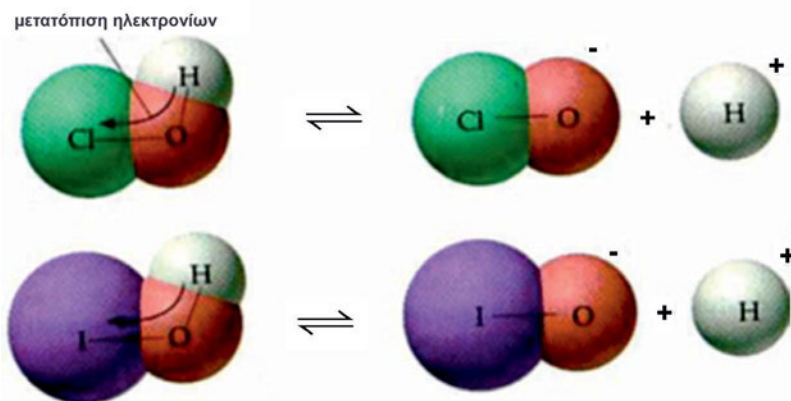
- Γενικά όξινος χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου X αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα. Σε γενικές γραμμές η ισχύς των βάσεων ακολουθεί τον αντίθετο δρόμο αυτού της ισχύος των οξέων, δηλαδή ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου ψ αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω.

Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. **Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.**

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα, προκαλούν το **-I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Το -I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό H-X, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.



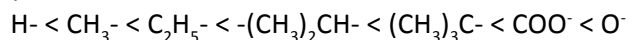
ΣΧΗΜΑ 5.6 Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού O-H απ' ό,τι το ιώδιο. Το χλώριο, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το ιώδιο. Έτσι, ο δεσμός O-H γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του HClO και η απόσπαση του H^+ γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO.

Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

- Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, π.χ. μέταλλα, προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Η παρουσία ενός υποκαταστάτη, π.χ. CH_3- , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 .

Παράδειγμα 5.1

Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το H_2SO_3 ή το H_2SO_4 και γιατί;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του H_2SO_4 αυξάνει, λόγω του -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του H_2SO_4 έναντι του H_2SO_3 .

Παράδειγμα 5.2

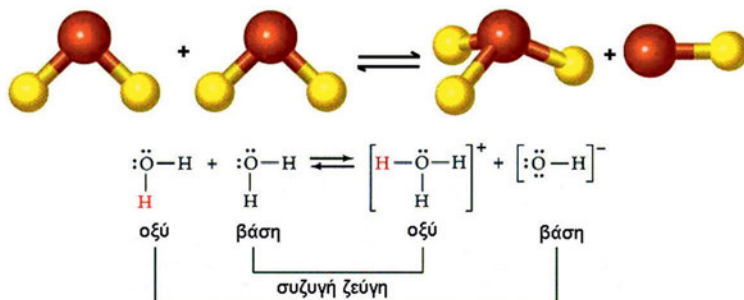
Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα $\text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CHCl}_2\text{COOH} > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6.

(5.3) Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH**Ιοντισμός του νερού - pH**

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και OH^- (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του **ιοντισμού** του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 5.7 Διαγραμματική απεικόνιση του αυτοϊοντισμού του νερού.

Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:



έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού** ή **γινόμενο ιόντων του νερού**, συμβολίζεται με K_w και δίνεται από τη σχέση:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g}}{\text{L}} \text{ ή } \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{\text{L}} = 55,5 \text{ M},$$



Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων H_3O^+ και OH^- παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός, τόσο πέφτει η τιμή του άλλου.

κάνοντας την παραδοχή ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι $\rho = 1 \text{ g mL}^{-1}$ (25 °C).

Η K_w , όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \text{ (25 °C)}$$

Επίσης οι μονάδες του K_w (mol^2/L^2) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως συνήθως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η ισορροπία ιοντισμού του νερού γίνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ως εκ τούτου σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (στους 25 °C).

Στο καθαρό νερό: αν θέσουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ M}$, τότε $x^2 = 10^{-14}$ ή $x = 10^{-7} \text{ M}$. Δηλαδή:

- Στο καθαρό νερό στους 25 °C έχουμε: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$
- Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 °C που περιέχει οξύ έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M και } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}$$

Π.χ. αν $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$, τότε από τη σχέση $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ προκύπτει ότι $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στα όξινα υδατικά διαλύματα υπάρχουν και ιόντα OH^- που προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Αντίστοιχα:

- Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε:

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M και } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$$

Συνοπτικά καταλήγουμε στον ακόλουθο πίνακα:

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C:	$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M} = [\text{OH}^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} > [\text{OH}^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} < [\text{OH}^-]$

Πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα εξαρτώνται από την **οξύτητα**, δηλαδή τη συγκέντρωση των H_3O^+ του διαλύματος. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωσης H_3O^+ ο Sørensen εισήγαγε το 1909 την έννοια του pH:

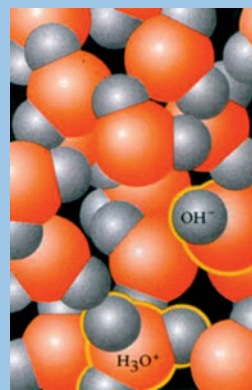
- Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

δηλαδή, αν $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, τότε $\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$.

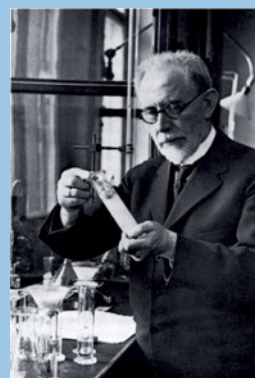
Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$



Ο ιοντισμός του νερού γίνεται σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό. Δηλαδή, σε διακόσια περίπου εκατομμύρια μόρια νερού, ένα μόνο μόριο έχει ιοντιστεί. Στο καθαρό νερό, στους 25 °C ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$



S.P.L. Sørensen (1868-1939). Δανός χημικός. Διετέλεσε διευθυντής στα εργαστήρια της ζυθοποιίας Carlsberg. Το 1909 εισήγαγε την κλίμακα pH (πε-χά) για το χαρακτηρισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Το επιστημονικό του έργο συμπεριλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών, τη σύνθεση αμινοξέων και τη μελέτη της ζύμωσης.

- Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε:

$$\text{p}K_w = -\log K_w$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

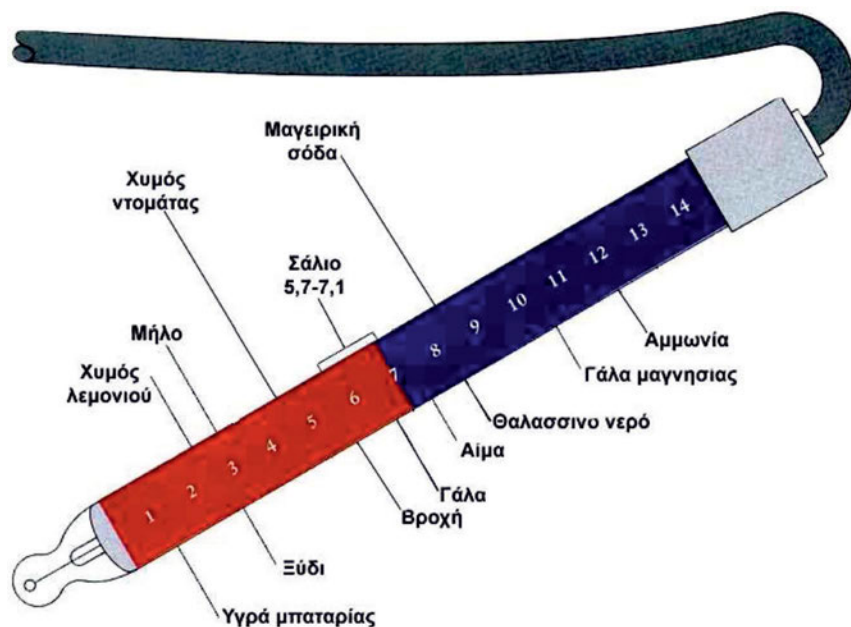
$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

και γενικά $pX = -\log X$.

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C:	$pH + pOH = 14$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$pH = 7 = pOH$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$pH < 7 < pOH$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$pH > 7 > pOH$

Δηλαδή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα υπάρχουν H_3O^+ και OH^- . Αν σε μια άσκηση μας ζητάνε να υπολογίσουμε τις τιμές των: $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH και pOH, είναι προφανές ότι, αν βρούμε την τιμή ενός εξ αυτών, εύκολα μπορούμε να βρούμε τις τιμές των υπολοίπων. Π.χ., αν γνωρίζουμε ότι $[OH^-] = 10^{-3} M$, εύκολα υπολογίζουμε την τιμή $[H_3O^+] = 10^{-11} M$ και στη συνέχεια των $pH = 11$ και $pOH = 3$.



ΣΧΗΜΑ 5.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.

Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κ.λπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας, όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κ.λπ., θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι από τα πλέον δημοφιλή και απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό εργαστήριο.



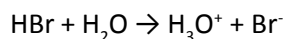
ΣΧΗΜΑ 5.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα $\text{Mg}(\text{OH})_2$ β. ξύδι - διάλυμα CH_3COOH .

Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε διαλύματα ουσιών, οι οποίες ιοντίζονται πλήρως στο νερό, όπως είναι τα διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ισχυρών οξέων είναι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει:

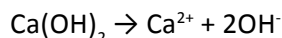
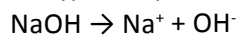
- HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 και το H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιοντίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιοντισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:



Ισχυρές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^- , το ιόν O^{2-} , το ιόν CH_3O^- , οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που διίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα OH^- (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα NaOH ή KOH ή $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κ.λπ.

Και γράφουμε π.χ.:



Παράδειγμα 5.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl .

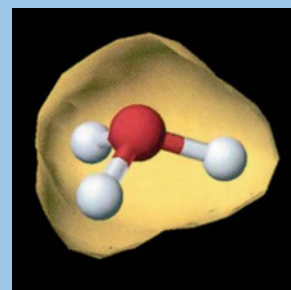
ΛΥΣΗ

Κατ' αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ιοντισμός	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$		
αρχικά / mol L^{-1}	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται	0,01	0,01	0,01



Στα διαλύματα ισχυρών οξέων έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ιόντων οξωνίου (H_3O^+). Η δομή ενός οξωνίου με την κατανομή ηλεκτρονίων στην επιφάνειά του εικονίζεται στο παραπάνω προσομοίωμα (μοντέλο).

Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διάλυτη, δηλαδή το H₂O. Το H₂O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H₃O⁺ και x M OH⁻

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$


Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς: [H₃O⁺] = (10⁻² + x) M και [OH⁻] = x M.

Το διάλυμα είναι όξινο και [OH⁻] = x < 10⁻⁷ M.

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2} \text{ M και}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.$$

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

Τα H₃O⁺ προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του HCl όσο και από τον ιοντισμό του H₂O. Επειδή όμως η ποσότητα των H₃O⁺ που προέρχονται από το H₂O είναι πολύ μικρότερη αυτής του HCl, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση H₃O⁺ βασιζόμενοι στην πλειονότητα των περιπτώσεων στον ιοντισμό του HCl.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το pH διαλύματος HBr περιεκτικότητας 8,1 g/L;

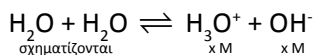
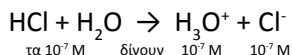
(pH = 1)

Παράδειγμα 5.4

Ποια είναι η συγκέντρωση H₃O⁺ σε διάλυμα HCl 10⁻⁷ M;

ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και H₂O.



Στο διάλυμα έχουμε: [H₃O⁺] = 10⁻⁷ + x M και [OH⁻] = x M.

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το x < 10⁻⁷ M. Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε ότι 10⁻⁷ + x ≈ 10⁻⁷ M, καθώς το x δεν είναι πολύ μικρότερο του 10⁻⁷. Για τον υπολογισμό του x χρησιμοποιούμε τη σταθερά K_w:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x(10^{-7} + x) = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x = 0,62 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{και } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + 0,62 \cdot 10^{-7} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH⁻ σε διαλύματα: α. KOH 10⁻³ M και β. KOH 10⁻⁷ M;

(α. 10⁻³ M β. 1,62·10⁻⁷ M)

- Κατά τη μελέτη ιοντικών διαλυμάτων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε [H₃O⁺] από το οξύ μικρότερη από 10⁻⁶ M. Σε διαλύματα βάσεων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε [OH⁻] από τη βάση μικρότερη από 10⁻⁶ M.

Παράδειγμα 5.5

Σε 2 L διαλύματος HNO₃ που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H₂O. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο HNO_3 , όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

$\text{pH} = 1$ άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$ και επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol HNO_3 τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

$$\text{Άρα: } c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{200 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ M, συνεπώς } \text{pH} = 3.$$

Εφαρμογή

Σε 10 L διαλύματος NaOH με $\text{pH} = 13$ προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

($\text{pH} = 12$)

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα ενός ή περισσότερων οξέων προσθέσουμε H_2O , τότε προκύπτει διάλυμα με pH μεγαλύτερο του αρχικού.

Παράδειγμα 5.6

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 με $\text{pH} = 2$ προσθέτουμε 0,09 mol HNO_3 . Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Από το pH του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 10^{-2} mol/L . Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol HNO_3 . Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει:

$(0,01 + 0,09) \text{ mol} = 0,1 \text{ mol } \text{HNO}_3$ και

$$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M, συνεπώς } \text{pH} = 1.$$

Εφαρμογή

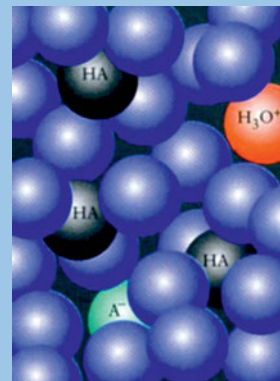
Σε 4 L διαλύματος KOH με $\text{pH} = 12$ προσθέτουμε 0,36 mol KOH και παίρνουμε 4 L διαλύματος A. Ποιο είναι το pH του A;

($\text{pH} = 13$)

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του H_3O^+ αυξάνεται, άρα το pH ελαττώνεται.

Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητά τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος. Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA, έχουμε την ισορροπία:



Στα ασθενή οξέα ένα μικρό μόνο ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

- Η σταθερά ιοντισμού οξέος συμβολίζεται K_a από το αρχικό της αγγλικής λέξης acid που σημαίνει οξύ.

Ονομάζουμε **σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA** την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Στην παραπάνω σχέση δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του H_2O , καθώς όπως συμβαίνει σ' όλα τα αραιά υδατικά διαλύματα, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με 55,5 M. **Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.** Επειδή μάλιστα η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της K_a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- Η τιμή της K_a είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

Με την ίδια λογική, σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης B έχουμε:



Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης B την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

- Η τιμή της K_b αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ. $10^2 - 10^9$). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ. $10^{-4} - 10^{-15}$). Πίνακας με τις τιμές των K_a διάφορων χαρακτηριστικών οξέων στους 25 °C και των K_b των συζυγών τους βάσεων δίνεται μετά τα παραδείγματα.

Παράδειγμα 5.7

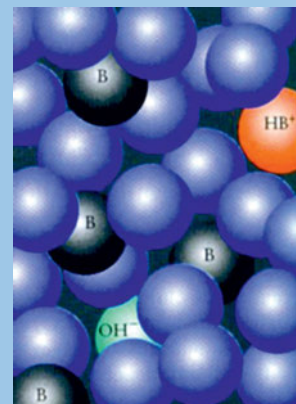
Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης 0,01 M έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 0,01$. Να βρεθεί η K_a του οξέος και το pH του διαλύματος.

ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέος που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέος}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη c M, τότε ιοντίζονται αc M. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:



Στις ασθενείς βάσεις ένα μικρό ποσοστό των μορίων τους δέχονται H^+ από τα μόρια νερού.

- Η σταθερά ιοντισμού βάσης συμβολίζεται K_b από το αρχικό της αγγλικής λέξης base που σημαίνει βάση.

- Οι K_a και K_b έχουν μονάδες (mol/L), οι οποίες συνήθως παραλείπονται χάριν ευκολίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να εκφράζονται σε mol/L.

ιοντισμός	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
αρχικά / M	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται / M	$0,01 \cdot 0,01$	10^{-4}	10^{-4}
ισορροπία / M	$0,01(1 - 0,01)$	10^{-4}	10^{-4}

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,01 \cdot 0,99}$$

Θεωρούμε ότι $0,99 \approx 1$, οπότε προκύπτει $K_a = 10^{-6}$. Επίσης, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ M. Συνεπώς, $\text{pH} = 4$.

Εφαρμογή

Διάλυμα NH_3 , 0,1 M έχει $K_b = 10^{-5}$. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό και το pH του διαλύματος.
($\alpha = 10^{-2}$, $\text{pH} = 11$)

Παράδειγμα 5.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης c M έχει βαθμό ιοντισμού α . Να βρεθεί η τιμή της K_a σε συνάρτηση με τα c και α .

ΛΥΣΗ

ιοντισμός	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
αρχικά / M	c		
ιοντίζονται - παράγονται / M	αc	αc	αc
ισορροπία	$c(1 - \alpha)$	αc	αc

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε $1 - \alpha \approx 1$ και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

Εφαρμογή

Δίνεται διάλυμα βάσης B συγκέντρωσης c M και βαθμού ιοντισμού α . Να βρεθεί η K_b της βάσης.

Νόμος αραιώσεως του Ostwald

Οι σχέσεις

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

$$K_b = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιοντισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του νόμου $K_a = \alpha^2 c$ $K_b = \alpha^2 c$ βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του α αυξάνει.



W. Ostwald (1853-1932).

Γερμανός χημικός. Σε συνεργασία με τον Arrhenius και van't Hoff έθεσε τα θεμέλια της φυσικοχημείας. Το 1902 ανέπτυξε μέθοδο για την παραγωγή του HNO_3 , η οποία εξακολουθεί και σήμερα να έχει τεράστιο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η συμβολή του στη μελέτη της κατάλυσης και χημικής ισορροπίας του απέδωσε το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1909. Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο Ostwald είναι πιθανόν ο τελευταίος μεγάλος χημικός που αρνήθηκε την αντίληψη περί ατόμων. Πίστευε πως όλα μπορούν να ερμηνευθούν με τη βοήθεια των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις φυσικοχημικές μεταβολές.

Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

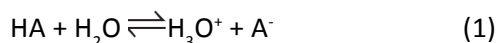
- Αν $\alpha \leq 0,1$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

(όπου η x συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται). Αν πάλι δίνεται η τιμή των K_a και c και ζητείται ο βαθμός ιοντισμού α , μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

- Αν $K_a/c \leq 0,01$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

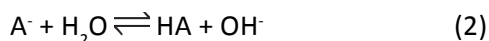
Σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχουμε:



Το ιόν A^- , όπως έχουμε αναφέρει, είναι η **συζυγής βάση** του οξέος HA.

Το A^- αντιδρά με το νερό



Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η K_a του HA.

Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η K_b της βάσης A^- .

Αν γράψουμε αυτές τις δύο K και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} K_{aHA} &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_{bA^-} &= \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_{aHA} K_{bA^-} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

δηλαδή:

$$K_{aHA} \cdot K_{bA^-} = K_w$$

Η σχέση αυτή επαληθεύεται στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Σχετική ισχύς οξέων / βάσεων κατά Brönsted - Lowry με βάση τις σταθερές ιοντισμού K_a/K_b αυτών στους 25 °C.

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^9	HI	I ⁻	10^{-23}
10^8	HBr	Br ⁻	10^{-22}
$1,3 \cdot 10^6$	HCl	Cl ⁻	$7,7 \cdot 10^{-21}$
10^3	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	$1 \cdot 10^{-17}$
$3 \cdot 10^1$	HNO ₃	NO ₃ ⁻	$3 \cdot 10^{-16}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	$9,1 \cdot 10^{-13}$
$7,2 \cdot 10^{-4}$	HNO ₂	NO ₂ ⁻	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	HF	F ⁻	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$4,4 \cdot 10^{-7}$	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$2,3 \cdot 10^{-8}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ ⁺	NH ₃	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-11}$	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$3,2 \cdot 10^{-16}$	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	$3,1 \cdot 10^1$

↑
Η ισχύς αυξάνεται

↓
Η ισχύς αυξάνεται

• Η αντίστροφη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην ισχύ του οξέος και της συζυγούς της βάσης μπορεί να γίνει κατανοητή αν σκεφτούμε ότι το ισχυρό οξύ αποβάλλει εύκολα το πρωτόνιό του, πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μικρή «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ασθενής βάση.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστηριότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brønsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:

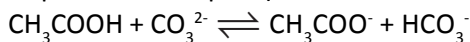


Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

• *Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερο δραστικά ή πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.*

Παράδειγμα 5.9

Με βάση τον πίνακα 5.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το HCO_3^- είναι ασθενέστερο του CH_3COOH) και της ασθενέστερης βάσης (το CH_3COO^- είναι ασθενέστερο του CO_3^{2-}).

Εφαρμογή

Να απαντήσετε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 5.2 προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία: $\text{HNO}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{HF}$.

Παρατήρηση

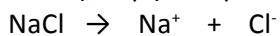
Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O . Επίσης ιόντα όπως το I^- , το Cl^- και το NO_3^- , με τιμή K_b μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O .

Παράδειγμα 5.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl 0,2 M.

ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυσή του στο H_2O το NaCl άλας διίσταται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:



0,2 M 0,2 M 0,2 M

Το Na^+ , το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και δεν αντιδρά με το H_2O . Επίσης το Cl^- όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl , που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H_2O . Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα Na^+ και Cl^- κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O , χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του NaCl όπως και το καθαρό H_2O έχει: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ και $\text{pH} = 7$.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KBr 0,2 M.

(pH = 7)

Παράδειγμα 5.11

Να βρεθεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,1 M αν $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Το NH_4Cl ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως



0,1 M δίνουν 0,1 M 0,1 M

Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν Cl^- , όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το H_2O . Το άλλο ιόν, δηλαδή το NH_4^+ , είναι συζυγές οξύ της NH_3 και αντιδρά με το H_2O .

Η K_{a} του NH_4^+ βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = K_{\text{w}} \quad \text{ή} \quad K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
αρχικά / M	0,1		
αντιδρούν - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή} \quad 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Θεωρούμε ότι $0,1 - x \approx 0,1$ και βρίσκουμε $x = 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ και pH = 5.

Εφαρμογή

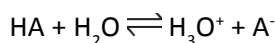
Να βρεθεί το pH διαλύματος KF 1 M αν $K_{\text{a HF}} = 10^{-4}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

(pH = 9)

(5.4) Επίδραση κοινού ιόντος

- Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

Δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA:



μετατοπίζεται προς τα αριστερά, αν στο διάλυμα του οξέος HA προσθέσουμε H_3O^+ (προσθήκη ισχυρού οξέος) ή A^- (προσθήκη άλατος που περιέχει ιόντα A^-). Για παράδειγμα ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος HF ελαττώνεται με προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. HCl (με κοινό ιόν H_3O^+), ή φθοριούχου άλατος, π.χ. NaF (κοινό ιόν το F^-), αλλά όχι με προσθήκη

• Το διάλυμα NH_4F c M περιέχει το οξύ NH_4^+ c M και τη βάση F^- c M σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Γι' αυτό και ο υπολογισμός του pH ενός τέτοιου διαλύματος είναι αρκετά πολύπλοκος. Εύκολα όμως, μπορούμε να προβλέψουμε αν το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, συγκρίνοντας τις τιμές των K_{a} και K_{b} . Δηλαδή, το διάλυμα του NH_4F είναι όξινο, γιατί $K_{\text{a NH}_4^+} > K_{\text{b F}^-}$ (βλέπε πίνακα 5.2).

NaCl που δεν έχει κοινό ιόν με το HF. Η μελέτη των ιοντικών υδατικών διαλυμάτων στις περιπτώσεις αυτές στηρίζεται στην παρακάτω παρατήρηση:

- Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το A^- , τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- , που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες, είναι μία και μόνο. Η συγκέντρωση αυτή του A^- προκύπτει, αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των A^- στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.

Παράδειγμα 5.11

Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HF:

- α) Σε διάλυμα HF 1 M;
 β) Σε διάλυμα που περιέχει HF 1 M και NaF 1 M;
 γ) Να βρεθεί το pH των δύο προηγούμενων διαλυμάτων.

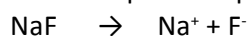
Δίνεται: $K_{aHF} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

- α) Για το πρώτο διάλυμα έχουμε:

$$\alpha_1 = 10^{-2} \text{ και } [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

- β) Στο δεύτερο διάλυμα, το NaF ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως:



1 M δίνουν 1 M 1 M

Στη συνέχεια γράφουμε τον ιοντισμό του HF παρουσία του κοινού ιόντος F^- .

ιοντισμός	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$		
αρχικά / M	1		1
ιοντίζονται - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	1 - x	x	1 + x

$$K_{aHF} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x(1+x)}{(1-x)} = 10^{-4}$$

Θεωρούμε $1 - x \approx 1$ και $1 + x \approx 1$ και από την $\frac{x \cdot 1}{1} = 10^{-4}$ ή $x = 10^{-4}$,

άρα $\alpha_2 = \frac{x}{1} = 10^{-4}$ και $[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ M}$.

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση F^- που αναγράφεται στην κατάσταση ισορροπίας είναι η συνολική συγκέντρωση, που προκύπτει από τη διάσταση ή ιοντισμό όλων των ηλεκτρολυτών. Επίσης παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του HF ελαττώθηκε από 10^{-2} σε 10^{-4} , λόγω του κοινού ιόντος F^- .

- γ. Το pH του πρώτου διαλύματος είναι 2 και του δευτέρου 4.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,02 M, αν δίνεται $K_{bNH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$;

(pH=10)

Παράδειγμα 5.12

Να δείξετε ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση $c_{\text{οξ}}$ M και τη συζυγή βάση αυτού A^- με συγκέντρωση $c_{\text{βασ}}$ M η συγκέντρωση των H_3O^+ δίνεται από τον τύπο:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$$

με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[H_3O^+] \ll c_{\text{οξ}}$ και $[H_3O^+] \ll c_{\text{βασ}}$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
αρχικά / M	$c_{\text{οξ}}$		$c_{\text{βασ}}$
ιοντίζονται - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	$c_{\text{οξ}} - x$	x	$c_{\text{βασ}} + x$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(c_{\text{βασ}} + x)}{c_{\text{οξ}} - x}$$

Θεωρούμε $c_{\text{οξ}} - x \approx c_{\text{οξ}}$ και $c_{\text{βασ}} + x \approx c_{\text{βασ}}$ και καταλήγουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$$

Εφαρμογή

Να αποδειχθεί ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση B συγκέντρωσης $c_{\text{βασ}}$ M και το συζυγές του οξύ BH^+ $c_{\text{οξ}}$ M, η συγκέντρωση των OH^- δίνεται από

$$\text{τη σχέση: } [OH^-] = K_b \frac{c_{\text{βασ}}}{c_{\text{οξ}}}$$

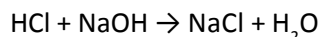
με την προϋπόθεση ότι ισχύει $[OH^-] \ll c_{\text{βασ}}$ και $[OH^-] \ll c_{\text{οξ}}$.

Παράδειγμα 5.13

Σε 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,3 M και παίρνουμε 5 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Κατά την ανάμιξη γίνεται η μονόδρομη αντίδραση:



Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών. Τα 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M περιέχουν 0,8 mol NaOH. Το 1 L διαλύματος HCl 0,3 M περιέχει 0,3 mol HCl. Οπότε, έχουμε:

αντίδραση	NaOH	+	HCl	→	NaCl + H ₂ O
αρχικά / mol	0,8		0,3		
αντιδρούν - παράγονται / mol	0,3		0,3		0,3
τελικά / mol	0,5		-		0,3

• Θυμηθείτε τις προσεγγίσεις: αν $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$
επίσης
αν $K_a/c \leq 0,01 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

Το NaCl που σχηματίζεται, όπως όλα τα άλατα που προκύπτουν από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, δεν επηρεάζει τις $[H_3O^+]$. Στο τελικό διάλυμα έχουμε:

$$c_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M} \text{ και}$$

Το NaOH διίσταται πλήρως:



0,1 M δίνει 0,1 M OH^- 0,1 M

Συνεπώς, $[OH^-] = 0,1 \text{ M}$ ή $[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ M}$ και $pH = 13$.

Εφαρμογή

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 0,1 M (διάλυμα Α) προσθέτουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M (διάλυμα Β) και παίρνουμε 1,5 L διαλύματος. Να υπολογιστούν:

α. Το pH του διαλύματος Α.

β. Το pH του διαλύματος Β.

γ. Η συγκέντρωση των H_3O^+ στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

(α. $pH=1$ β. $pH=13$ γ. $[H_3O^+] = 0,033 \text{ M}$)

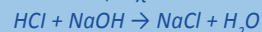
Μεθοδολογία για την επίλυση ασκήσεων με ανάμιξη διαλυμάτων ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, όταν μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση:

Όταν αναμειγνύονται δύο ή περισσότερα διαλύματα ή καθαρή ουσία με διάλυμα και μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση τότε για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό ιοντικό διάλυμα εργαζόμαστε ως εξής:

α. Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις (προσοχή! όχι τις διαστάσεις ή ιοντισμούς).

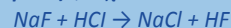
Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius, π.χ.



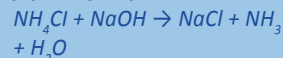
II. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ.



III. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση, π.χ.



β. Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα αρχικά διαλύματα.

γ. Υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες των ουσιών που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.

δ. Βρίσκουμε τη μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση (Molarity) των συστατικών του τελικού διαλύματος και με βάση τα δεδομένα αυτά επιλύουμε το πρόβλημα.

(5.5) Ρυθμιστικά διαλύματα

Ορισμός - Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

- Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH^+).

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι: διάλυμα HF και NaF (HF / F^-) ή διάλυμα NH_4Cl και NH_3 (NH_3 / NH_4^+).

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος - βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμηση οδηγεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**, και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις, π.χ. για ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- θα πρέπει:

- η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $c_{\text{οξ}} = [HA]_{\text{αρχικό}}$
- η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $c_{\text{βάσης}} = [A^-]_{\text{αρχικό}}$

Παράδειγμα 5.14

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει $HCOOH$ 0,2 M και $HCOONa$ 0,4 M, αν είναι γνωστό ότι $K_{a,HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος $HCOOH$ 0,2 M / $HCOO^-$ 0,4 M και

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} = -\log(2 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{0,4}{0,2} = 4$$

Συνεπώς, $pH = 4$.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος CH_3COOH 0,5 M και CH_3COONa 0,9 M, αν δίνεται $K_{a,CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

($pH = 5$)

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- , π.χ. HF / NaF , με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση

Π.χ. προσθήκη διαλύματος HF σε διάλυμα NaF.

Αναλογικά ισχύει:

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

$$\text{και } pOH = pK_b + \log \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση

Π.χ. προσθήκη x mol NaOH σε διάλυμα που περιέχει y mol HF, όπου $x < y$. Στην περίπτωση αυτή x mol NaOH αντιδρούν με x mol HF και σχηματίζουν x mol NaF. Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει $(y-x)$ mol HF και x mol NaF.

Αντίστοιχα, μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής B / BH^+ , π.χ. NH_3 / NH_4Cl , με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ

Π.χ. προσθήκη διαλύματος NH_3 με διάλυμα NH_4Cl .

2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

Π.χ. προσθήκη x mol NH_3 σε διάλυμα y mol HCl, όπου $y < x$.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Μεγάλη δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

Παράδειγμα 5.15

Πόσα λίτρα διαλύματος NaOH 0,4 M πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HF 0,2 M για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με $pH = 4$; Κατά την ανάμιξη θεωρούμε ότι δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Δίνεται $K_{a\text{ HF}} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Προφανώς το τελικό διάλυμα, αφού είναι ρυθμιστικό, θα περιέχει NaF και HF που περισσεύει. Άρα το NaOH αντιδρά όλο. Αν είναι x L ο όγκος του διαλύματος NaOH 0,4 M, τότε αρχικά έχουμε:

0,4x mol NaOH και $2 \cdot 0,2 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol HF}$.

αντίδραση	HF	+	NaOH	→	NaF + H ₂ O
αρχικά / mol	0,4		0,4x		
αντιδρούν - παράγονται	0,4x		0,4x		0,4x
τελικά / mol	(0,4 - 0,4x)		0		0,4x

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $(2 + x)$ L, συνεπώς:

$$c_{\text{HF}} = \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad c_{\text{NaF}} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad \text{δηλαδή} \quad c_{\text{F}^-} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M} \text{ και} \\ \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}$$

$$\text{από τον τύπο } [H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} \text{ έχουμε } 10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}}{\frac{0,4x}{2 + x}}$$

οπότε $x = 0,5$, άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,4 M.

Εφαρμογή

Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,2 M πρέπει να αναμιχθεί με 500 mL διαλύματος NH_3 0,6 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με $pH=9$; Δίνονται $K_{b\text{ NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

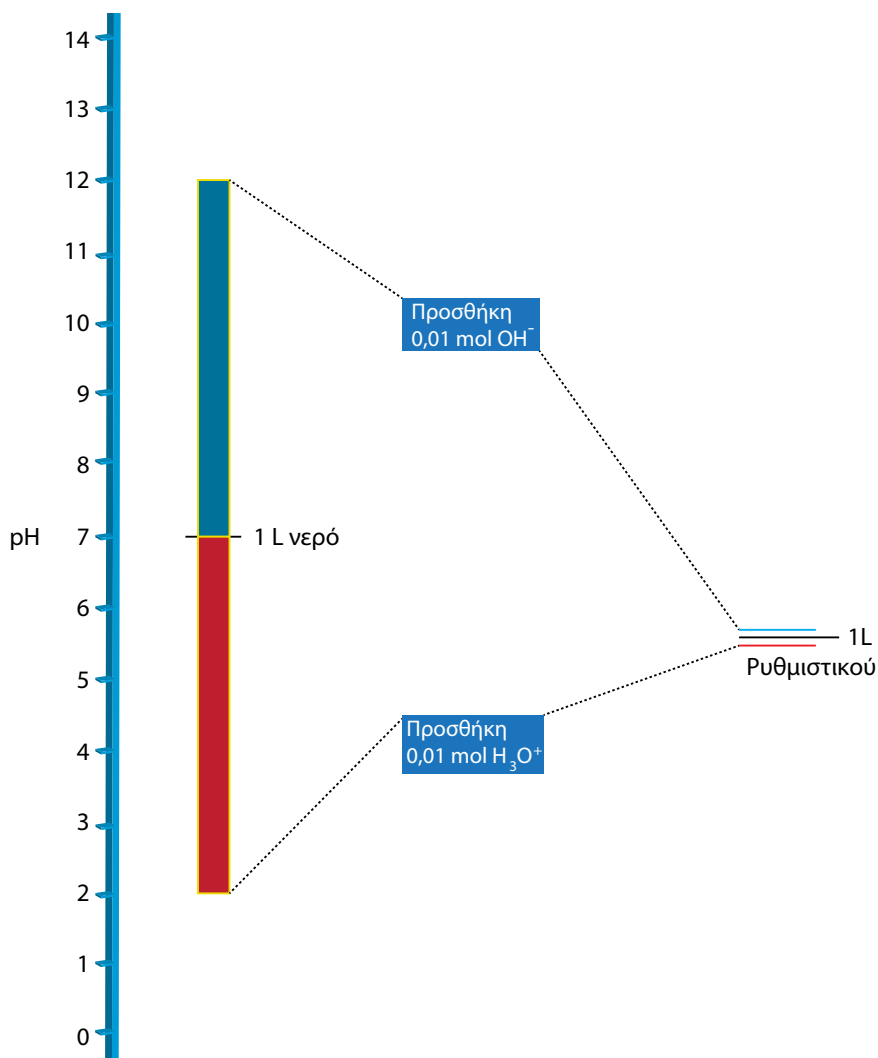
(0,75 L)

Πώς δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

Τα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως έχουμε αναφέρει:

1. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων.
2. Διατηρούν το pH τους σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.

Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται η ρυθμιστική ικανότητα, η αντίσταση δηλαδή στη μεταβολή του pH, ενός ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa και του καθαρού νερού.



ΣΧΗΜΑ 5.9 Μεταβολή pH κατά την προσθήκη 0,01 mol H_3O^+ ή 0,01 mol OH^-
 α. σε 1 L καθαρού νερού και β. σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος
 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa

Προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα

- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξύ-βάση. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.

Για να καταλάβουμε καλύτερα τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων παίρνουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

1) Ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH και CH_3COONa

Στο διάλυμα περιέχεται το ασθενές οξύ CH_3COOH και η συζυγής βάση CH_3COO^- , που προκύπτει από την πλήρη διάσπαση του CH_3COONa .

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl , τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^- , σύμφωνα με την εξίσωση:
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

β. Ανάλογα αν προσθέτουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH , τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσπαση του NaOH δεσμεύονται πρακτικά πλήρως από το CH_3COOH , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος.

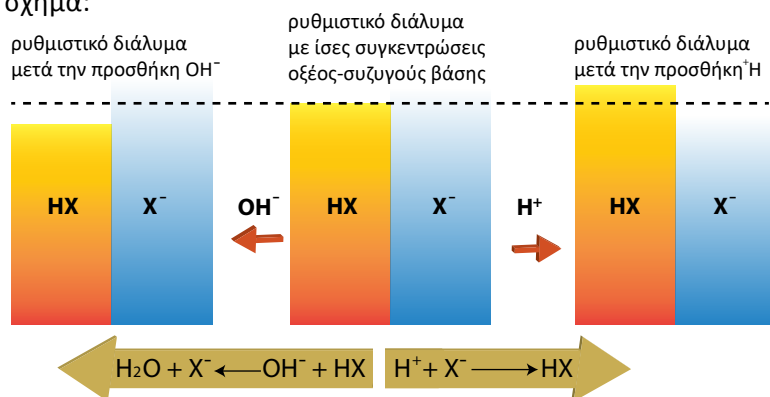
Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH_3COONa ή CH_3COOH , ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

2) Ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 και NH_4Cl

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl , τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση NH_3 : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

β. Αναλογικά, αν προσθέσουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH , τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσπαση του NaOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το NH_4^+ : $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Διαγραμματικά μπορούμε να δείξουμε την ικανότητα που έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί σταθερό το pH του με το παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 5.10 Διαγραμματική απεικόνιση της ρυθμιστικής ικανότητας ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HX / X^- .

Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Αν έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα: $\text{HA } c_1 \text{ M}$ και $\text{NaA } c_2 \text{ M}$, τότε ισχύει $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a c_1 / c_2$.

Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές με νερό, τότε το διάλυμα που θα προκύψει θα περιέχει: $\text{HA } 0,1c_1 \text{ M}$ και $\text{NaA } 0,1c_2 \text{ M}$, οπότε

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a (0,1c_1) / (0,1c_2) = K_a c_1 / c_2.$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά την αραιώση το pH του ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό. Αυτό βέβαια με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή της σχέσης:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a c_{\text{οξέος}} / c_{\text{βάσης}}.$$

Όταν, με συνεχή αραιώση, φτάσουμε στο σημείο να μην ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Παράδειγμα 5.16

- Σε 100 ml H_2O προσθέτουμε 0,001 mol HCl. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των H_3O^+ στο H_2O και στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση μεταξύ τους.
- Σε 100 ml διαλύματος Α που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα Β. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο Α και στο Β και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{\text{aHF}} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

- Στο καθαρό H_2O και στους 25 °C γνωρίζουμε ότι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$. Το

$$\text{διάλυμα HCl έχει } c_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}.$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$. Δηλαδή, αυξήθηκε η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ κατά την προσθήκη του HCl στο H_2O κατά 100.000 φορές.

- Το διάλυμα Α είναι ρυθμιστικό. Συνεπώς έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1}{0,5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

κατά την προσθήκη του HCl γίνεται η αντίδραση:

	HCl	+	NaF	→	NaCl	+	HF
αρχικά / mol	0,001		0,05		-		0,1
αντ. - παράγ.	0,001		0,001		0,001		0,001
τελικά / mol	-		0,049		0,001		0,101

Το διάλυμα Β περιέχει NaCl, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, και HF 0,101 mol και NaF 0,049 mol. Συνεπώς έχουμε:

$$c_{\text{HF}} = \frac{0,101}{0,1} \text{ M} = 1,01 \text{ M} \text{ και } c_{\text{NaF}} = \frac{0,049}{0,1} \text{ M} = 0,49 \text{ M}$$

Το διάλυμα Β είναι ρυθμιστικό, οπότε έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1,01}{0,49} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

Παρατηρούμε ότι η ίδια ποσότητα HCl όταν προστίθεται σε 100 ml H₂O αυξάνει τη [H₃O⁺] κατά 100.000 φορές, ενώ όταν προστίθεται σε 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει τη [H₃O⁺] μόνο κατά περίπου 3%.

Εφαρμογή

Σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος Γ που περιέχει NH₃ 0,2 M και NH₄Cl 0,4 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,05 M και παίρνουμε 2 L διαλύματος Δ. Να βρεθεί η [H₃O⁺] στο Γ και στο Δ.

Δίνονται: $K_{b, \text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Χρησιμότητα ρυθμιστικών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως:

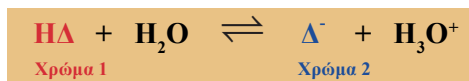
1. Στην αναλυτική χημεία για τη βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση κ.λπ.
2. Στη βιομηχανία. Πολλές χημικές και βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε καθορισμένη τιμή pH (βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων κ.λπ.). Αυτό διασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ρυθμιστικών διαλυμάτων.
3. Στην ιατρική, βιολογία, φαρμακευτική. Στον ενόργανο κόσμο τα περισσότερα υγρά των ζώων και φυτών είναι ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία ρυθμίζουν τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα το αίμα είναι ρυθμιστικό διάλυμα, γι' αυτό και οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

(5.6) Δείκτες - Ογκομέτρηση

• *Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.*

Οι δείκτες αυτοί είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Αν ο ιοντισμός του δείκτη παρασταθεί με την εξίσωση:



τότε σύμφωνα με τον ορισμό τα μόρια HΔ (όξινη μορφή του δείκτη) έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα Δ⁻ (βασική μορφή του δείκτη). Κατά κανόνα επικρατεί το χρώμα του HΔ (παρατήρηση με γυμνό μάτι), όταν η συγκέντρωση του HΔ είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Δ⁻. Αντίθετα, αν η συγκέντρωση του HΔ είναι 10 φορές μικρότερη του Δ⁻ επικρατεί το χρώμα του Δ⁻. Με σταδιακή προσθήκη οξέος, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά, οπότε το χρώμα 1 επιβάλλεται στο διάλυμα. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε το Δ⁻ επιβάλλει το χρώμα του. Το χρώμα δηλαδή που τελικά παίρνει το



Φάσμα λευκού φωτός.

• Τα μόρια του δείκτη (HΔ) καθώς και τα ιόντα του (Δ⁻) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.

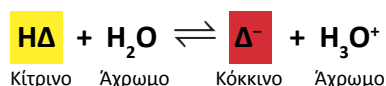


Συμπληρωματικά είναι τα χρώματα που βρίσκονται διαμετρικά αντίθετα στο παραπάνω σχήμα.

διάλυμα εξαρτάται από το pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{a\text{HΔ}}$. Ο κάθε δείκτης έχει τη δική του περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Η περιοχή αυτή καθορίζεται ως εξής:

Αν $\text{pH} < \text{p}K_{a\text{HΔ}} - 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του HΔ
 Αν $\text{pH} > \text{p}K_{a\text{HΔ}} + 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του Δ^-
 όπου $\text{p}K_{a\text{HΔ}} = -\log K_{a\text{HΔ}}$

Ας πάρουμε για παράδειγμα το δείκτη ερυθρό της φαινόλης (phenol red), για τον οποίο έχουμε την ισορροπία:



και του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 6,6-8,2. Με $\text{pH} < 6,6$ δηλαδή, επικρατεί το χρώμα του HΔ που είναι κίτρινο, ενώ με $\text{pH} > 8,2$ επικρατεί το χρώμα του Δ^- , δηλαδή το κόκκινο.

Συνεπώς, αν προσθέσουμε οξύ στο διάλυμα που περιέχει το δείκτη ερυθρό της φαινόλης, μετατοπίζεται η ισορροπία προς τα αριστερά και όταν $[\text{HΔ}] > 10 [\Delta^-]$ επικρατεί το κίτρινο χρώμα. Προσθήκη βάσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά και όταν $[\Delta^-] > 10 [\text{HΔ}]$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα. Σε ουδέτερο pH το διάλυμα παίρνει ένα ενδιάμεσο χρώμα, δηλαδή πορτοκαλί. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



ΣΧΗΜΑ 5.11 Διαγραμματική παρουσίαση της δράσης του δείκτη ερυθρού της φαινόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο δείκτης παίρνει χρώμα κίτρινο ($\text{pH} < 6,6$), σε σχεδόν ουδέτερο περιβάλλον παίρνει πορτοκαλί χρώμα ($6,6 < \text{pH} < 8,2$), ενώ σε βασικό περιβάλλον παίρνει χρώμα κόκκινο ($\text{pH} > 8,2$).

Ένας άλλος δείκτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η **φαινολφθαλεΐνη**. Η φαινολφθαλεΐνη είναι ένα ασθενές οξύ, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 8,2-10. Δηλαδή, με $\text{pH} < 8,2$ ο δείκτης είναι άχρωμος (το χρώμα του HΔ), ενώ με $\text{pH} > 10$ επικρατεί το χρώμα του Δ^- , δηλαδή το κόκκινο.

- Στους πρωτολυτικούς δείκτες ισχύει:

$$K_{a\text{HΔ}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-] / [\text{HΔ}]$$

- Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη (HΔ)

εφόσον

$[\text{HΔ}] > 10 [\Delta^-]$, που σημαίνει

$[\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a\text{HΔ}} > 10$, δηλαδή

$$\text{pH} < \text{p}K_{a\text{HΔ}} - 1$$

- Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη (Δ^-)

εφόσον

$[\Delta^-] > 10 [\text{HΔ}]$, που σημαίνει

$[\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a\text{HΔ}} < 0,1$, δηλαδή

$$\text{pH} > \text{p}K_{a\text{HΔ}} + 1$$

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως:

1. Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Πολλές φορές μάλιστα για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.
2. Για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο, που θα εξετάσουμε στην επόμενη ενότητα. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πρωτολυτικών δεικτών με τις περιοχές pH αλλαγής χρώματός τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 Κυριότεροι δείκτες και περιοχή pH αλλαγής χρώματός τους

Όνομα δείκτη	Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος												
	0	2	4	6	8	10	12						
Ιώδες μεθυλίου	κίτρινο						ιώδες						
Κυανό θυμόλης (όξινη περιοχή)		κόκκινο					κίτρινο						
Κυανό βρωμοφαινόλης			κίτρινο				μπλε						
Πορτοκαλί μεθυλίου				κόκκινο			κίτρινο						
Βρωμοκρεζόλη				κίτρινο			μπλε						
Κόκκινο μεθυλίου					κόκκινο		κίτρινο						
Κυανό βρωμοθυμόλης						κίτρινο	μπλε						
Κυανό θυμόλης (βασική περιοχή)							κίτρινο		μπλε				
Φαινολοφθαλεΐνη							άχρωμο			ροζ			
Κίτρινο αλιζαρίνης								κίτρινο			κόκκινο		

Παράδειγμα 5.17

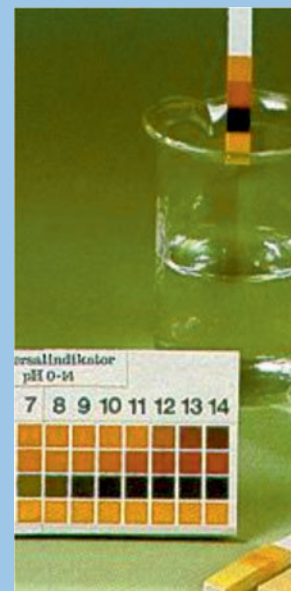
Τι χρώμα θα πάρει το καθαρό νερό όταν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες από δείκτη: α) φαινολοφθαλεΐνης και β) πορτοκαλί του μεθυλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επειδή το καθαρό νερό έχει $\text{pH} = 7$, είναι εύκολο από τον πίνακα 5.4 να διαπιστώσουμε ότι στην α) περίπτωση το νερό θα παραμείνει άχρωμο και στη β) περίπτωση θα χρωματιστεί κίτρινο.

Εφαρμογή

Τι χρώμα θα πάρει διάλυμα NaOH 0,01 M αν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες α) φαινολοφθαλεΐνης και β) κυανού της βρωμοθυμόλης.



Πεχαμετρικό χαρτί για τον προσδιορισμό του pH.

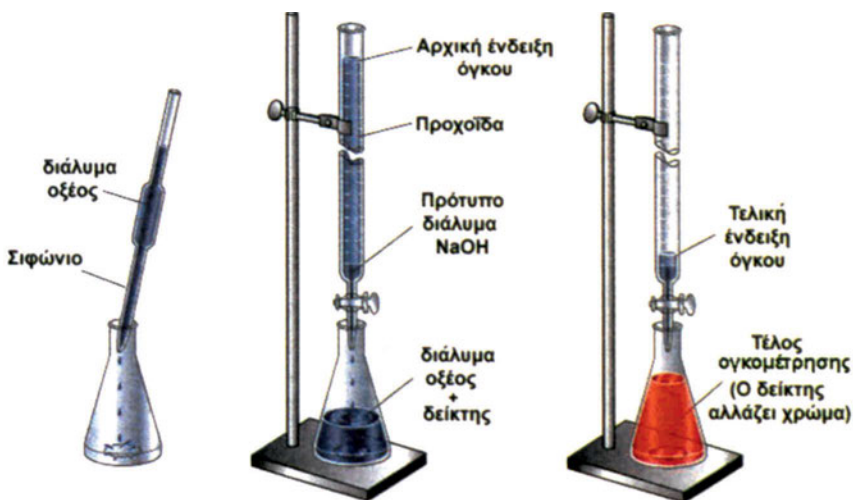
- Ο ακριβής προσδιορισμός του pH γίνεται με πεχάμετρο (ηλεκτρομετρική μέθοδος).

(α. κόκκινο β. μπλε)

Ογκομέτρηση (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

- Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 5.12 Διαγραμματική παρουσίαση της ογκομετρίας: α) εισάγεται με το σιφώνιο στην κωνική φιάλη ορισμένη ποσότητα διαλύματος οξέος (άγνωστο) β) δείκτης προστίθεται στο «άγνωστο» και ακολουθεί προσθήκη σιγά - σιγά του πρότυπου διαλύματος με τη βοήθεια της προχοΐδας γ) η χρωματική αλλαγή του δείκτη φανερώνει το τέλος της ογκομέτρησης.

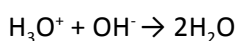
- Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου διασφαλίζεται με τη βοήθεια των δεικτών, οι οποίοι αποκαλύπτουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματός τους.

- Το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται τελικό σημείο ή πέρασ ογκομέτρησης.

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

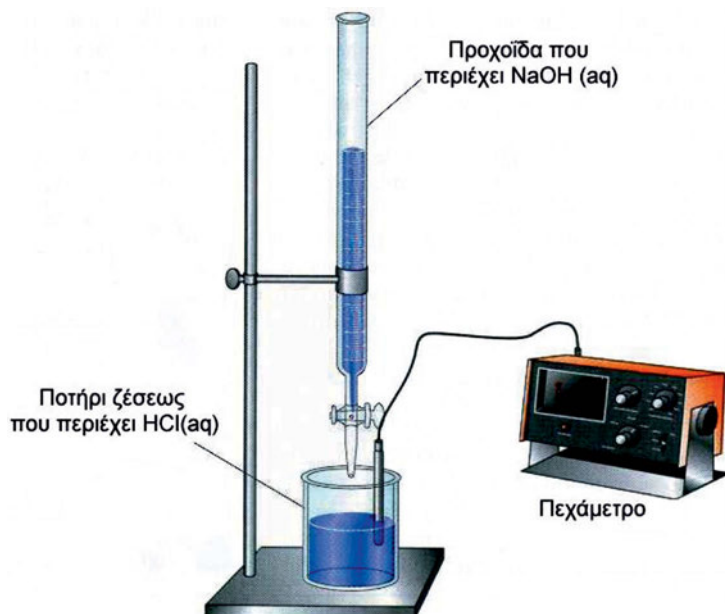
Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ **αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Η αλκαλιμετρία - οξυμετρία με άλλα λόγια είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Έχουμε δηλαδή:



Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς.

- *Αν παραστήσουμε γραφικά την τιμή του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.*

Με τη βοήθεια της καμπύλης αυτής μπορεί να γίνει η επιλογή του δείκτη για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Οποσδήποτε, δηλαδή, θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν). Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

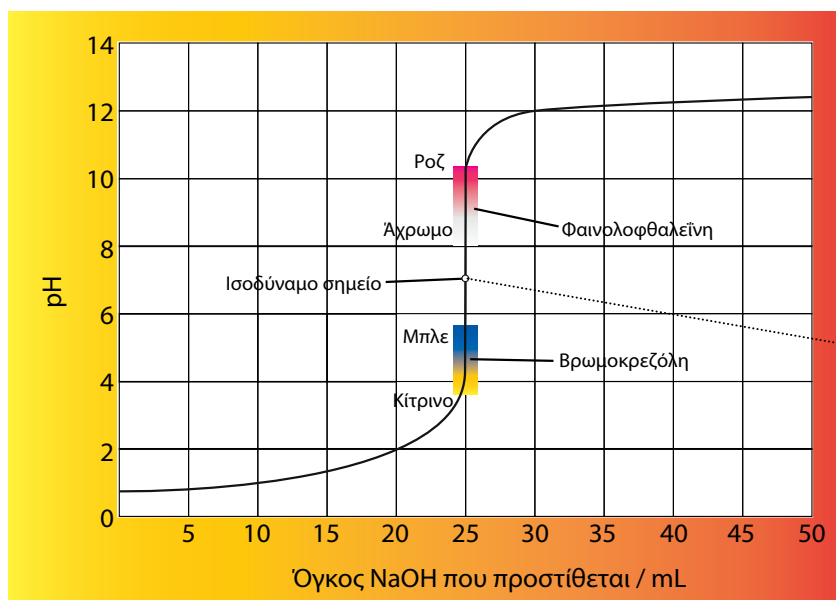


ΣΧΗΜΑ 5.13 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του pH κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης, με βάση την οποία προκύπτει η καμπύλη ογκομέτρησης.

Στη συνέχεια θα δούμε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομετρικών αναλύσεων.

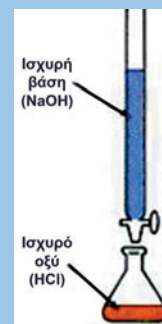
1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει pH = 7 (έχουμε μάθει ότι το διάλυμα NaCl έχει ουδέτερο χαρακτήρα). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη και το πράσινο της βρωμοκρεζόλης γιατί τα πεδία pH αλλαγής χρώματος των δεικτών βρίσκονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.14, στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.



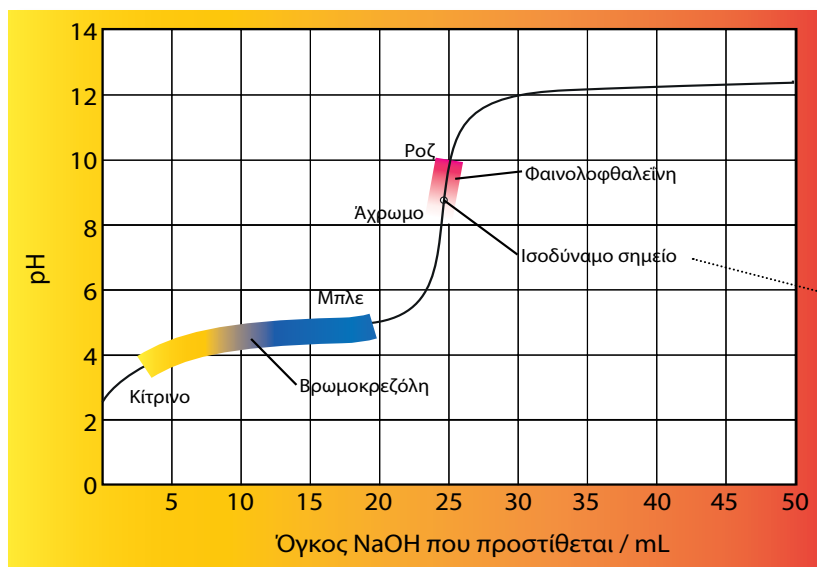
ΣΧΗΜΑ 5.14 Καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, π.χ. διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	1.00
5	1.18
10	1.37
15	1.60
20	1.95
21	2.06
22	2.20
23	2.38
24	2.69
25	7.00
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



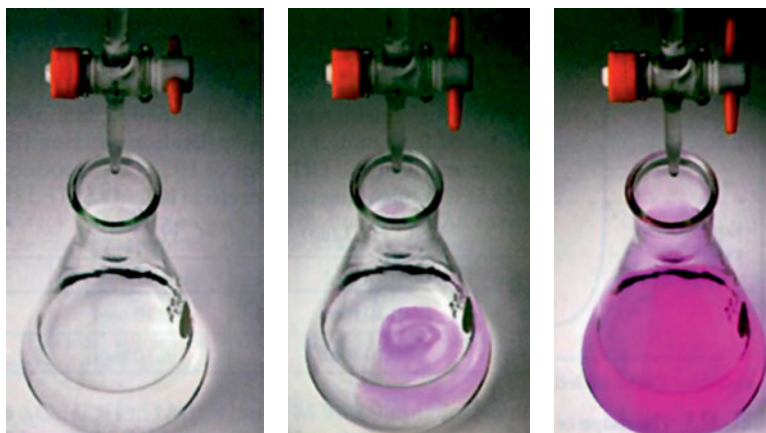
2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} > 7$ (το διάλυμα CH_3COONa έχει βασικό χαρακτήρα, λόγω της βάσης CH_3COO^-). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινόλοφθαλείνη, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματός του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο (βλέπε σχήμα 5.15). Αντίθετα, ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης κρίνεται ακατάλληλος, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματός του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης (βλέπε σχήμα 5.15).



ΣΧΗΜΑ 5.15 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, π.χ. διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH.

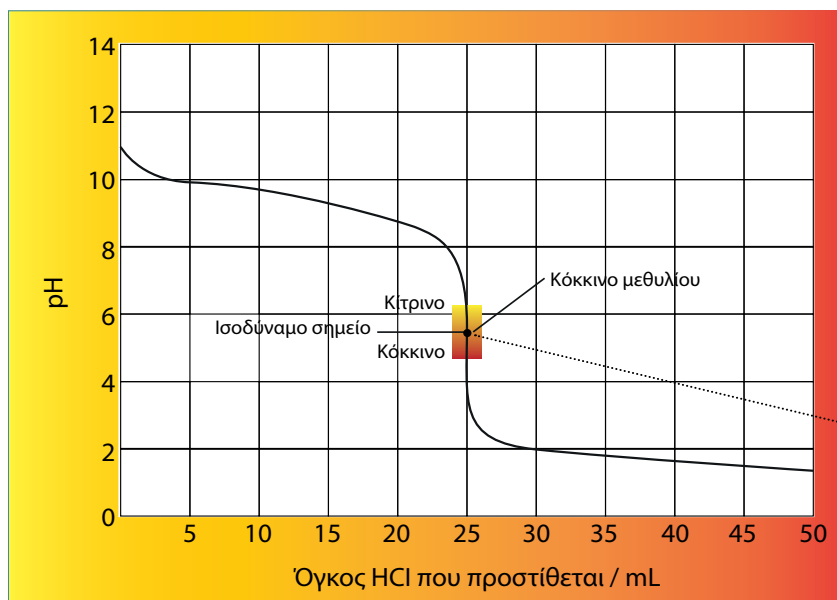
Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	2.92
1	3.47
2	3.79
3	3.98
4	4.13
5	4.25
10	4.67
15	5.03
20	5.45
21	5.57
22	5.72
23	5.91
24	6.23
25	8.78
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



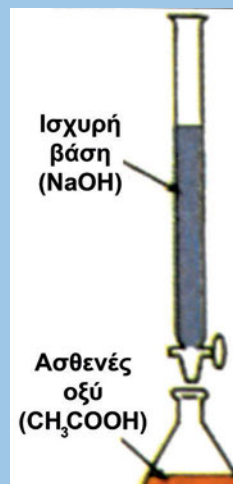
ΣΧΗΜΑ 5.16 Κατά την ογκομέτρηση οξέος (άγνωστο) με πρότυπο διάλυμα NaOH η αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης από άχρωμο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

3. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

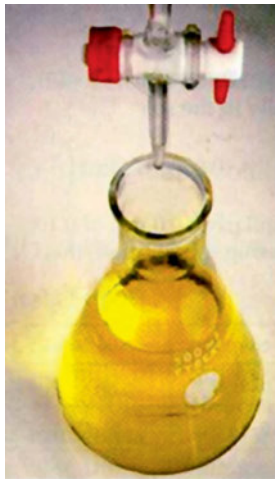
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl . Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} < 7$ (το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω του οξέος NH_4^+). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. το κόκκινο του μεθυλίου (το πεδίο pH αλλαγής χρώματός του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο). Ενώ ακατάλληλος κρίνεται ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (το πεδίο pH αλλαγής χρώματός του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης).



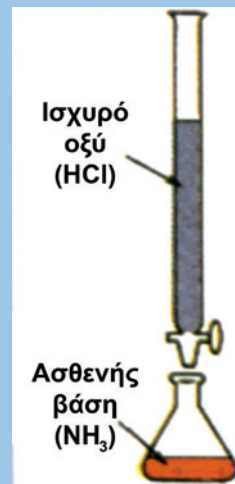
ΣΧΗΜΑ 5.17 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ, π.χ. διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl .



Προστιθέμενος όγκος HCl / mL	pH
0	11.13
1	10.64
2	10.32
3	10.13
4	9.98
5	9.86
10	9.44
15	9.08
20	8.66
21	8.54
22	8.39
23	8.20
24	7.88
25	5.28
26	2.70
27	2.40
28	2.22
29	2.10
30	2.00
35	1.70
40	1.52
45	1.40
50	1.30



ΣΧΗΜΑ 5.18 Κατά την ογκομέτρηση της ασθενούς βάσης NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl η αλλαγή του χρώματος του ερυθρού του μεθυλίου από κίτρινο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).



Παράδειγμα 5.18

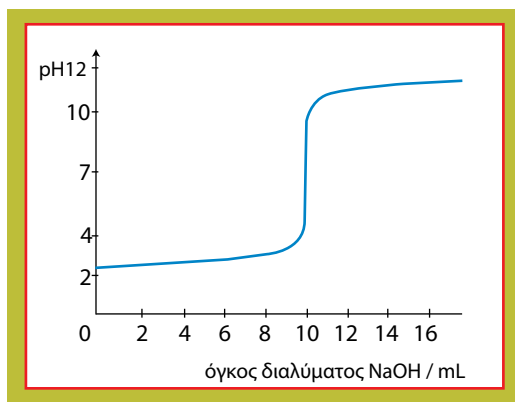
Διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος HA όγκου 500 mL και άγνωστης περιεκτικότητας ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Μετρήσεις του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου οδήγησαν στον παρακάτω πίνακα:

NaOH / mL	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10	10,1	11	12
pH	2,50	2,62	2,81	3,10	3,41	4,41	7,00	9,60	10,6	10,9

- Να χαράξετε την καμπύλη ογκομέτρησης.
- Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του HA ;
- Ποιο δείκτη θα διαλέγατε, ανάμεσα σ' αυτούς που δίνονται παρακάτω, για την ογκομέτρηση; Δίνονται οι περιοχές αλλαγής χρώματος αυτών: ηλιανθίνη (pH: 3 - 4,5), μπλε της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,5), φαινολοφθαλεΐνη (pH: 8 - 10).

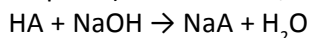
ΛΥΣΗ

- Με βάση τα δεδομένα η καμπύλη ογκομέτρησης είναι:



- Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα θα περιέχει μόνο NaA (άλας που προκύπτει από ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση) και επομένως θα έχει $\text{pH} = 7$. Συνεπώς, όπως φαίνεται από την καμπύλη αντίδρασης, η εξουδετέρωση του οξέος HA γίνεται με 10 mL διαλύματος NaOH 0,2

M που περιέχουν 0,002 mol NaOH. Αν θεωρήσουμε ότι η Molarity του διαλύματος HA είναι c M, τότε έχουμε:



$$\frac{1 \text{ mol}}{\frac{c}{2} \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol}}{0,002 \text{ mol}} \quad \text{ή} \quad c = 0,004 \text{ M}$$

Άρα η Molarity του διαλύματος HA είναι 0,004 M.

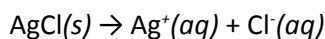
γ. Διαλέγουμε δείκτη του οποίου το πεδίο pH αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH του ισοδύναμου σημείου, δηλαδή το 7. Τέτοιος δείκτης είναι το μπλε της βρωμοθυμόλης.

(5.7) Γινόμενο διαλυτότητας

Ορισμός γινομένου διαλυτότητας

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε τις ετερογενείς ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους, σε κορεσμένα διαλύματα. Δε θα αναφερθούμε σε διαλύματα ευδιάλυτων ιοντικών ουσιών, π.χ. διάλυμα NaCl, ούτε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ομοιοπολικών ενώσεων, π.χ. διάλυμα H_3BO_3 . Θα επικεντρωθούμε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων). Στα διαλύματα αυτά η ελάχιστη ποσότητα που περιέχεται στο διάλυμα βρίσκεται αποκλειστικά σε μορφή ιόντων.

Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε 1 mol AgCl σε $10^6 \text{ L H}_2\text{O}$ (διάλυμα Δ_1), όλη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί, καθώς ο όγκος του H_2O είναι σχετικά μεγάλος. Έτσι έχουμε:

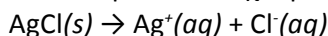


διαλύονται - παράγονται / mol L^{-1} :

$$10^{-6} \quad 10^{-6} \quad 10^{-6}$$

και $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ M} \cdot 10^{-6} \text{ M} = 10^{-12} \text{ M}^2$

Με ανάλογο τρόπο, αν προστεθούν 2 mol AgCl σε $10^6 \text{ L H}_2\text{O}$ (διάλυμα Δ_2), ολόκληρη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί στο νερό και θα έχουμε:



διαλύονται - παράγονται / mol L^{-1} :

$$2 \cdot 10^{-6} \quad 2 \cdot 10^{-6} \quad 2 \cdot 10^{-6}$$

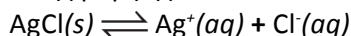
και $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ M}^2$

Αν τώρα προσθέσουμε 12 mol AgCl σε $10^6 \text{ L H}_2\text{O}$ (διάλυμα Δ_3), τότε θα παρατηρήσουμε ότι διαλύονται μόνο 10 mol AgCl, ενώ τα υπόλοιπα 2 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα. Το ίδιο συμβαίνει αν προσθέσουμε 24 mol AgCl σε $10^6 \text{ L H}_2\text{O}$ (διάλυμα Δ_4). Δηλαδή, 10 mol AgCl διαλύονται, ενώ 14 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα. Στις δύο αυτές τελευταίες περιπτώσεις έχουμε:

	$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$		
διαλύονται / M	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
παράγονται / M		10^{-5}	10^{-5}
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	10^{-5}	10^{-5}

με $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$

Έχει δηλαδή αποκατασταθεί **ετερογενής ισορροπία μεταξύ του εν διαλύσει και αδιάλυτου στερεού** της μορφής:



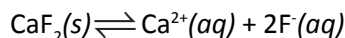
Η δυναμική αυτή ισορροπία έχει την έννοια ότι, όσα ιόντα Ag^+ και Cl^- εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl σε ορισμένο χρόνο, άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- επιστρέφουν στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα.

Η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας ονομάζεται **σταθερά γινόμενου διαλυτότητας** ή απλά **γινόμενο διαλυτότητας** και συμβολίζεται K_s . Η τιμή της K_s , όπως όλες οι σταθερές χημικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη φύση της ιοντικής ένωσης και τη θερμοκρασία.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl δίνεται από τη σχέση: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

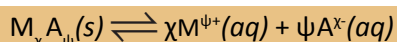
Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του στερεού AgCl δεν αναγράφεται στη σχέση K_s , αφού είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση ενός στερεού είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Επίσης να παρατηρήσουμε ότι το γινόμενο $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ εκφράζει την τιμή $K_s = 10^{-10}$ μόνο όταν τα διαλύματα είναι κορεσμένα (διαλύματα Δ_3 και Δ_4). Αντίθετα, στα ακόρεστα διαλύματα το γινόμενο $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ είναι μικρότερο του K_s , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 , όπου έχουμε $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ίσο με 10^{-12} και $4 \cdot 10^{-12}$, αντίστοιχα.

Με ανάλογο σκεπτικό έχουμε για τη δυσδιάλυτη ένωση CaF_2 :



$$\text{και } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Γενικεύοντας για μια δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής M_xA_ψ έχουμε:



$$K_s = [\text{M}^{\psi+}]^x \cdot [\text{A}^x-]^\psi$$

• Η σταθερά γινόμενου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (K_s) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη) ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμά του.

Η τιμή της σταθεράς K_s μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη, για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_s τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Διαλυτότητα

Στο προηγούμενο παράδειγμα είδαμε ότι η συγκέντρωση του κορεσμένου υδατικού διαλύματος AgCl ήταν 10^{-5} mol/L. Η συγκέντρωση αυτή εκφράζει τη διαλυτότητα του AgCl στο νερό. Δηλαδή,

• Διαλυτότητα μιας ουσίας είναι η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και ορισμένη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια εκφράζει τη συγκέντρωση του αντίστοιχου κορεσμένου διαλύματος.

• Το γινόμενο διαλυτότητας πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται K_{sp} . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται K_s .

• Στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων ουσιών θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος ισούται με τον όγκο του διαλύτη και αντίστοιχα η μάζα του διαλύματος ισούται με τη μάζα του διαλύτη.

Η διαλυτότητα εκφράζεται συνήθως σε:

1. % κ.ο, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύτη
2. % κ.β., δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 g διαλύτη
3. mol / L, δηλαδή σε mol διαλυμένης ουσίας ανά 1 L διαλύτη.

Η διαλυτότητα ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται:

1. από τη φύση του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη.

Γενικά ισχύει ο κανόνας «όμοια ομοίους διαλύονται», που σημαίνει ότι οι ιοντικές (πολικές) ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι ομοιοπολικές (μη πολικές ή ασθενώς πολικές) σε μη πολικούς διαλύτες. Γι' αυτό το NaCl διαλύεται στο νερό και όχι στη βενζίνη.

2. από τη θερμοκρασία.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας, K_s .

3. από την επίδραση κοινού ιόντος.

Αν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί άλλος ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με τον πρώτο, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του αδιάλυτου στερεού, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς με την προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού. Π.χ. αν προσθέσουμε ευδιάλυτο AgNO_3 ή NaCl σε διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη AgCl , η διαλυτότητα αυτού ελαττώνεται, δηλαδή η ισορροπία $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ μετατοπίζεται αριστερά, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος (Ag^+ ή Cl^-).

Σχέση μεταξύ της διαλυτότητας (s) και του γινομένου διαλυτότητας (K_s)

Έστω s η διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης M_xA_y , τότε έχουμε:

	$\text{M}_x\text{A}_y(s) \rightleftharpoons x\text{M}^{y+}(aq) + y\text{A}^{x-}(aq)$		
διαλύονται - παράγονται / M	s	x s	y s
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	x s	y s

Συνεπώς, $K_s = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$

Δηλαδή,

$$K_s = x^x y^y s^{x+y}$$

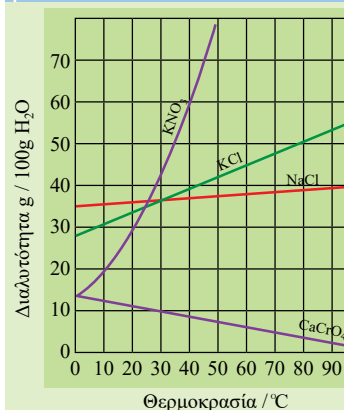
Με βάση την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα από την τιμή του K_s , και το αντίθετα το K_s από τη διαλυτότητα.

Παράδειγμα 5.19

Δίνεται ότι το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 είναι $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$.

- α. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο H_2O ;
- β. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα AgNO_3 0,1 M;
- γ. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M;
- δ. Συγκρίνετε τις δύο τελευταίες διαλυτότητες.

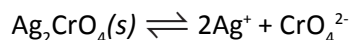
• Συνήθως η διαλυτότητα των αερίων στα υγρά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνει με την αύξηση της πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 5.19 Διαλυτότητες διαφόρων αλάτων σε σύγκριση με τη θερμοκρασία.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Πρώτα υπολογίζουμε τη διαλυτότητα (s) του Ag_2CrO_4 στο H_2O .



διαλύονται - παράγονται / M s $2s$ s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot 10^{-12} \text{ ή } s = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

δηλαδή η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

β. Έστω s_1 η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα $0,1 \text{ M AgNO}_3$. Στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής διαστάσεις και διαλύσεις:

	AgNO_3	$\rightarrow$	$\text{Ag}^+(aq)$	$+ \text{NO}_3^-(aq)$
δίδονται / M παράγονται	0,1		0,1	0,1
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Ag}^+(aq)$	$+ \text{CrO}_4^{2-}(aq)$
διαλύονται / M παράγονται	s_1		$2s_1$	s_1
ισορροπία / M			$0,1 + 2s_1$	s_1

Όμως, $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s$ ή $(0,1 + 2s_1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$.

Θεωρούμε $0,1 + 2s \approx 0,1$, οπότε έχουμε: $(0,1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s_1 = 4 \cdot 10^{-10}$.

Δηλαδή, η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα $0,1 \text{ M AgNO}_3$ είναι $4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

γ. Έστω $s_2 \text{ mol / L}$ η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 $0,1 \text{ M}$. Στο διάλυμα αυτό έχουμε τις εξής διαστάσεις:

	K_2CrO_4	$\rightarrow$	$2\text{K}^+(aq)$	$+ \text{CrO}_4^{2-}(aq)$
δίδονται / M παράγονται	0,1		0,2	0,1
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Ag}^+(aq)$	$+ \text{CrO}_4^{2-}(aq)$
διαλύονται / M παράγονται	s_2		$2s_2$	s_2
ισορροπία / M			$2s_2$	$(0,1 + s_2)$

Αφού το διάλυμα θα είναι **κορεσμένο** σε Ag_2CrO_4 , ισχύει:

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_s \text{ ή } (2s_2)^2 \cdot (0,1 + s_2) = 4 \cdot 10^{-12}$$

Θεωρούμε $0,1 + s_2 \approx 0,1$ και έχουμε:

$$(2s_2)^2 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ ή } s_2 = 10^{-5,5} \text{ M}$$

δ. Βλέπουμε ότι με την παρουσία κοινού ιόντος Ag^+ ή CrO_4^{2-} η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 ελαττώνεται. Η επίδραση του κοινού ιόντος Ag^+ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CrO_4^{2-} , γιατί είναι μεγαλύτερη η δύναμη στην οποία υψώνεται η $[\text{Ag}^+]$ από αυτήν που υψώνεται η $[\text{CrO}_4^{2-}]$ στην έκφραση της K_s . Με άλλα λόγια, **προκαλείται μεγαλύτερη επίδραση από το κοινό ιόν που έχει μεγαλύτερο συντελεστή στην εξίσωση διάστασης**.

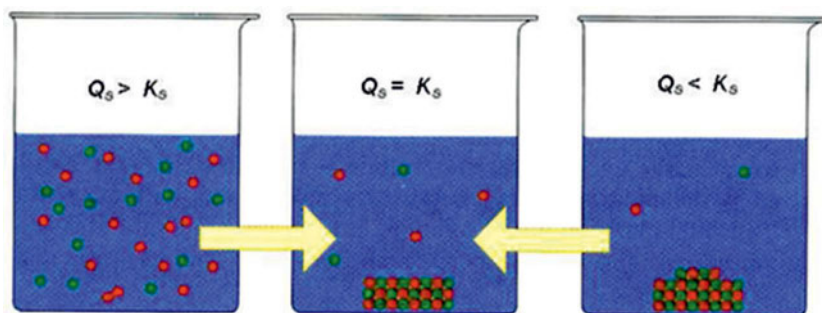
Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προκύπτει ότι για να σχηματιστεί ένα ιζημα, είναι απαραίτητο να υπάρχουν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των ιόντων τους στο διάλυμα. Θα πρέπει δηλαδή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων τους αφού υψωθούν στην κατάλληλη δύναμη να υπερβαίνει την τιμή της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας, K_s . Το γινόμενο αυτό ονομάζεται **γινόμενο ιόντων** και συμβολίζεται Q_s . Για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη της μορφής M_xA_ψ έχουμε: $Q_s = [M^{\psi+}]^x[A^{\psi-}]^\psi$. Κριτήριο λοιπόν για την πρόβλεψη σχηματισμού ή μη ιζήματος είναι η σύγκριση του γινομένου των ιόντων Q_s , που υπάρχουν μια δεδομένη στιγμή στο διάλυμα, με την τιμή K_s . Δηλαδή:

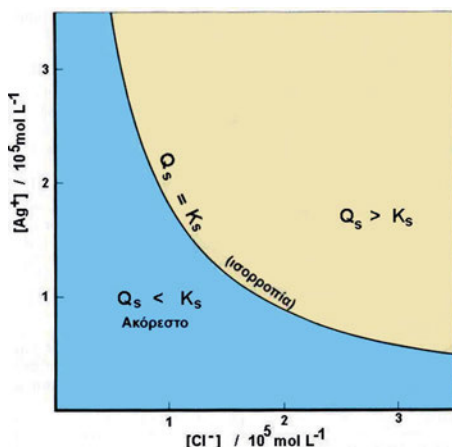
$Q_s < K_s$: ακόρεστο διάλυμα και αν υπάρχει ιζημα αυτό διαλύεται.

$Q_s = K_s$: κορεσμένο διάλυμα, χωρίς να σχηματίζεται ιζημα.

$Q_s > K_s$: σχηματίζεται ιζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q_s' = K_s$.



ΣΧΗΜΑ 5.20 Ανάλογα με την τιμή που έχει το Q_s μια δεδομένη στιγμή σε σχέση με το K_s έχουμε είτε καταβύθιση (αριστερό δοχείο) είτε διάλυση του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη (δεξιό δοχείο), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία που εικονίζεται στο μεσαίο δοχείο.



ΣΧΗΜΑ 5.21 α. Διαγραμματική απεικόνιση των συνθηκών κάτω από τις οποίες σχηματίζεται ιζημα AgCl β. σχηματισμός ιζήματος AgCl κατά την ανάμιξη διαλύματος $AgNO_3$ με διάλυμα NaCl.



ΣΧΗΜΑ 5.22 Σχηματισμός ιζήματος PbI_2 κατά την ανάμιξη διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ με διάλυμα KI .

Παράδειγμα 5.20

Σε διάλυμα $MgCl_2$ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό $NaOH$.

Αν $K_{s, Mg(OH)_2} = 9 \cdot 10^{-12}$ να βρεθούν:

- η μέγιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$,
- η ελάχιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$.

ΛΥΣΗ

Κατά την προσθήκη καθαρού $NaOH$ στο διάλυμα δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Στο νέο διάλυμα η συγκέντρωση του $MgCl_2$ παραμένει 0,01 M, ενώ η συγκέντρωση του $NaOH$ έστω ότι είναι x M. Προφανώς μετά από πλήρη διάσπαση του $MgCl_2$ και του $NaOH$ έχουμε:

$[Mg^{2+}] = 0,01$ M και $[OH^-] = x$ M.

- Για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$$Q_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq K_s \text{ ή } 0,01 \cdot x^2 \leq 9 \cdot 10^{-12} \text{ ή } x \leq 3 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{άρα: } [OH^-]_{\max} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

- Για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$$Q_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2 > K_s \text{ ή } 0,01 \cdot x^2 > 9 \cdot 10^{-12} \text{ ή } x > 3 \cdot 10^{-5}$$

Δηλαδή για να σχηματιστεί ίζημα πρέπει η συγκέντρωση OH^- να είναι λίγο μεγαλύτερη από $3 \cdot 10^{-5}$ M.

Εφαρμογή

Σε διάλυμα $Ca(NO_3)_2$ 0,01 M όγκου 1 L, προσθέτουμε καθαρό NaF . Να βρεθούν:

- η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2 ,
- η ελάχιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να καταβυθιστεί CaF_2 .

Δίνεται $K_{s, CaF_2} = 4 \cdot 10^{-12}$.

Παράδειγμα 5.21

Αναμιγνύονται 2 L διαλύματος $AgNO_3$ 10^{-4} M με 2 L διαλύματος $NaCl$ $4 \cdot 10^{-5}$ M. Να προβλέψετε αν θα σχηματιστεί ίζημα $AgCl$ και αν ναι, πόσα mol $AgCl$ καταβυθίζονται; Δίνεται $K_{s, AgCl} = 10^{-10}$.

ΛΥΣΗ

Τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις των δύο αλάτων στο διάλυμα είναι:

$AgNO_3$: $5 \cdot 10^{-5}$ M και $NaCl$: $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Τα άλατα διίστανται πλήρως και δίνουν:

$[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ και $[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Τη στιγμή της ανάμιξης:

$$Q_s = [Ag^+][Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-9} > K_s$$

Συνεπώς, μετά την ανάμιξη θα καταβυθιστεί ποσότητα AgCl μέχρις ότου το Q_s γίνει $Q'_s = K_s$.

	Ag^+	+	Cl^-	$\rightleftharpoons$	$AgCl(s)$
αρχικά / M	$5 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-5}$		-
καταβυθίζονται σχηματίζονται / M	x		x		x
ισορροπία /M	$(5 \cdot 10^{-5} - x)$		$(2 \cdot 10^{-5} - x)$		x

Στην ισορροπία:

$[Ag^+][Cl^-] = K_s$ ή $(5 \cdot 10^{-5} - x)(2 \cdot 10^{-5} - x) = 10^{-10}$ ή $x_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ και $x_2 = 5,3 \cdot 10^{-5}$,
πρέπει: $0 < x < 2 \cdot 10^{-5}$ και η δεκτή ρίζα είναι $x_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ και αφού το
διάλυμα έχει όγκο 4 L η ποσότητα του AgCl που θα καταβυθιστεί είναι
 $4 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Εφαρμογή

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος $BaCl_2$ 0,01 M με 8 L διαλύματος Na_2SO_4 10^{-5} M . Πόσα mol ιζήματος θα σχηματιστούν;

Δίνεται $K_{s \text{ BaSO}_4} = 10^{-10}$.

$$7,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol BaSO}_4$$

Γνωρίζεις ότι...

Ρυθμιστικά διαλύματα στο αίμα μας

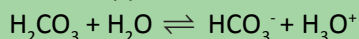
Η παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων στο αίμα, καθώς και σε άλλα υγρά του οργανισμού μας, έχει θεμελιώδη σημασία. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας γίνονται παρουσία ενζύμων, που ως γνωστό η δράση τους επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 - 7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH της τάξεως του δέκατου της μονάδος μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα το θάνατο.

Οξέωση έχουμε όταν η τιμή του pH πέσει κάτω από την κανονική τιμή, π.χ. γίνεται 7,2. Αυτό μπορεί να προέλθει από καρδιακή ή νεφρική ανεπάρκεια, από παρατεταμένη διάρροια ή ακόμα από εξαντλητική γυμναστική κ.λπ. Συνέπεια αυτού είναι ο ασθενής να περιέλθει σε κωματώδη κατάσταση. Με άλλα λόγια αυτή η ελάχιστη μεταβολή στο pH, που αντιστοιχεί σε αύξηση της $[H_3O^+]$ της τάξεως του $4 \cdot 10^{-8} M$, μπορεί να φέρει έναν υγιή άνθρωπο κοντά στο θάνατο.

Αλκάλωση έχουμε όταν το pH του αίματος υπερβεί την τιμή 7,6 και αυτό συνοδεύεται με μυϊκή ακαμψία. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ορειβάτες που σκαρφαλώνουν σε μεγάλα ύψη, π.χ. στην κορυφή του Έβερεστ (8848 m), παρουσιάζουν υψηλές τιμές

pH στο αίμα τους, π.χ. 7,7 - 7,8, λόγω της ταχύπνοιας που παρουσιάζουν εξ αιτίας της πολύ χαμηλής πίεσης του οξυγόνου.

Το πλάσμα του αίματος διατηρείται σε σχεδόν σταθερή τιμή pH με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως ανθρακικών, φωσφορικών αλάτων και πρωτεϊνών. Απ' αυτά ίσως σημαντικότερο είναι το σύστημα H_2CO_3 / HCO_3^- , του οποίου η ρυθμιστική δράση στηρίζεται στην ισορροπία:



Το CO_2 εισέρχεται στο αίμα, σε μορφή H_2CO_3 , κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αναπνοής (το CO_2 ανταλλάσσεται με το O_2 στους πνεύμονες). Η περιεκτικότητα του αίματος σε H_2CO_3 καθορίζεται από το ποσό του CO_2 που εκπνέουμε, το οποίο συσχετίζεται με την ταχύτητα και το βάθος εισπνοής. Η κανονική γραμμομοριακή σχέση HCO_3^- / H_2CO_3 στο αίμα είναι 20/1. Αν η συγκέντρωση του HCO_3^- αυξηθεί σε σχέση με αυτή του H_2CO_3 , τότε το pH του αίματος αυξάνεται (αλκάλωση). Αν η συγκέντρωση του H_2CO_3 αυξηθεί σε σχέση με αυτή του HCO_3^- , τότε το pH του αίματος μειώνεται (οξέωση).

Για να αντιληφθείτε την υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του αίματος, ας υποθέσουμε ότι προσθέτουμε 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος. Τότε, το pH του αίματος μεταβάλλεται από 7,4 σε 7,2. Αν κάνουμε το ίδιο πείραμα, προσθέτοντας 0,01 mol HCl σε 1 L αλατόνευρου (που είναι ισοτονικό προς το αίμα), το pH θα μεταβληθεί από 7,0 σε 2,0.

Η αιμογλοβίνη που υπάρχει στα ερυθρά αιμοσφαίρια, που εικονίζονται δίπλα, μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς. Η ισορροπία κλειδί γι' αυτή τη δράση είναι: $HHb + O_2 \rightleftharpoons H^+ + HbO_2^-$. Δηλαδή η θεμελιώδης αυτή δράση ελέγχεται από το pH. Σε όξινο περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δεν μπορεί να συγκρατήσει σταθερά το O_2 , ενώ σε βασικό περιβάλλον

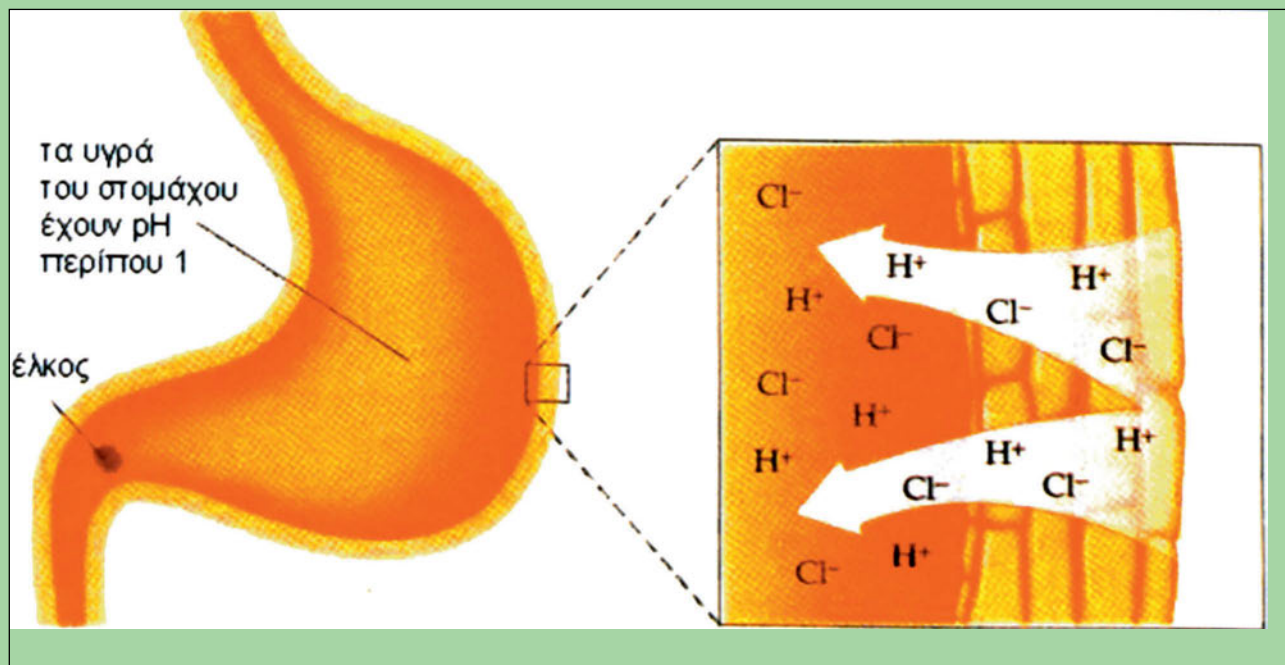


η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δεν αφήνει εύκολα το O_2 στους ιστούς.

Οξέα στο στομάχι μας

Το pH στο στομάχι μας είναι περίπου 1 και οφείλεται στην παρουσία υδροχλωρικού οξέος, που εκκρίνεται από τα τοιχώματα του στομάχου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτή η συγκέντρωση του οξέος είναι ικανή να διαλύσει ακόμα και ένα κομμάτι μέταλλο, π.χ.

Zn. Σε μερικούς ανθρώπους η ποσότητα του οξέος που εκκρίνεται στο στομάχι είναι περισσότερη από ό,τι χρειάζεται για τη χώνευση των τροφών, με αποτέλεσμα να προκαλούνται στομαχικές διαταραχές. Για την καταπολέμηση αυτού χρησιμοποιούνται οι λεγόμενες αντιόξινες ουσίες (antacids), δηλαδή βάσεις, όπως η σόδα - $NaHCO_3$, το γάλα της μαγνησίας - $Mg(OH)_2$ κ.λπ., τα οποία εξουδετερώνουν την περίσσεια του οξέος.



Ανακεφαλαίωση

1. Διάσταση ιοντικής ηλεκτρολυτικής ένωσης είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ηλεκτρολυτική διάσταση επιτυγχάνεται συνήθως με διάλυση στο H_2O π.χ. $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$. Ιοντισμός ομοιοπολικής ένωσης σε υδατικό διάλυμα ονομάζεται η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του νερού προς σχηματισμό ιόντων. Αν η ένωση δίνει πρωτόνιο στο H_2O ονομάζεται οξύ (θεωρία Brönsted - Lowry). Για παράδειγμα το HCl είναι οξύ επειδή $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. Αν η ένωση δέχεται πρωτόνιο από το H_2O ονομάζεται βάση. Για παράδειγμα η NH_3 είναι βάση, επειδή $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.
2. Ένα οξύ που ιοντίζεται πλήρως ($\alpha = 1$) στο H_2O λέγεται ισχυρό, ενώ ένα οξύ που ιοντίζεται μερικώς ($\alpha < 1$) λέγεται ασθενές. Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις βάσεις.
3. Γενικώς ισχύει $HA \rightarrow \underset{\text{οξύ}}{H^+} + \underset{\text{πρωτόνιο}}{A^-}$. Η βάση A^- ονομάζεται συζυγής του οξέος HA και το ζεύγος HA / A^- ονομάζεται συζυγές ζεύγος.
4. Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους $25^\circ C$ έχουμε: $[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$.
5. Ορίζουμε $pH = -\log[H_3O^+]$ και $pOH = -\log[OH^-]$.
6. Σε όξινα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH < 7 < pOH$.
Σε βασικά υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH > 7 > pOH$.
Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH = 7 = pOH$.
7. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA είναι: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$.
8. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B είναι: $K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$.
9. Ο νόμος αραίωσης του Ostwald είναι: $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$. Αν $\alpha \leq 0,1$ τότε $K_a = \alpha^2 c$.
10. Η σχέση που συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA και την K_b της συζυγούς του βάσης A^- είναι: $K_{HA} \cdot K_A = K_w$.
11. Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το A^- , τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες είναι μία και μόνη.
12. Σε ένα διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA $c_{οξ}$ M και τη συζυγή του βάση, π.χ. NaA $c_{βασ}$ M, μετά από τις σχετικές προσεγγίσεις, ισχύει:
 $[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$. Αντίστοιχη σχέση ισχύει για διάλυμα ασθενούς βάσης BOH και του συζυγούς οξέος της, π.χ. BCl : $[OH^-] = K_b \frac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$

- 13.** Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH μένει περίπου σταθερό, όταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα αυτά διατηρούν σταθερό το pH και κατά την αραιώσή τους σε κάποια όρια. Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$
- 14.** Δείκτες οξέων - βάσεων (πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.
- 15.** Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης, που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.
- 16.** Σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας (K_s) για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη, π.χ. το $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, είναι η τιμή του γινομένου $[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$ σε κορεσμένο διάλυμά του.
- 17.** Διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη και καθορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L στο αντίστοιχο κορεσμένο διάλυμα.
- 18.** Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος:
 Αν $Q_s < K_s$ το διάλυμα είναι ακόρεστο.
 Αν $Q_s = K_s$ το διάλυμα είναι κορεσμένο, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα.
 Αν $Q_s > K_s$ τότε σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q_s' = K_s$.

Λέξεις - κλειδιά

Διάσταση	Νόμος του Ostwald
Ιοντισμός	Κοινό ιόν
Οξύ - βάση	Ρυθμιστικό διάλυμα
Brönsted - Lowry	Δείκτης
Συζυγές οξύ	Ογκομέτρηση
Συζυγής βάση	Γινόμενο διαλυτότητας
Συζυγές ζεύγος	Διαλυτότητα
pH	Κορεσμένο διάλυμα
Σταθερά ιοντισμού	Ακόρεστο διάλυμα
Βαθμός ιοντισμού	

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Πώς γίνεται η διάλυση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl , στο νερό;
2. Τι ονομάζεται οξύ και τι βάση σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted - Lowry;
3. Πώς γίνεται η διάλυση του HF στο νερό;
4. Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της NH_3 στο νερό.
5. Πότε ένα οξύ χαρακτηρίζεται ασθενές σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρό; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.
6. Πότε μια βάση χαρακτηρίζεται ασθενής σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρή; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα
7. Πώς ορίζονται το pH και το pOH ;
8. Ποια σχέση ισχύει μεταξύ pH και pOH στους 25°C :
i. σε ουδέτερα διαλύματα, ii. σε όξινα διαλύματα, iii. σε βασικά διαλύματα;
9. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;
10. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;
11. Ποιος είναι ο νόμος αραιώσης του Ostwald;
12. Ποια σχέση συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA με την K_b της συζυγούς βάσης (A^-);
13. Τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα;
14. Τι ονομάζονται πρωτολυτικοί δείκτες και που χρησιμοποιούνται;
15. Τι ονομάζεται διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη;
16. Πώς ορίζεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_s) ενός δυσδιάλυτου ισχυρού ηλεκτρολύτη, π.χ., $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Υδατικά διαλύματα ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων

17. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία



και δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

β. Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να ένα ή περισσότερα πρωτόνια. Βάση είναι η ουσία που μπορεί να ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

γ. Η βάση A^- λέγεται του οξέος HA .

Το οξύ HB^+ λέγεται της βάσης B .

Το ζεύγος HA και A^- ονομάζεται ζεύγος.

Το ζεύγος HF και ονομάζεται συζυγές ζεύγος.

18. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+ .

β. Η συζυγής βάση του H_2O είναι το H_3O^+ .

γ. Σε κάθε υδατικό διάλυμα και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ισχύει η σχέση $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$.

δ. Στα υδατικά διαλύματα οξέων: $[H_3O^+] > [OH^-]$

ε. Στα υδατικά διαλύματα βάσεων: $[H_3O^+] < [OH^-]$

*** 19.** Για κάθε μία από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις και για την κατεύθυνση που δείχνει το βέλος, να σημειώσετε ποια ουσία δρα ως οξύ και ποια είναι η συζυγής βάση της.

α. $2H_2SO_4 + HNO_3 \rightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$

β. $H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + HCO_3^-$

γ. $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$

δ. $NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+$

20. Να υπολογίσετε το pH στα παρακάτω διαλύματα:

α. HCl 0,01 M

β. 10 L διαλύματος που περιέχει 0,1 mol HNO_3

γ. 10 L διαλύματος HNO_3 0,1 M

δ. 100 mL διαλύματος που περιέχει 0,001 mol $NaOH$

ε. 100 mL διαλύματος $NaOH$ 10^{-3} M.

21. Σε διάλυμα HCl με $pH = 2$ προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα, το οποίο έχει pH:

α. 1,5

β. 12

γ. 2,5

δ. 7

22. Σε διάλυμα $NaOH$ με $pH = 13$ προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα, το οποίο έχει pH:

α. 1

β. 12,2

γ. 7

δ. 13,5

23. Σε διάλυμα HNO_3 0,001 M προσθέτουμε καθαρό HNO_3 και παίρνουμε διάλυμα, το οποίο έχει όγκο ίσο με τον αρχικό όγκο και pH:

α. 3,5

β. 7

γ. 6

δ. 2,3

24. Ποια είναι η Molarity διαλύματος $NaOH$ με $pH = 12$;

*** 25.** Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ διαλύματος HCl 10^{-7} M;

α. 2, β. 2, γ. 1, δ. 12, ε. 11

0,01 M

$1,6 \cdot 10^{-7}$ M

26. Σε κάθε διάλυμα που αναφέρεται στην πρώτη στήλη (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	13
HBr 10^{-4} M	4
NaOH 0,1 M	11
KOH 10^{-3} M	2

- * 27. Το pH διαλύματος NaOH 10^{-8} M έχει μία από τις επόμενες τιμές:
 α. pH = 6 β. pH = 8 γ. pH = 7,02 δ. pH = 14
 Να διαλέξετε τη σωστή απάντηση.
28. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 0,08 g NaOH και παίρνουμε 200 mL διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
29. Σε 2 L διαλύματος HNO_3 , που έχει pH = 1, προσθέτουμε 198 L H_2O και παίρνουμε 200 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
30. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες για ένα διάλυμα ισχυρού οξέος HA 1 M;
 α. $[A^-] > [H_3O^+]$
 β. το pH του διαλύματος είναι 0
 γ. $[H_3O^+] = 1$ M
 δ. $[H_3O^+] + [A^-] = 1$ M
31. Σε κάποιο υδατικό διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = 100[OH^-]$. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος.
- * 32. α. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl 1 M με διάλυμα HCl 3 M, για να πάρουμε διάλυμα HCl 2 M;
 β. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl με pH = 1 και διάλυμα HCl με pH = 3, για να πάρουμε διάλυμα με pH = 2;
33. Σε υδατικό διάλυμα ισχύει $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M. Το pH του διαλύματος είναι:
 α. 9,7 β. 8,5 γ. 5,5 δ. 4,3
34. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 50 mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά δύο μονάδες;
35. x L αερίου HCl (μετρημένα σε STP) διαλύονται σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 500 mL. 10 mL από το διάλυμα αυτό αραιώνεται με νερό σε όγκο 100 mL. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 1. Ποια είναι η τιμή του x;

pH = 12

pH = 3

pH = 6

α. 1:1, β. 1:10

4950 mL

11,2 L

36. 0,12 g Ca προστίθενται σε 600 mL H_2O . Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος; Θεωρούμε ότι ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 600 mL. (Υπόδειξη: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$).

pH = 12

6. Ασθενή Οξέα - Ασθενείς Βάσεις

37. Σε κάθε διάλυμα της πρώτης στήλης (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	3
HA 0,1 M ($\alpha = 0,01$)	2
NaOH 10^{-2} M	11
NH ₃ 0,1 M ($\alpha = 0,01$)	12

38. Ποιο είναι το πιθανό pH διαλύματος ασθενούς οξέος HA 10^{-2} M;
α. 1 β. 2 γ. 4 δ. 8
39. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M αραιώνεται με νερό. Να εξηγήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και να τις χαρακτηρίσετε με Σ και ποιες είναι λανθασμένες και να τις χαρακτηρίσετε με Λ (η θερμοκρασία παραμένει σταθερή).
α. Ο βαθμός ιοντισμού του HA στα δύο διαλύματα είναι ο ίδιος.
β. Το pH του διαλύματος αυξάνεται με την αραιώση.
γ. Στο αραιωμένο διάλυμα η $[OH^-]$ είναι μεγαλύτερη από την $[H_3O^+]$.
δ. Κατά την αραιώση η K_a του οξέος παραμένει σταθερή.
40. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος HA 1M με $K_a = 10^{-6}$.
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β. Σε 10 mL του διαλύματος προσθέτουμε 990 mL H_2O και παίρνουμε 1000 ml διαλύματος. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;
γ. Ποιος είναι ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1 : \alpha_2$ του οξέος στα δύο διαλύματα;
41. Το pH διαλύματος NH₃ είναι 11. Ποια είναι η w/v περιεκτικότητα του διαλύματος της NH₃ και ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH₃; Δίνεται η σταθερά ιοντισμού της NH₃: $K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.
42. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος HA σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού του οξέος, ενώ η σταθερά ιοντισμού
β. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ασθενούς βάσης BOH σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού της βάσης και το pH του διαλύματος

α. 3, β. 4, γ. 1:10

0,17% w/v, $\alpha = 10^{-2}$

43. Ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA σε διάλυμα 1 M και στους 25 °C είναι 1%. Ποια είναι η σταθερά ιοντισμού K_a του HA στους 25 °C;
44. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες για ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M;
 α. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1.
 β. $[H_3O^+] \gg [A^-]$
 γ. $[H_3O^+] = [A^-]$
 δ. Το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 1.
 ε. Το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 1.
45. Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 3 L διαλύματος οξέος HA 0,1 M για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά 1 μονάδα; Δίνεται $K_a = 10^{-7}$.
46. Σε 25 mL διαλύματος ασθενούς μονόξινης βάσης B 1 M με $K_b = 10^{-6}$ προσθέτουμε 75 mL H_2O και παίρνουμε 100 mL διαλύματος. Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1 : \alpha_2$ της B στα δύο διαλύματα;
47. Πόσα mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M περιέχουν την ίδια ποσότητα κατιόντων H_3O^+ με αυτή που περιέχουν 10 mL διαλύματος HCl 0,05 M; Δίνεται: $K_{aCH_3COOH} = 10^{-5}$.
48. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
 α. Αν ένα ασθενές οξύ HA σε διάλυμα 10^{-2} M έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-2}$ και ένα άλλο οξύ HB σε διάλυμα 1 M έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-3}$, τότε το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB γιατί $\alpha_1 > \alpha_2$.
 β. Αν η K_a ασθενούς οξέος HA είναι μεγαλύτερη από την K_a' ασθενούς οξέος HB σε $\theta = 25^\circ C$, τότε το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB.
 γ. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ισχυρού οξέος, π.χ. HCl 1 M ($\alpha = 1$), ο βαθμός ιοντισμού του οξέος μεταβάλλεται.
 δ. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος, π.χ. HF 1 M, ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται.
- * 49. Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα HCOOH του οποίου το pH να είναι μεγαλύτερο του 2. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή μάζα HCOOH που μπορούμε να προσθέσουμε σε 200 mL νερού θεωρώντας ότι με την προσθήκη του HCOOH δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος; Δίνεται $K_a = 10^{-4}$.
- * 50. Δύο υδατικά διαλύματα μονόξινων βάσεων B και Γ έχουν την ίδια συγκέντρωση.
 α. Αν το διάλυμα της B έχει μικρότερο pH από το διάλυμα της Γ, ποια από τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη;
 β. Αν έχουμε ίσους όγκους από τα διαλύματα των βάσεων, ποιο διάλυμα βάσης χρειάζεται περισσότερο οξύ για να εξουδετερωθεί;

$$K_a = 10^{-4}$$

$$297 L$$

$$\alpha_1/\alpha_2 = 1/2$$

$$500 mL$$

$$9,2 g$$

$$Γ, ίδια$$

51. Ο βαθμός ιοντισμού οξέος HA είναι ίσος με 2%, ενώ ο βαθμός ιοντισμού οξέος HB είναι ίσος με 4%. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο, το HA ή το HB;
- * 52. Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του οξικού οξέος είναι 1 %. Η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ σε υδατικό διάλυμα HCOOH 1 M είναι 10^{-2} M. Ποιο από τα δύο οξέα είναι πιο ισχυρό αν οι μετρήσεις έγιναν στην ίδια θερμοκρασία;
53. Έχουμε 5 L διαλύματος NaCl 0,1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
54. Ποιο είναι το pH διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,1 M; Δίνονται $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
55. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 1,36 g HCOONa . Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνονται $K_{\text{a HCOOH}} = 10^{-4}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
- * 56. Σε 10 L διαλύματος CH_3COONa 1 M με $\text{pH} = 10$ προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει;
57. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) με το pH των διαλυμάτων που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II). Το HA είναι ασθενές οξύ.

I	II
HCl	13
HA	3
NaA	1
NaOH	9

β. Να βρείτε την K_{a} του HA, αν $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

γ. Επίδραση κοινού ιόντος

58. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
- α. Κατά την προσθήκη NaF σε διάλυμα HF 0,1 M, χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση του ασθενούς οξέος HF παραμένει, ο βαθμός ιοντισμού του HF λόγω προσθήκης ιόντος και η K_{a} του HF
- β. Αν σε διάλυμα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl , προσθέσουμε άλας αυτού, π.χ. NaCl , τότε ο βαθμός ιοντισμού του HCl
59. Να βρείτε το βαθμό ιοντισμού του CH_3COOH στα ακόλουθα δύο διαλύματα και να συγκρίνετε τα αποτελέσματα.
- α. CH_3COOH 0,1 M
- β. CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M
- Δίνεται $K_{\text{a CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5}$.

Το HCOOH

$\text{pH} = 7$

$\text{pH} = 5$

$\text{pH} = 8,5$

$\text{pH} = 9,5$

β. $K_{\text{a}} = 10^{-5}$

α. 1%, β. 0,01%

60. Να αντιστοιχίσετε τους βαθμούς ιοντισμού των οξέων που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη με τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη.

I	II
HCl 0,1 M	10^{-2}
HA 0,1 M	1
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	1
HA 0,1 M και NaA 0,1 M	10^{-4}

61. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 και ποιο το pH του διαλύματος που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M;
Δίνονται $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
62. Σε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 6% w/v προσθέτουμε 0,82 g CH_3COONa και παίρνουμε 400 mL διαλύματος (Α). Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα Α; Δίνεται $K_{\text{a CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5}$.
- * 63. Σε 4 L διαλύματος NH_3 0,1 M όπου ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι 1% προσθέτουμε 6 L διαλύματος NH_4Cl 0,05 M και παίρνουμε 10 L διαλύματος (Δ). Ποια είναι η τιμή της K_{b} της NH_3 και ποια η $[\text{OH}^-]$ στο διάλυμα (Δ); Δίνεται $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
- * 64. α. Η ασπιρίνη είναι ένα ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ, έστω HA, το οποίο ονομάζεται ακετυλοσαλικυλικό οξύ και έχει $K_{\text{a}} = 3 \cdot 10^{-4}$. Να βρείτε τον βαθμό ιοντισμού της ασπιρίνης σε διάλυμα 0,3 M.
β. Σε οργανισμό του οποίου το γαστρικό υγρό έχει pH = 1, χορηγούμε ασπιρίνη με αποτέλεσμα η ασπιρίνη να έχει στο γαστρικό υγρό συγκέντρωση 0,3 M. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της ασπιρίνης στο γαστρικό υγρό και να συγκριθεί με τον αντίστοιχο του πρώτου διαλύματος.
65. Το HCl ως γνωστόν θεωρείται ότι ιοντίζεται πλήρως ($\alpha = 1$), το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και ιοντίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ιοντίζεται πλήρως ($\alpha_1 = 1$) και στο δεύτερο έχει $K_{\text{a}2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$.
Να συγκρίνετε το pH διαλύματος HCl 0,1 M και διαλύματος H_2SO_4 0,1 M.
66. Αναμειγνύουμε 200 mL διαλύματος HCl 0,1 M με 300 mL διαλύματος KOH 0,28% w/v. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;
67. Πόσα γραμμάρια HCl πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH με pH = 13 για να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα; (Θεωρούμε ότι το τελικό διάλυμα έχει όγκο 2 L).

$$\alpha = 10^{-4}, \text{ pH} = 9$$

$$\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha. 3,16 \cdot 10^{-2}, \beta. 3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2$$

$$6,57 \text{ g}$$

68. Πόσα mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH που έχει $\text{pH} = 12$ για να πάρουμε διάλυμα που να έχει $\text{pH} = 3$;
- * 69. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε ένα διάλυμα HCl που έχει $\text{pH} = 2$ με ένα διάλυμα KOH που έχει $\text{pH} = 13$, ώστε να πάρουμε διάλυμα με $\text{pH} = 11$;
70. Σε 100 mL διαλύματος HCl 0,1 M (Α) προσθέτουμε 200 mL διαλύματος NH_3 0,1 M (Β) και παίρνουμε 300 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH των διαλυμάτων Α, Β, Γ; Δίνονται $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
71. Από ένα διάλυμα CH_3COOH 0,5 M θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα (Α) 0,1 M σε CH_3COOH που να έχει όγκο 100 mL.
 α. Πόσα mL από το αρχικό διάλυμα θα χρησιμοποιήσουμε;
 β. Προσθέτουμε στα 100 mL του (Α) 50 mL διαλύματος CH_3COONa 0,2 M και παίρνουμε διάλυμα (Β). Ποιο το pH του (Β);
 γ. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του (Α) για να πάρουμε διάλυμα (Γ) με $\text{pH} = 5$;
 Δίνεται: $K_{\text{a}} = 10^{-5}$.
- ** 72. Δίνεται διάλυμα NH_3 0,1 M (Α).
 α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (Α);
 β. Σε 110 mL του διαλύματος (Α) πόσα mol HCl πρέπει να προσθέσουμε για να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα;
 Δίνονται: $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
73. Ποιο από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αραιό διάλυμα H_2SO_4 ; ($\alpha_1 = 1$, $K_{\text{a}_2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$)
 α. H_2SO_4 β. HSO_4^- γ. SO_4^{2-} δ. H_3O^+
- ** 74. Να βρείτε την $[\text{H}_3\text{O}^+]$ σε διάλυμα που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,05 M με $K_{\text{a HA}} = 4 \cdot 10^{-5}$ και HB 0,1 M με $K_{\text{a HB}} = 10^{-5}$.
- ** 75. Δίνεται διάλυμα Δ που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,1 M και HB 0,1 M. Το pH του Δ είναι ίσο με 1.
 α. Ποια είναι η $K_{\text{a HB}}$, αν $K_{\text{a HA}} = 0,2$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$;
 β. Ποιο από τα δύο οξέα HA και HB είναι ισχυρότερο;

δ. Ρυθμιστικά διαλύματα

76. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.
 α. Ένα διάλυμα που περιέχει ένα ασθενές οξύ HA 0,1 M και άλας που δίνει κοινό ιόν με το οξύ 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
 β. Το διάλυμα που περιέχει NaF και KF είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

222,22 mL

9:1

1, 11, 9

α. 20 mL, β. pH = 5, γ. 50 mL

α. 11, β. 0,001 mol

 $1,73 \cdot 10^{-3}$ α. $K_{\text{a}} = 0,05$, β. Το HA

γ. Το διάλυμα που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

δ. Το διάλυμα που περιέχει NH_4Cl 0,1 M και NaCl 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

77. Ποια από τα παρακάτω διαλύματα είναι ρυθμιστικά;

α. HCN 0,1 M - NaCN 0,2 M

β. NH_3 0,1 M - NH_4Cl 0,3 M

γ. NH_4Cl 0,1 M - HCl 0,2 M

δ. H_2S 0,1 M - NaHS 0,1 M

ε. CH_3COONa 0,2 M - NaOH 0,1 M

78. Δίνονται η $K_{a\text{HF}} = 10^{-4}$, $K_{b\text{NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) με το pH τους, που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M	1
HF 1 M και NaF 0,1 M	3
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	10
NH_3 1 M και NH_4Cl 0,1 M	9

79. Σε 0,2 L διαλύματος CH_3COOH 0,1 M προσθέτουμε 3,28 g CH_3COONa χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος που σχηματίστηκε; ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$)

pH = 5

80. Σε 2 L διαλύματος NH_3 0,5 M προσθέτουμε 8 L διαλύματος NH_4Cl 0,125 M και παίρνουμε 10 L ρυθμιστικού διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος; ($K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$)

pH = 9

*** 81.** Δίνεται ρυθμιστικό διάλυμα Α που περιέχει CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M, και έχει pH = 5.

α. Ποια είναι η τιμή της K_a του CH_3COOH ;

β. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 18 L H_2O και παίρνουμε διάλυμα Β. Ποιο είναι το pH του Β;

γ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και παίρνουμε διάλυμα Γ. Ποιο είναι το pH του Γ;

δ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 8 L διαλύματος HCl 0,001 M και παίρνουμε 10 L διαλύματος Δ. Ποιο είναι το pH του Δ;

$K_a = 10^{-5}$, pH = 5, pH = 5,013,
pH = 4,97

*** 82.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NH_4Cl 0,1 M που έχει pH = 5, για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH = 9;

0,1 mol

*** 83.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HClO_2 0,9 M με διάλυμα NaClO_2 0,3 M για να πάρουμε διάλυμα με pH = 7; Δίνονται $K_a = 10^{-6}$ και $K_w = 10^{-14}$.

1:30

- * **84.** Μια ιδιότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει ασθενές οξύ HA και το άλας του NaA είναι μια από τις παρακάτω:
- Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας OH^- .
 - Το pH του είναι μικρότερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
 - Το pH του είναι μεγαλύτερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
 - Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας H^+
- * **85.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M και διάλυμα NaOH 0,2 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 5$; Δίνεται: $K_{\text{a CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5}$.
- * **86.** Σε 400 mL ρυθμιστικού διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M που έχει $\text{pH} = 9$, προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο είναι το pH του νέου διαλύματος; Πώς εξηγείτε αυτή τη μεταβολή του pH; Δίνεται $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

ε. Δείκτες - Ογκομέτρηση

- * **87.** Το ασθενές οξύ HA χρησιμοποιείται ως δείκτης και έχει $K_{\text{a}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$. Όταν σε υδατικό διάλυμα το πηλίκιο $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ είναι μεγαλύτερο του 10, το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, ενώ όταν $[\text{HA}] / [\text{A}^-]$ είναι μικρότερο του 0,1, το χρώμα του διαλύματος γίνεται μπλε.
- Σε ποια τιμή του pH το χρώμα του διαλύματος γίνεται κόκκινο;
 - Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 0,1 M προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα; Δίνεται $K_{\text{b}} = 10^{-5}$.
- 88.** Η φαινολοφθαλεΐνη είναι δείκτης, που όταν προστεθεί σε διάλυμα με pH μεγαλύτερο του 10 παίρνει κόκκινο χρώμα, ενώ παραμένει άχρωμο, αν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο του 8. Ένα από τα παρακάτω διαλύματα:
- διάλυμα HCl 0,01 M,
 - διάλυμα NaOH 0,01 M,
 - διάλυμα CH_3COOH 0,01 M,
 - διάλυμα CH_3COONa 0,01 M
- πήρε χρώμα κόκκινο, όταν προστέθηκε σ' αυτό μια σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης. Ποιο ήταν το διάλυμα αυτό;
- * **89.** Για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M απαιτούνται 25 mL διαλύματος NaOH . Το τελικό σημείο αυτής της εξουδετέρωσης πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, που είχαμε προσθέσει στην αρχή στο διάλυμα του οξέος.
- Ποια είναι η Molarity του διαλύματος του NaOH ;
 - Ποια είναι η τιμή του pH του διαλύματος στο τελικό σημείο;
 - Ποιον από τους δύο δείκτες θα χρησιμοποιούσατε για την ογκομέτρηση

4:1

pH = 11

α. pH < 4,6, β. μπλε

α. 0,2 M, β. pH = 8,91,
γ. φαινολοφθαλεΐνη

αυτή: ηλιανθίνη με περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη pH: 3 - 4,4
ή φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής pH: 8,3 - 10,1;
Δίνεται: $K_{a \text{ CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5}$.

- * 90. Ποιον από τους παρακάτω δείκτες θα διαλέγατε για την ταυτοποίηση του σημείου εξουδετέρωσης CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) με NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$); Στην παρένθεση δίνονται οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα.
- α. ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)
 - β. ερυθρό του αιθυλίου (pH: 4,5 - 6,5)
 - γ. κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)
 - δ. ερυθρό της κρεζόλης (pH: 7,2 - 8,8)

στ. Γινόμενο διαλυτότητας

91. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
- α. Η διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη είναι η συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος.
 - β. Η $K_{s \text{ AgCl}} > K_{s \text{ Ag}_2\text{CO}_3}$, άρα η διαλυτότητα του AgCl θα είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα του Ag_2CO_3 .
 - γ. Η συγκέντρωση ακόρεστου διαλύματος μιας ουσίας είναι μικρότερη από τη διαλυτότητα της ουσίας.
 - δ. Δύο ουσίες που έχουν ίσες τιμές K_s , θα έχουν και ίσες διαλυτότητες.
92. Να αντιστοιχίσετε στις τιμές διαλυτότητας ορισμένων ουσιών που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) τις τιμές των K_s των ουσιών που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
$\text{AgCl}: 10^{-5} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-12}$
$\text{Mg(OH)}_2: 10^{-4} \text{ M}$	10^{-10}
$\text{Fe(OH)}_2: 10^{-5} \text{ M}$	$2,7 \cdot 10^{-31}$
$\text{Al(OH)}_3: 10^{-8} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-15}$

93. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος BaSO_4 περιέχονται 0,00256 g διαλυμένου BaSO_4 . Να υπολογίσετε το γινόμενο διαλυτότητας του BaSO_4 . Δίνεται $M_{r \text{ BaSO}_4} = 233$.
94. Πόσα γραμμάρια CaF_2 μπορούμε να διαλύσουμε σε 100 L H_2O ; Για το CaF_2 : Δίνονται $K_{s \text{ CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-12}$ και $M_{r \text{ CaF}_2} = 78$.
- * 95. Η διαλυτότητα άλατος του τύπου B^+A^- σε διάλυμα Na^+A^- 0,1 M είναι 10^{-8} M . Να βρεθεί η K_s του BA.

$$K_s = 1,21 \cdot 10^{-10}$$

$$0,78 \text{ g}$$

$$K_s = 10^{-9}$$

96. Ποιο άλας από τα δύο έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό: ο AgCl με $K_{\text{s AgCl}} = 10^{-10}$ ή ο Ag_2CrO_4 με $K_{\text{s Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12}$;
97. Το pH κορεσμένου διαλύματος Mn(OH)_2 είναι 10. Να υπολογιστεί η τιμή K_{s} του Mn(OH)_2 . Δίνεται $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
98. Σε πόσο νερό πρέπει να προσθέσουμε 0,39 g CaF_2 , ώστε να διαλυθεί ολόκληρη η ποσότητα του άλατος και να προκύψει κορεσμένο διάλυμα; Δίνονται: $K_{\text{s CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-12}$ και $M_{\text{r CaF}_2} = 78$.
99. Στους 60 °C η διαλυτότητα στο νερό ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη A_2B είναι τριπλάσια από τη διαλυτότητα αυτού στους 15 °C. Ποια είναι η σχέση που συνδέει το γινόμενο διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη στους 60 °C με το γινόμενο διαλυτότητάς του στους 15 °C;
- * 100. Πόσα λίτρα διαλύματος MgCl_2 0,1 M χρειάζονται για να διαλύσουν ποσότητα AgCl ίδια με αυτή που διαλύεται σε 1 L καθαρού νερού; Δίνεται $K_{\text{s AgCl}} = 10^{-10}$.
- * 101. Σε διάλυμα MgCl_2 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH . Αν $K_{\text{s MgCl}_2} = 9 \cdot 10^{-12}$ να υπολογίσετε:
α. τη μέγιστη επιτρεπτή $[\text{OH}^-]$, ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα Mg(OH)_2 .
β. την ελάχιστη απαιτούμενη $[\text{OH}^-]$, ώστε να σχηματιστεί ίζημα Mg(OH)_2 .
- * 102. Σε 1 L διαλύματος NaF 1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος MgCl_2 c M. Ποια είναι η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του c, ώστε να μη σχηματιστεί ίζημα Mg(OH)_2 ; Δίνονται: $K_{\text{a HF}} = 10^{-4}$, $K_{\text{w}} = 10^{-14}$ και $K_{\text{s Mg(OH)}_2} = 9 \cdot 10^{-12}$.
- * 103. Αναμειγνύονται 200 mL διαλύματος $\text{Ca(NO}_3)_2$ 10^{-3} M με 300 mL διαλύματος NaF x M. Ποια μπορεί να είναι η μεγίστη επιτρεπτή τιμή του x, ώστε κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2 ; Δίνεται $K_{\text{s CaF}_2} = 10^{-12}$.
- * 104. Σε 400 mL διαλύματος BaCl_2 10^{-5} M μπορούμε να προσθέσουμε έως 100 mL διαλύματος K_2SO_4 10^{-4} M χωρίς να σχηματίζεται ίζημα BaSO_4 . Ποια είναι η τιμή του K_{s} του BaSO_4 ;
- * 105. 200 mL διαλύματος $\text{Ba(NO}_3)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ M αναμειγνύονται με 200 mL διαλύματος K_2SO_4 $2 \cdot 10^{-6}$ M. Πόσα mol ιζήματος BaSO_4 θα σχηματιστούν κατά την ανάμιξη; Δίνεται: $K_{\text{s BaSO}_4} = 10^{-9}$.
- ** 106. Αναμειγνύονται 20 mL διαλύματος άλατος MCl 0,1 M (το ιόν M^+ δεν αντιδρά με το νερό) με 10 mL διαλύματος NaOH 0,1 M, οπότε καταβυθίζεται MOH , ενώ το διάλυμα έχει pH = 8. Να βρείτε την τιμή K_{s} του MOH .



$5 \cdot 10^{-13}$

50 L

$K_{\text{s}}' = 27K_{\text{sp}}$

20000 L

$3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

$0,36 \text{ M}$

$2,63 \cdot 10^{-4}$

$1,6 \cdot 10^{-10}$

$3,6 \cdot 10^{-7}$

$3,3 \cdot 10^{-8}$

- ** 107.** α. Σε 3 L διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 0,06 M, οπότε καταβυθίζονται το 50% των Pb^{2+} ως PbCl_2 . Ποια είναι η τιμή της K_s του PbCl_2 ;
 β. Σε 3 L διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 10^{-3} M. Θα σχηματιστεί ίζημα PbCl_2 ;

α. 10^{-6} , β. όχι

ζ. Γενικά προβλήματα

- * 108.** Σε ένα υδατικό διάλυμα βρέθηκε ότι $[\text{OH}^-] = 10^6 [\text{H}_3\text{O}^+]$. Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.
 α. Το διάλυμα είναι όξινο.
 β. Το διάλυμα μπορεί να είναι NaOH 10^{-4} M.
 γ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει μόνο NH_4Cl .
 δ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει ισομοριακές ποσότητες ασθενούς οξέος HA και άλατος NaA .
- * 109.** Δίνονται πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M. Στην πρώτη στήλη (I) αναγράφονται οι διαλυμένες ουσίες και στη δεύτερη στήλη (II) το pH των διαλυμάτων. Δίνονται $K_{\text{bNH}_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.
 α. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ουσία της πρώτης στήλης το pH του διαλύματός της που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.
 β. Να υπολογίσετε την τιμή της K_a του ασθενούς οξέος HA .

I	II
HCl	5
NaA	1
NaCl	11
NH_3	7
NH_4Cl	10

- γ. Σε 1 L διαλύματος NaA 0,1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος MgCl_2 10^{-2} M και παίρνουμε 2 L διαλύματος (B). Να ελέγξετε αν σχηματίζεται ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Δίνεται $K_{\text{sMg}(\text{OH})_2} = 10^{-11}$.

β. $K_a = 10^{-7}$, γ. ναι

- * 110.** Έχουμε υδατικό διάλυμα οξέος HA 1 M με $\alpha = 1\%$.
 α. Ποια είναι η σταθερά ιοντισμού K_a του HA ;
 β. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
 γ. Σε 4 L του διαλύματος προσθέτουμε 0,4 mol NaA . Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HA ;
 δ. Σε 2 L του αρχικού διαλύματος HA 1 M προσθέτουμε 2 L υδατικού διαλύματος NaOH 0,5 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει;
- * 111.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 M.

α. $K_a = 10^{-6}$, β. $\text{pH} = 3$,
 γ. $\text{pH} = 5$, $\alpha = 10^{-5}$
 δ. $\text{pH} = 6$

α. διάλυμα HCOOH

β. διάλυμα HCl

γ. διάλυμα NaOH

δ. διάλυμα HCOONa

ε. διάλυμα NaCl

Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	14	2	0	7	9

Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε τα διαλύματα που περιέχονται στα δοχεία 1 και 2 για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει $\text{pH} = 4$;

1-Γ, 2-Α, 3-Β, 4-Ε, 5-Δ
1:2

- * 112. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_3 0,1 M. Δίνονται $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$. Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις μπορεί να είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

- Προσθέτουμε ποσότητα HCl και προκύπτει διάλυμα με $\text{pH} = 12$.
- Αραιώνουμε το διάλυμα με νερό και προκύπτει διάλυμα με $\text{pH} = 10$.
- Προσθέτουμε ποσότητα NH_4Cl και προκύπτει διάλυμα στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι μικρότερος από αυτόν που είχε η NH_3 στο αρχικό διάλυμα.
- Διάλυμα ασθενούς βάσης BOH 1 M έχει $\alpha = 1\%$. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι η BOH και η NH_3 έχουν την ίδια ισχύ ως βάσεις.

- * 113. Έχουμε υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης BOH 0,01 M στους 25°C . Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

- Το pH του διαλύματος είναι 12.
- Αραιώνουμε το διάλυμα και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με 13.
- Προσθέτουμε ποσότητα άλατος BCl και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι μικρότερο από το pH του αρχικού διαλύματος.
- Εξουδετερώνουμε πλήρως το διάλυμα με HCl , οπότε προκύπτει τελικά διάλυμα με $\text{pH} = 7$.

- ** 114. Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L ρυθμιστικού διαλύματος HA 1 M και NaA 1 M, ώστε να πάρουμε 2 L νέου ρυθμιστικού διαλύματος, του οποίου το pH έχει μεταβληθεί κατά μισή μονάδα σε σχέση με το αρχικό διάλυμα; Δίνεται $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.
(Υπόδειξη: να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις)

1,04

- * 115. Ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M και δίνεται $K_{\text{a CH}_3\text{COOH}} = 10^{-5}$.
Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες.

- α. Το διάλυμα έχει $\text{pH} = 5$.
 β. Προσθέτουμε μικρή ποσότητα NaOH και το pH του νέου διαλύματος γίνεται περίπου 5.
 γ. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και το pH του νέου διαλύματος είναι ίσο με 5,5.
 δ. Αραιώνουμε 4 L του αρχικού διαλύματος με νερό και παίρνουμε 40 L διαλύματος του οποίου το pH του είναι ίσο με 6.

* 116. Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 0,1 M.

A: Διάλυμα KNO_3

B: Διάλυμα KOH

Γ: Διάλυμα HNO_3

Δ: Διάλυμα NH_3

E: Διάλυμα NH_4Cl

α. Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	7	13	11	5

β. 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 4 αναμιγνύονται με 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 5. Ποια είναι η τιμή του pH στο τελικό διάλυμα;

α. 1-Γ, 2-A, 3-B, 4-Δ, 5-E
 β. $\text{pH} = 9$

* 117. Διαλύουμε 4,2 g NaF σε νερό και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (A). Δίνονται: $K_{\text{aHF}} = 10^{-4}$, $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (A);

β. Σε 20 mL του (A) προσθέτουμε 10 mL διαλύματος HCl 1 M (B) και παίρνουμε 30 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH του B και ποιο είναι το pH του Γ;

γ. Σε 50 mL του (A) προσθέτουμε 50 mL διαλύματος χλωριούχου άλατος δισθενούς μετάλλου MCl_2 0,1 M και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (E) κορεσμένου σε $\text{M}(\text{OH})_2$ χωρίς να σχηματίζεται ίζημα $\text{M}(\text{OH})_2$. Ποια είναι η τιμή K_{s} του $\text{M}(\text{OH})_2$;

α. $\text{pH} = 9$, $\text{pH} = 0$, $\text{pH} = 4$
 γ. $0,25 \cdot 10^{-11}$

* 118. Το pH ενός διαλύματος άλατος RCOONa 0,1 M είναι πιο μεγάλο από το pH ενός άλλου διαλύματος άλατος $\text{R}'\text{COONa}$ 0,1 M. Ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;

α. Και τα δύο διαλύματα έχουν $\text{pH} < 7$.

β. Το pH των δύο διαλυμάτων δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

γ. Η K_{b} του RCOO^- είναι μικρότερη της K_{b}' του $\text{R}'\text{COO}^-$.

δ. Το οξύ $\text{R}'\text{COOH}$ είναι πιο ισχυρό από το RCOOH .

* 119. Διαθέτουμε τα ακόλουθα πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M: (A) NaCl , (B) NaOH , (Γ) HCOOH , (Δ) HCOONa , (E) HCl .

α. Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα ΣΤ όγκου 100 mL με $\text{pH} = 4$, χρησιμοποιώντας τα διαλύματα Γ και Δ. Πόσα mL από το Γ και πόσα από το Δ χρειάζονται;

β. Ποιες είναι οι ιδιότητες του διαλύματος ΣΤ;

γ. Χωρίς υπολογισμούς να υποδείξετε δύο άλλους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαμε να παρασκευάσουμε ένα τέτοιο διάλυμα χρησιμοποιώντας τα διαλύματα που διαθέτουμε.

Δίνεται $K_{\text{a HCOOH}} = 10^{-4}$.

α. 50 mL (Γ), 50 mL (Δ)

β. ρυθμιστικό

****120.** Σε 500 mL ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει NH_3 0,08 M και NH_4Cl 0,1 M προσθέτουμε 0,05 mol MgCl_2 και διατηρείται ο όγκος 500 mL. Θα σχηματιστεί ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

Πόσα mol NH_3 πρέπει να προσθέσουμε στα 500 mL του προηγούμενου διαλύματος, ώστε να αρχίσει ο σχηματισμός ιζήματος $\text{Mg}(\text{OH})_2$; Δίνονται: $K_{\text{s Mg}(\text{OH})_2} = 10^{-11}$, $K_{\text{b NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

α. όχι, β. 0,01 mol

****121.** Ένας φοιτητής «ογκομετρεί» λίγα mL ενός αγνώστου μονοπρωτικού οξέος HA με διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης. Όταν προσθέτει 5 mL διαλύματος NaOH προκύπτει διάλυμα με $\text{pH} = 5$. Μετά την προσθήκη άλλων 7 mL διαλύματος NaOH καταλήγει στο «ισοδύναμο σημείο» (δηλαδή στο σχηματισμό ουδετέρου άλατος, όπου δεν περισσεύει οξύ ή βάση). Ποια είναι η τιμή της K_{a} του HA; (Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις).

$K_{\text{a}} = 5/7 \cdot 10^{-5}$

****122.** Διαθέτουμε τρία διαλύματα Δ_1 , Δ_2 και Δ_3 τριών μονοβασικών οξέων HA, HB και HΓ.

α. Μετράμε το pH των τριών διαλυμάτων, καθώς και τον όγκο ενός διαλύματος NaOH, ο οποίος απαιτείται για την εξουδετέρωση 10 mL από το καθένα διάλυμα. Οι μετρήσεις αυτές δίνονται στις δύο πρώτες σειρές του παρακάτω πίνακα. Με βάση αυτές ακριβώς τις μετρήσεις, να βρείτε ποιο από τα τρία οξέα είναι το ισχυρότερο, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

	Δ_1	Δ_2	Δ_3
pH αρχικού διαλύματος	4	3	3
V_{NaOH} που χρειάστηκε	1 mL	16 mL	1 mL
pH αραιωμένου διαλύματος	5	4	5

β. Αραιώνουμε τα αρχικά διαλύματα των οξέων με προσθήκη νερού, ώστε ο όγκος του να εκατονταπλασιαστεί. Το pH των αραιωμένων διαλυμάτων φαίνεται στην τρίτη σειρά του πίνακα. Να δείξετε ότι ένα από τα παραπάνω οξέα είναι ισχυρό.

γ. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του ισχυρού οξέος, του διαλύματος NaOH και των διαλυμάτων των άλλων δυο οξέων (πριν την αραιώση).

δ. Να υπολογίσετε την K_{a} ενός από τα δύο ασθενή οξέα.

α. HΓ, β. $\alpha_{\text{HΓ}} = 1$, γ. 10^{-3} M , 10^{-2} M , $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 10^{-3} M
δ. $K_{\text{HA}} = 10^{-4}/9$.

- ** 123.** 0,3 g μαγνησίου διαλύονται σε 500 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος 0,05 M που έχει $\text{pH} = 3$. (Θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος παραμένει αμετάβλητος).
- Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP.
 - Παίρνουμε 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (μετά την προσθήκη του μαγνησίου) και το αραιώνουμε με H_2O μέχρις όγκου 250 mL. Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος.
 - Να υπολογίσετε τον αριθμό mol MgCl_2 που μπορούμε να προσθέσουμε στα 250 mL του αραιωμένου διαλύματος του ερωτήματος (β), ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου. Δίνεται $K_{\text{s Mg(OH)}_2} = 10^{-11}$.
- ** 124.** Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος σε AgCl και Ag_2CrO_4 έχουμε τις συγκεντρώσεις ισορροπίας: $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
- Να υπολογίσετε τις τιμές των K_{s} του AgCl και του Ag_2CrO_4 .
 - Προσθέτουμε σιγά-σιγά μικρή ποσότητα Ag^+ , χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος, οπότε καταβυθίζονται $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ AgCl . Πόσα mol Ag_2CrO_4 καταβυθίζονται;
- ** 125.** Διάλυμα περιέχει $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M}$ και $[\text{Br}^-] = 10^{-3} \text{ M}$. Προσθέτουμε στο διάλυμα σιγά-σιγά AgNO_3 , το οποίο θεωρούμε ότι δεν αλλάζει τον όγκο του διαλύματος.
- Ποιο ίζημα θα αρχίσει να σχηματίζεται πρώτο, αν $K_{\text{s AgCl}} = 10^{-10}$ και $K_{\text{s AgBr}} = 10^{-13}$;
 - Ποια θα είναι η $[\text{Br}^-]$ όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl ;
 - Πόσα mol Br^- ανά λίτρο διαλύματος έχουν καταβυθιστεί όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl ;

α. 0,28 L, β. $\text{pH} = 8,5$,
γ. $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

α. 10^{-10} και $8 \cdot 10^{-12}$
β. $7,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

α. ο AgBr
β. 10^{-5} M
γ. $99 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

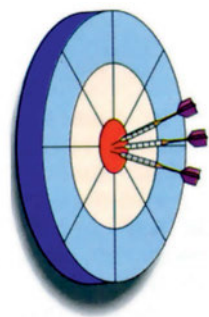
Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

- | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 18. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ | 44. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Σ | 90. γ |
| 21. γ | 48. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ | 91. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ |
| 22. β | 51. δεν μπορούμε να ξέρουμε | 108. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ |
| 23. δ | 73. δ | 112. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ |
| 27. γ | 76. α Σ, β. Λ, γ. Σ | 113. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ |
| 30. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ | 84. γ | 115. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ |
| 33. α | 88. β | 118. δ |
| 38. γ | | |
| 39. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ | | |



(6)

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις το ατομικό πρότυπο του Bohr, εξηγώντας τις δύο φερώνυμες συνθήκες και την εξίσωση Planck.
- Να περιγράφεις το κβαντομηχανικό πρότυπο του ατόμου, με βάση την κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie, την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg και την κυματική εξίσωση του Schrödinger.
- Να εξηγείς τι είναι τροχιακό και να το διακρίνεις από την τροχιά. Να ορίζεις τι είναι στιβάδα και τι υποστιβάδα, με βάση την έννοια του τροχιακού.
- Να αναφέρεις τι εκφράζει ο κάθε κβαντικός αριθμός και τι τιμές παίρνει.
- Να περιγράφεις τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (απαγορευτική αρχή του Pauli, αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κανόνας του Hund). Να γράφεις την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση, αν γνωρίζεις τον ατομικό του αριθμό.
- Να συνδέεις την ηλεκτρονιακή δόμηση με την κατάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Να ταξινομείς τα στοιχεία, ανάλογα με την ηλεκτρονιακή τους δόμηση, στους τομείς s , p , d , f .
- Να διακρίνεις την περιοδική τάση των στοιχείων από το Na έως το Ar (3^η περίοδος) με εφαρμογή στα οξείδια και χλωρίδιά τους.
- Να αναφέρεις και να αιτιολογείς τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως.
- Να ορίζεις τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου: ατομική ακτίνα, ενέργεια ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένεια και να συνδέσεις τις τιμές αυτών με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.
- Να γράφεις τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis καθαρών ουσιών (στοιχείων ή ενώσεων).
- Να αναπτύσσεις τη θεωρία VSEPR και να περιγράφεις με βάση αυτή τη γεωμετρία ορισμένων μορίων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

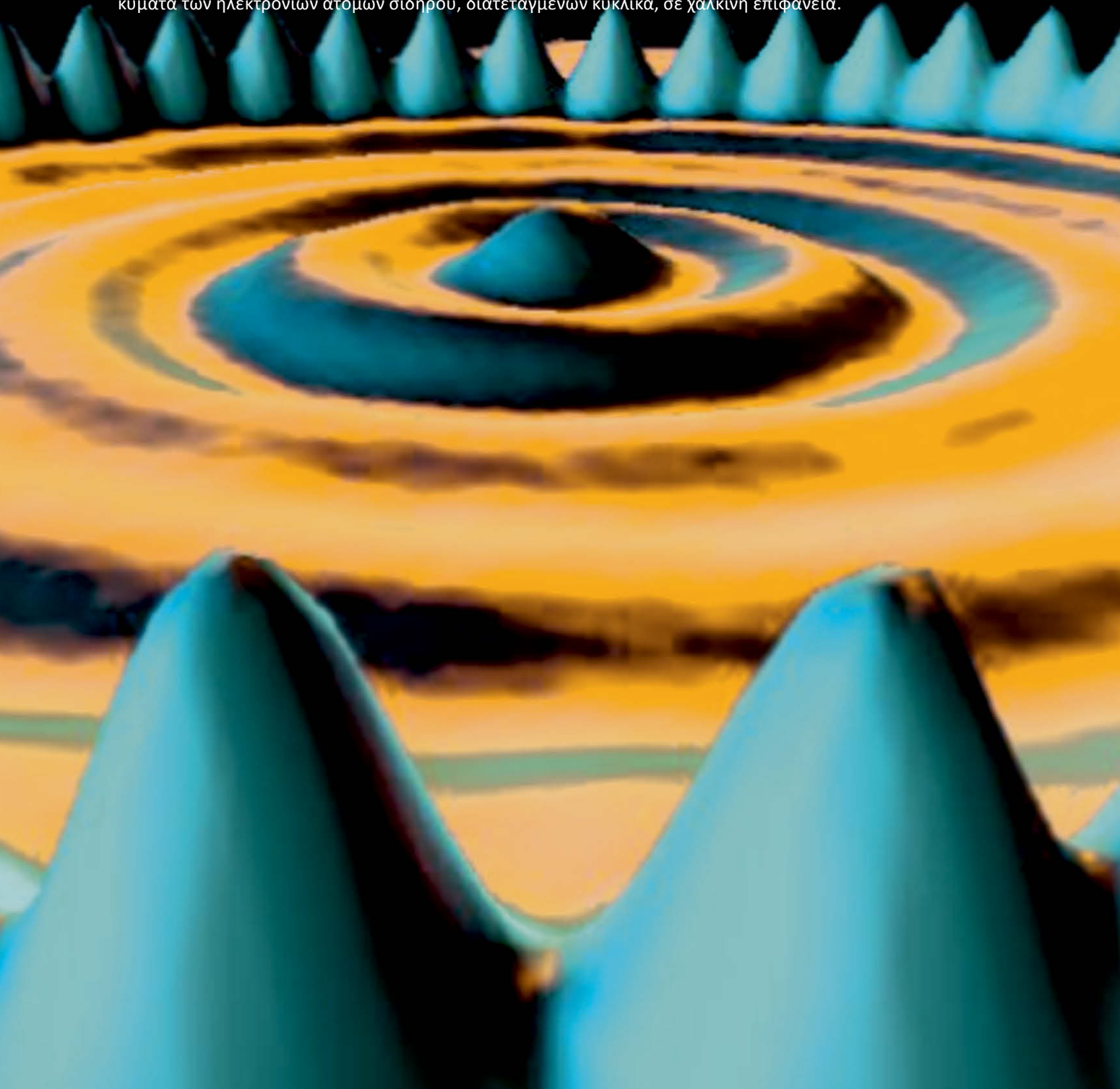
- 6.1 Τροχιακό-κβαντικοί αριθμοί
- 6.2 Αρχές δόμησης
- 6.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς s , p , d , f)-στοιχεία μετάπτωσης
- 6.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων
- 6.5 Ηλεκτρονιακοί τύποι - σχήματα μορίων (θεωρία VSEPR)
- Ερωτήσεις - προβλήματα

«Η κβαντομηχανική μας έχει δείξει τι συμβαίνει, και στο βαθύτερο δυνατό επίπεδο... έχει χρησιμοποιήσει τις ιδέες του πειραματικού χημικού - η φανταστική αντίληψη που ήλθε σ' αυτούς που έζησαν στα εργαστήριά τους και άφηναν τις σκέψεις τους να επιμένουν δημιουργικά στα δεδομένα που έθρискαν - και έχει δείξει πως συμφωνούν όλες μαζί, πως, εάν επιθυμείται, έχουν όλες μαζί μία μόνο εξήγηση, και πως αυτή η κρυφή σχέση μεταξύ τους μπορεί να αποκαλυφθεί»

C.A. Coulson

Ριζωμένοι στο μακρόκοσμο μας αδυνατούμε εύκολα να κατανοήσουμε ένα άλλο κράτος, το κράτος της κβαντομηχανικής, όπου οι γνωστές συμπεριφορές των αντικειμένων καταργούνται. Εκεί όπου τα μικροσκοπικά σωματίδια, όπως είναι τα ηλεκτρόνια, μπορούμε κάποιες φορές να τα θεωρούμε κύματα. Εκεί όπου δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε με απόλυτη ακρίβεια και την ταχύτητα και τη θέση τους, αφού σαν πεταλούδες, όσο τα στριμώνουμε στη γωνία για να βρούμε τη θέση τους, τόσο η ταχύτητά τους γίνεται πιο απροσδιόριστη, με αποτέλεσμα να υπάρχει αβεβαιότητα.

Αυτό τον ασύλληπτα μικροσκοπικό κόσμο έχουν οι επιστήμονες τα τελευταία χρόνια «φωτογραφήσει» με μια καινούργια τεχνική της Μικροσκοπικής Σάρωσης Σήραγγας. Στην παρακάτω φωτογραφία απεικονίζονται τα κύματα των ηλεκτρονίων απόμων σιδήρου, διατεταγμένων κυκλικά, σε χάλκινη επιφάνεια.



(6) ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται προσπάθεια να δοθούν οι «σύγχρονες» απόψεις γύρω από τη δομή του ατόμου. Είναι πραγματικά μια δύσκολη προσπάθεια, μια και από την «εύληπτη» τροχιά του Bohr περνάμε σε στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά. Περνάμε από τη «βεβαιότητα» στην αβεβαιότητα και στην πιθανότητα, με το τροχιακό σαν το χώρο που είναι δυνατόν να βρίσκεται το κάθε ηλεκτρόνιο. Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί και οι αρχές δόμησης (απαγορευτική αρχή Pauli, αρχή ελάχιστης ενέργειας και κανόνας του Hund) θα μας βοηθήσουν να κατανεύουμε τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου γύρω από τον πυρήνα του. Με την κατανομή των ηλεκτρονίων αυτή θα αποκαλυφθεί όλη η «λογική» του περιοδικού πίνακα. Θα ερμηνευθούν με τον τρόπο αυτό και η θέση και οι ιδιότητες (όπως π.χ. η ηλεκτρονιοσυγγένεια) των στοιχείων.

Έπειτα θα ασχοληθούμε με το μόριο. Με βάση τη δομή των στοιχείων θα δοθεί μια άποψη για τον «τύπο» της ένωσης, που δίνουν τα άτομα όταν ενώνονται. Και οι ηλεκτρονιακοί κατά Lewis τύποι είναι μια πολύ καλή προσέγγιση στο θέμα αυτό. Με τους τύπους αυτούς αρκετές ιδιότητες των ενώσεων μπορούν πλέον να ερμηνευθούν. Όμως το παζλ δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί. Για να συμπληρωθεί έρχεται η μοριακή γεωμετρία, η οποία μας δίνει κανόνες για να προβλέψουμε πλέον το σχήμα του μορίου σαν ένα γεωμετρικό «αντικείμενο». Η θεωρία VSEPR είναι εδώ ένα πολύτιμο «εργαλείο».

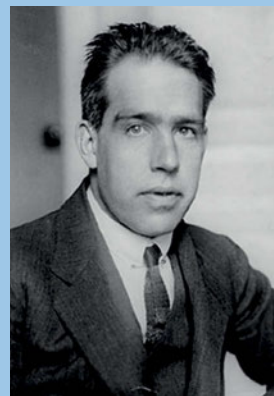
(6.1) Τροχιακό - Κβαντικοί αριθμοί

Τροχιακό

Το απλό ατομικό μοντέλο που περιγράψαμε στην Α' Λυκείου στηρίχτηκε κυρίως στις απόψεις του Bohr. Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913) αποτελεί συνέχεια του ατομικού πλανητικού προτύπου του Rutherford, στο οποίο ο Bohr ενσωμάτωσε τις πρωτοποριακές για εκείνη την εποχή ιδέες της κβαντικής θεωρίας. Το ατομικό πρότυπο του Bohr μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τις περιφημες δύο συνθήκες του:

1^η συνθήκη (μηχανική συνθήκη)

- Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.



Niels Bohr (1885-1962).

Δανός φυσικός. Ήταν μαθητής του Rutherford (πανεπιστήμιο Manchester) και του Thomson (πανεπιστήμιο Cambridge). Αργότερα έγινε διευθυντής στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής στην Κοπεγχάγη. Κοντά του μαθήτευσαν μεγάλες προσωπικότητες από τους οποίους επτά τιμήθηκαν αργότερα με βραβεία Nobel, όπως ο Heisenberg και ο Pauli.

Ο Bohr εφάρμοσε τις βασικές αρχές της κλασικής φυσικής σε συνδυασμό με τις αρχές της κβαντικής θεωρίας (της φυσικής του μικρόκοσμου), με αποτέλεσμα το ατομικό του πρότυπο να αποτελεί υβρίδιο δύο διαφορετικών τρόπων σκέψης. Παρά το γεγονός ότι τελικά η παραδοχή του για κυκλικές τροχιές αποδείχθηκε λανθασμένη, οι σκέψεις του Bohr εξακολουθούν να έχουν μεγάλη αξία, καθώς αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων περί ατόμου (κβαντομηχανικό πρότυπο ατόμου). Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel 1922, ενώ προς χάριν του ονομάστηκε το υπ' αριθμό 107 στοιχείο του περιοδικού πίνακα Ns (nielsbohrium).

Στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπολογίστηκε ότι είναι:

$$E_n = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} \text{ J}$$

όπου $n = 1, 2, 3, \dots$ ο **κύριος κβαντικός αριθμός**, ο οποίος καθορίζει την ενεργειακή στάθμη του ηλεκτρονίου.

Το αρνητικό πρόσημο στην παραπάνω έκφραση έχει τη φυσική έννοια ότι όσο μεγαλώνει η τιμή του n , τόσο μεγαλώνει η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, όσο το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τον πυρήνα, τόσο μεγαλώνει η ενέργειά του. Αναμένεται μάλιστα να πάρει τη μεγίστη τιμή ($E = 0$), όταν το ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί αρκετά και η έλξη του πυρήνα μηδενιστεί. Σ' αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρόνιο παύει πλέον να ανήκει στο άτομο και έχει επέλθει **ιοντισμός**.

Ένα άτομο λέμε ότι είναι σε **θεμελιώδη κατάσταση**, όταν τα ηλεκτρόνια του είναι κατά το δυνατό πλησιέστερα στον πυρήνα. Αντίθετα, λέμε πως το άτομο είναι σε **διέγερση**, όταν π.χ. με θέρμανση τα ηλεκτρόνια μεταπηδήσουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.

2^η συνθήκη (οπτική συνθήκη)

- Το ηλεκτρόνιο απορροφά ενέργεια ή εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή στάθμη.

Ειδικότερα, όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε εκπέμπει ακτινοβολία, ενώ όταν μεταπίπτει από χαμηλότερη σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε απορροφά ενέργεια. Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Γερμανού φυσικού Planck (1900), οι οποίες εγκαινιάζουν μια νέα θεώρηση στην ερμηνεία του μικρόκοσμου (**κβαντική θεωρία**), έχουμε:

- Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (**κβάντα**). Τα κβάντα φωτός ή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται **φωτόνια**.

Με βάση τις σκέψεις του Planck κάθε κβάντο μεταφέρει ενέργεια, E , ανάλογη προς τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν . Δηλαδή:

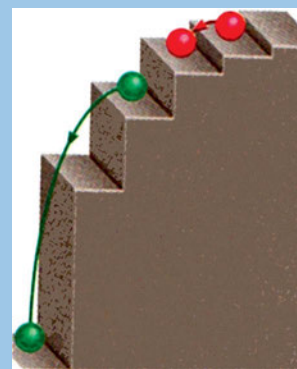
$$E = h \nu$$

όπου h : η σταθερά Planck, που είναι ίση με $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

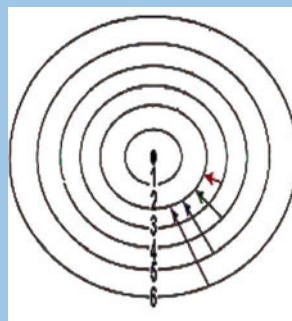
Υιοθετώντας τις ιδέες του Planck, ο Bohr οδηγήθηκε στην παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h \nu$$

η οποία συσχετίζει τη διαφορά ενέργειας, ΔE , κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή στάθμη (E_i), σε μια άλλη μικρότερης (E_f), με τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν . Το πρότυπο του Bohr είχε μεγάλη επιτυχία στην ερμηνεία του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου. Κάθε φασματική γραμμή μπορούσε



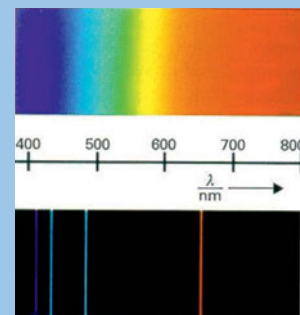
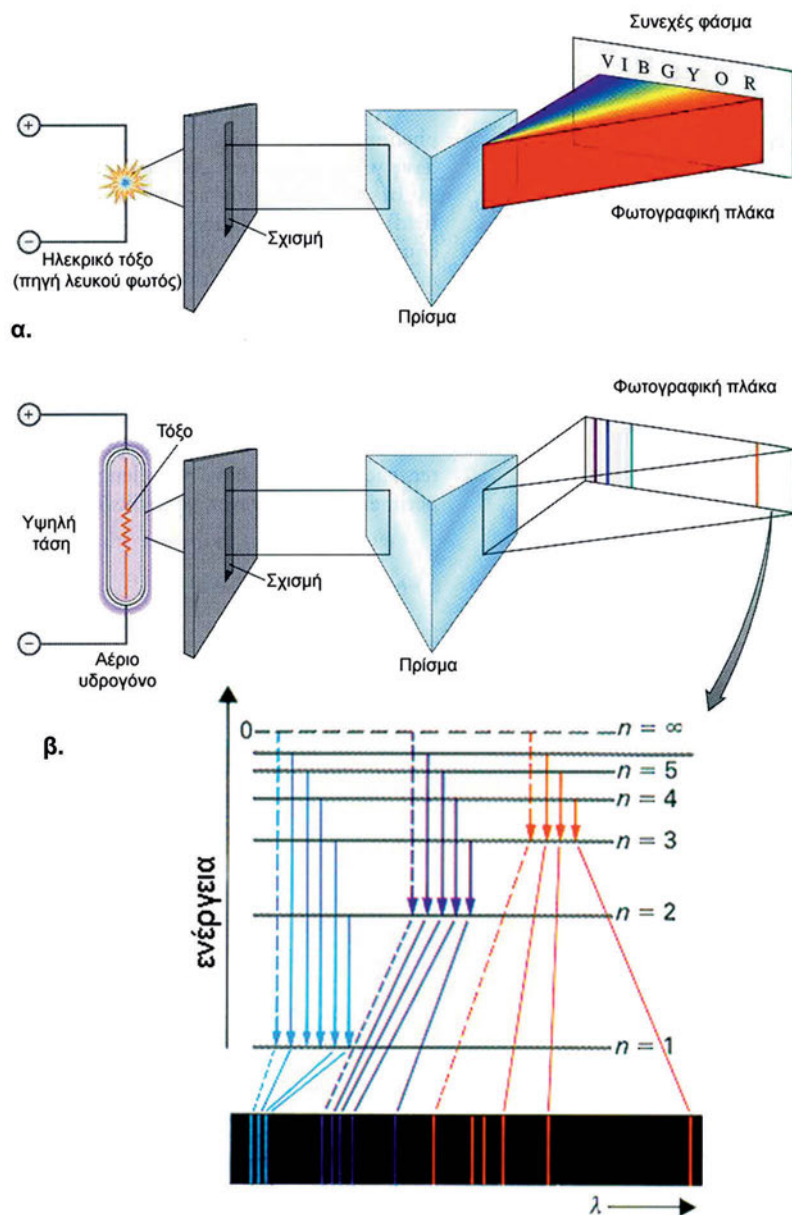
Μηχανικό ανάλογο των αντιλήψεων του Bohr. Το e^- κινείται σε ορισμένες τροχιές με καθορισμένες ενεργειακές στάθμες. Όταν το e^- μετακινείται από τη μια ενεργειακή στάθμη στην άλλη, τότε αποβάλλει ή προσλαμβάνει ενέργεια.



Η παραμονή του ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση διαρκεί ελάχιστα (10^{-10} - 10^{-8} s). Το άτομο μεταπίπτει σε μια λιγότερο διεγερμένη κατάσταση ή στη θεμελιώδη του κατάσταση. Κάθε μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή ενός φωτονίου.

- Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου των φωτονίων της.

να συσχετιστεί με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων προς την ίδια ενεργειακή στάθμη (βλέπε σχήμα 6.1).



Συνεχές φάσμα (πάνω).
Γραμμικό φάσμα (κάτω).

ΣΧΗΜΑ 6.1

α. Πηγή λευκού φωτός αναλύεται σε πρίσμα και δημιουργεί μια συνεχή χρωματιστή ταινία (συνεχές φάσμα εκπομπής), που αποτυπώνεται σε φωτογραφική πλάκα.

β. Σωλήνας καθοδικών ακτίνων, που περιέχει υδρογόνο σε κατάσταση διέγερσης, εκπέμπει φως το οποίο μετά την ανάλυσή του σε πρίσμα σχηματίζει σε φωτογραφική πλάκα μια σειρά από φωτεινές γραμμές (φασματικές γραμμές). Κάθε γραμμή αντιστοιχεί σ' ένα διαφορετικό μήκος κύματος ή χρώματος. Αυτό είναι το γραμμικό ατομικό φάσμα εκπομπής του υδρογόνου. Γενικώς, τα ατομικά φάσματα εκπομπής είναι χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου, αποτελούν, δηλαδή, ένα είδος «δακτυλικού αποτυπώματος», γι' αυτό και βρίσκουν εφαρμογές στη στοιχειακή χημική ανάλυση.

Η θεωρία του Bohr, παρά τη μεγάλη επιτυχία που γνώρισε στην αρχή, έπρεπε να εγκαταλειφθεί δώδεκα μόλις χρόνια μετά, καθώς δεν κατάφερε να ερμηνεύσει ούτε τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων (πολυηλεκτρονικά άτομα, π.χ. He, Li κ.λπ.) ούτε το χημικό δεσμό.

Τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από το άτομο έδωσε η **κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie** (1924):

- Το φως, του οποίου το κβάντο ονομάζεται φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο, π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα).

Βέβαια θα πρέπει να διευκρινίσουμε ότι η φύση του φωτός (ή ηλεκτρονίου) είναι μία, δηλαδή δεν αλλάζει συνεχώς, απλώς άλλοτε εκδηλώνεται ο σωματιδιακός και άλλοτε ο κυματικός χαρακτήρας του, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζουμε. Για παράδειγμα η κυματική φύση των ηλεκτρονίων εκδηλώνεται με την περίθλαση των ηλεκτρονίων σε κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία βρίσκει εφαρμογή στη λειτουργία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

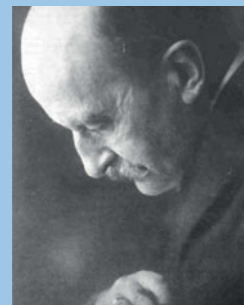
Το μήκος κύματος, λ , ενός σωματιδίου μάζας, m , και ταχύτητας, u , δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας ενός σωματιδίου θα πρέπει αυτό να έχει μικρή μάζα και μεγάλη ταχύτητα. Π.χ. μπάλα του τένις, κινούμενη με ταχύτητα 65 km h^{-1} αντιστοιχεί σε υλικό μήκους κύματος $\lambda < 10^{-33} \text{ m}$, το οποίο υπολείπεται κατά πολύ ακόμη και της διαμέτρου των ατομικών πυρήνων. Αντίθετα, η πολύ μικρή μάζα και η σχετικά μεγάλη ταχύτητα των ηλεκτρονίων μας επιτρέπουν να ανιχνεύσουμε την κυματική φύση της κίνησής τους ($\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$). Θεμελιώδη επίσης συμβολή στην ανάπτυξη της σύγχρονης αντίληψης για το άτομο έδωσε η **αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg** (1927):

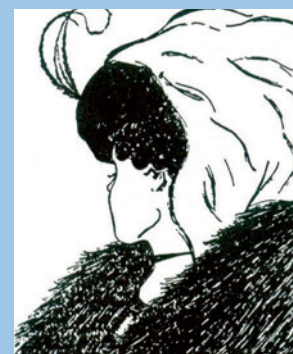
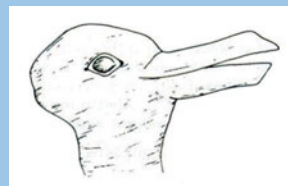
- Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m u$) ενός μικρού σωματιδίου, π.χ. ηλεκτρονίου.

Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια για τον προσδιορισμό της θέσης του σωματιδίου (π.χ. ηλεκτρονίου), τόσο μεγαλύτερο είναι το σφάλμα, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη αβεβαιότητα υπάρχει κατά τον προσδιορισμό της ορμής του, και αντιστρόφως. Στην περίπτωση μεγάλων σωμάτων, π.χ. κινούμενη μπάλα ποδοσφαίρου, τα σφάλματα αυτά είναι αμελητέα. Έτσι, μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ταυτόχρονα η θέση και η ταχύτητα της μπάλας, οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση, όμως, υποατομικών σωματιδίων, π.χ. ηλεκτρονίων, τα σφάλματα αυτά δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα και κατά συνέπεια υπάρχει πάντοτε κάποια αβεβαιότητα, είτε ως προς τη θέση, είτε ως προς την ορμή τους. Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρριψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατομικού πρότυπου Bohr. Πράγματι η παραδοχή της κίνησης του ηλεκτρονίου σε καθορισμένη κυκλική τροχιά προϋποθέτει, με βάση τους νόμους της κυκλικής κίνησης, επακριβή γνώση της θέσης και της ταχύτητας.



Max Planck (1858-1947).

Γερμανός φυσικός. Από έφηβος αποφάσισε να σπουδάσει φυσική, παρόλο που ο πρόεδρος του τμήματος φυσικής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου προσπάθησε να τον αποτρέψει: «ό,τι είχε να δώσει η φυσική το έχει δώσει, ασχολήσου με κάτι άλλο». Ευτυχώς, ο Planck δεν άκουσε τη συμβουλή του. Σπούδασε φυσική στο πανεπιστήμιο του Μονάχου και αργότερα έγινε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου. Σήμερα ο Planck θεωρείται ο πατέρας της κβαντικής θεωρίας. Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1918.



Όπως στις παραπάνω φωτογραφίες συνυπάρχει ένας λαγός με ένα πουλί (πάνω), μια όμορφη με μια άσχημη γυναίκα (κάτω), έτσι και στο ηλεκτρόνιο συνυπάρχει το σωματίδιο και το κύμα.

Την ίδια εποχή ο Schrödinger έδωσε την περίφημη **κυματική εξίσωση**, η οποία μαθηματικά συσχετίζει τη σωματιδιακή και κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Εδώ ανοίγει ο δρόμος για την ανάπτυξη της **κβαντομηχανικής**, μιας νέας μηχανικής που μπορεί να εφαρμοστεί στο μικρόκοσμο του ατόμου. Σήμερα δε θεωρούμε πλέον ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση ένα ηλεκτρόνιο.

Με βάση την εξίσωση Schrödinger υπολογίζεται η ενέργεια, E_n , του ηλεκτρονίου, η οποία βρίσκεται σε πλήρη ταύτιση με αυτή που προσδιόρισε ο Bohr (κβάντωση ενέργειας). Επιπλέον η εξίσωση προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο, πράγμα που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με τις αντιλήψεις του Bohr (καθορισμένες τροχιές). Πιο αναλυτικά, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις **κυματοσυναρτήσεις ψ** , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται **ατομικά τροχιακά**. Η ονομασία αυτή δόθηκε για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr.

Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο π.χ. είναι της μορφής $\psi(x, y, z)$, όπου x, y, z είναι οι συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Το ψ αυτό καθεαυτό δεν έχει φυσική σημασία. Βέβαια, αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ($\psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία και $\psi \neq 0$ την παρουσία του ηλεκτρονίου). Αντίθετα, το ψ^2 έχει σημαντική φυσική σημασία, καθώς

- Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Για παράδειγμα:

Στη θέση A: $\psi = 0,1$ ή $\psi^2 = 0,01$

Στη θέση B: $\psi = -0,3$ ή $\psi^2 = 0,09$

Δηλαδή, η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση B είναι εννιά φορές μεγαλύτερη από όσο στη θέση A.

Με άλλα λόγια μπορούμε να πούμε ότι:

- Το ψ^2 (ή ακριβέστερα το $-e\psi^2$, όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

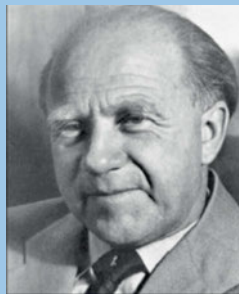
Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι η εξίσωση Schrödinger διατυπώθηκε για να περιγράψει μαθηματικά τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου. Μπορεί βέβαια με κατάλληλες προσεγγίσεις να εφαρμοστεί και σε πολυηλεκτρονικά άτομα, παρόλο που η επίλυση της εξίσωσης και ο προσδιορισμός των κυματοσυναρτήσεων, ψ , για τα ηλεκτρόνια σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα. Ωστόσο, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το υδρογόνο, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για να μελετήσουμε την ηλεκτρονιακή δομή βαρύτερων ατόμων.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ



L. de Broglie (1892-1977).

Γάλλος δούκας, φυσικός (με πρώτο πτυχίο στην ιστορία). Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1929 για την ανακάλυψή του ότι το ηλεκτρόνιο έχει κυματική φύση. Η εργασία του αυτή αποτελεί τη βάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



W. Heisenberg (1901-1976).

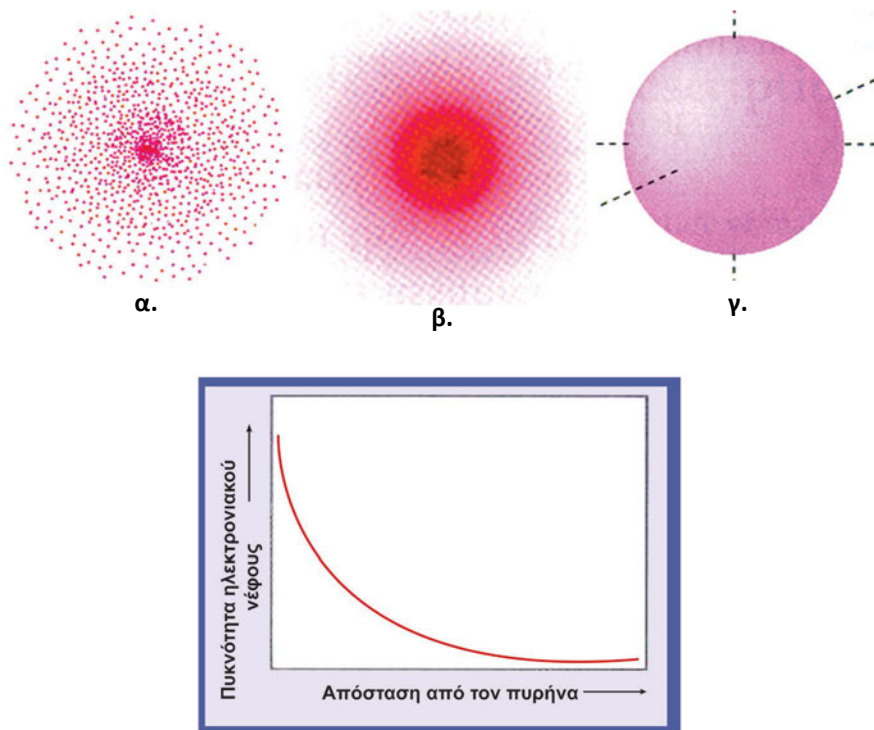
Γερμανός βοηθός του Bohr, σε ηλικία μόλις 32 ετών, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ.



E. Schrödinger (1887-1961).

Αυστριακός φυσικός. Η θεωρία του συνοψίζεται στην περίφημη κυματική εξίσωση, που περιγράφει με επιτυχία την κίνηση των μικρών σωματιδίων. Για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1933. Διαδέχτηκε τον καθηγητή Planck στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου.

Παρακάτω δίνεται, υπό μορφή παραδείγματος, η σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρονιακού νέφους (της συνάρτησης ψ^2) του ατόμου του υδρογόνου, στη θεμελιώδη του κατάσταση.



ΣΧΗΜΑ 6.2 Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση: α) με «στιγμές» β) με πυκνότητα χρώματος γ) με «οριακές» καμπύλες (πάνω).

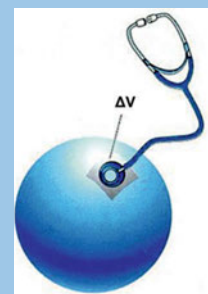
Γραφική παράσταση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σε συνάρτηση με την απόσταση από τον πυρήνα (κάτω).

Στην παρουσίαση με «στιγμές» (βλέπε σχήμα α.) η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους, που είναι και ανάλογη της πιθανότητας παρουσίας του ηλεκτρονίου, καθορίζεται από τον αριθμό των κουκκίδων ανά μονάδα όγκου. Η παράσταση αυτή μας θυμίζει την εικόνα εντόμων γύρω από ένα λαμπτήρα. Στο β' σχήμα, η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι ανάλογη της πυκνότητας του χρώματος. Να παρατηρήσουμε ότι το ηλεκτρονικό νέφος έχει τη μέγιστη πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι εκεί γίνεται εξουδετέρωση φορτίων. Στις «οριακές» καμπύλες, που είναι και η πιο συνηθισμένη απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2), το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους, π.χ. 90-99% αυτής.

Τέλος, ξεκαθαρίζουμε ότι οι παραπάνω γραφικές παραστάσεις απεικονίζουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2) και όχι το τροχιακό (ψ), όπως πολλές φορές αναφέρεται (χάριν απλούστευσης).

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΟ ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

«... Το ατομικό τροχιακό δεν είναι απλά ο χώρος που συχνάζει το ηλεκτρόνιο. Το ατομικό τροχιακό (το τετράγωνό του για την ακρίβεια) δίνει την πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους στα διάφορα σημεία του χώρου...
...Τα ατομικά τροχιακά είναι οι λύσεις ψ της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου, όχι οι λύσεις των εξισώσεων Schrödinger πολυηλεκτρονικών ατόμων...
...Στο πρότυπο Bohr η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στον πυρήνα είναι μηδέν, στα ατομικά τροχιακά είναι συχνά διαφορετική από μηδέν...»
(Πνευματικάκης - Κατάκης «Ανόργανος Χημεία Α'»)



«Ένα φανταστικό πείραμα για τη μέτρηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας σε χώρο ΔV , γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου, με τη βοήθεια ενός μικροσκοπικού ακουστικού μεγέθους ΔV . Κάθε φορά που περνά το ηλεκτρόνιο από τον όγκο ΔV ακούγεται ένας κτύπος, όπως μετράμε τους κτύπους της καρδιάς. Ο αριθμός των κτύπων αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρονικής πυκνότητας για το χώρο που εξετάζουμε ΔV .»

(Κ. Τσίπης «Χημεία 1. Άτομα και Μόρια»)

«...αν και δεν γνωρίζουμε την ακριβή θέση του ηλεκτρονίου σε δεδομένη στιγμή, το ψ^2 (το τετράγωνο του τροχιακού) προσδιορίζει την περιοχή του χώρου, γύρω από τον πυρήνα όπου μπορούμε να το αναζητήσουμε...»

(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)

Κβαντικοί αριθμοί

Στο ατομικό πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) εισάγεται αυθαίρετα, για τον καθορισμό της ενεργειακής στάθμης του ηλεκτρονίου. Στην κβαντομηχανική εισάγονται τρεις κβαντικοί αριθμοί για τον καθορισμό της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους (ατομικού τροχιακού). Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αξιμουθιακός (l) και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l). Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου. Να παρατηρήσουμε ότι οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί μπορούν άνετα να εφαρμοστούν και σε άλλα άτομα εκτός του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (π.χ. He^+ , Li^{2+}). Τέλος, ορίστηκε ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s), ο οποίος όμως δε συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στον καθορισμό του ατομικού τροχιακού.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) παίρνει ακέραιες τιμές 1, 2, 3 ...

Με βάση το πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει την τροχιά που κινείται το ηλεκτρόνιο. Με βάση την κβαντομηχανική:

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού).

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος. Να θυμηθούμε επίσης ότι ο κύριος κβαντικός αριθμός έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου (βλέπε ατομικό πρότυπο Bohr).

- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.

Ο συμβολισμός των στιβάδων ή φλοιών γίνεται με γράμματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

κύριος κβαντικός αριθμός, n	1	2	3	4	
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N	

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αξιμουθιακός (l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή που έχει ο n , δηλαδή 0, 1, 2, ... ($n - 1$).

- Ο αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού). Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό.

Οι υποστιβάδες ή υποφλοιοί συμβολίζονται με γράμματα. Με τον ίδιο τρόπο συμβολίζονται και τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

- Στιβάδα ή φλοιός είναι το σύνολο των τροχιακών με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, n .

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου.

- Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός, l	0	1	2	3	
υποστιβάδα	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	
ατομικό τροχιακό	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	

Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l)** παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή του l και συγκεκριμένα παίρνει τις τιμές $-l, (-l + 1), \dots, 0, \dots, (l - 1), +l$

- Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z .**

Το όνομα «μαγνητικός» προέρχεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτίο που είναι, δημιουργεί μαγνητικό πεδίο καθορισμένης φοράς.

Σε κάθε υποστιβάδα με τιμή δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού l αντιστοιχούν $(2l + 1)$ τροχιακά, δηλαδή $2l + 1$ τιμές του m_l και συνεπώς $2l + 1$ τροχιακά για δεδομένο n :

με $l = 0$ (υποστιβάδα *s*), έχουμε $(2 \cdot 0 + 1) = 1$ τροχιακό *s*

όταν $l = 1$ (υποστιβάδα *p*), έχουμε $(2 \cdot 1 + 1) = 3$ τροχιακά *p*

Για το τροχιακό *p* χρησιμοποιούνται τα παρακάτω σύμβολα:

μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l	+1	0	-1
ατομικό τροχιακό	p_x	p_z	p_y

Ο **κβαντικός αριθμός του spin (m_s)** παίρνει τιμές $+\frac{1}{2}$ ή $-\frac{1}{2}$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

- Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).**

Δηλαδή για ίδια τιμή m_s λέμε ότι έχουμε παράλληλο spin ($\uparrow\uparrow$), ενώ για διαφορετική τιμή m_s λέμε ότι έχουμε αντιπαράλληλο spin ($\uparrow\downarrow$). Σε κάθε τροχιακό δεν μπορούμε να έχουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια. Μάλιστα το ένα περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του αντίθετα από το άλλο, δηλαδή έχουν αντίθετη ιδιοπεριστροφή (spin). Τέλος να παρατηρήσουμε ότι ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Συμπερασματικά, οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο. Δηλαδή:

οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l, m_s) προσδιορίζουν, αντίστοιχα:

- τη στιβάδα (φλοιό)
- την υποστιβάδα (υποφλοιό)
- το τροχιακό και
- το spin του ηλεκτρονίου

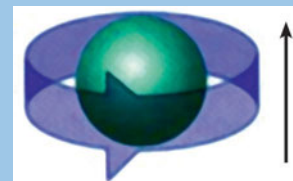
• Υποστιβάδα είναι το σύνολο των τροχιακών με τις ίδιες τιμές κβαντικών αριθμών n και l .

• Οι συμβολισμοί των τροχιακών προκύπτουν από τα αρχικά των λέξεων που χαρακτηρίζουν τις φασματικές γραμμές:
s: sharp (οξύς)
p: principal (κύριος)
d: diffuse (διάχυτος)
f: fundamental (θεμελιώδης).

• Το ατομικό τροχιακό καθορίζεται με βάση τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς, n, l, m_l



$m_s = -1/2$



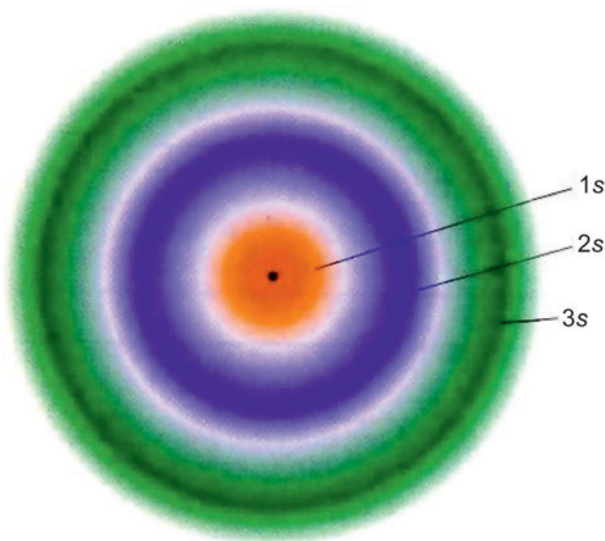
$m_s = +1/2$

Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί γύρω από τον άξονά του (spin ηλεκτρονίου), είτε με τη φορά των δεικτών του ρολογιού, είτε αντίστροφα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε $m_s = -1/2$ και στη δεύτερη περίπτωση $m_s = +1/2$.

Γραφική απεικόνιση ατομικών τροχιακών

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η απεικόνιση των ατομικών τροχιακών ή ακριβέστερα της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η παράσταση των τροχιακών (συναρτήσεων ψ^2) με οριακές καμπύλες είναι από τις πιο συνηθισμένες. Να θυμίσουμε ότι το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει το 90-99% της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους.

Τα s τροχιακά ($l = 0$) έχουν σφαιρική συμμετρία, που σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση. Τα s τροχιακά συμβολίζονται με σφαίρες, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον κύριο κβαντικό αριθμό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός n , στον οποίο ανήκει το τροχιακό s , τόσο μεγαλύτερη είναι και η ακτίνα της σφαίρας.



ΣΧΗΜΑ 6.3 Σχηματική παρουσίαση των $1s$, $2s$ και $3s$ τροχιακών (συναρτήσεων ψ^2). Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους.

Με ανάλογη σκέψη, τα p τροχιακά έχουν το σχήμα διπλού λοβού, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4. Το σχήμα του λοβού είναι το σχήμα που προκύπτει αν ένα σφαιρικό μπαλόνι «τραβηχτεί» από κάποιο σημείο του, π.χ. από εκεί που είναι δεμένο. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι το ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό, αντίθετα από ό,τι συμβαίνει στο s , έχει ελάχιστη πιθανότητα να βρεθεί κοντά στον πυρήνα.

Όπως γνωρίζουμε, σε κάθε τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού με $n \geq 2$, αντιστοιχούν τρία p τροχιακά, που έχουν ίδιο μέγεθος και σχήμα αλλά διαφορετικό προσανατολισμό. Το καθένα απ' αυτά τα τροχιακά, p_x , p_y και p_z , προσανατολίζεται στον αντίστοιχο άξονα, x , y και z , όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των s , το μέγεθος του p τροχιακού καθορίζεται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός n στον οποίο ανήκει το τροχιακό p , τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του τροχιακού.

Τέλος, τα d τροχιακά ($l = 2$) είναι πέντε ($m_l: -2, -1, 0, +1, +2$) με σχετι-

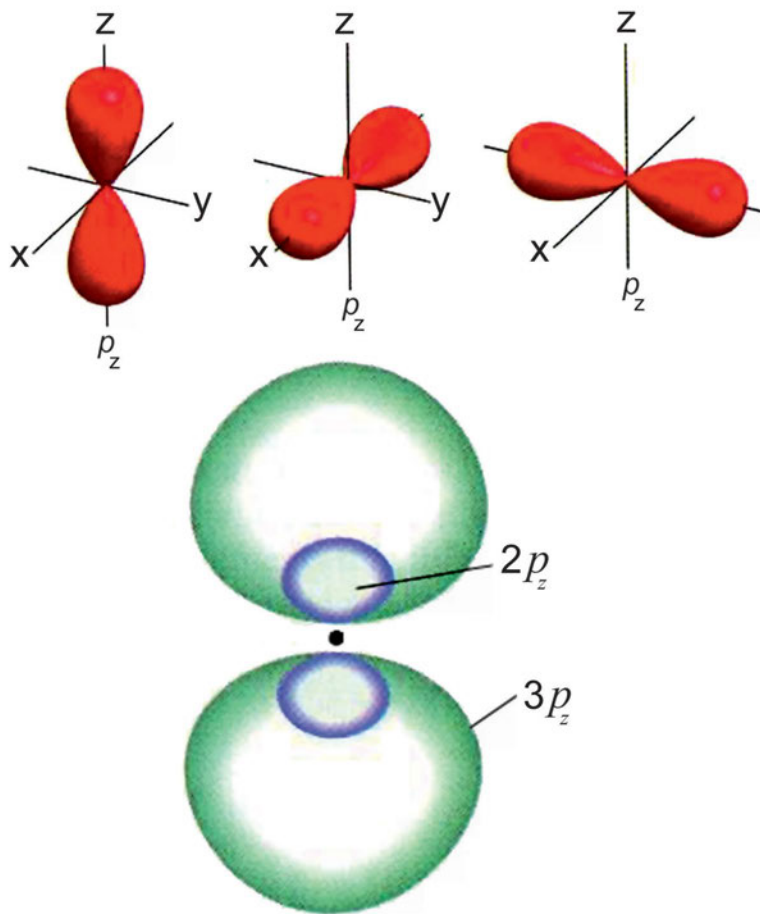
ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

«Είναι εύκολο να απεικονίσουμε ένα ηλεκτρόνιο ως να εκτείνεται για να σχηματίσει ένα νέφος. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε αυτό το νέφος σαν ένα είδος θολής φωτογραφίας του ταχέως κινουμένου ηλεκτρονίου. Το σχήμα του νέφους είναι το σχήμα του τροχιακού. Το νέφος δεν είναι ομοιόμορφο, αλλά είναι πυκνότερο σ' εκείνες τις περιοχές που η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο είναι μεγαλύτερη, δηλαδή σ' εκείνες τις περιοχές που το μέσο αρνητικό φορτίο ή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι μεγαλύτερη.»
(Morrison και Boyd
«Οργανική Χημεία τόμος 1»)



Απεικόνιση s τροχιακών (συναρτήσεων ψ^2) με οριακές καμπύλες και σχετικά μεγέθη των $1s$, $2s$, $3s$ τροχιακών.

κά πολύπλοκη απεικόνιση, που ξεφεύγει από τα όρια διδασκαλίας του παρόντος βιβλίου. Το ίδιο ισχύει και για τα f τροχιακά ($l = 3$) που είναι συνολικά 7 (m_l : -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3).



ΣΧΗΜΑ 6.4 α. Σχηματική παρουσίαση των τριών p τροχιακών, p_x , p_y και p_z (συναρτήσεων ψ_p^2) β. Σχετικά μεγέθη των τροχιακών $2p_z$ και $3p_z$. Τα τροχιακά p έχουν σχήμα παρόμοιο με τα «βαράκια» της γυμναστικής.

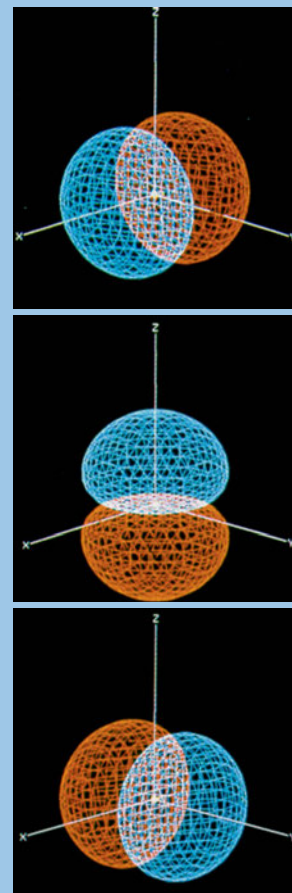
(6.2) Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων

Στο άτομο του υδρογόνου, το μοναδικό ηλεκτρόνιο τοποθετείται στο τροχιακό $1s$. Στην περίπτωση αυτή λέμε πως το άτομο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση. Η τοποθέτησή του σε οποιοδήποτε άλλο τροχιακό είναι δυνατή μετά από διέγερση του ατόμου. Στα πολυηλεκτρονικά άτομα προφανώς τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα. Η συμπλήρωση των τροχιακών με ηλεκτρόνια, η λεγόμενη ηλεκτρονιακή δόμηση, ακολουθεί ορισμένους κανόνες (αρχές) τους οποίους αναπτύσσουμε παρακάτω. Τέλος, να υπογραμμίσουμε ότι η ηλεκτρονιακή δόμηση έχει θεμελιώδη σημασία, γιατί με βάση αυτή διαμορφώνεται η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και κατ' επέκταση η χημική συμπεριφορά τους.

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

Μπορούμε να σκεφτούμε ένα τροχιακό σαν μια διαρκή κίνηση ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Μια τέτοια φωτογραφία θα εμφάνιζε το τροχιακό σαν ένα σύννεφο από στίγματα, το οποίο θα έδειχνε την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα όπου βρίσκεται το ηλεκτρόνιο. Αυτό το νέφος ηλεκτρονίων δεν έχει σαφώς καθορισμένα όρια, αλλά για πρακτικούς λόγους μπορούμε να θέσουμε τέτοια όρια, λέγοντας ότι το τροχιακό αντιπροσωπεύει το χώρο όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται το περισσότερο χρόνο (90-95%).

(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)



Άλλος τρόπος απεικόνισης των p τροχιακών (συνάρτηση ψ_p^2).

Απαγορευτική αρχή του Pauli

- Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s). Συνεπώς, δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια.

Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα, όπως φαίνεται στον πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1 Πλήρωση στιβάδων, υποστιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια

n	l	m_l	m_s	
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα K ($n = 1$) έχει μία υποστιβάδα s ($l = 0$), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό s , στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: $(1, 0, 0, +1/2)$ $(1, 0, 0, -1/2)$
2	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα L ($n = 2$) έχει δύο υποστιβάδες ($l = 0, 1$), τις s και p αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
3	1	+1	+1/2, -1/2	Η στιβάδα M ($n = 3$) έχει τρεις υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2$), τις s, p και d αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο) και στην d πέντε τροχιακά με $5 \cdot 2 = 10$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο).
		-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
	2	+1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		-1	+1/2, -1/2	



W. Pauli (1900-1958).

Αμερικάνος φυσικός Αυστριακής καταγωγής. Σε μαθητική ηλικία δημοσίευσε μια κριτική ανάλυση των εργασιών του Einstein. Τιμήθηκε με το θραβείο Νόμπελ φυσικής για την διατύπωση της φερώνυμης απαγορευτικής αρχής.

Με τον ίδια λογική προκύπτει ότι η στιβάδα N ($n = 4$) έχει 4 υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2, 3$), τις s, p, d, f αντίστοιχα, και η τέταρτη υποστιβάδα (f) έχει 7 τροχιακά ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) με μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων $2 \cdot 7 = 14$.

Στον πίνακα 6.2 φαίνεται ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια στιβάδα και μια υποστιβάδα. Να παρατηρήσουμε ότι δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες $5g$ ή $6f$ κ.λπ. σε μη διεγερμένα άτομα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2 Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων ανά στιβάδα και υποστιβάδα

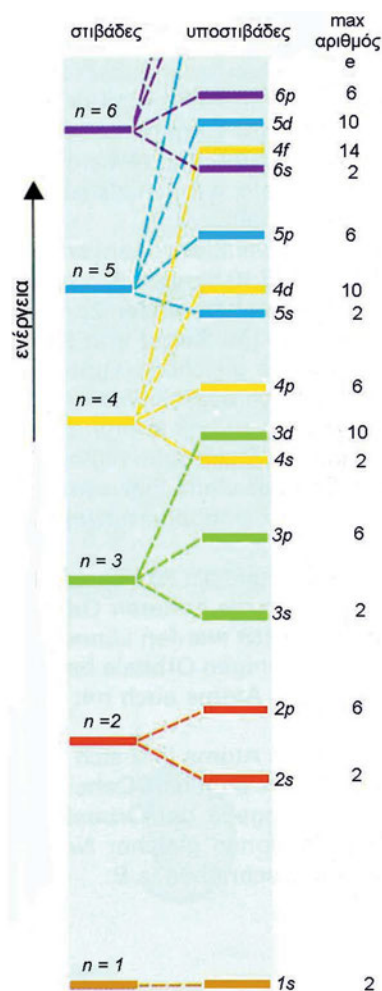
1 s^2
2 $s^2 p^6$
3 $s^2 p^6 d^{10}$
4 $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
5 $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
6 $s^2 p^6 d^{10}$
7 s^2

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

Κατ' αρχάς θα πρέπει να θυμίσουμε ότι οι εξισώσεις Schrödinger μπορούν να επιλυθούν ακριβώς μόνο στην περίπτωση του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (ιόντων με ένα μόνο ηλεκτρόνιο π.χ. He^+ , Li^{2+} κ.λπ.). Παρόλα αυτά έχει αποδειχτεί ότι η μορφή των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα δε διαφέρει αισθητά απ' αυτήν που περιγράφηκε για το άτομο του υδρογόνου. Αντίθετα, υπάρχει διαφορά στη διαδοχή των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου. Για να γίνουμε σαφείς, σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, πλην των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό), ασκούνται απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από το δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό). Για το λόγο αυτό διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

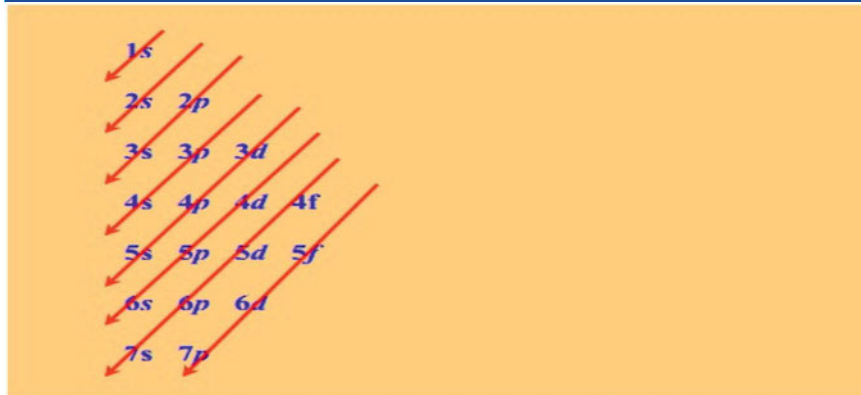
- Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.

Επειδή δύσκολα μπορεί να θυμηθεί κανείς το διάγραμμα διαδοχής των ενεργειακών σταθμών, που παρατίθεται παραπλεύρως, δίνεται ένα μνημονικό διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Κατ' αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονιακά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.

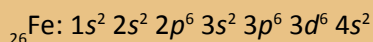


ΣΧΗΜΑ: Ενεργειακές στάθμες των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα. Να παρατηρήσουμε ότι στο υδρογόνο και τα υδρογονοειδή οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων, που ανήκουν στην ίδια στιβάδα, ταυτίζονται.

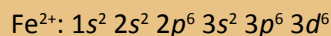
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 Μνημονικός κανόνας για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονικά άτομα



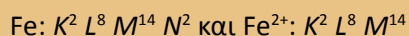
Ας δούμε, για παράδειγμα, πώς κατανέμονται τα 26 ηλεκτρόνια στο άτομο του σιδήρου, στη θεμελιώδη του κατάσταση. Πρώτα τοποθετούνται δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s, και γράφουμε $1s^2$, μετά τοποθετούμε δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s ($1s^2 2s^2$), ακολουθούν έξι ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p ($1s^2 2s^2 2p^6$), δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), έξι στην υποστιβάδα 3p ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) και δύο στην 4s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$). Τα τελευταία έξι ηλεκτρόνια πάνε στην υποστιβάδα 3d, η οποία χωράει συνολικά δέκα ηλεκτρόνια. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του σιδήρου είναι:



Να παρατηρήσουμε στην παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή ότι γράφουμε πρώτα την 3d και μετά την 4s, παρόλο που η υποστιβάδα 4s συμπληρώθηκε πρώτη, σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας. Αυτό συμβαίνει επειδή μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή αποκτά λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για τις 4d και 5s. Για τον ίδιο λόγο κατά τον ιοντισμό του Fe σε Fe^{2+} αποβάλλονται τα 4s και όχι τα 3d ηλεκτρόνια. Δηλαδή, η ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος Fe^{2+} είναι:



Αν γράψουμε τα ηλεκτρόνια σε στιβάδες και όχι σε υποστιβάδες έχουμε:



Τέλος, να σημειώσουμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η κατανομή των ηλεκτρονίων δεν είναι αυτή που προβλέπεται, με βάση τις αρχές δόμησης. Π.χ. η ηλεκτρονιακή δομή του ${}_{24}\text{Cr}$ είναι (2-8-13-1) και όχι (2-8-12-2). Οι περιπτώσεις όμως αυτές ξεφεύγουν από τα όρια μελέτης μας.

Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας ισχύει:

1. Ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n + l$).

2. Στην περίπτωση που το άθροισμα ($n + l$) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n .

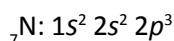
• Να παρατηρήσουμε ότι μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για τις 4d και 5s.

Κανόνας του Hund

Παρόλο που έχουμε ήδη δώσει παραδείγματα ηλεκτρονιακής δόμησης, εντούτοις παραμένουν αδιευκρίνιστα ορισμένα σημεία. Στο παράδειγμα του Fe, δεν ξέρουμε πώς ακριβώς κατανέμονται τα 6 ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά. Γνωρίζουμε ότι η συνολική χωρητικότητα των 3d είναι 10 ηλεκτρόνια, αλλά δεν γνωρίζουμε αν μένει ή όχι κάποιο d τροχιακό κενό. Την απάντηση σ' αυτού του είδους τα ερωτήματα δίνει ο **κανόνας του Hund** από τον οποίο προκύπτει:

- «*Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin*».

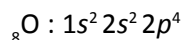
Για παράδειγμα στο άτομο του αζώτου ${}_7\text{N}$ η κατανομή σε υποστιβάδες είναι:



ή αναλυτικότερα, αν θέλουμε να δείξουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά:

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}_7\text{N}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Ομοίως, η κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες στο άτομο του οξυγόνου είναι:



ή αναλυτικότερα σε τροχιακά:

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}_8\text{O}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Εφαρμογή

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων ${}_6\text{C}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{15}\text{P}$.

(6.3) Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς s, p, d, f) - Στοιχεία μετάπτωσης

Δομή του περιοδικού πίνακα σε σχέση με την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων

Είναι γνωστό από την Α' Λυκείου ότι η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley «*η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού*». Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους.

Ως παράδειγμα αναφέρουμε την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του αζώτου ${}_7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$.

Η αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) περιλαμβάνει:

1. την αρχή ελάχιστης ενέργειας,
2. την απαγορευτική αρχή του Pauli και
3. τον κανόνα του Hund.

Το άζωτο ανήκει στη 2^η περίοδο (οριζόντια στήλη) επειδή έχει τα ηλεκτρόνια του δομημένα σε δύο στιβάδες. Επίσης ανήκει στη VA ομάδα επειδή έχει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι:

- ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.
- ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Ωστόσο, το τελευταίο ισχύει μόνο για τα στοιχεία που ανήκουν στις Α ομάδες (πρωτεύουσες ομάδες) του περιοδικού πίνακα.

Τομείς του περιοδικού πίνακα

Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή και συγκεκριμένα τον τύπο της υποστιβάδας στην οποία ανήκει το τελευταίο ηλεκτρόνιο (με τη μεγαλύτερη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) ο περιοδικός πίνακας μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις τομείς *s*, *p*, *d*, *f*, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.5.

Για παράδειγμα το άζωτο, που έχει την ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^3$, ανήκει στον τομέα *p*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι στην υποστιβάδα *p*.

Ανάλογα, ο ${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ανήκει στον τομέα *d*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (με βάση τη σειρά δόμησης *aufbau*) είναι στην υποστιβάδα *d*. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι:

- Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μεγίστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης *aufbau*) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. *s*, *p*, *d* ή *f*.

Η διαίρεση αυτή του περιοδικού πίνακα σε τομείς δείχνει καθαρά τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ηλεκτρονιακής δομής του ατόμου ενός στοιχείου και της θέσης αυτού στον περιοδικό πίνακα.

Τομέας *s*: Ο τομέας *s* περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες (κατακόρυφες στήλες) του περιοδικού πίνακα. Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων (Na, K κ.λπ.) και την ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg κ.λπ.). Επιπλέον στον τομέα αυτό ανήκει το υδρογόνο. Η υποστιβάδα *s* έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια, γι' αυτό και ο τομέας *s* έχει δύο ομάδες. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς:	s^1	s^2
με την κλασική αρίθμηση:	IA	IIA
με τη νέα αρίθμηση ομάδων:	1	2

Τομέας *p*: Η υποστιβάδα *p* περιέχει το πολύ έξι ηλεκτρόνια, γι' αυτό και ο τομέας *p* περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες στοιχείων. Οι ομάδες αυτές είναι

• Η ηλεκτρονιακή δομή αποτελεί τη βάση του περιοδικού πίνακα, καθώς η περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων αντανακλά την περιοδικότητα που χαρακτηρίζει την ηλεκτρονιακή δόμηση. Τώρα, δηλαδή, που γνωρίζουμε πώς δομείται ηλεκτρονικά ένα άτομο εύκολα μπορούμε δομήσουμε (να φτιάξουμε από μόνοι μας) τον περιοδικό πίνακα.

η ομάδα του βορίου, του άνθρακα, του αζώτου, του θείου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

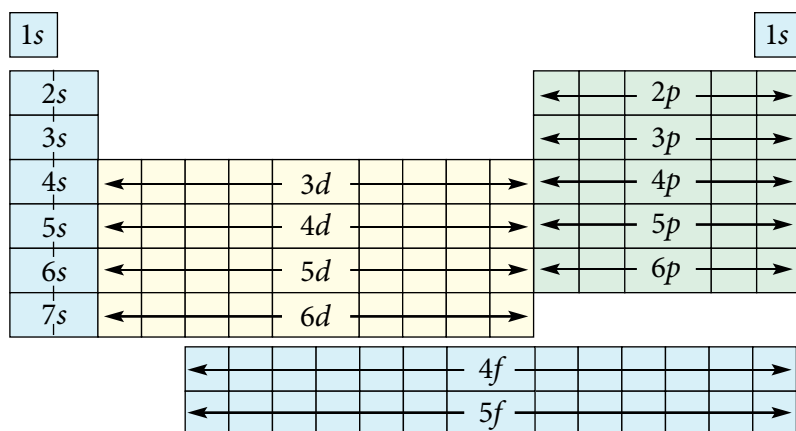
με βάση τους τομείς: p^1 p^2 p^3 p^4 p^5 p^6
 με την κλασική αρίθμηση: IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA ή 0
 με τη νέα αρίθμηση: 13 14 15 16 17 18
 Έτσι, το ${}_7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$ μπορούμε να πούμε ότι ανήκει στον τομέα p και στην ομάδα p^3 , ή VA ή 15.

Τομέας d : Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα d . Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει τα **στοιχεία μετάπτωσης**. Η υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια, γι' αυτό και ο τομέας d έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς: d^1 d^2 d^3 ... d^{10}
 με την κλασική αρίθμηση: IIIB IVB VB ... IIB
 με τη νέα αρίθμηση: 3 4 5 ... 12

Δηλαδή, το άτομο του σιδήρου ανήκει στον τομέα d , επειδή με βάση την ηλεκτρονιακή δομή ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d . Επίσης μπορούμε να πούμε ότι ο σίδηρος ανήκει στην ομάδα d^6 ή με βάση τον παλαιό τρόπο αρίθμησης των ομάδων στις τριάδες (VIIIB) ή με το νέο τρόπο αρίθμησης στην 8.

Τομέας f : Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο ανήκει σε υποστιβάδα f . Επειδή η υποστιβάδα f χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό ανήκουν οι λανθανίδες, οι οποίες ανήκουν στην 6^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58-71, και οι ακτινίδες, οι οποίες ανήκουν στην 7^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90-103.



ΣΧΗΜΑ 6.5 Διαίρεση περιοδικού πίνακα σε τομείς.

• Οι τομείς s και p συγκροτούν τις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα, ενώ οι τομείς d και f τις δευτερεύουσες ομάδες του περιοδικού πίνακα.

Τομέας s																	
1	2	Πλήρωση υποστιβάδας 1s										Τομέας p					
1	2											13	14	15	16	17	18
1	2											III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A
2	2											3	4	5	6	7	8
2	2											B	C	N	O	F	Ne
3	2											5	6	7	8	9	10
3	2											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	2											13	14	15	16	17	18
4	2											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	2											31	32	33	34	35	36
5	2											In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	2											49	50	51	52	53	54
6	2											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	2											81	82	83	84	85	86
7	2																
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	
Τομέας p																	
Τομέας s																	
Τομέας p																	
Τομέας d																	
Τομέας f																	

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδίων των στοιχείων της 2^{ης} περιόδου (Li-Ne) και 3^{ης} περιόδου (Na-Ar)

2 ^η περίοδος μοριακός τύπος	Li Li ₂ O	Be BeO	B B ₂ O ₃	C CO ₂ , CO	N N ₂ O, NO...	O O ₂	F OF ₂	Ne -
χημικός χαρακτήρας	βάση	επαμφ.	όξινος	όξινος	όξινος	-	όξινος	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο	αέριο	αέριο	αέριο	-
3 ^η περίοδος	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
μοριακός τύπος	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ , P ₄ O ₆	SO ₂ , SO ₃	Cl ₂ O	-
χημικός χαρακτήρας	βασικός	βασικός	επαμφ.	όξινος	όξινος	όξινος	όξινος	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο (υγρό)	αέριο	-

Στοιχεία μετάπτωσης

Στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήσαμε την περιοδική μεταβολή στην οποία υπόκεινται ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων της 2^{ης} και 3^{ης} περιόδου. Οι δύο αυτές περίοδοι περιέχουν αποκλειστικά και μόνο στοιχεία του *s* και *p* τομέα. Στην 4^η, όμως, περίοδο εκτός από τα στοιχεία του τομέα *s* και *p* υπάρχουν και τα στοιχεία του *d* τομέα. Αν επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των στοιχείων του τομέα *d*, παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3*d*, ενώ η 4^η στιβάδα σε όλα σχεδόν αυτά τα στοιχεία παραμένει με 2 ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης. Δηλαδή,

- Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν τον τομέα *d* του περιοδικού πίνακα.

Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, βρίσκονται σε τρεις περιόδους και έτσι δημιουργούνται, αντίστοιχα, οι τρεις σειρές των στοιχείων μετάπτωσης.

1^η σειρά: στοιχεία 4^{ης} περιόδου

2^η σειρά: στοιχεία 5^{ης} περιόδου

3^η σειρά: στοιχεία 6^{ης} περιόδου

Στα στοιχεία της 1^{ης} σειράς (4^{ης} περιόδου) γίνεται πλήρωση της 3*d* υποστιβάδας (η υποστιβάδα 4*s* είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια). Αναλογικά, στη 2^η σειρά πληρώνεται η 4*d* υποστιβάδα, ενώ η 5*s* είναι συμπληρωμένη. Επίσης στην 3^η σειρά πληρώνεται η 5*d* υποστιβάδα, ενώ η 6*s* είναι συμπληρωμένη.

• Παλιότερα ονόμαζαν στοιχεία μετάπτωσης όλα τα στοιχεία του τομέα *d* και του τομέα *f*. Σήμερα έχει καθιερωθεί να ονομάζουμε στοιχεία μετάπτωσης αποκλειστικά τα στοιχεία του τομέα *d*. Τα στοιχεία του τομέα *f* της 6^{ης} περιόδου ονομάζονται λανθανίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το λανθάνιο (₅₇La) και τα στοιχεία του τομέα *f* της 7^{ης} περιόδου ονομάζονται ακτινίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το ακτίνιο (₈₉Ac).

IIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun		

Τα στοιχεία μετάπτωσης, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, που συνοψίζονται παρακάτω:

- έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης
- είναι παραμαγνητικά
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων της 1^{ης} σειράς παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.6 Ηλεκτρονιακή δομή της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

₂₁ Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
₂₂ Ti	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$
₂₃ V	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$
₂₄ Cr	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$
₂₅ Mn	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$
₂₆ Fe	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$
₂₇ Co	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$
₂₈ Ni	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$
₂₉ Cu	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$
₃₀ Zn	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

ΣΧΗΜΑ 6.7 Τα στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται ανάμεσα στους τομείς s και p, γι' αυτό και οι ιδιότητές τους βρίσκονται μεταξύ των ιδιοτήτων των δύο αυτών τομέων.

• Παραμαγνητικές ουσίες είναι αυτές που έλκονται από το μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα ή ιόντα αυτών των ουσιών περιέχουν ένα ή περισσότερα μονήρη (μοναχικά) ηλεκτρόνια.

• Να παρατηρήσετε ότι η ηλεκτρονιακή δομή του Cr και Cu παρουσιάζει μια ιδιομορφία. Δηλαδή, η υποστιβάδα 4s χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μένει με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Αυτό συμβαίνει όταν η υποστιβάδα 3d είναι ημισυμπληρωμένη (με 5 ηλεκτρόνια) ή συμπληρωμένη (με 10 ηλεκτρόνια), καθώς η εικόνα αυτή παρουσιάζει τη μεγίστη σταθερότητα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.7 Αριθμοί οξείδωσης της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+ 1	
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4		+4					
		+5							
			+6	+6					
				+7					

• Πολλοί θεωρούν ότι το Sc και ο Zn καταχρηστικά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης, γιατί έχουν ένα μόνο αριθμό οξείδωσης και δε σχηματίζουν άλατα με χαρακτηριστικά χρώματα.

(6.4) Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων

Από την προηγούμενη ενότητα φάνηκε καθαρά ότι η περιοδικότητα στην ηλεκτρονιακή δομή αντανακλάται σε πολλές από τις ιδιότητες των στοιχείων. Η ηλεκτρονιακή δομή και κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους (τελευταία ηλεκτρόνια) προσδίδουν στο άτομο τη χημική του συμπεριφορά. Θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου είναι η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια, τα οποία καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά του ατόμου. Γι' αυτό τα θεμελιώδη αυτά μεγέθη θα εξεταστούν χωριστά και θα συσχετιστούν με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.

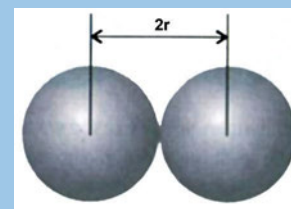
Ατομική ακτίνα - ενέργεια ιοντισμού - ηλεκτρονιοσυγγένεια

Ατομική ακτίνα

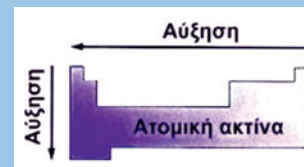
Στο σχήμα 6.8 φαίνονται διαγραμματικά οι ατομικές ακτίνες των 54 πρώτων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Το ύψος κάθε στήλης είναι ανάλογο της ατομικής ακτίνας. Παρατηρούμε ότι:

- Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Αυτό συμβαίνει γιατί όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα, αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και κατά συνέπεια αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο του ατόμου (κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων). Έτσι, λόγω μεγαλύτερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα, η ατομική ακτίνα μειώνεται.



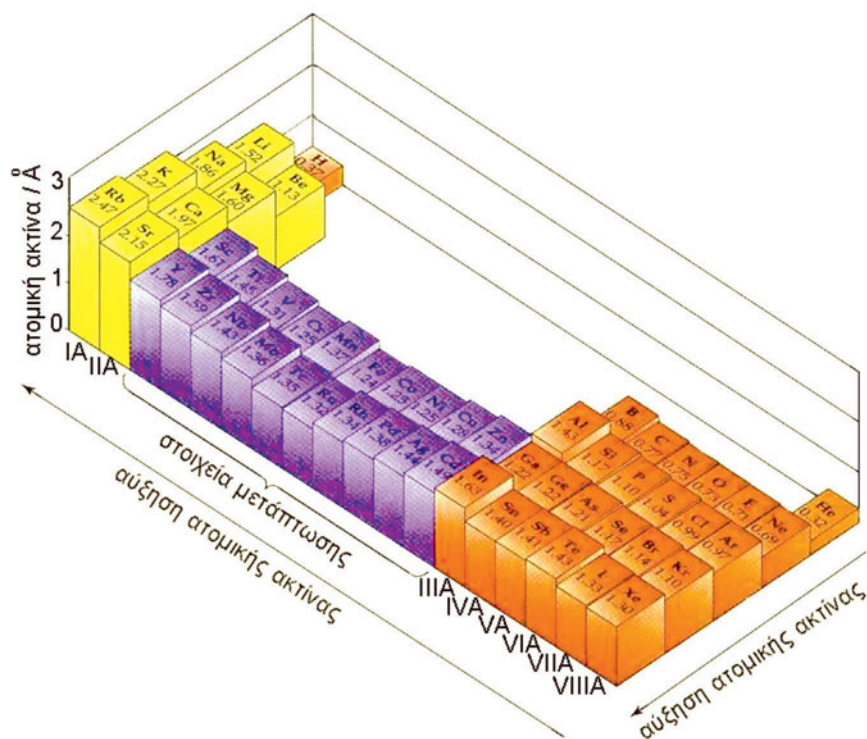
Η ατομική ακτίνα ορίζεται ως το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων, όπως αυτά διατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα στοιχείου.



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η ατομική ακτίνα των στοιχείων μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.

- Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω.

Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς διασχίζουμε προς τα κάτω τον περιοδικό πίνακα (προστίθενται στιβάδες στο άτομο), μεγαλώνει η απόσταση των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα, οπότε η έλξη των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα μειώνεται και συνεπώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται. Στα στοιχεία μεταπτώσεως, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά, συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες d , που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.



ΣΧΗΜΑ 6.8 Η ατομική ακτίνα μεταβάλλεται περιοδικά, σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

Ενέργεια ιοντισμού

- Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, ονομάζεται ενέργεια πρώτου ιοντισμού και συμβολίζεται E_{i1} .

Δηλαδή έχουμε $\Sigma(g) \rightarrow \Sigma^+(g) + e^-$, με $E_{i1} = \Delta H > 0$

Η ενέργεια ιοντισμού εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1} .

Είναι λογικό να περιμένει κανείς ότι η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση, αφού για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο χρειάζεται ενέργεια ικανή να «εξουδετερώσει» τις ελκτικές δυνάμεις του πυρήνα. Αντίστοιχα, η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού, E_{i2} , ορίζεται:

$\Sigma^+(g) \rightarrow \Sigma^{2+}(g) + e^-$, με $E_{i2} = \Delta H' > 0$

Είναι αναμενόμενο πως η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή

- Η ενέργεια ιοντισμού πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται I . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_i .

από την πρώτη, καθώς πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο απ' ό,τι από το φορτισμένο ιόν. Δηλαδή, έχουμε:

$$E_{i_2} > E_{i_1}. \text{ Με ανάλογο τρόπο προκύπτει: } E_{i_3} > E_{i_2} \text{ κ.ο.κ.}$$

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι:

1. Η ατομική ακτίνα

Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου (με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό) από τον πυρήνα. Αυτό έχει ως συνέπεια να ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

2. Το φορτίο του πυρήνα

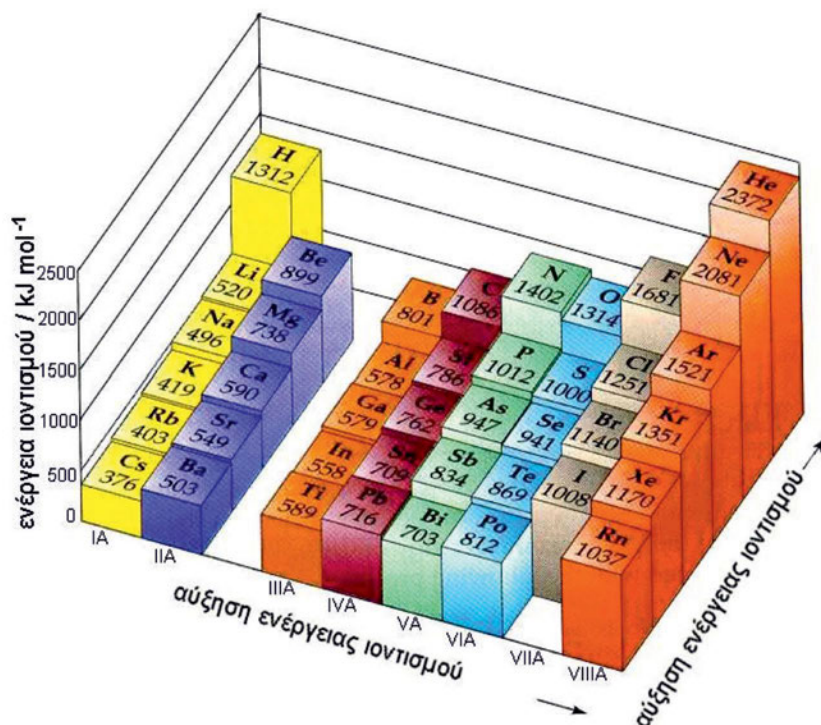
Όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του πυρήνα με συνέπεια η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας να γίνεται ισχυρότερη, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται.

3. Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Την έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου επηρεάζουν σημαντικά τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), τα οποία απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται. Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν την τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου.



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η πρώτη ενέργεια ιοντισμού μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω.



ΣΧΗΜΑ 6.9 Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού μεταβάλλεται περιοδικά, ακολουθώντας την περιοδική ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου.

Γενικά τα **μέταλλα** έχουν σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα εύκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτροθετικά ιόντα. Για το λόγο αυτό και τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά στοιχεία**. Η δε τάση που έχουν να αποβάλλουν ηλεκτρόνια **ηλεκτροθετικότητα**. Η μεταβολή της πρώτης ενέργειας ιοντισμού των στοιχείων των κύριων ομάδων των πρώτων έξι περιόδων σε σχέση με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα δίνεται στο σχήμα 6.9.

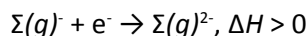
- Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού, όπως και η ηλεκτραρνητικότητα, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

- Ηλεκτρονιοσυγγένεια (E_{ea}) στοιχείου είναι η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση. Όταν δηλαδή: $\Sigma(g) + e^- \rightarrow \Sigma(g)^-$, $\Delta H < 0$

Η ηλεκτρονιοσυγγένεια εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1} .

Η πρόσληψη ηλεκτρονίου είναι συνήθως εξώθερμο φαινόμενο. Αυτό συμβαίνει επειδή το ηλεκτρόνιο διατάσσεται σε περιβάλλον, όπου αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις από τον πυρήνα. Αντίθετα προς τη λογική αυτή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ευγενή αέρια, που είναι ενδόθερμη αντίδραση. Να παρατηρήσουμε ότι η δεύτερη ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή αυτή που περιγράφεται από την εξίσωση:



είναι ενδόθερμη, καθώς το ηλεκτρόνιο διατάσσεται αυτή τη φορά σε αρνητικά φορτισμένο περιβάλλον, όπου ασκούνται απωστικές δυνάμεις, κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Γενικά τα **αμέταλλα** έχουν σχετικά μεγάλη (κατά απόλυτη τιμή) ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή έχουν μεγάλη τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτραρνητικά ιόντα. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτραρνητικά στοιχεία**. Η δε τάση που έχουν τα στοιχεία να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ονομάζεται **ηλεκτραρνητικότητα**.

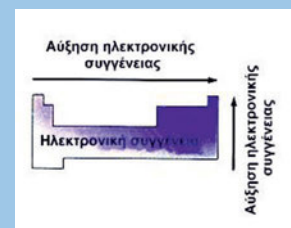
Η μεταβολή της ηλεκτρονιοσυγγένειας ενός στοιχείου σε σχέση με τη θέση του στον περιοδικό πίνακα ακολουθεί την ίδια πορεία με αυτή της ενέργειας ιοντισμού, δηλαδή:

- Η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται κατά κανόνα από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Την ίδια λογική ακολουθεί και η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.

Συνοψίζοντας έχουμε ότι, όσο προχωράμε αριστερά και κάτω τον περιοδικό πίνακα, τόσο συναντάμε πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Δηλαδή, στοιχεία με έντονο χαρακτήρα μετάλλου (π.χ. Cs, Rb). Αντίθετα, βαδίζοντας δεξιά και πάνω τον περιοδικό πίνακα συναντάμε τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, αυτά, δηλαδή, που έχουν έντονο χαρακτήρα αμετάλλου (π.χ. F, O). Έτσι, με βάση τον περιοδικό πίνακα μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ μετάλλων

- Η ηλεκτρονιοσυγγένεια πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται E_A . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_{ea} .

- Η ηλεκτραρνητικότητα αναφέρεται σε άτομο ενωμένο με άλλα άτομα στο μόριο μιας ένωσης. Αντίθετα, η έννοια της ενέργειας ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένειας αναφέρεται σε ελεύθερα άτομα, που βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση.



Με κάποιες εξαιρέσεις η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η ηλεκτραρνητικότητα.

και αμετάλλων. Τα αμέταλλα καταλαμβάνουν το πάνω δεξιό κομμάτι του περιοδικού πίνακα και κατέχουν περίπου το 1/4 της συνολικής του έκτασης, ενώ τα μέταλλα καταλαμβάνουν σχεδόν όλο το υπόλοιπο κομμάτι του πίνακα, δηλαδή τα 3/4 αυτού. Στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ αυτών, ή κοντά σ' αυτή, βρίσκονται τα **ημιμέταλλα ή μεταλλοειδή**, που έχουν ιδιότητες μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων.

μέταλλα
μεταλλοειδή
αμέταλλα

ΣΧΗΜΑ 6.10 Η θέση των πιο συνηθισμένων μεταλλοειδών στον περιοδικό πίνακα. Στα μεταλλοειδή μερικές φορές περιλαμβάνονται τα στοιχεία: B, Be, Bi και At.

(6.5) Ηλεκτρονιακοί τύποι - Σχήματα μορίων

Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis

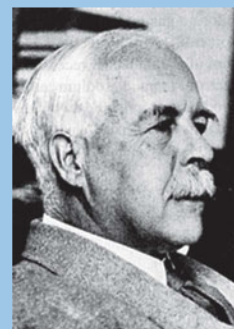
Είναι φανερό ότι τα ηλεκτρόνια σθένους αποτελούν το κλειδί της χημικής συμπεριφοράς των στοιχείων. Όμως, η ακριβής περιγραφή του τρόπου με τον οποίο τα άτομα συνδέονται χημικά είναι πολύπλοκο θέμα και απαιτεί βαθιές γνώσεις χημείας. Μια καλή προσέγγιση στο θέμα της ερμηνείας του χημικού δεσμού αποτελεί η **ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους** (Kossel, Lewis). Με βάση τις αντιλήψεις αυτές θεωρείται ότι:

- Στους δεσμούς συμμετέχουν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους.

Για την γραφή των **ηλεκτρονιακών τύπων Lewis**, ο Lewis εισήγαγε απλά σύμβολα για τα στοιχεία (σύμβολα Lewis), όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες (βλέπε πίνακα 6.8). Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας:

- Σύμφωνα με τον **κανόνα της οκτάδας**, τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (ετεροπολικός δεσμός) ή αμοιβαία συνεισφέρουν ηλεκτρόνια (ομοιοπολικός δεσμός), προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.

Να θυμηθούμε ότι τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis είχαμε αξιοποιήσει στην Α' Λυκείου για τη γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων, όπως στα παραδείγματα που δίνονται παρακάτω.



Lewis (1875-1946). Γεννήθηκε στη Μασαχουσέτη των ΗΠΑ. Ήταν καθηγητής από το 1912 στο πανεπιστήμιο Μπέρκλεϋ της Καλιφόρνιας. Το ανήσυχο και διορατικό πνεύμα του επέτρεψε να κάνει σοβαρές καινοτομίες σε πολλούς τομείς της χημείας. Πρότεινε τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων και εισήγαγε τους περίφημους τύπους κατά Lewis. Εισήγαγε μια νέα θεωρία για τον ορισμό των οξέων - βάσεων και ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε καθαρό βαρύ ύδωρ D_2O ή 2H_2O .

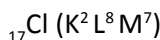
- Η ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους αποτελεί την πληρέστερη προ-κβαντική θεωρία για την περιγραφή των χημικών δεσμών. Διατυπώθηκε το 1908 από τον Ramsay και συμπληρώθηκε από τους Kossel και Lewis. Η θεωρία Lewis (1916) περιγράφει το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού, έως τότε οι επιστήμονες ήξεραν μόνο τον ιοντικό δεσμό. Η θεωρία Lewis αδυνατεί σε πολλές περιπτώσεις να ερμηνεύσει το χημικό δεσμό, καθώς υπάρχουν συχνά αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας. Έτσι, η θεωρία του εφαρμόζεται ικανοποιητικά μόνο για τις ενώσεις στοιχείων που ανήκουν στις τρεις πρώτες περιόδους του περιοδικού πίνακα. Την πιο ολοκληρωμένη απάντηση στο θέμα του ομοιοπολικού δεσμού δίνουν σήμερα οι κβαντικές θεωρίες του **δεσμού σθένους** και **μοριακών τροχιακών**, τις οποίες θα περιγράψουμε στο 7^ο κεφάλαιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.8 Σύμβολα Lewis των στοιχείων που ανήκουν σε κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα

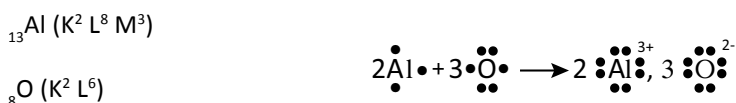
[illegible]

Ιοντικές ενώσεις

Η ηλεκτρονιακή δομή του NaCl είναι:



Η ηλεκτρονιακή δομή του Al_2O_3 είναι:

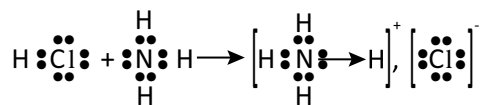


Ομοιοπολικές ενώσεις

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του HCl είναι: $\text{H} \text{ : } \ddot{\text{Cl}} \text{ :}$

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του H_2O είναι: $\text{H} \text{ : } \ddot{\text{O}} \text{ : } \text{H}$

Χρησιμοποιώντας τους κατά Lewis τύπους μπορούμε να περιγράψουμε το σχηματισμό του χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) από NH_3 και HCl :



Ο δεσμός $N \rightarrow H$ ονομάζεται **ημιπολικός ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός**.

Στους δεσμούς αυτούς το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων δεν προκύπτει με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, αλλά με προσφορά του ενός μόνο ατόμου. Σήμερα, ο δεσμός αυτός δεν αποτελεί ξεχωριστό είδος δεσμού, αλλά θεωρείται ως μια ειδική περίπτωση ομοιοπολικού δεσμού, καθώς δε διαφέρει σε κανένα ουσιαστικό σημείο από τον ομοιοπολικό δεσμό. Η προέλευση μόνο του κοινού ζεύγους είναι διαφορετική. Δηλαδή, από τη στιγμή που δημιουργείται το κατίον αμμωνίου τα 4 άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα με το άζωτο με τον ίδιο τρόπο.

Κανόνες για τη γραφή των τύπων κατά Lewis

Για να γράψουμε τους ηλεκτρονιακούς τύπους Lewis πολυπλοκότερων μορίων ή ιόντων ακολουθούμε την εξής σειρά πρακτικών κανόνων:

- Στους τύπους κατά Lewis για όλα τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούμε το ίδιο σύμβολο, π.χ. μια τελεία.

- Να παρατηρήσουμε ότι υπάρχουν περιπτώσεις ενώσεων, όπου τα άτομα δεν αποκτούν δομή ευγενούς αερίου (δεν ισχύει ο κανόνας της οκτάδας). Όμως σε κάθε περίπτωση, όταν δημιουργείται χημικός δεσμός το σύστημα οδηγείται σε σταθερότερη κατάσταση.

• **Προσθέτουμε τα ηλεκτρόνια σθένους** των ατόμων που περιέχονται στο μόριο. Αν έχουμε ανιόν, προσθέτουμε τόσα ηλεκτρόνια επί πλέον, όσο είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ανιόντος, ενώ αν έχουμε κατιόν αφαιρούμε τόσα ηλεκτρόνια, όσο είναι το φορτίο του κατιόντος.

Π.χ. στο SO_2 έχουμε : $6 + 2 \cdot 6 = 18$ ηλεκτρόνια σθένους

ομοίως, στο SO_4^{2-} : $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$

και στο NH_4^+ : $5 + 4 \cdot 1 - 1 = 8$

• **Βρίσκουμε το κεντρικό άτομο της ένωσης.** Κεντρικό άτομο είναι αυτό που έχει δείκτη 1 στον μοριακό τύπο της ένωσης. Αν υπάρχουν δύο άτομα με δείκτη 1, διαλέγουμε εκείνο που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Στη διαδικασία αυτή επιλογής του κεντρικού ατόμου αποκλείεται το άτομο του υδρογόνου. Π.χ. στο HNO_3 κεντρικό άτομο είναι το N.

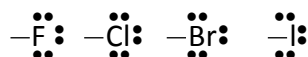
• **Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα περιφερειακά άτομα με απλούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων).** Στις περιπτώσεις που έχουμε οξυγόνο και υδρογόνο στην ένωση, συνήθως συνδέουμε τα άτομα υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου και αυτά με το κεντρικό άτομο.

• **Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη (μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων) στα περιφερειακά άτομα,** έτσι ώστε να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους των με 8 ηλεκτρόνια (εξαιρείται το άτομο H που συμπληρώνεται με δύο). Στο κεντρικό άτομο βάζουμε όσα ηλεκτρόνια περισσεύουν, ακόμα και αν χρειαστεί να υπερβούμε την οκτάδα ηλεκτρονίων.

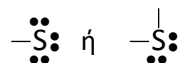
• **Αν το κεντρικό άτομο έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια, δοκιμάζουμε με διπλούς ή τριπλούς δεσμούς να καλύψουμε το ηλεκτρονιακό του έλλειμμα.**

• Κάθε απλή γραμμή παριστάνει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

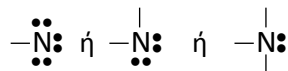
Επίσης, τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.



Τα άτομα O ή S στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν είτε έναν απλό δεσμό και τρία μη δεσμικά ζεύγη, είτε δύο απλούς δεσμούς και δύο μη δεσμικά ζεύγη. Δηλαδή:



Αν το άτομο N είναι στην άκρη του μορίου έχουμε:



Παράδειγμα 6.1

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HCN.

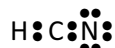
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

- α. Προσθέτουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους: $1 + 4 + 5 = 10$.
 β. Κεντρικό άτομο επιλέγεται ο C, καθώς είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικός από το N.
 γ. Συνδέουμε στο κεντρικό άτομο τα περιφερειακά άτομα με απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων):



Οπότε, χρησιμοποιούμε 4 ηλεκτρόνια και περισσεύουν $10 - 4 = 6$, δηλαδή 3 ζεύγη ηλεκτρονίων.

- δ. Τοποθετούμε τα 3 ζεύγη ηλεκτρονίων στο άτομο N, ώστε να αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων. Το άτομο H είναι ήδη τακτοποιημένο με δύο ηλεκτρόνια. Ο τύπος όμως δεν είναι αποδεκτός, γιατί το άτομο του C δεν έχει αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων.



- ε. Για το λόγο αυτό δοκιμάζουμε το σχηματισμό διπλού ή τριπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων C και N.

1^η προσπάθεια

Το άτομο του άνθρακα εξακολουθεί να μην έχει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους του.

2^η προσπάθεια

Όλα τα άτομα έχουν δομή ευγενούς, άρα ο ηλεκτρονιακός τύπος είναι αποδεκτός.

Παράδειγμα 6.2

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HClO.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

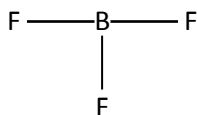
- α. Κεντρικό άτομο είναι το Cl.
 β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι: $1 + 7 + 6 = 14$.
 γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων: $\text{H} - \text{O} - \text{Cl}$.
 δ. $14 - 4 = 10$ (περισσεύουν άλλα 5 ζεύγη ηλεκτρονίων).
 ε. Το άτομο του αλογόνου παίρνει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, ενώ τα υπόλοιπα 2 ζεύγη τοποθετούνται στο άτομο του οξυγόνου. Έτσι, καταλήγουμε:

**Παράδειγμα 6.3**

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του BF_3 .

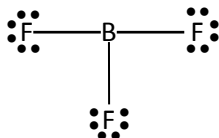
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

- α. Το κεντρικό άτομο είναι το B.
 β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι: $3 + 3 \cdot 7 = 24$.
 γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων:



δ. Περισεύουν 18 ηλεκτρόνια.

Κάθε άτομο φθορίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, οπότε έχουμε:



Παράδειγμα 6.4

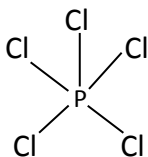
Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του PCl_5 .

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι ο P.

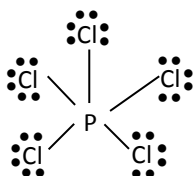
β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων είναι: $5 + 5 \cdot 7 = 40$.

γ. Δημιουργούμε πέντε δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων:



δ. Περισεύουν 30 ηλεκτρόνια.

ε. Κάθε άτομο χλωρίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων και έχουμε:



Παράδειγμα 6.5

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO_2 .

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

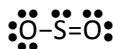
α. Το κεντρικό άτομο είναι το S.

β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι: $6 + 2 \cdot 6 = 18$.

γ. Σχηματίζουμε δύο δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων: $\text{O} - \text{S} - \text{O}$.

δ. Περισεύουν 14 ηλεκτρόνια.

Απ' αυτά 6 ζεύγη τοποθετούνται στα δύο άτομα του O, ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρονιακή οκτάδα. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που περισσεύει τοποθετείται στο κεντρικό άτομο (S). Όμως, αυτό δεν του εξασφαλίζει την ηλεκτρονιακή οκτάδα, γι' αυτό δοκιμάζουμε διπλό δεσμό. Τελικά, ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO_2 είναι:



• Στην ένωση BF_3 το B δεν μπορεί να αποκτήσει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους της (γνωρίζουμε ότι τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και έναν απλό δεσμό).

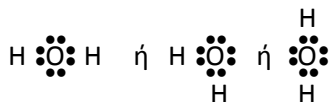
• Στην ένωση PCl_5 το άτομο P έχει 10 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του.

Εφαρμογές

Να γραφούν οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis των ενώσεων: HBrO , SF_6 , SO_3 , HNO_3 .

Σχήματα μορίων - Θεωρία VSEPR (βέσπερ)

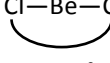
Ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του H_2O μπορεί να γραφεί:



Και οι τρεις αυτοί τύποι είναι σωστοί, γιατί στον τύπο του Lewis δεν καθορίζεται η γωνία μεταξύ των ατόμων, δηλαδή δεν περιγράφεται το σχήμα του μορίου. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διεύθυνση των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με μια σειρά από κανόνες που προκύπτουν από τη **θεωρία απώσεως ηλεκτρονιακών ζευγών της στιβάδας σθένους VSEPR** (Valence, Shell, Electron, Pair, Repulsion). Η βασική ιδέα αυτής της θεωρίας είναι ότι τα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από ένα άτομο απωθούνται και παίρνουν θέση στο χώρο, ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα με το άλλο. Κατ' ανάλογο τρόπο απωθούνται οι τετράδες ηλεκτρονίων των διπλών δεσμών, οι εξάδες των τριπλών δεσμών και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, η γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση μια σειρά πρακτικών κανόνων:

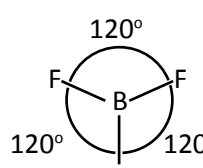
Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει δύο ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι γραμμικό, δηλαδή τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται ευθύγραμμα.

Παράδειγμα έχουμε το μόριο BeCl_2 . Τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων του Be απομακρύνονται όσο το δυνατόν μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία 180° . Συνεπώς, το μόριο του BeCl_2 είναι γραμμικό.

μοριακός τύπος	τύπος κατά Lewis	γεωμετρικό σχήμα
BeCl_2	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{Cl} - \text{Be} - \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{Cl}$	$\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$  180°

Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι επίπεδο, καθώς τα τρία ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τριγωνικά γύρω από το άτομο.

Π.χ. το άτομο του B στο BF_3 διαθέτει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία διατάσσονται σ' ένα επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° .

μοριακός τύπος	τύπος κατά Lewis	γεωμετρικό σχήμα
BF_3	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{F} - \text{B} - \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \text{F} \\ \quad \quad \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad \quad \cdot\cdot \end{array}$	

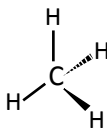
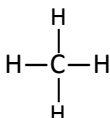
Όταν το κεντρικό άτομο έχει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι τετράεδρο, δηλαδή τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο.

Π.χ. το άτομο του C στο μόριο του CH_4 διαθέτει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία διατάσσονται σε σχήμα κανονικού τετραέδρου. Η δε γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί μεταξύ τους είναι $109,5^\circ$.

μοριακός τύπος

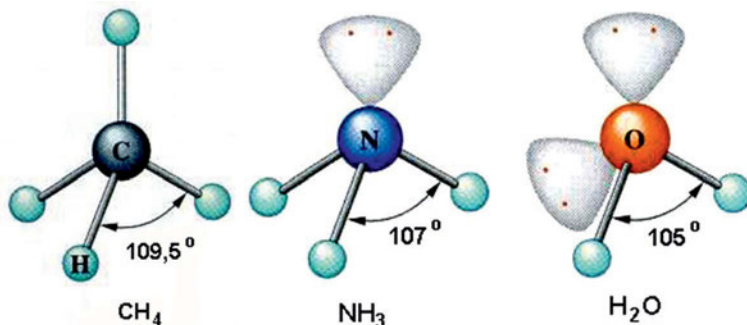
τύπος κατά Lewis

γεωμετρικό σχήμα



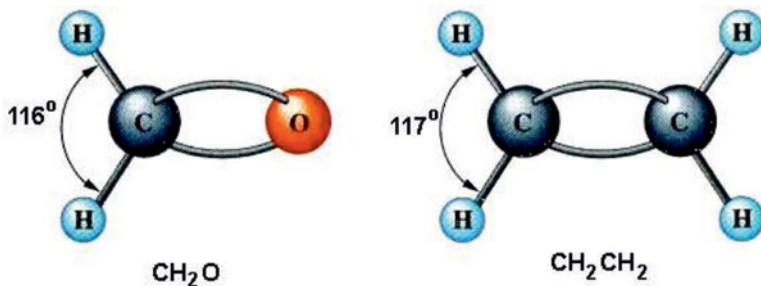
Αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα

Τα πράγματα, όμως, περιπλέκονται όταν το κεντρικό άτομο διαθέτει και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μη δεσμικά ζεύγη απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο απ' ό,τι τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Έτσι, έχουμε αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τη γεωμετρία του μορίου του H_2O και της NH_3 σε συσχέτισμό με αυτή του CH_4 , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

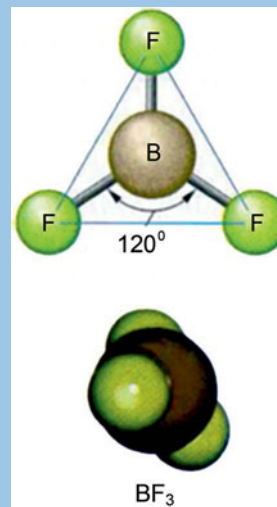


ΣΧΗΜΑ 6.11 Αποκλίσεις από την κανονική τετραεδρική δομή, λόγω της παρουσίας των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων.

Επίσης οι πολλαπλοί δεσμοί, λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρονιακού φορτίου τους, απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο απ' ό,τι οι απλοί. Αυτό παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω μ' ένα παράδειγμα.



ΣΧΗΜΑ 6.12 Αποκλίσεις από την κανονική τριγωνική δομή, λόγω της παρουσίας των πολλαπλών δεσμών.



Τα μοριακά πρότυπα (μοντέλα) σε ανεπτυγμένη ή συμπαγή μορφή πολλές φορές χρησιμοποιούνται για την παράσταση μοριακών ενώσεων, όπως του BF_3 που εικονίζεται παραπάνω.

- Στην τρισδιάστατη απεικόνιση η «γεμάτη σφήνα» χρησιμοποιείται για να δείξει δεσμό που είναι μπροστά από το χαρτί και η «διακεκομμένη σφήνα» δείχνει δεσμό που είναι πίσω από το χαρτί.
- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι το ζεύγος που ανήκει μόνο σε ένα άτομο.

Συνοψίζοντας, η πρόβλεψη του σχήματος ενός μορίου με βάση τη θεωρία VSEPR ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

1. Γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis.
2. Μετράμε το συνολικό αριθμό δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου.
3. Με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR, βρίσκουμε τη γεωμετρική διάταξη των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο.
4. Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα μη δεσμικά ζεύγη καθώς και οι πολλαπλοί δεσμοί καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο απ' ό,τι τα δεσμικά και απλοί δεσμοί, αντίστοιχα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα σχήματα μορίων που προβλέπονται από τον τύπο Lewis και τους κανόνες της θεωρίας VSEPR.

Εφαρμογή

Να βρείτε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis καθώς και τη γεωμετρία των μορίων:

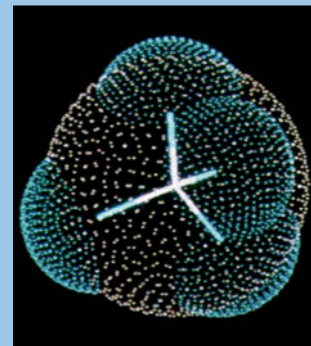
α. BeI_2

β. BBr_3

γ. CCl_4

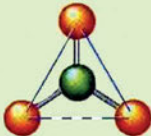
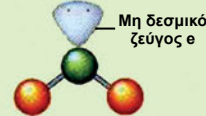
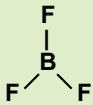
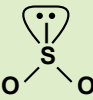
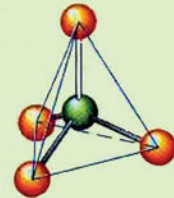
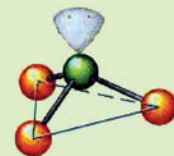
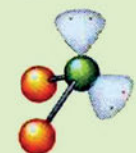
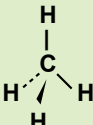
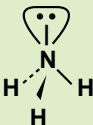
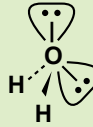
δ. CS_2

ε. PH_3

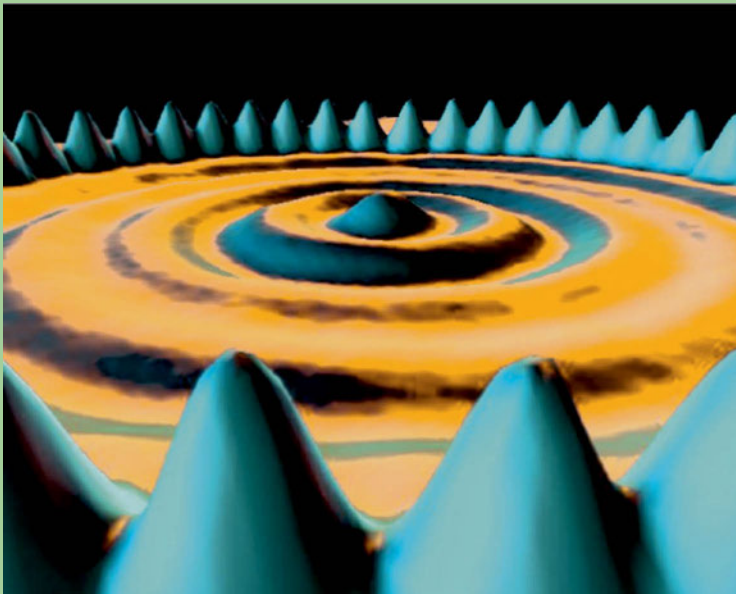


Μοριακό μοντέλο του μεθανίου: απεικόνιση μέσω υπολογιστή. Παρουσιάζεται η τετραεδρική κατανομή των δεσμών (δεσμικών ηλεκτρονίων), καθώς και η κατανομή των μη δεσμικών ηλεκτρονίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.9 Γεωμετρία μορίων με βάση τις αρχές της θεωρίας VSEPR

ΖΕΥΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ			ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Συνολικά	Δεσμικά	Μη δεσμικά			
2	2	0	Γραμμική		BeF_2 $\text{F}-\text{Be}-\text{F}$
3	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \end{array} \right.$	Επίπεδη τριγωνική	  Μη δεσμικό ζεύγος e	BF_3  SO_2 
4	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1 \\ 2 \end{array} \right.$	Τετραεδρική	  	CH_4  NH_3  H_2O 

Γνωρίζεις ότι...

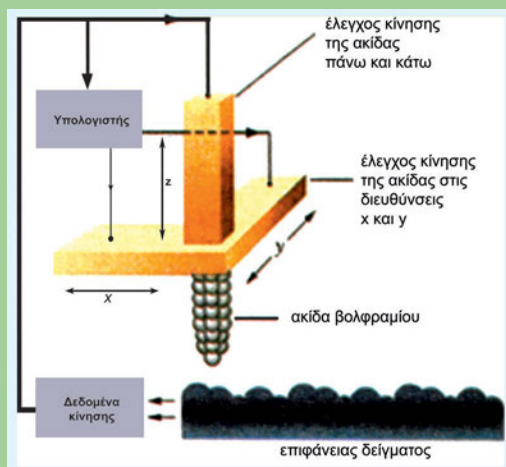


Μικροσκόπιο Σάρωσης
Σήραγγας (STM)
σε δείγμα ατόμων
σιδήρου.

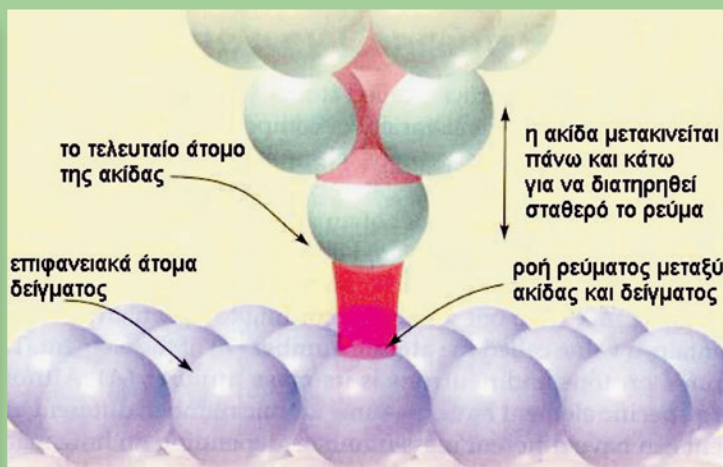
Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM)

Η Κβαντομηχανική είναι μια θεωρία που θεμελιώθηκε από τους De Broglie, Heisenberg και Schrödinger την περίοδο 1924 - 1927. Είναι μια θεωρία που περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης σε όλες τις λεπτομέρειές της και, συγκεκριμένα, όσα συμβαίνουν σε ατομική κλίμακα. Τα πράγματα σε πολύ μικρή κλίμακα συμπεριφέρονται κατά τρόπο που δε θυμίζουν σε τίποτα κάτι από την άμεση εμπειρία μας. Το άτομο δείχνει μια αραχνοϋφαντη οντότητα, περισσότερο χώρος παρά ουσία. Όλη του η μάζα είναι συγκεντρωμένη σ' ένα μικροσκοπικό κεντρικό πυρήνα. Έξω από τον πυρήνα, στο χώρο που κατοικείται με ηλεκτρόνια, εκεί όπου συντελείται η χημική δράση των ατόμων, βλέπουμε... Η ακαταμάχητη εικόνα που οι περισσότεροι κρατούν είναι ότι τα μικροσκοπικά ηλεκτρόνια που διαγράφουν τροχιές γύρω από τον πυρήνα, όπως οι πλανήτες γύρω από τον ήλιο. Δηλαδή το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται σαν σωματίδιο. Όμως, τα πράγματα δεν είναι έτσι. Το ηλεκτρόνιο είναι κύμα, σαν πεταλούδα που κινείται εδώ και εκεί σ' ένα απέραντο χώρο, χωρίς να γνωρίζουμε επακριβώς τη θέση του, μόνο την πιθανότητα να βρεθεί κάπου γνωρίζουμε. Για την ακρίβεια όμως το ηλεκτρόνιο είναι και τα δύο και σωματίδιο και κύμα, «κυματοσωματίδιο» δηλαδή ή όπως αλλιώς θέλετε να το πούμε.

Αυτή η ατομική συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική απ' αυτή της καθημερινής μας εμπειρίας και είναι αρκετά δύσκολο να εξοικειωθεί κανείς μαζί της. Μοιάζει παράξενη και μυστηριώδης σε όλους, τόσο στους αρχάριους όσο και στους πεπειραμένους. Ακόμη και οι ειδικοί δεν την έχουν κατανοήσει στο βαθμό που θα ήθελαν - γεγονός απολύτως λογικό, εφόσον η άμεση ανθρώπινη εμπειρία, αλλά και ανθρώπινη διαίσθηση, συσχετίζονται με αντικείμενα μεγαλύτερου μεγέθους. Γνωρίζουμε πώς συμπεριφέρονται τα μεγάλα αντικείμενα, αλλά τα πράγματα σε μικρή κλίμακα δε δρουν με τον ίδιο τρόπο. Επομένως, θα μάθουμε γι' αυτά μ' έναν κάπως αφηρημένο ή επινοητικό τρόπο, και όχι σχετίζοντάς τα με την άμεση εμπειρία μας. Σ' αυτή την κατεύθυνση κινήθηκαν και τα βραβεία Νόμπελ φυσικής και χημείας 1998 που απονεμήθηκαν σε ανθρώπους που βοήθησαν την επιστήμη να διεισδύσει ακόμα περισσότερο στη συμπεριφορά των απειροελάχιστων σωματιδίων της ύλης, των ηλεκτρονίων. Εδώ όμως θα σταθούμε σε μια σχετικά νέα τεχνική που ανακαλύφθηκε το 1981 από τους Binnig και Rohrer στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης (βραβείο Νόμπελ 1986) και που φέρει το όνομα Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM-Scanning Tunneling Microscope). Έτσι, πραγματοποιήθηκε το



α.

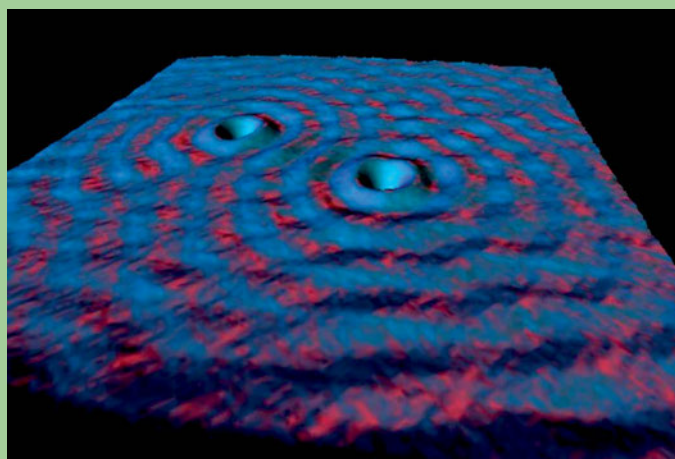


β.

όνειρο πολλών δεκαετιών και άνοιξε ο δρόμος για την απεικόνιση των ατόμων ή μορίων. Η αρχή λειτουργίας του STM στηρίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής. Ας πάρουμε δύο άτομα υδρογόνου δίπλα - δίπλα το ένα στο άλλο. Ας ονομάσουμε Α το ένα και Β το άλλο. Τότε το ηλεκτρόνιο του ενός ατόμου Α έχει κάποια πιθανότητα (όχι μεγάλη) να βρεθεί, σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, στο χώρο του άλλου ατόμου Β. Δηλαδή με άλλα λόγια, ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν μέσω «σήραγγας» από το ένα άτομο στο άλλο. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM), όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, αποτελείται από μια ακίδα (probe) βολφραμίου που βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στο δείγμα ατόμων που θέλουμε να απεικονίσουμε. Η αιχμή αυτή της ακίδας, που είναι 1 - 2 άτομα, προσεγγίζει με ακρίβεια το δείγμα σε απόσταση ατομικής ακτίνας (10^{-8} cm). Τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από την ακίδα στο δείγμα ή αντίστροφα, όπως φαίνεται στο σχήμα, παράγοντας μικρή ποσότητα ρεύματος.

Η ένταση αυτού του ρεύματος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση ακίδας - δείγματος. Στη συνέχεια η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, μετακινούμενη πάνω - κάτω, δεξιά - αριστερά, ώστε να διατηρείται σταθερή η ένταση ρεύματος. Κατ' αυτό τον τρόπο η ακίδα ακολουθεί το περίγραμμα των καμπυλών των ατόμων του δείγματος. Οι μετακινήσεις αυτές ελέγχονται από έναν υπολογιστή, ο οποίος επεξεργαζόμενος τα δεδομένα δίνει τελικά την τοπογραφική απεικόνιση των ατόμων, με «κοιλάδες» και «λόφους», στην επιφάνεια του δείγματος.

Ο Μ. Crommie ερευνητής της IBM παρατηρώντας με STM τα άτομα μιας χάλκινης επιφάνειας έγραψε: «...παρά το γεγονός ότι όλοι είμαστε θιασώτες της κυματικής θεωρίας του ηλεκτρονίου, μόλις αντικρίσαμε τόσα κύματα στην επιφάνεια του χαλκού, πιστέψαμε ότι το μηχάνημα χάλασε.



γ.

ΣΧΗΜΑ α. Διαγραμματική παρουσίαση του Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (STM).

β. Η «σήραγγα» ηλεκτρονίων που δημιουργείται μεταξύ της ακίδας και δείγματος.

γ. Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) σε δείγμα ατόμων χαλκού.

Αργότερα καταλάβαμε ότι είμαστε μάρτυρες της πιο εντυπωσιακής απεικόνισης των ηλεκτρονίων. Βλέπαμε τα ηλεκτρόνια σαν κύματα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης, κτυπούν τις προσμίξεις του χαλκού (βλέπε μπλε λακκούβες στο σχήμα), τα δε ανακλώμενα κύματα, λόγω συμβολής, δημιουργούν στάσιμο κύμα».

Αργότερα η ίδια πειραματική ομάδα πειραματιζόμενη με δείγμα ατόμων σιδήρου, κυκλικά διατεταγμένων σε περιφέρεια διαμέτρου 14 nm σε επιφάνεια χαλκού, πήραν την απεικόνιση που δίνεται στην προηγούμενη σελίδα. Τι πιο εντυπωσιακό! Περίτρηνη απόδειξη της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου.

Γνωρίζεις ότι...

Ο Αϊνστάιν και η αβεβαιότητα

«Ο θεός δεν παίζει ζάρια με το σύμπαν» είπε ο Αϊνστάιν. Ήταν ο σύντομος τρόπος που διετύπωσε την αντίρρησή του για την εικόνα του σύμπαντος, που έδινε η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg. Το συμπέρασμα της αρχής αυτής είναι ότι το σύμπαν είναι απροσδιόριστο ακόμα και στα πιο βασικά του επίπεδα. Έτσι, μια και υπάρχει αβεβαιότητα στα πιο στοιχειώδη γεγονότα φαινόμενα, καμιά ακριβής σχέση η οποία να συνδέει το αίτιο με το αποτέλεσμα δεν μπορεί να υπάρξει. Αντίθετα, μάλιστα, σύμφωνα με τα λόγια του De Broglie, η κβαντική φυσική φαίνεται να «κυβερνιέται από στατιστικούς νόμους και όχι από αιτιατούς μηχανισμούς κρυμμένους ή όχι».

Ο Αϊνστάιν δεν μπορούσε ποτέ να δεχθεί αυτό το συμπέρασμα και αυτή του η θέση τον έφερε σε αύξουσα αντιπαράθεση με άλλους φυσικούς με το πέρασμα των χρόνων. Το έτος 1944 ο Αϊνστάιν εξέφρασε την άποψή του αυτή ξεκάθαρα σε μία επιστολή του προς τον M. Born. «Εσύ πιστεύεις», έγραφε, «σε ένα θεό που παίζει ζάρια και εγώ σε έναν ολοκληρωμένο νόμο και τάξη μέσα σε ένα κόσμο ο οποίος αντικειμενικά υπάρχει και τον οποίο προσπαθώ, μέσα στα όρια των δυνατοτήτων μου, να τον συλλάβω με υπολογισμούς. Σταθερά πιστεύω και ελπίζω, ότι κάποιος θ' ανακαλύψει έναν πιο ρεαλιστικό τρόπο ή καλύτερα μία πιο απτή βάση από αυτήν που έλαχε σε μένα να κάνω.

Ακόμη και οι μεγάλες αρχικές επιτυχίες της κβαντομηχανικής δεν με κάνουν να πιστεύω στο παιχνίδι των ζαριών, παρόλο που φοβάμαι ότι οι νεότεροι συνάδελφοί μας παρουσιάζουν τη θέση μου αυτή σαν αποτέλεσμα των γηρατειών».

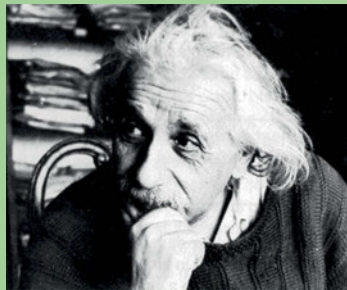
Ο Αϊνστάιν έκανε πολλές προσπάθειες να περιγράψει «νοητικά πειράματα» τα οποία θα έδειχναν, ότι το

αίτιο και αιτιατό (αιτία και αποτέλεσμα) υπάρχουν και στο ατομικό και υποατομικό επίπεδο. Ένα νοητικό πείραμα είναι ένα πείραμα που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, παρά μόνο το φαντάζεται κανείς, αλλά το οποίο μπορεί να ελέγχει την ορθότητα μιας θεωρίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση των προσπαθειών του άλλοι φυσικοί έβρισκαν «ρωγμές»,

ψεγάδια, στα νοητικά του πειράματα. Έτσι, η αρχή της αβεβαιότητας επεκράτησε.

Η άποψη του Αϊνστάιν αναδεικνύεται και από μια άλλη δήλωση την οποία έκανε όταν άκουσε για κάποιο πείραμα το οποίο θα στόχευε στην κατάρριψη της θεωρίας της σχετικότητας. «Ο θεός», είπε, «είναι πανούργος αλλά δεν είναι μοχθηρός».

Πέρα όμως από αυτά, η κβαντομηχανική και η αρχή της αβεβαιότητας παραμένουν σαν οι ακρογωνιαίολίθοι της σύγχρονης φυσικής. Αν ο κόσμος του Αϊνστάιν στο θέμα αυτό είναι ορθός αυτό θα συμβαίνει σε κάποιο βαθύτερο επίπεδο στο οποίο ακόμα δεν έχουμε φτάσει....



Heisenberg



«Ο θεός δεν παίζει ζάρια;
Εγώ όχι μόνο πιστεύω ότι παίζει,
αλλά ότι δεν ξέρει και που τα ρίχνει»
Steven Hawking

Ανακεφαλαίωση

1. Σήμερα, δε θεωρούμε ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση.
2. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις ψ , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου και ονομάζονται *ατομικά τροχιακά*. Το ψ^2 προσδιορίζει την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα στον οποίο είναι πιθανό να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Η πιο συνηθισμένη απεικόνιση του ψ^2 είναι οι οριακές καμπύλες. Το περίγραμμα των καμπυλών αυτών περικλείει το χώρο όπου ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο (90-99%).
3. Οι 4 κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου στο άτομο.
 - Ο κύριος κβαντικός αριθμός, $n = 1, 2, 3, \dots$, καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου. Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.
 - Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός, $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$, καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την διηλεκτρονική άπωση. Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l συγκροτούν την υποστιβάδα ή υποφλοιό.
 - Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z . Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό.
 - Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin $m_s = +1/2, -1/2$, είναι ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου.

Ηλεκτρόνια που έχουν τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς ίδιους ανήκουν στο ίδιο τροχιακό.
4. Έχουμε ένα μόνο είδος s τροχιακών τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα. Αντίθετα υπάρχουν τρία είδη p τροχιακών που έχουν το σχήμα διπλού λοβού, με διαφορετικό προσανατολισμό το καθένα στο χώρο. Απ' αυτά, το p_x , το p_y και το p_z , προσανατολίζονται αντίστοιχα στους άξονες x, y και z . Τέλος, έχουμε 5 είδη d τροχιακών και 7 είδη f τροχιακών τα οποία έχουν πολύπλοκα σχήματα.
5. Απαγορευτική αρχή Pauli: «είναι αδύνατον να υπάρχουν στο ίδιο άτομο ηλεκτρόνια με ίδιους όλους τους κβαντικούς αριθμούς». Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να έχει μια υποστιβάδα: $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$.
6. Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Αυτή είναι η αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
7. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund: «Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν

τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin. Μ' αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια έχουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin».

8. Η αρχή δόμησης (aufbau) των ηλεκτρονίων σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση, είναι ο συνδυασμός της αρχής της ελάχιστης ενέργειας, της απαγορευτικής αρχής του Pauli και του κανόνα του Hund.
9. Τομέας του περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα ηλεκτρόνια σθένους (ηλεκτρόνια με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι του ίδιου είδους, π.χ. *s*, *p*, *d*, ή *f*. Ο τομέας *s* περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες. Ο τομέας *p* περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες. Ο τομέας *d* περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης και έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες). Ο τομέας *f* περιλαμβάνει τα στοιχεία της σειράς του λανθανίου και της σειράς του ακτινίου.
10. Κατά μήκος μιας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά (όταν το *Z* αυξάνεται), ενώ η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο χαρακτήρα αμέταλλου.
11. Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς κάτω (όταν το *Z* αυξάνεται), ενώ παράλληλα η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτροθετικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο μεταλλικό χαρακτήρα.
12. Οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis περιγράφουν με ικανοποιητικό τρόπο πώς σχηματίζεται ένα μόριο. Για τη γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ο Lewis εισήγαγε σύμβολα για τα στοιχεία, όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες. Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεόμενων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας. «Τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια».
13. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διεύθετη των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με βάση τη θεωρία VSEPR. Η βασική ιδέα της θεωρίας αυτής είναι ότι τα ζεύγη των ηλεκτρονίων (δεσμικά και μη δεσμικά) ενός ατόμου απομακρύνονται όσο μπορούν μεταξύ τους, ώστε να καταλαμβάνουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χώρο.

Λέξεις - κλειδιά

Συνθήκες του Bohr

Αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg

Κυματική θεωρία ύλης του De Broglie

Κυματική εξίσωση του Schrödinger

Ατομικό τροχιακό

Κβαντικοί αριθμοί

Απαγορευτική Αρχή του Pauli

Κανόνας του Hund

Τομείς περιοδικού πίνακα

Στοιχεία μετάπτωσης

Ατομική ακτίνα

Ενέργεια ιοντισμού

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

Ηλεκτρονιακοί τύποι Lewis

Κανόνας Οκτάδας

Θεωρία VSEPR

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι τα κβάντα;
2. Ποιες είναι οι δυο συνθήκες του Bohr;
3. Ποια πειραματικά δεδομένα επαληθεύουν τη θεωρία του Bohr και ποια τη διαψεύδουν;
4. Τι είναι θεμελιώδης και τι διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου;
5. Ποια είναι η συμβολή της θεωρίας του de Broglie και της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg στην ανάπτυξη της κβαντομηχανικής;
6. Τι μπορούμε να προσδιορίσουμε με βάση την κυματική εξίσωση του Schrödinger και σε ποια άτομα αναφέρεται;
7. Τι είναι το ατομικό τροχιακό και τι σχέση έχει με το ηλεκτρονιακό νέφος;
8. Τι τιμές παίρνει α) ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), β) ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (l), γ) ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) και δ) ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s); Τι εκφράζει ο καθένας απ' αυτούς;
9. Πόσα τροχιακά s , p , d και f έχει η στιβάδα N ενός ατόμου;
10. Πώς απεικονίζεται το s και πώς το p τροχιακό;
11. Να διατυπώσετε τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση (απαγορευτική αρχή του Pauli, η αρχή της ελάχιστης ενέργειας, ο κανόνας του Hund).
12. Με ποια σειρά συμπληρώνονται οι υποστιβάδες α) στο άτομο του υδρογόνου και β) σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο;
13. Τι κοινό έχουν τα στοιχεία που ανήκουν στην ίδια περίοδο και τι αυτά που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα;
14. Τι είναι η περιοδικότητα των στοιχείων και τι αντικατοπτρίζει;
15. Σε πόσους τομείς διαιρείται ο περιοδικός πίνακας και ποιες ομάδες περιλαμβάνει ο καθένας τομέας;
16. Ποιες είναι οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως;
17. Σε ποιο τομέα του περιοδικού πίνακα ανήκουν οι λανθανίδες και οι ακτινίδες;
18. Πώς ορίζεται η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και πώς η πρώτη ηλεκτρονιοσυγγένεια ενός στοιχείου;
19. Πώς μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα, η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια των στοιχείων κατά μήκος μιας κύριας ομάδας και μιας περιόδου στον περιοδικό πίνακα;
20. Τι περιγράφουν οι ηλεκτρονιακοί τύποι του Lewis;
21. Τι αναφέρει ο κανόνας της οκτάδας;
22. Ποια είναι τα βασικά σημεία της θεωρίας VSEPR;
23. Τι σχήμα έχουν τα μόρια των ενώσεων: BeH_2 , BF_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O .

Ασκήσεις - Προβλήματα

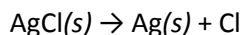
α. Τροχιακά - Κβαντικοί αριθμοί

24. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη μετάβαση ηλεκτρονίου από τη τροχιά $n = 4$ σε $n = 2$ στο άτομο του υδρογόνου. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$



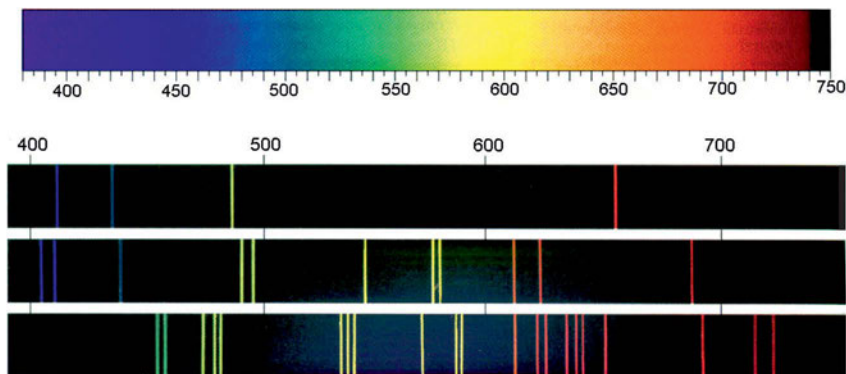
$$\lambda = 486,6 \text{ nm}$$

25. Κατά τη διέγερση ατόμου υδρογόνου, ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την ενεργειακή στάθμη με $n = 1$ στην ενεργειακή στάθμη με $n = 4$. Ποια από τα παρακάτω δεδομένα είναι σωστά και ποια λάθος;
- Η ενεργειακή στάθμη με $n = 4$ αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.
 - Χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να ιοντιστεί ένα διεγερμένο άτομο υδρογόνου από ότι όταν το άτομο είναι στη θεμελιώδη του κατάσταση.
 - Το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται σε κατάσταση διέγερσης είναι κατά μέσο όρο πιο μακριά από τον πυρήνα.
 - Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι η ίδια με αυτή της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$.
 - Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι μεγαλύτερη αυτής που προκύπτει κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$.
- * 26. Μερικά γυαλιά ηλίου διαθέτουν ειδικούς φακούς που αλλάζουν χρώμα. Δηλαδή, οι φακοί γίνονται σκουρόχρωμοι, όταν εκτίθενται σε έντονο φως και ανοιχτόχρωμοι, όταν εκτίθενται στη σκιά. Αυτό συμβαίνει επειδή οι φακοί διαθέτουν μικρή ποσότητα AgCl το οποίο διασπάται από το φως σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο $\text{Ag}(s)$ που σχηματίζεται σκουραίνει το χρώμα του φακού. Απουσία φωτός η αντίστροφη αντίδραση λαμβάνει χώρα. Η ενέργεια που χρειάζεται για να γίνει η παραπάνω αντίδραση είναι 310 kJ mol^{-1} . Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να βρείτε την ελάχιστη συχνότητα ακτινοβολίας, ώστε να γίνει η παραπάνω αντίδραση. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ και $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

27. Ποιο είναι το μήκος κύματος ηλεκτρονίου, που έχει ταχύτητα $6 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$; Δίνεται η μάζα του ηλεκτρονίου $9 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ και η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.
28. Ποια από τα παρακάτω φάσματα είναι συνεχή και ποια γραμμικά; Ποιο απ' αυτά αντιστοιχεί στο ατομικό φάσμα εκπομπής του H;



$$7,77 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$1,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

29. Να αντιστοιχίσετε τα ονόματα της πρώτης στήλης με θεωρία (ή εξίσωση) που αναφέρεται στη δεύτερη στήλη, καθώς και με τη φωτογραφία που βρίσκεται παρακάτω.

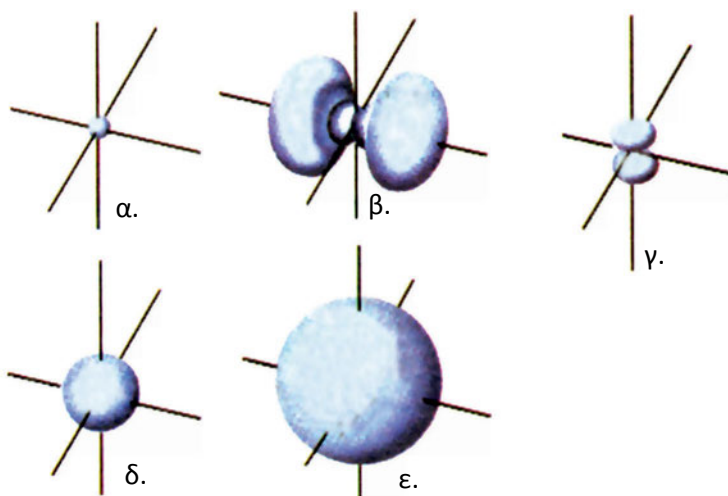
Bohr	κυματική θεωρίας της ύλης
de Broglie	αρχή της αβεβαιότητας
Heisenberg	κυκλική καθορισμένη τροχιά
Schrödinger	κυματική εξίσωση



30. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
 Ο κύριος κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει ακέραιες τιμές και καθορίζει το του τροχιακού.
 Ο αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει τιμές και καθορίζει το του ηλεκτρονιακού νέφους.
 Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει τιμές και δείχνει σε πιο ανήκει το ηλεκτρόνιο.
 Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin συμβολίζεται με, παίρνει τιμές και καθορίζει την του ηλεκτρονίου.
31. Να αιτιολογήσετε ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες:
 α. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας στιβάδας έχουν και τους 4 κβαντικούς αριθμούς ίδιους.
 β. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας υποστιβάδας έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό και τον ίδιο αξιμουθιακό κβαντικό αριθμό.
 γ. Τα ηλεκτρόνια του ίδιου τροχιακού έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, τον ίδιο αξιμουθιακό κβαντικό αριθμό και τον ίδιο μαγνητικό κβαντικό αριθμό.
 δ. Τα ηλεκτρόνια του τροχιακού 1s έχουν την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών (1, 1, 1, +1/2).
32. Να αντιστοιχίσετε τις υποστιβάδες της πρώτης στήλης με τις δυάδες των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών της δεύτερης στήλης.

1s	(2,0)
2s	(3,2)
2p	(1,0)
3d	(4,3)
4f	(2,1)
3p	(3,1)

33. Ποια από τα παρακάτω τροχιακά είναι το $1s$, $2s$, $2p_z$, $3p_x$ και $3s$ και να δώσετε τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς που τα χαρακτηρίζουν.



34. Ένα ηλεκτρόνιο που ανήκει στο τροχιακό $3p_x$ μπορεί να έχει την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών.
 α. (3, 0, 0, +1/2) β. (3, 2, -1, -1/2) γ. (3, 3, -1, +1/2) δ. (3, 1, 1, +1/2)
35. Ποιες από τις επόμενες τετράδες κβαντικών αριθμών είναι δυνατές και ποιες όχι;
 α. (1, 0, 0, +1/2) β. (1, 1, 1, -1/2) γ. (2, 0, 0, +1/2)
 δ. (2, 1, -1, +1/2) ε. (2, 0, 1, +1/2) στ. (3, 2, -2, -1/2)
36. Να δώσετε τα σύμβολα των τροχιακών που καθορίζονται από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών:
 α. $n = 2, l = 1, m_l = -1$
 β. $n = 3, l = 0, m_l = 0$
 γ. $n = 4, l = 1, m_l = 1$
37. Πόσα τροχιακά υπάρχουν σε καθεμιά από τις παρακάτω υποστιβάδες:
 α. $4s$ β. $4p$ γ. $6d$ δ. $5f$
38. Να γράψετε τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς καθενός ηλεκτρονίου που αντιστοιχεί σε ένα συμπληρωμένο $3p$ τροχιακό.

6. Αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης

39. Ποια από τις επόμενες ηλεκτρονιακές δομές ανταποκρίνεται στη θεμελιώδη κατάσταση του $_{26}\text{Fe}$
 α. $K^2 L^8 M^8 N^8$
 β. $K^2 L^8 M^9 N^5$
 γ. $K^2 L^8 M^{14} N^2$
 δ. $K^2 L^8 M^{16}$
40. Με ποια σειρά θα πληρωθούν τα παρακάτω τροχιακά, σύμφωνα με την αρχή δόμησης (aufbau): $4d$, $4f$, $5s$, $5d$, $6s$.
41. Ποια είναι σωστή ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου $_{25}\text{Mn}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;
 α. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$
 β. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5$
 γ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^2 4p^6$
 δ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

42. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αναφέρεται στο άτομο ${}_7\text{N}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

α. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

β. $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

γ. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$

δ. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow _ _ \uparrow$

43. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των παρακάτω ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση: ${}_5\text{B}$, ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{16}\text{S}$.

44. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων: ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$, ${}_{19}\text{K}^+$, ${}_{35}\text{Br}^-$. Τι κοινό έχουν οι δομές αυτές;

45. Ορισμένες από τις ηλεκτρονιακές δομές ατόμων που δίνονται αναφέρονται σε διεγερμένη κατάσταση. Να γράψετε τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων.

α. $1s^1 2s^1$

β. $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$

γ. $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$

δ. $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10} 4p^4$

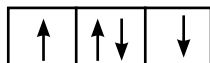
ε. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 3d^1$

46. Να βρείτε ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή του ${}_6\text{C}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση και να αναγράψετε τις τιμές όλων των κβαντικών αριθμών των ηλεκτρονίων του.

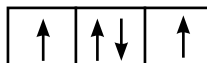
47. Ποιες από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές παραβιάζουν την απαγορευτική αρχή του Pauli και ποιες τον κανόνα του Hund;



α.



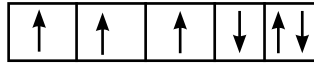
β.



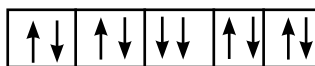
γ.



δ.



ε.



ζ.

γ. Περιοδικός πίνακας

48. Να γίνει αντιστοίχιση μεταξύ της παλιάς (1^η στήλη) και νέας αρίθμησης (2^η στήλη) των ομάδων του περιοδικού πίνακα.

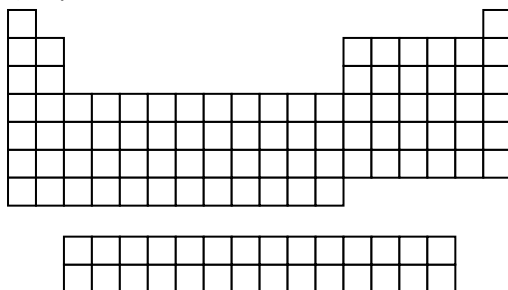
IA	3
IIIB	5
VB	18
VIIIA	1

49. Να γίνει αντιστοίχιση μεταξύ του αριθμού της ομάδας (1^η στήλη) και του ονόματος που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

IA	ευγενή αέρια
IIA	αλκάλια
VIIA	αλκαλικές γαίες
VIIIA	αλογόνα

50. Να βρείτε σε ποια περιοχή του περιοδικού πίνακα βρίσκονται:

- οι κύριες ομάδες
- τα αλκάλια
- οι αλκαλικές γαίες
- οι λανθανίδες
- τα αλογόνα
- τα ευγενή αέρια



51. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε σε ποια περίοδο και ποιο τομέα ανήκουν τα στοιχεία $_{17}\text{Cl}$, $_{22}\text{Ti}$ (τιτάνιο), $_{36}\text{Kr}$ (κρυπτό) και $_{58}\text{Ce}$ (δημήτριος).

52. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{23}\text{V}$, $_{27}\text{Co}$, $_{31}\text{Ga}$, $_{35}\text{Br}$, $_{40}\text{Zr}$ ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης.

- * 53. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή τους να απαντήσετε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{17}\text{A}$, $_{24}\text{B}$, $_{35}\text{Γ}$, $_{56}\text{Δ}$ σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις και ποια από τα $_{16}\text{X}$, $_{36}\text{Ψ}$, $_{41}\text{Ω}$, $_{53}\text{Τ}$ σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα;

- * 54. Να κάνετε τις αντιστοιχίες:

Ελαφρά κίτρινο αέριο που αντιδρά με το νερό	N_2
Μεταλλοειδές σκληρό με υψηλό σ.π.	Al
Αέριο, άχρωμο, άοσμο	F_2
Μέταλλο πιο δραστικό από το Fe	Na
το οποίο δεν διαβρώνεται στον αέρα	
Μαλακό μέταλλο	B

55. Να γίνει αντιστοίχιση των στοιχείων της πρώτης στήλης με την ατομική ακτίνα τους που είναι γραμμένη στη δεύτερη στήλη.

Στοιχείο	Ατομική ακτίνα / Å
$_{11}\text{Na}$	2,27
$_{17}\text{Cl}$	1,54
$_{19}\text{K}$	2,48
$_{37}\text{Rb}$	0,99

- 56.** Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
- α. Στοιχεία που εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο κάτω αριστερό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ ή με ισχυρό χαρακτήρα.
 - β. Στοιχεία που εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο δεξιό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ ή με ισχυρό χαρακτήρα.
 - γ. Στα στοιχεία της ίδιας κύριας όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός ελαττώνεται η ενέργεια ιοντισμού και το άτομο πιο εύκολα μεταπίπτει σε
 - δ. Στα στοιχεία της ίδιας όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός κατά κανόνα αυξάνεται η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας. Δηλαδή, τα στοιχεία πιο εύκολα μεταπίπτουν σε
- 57.** Να κυκλώσετε τις περιοχές του περιοδικού πίνακα στις οποίες
- α. τα στοιχεία έχουν τη μικρότερη πρώτη ενέργεια ιοντισμού
 - β. τα στοιχεία έχουν τη μέγιστη ατομική ακτίνα
 - γ. τα στοιχεία έχουν την πιο αρνητική τιμή ηλεκτρονιοσυγγένειας

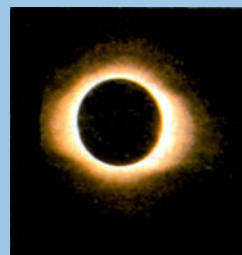
- 58.** Να αιτιολογήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες:
- α. Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ${}_9\text{F}$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του ${}_3\text{Li}$.
 - β. Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ${}_{11}\text{Na}$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του ${}_3\text{Li}$.
 - γ. Η ενέργεια ιοντισμού του ${}_{19}\text{K}$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ${}_3\text{Li}$.
 - δ. Η ενέργεια ιοντισμού του ${}_9\text{F}$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ${}_3\text{Li}$.
- 59.** Τα στοιχεία Rb ($Z=37$) και Na ($Z=11$) ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων (IA). Ποιο από τα δύο στοιχεία έχει μικρότερη ατομική ακτίνα, ποιο μικρότερη ενέργεια ιοντισμού και ποιο μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα και γιατί;
- 60.** Γιατί η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του Li ($Z=3$) είναι πολύ μεγαλύτερη της αντίστοιχης του Be ($Z=4$);
- 61.** Να ερμηνεύσετε με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή γιατί η ηλεκτρονιοσυγγένεια του F έχει αρνητική τιμή, ενώ του Ne θετική.

δ. Ηλεκτρονιακοί Τύποι κατά Lewis - Σχήματα μορίων

62. Να γράψετε τα σύμβολα Lewis των παρακάτω στοιχείων: O, Cl, Al, Na, Ca, P, Ne.
63. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ιοντικών ενώσεων: Na_2O , MgCl_2 , CaO , AlN και K_2S .
64. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ομοιοπολικών ενώσεων: NH_3 , CO_2 , AlCl_3 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, SBr_6 .
65. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των παρακάτω ενώσεων: HNO_2 , H_2SO_4 , HClO_4 , NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 .
- ** 66.** Με βάση τα σύμβολα Lewis να προβλέψετε τα προϊόντα των αντιδράσεων:
1. $\text{Mg} + \text{N}$ 2. $\text{Al} + \text{Br}$ 3. $\text{Na} + \text{S}$ 4. $\text{I} + \text{Cl}$
67. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis της ομοιοπολικής ένωσης BeH_2 και να περιγράψετε το γεωμετρικό της σχήμα.
68. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis του αιθινίου $\text{HC}\equiv\text{CH}$ και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.
69. Να γράψετε τον τύπο κατά Lewis του CF_4 και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.
70. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι γραμμικό;
α. CH_4 β. BeCl_2 γ. NH_3 δ. BCl_3
71. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι επίπεδο;
α. CH_4 β. H_2O γ. NH_3 δ. BCl_3
72. Ποιο από τα επόμενα μόρια έχει σχήμα κανονικού τετραέδρου;
α. $\text{CH}\equiv\text{CH}$ β. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ γ. CBr_4 δ. HCl

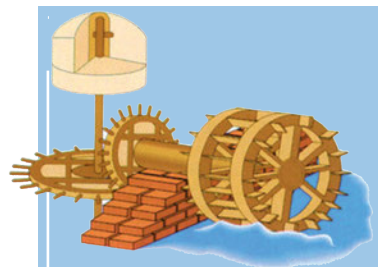
Γενικά προβλήματα

- * 73. Ο ήλιος περιβάλλεται από λευκό αέριο που ονομάζεται κορώνα, το οποίο είναι ορατό κατά τη διάρκεια ολικής έκλειψης του ηλίου. Η θερμοκρασία της κορώνας είναι της τάξεως των εκατομμυρίων βαθμών Κελσίου. Κάτω από αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες τα μόρια διασπώνται και πολλά ηλεκτρόνια αποσπώνται από τα άτομά τους. Οι αστρονόμοι έχουν καταφέρει να προσδιορίσουν τη θερμοκρασία της κορώνας, μελετώντας το φάσμα εκπομπής των ιόντων ορισμένων στοιχείων. Για παράδειγμα το φάσμα εκπομπής των ιόντων Fe^{14+} έχει ανιχνευθεί στην ηλιακή ακτινοβολία. Με βάση το δεδομένο ότι η ενέργεια που χρειάζεται για να μετατραπεί ο Fe^{13+} σε Fe^{14+} είναι $3,5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$ και ότι η μέση κινητική ενέργεια 1 mol αερίων είναι $3/2 RT$ και $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία της κορώνας.
74. Οι κβαντικοί αριθμοί 4 ηλεκτρονίων που ανήκουν στο ίδιο άτομο είναι:
 α. $n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2$
 β. $n = 3, l = 2, m_l = 1, m_s = +1/2$
 γ. $n = 3, l = 2, m_l = -2, m_s = -1/2$
 δ. $n = 3, l = 1, m_l = 1, m_s = -1/2$
 Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνια κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.
75. Οι τέσσερις διαδοχικές ενέργειες ιοντισμού ενός στοιχείου μιας κύριας ομάδας είναι: $E_{i1} = 738 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{i2} = 1450 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{i3} = 7,7 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $E_{i4} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Σε ποια κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό και γιατί.
- * 76. Δίνονται οι παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές:
 α. $[\text{He}] 2s^1 2p^5$
 β. $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
 γ. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2 4s^1$
 δ. $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$
 Να βρείτε σε ποια στοιχεία ανήκουν οι ηλεκτρονιακές αυτές δομές αφού προηγουμένως προσδιορίσετε αν αυτές ανήκουν σε διεγερμένα άτομα.
- * 77. Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει μεγαλύτερο μέγεθος και γιατί;
 α. ${}^{14}_7\text{N}^{3-}$ ή ${}^{19}_9\text{F}^-$
 β. ${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$ ή ${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$
 γ. Fe^{2+} ή Fe^{3+}
78. Δίνονται τα στοιχεία ${}_8\text{A}$ και ${}_6\text{B}$ και ζητούνται:
 α. Σε ποια περίοδο και ποιο τομέα του περιοδικού συστήματος ανήκει το καθένα από αυτά;
 β. Αν σχηματίζουν ένωση BA_2 , ποιος είναι ο τύπος κατά Lewis της ένωσης;
 γ. Ποιο είναι το σχήμα του μορίου BA_2 ;


 $2,8 \cdot 10^6 \text{ K}$

Δραστηριότητα

Τα ηλεκτρικά καλώδια οικιακής χρήσεως είναι κατά κύριο λόγο από χαλκό. Όμως, ο χαλκός δεν είναι το μοναδικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα που παρουσιάζει τις επιθυμητές αυτές ιδιότητες αγωγής ρεύματος. Βασιζόμενοι στις γνώσεις σχετικά με το περιοδικό πίνακα και την περιοδική τάση που παρουσιάζουν τα στοιχεία να επιλέξετε κατάλληλο μέταλλο που θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική λύση. Να υποστηρίξετε την επιλογή αυτή στηριζόμενοι στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων που προτείνετε.



Απαντήσεις στις ασκήσεις

- | | | |
|------------------------------------|---|--|
| 25. Λ, Λ, Σ, Σ, Σ | (1, 0, 0, -1/2) | του F αποκτά |
| 31. α. Λ β. Σ γ. Σ δ. Λ | (2, 0, 0, +1/2) | δομή ευγενούς |
| 33. α. $1s$ (1, 0, 0) | (2, 0, 0, -1/2) | αερίου. Με |
| β. $3p_x$ (3, 1, 1) | (2, 1, 1, -1/2) | πρόσληψη |
| γ. $2p_z$ (2, 1, 0) | (2, 1, 0, -1/2) | $1e^-$ από το |
| δ. $2s$ (2, 0, 0) | | άτομο του Ne |
| ε. $3s$ (3, 0, 0) | | φεύγει από τη |
| 34. δ | 47. οι α, ζ δεν | δομή ευγενούς |
| 35. α, γ, δ, στ | υπακούουν στον | αερίου. |
| 36. $2p_y$, $3s$, $4p_x$ | Pauli και β, δ, ε | |
| 37. 1, 3, 5, 7 | στο Hund. | |
| 38. (3, 1, -1, $\pm 1/2$) | 51. $_{17}\text{Cl}$ (3 ^η περίοδος, | 70. β |
| (3, 1, 0, $\pm 1/2$) | τομέας p) | 71. δ |
| (3, 1, 1, $\pm 1/2$) | $_{22}\text{Ti}$ (4 ^η περ., τομ. d) | 72. γ |
| | $_{36}\text{Kr}$ (4 ^η περ., τομ. p) | 74. $3p < 3d < 4s$ |
| | $_{58}\text{Ce}$ (6 ^η περ., τομ. f) | 75. IIA |
| 39. γ | 52. V, Co, Zr | 76. Ο διεγερμένο, |
| 40. $5s$, $4d$, $6s$, $4f$, | 53. $_{24}\text{B}$, $_{41}\text{Ω}$ | Br σε θεμελιώδη |
| $5d$ | 58. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ | κατάσταση, |
| 41. δ | 59. Na, Rb, Rb | P διεγερμένο, |
| 42. γ | 60. Περισσότερη | In σε θεμελιώδη |
| 45. α. $1s^2$ | ενέργεια | κατάσταση. |
| β. $1s^2 2s^2 2p^3$ | χρειάζεται για να | 77. α. $_{7}\text{N}^{3-}$ β. Ca^{2+} |
| γ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ | απομακρυνθεί | γ. Fe^{2+} |
| δ. $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ | ένα $1s e^-$ από ό,τι | 78. Γραμμικό |
| ε. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ | ένα $2s e^-$. | 79. α. Α, β. Ζ, γ. Ε, |
| 46. $1s^2 2s^2 2p^2$ | 61. Με πρόσληψη | δ. Δ, ε. Γ, στ. Ε, ζ. Κ |
| (1, 0, 0, +1/2) | $1e^-$ το άτομο | 80. Α |



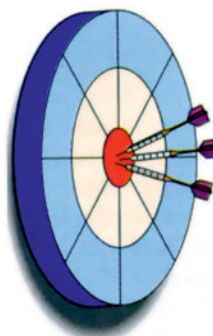
(7)

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να εξηγείς ποιος είναι ο σ και ποιος ο π δεσμός και να αναγνωρίζεις τα δύο αυτά είδη δεσμών σε ορισμένα μόρια.
- Να εξηγείς τι είναι υβριδισμός. Να διακρίνεις τις διάφορες κατηγορίες υβριδικών τροχιακών, καθορίζοντας τη γεωμετρική τους διάταξη και δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να ερμηνεύεις με βάση τα προηγούμενα το σχηματισμό του απλού δεσμού C-C, του διπλού δεσμού C=C και του τριπλού δεσμού C $\equiv$ C.
- Να αναγνωρίζεις τη σημασία του επαγωγικού φαινομένου για την ερμηνεία ορισμένων ιδιοτήτων χημικών ενώσεων, καθώς και του μηχανισμού ορισμένων αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι στερεοϊσομέρεια και να ταξινομείς αυτή σε κατηγορίες (εναντιομέρεια και διαστερομέρεια).
- Να αναφέρεις τι είναι εναντιομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγήσεις τι είναι πολωμένο φως, τότε μια ένωση στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός και τι είναι ειδική στροφική ικανότητα. Να αναφέρεις ποιες είναι οι στερεοχημικές διατάξεις με το σύστημα R, S, να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των εναντιομερών και να ορίζεις τι είναι ρακεμικό μίγμα.
- Να αναφέρεις τι είναι διαστερομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να βρίσκεις τον αριθμό των στερεοϊσομερών που έχει μια οργανική ένωση με n ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να ξεχωρίζεις ποια εξ αυτών είναι εναντιομερή και ποια διαστερομερή. Να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των διαστερομερών και να ορίζεις τι είναι μεσομορφή.
- Να ορίζεις τι είναι γεωμετρική ισομέρεια στις άκυκλες οργανικές ενώσεις, να εξηγείς ποια είναι η βασική αιτία στην οποία οφείλεται και να δίνεις σχετικά παραδείγματα.
- Να ταξινομείς τις οργανικές αντιδράσεις και να διακρίνεις από ένα σύνολο αντιδράσεων ποιες είναι αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, πολυμερισμού, υποκατάστασης, οξειδοαναγωγής κ.λπ.
- Να εξηγείς το μηχανισμό ορισμένων οργανικών αντιδράσεων, π.χ. υποκατάσταση και προσθήκη.
- Να γράφεις μια σειρά χημικών εξισώσεων που οδηγεί, θεωρητικά, στη σύνθεση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Να διακρίνεις ορισμένες οργανικές ενώσεις με βάση τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες.

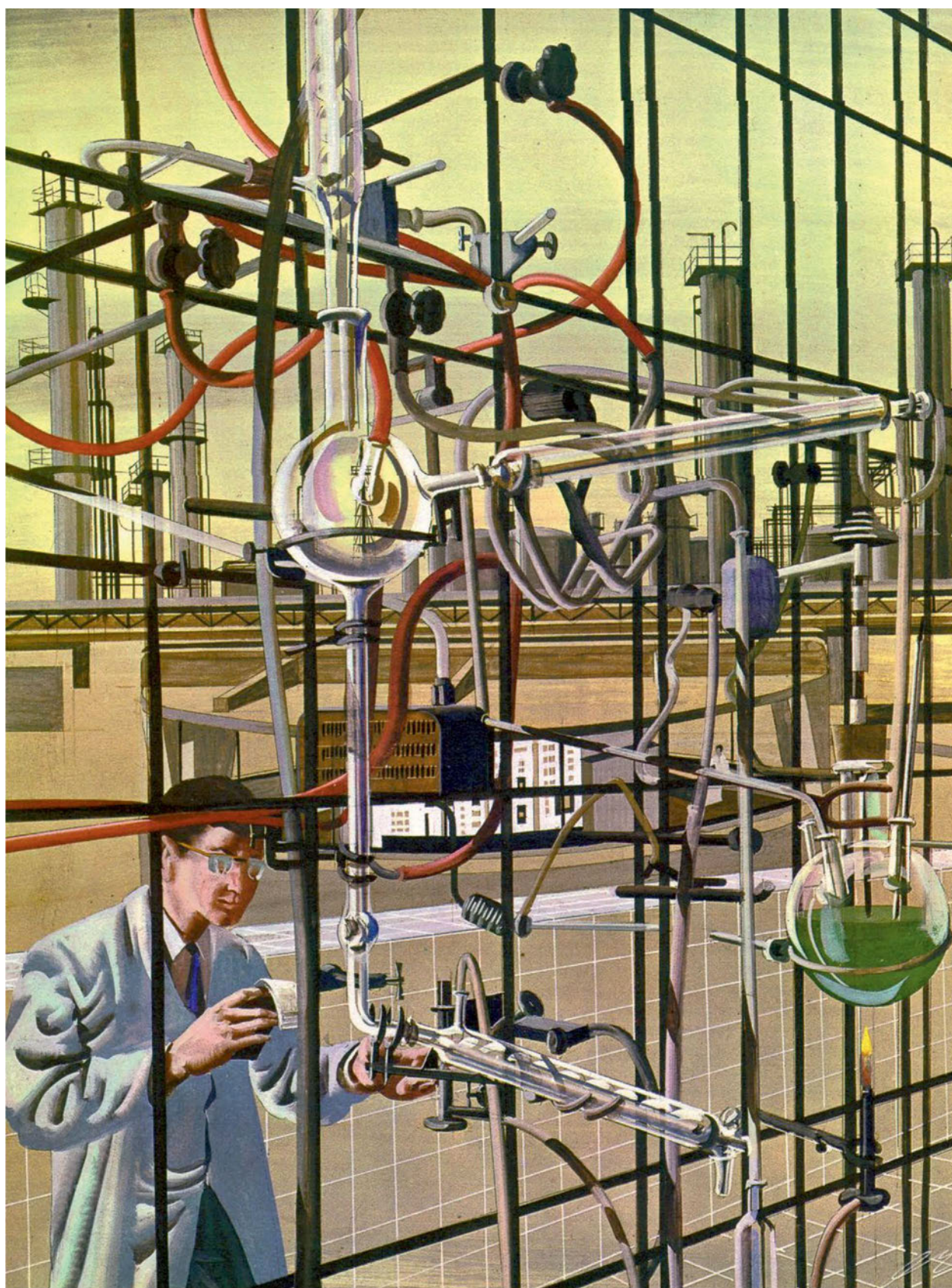


ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 7.1 Δομή οργανικών ενώσεων
- Διπλός και τριπλός δεσμός -
Επαγωγικό φαινόμενο
- 7.2 Στερεοϊσομέρεια (Εναντιομέρεια και διαστερομέρεια)
- 7.3 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων
- 7.4 Οργανικές συνδέσεις.
Διακρίσεις
Ερωτήσεις - προβλήματα

«Η Οργανική Χημεία σχεδόν με τρελαίνει. Μου φαίνεται ως ένα προϊστορικό τροπικό δάσος γεμάτο από τα πλέον αξιοσημείωτα πράγματα, μια φοβερή απέραντη ζούγκλα όπου κανείς δεν τολμά να μπει διότι δεν φαίνεται να υπάρχει έξοδος.»

Friedrich Wöhler, 1935



Η διαδικασία οργανικής σύνθεσης είναι πολύπλοκη. Πολλές φορές περιλαμβάνει δοκιμασίες σε πιλοτική κλίμακα (pilot plant), όπως φαίνεται στο σχήμα. Στο βάθος διακρίνεται η βιομηχανική μονάδα παραγωγής του προϊόντος, ενώ στο μέσο της εικόνας διακρίνεται η μονάδα ελέγχου της παραγωγής (χημείο).

(7) ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

(7.1) Δομή οργανικών ενώσεων - Διπλός και τριπλός δεσμός - Επαγωγικό φαινόμενο

Θεωρία δεσμού σθένους (Valence bond theory)

Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού έχουν διατυπωθεί πολλές θεωρίες. Κατ' αρχάς η ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους, που στηρίζεται στον κανόνα της οκτάδας, οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis και η θεωρία VSEPR δίνουν την πληρέστερη προ-κβαντική αντίληψη για την περιγραφή των χημικών δεσμών, θεωρώντας τα ηλεκτρόνια ως σωματίδια τοποθετημένα σε ορισμένες θέσεις.

Σύμφωνα όμως με τις αρχές της κβαντομηχανικής το ηλεκτρόνιο δεν έχει καθορισμένη θέση, αλλά απλώνεται σε μια περιοχή του χώρου που ονομάζεται τροχιακό. Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού έχουν διατυπωθεί ποικίλες κβαντομηχανικές θεωρίες, καθεμιά από τις οποίες στηρίζεται σε ορισμένη σειρά παραδοχών. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι η **θεωρία δεσμού σθένους** και η **θεωρία των μοριακών τροχιακών**. Κάθε μοντέλο έχει τα πλεονεκτήματά και τα μειονεκτήματά του, και οι χημικοί τα χρησιμοποιούν εναλλακτικά ανάλογα με τις περιστάσεις. Όμως, η θεωρία δεσμού σθένους φαίνεται πιο απλή, γι' αυτό και την επιλέξαμε σ' αυτό το βιβλίο. Για συγκριτικούς λόγους παραθέτουμε τα βασικά σημεία της θεωρίας των μοριακών τροχιακών στο πλαίσιο δίπλα.

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους είναι:

1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου.
2. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους.
3. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο) είναι μεγαλύτερος.

Δεσμοί σ (σίγμα) και δεσμοί π (πι)

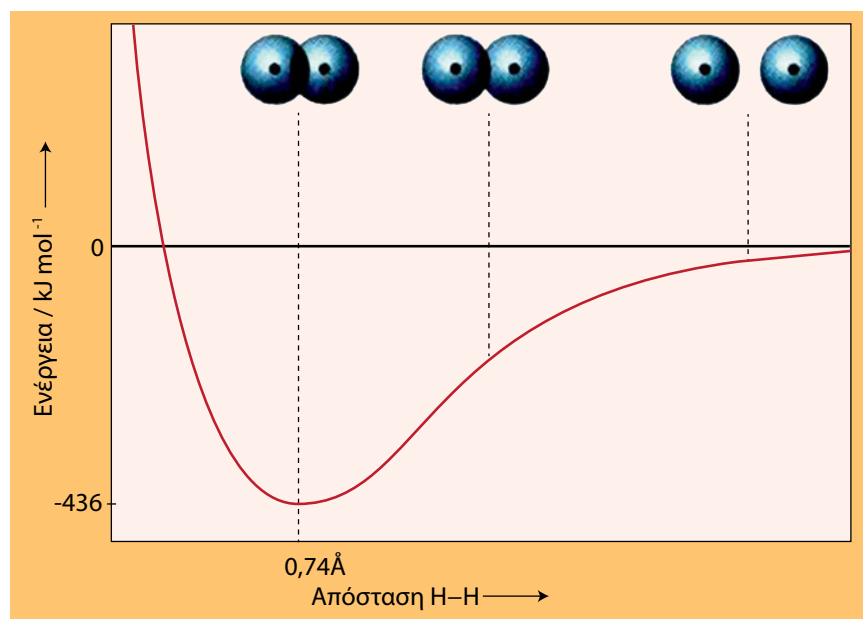
Για να εμπεδώσουμε τα προηγούμενα θα εφαρμόσουμε τη θεωρία δεσμού σθένους για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού H-H στο απλούστερο μόριο, το μόριο του υδρογόνου. Όταν πλησιάζουν δύο άτομα υδρογόνου για να σχηματίσουν το μόριο H₂, το τροχιακό του ενός αρχίζει να επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου. Όσο μάλιστα πλησιάζουν τα δύο άτομα υδρογόνου και το ένα έλκεται από τον πυρήνα του άλλου, τόσο ελαττώνεται η συνολική τους ενέργεια. Από ένα σημείο και πέρα όμως οι πυρήνες απωθούνται ισχυρότατα και αρχίζει να αυξάνεται δραματικά

ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Τα βασικά σημεία της θεωρίας είναι:

1. Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν με συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Σχηματίζονται δε τόσα μοριακά τροχιακά όσα είναι τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται.
2. Τα μοριακά τροχιακά είναι για τα μόρια ότι τα ατομικά τροχιακά για τα άτομα. Τα μοριακά τροχιακά, δηλαδή, περιγράφουν τις περιοχές του χώρου σ' ένα μόριο, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια. Τα μοριακά τροχιακά, με άλλα λόγια, περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες, σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν ένα μόνο πυρήνα.
3. Τα μοριακά τροχιακά έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενεργειακό επίπεδο.
4. Υπάρχουν δύο είδη μοριακών τροχιακών, τα δεσμικά (με χαμηλή ενέργεια) και τα αντιδεσμικά (που έχουν μεγάλη ενέργεια).

η ενέργεια του συστήματος (βλέπε σχήμα 7.1). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μία απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενέργεια. Αυτή η απόσταση ονομάζεται **μήκος δεσμού**. Το μήκος δεσμού για το δεσμό υδρογόνο-υδρογόνο είναι $0,74 \text{ \AA}$ (74 pm). Στο σχήμα 7.1 φαίνεται επίσης ότι η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού H-H είναι 436 kJ/mol .

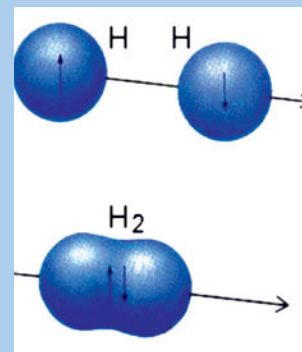


ΣΧΗΜΑ 7.1 Ενέργεια του συστήματος H-H σε συνάρτηση με την απόσταση των πυρήνων των δύο ατόμων υδρογόνου.

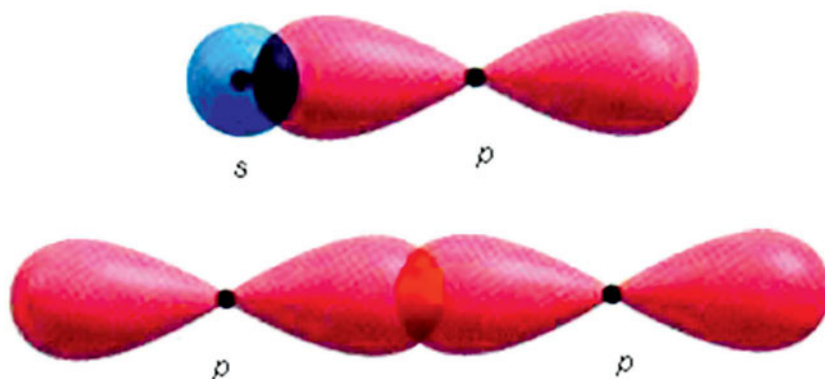
Το ηλεκτρονικό νέφος, που προκύπτει από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων του H, έχει **κυλινδρική συμμετρία**, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Είναι διευθετημένο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες H και περικλείει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που δημιουργείται. Ο ομοιοπολικός αυτός δεσμός, που είναι προϊόν της *s-s* επικάλυψης χαρακτηρίζεται **σ (σίγμα) δεσμός**.

Ο σ (σίγμα) δεσμός που περιγράψαμε δημιουργήθηκε από επικάλυψη (*overlap*) *s* τροχιακού + *s* τροχιακού. Σίγμα (σ) δεσμοί μπορούν να δημιουργηθούν και με επικαλύψεις *s-p* και *p-p*, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2. Συνοψίζοντας, έχουμε:

- σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις *s-s*, *s-p* και *p-p* ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη.



Δημιουργία σ δεσμού στο μόριο του υδρογόνου. Στο σ δεσμό ο άξονας του δεσμού (η ευθεία που ενώνει τους πυρήνες των δύο ατόμων) συμπίπτει με τους άξονες συμμετρίας των τροχιακών που επικαλύπτονται.



ΣΧΗΜΑ 7.2 Με επικάλυψη ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού ή ενός p με ένα p ατομικό τροχιακό, κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων, προκύπτει ο δεσμός σ .

Αν τα δύο ατομικά τροχιακά είναι παράλληλα, δεν είναι δυνατόν να γίνει επικάλυψη αυτών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε **πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών νεφών με αποτέλεσμα τη δημιουργία του π (πι) δεσμού**. Στον π (πι) δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονικό νέφος (κομβική επιφάνεια), όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:

1. Τα s τροχιακά δε συμμετέχουν σε π δεσμούς, καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική τους επικάλυψη.
2. Ο δεσμός π δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού.
3. Ο σ δεσμός είναι ισχυρότερος του π , καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.

Συνοψίζοντας έχουμε:

- Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ .

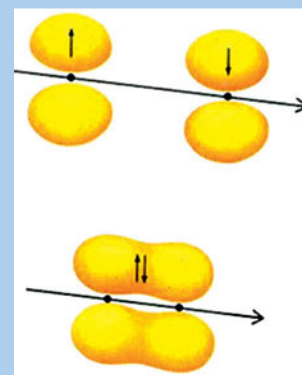
Παραδείγματα σχηματισμού μορίων

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε το σχηματισμό ορισμένων μορίων με τη θεωρία δεσμού σθένους.

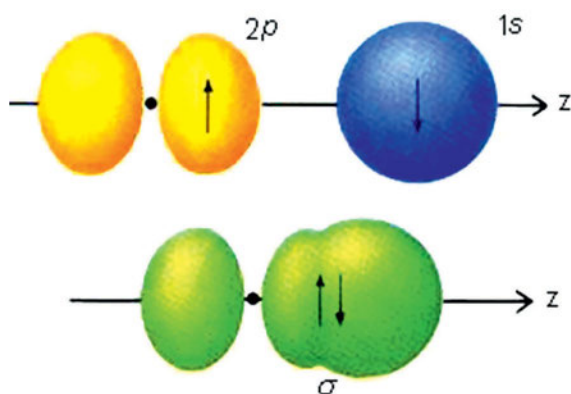
α. HF: Κατ' αρχάς γράφουμε την ηλεκτρονική δομή των ατόμων:

	$1s$				
${}^1\text{H}$	$\uparrow$				
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
${}^9\text{F}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$

Μεταξύ του ηλεκτρονίου $1s$ του υδρογόνου και $2p_z$ του F δημιουργείται δεσμός σ , όπως φαίνεται στο σχήμα 7.3, ο οποίος κατά τα γνωστά χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία. Ανάλογοι δεσμοί σχηματίζονται και στα μόρια των υπολοίπων υδραλογόνων (HCl , HBr , HI).



Η επικάλυψη ενός p τροχιακού με ένα p τροχιακό, με παράλληλους άξονες οδηγεί στο σχηματισμό ενός π δεσμού.

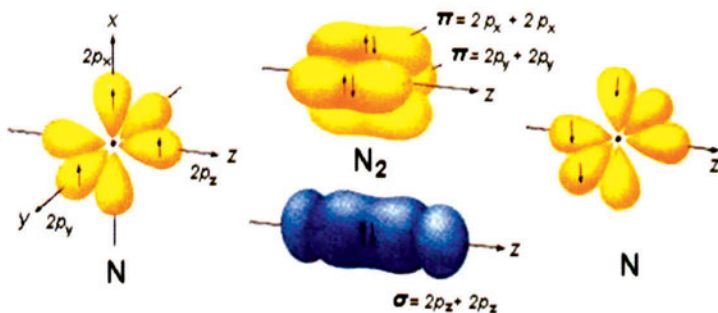


ΣΧΗΜΑ 7.3 Σχηματισμός ενός σ δεσμού στο μόριο του HF.

β. N_2 : Για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του N_2 γράφουμε πρώτα την κατανομή ηλεκτρονίων στα άτομα που θα συνδεθούν:

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}_7N$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
${}_7N$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

Κάθε άτομο N διαθέτει τρία p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Το ένα εξ αυτών επικαλύπτεται με το αντίστοιχο του άλλου ατόμου κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες, σχηματίζοντας ένα σ δεσμό, ωστόσο απομένουν δύο ακόμη p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, τα οποία με πλευρική p - p επικάλυψη δημιουργούν δύο π δεσμούς, όπως δείχνει το σχήμα 7.4.



ΣΧΗΜΑ 7.4 Ο σχηματισμός του μορίου του N_2 περιλαμβάνει ένα σ και δύο π δεσμούς.

Υβριδισμός

Ο σχηματισμός όμως δεσμών με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών, σε πολλές περιπτώσεις, αδυνατεί να ερμηνεύσει τη δομή των μορίων, όπως π.χ. των οργανικών ενώσεων. Μια προωθημένη αντίληψη για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους αποτελεί ο υβριδισμός.

sp υβριδισμός

Για να ερμηνεύσουμε τη δομή στο μόριο του φθοριούχου βηρυλλίου (BeF_2) με τη θεωρία δεσμού σθένους θα πρέπει κατ' αρχάς να πάρουμε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους:

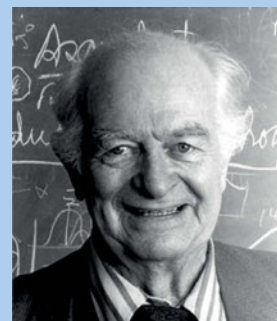
${}_4\text{Be}$	1s	2s			
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			
${}_9\text{F}$	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$

Παρατηρούμε ότι το Be δεν μπορεί να σχηματίσει κανένα ομοιοπολικό δεσμό, αφού δε διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο. Για να εξηγήσουμε το σχηματισμό του BeF_2 θεωρούμε ότι το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού 2s προωθείται σε τροχιακό 2p. Δηλαδή, έχουμε:

${}_4\text{Be}$	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	—

Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονιακή διάταξη, θα περίμενε κανείς ότι οι δεσμοί που σχηματίζει το Be στο BeF_2 είναι διαφορετικοί, ο ένας s + p και ο άλλος p + p. Έχει όμως αποδειχθεί πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί στο BeF_2 είναι ισότιμοι μεταξύ τους.

Αυτή η ομοιότητα των δύο δεσμών μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών, ο οποίος προτάθηκε από τον Pauling το 1931.



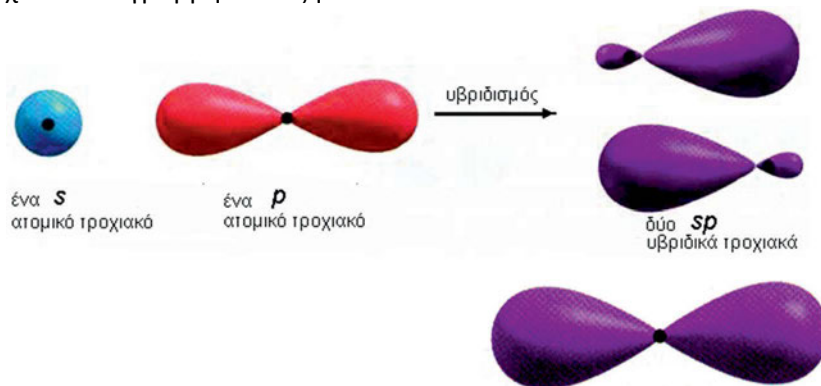
Linus Pauling (1901-1994).

Αμερικανός χημικός μηχανικός, μια από τις μεγαλύτερες μορφές που σημάδεψαν τον 20ό αιώνα. Μεταξύ των άλλων, εισήγαγε την έννοια της ηλεκτραρνητικότητας, της μεσομέρειας και του υβριδισμού των ατομικών τροχιακών. Συσχέτισε την ηλεκτρονιακή δομή με τις μαγνητικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως. Ανακάλυψε την ελικοειδή δομή που έχει η πολυπεπτιδική αλυσίδα των πρωτεϊνών. Το σύγγραμμά του «Η φύση του χημικού δεσμού και η δομή των μορίων και κρυστάλλων» αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κείμενα χημείας, που έχουν γραφεί ποτέ. Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε το 1954 με το βραβείο Νόμπελ χημείας, ενώ το 1962 του απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ ειρήνης ως αναγνώριση για την προσπάθειά του υπέρ της ένταξης των πυρηνικών οπλοστασίων κάτω από διεθνή έλεγχο και της διακοπής των πυρηνικών δοκιμών.

- Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό. Έχουν σχήμα ζεύγους ομοαξονικών αλλά άνισου μεγέθους λοβών (βλέπε σχήμα 7.5). Τέλος, να σημειωθεί ότι τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν, σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης, π.χ. αρχή ελάχιστης ενέργειας.

Έτσι, στην περίπτωση του Be στο BeF_2 τα s και p ατομικά τροχιακά του ατόμου του Be συνδυάζονται και δημιουργούν δύο νέα όμοια μεταξύ τους τροχιακά. Τα δύο αυτά νέα τροχιακά ονομάζονται ***sp* υβριδικά τροχιακά** και στη δημιουργία τους έχει συνεισφέρει κατά 50% το τροχιακό s και κατά 50% το τροχιακό p . Στο σχήμα 7.5 φαίνεται ο σχηματισμός αυτών των δύο υβριδικών τροχιακών. Να παρατηρήσουμε ότι τα υβριδικά τροχιακά έχουν ευθύγραμμη διάταξη.



ΣΧΗΜΑ 7.5 Από το συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού σχηματίζονται δύο sp υβριδικά τροχιακά που είναι ευθύγραμμα διατεταγμένα.

Τα δύο αυτά sp υβριδικά τροχιακά του Be επικαλύπτουν τα δύο p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν δύο σ δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 7.6 Σχηματισμός δύο σ δεσμών με επικάλυψη δύο sp υβριδικών τροχιακών του Be με ισάριθμα p τροχιακά του F για τη δημιουργία του μορίου BeF_2 .

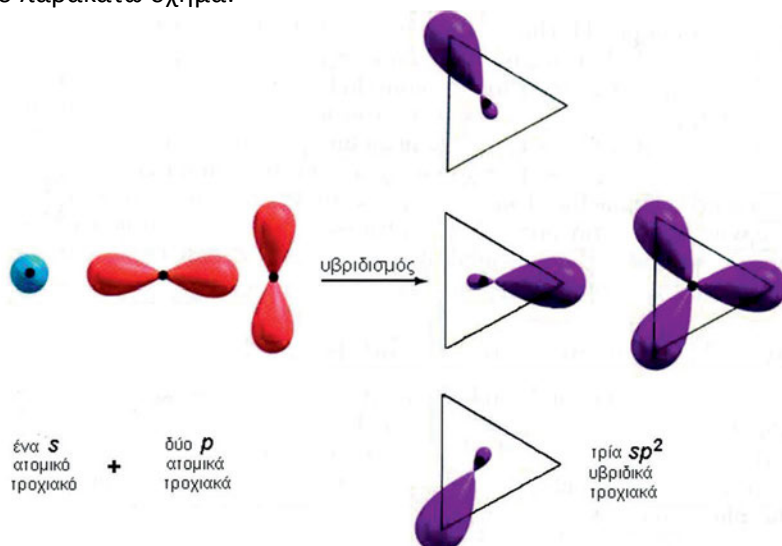
sp^2 υβριδισμός

Αντίστοιχα, για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του BF_3 έχουμε σχετικά με την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου B:

- Ο ένας από τους δύο λοβούς του υβριδικού τροχιακού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον άλλο, γι' αυτό και ο βαθμός επικάλυψης των υβριδικών τροχιακών με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου είναι μεγαλύτερος. Αυτό οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς.

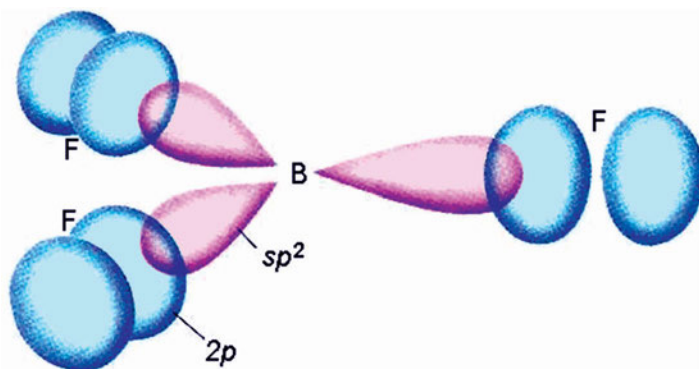
${}_5\text{B}$	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow\downarrow$	$2p_x$ $\uparrow$	$2p_y$ —	$2p_z$ —	θεμελιώδης κατάσταση
${}_5\text{B}$	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow$	$2p_x$ $\uparrow$	$2p_y$ $\uparrow$	$2p_z$ —	προωθημένη κατάσταση
${}_5\text{B}$	$1s$ $\uparrow\downarrow$	$2s$ $\uparrow$	$2p_x$ $\uparrow$	$2p_y$ $\uparrow$	$2p_z$ —	υβριδισμός sp^2
		$\underbrace{\hspace{10em}}_{sp^2}$				

Στο άτομο, δηλαδή, του Β σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά (sp^2), με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών. Παρατηρούμε ότι τα sp^2 υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 7.7 Με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.

Τα τρία αυτά sp^2 υβριδικά τροχιακά του Β επικαλύπτουν τα τρία p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



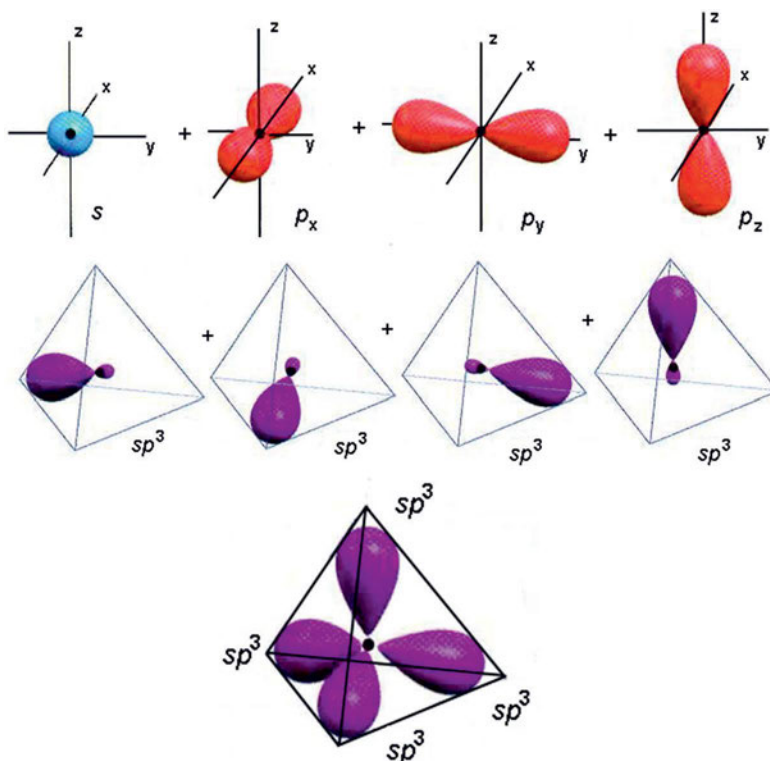
ΣΧΗΜΑ 7.8 Σχηματισμός τριών σ δεσμών με επικάλυψη των τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών του Β με ισάριθμα τρία $2p$ τροχιακά ατόμων F.

sp^3 υβριδισμός

Για να ερμηνεύσουμε τους δεσμούς στο μόριο του CH_4 με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη σκεφτόμαστε ανάλογα με τα προηγούμενα παραδείγματα. Δηλαδή, κατ' αρχάς παίρνουμε την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου C:

${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	θεμελιώδης κατάσταση
${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	προωθημένη κατάσταση
${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	υβριδισμός sp^3
		sp^3				

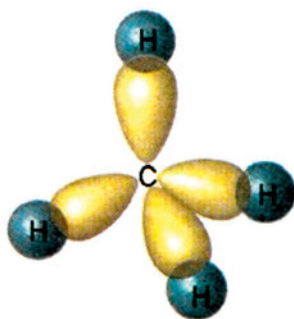
Τα τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά (sp^3) προκύπτουν με συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών και έχουν τετραεδρική διάταξη:



ΣΧΗΜΑ 7.9 Με συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά που έχουν τετραεδρική διάταξη.

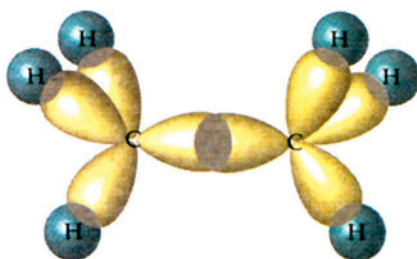
Με βάση τα παραπάνω μπορεί να ερμηνευθεί ο σχηματισμός του CH_4 . Στην περίπτωση αυτή έχουμε σχηματισμό τεσσάρων σ δεσμών με επικάλυψη των τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών του C με τέσσερα s τροχιακά των ατόμων H, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.10.

• Ο υβριδισμός δεν περιορίζεται μόνο μεταξύ s και p τροχιακών. Υπάρχουν υβριδικά τροχιακά, στα οποία συμμετέχουν s , p και d τροχιακά, π.χ. dsp^2 .

ΣΧΗΜΑ 7.10 Σχηματισμός μορίου του CH_4 .

Απλός δεσμός C-C

Στα μόρια των κορεσμένων υδρογονανθράκων υφίστανται σ δεσμοί του τύπου $s\text{-}sp^3$ ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου και σ δεσμοί του τύπου $sp^3\text{-}sp^3$ ανάμεσα στα άτομα άνθρακα.

ΣΧΗΜΑ 7.11 Σχηματισμός μορίου του C_2H_6 .

Διπλός δεσμός C=C

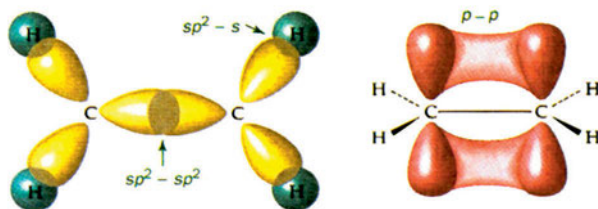
Με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους και τον υβριδισμό, μπορούμε να ερμηνεύσουμε το διπλό δεσμό $\text{>C}=\text{C}<$ π.χ. στο αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Ως γνωστόν η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του άνθρακα είναι η ακόλουθη:

${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	θεμελιώδης κατάσταση
${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	προωθημένη κατάσταση
${}_6\text{C}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	υβριδισμός sp^2
		sp^2				

Στο μόριο του αιθυλενίου κάθε άτομο άνθρακα έχει τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά και παραμένει ένα τροχιακό p , το οποίο είναι προσανατολισμένο καθέτως προς το επίπεδο των υβριδικών τροχιακών.

Ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου δημιουργούνται

σ δεσμοί του τύπου sp^2-s . Τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ δεσμό του τύπου sp^2-sp^2 και ένα π που προκύπτει με επικάλυψη p_z-p_z . Δηλαδή, στο διπλό δεσμό $C=C$ ο ένας δεσμός είναι σ και ο άλλος είναι π . Ο σ δεσμός είναι πιο σταθερός από τον π . Η περιγραφή του διπλού δεσμού με τον υβριδισμό δικαιολογεί πολλές από τις ιδιότητες του διπλού δεσμού, π.χ. αντιδράσεις προσθήκης.



ΣΧΗΜΑ 7.12 Σχηματισμός μορίου του αιθενίου ($CH_2=CH_2$). Στο αριστερό διάγραμμα φαίνονται οι σ δεσμοί, ενώ στο δεξί οι π δεσμοί.

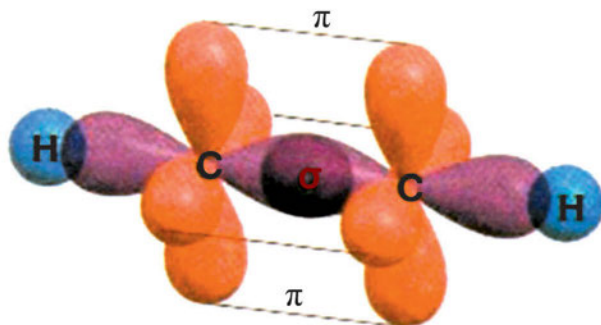
Με ανάλογες σκέψεις μπορεί να περιγραφεί ο σχηματισμός του τριπλού δεσμού στο ακετυλένιο $HC \equiv CH$.

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
${}_6C$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	—	θεμελιώδης κατάσταση
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
${}_6C$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	προωθημένη κατάσταση

Στο άτομο του άνθρακα συνδυάζονται δύο τροχιακά, ένα s και ένα p , και δημιουργούνται δύο sp υβριδικά τροχιακά ενώ περισσεύουν δύο p τροχιακά (p_y, p_z), με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το καθένα.

	1s	sp	2p _y	2p _z
${}_6C$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$

Κατά το σχηματισμό του $\text{HC} \equiv \text{CH}$, κάθε άτομο C ενώνεται με σ δεσμό μ' ένα άτομο H (επικάλυψη τροχιακών $sp-s$), ενώ τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα δεσμό σ (επικάλυψη τροχιακών $sp-sp$) και δύο π δεσμούς (επικάλυψη τροχιακών $p-p$), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.13.



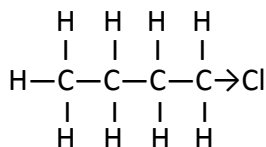
ΣΧΗΜΑ 7.13 Σχηματισμός μορίου του αιθινίου (C_2H_2). Διακρίνονται οι σ και οι π δεσμοί.

Επαγωγικό φαινόμενο

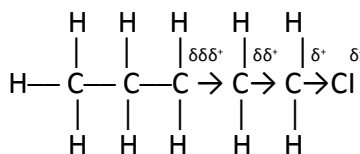
Πολλές φορές η κατανομή των ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς δεν είναι συμμετρική. Δηλαδή, τα δεσμικά ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από το ένα άτομο απ' ό,τι το άλλο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χημική δράση του μορίου. Η πολικότητα αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη διαφορά ηλεκταρνητικότητας μεταξύ των συνδεόμενων ατόμων. Όμως, η πόλωση ενός δεσμού μπορεί να επηρεαστεί και από γειτονικά άτομα ή ομάδες ατόμων που έλκουν ή απωθούν ηλεκτρόνια.

- *Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.*

Για παράδειγμα στο 1-χλωροβουτάνιο ο δεσμός C-Cl είναι πολικός γιατί το Cl, ως πλέον ηλεκταρνητικό του C, έλκει περισσότερο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτό μπορούμε να το συμβολίσουμε ως εξής:



όπου το βέλος από σύμβαση κατευθύνεται προς το άτομο που έλκει περισσότερο το ζεύγος ηλεκτρονίων. Η πόλωση αυτή μεταξύ C-Cl μεταδίδεται και στους γειτονικούς δεσμούς C-C, με αποτέλεσμα να τους πολώνει, σύμφωνα με το σχήμα:

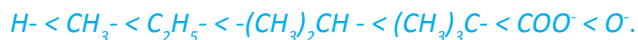


Δηλαδή, η παρουσία του Cl προκαλεί έλλειμμα ηλεκτρικού φορτίου στο πρώτο άτομο άνθρακα (φορτίο δ^+). Αυτό με τη σειρά του έλκει ηλεκτρόνια από το δεύτερο άτομο άνθρακα (που αποκτά μικρότερο φορτίο $\delta\delta^+$) και το δεύτερο έλκει ηλεκτρόνια από το τρίτο άτομο άνθρακα (που αποκτά ακόμα μικρότερο φορτίο $\delta\delta\delta^+$). Μετά το τρίτο άτομο άνθρακα η μετατόπιση ηλεκτρονίων θεωρείται αμελητέα και μπορεί να αγνοηθεί.

- Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα, προκαλούν το **-I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, π.χ. μέταλλα, προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

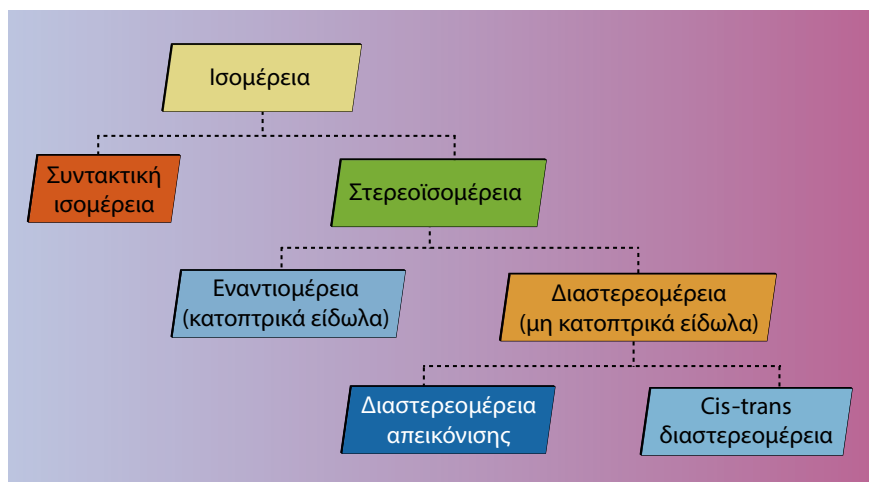


Με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύονται πολλές ιδιότητες οργανικών ενώσεων, καθώς και μηχανισμοί πολλών αντιδράσεων. Να θυμίσουμε ότι με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύεται πολλές φορές η ισχύς ενός οξέος ή μιας βάσης σε συσχετισμό με τη μοριακή δομή τους (π.χ. γιατί το χλωροαιθανικό οξύ είναι ισχυρότερο οξύ από το αιθανικό οξύ, βλέπε κεφάλαιο 5).

(7.2) Στερεοϊσομέρεια (εναντιομέρεια και διαστερομέρεια)

Γενικά

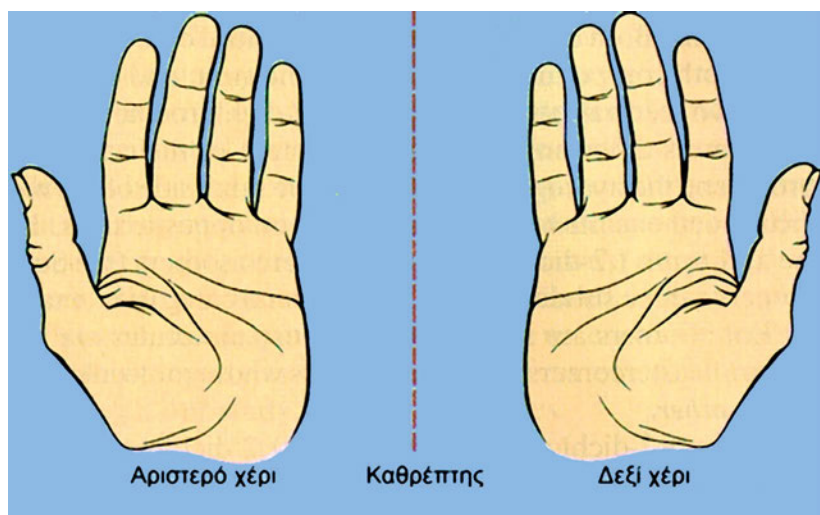
Ισομέρεια έχουμε όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο έχουν διαφορές στις ιδιότητές τους (φυσικές και χημικές). Μια μορφή ισομέρειας είναι και η στερεοϊσομέρεια, όπου οι ισομερείς ενώσεις (στερεοϊσομερείς) έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετική στερεοχημική διάταξη. Η στερεοϊσομέρεια μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την εναντιομέρεια και τη διαστερομέρεια. Η γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια), σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, εντάσσεται στη διαστερομέρεια. Η παραπάνω διάκριση απεικονίζεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα:



Εναντιομέρεια - Χειρόμορφα ή χειρικά μόρια

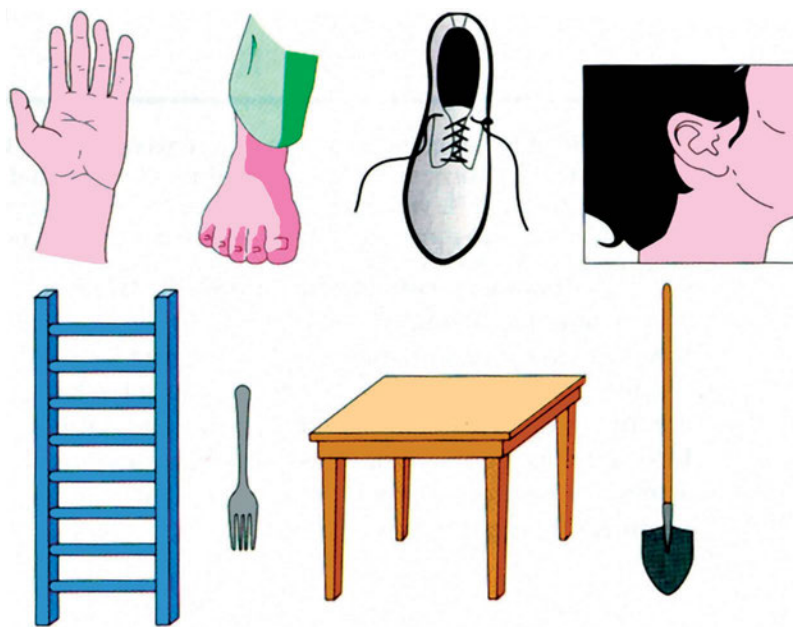
Αν πάρουμε για παράδειγμα το πλαστικό ομοίωμα της παλάμης ενός χεριού, μπορούμε χωρίς δυσκολία να πούμε αν η παλάμη αυτή ανήκει σε δεξί ή αριστερό χέρι. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δύο παλάμες μας δεν είναι με τον ίδιο τρόπο διαμορφωμένες στο χώρο, παρ' όλο που έχουν τον ίδιο αριθμό δακτύλων, τοποθετημένων με την ίδια ακριβώς σειρά. Γι' αυτό και το δεξί γάντι μπαίνει στο δεξί χέρι και αντίστοιχα το αριστερό γάντι στο αριστερό χέρι. Οι παλάμες μας, δηλαδή, παρ' όλο που δεν είναι απολύτως ίδιες, έχουν κάποια συγκεκριμένη σχέση μεταξύ τους.

Αν το δεξί χέρι πλησιάσει έναν επίπεδο καθρέφτη, το είδωλό του μέσα στον καθρέφτη θα είναι το αριστερό χέρι. Δηλαδή, η διάταξη των δύο χεριών στο χώρο δεν είναι τυχαία, αλλά έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο σ' επίπεδο καθρέφτη.



ΣΧΗΜΑ 7.14 Οι παλάμες των χεριών μας έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, χωρίς να συμπίπτουν μεταξύ τους.

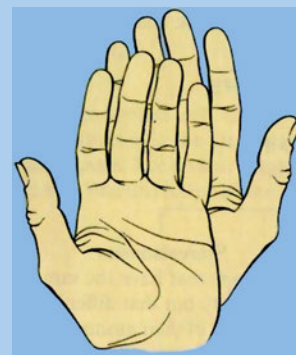
Υπάρχουν και άλλα αντικείμενα που παρουσιάζουν αυτή τη σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, π.χ. ένα ζευγάρι παπούτσια, ένα ζευγάρι βίδες με ανάποδες «βόλτες» κ.λπ. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **χειρόμορφα** ή **χειρικά**. Υπάρχουν βέβαια και αντικείμενα που δεν είναι χειρικά, π.χ. μια σκάλα, ένα τραπέζι κ.λπ. (βλέπε σχήμα 7.15).



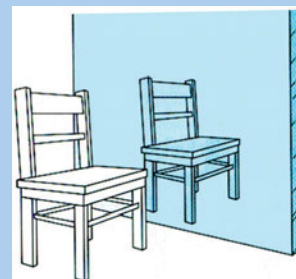
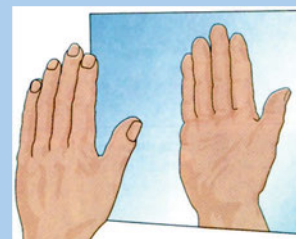
ΣΧΗΜΑ 7.15 Υπάρχουν αντικείμενα χειρικά (πάνω σειρά) και μη χειρικά (κάτω σειρά).

Αντίστοιχα, στη χημεία υπάρχουν μόρια χειρικά και μόρια μη χειρικά.

- Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι μια ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια.



Το αριστερό χέρι δεν ταυτίζεται με το δεξί (κατοπτρικό είδωλο) με υπέρθεση.

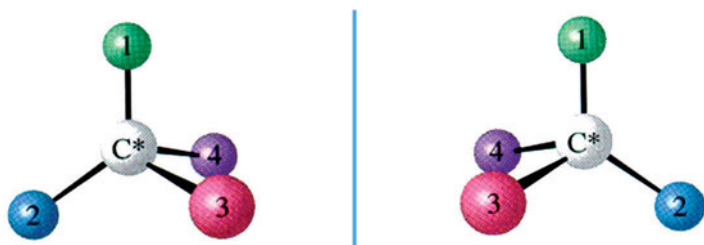


Τεστ χειρομορφίας. Αν το είδωλο είναι διαφορετικό από το αντικείμενο, τότε το σώμα είναι χειρικό (π.χ. παλάμη). Αν το είδωλο ταυτίζεται με το αντικείμενο (π.χ. καρέκλα), τότε το σώμα είναι μη χειρικό).

Μια ένωση για να παρουσιάζει εναντιομέρεια πρέπει να στερείται επιπέδου συμμετρίας. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως όταν στο μόριο της ένωσης περιέχεται τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες.

- Ένα άτομο άνθρακα το οποίο είναι συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικές ομάδες αποτελεί ένα **ασύμμετρο ή στερεογονικό κέντρο** και συμβολίζεται με C^* .

Να ξεκαθαρίσουμε ότι η χειρομορφία είναι μια ιδιότητα που αφορά ολόκληρο το μόριο, ενώ το στερεογονικό κέντρο αποτελεί την αιτία της χειρομορφίας.



ΣΧΗΜΑ 7.16 Η παρουσία στερεογονικού κέντρου (ασύμμετρου κέντρου) στο μόριο μιας ένωσης οδηγεί σε δύο εναντιομερείς ενώσεις.

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν στερεογονικό (ή ασύμμετρο) κέντρο; Όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

- α) 1-προπανόλη β) 2-βουτανόλη
γ) βουτανικό οξύ δ) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

α) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα
 β) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ Ο σημειωμένος C^* είναι ασύμμετρος
 και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

- γ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ Δεν έχει ασύμμετρο κέντρο άνθρακα

- δ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\text{CH}}\text{COOH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
- Ο σημειωμένος C* είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι -H, -CH₃, -COOH, -CH₂CH₃-

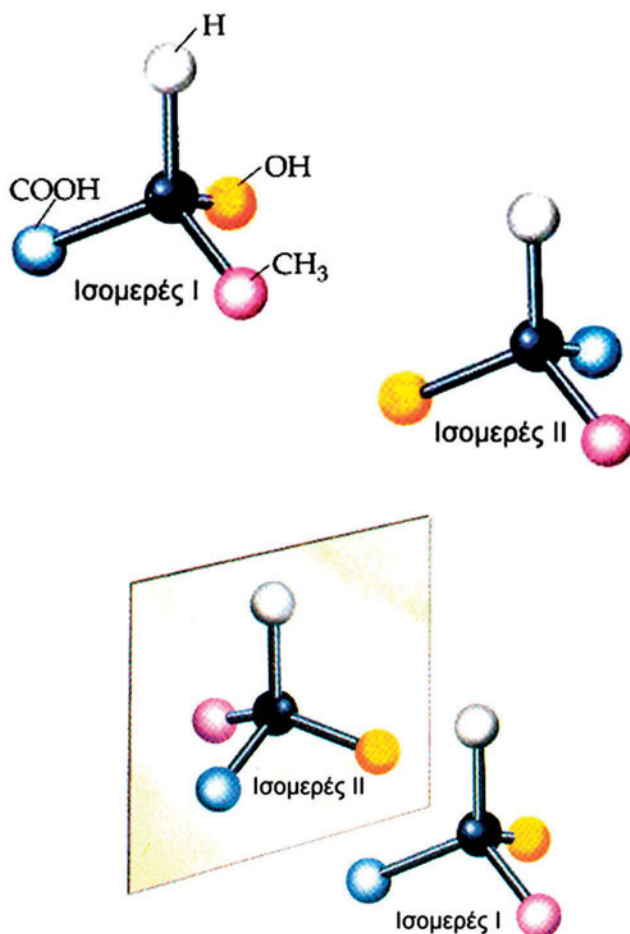
Εφαρμογή

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο κέντρο άνθρακα; Όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

- α) 1-χλωροβουτάνιο β) 2-βρωμοπεντάνιο
 γ) 2-μεθυλοβουτανάλη δ) 1-εξένιο

Στεreoχημική απεικόνιση R και S

Όπως αναφέραμε, μια οργανική ένωση με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (C^*) έχει δύο στερεοϊσομερή. Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ). Η ένωση αυτή, λόγω του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα που διαθέτει, απαντά σε δύο μορφές (εναντιομερείς). Αυτό εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί με τη χρήση μοριακών μοντέλων, της μορφής που παρουσιάζονται στο σχήμα 7.17.



ΣΧΗΜΑ 7.17 Απεικόνιση εναντιομερών του γαλακτικού οξέος με μοριακά μοντέλα. Όπως φαίνεται, οι ενώσεις αυτές έχουν σχέση αντικειμένου-κατοπτρικού ειδώλου, χωρίς να ταυτίζονται με υπέρθεση.

Γενικά, όμως, η απεικόνιση στερεοχημικών τύπων (**στερεοαπεικόνιση**) κατ' αυτό τον τρόπο δεν είναι εύκολη, ιδιαίτερα αν η ένωση είναι πολύπλοκη. Στη δεκαετία του '50, οι Cahn, Ingold και Prelog ανέπτυξαν μια μέθοδο για τη στερεοαπεικόνιση μιας ένωσης. Η μέθοδος στηρίζεται σε

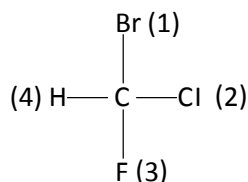
ορισμένους κανόνες, με βάση τους οποίους οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα διατάσσονται με μια ορισμένη **σειρά «προτεραιότητας»**. Με βάση τη διάταξη αυτή καθορίζεται η στερεοαπεικόνιση της ένωσης.

Ας πάρουμε για παράδειγμα το μόριο του βρωμοφθοροχλωρομεθανίου (CHFCIBr). Στο μόριο αυτό, το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά άτομα: το H, το Br, το F και το Cl. Τα άτομα αυτά διατάσσονται σύμφωνα με τον εξής κανόνα:

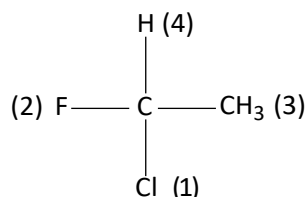
1^{ος} κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστατών που συνδέονται με C*

Το άτομο που συνδέεται με το C* και έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό κατατάσσεται πρώτο (1), ακολουθεί το (2) με τον αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, το (3) με τον αμέσως μεγαλύτερο, ενώ το άτομο με το χαμηλότερο ατομικό αριθμό χαρακτηρίζεται τέταρτο (4).

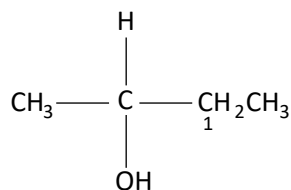
Έτσι, στην περίπτωση μας, το Br (με ατομικό αριθμό 35) προηγείται όλων των άλλων, το Cl (με ατομικό αριθμό 17) προηγείται των υπόλοιπων δύο και το F (με ατομικό αριθμό 9) προηγείται του H (με ατομικό αριθμό 1). Έτσι, συμβολικά έχουμε: **Br > Cl > F > H**. Επιπλέον, ο υποκαταστάτης που προηγείται όλων των άλλων χαρακτηρίζεται 1, ο αμέσως επόμενος 2, ο άλλος 3, και αυτός με την ελάχιστη προτεραιότητα 4. Δηλαδή,



Ας δούμε τώρα ένα άλλο παράδειγμα: Στο μόριο του 1-φθορο-1-χλωροαιθανίου (CH_3CHFCI) υπάρχει μια διαφορά από το προηγούμενο παράδειγμα: ο ένας από τους τέσσερις υποκαταστάτες που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα δεν είναι άτομο, αλλά μια ομάδα ατόμων. Στην περίπτωση αυτή η σειρά προτεραιότητας καθορίζεται με βάση τους **ατομικούς αριθμούς μόνο των ατόμων που συνδέονται άμεσα με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα**. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα ενδιαφερθούμε μόνο για τον ατομικό αριθμό του άνθρακα που υπάρχει στο μεθύλιο, αφού αυτός είναι που συνδέεται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα. Η σειρά λοιπόν προτεραιότητας των υποκαταστατών είναι: **Cl > F > C (του $-\text{CH}_3$) > H**. Δηλαδή,

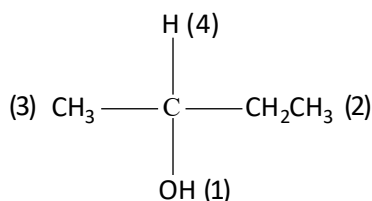


Στο μόριο, όμως, της 2-βουτανόλης ο πρώτος κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό της προτεραιότητας των υποκαταστατών. Γεννάται δηλαδή το ερώτημα, ποιος υποκαταστάτης προηγείται, το μεθύλιο ή το αιθύλιο;



Γενικά, όταν δύο (ή και περισσότερα) άτομα από αυτά που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα είναι όμοια, οπότε ο βασικός κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό προτεραιότητας των υποκαταστατών, εξετάζουμε τι συνδέεται άμεσα με το καθένα από αυτά τα όμοια άτομα. Στην περίπτωση της 2-βουτανόλης, ο άνθρακας του CH_3 - συνδέεται με τρία άτομα υδρογόνου (H, H, H), ενώ ο άνθρακας-1 του CH_3CH_2 - συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα υδρογόνου (C, H, H). Η πρώτη τριάδα προκρίνεται της δεύτερης, επειδή ο ατομικός αριθμός του άνθρακα είναι μεγαλύτερος του H, γι' αυτό και το CH_3CH_2 - προηγείται του CH_3 -. Έτσι έχουμε:

O (του -OH) > C (του -CH₂CH₃) > C (του -CH₃) > H



Συνοψίζοντας, έχουμε:

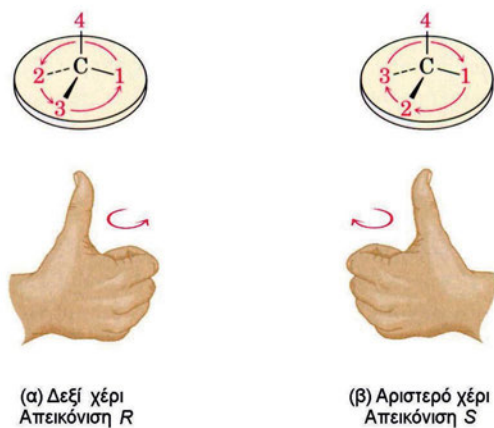
**2^{ος} κανόνας
προτεραιότητας των
υποκαταστατών
που συνδέονται
με C***

Αν η σχετική προτεραιότητα δύο ομάδων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τον κανόνα 1, τότε συγκρίνουμε τους ατομικούς αριθμούς των δεύτερων κατά σειρά ατόμων κάθε υποκαταστάτη. Αν είναι αναγκαίο συνεχίζουμε και στο τρίτο ή τέταρτο άτομο, ώσπου να καταλήξουμε σε κάποιο σημείο διαφοροποίησης.

Προσδιορισμός απεικόνισης R και S

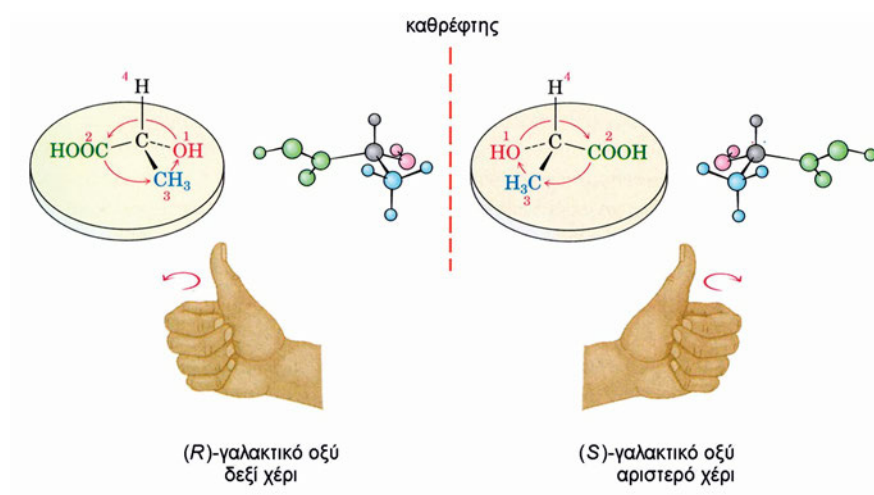
Έχοντας προσδιορίσει τη σειρά προτεραιότητας των τεσσάρων ομάδων του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, μπορούμε να απεικονίσουμε στερεοχημικά μια ένωση, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Προσανατολίζουμε το μόριο, ώστε ο υποκαταστάτης με τη μικρότερη προτεραιότητα (4) να βρεθεί στην πάνω θέση. Κρατάμε το ένα χέρι μας με τα δάχτυλα κλειστά, αλλά τον αντίχειρα τεντωμένο, ώστε να κατευθύνεται στον υποκαταστάτη με την ελάχιστη προτεραιότητα (4). Αν χρησιμοποιούμε το δεξί μας χέρι και τα δάχτυλα κλείνουν προς την κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1 → 2 → 3), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού

μορίου χαρακτηρίζεται ως *R* (από τη λατινική λέξη Rectus, δηλαδή δεξιό). Αν χρησιμοποιούμε το αριστερό μας χέρι και τα δάχτυλά μας κλείνουν προς την κατεύθυνση των ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως *S* (από τη λατινική λέξη Sinister, δηλαδή αριστερό). Όλη αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 7.18 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης ενός χειρικού μορίου.

Παρακάτω δίνεται σχηματικά ο προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος.



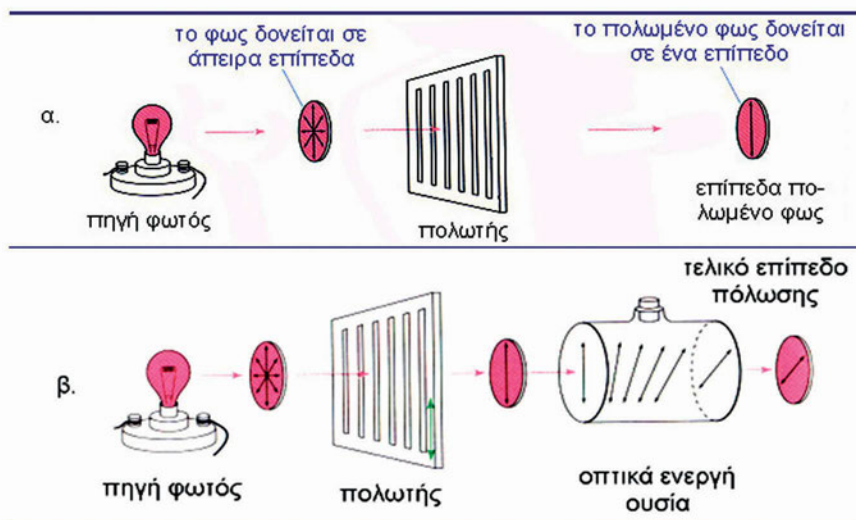
ΣΧΗΜΑ 7.19 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης του γαλακτικού οξέος.

Ιδιότητες εναντιομερών - Στροφική ικανότητα - Ρακεμικά μίγματα

Τα εναντιομερή έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες (π.χ. το ίδιο σημείο ζέσεως, το ίδιο σημείο τήξεως, την ίδια διαλυτότητα). Διαφέρουν μόνο ως προς τη φορά στροφής του πολωμένου φωτός. Τι είναι όμως πολωμένο φως; Το φως θεωρείται κύμα το οποίο δονείται σε απεριόριστο αριθμό επιπέδων που περνούν από τη γραμμή διάδοσής του.

- Πολωμένο είναι το φως του οποίου οι ταλαντώσεις γίνονται μόνο σ' ένα από τα δυνατά επίπεδα που περνάει από τη γραμμή διάδοσής του.

Το πολωμένο φως ονομάζεται και επίπεδα πολωμένο φως. Το κοινό φως μετατρέπεται σε επίπεδα πολωμένο φως αν διέλθει μέσα από ένα φακό Polaroid ή από πρίσμα Nicol.



ΣΧΗΜΑ 7.20 α. Μετατροπή κοινού φωτός σε επίπεδα πολωμένο φως.
β. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

- Οπτικά ενεργή ουσία είναι η ουσία που στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.
- Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες.

Τα εναντιομερή, δηλαδή, στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως κατά την ίδια απόλυτη τιμή, αλλά με αντίθετο σημείο στροφής. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με ένα (-). Δεν μπορούμε από τη στερεοχημική διάταξη να προβλέψουμε αν μια οπτικά ενεργή ένωση στρέφει δεξιά (+) ή αριστερά (-) το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Υπάρχουν ενώσεις R που είναι (+), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (-), αλλά υπάρχουν και ενώσεις R που είναι (-), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (+).

Η γωνία στροφής προσδιορίζεται πάντοτε πειραματικά.

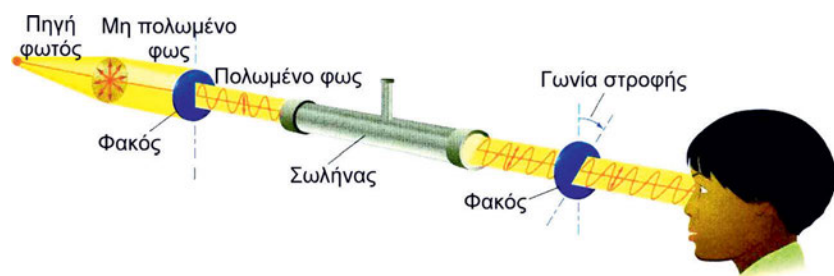
- Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.



Αν τα επίπεδα πόλωσης του φωτός είναι κάθετα μεταξύ τους, τότε το φως δεν περνάει σχεδόν καθόλου (όπως συμβαίνει στα γυαλιά ηλίου).

Πολωσίμετρο - Ειδική στροφική ικανότητα

Η μέτρηση της γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός γίνεται με ένα όργανο που λέγεται **πολωσίμετρο**. Το όργανο αυτό περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, δύο φακούς Polaroid και μεταξύ των δύο φακών υπάρχει σωλήνας στον οποίο προσθέτουμε την προς εξέταση οπτικά ενεργό ουσία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 7.21 Σχηματική παρουσίαση ενός πολωσίμετρου. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

Η γωνία στροφής, όπως μετρίεται με το πολωσίμετρο, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της οπτικά ενεργής ουσίας καθώς και του μήκους της κυψελίδας στην οποία εισάγεται το δείγμα. Η γωνία στροφής εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός και τη θερμοκρασία του εξεταζόμενου διαλύματος. Για συγκριτικούς λόγους χρησιμοποιείται η ειδική στροφή $[\alpha]$. Κάθε οπτικά ενεργή ουσία έχει τη δική της χαρακτηριστική **ειδική στροφική ικανότητα ή ειδική στροφή**.

Η ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργούς ουσίας συμβολίζεται με $[\alpha]^T$, όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέτρηση και λ το μήκος κύματος του πολωμένου φωτός. Η ειδική στροφική ικανότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α : η μετρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής.

l : το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου που περιέχει το διάλυμα σε dm (στην πραγματικότητα είναι ο αριθμός των dm).

c : η συγκέντρωση του διαλύματος του δείγματος σε g/mL (στην πραγματικότητα είναι ο αριθμός των g/mL).

Παράδειγμα 7.3

Σε διάλυμα όγκου 10 mL περιέχονται 2 g οπτικά ενεργούς ουσίας και εισάγονται σε δοχείο πολωσιμέτρου μήκους 100 cm. Η παρατηρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής είναι $+13,4^\circ$. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας;

ΛΥΣΗ

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = +13,4^\circ \\ l = 100 \text{ cm} = 10 \text{ dm} \\ c = \frac{2 \text{ g}}{10 \text{ mL}} \end{array} \right\} \Rightarrow [\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} = \frac{+13,4^\circ}{10 \cdot 0,2} = +6,7^\circ$$

Εφαρμογή

Διάλυμα οπτικά ενεργούς ουσίας (Α) έχει όγκο 50 mL και περιέχει 5 g ουσίας. Εισάγεται σε δοχείο πολωσιμέτρου που έχει μήκος 40 cm και κατά το πείραμα παρατηρείται στροφή του επιπέδου πόλωσης κατά $-8,2^\circ$. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της Α;

($-32,8^\circ$)

Ενώσεις με 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C* - Διαστερομέρια

Είδαμε ότι αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο C*, τότε η ένωση αυτή μπορεί να έχει δύο στερεοϊσομερείς μορφές, που είναι οπτικοί αντίποδες. Οι ισομερείς αυτές ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς και η μία χαρακτηρίζεται R και η άλλη S.

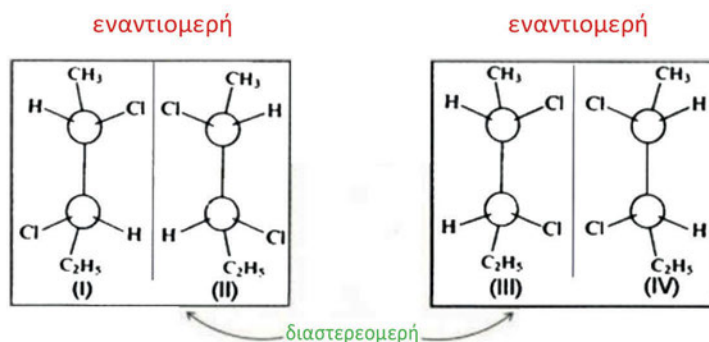
Όταν, όμως, στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C, σε πόσες στερεοϊσομερείς μορφές μπορεί να βρίσκεται η ένωση; Η απάντηση είναι:

- Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν n ασύμμετρα άτομα C*, ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ 2^n .

Έτσι, αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 3 ασύμμετρα άτομα (C*), η ένωση αυτή μπορεί να βρίσκεται σε $2^3 = 8$ το πολύ στερεοϊσομερείς μορφές. Λέμε το πολύ, γιατί όπως θα δούμε στη συνέχεια σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να βρίσκεται σε λιγότερες από 8, π.χ. σε 7 ή 6, ποτέ όμως σε περισσότερες από οκτώ.

Ας θεωρήσουμε τώρα την ένωση 2,3-διχλωροπεντάνιο.

Η ένωση περιέχει στο μόριό της δύο ασύμμετρα άτομα C* και απαντά σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Προφανώς το ζεύγος I και II είναι εναντιομερή. Το ίδιο ισχύει για το ζεύγος III και IV. Τα υπόλοιπα ζεύγη, όπως το I και το III, δεν είναι εναντιομερή και χαρακτηρίζονται ως **διαστερομερή**.

Τα διαστερομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε ορισμένα (ένα ή περισσότερα) ασύμμετρα κέντρα, ενώ σε ορισμένα άλλα ασύμμετρα κέντρα έχουν την ίδια στερεοαπεικόνιση. Αντίθετα, τα εναντιομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε όλα τα ασύμμετρα κέντρα.

• Γενικά, όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους χαρακτηρίζονται διαστερομερείς. Δηλαδή, στερεομερή που δεν είναι κατοπτρικά είδωλα το ένα του άλλου ονομάζονται διαστερομερή.

Οι διαστεροϊσομερείς ενώσεις, αντίθετα από τις εναντιομερείς, έχουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες και αρκετές διαφορές στις χημικές. Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε:

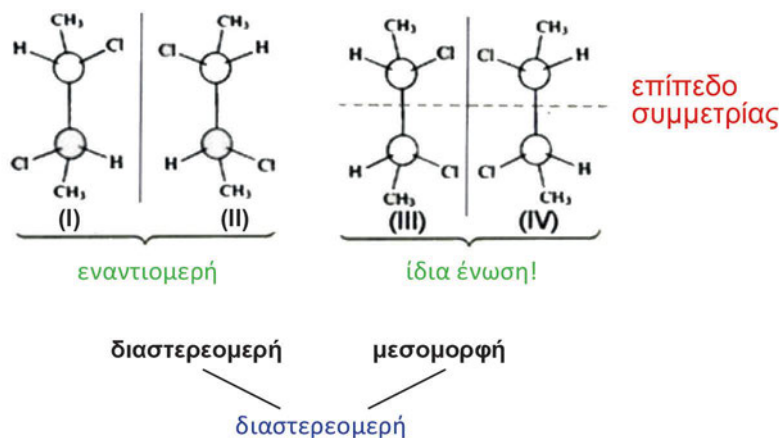
• Αν δύο στερεοϊσομερείς ενώσεις είναι οπτικοί αντίποδες, είναι εναντιομερείς, αν δεν είναι, είναι διαστεροϊσομερείς.

Μεσομορφή

Όταν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα C*, η ένωση αυτή δε βρίσκεται πάντοτε σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, μπορεί να βρίσκεται σε τρεις. Αυτό συμβαίνει όταν τα δύο ασύμμετρα άτομα C είναι ομοειδώς ασύμμετρα, δηλαδή οι υποκαταστάτες του ενός είναι οι ίδιοι με τους υποκαταστάτες του άλλου.

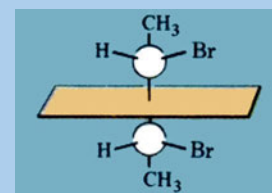
Ας θεωρήσουμε το 2,3-διχλωροβουτάνιο.

Η ένωση αυτή έχει τις παρακάτω τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές.



Οι δομές I και II χαρακτηρίζονται ως εναντιομερείς. Οι δομές III και IV συμπίπτουν, αφού το μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας, άρα είναι μη χειρικό. Η τελευταία αυτή δομή είναι οπτικά ανενεργή και ονομάζεται μεσομορφή. Δηλαδή, το 2,3-διχλωροβουτάνιο δεν εμφανίζεται σε τέσσερις, αλλά σε τρεις στερεοϊσομερείς μορφές.

Με την ίδια λογική, υπάρχουν ενώσεις με τρία ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C*, στις οποίες υπάρχουν τέτοια επίπεδα συμμετρίας, οπότε τα στερεοϊσομερή είναι λιγότερα από όσα προβλέπει ο τύπος 2^n .



Εμφάνιση μεσομορφής, λόγω του εσωτερικού επιπέδου συμμετρίας στο μόριο της ένωσης.

Παράδειγμα 7.4

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

- α. 2-βρωμοπεντάνιο
- β. 2,3-διβρωμοπεντάνιο
- γ. 2,4-διβρωμοπεντάνιο
- δ. 3-βρωμοπεντάνιο

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. $\text{CH}_3\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Έχουμε ένα ασύμμετρο C, άρα στην ένωση αντιστοιχούν δύο στερεοχημικοί τύποι.

β. $\text{CH}_3\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ Έχουμε δύο ασύμμετρα C, άρα $2^2 = 4$ στερεοϊσομερή.

γ. $\text{CH}_3\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\text{CH}_2\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ Έχουμε δύο ομοειδώς ασύμμετρα άτομα C με ίδιους υποκαταστάτες, άρα 3 στερεοϊσομερή.

δ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα, δεν παρουσιάζει στερεοϊσομέρεια, άρα η ένωση αυτή έχει μία μόνο στερεοδιάταξη.

Εφαρμογή

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

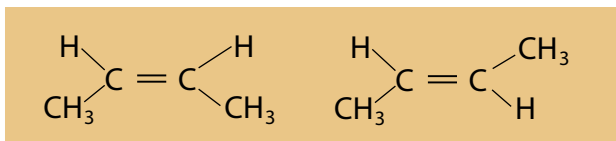
- α. 2-πεντανόλη
- β. 2,3-πεντανοδιόλη
- γ. 2,4-διχλωροπεντάνιο
- δ. 3-πεντανόλη

(α. 2, β. 4, γ. 3, δ. 1)

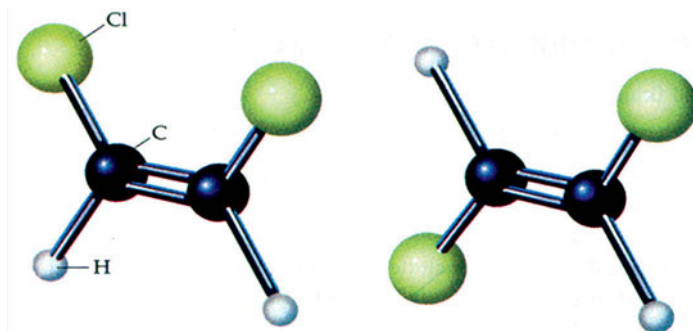
Γεωμετρική ισομέρεια

Όπως μάθαμε στο διπλό δεσμό ($>C=C<$) ο ένας δεσμός είναι σ (σίγμα) και ο άλλος π (πι). Ο π (πι) δεσμός εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή των ατόμων του άνθρακα γύρω από το διπλό δεσμό και αυτό αποτελεί τη βασική αιτία για την εμφάνιση στερεοϊσομέρειας. **Η στερεοϊσομέρεια αυτής της μορφής προϋποθέτει την παρουσία σε κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού δύο διαφορετικών υποκαταστατών.**

Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-βουτένιο, αυτό εμφανίζεται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.

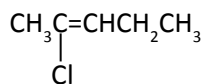


Η πρώτη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) είναι από το ίδιο μέρος του επιπέδου, ονομάζεται *cis* και η άλλη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) δεν είναι από την ίδια πλευρά, ονομάζεται *trans*. Αυτή η περίπτωση στερεοϊσομέρειας ονομάζεται **γεωμετρική** και απαντά μόνο σε οργανικές ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό $>C=C<$ εφ' όσον καθένα από τα άτομα του C συνδέεται με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες.

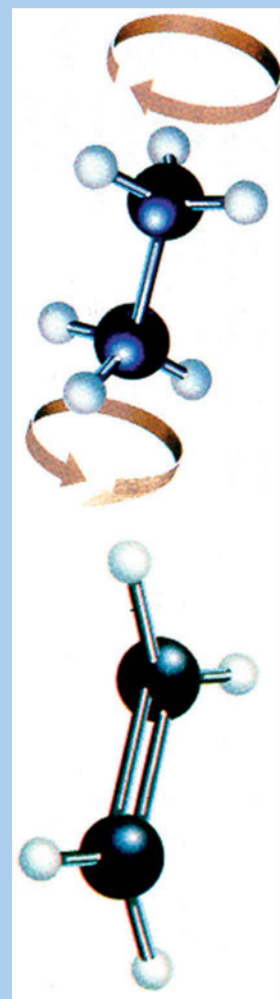


ΣΧΗΜΑ 7.22 Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το *cis*-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το *trans*-1,2 διχλωροβουτένιο.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια, χωρίς όμως να μπορούν να χαρακτηριστούν οι ενώσεις ως *cis* και *trans*. Παράδειγμα φέρνουμε το 2-χλωρο-2-πεντένιο,



το οποίο εμφανίζει τα παρακάτω γεωμετρικά ισομερή.



Βασική αιτία για την εμφάνιση της γεωμετρικής ισομέρειας είναι η αδυναμία περιστροφής των ατόμων άνθρακα περί τον άξονα του διπλού δεσμού. Ακριβώς γι' αυτό στα αλκάνια, λόγω της ελεύθερης περιστροφής, είναι αδύνατον να εμφανιστεί γεωμετρική ισομέρεια.

- Οι *cis* - *trans* στερεομερείς μορφές επειδή δεν είναι οπτικοί αντίποδες μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαστερομερείς.

- Στην Οργανική Χημεία εμφανίζονται και άλλες περιπτώσεις γεωμετρικής στερεοϊσομέρειας, που δε θα μας απασχολήσουν.

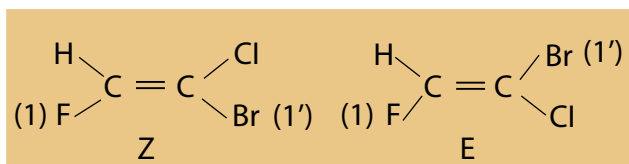
Z και E στερεοχημική διάταξη

Σήμερα υπάρχει ένας γενικότερος τρόπος χαρακτηρισμού των γεωμετρικά ισομερών ως Z ή E. Το 1-χλωρο-1-βρωμο-2-φθορο-αιθένιο $\text{CClBr} = \text{CHF}$ προφανώς απαντά σε δύο στερεοχημικούς τύπους:



που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν cis, trans. Σήμερα, τα γεωμετρικά ισομερή τα διακρίνουμε σε Z και E, λαμβάνοντας υπ' όψη τη γνωστή σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών. Έτσι, χαρακτηρίζουμε ως 1, 2 και 1', 2' τους υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με κάθε άτομο C του διπλού δεσμού. Χαρακτηρίζουμε 1 τον υποκαταστάτη που έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ανάμεσα στους δύο υποκαταστάτες του πρώτου άνθρακα του διπλού δεσμού (1^η προτεραιότητα) και 2 αυτόν με το μικρότερο ατομικό αριθμό (2^η προτεραιότητα). Με την ίδια λογική, χαρακτηρίζουμε και τους υποκαταστάτες του άλλου ατόμου άνθρακα του διπλού δεσμού ως 1' και 2'. Στο παραπάνω παράδειγμα έχουμε: 1 το $_{9}\text{F}$, 2 το H, 1' το $_{35}\text{Br}$, 2' το $_{17}\text{Cl}$.

Αν οι υποκαταστάτες 1 και 1' είναι στο ίδιο μέρος του επιπέδου, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως Z (από το Zusammen = μαζί στα Γερμανικά), ενώ αν βρίσκονται στην αντίθετη μεριά, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως E (από το Entgegen = αντίθετα στα Γερμανικά). Δηλαδή:



Παράδειγμα 7.5

Σε ποιο από τα ισομερή διχλωροαιθένια εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τα διχλωροαιθένια είναι:

α. $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ 1,1-διχλωροαιθένιο

β. $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ 1,2-διχλωροαιθένιο

Στο (α), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού δεν είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες, άρα δεν εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια.

Στο (β), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες και εμφανίζει γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

Εφαρμογή

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων με μοριακό τύπο C_5H_{10} και να σημειωθεί σε ποια ή σε ποιες δομές εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

(7.3) Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί βασικά να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους:

α. Με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης

Δύο είναι τα κύρια είδη μηχανισμών: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αναπτύσσονται στην αμέσως επόμενη ενότητα.

β. Με βάση το είδος της αντίδρασης

Εδώ μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες αντιδράσεων:

την προσθήκη, την απόσπαση, την υποκατάσταση, τον πολυμερισμό, την οξείδωση - αναγωγή και τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων.

Για εκπαιδευτικούς λόγους θα ξεκινήσουμε από τη δεύτερη κατηγορία ταξινόμησης.

Να παρατηρήσουμε, όμως, ότι μια οργανική αντίδραση μπορεί να ταξινομηθεί σε περισσότερες από μια κατηγορίες, όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω.

Αντιδράσεις προσθήκης

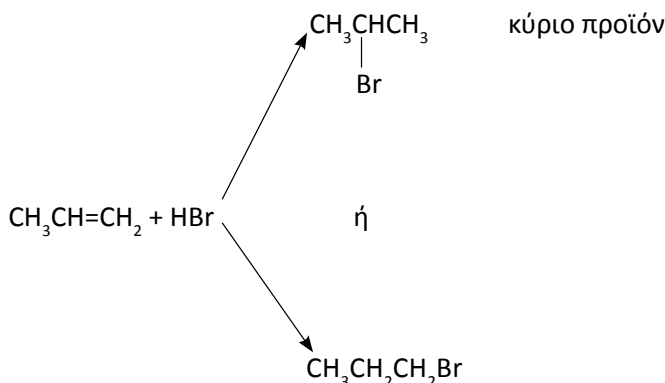
Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις προσθήκης είναι:

1. Προσθήκη στο διπλό δεσμό $>C=C<$

π.χ. $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2BrCH_2Br$

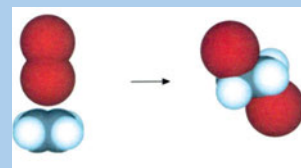
Γενικά, αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα Br_2 σε τετραχλωράνθρακα, τότε το αλκένιο αντιδρά με το Br_2 και το διάλυμα του Br_2 , από κόκκινο που είναι, αποχρωματίζεται. Ανάλογες αντιδράσεις προσθήκης με Br_2 δίνουν και άλλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Γενικότερα, η προσθήκη Br_2 αποτελεί έναν απλό εργαστηριακό έλεγχο της ακορεστότητας, καθώς η άμεση εξαφάνιση της κόκκινης χροιάς του Br_2 σημαίνει ότι η ένωση είναι ακόρεστη.

Κατά την προσθήκη HBr ή HOH ή HA στο προπένιο είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα

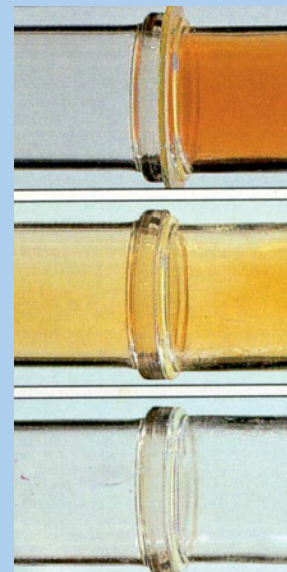


Το κύριο προϊόν, δηλαδή αυτό που σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από το άλλο, προβλέπεται από τον κανόνα του Markovnikov.

- Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$).



Εικονική παρουσίαση της αντίδρασης Br_2 με αιθένιο, κάνοντας χρήση μοριακών μοντέλων.



1. Ατμοί Br_2 διαχωρίζονται με γυάλινη επιφάνεια από αέριο αιθένιο.
2. Απομάκρυνση της γυάλινης επιφάνειας.
3. Το αιθένιο αποχρωματίζει ατμούς του Br_2 , ενώ παράλληλα σχηματίζονται σταγονίδια 1,2-διβρωμοαιθάνιου.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov: όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως $H^{\delta+}$) στον άνθρακα με τα περισσότερα υδρογόνα.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν κατά την προσθήκη:

α. HCl σε 1-βουτένιο

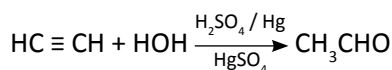
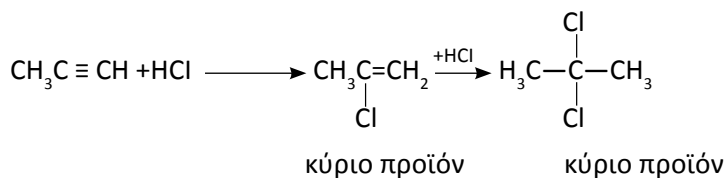
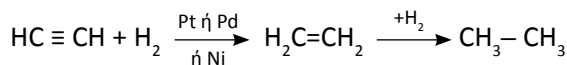
β. HBr σε 2-μεθυλο-2-βουτένιο

2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό – $C \equiv C$ –

Οι αντιδράσεις αυτές μοιάζουν πολύ με τις αντίστοιχες αντιδράσεις προσθήκης του διπλού δεσμού, με τη διαφορά ότι εδώ καταναλώνεται διπλάσια ποσότητα αντιδραστήριου απ' ό,τι στο διπλό δεσμό, καθώς η προσθήκη γίνεται σε δύο βήματα. Πρώτα, προστίθεται ένα μόριο στον τριπλό δεσμό, οπότε προκύπτει ένωση με διπλό δεσμό και στη συνέχεια προστίθεται άλλο νέο μόριο, ώστε ο διπλός δεσμός να γίνει απλός.

Επίσης, οι αντιδράσεις προσθήκης στα ασύμμετρα αλκίνια ακολουθούν τον κανόνα του Markovnikov. Τέλος, να προσέξουμε την προσθήκη νερού στα αλκίνια, που όπως θα εξηγήσουμε στο παρακάτω παράδειγμα, γίνεται σε ένα στάδιο.

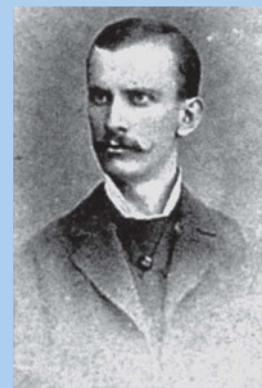
Παράδειγμα 7.6



Στην τελευταία αντίδραση σχηματίζεται ενδιάμεσα η ασταθής ένωση $CH_2=CH-OH$ (ενόλη) η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε καρβονυλική ένωση.

Εφαρμογή

Να γραφούν οι αντιδράσεις προσθήκης HCl και H_2O σε προπίνιο μέχρι να καταλήξουμε σε κορεσμένη ένωση.



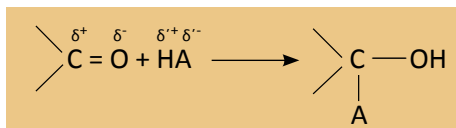
Vladimir Markovnikov (1837-1904). Γεννήθηκε στη Ρωσία. Ήταν καθηγητής στα πανεπιστήμια του Καζάν, της Οδησσού και της Μόσχας.

• Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, στο πρώτο στάδιο προσθήκης.

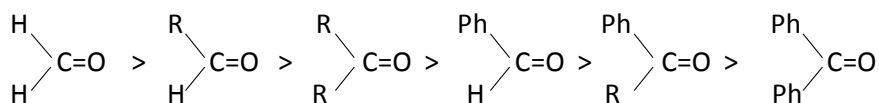
• Όταν σε μια ένωση, το ίδιο άτομο C συνδέεται με υδροξύλιο και με διπλό δεσμό με άλλο άτομο C, η ένωση είναι σε ισορροπία με καρβονυλική ένωση, η οποία συνήθως επικρατεί.

3. Προσθήκη στο καρβονύλιο των αλδεϋδών και κετονών: $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$

Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Γι' αυτό και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό των αλκενίων, είναι ισχυρά πολωμένος. Εξ αιτίας αυτού οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ενώσεις του τύπου: $\text{H}^{\delta+}\text{A}^{\delta-}$
σύμφωνα με το σχήμα:



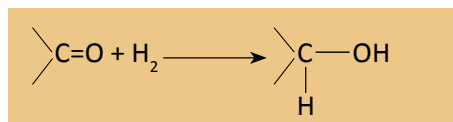
Η σειρά δραστηριότητας των καρβονυλικών ενώσεων, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, είναι:



όπου R- είναι αλκύλιο ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$) και Ph- είναι φαινύλιο (C_6H_5-).

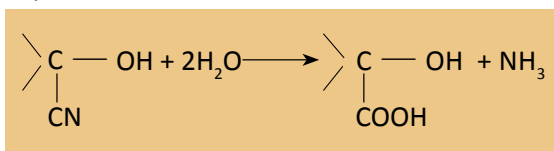
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων προσθήκης στο καρβονύλιο είναι:

1. Η προσθήκη H_2 προς σχηματισμό αλκοολών



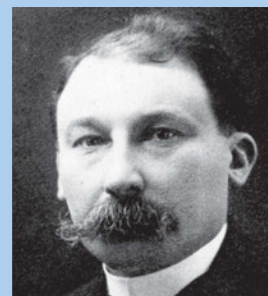
2. Η προσθήκη HCN προς σχηματισμό κυανιδρινών

Η υδρόλυση των κυανιδρινών οδηγεί στη σύνθεση α-υδροξυοξέων ή 2-υδροξυοξέων:



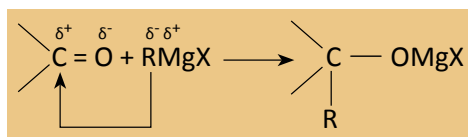
3. Η προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard που οδηγεί τελικά, μετά από υδρόλυση, στη σύνθεση αλκοολών.

Ο Γάλλος χημικός François Grignard συνέθεσε πρώτος ενώσεις του τύπου RMgX που ονομάζονται αλκυλομαγνησιοαλογονίδια ή αντιδραστήρια Grignard προς τιμή του.

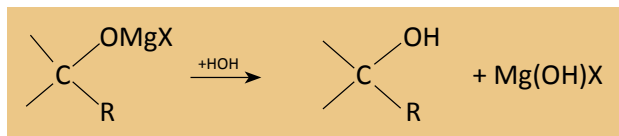


François Grignard (1871-1935). Γεννήθηκε στη Γαλλία. Η εργασία στην οποία ανέφερε τη σύνθεση των αντιδραστηρίων του δημοσιεύτηκε το 1900. Τα επόμενα 5 χρόνια έγιναν 200 επιστημονικές δημοσιεύσεις για τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Πήρε το βραβείο Νόμπελ για τη Χημεία το 1912.

Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα είναι: $R^{\delta-}(MgX)^{\delta+}$ και η προσθήκη αυτών στο καρβονύλιο $C=O$ γίνεται σύμφωνα με το σχήμα:

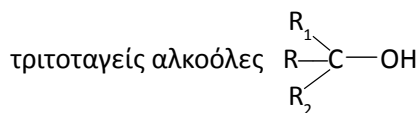
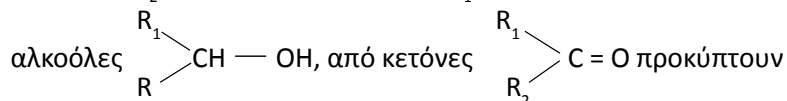


Το προϊόν της προσθήκης στη συνέχεια υδρολύεται, οπότε έχουμε:



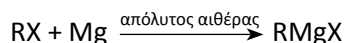
Να παρατηρήσουμε ότι:

α. Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης που χρησιμοποιούμε προκύπτει και άλλη αλκοόλη. Δηλαδή, από φορμαλδεΰδη ($HCHO$) και $RMgX$ προκύπτει η πρωτοταγής αλκοόλη της μορφής RCH_2OH , από άλλες αλδεΐδες ($R_1CH=O$) προκύπτουν δευτεροταγείς



β. Στις αντιδράσεις αυτές αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα (αντιδράσεις ανοικοδόμησης).

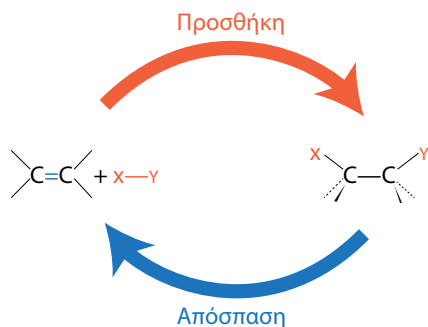
γ. Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται κατά την επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε απόλυτο αιθέρα.



Ο αιθέρας πρέπει να είναι απόλυτος, γιατί η παραμικρή ποσότητα νερού αντιδρά με το $RMgX$ και δίνει αλκάνιο, οπότε καταστρέφεται το αντιδραστήριο Grignard: $RMgX + HOH \rightarrow RH + Mg(OH)X$

Αντιδράσεις απόσπασης

Οι αντιδράσεις απόσπασης είναι στην ουσία αντίθετες των αντιδράσεων προσθήκης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



• Τα αντιδραστήρια **Grignard** ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -μαγνησιοαλογονίδιο. Π.χ. CH_3MgCl μεθυλομαγνησιοχλωρίδιο

• Θυμηθείτε ότι τα αλκύλια έχουν το γενικό τύπο $C_nH_{2n+1}-$

$n = 1$ CH_3- μεθύλιο

$n = 2$ CH_3CH_2- αιθύλιο

$n = 3$ $CH_3CH_2CH_2-$ προπύλιο

$n = 3$ $(CH_3)_2CH-$ ισοπροπύλιο

$n = 4$ $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ βουτύλιο

$n = 4$ $(CH_3)_2CHCH_2-$ ισοβουτύλιο

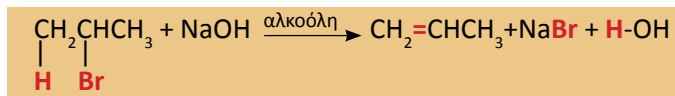
$n = 4$ $(CH_3)_3C-$ τρίτοταγές βουτύλιο

$n = 4$ $(CH_3CH_2)(CH_3)CH-$ δευτεροταγές βουτύλιο

Συνήθως στις αντιδράσεις αυτές αποσπάται ένα ή και περισσότερα μόρια ανόργανης ουσίας (π.χ. H_2 , HCl , HOH) από μία κορεσμένη ένωση, οπότε προκύπτει ακόρεστη ένωση με διπλό ή τριπλό δεσμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι:

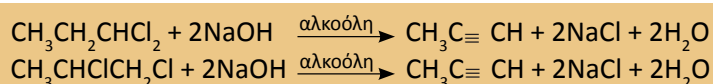
1. η αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκενίων

Π.χ. κατά τη θέρμανση 1-βρωμοπροπανίου με αλκοολικό διάλυμα $NaOH$, αποσπάται ένα μόριο HBr και δημιουργείται προπένιο.

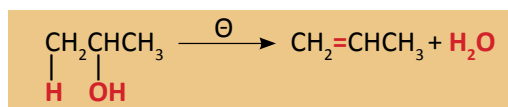


2. η αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκινίων

Αν αποσπάσουμε δύο μόρια HCl από το 1,1-διχλωροπροπάνιο ή από το 1,2-διχλωροπροπάνιο με αντίστοιχο τρόπο δημιουργείται προπίνιο.



3. η αφυδάτωση κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών προς σχηματισμό αλκενίων

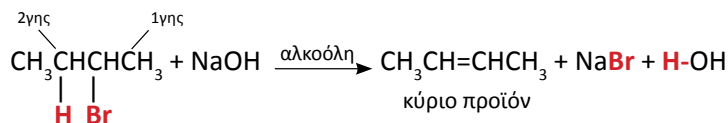


Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με θέρμανση στους $170^\circ C$ παρουσία πυκνού H_2SO_4 .

Στις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών και αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων το κύριο προϊόν καθορίζεται από τον κανόνα του Saytseff.

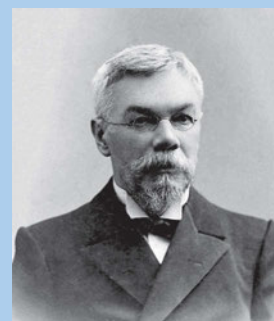
- Σύμφωνα με τον κανόνα τον Saytseff, κατά την απόσπαση μορίου HA από οργανική ένωση, το H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.

Δηλαδή, κατά την απόσπαση HBr από το 2-βρωμοβουτάνιο το κύριο προϊόν είναι το 2-βουτένιο.



Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν της απόσπασης HBr από το 2-βρωμοπεντάνιο και από το 2-βρωμο-2-μεθυλο-βουτάνιο;



Alexander Zaitsev ή Saytseff (1841-1910). Γεννήθηκε στο Καζάν της Ρωσίας. Σπούδασε Χημεία στο Παρίσι και έγινε καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Καζάν.

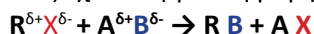
Αντιδράσεις υποκατάστασης

Στις αντιδράσεις αυτές δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματίσουν δύο νέα προϊόντα. Οι αντιδράσεις δηλαδή αυτές έχουν τη γενική μορφή: $A-B + \Gamma-\Delta \rightarrow A-\Gamma + B-\Delta$

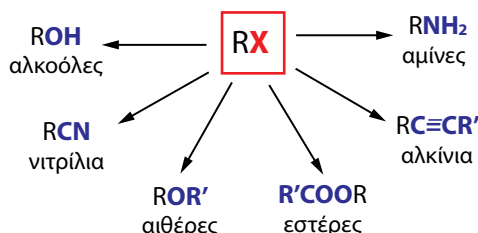
Σ' αυτή την κατηγορία αντιδράσεων ένα άτομο ή μία ομάδα ατόμων αντικαθίσταται από μία άλλη.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης είναι:

1. Οι αντιδράσεις των αλκυλαλογονιδίων (RX) με ενώσεις του τύπου, $A^{\delta+}B^{\delta-}$. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή



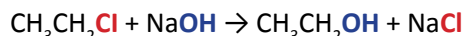
και αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



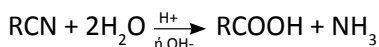
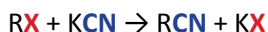
Να επισημάνουμε ότι τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C-X. Η δραστικότητά τους ακολουθεί τη σειρά: $RI > RBr > RCl > RF$.

Παραδείγματα αντιδράσεων αυτής της μορφής δίνονται παρακάτω:

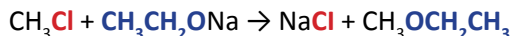
α. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με υδατικό διάλυμα NaOH στην οποία ευνοείται η υποκατάσταση του αλογόνου από υδροξύλιο, π.χ.



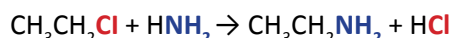
β. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με κυανιούχο κάλιο (KCN) οδηγεί στο σχηματισμό νιτριλίου (RCN), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να υδρολυθεί προς σχηματισμό οξέος.



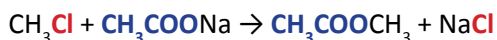
γ. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με αλκοξείδιο του νατρίου (RONa) οδηγεί στο σχηματισμό αιθέρα. Αν διαλέξουμε διαφορετικά αλκύλια στο RX και στο R'ONa ($R \neq R'$), τότε σχηματίζεται μικτός αιθέρας, π.χ.



δ. Με αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με NH_3 παίρνουμε αμίνες, π.χ.



ε. Με άλατα καρβοξυλικών δίνουν εστέρες, π.χ.



στ. Με ακετυλίδια παίρνουμε ανώτερα αλκίνια, π.χ.



• Κατά την αντίδραση $C_nH_{2n+1}Cl$ με αλκοολικό διάλυμα NaOH ευνοείται η απόσπαση HCl και η δημιουργία αλκενίου, ενώ κατά την αντίδραση $C_nH_{2n+1}Cl$ με υδατικό διάλυμα NaOH ευνοείται η αντικατάσταση -Cl από -OH και η δημιουργία αλκοόλης.

• Τα νιτρίλια της μορφής RCN ονομάζονται με βάση το συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα και την κατάληξη -νιτρίλιο, π.χ. CH_3CN αιθανονιτρίλιο.

• Οι πρωτοταγείς αμίνες της μορφής RNH_2 , ονομάζονται με βάση την ονομασία του αλκυλίου και την κατάληξη αμίνη, π.χ. CH_3NH_2 μεθυλαμίνη.

• Στην πραγματικότητα η αμίνη αντιδρά με το HCl και δίνει άλας $CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$. Από το άλας αυτό με προσθήκη βάσης παράγεται αμίνη.

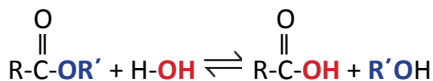
2. Οι αντιδράσεις αλογόνωσης των αλκοολών (ROH)

Χαρακτηριστική είναι η υποκατάσταση υδροξυλίου (-OH) με Cl κατά την αντίδραση αλκοόλης με θειονυλοχλωρίδιο SOCl_2 .



Το τελικό προϊόν (RCl) εύκολα απομονώνεται, καθώς τα δευτερεύοντα προϊόντα (SO_2 , HCl) είναι αέρια και απομακρύνονται.

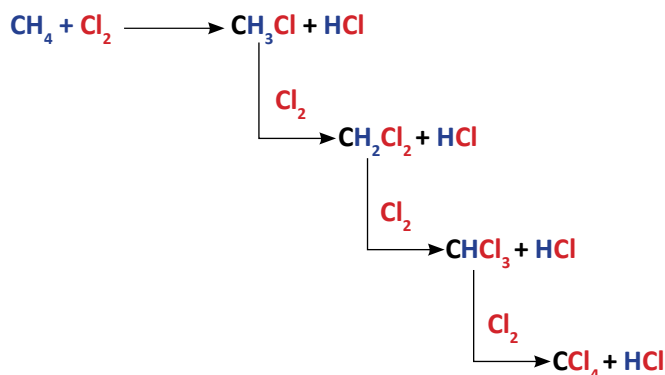
3. Οι αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης των εστέρων και της εστεροποίησης των αλκοολών



Η προς τα δεξιά αντίδραση χαρακτηρίζεται υδρόλυση και γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ η προς τα αριστερά ονομάζεται εστεροποίηση και γίνεται σε όξινο περιβάλλον (π.χ. H_2SO_4). Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε χημική ισορροπία, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά (υδρόλυση) ή προς τα αριστερά (εστεροποίηση).

4. Η αλογόνωση των αλκανίων

Η αλογόνωση των αλκανίων είναι μια υποκατάσταση φωτοχημική που γίνεται μέσω ριζών και που δε σταματά στη λήψη μονοπαραγώγου, αλλά συνεχίζει, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μίγματα προϊόντων. Π.χ η αλογόνωση του CH_4 παρουσία διάχυτου φωτός οδηγεί στις παρακάτω αντιδράσεις:

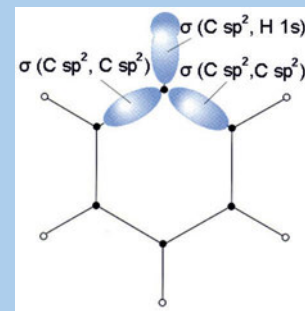


5. Η αρωματική υποκατάσταση

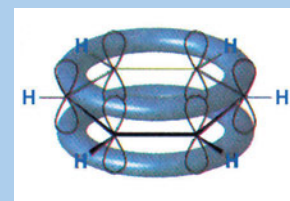
Είναι γνωστό ότι τα άτομα του άνθρακα του βενζολίου συνδέονται μεταξύ τους ανά δύο με τον ίδιο τρόπο που δεν είναι ούτε απλός ούτε διπλός δεσμός. Ο δεσμός αυτός είναι δηλαδή ένας ενδιάμεσος δεσμός μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.

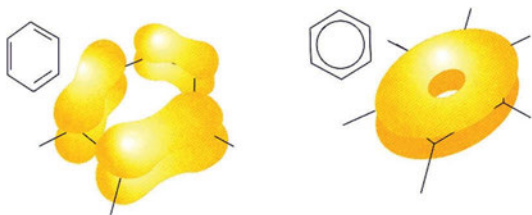
Κβαντομηχανική περιγραφή της δομής του βενζολίου

Στο βενζόλιο κάθε άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με δύο άλλα άτομα άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου με σ δεσμούς που προέρχονται από επικάλυψη sp^2 υβριδικών τροχιακών (όπως στο αιθένιο). Το βενζόλιο είναι ένα επίπεδο μόριο, καθώς όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Επίσης όλες οι γωνίες δεσμών είναι 120° .



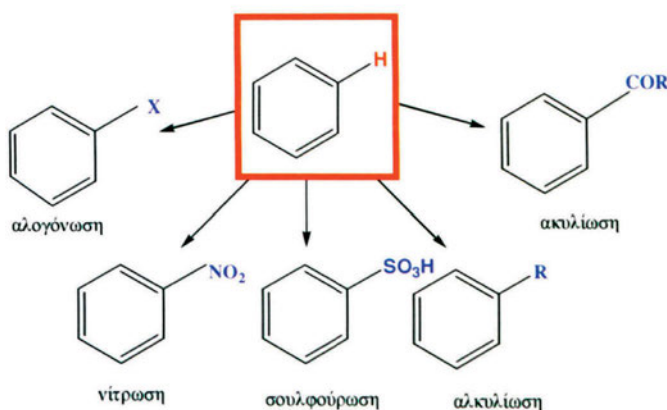
Επιπλέον κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει από ένα p τροχιακό κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου τα οποία επικαλύπτονται σχηματίζοντας π -δεσμούς. Κατά το σχηματισμό των π -δεσμών κάθε p τροχιακό επικαλύπτεται με τα δύο γειτονικά του, με αποτέλεσμα το π τροχιακό να είναι **μη εντοπισμένο**, να συνδέει δηλαδή και τα έξι άτομα άνθρακα και να εκτείνεται πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου.





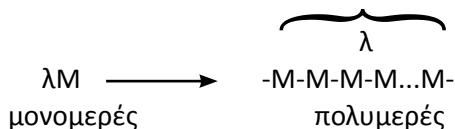
7.23 Η δομή του βενζολίου δεν είναι αυτή που πρότεινε ο Kekulé (αριστερό σχήμα). Η δομή του βενζολίου χαρακτηρίζεται από δύο δακτυλοειδή ηλεκτρονικά νέφη (μη εντοπισμένα) το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Εξ αιτίας αυτού ο βενζολικός δακτύλιος δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης και η συμπεριφορά αυτή αποτελεί τη βάση του χημικού χαρακτήρα των αρωματικών ενώσεων (**αρωματικός χαρακτήρας**). Παρακάτω δίνονται σχηματικά οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης του βενζολίου. Με βάση τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να παρασκευαστούν χιλιάδες υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις.



Πολυμερισμός

Μέχρι τώρα η μελέτη των οργανικών ενώσεων είχε περιοριστεί σε μικρά μόρια. Όμως υπάρχουν και πελώρια μόρια, τα οποία περιέχουν εκατοντάδες χιλιάδες άτομα, τα **μακρομόρια**. Τα μακρομόρια τόσο τα φυσικά (π.χ. άμυλο), όσο και τα συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο) οφείλουν το μέγεθός τους στον πολυμερισμό, τη συνένωση δηλαδή μικρών μορίων (μονομερή). Η δε διαδικασία της συνένωσης ονομάζεται πολυμερισμός. Αν συμβολίσουμε με M το μονομερές, μπορούμε να γράψουμε:



Όπως τα μικρά οργανικά μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις χημικές ιδιότητές τους, έτσι και τα πολυμερή που είναι γιγαντιαία μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις φυσικές (μηχανικές) τους ιδιότητες. Τα πολυμερή έχουν επιφέρει επανάσταση τα τελευταία πενήντα χρόνια. Τα περισσότερα από τα υφάσματα, χρώματα, γυαλιά που χρησιμοποιούμε σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.

Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου καθώς και πολλών υποκατεστημένων

Η νίτρωση επιτυγχάνεται με χρήση μείγματος πυκνού HNO_3 και πυκνού H_2SO_4 (οξύ νίτρωσης).

• Η αλογόνωση γίνεται με X_2 παρουσία FeX_3 ή AlX_3 .

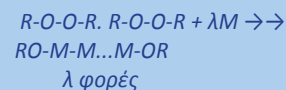
• Η σουλφούρωση γίνεται με χρήση πυκνού H_2SO_4 .

• Η αλκυλίωση γίνεται με RX παρουσία AlX_3 , ενώ η ακυλίωση γίνεται με παρουσία RCOX παρουσία AlX_3 .

• *Polymers*, από τα ελληνικά: πολλά μέρη.

• Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή. Στις ΗΠΑ παρασκευάζονται 12 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο.

• Πολλές φορές για να κλείσει η αλυσίδα ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία υπεροξειδικής ενώσεως του τύπου:

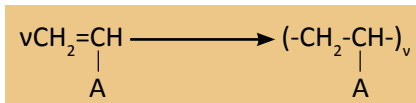


παραγώγων του ακολουθεί έναν αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω ριζών, ο οποίος περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

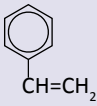
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων πολυμερισμού είναι:

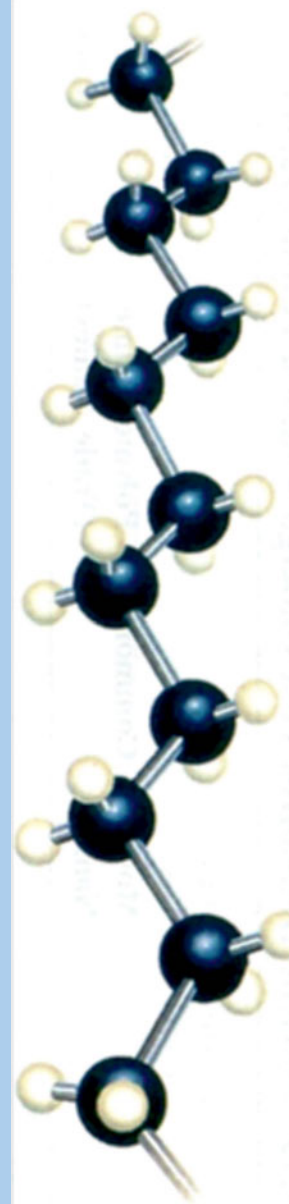
α. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο $\text{CH}_2 = \text{CH}-$

Το μονομερές έχει το γενικό τύπο: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}$, όπου A είναι μονοσθενές στοιχείο ή μονοσθενής ρίζα. Η γενική αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να συμβολιστεί:



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού των ενώσεων της μορφής $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{A}$

A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
H-	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αιθυλένιο	πολυαιθυλένιο $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Πλαστικές σακούλες, πλαστικά παιχνίδια
CH_3-	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ προπένιο	Πολυπροπένιο $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Πλαστικά σχοινιά
Cl-	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ βινυλοχλωρίδιο	Πολυβινυλοχλωρίδιο $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	Δίσκοι, πλαστικά χρώματα
φαινύλιο 	στυρόλιο 	Πολυστυρόλιο $\left(\text{CH}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}_2} \right)_n$	Πλαστικά δάπεδα
κυάνιο CN-	ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Πολυακρυλονιτρίλιο $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	Συνθετική υφάνσιμη ύλη (orlon)



Απεικόνιση πολυαιθυλενίου σε μοριακό μοντέλο.

β. Πολυμερισμός 1,4

Την αντίδραση αυτή δίνουν τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους. Η γενική αντίδραση μπορεί να συμβολιστεί:



ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού 1,4 των ενώσεων της μορφής $\text{CH}_2=\underset{\text{A}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
CH ₃ -	2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο ή ισοπρένιο $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_v$	Cis δομή, φυσικό καουτσούκ και συνθετικό καουτσούκ trans δομή, γουταπέρκα.
Cl-	2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_v$ νεοπρένιο	Τεχνητό καουτσούκ.
H-	1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_v$ Buna	Τεχνητό καουτσούκ.

γ. Συμπολυμερισμός

Δύο μόρια που το καθένα από μόνο του δίνει ένα πολυμερές, π.χ. το 1,3-βουταδιένιο που πολυμερίζεται σε Buna και το στυρόλιο που πολυμερίζεται σε πολυστυρόλιο, είναι δυνατόν να συμπολυμεριστούν και να δώσουν ένα νέο προϊόν, το συμπολυμερές τους. Δηλαδή,

- Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται συμπολυμερισμός.

Η δε κατανομή των μονομερών στο συμπολυμερές είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της αλυσίδας.

Το προϊόν συμπολυμερισμού του παραδείγματος που θίξαμε (1,3-βουταδιένιο και στυρόλιο) χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna S (από τα αρχικά Bu για το βουταδιένιο και S για το Na παρουσία του οποίου γίνεται ο συμπολυμερισμός και S για το στυρόλιο). Αντίστοιχα από το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του ακρυλονιτριλίου ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται και αυτό ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna N.



Απεικόνιση πολυαιθυλενίου με μοριακό μοντέλο σε συμπαγή μορφή.

Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής

Οι αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής στην οργανική χημεία διέπονται από τις γενικές αρχές που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο της οξειδοαναγωγής. Να θυμηθούμε λοιπόν τους ορισμούς:

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Ειδικά βέβαια στην οργανική μπορούμε να θεωρήσουμε:

Οξείδωση είναι η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:

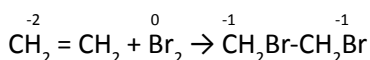
- με σχηματισμό των δεσμών C-O, C-N, C-X ή
- με διάσπαση των δεσμών C-H.

Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:

- με σχηματισμό των δεσμών C-H ή
- με διάσπαση των δεσμών C-O, C-N, C-X.

Να παρατηρήσουμε ότι πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες έχουμε ήδη αναφερθεί, όπως αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξείδωσης - αναγωγής.

Για παράδειγμα φέρνουμε την προσθήκη του Br₂ σε αιθένιο:

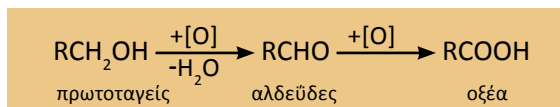


Ο C οξειδώνεται από Α.Ο. = -2 σε -1 και το Br ανάγεται από Α.Ο. = 0 σε -1. Επίσης μπορούμε να πούμε ότι το CH₂ = CH₂ οξειδώνεται, επειδή σχηματίζονται δύο δεσμοί C-Br.

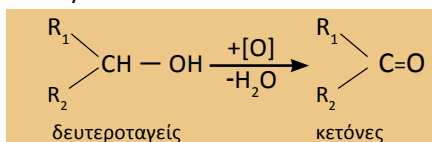
Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην οργανική χημεία είναι οι εξής:

1. Οξείδωση αλκοολών

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεΐδες (διάσπαση ενός δεσμού C-H) και στη συνέχεια σε οξέα (σχηματισμός ενός δεσμού C-O), σύμφωνα με το σχήμα:

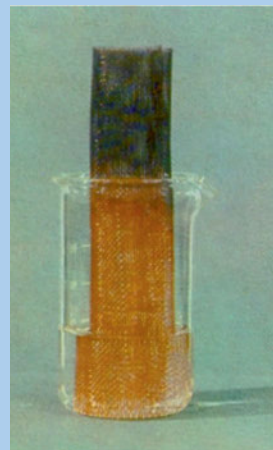


Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες (διάσπαση ενός δεσμού C-H):



Από τα πιο κοινά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση των αλκοολών είναι το όξινο διάλυμα KMnO₄ και το όξινο διάλυμα K₂Cr₂O₇. Το πρώτο (KMnO₄) έχει χρώμα ιώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο Mn²⁺. Το δεύτερο (K₂Cr₂O₇) είναι πορτοκαλί και μετατρέπεται σε πράσινο (Cr³⁺). Το όξινο διάλυμα KMnO₄ είναι

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).



Αλκοτέστ μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε K₂Cr₂O₇ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

ισχυρότερο οξειδωτικό από το $K_2Cr_2O_7$, και οδηγεί τις πρωτοταγείς αλκοόλες συνήθως σε καρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η οξείδωση μιας πρωτοταγούς αλκοόλης μέχρι το στάδιο της αλδεΐδης γίνεται συνήθως με $K_2Cr_2O_7$. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε αλδεΐδες και οι δευτεροταγείς αλκοόλες σε κετόνες με θέρμανση παρουσία χαλκού (καταλυτική αφυδρογόνωση).

Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.

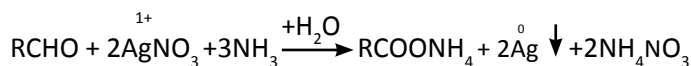
2. Οξείδωση αλδεΐδης

Οι αλδεΐδες δεν οξειδώνονται μόνο από τα αντιδραστήρια που οξειδώνουν τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες ($KMnO_4$ και $K_2Cr_2O_7$), αλλά και με πολύ ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι:

1. Το αντιδραστήριο Fehling (Φελίγγειο υγρό), που είναι αλκαλικό διάλυμα ιόντων Cu^{2+} γαλάζιου χρώματος και το οποίο ανάγεται σε καστανέρυθρο ίζημα Cu_2O , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

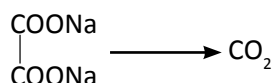
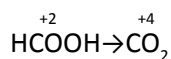


2. Το αντιδραστήριο Tollens, που είναι αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$, οξειδώνει την αλδεΐδη σε οξύ, ενώ ταυτόχρονα ο Ag^+ μετατρέπεται σε Ag , ο οποίος σχηματίζει στα τοιχώματα του δοχείου που γίνεται η αντίδραση κάτοπτρο (καθρέπτη).



Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλδεϋδών.

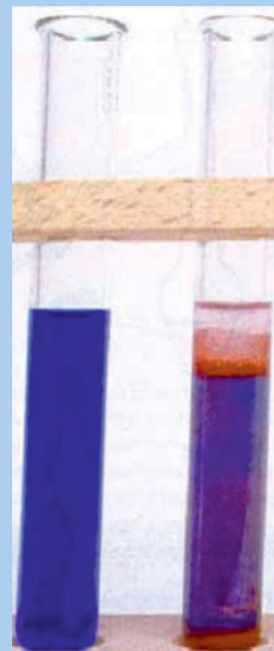
3. Οξείδωση μεθανικού οξέος και αλάτων του και οξαλικού οξέος (αιθανοδιικού) και αλάτων του.



Το παραγόμενο CO_2 προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο (διάλυμα $Ca(OH)_2$), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 7.24 Το CO_2 θολώνει το διάλυμα ασβεστόνερου.



Φελίγγειο υγρό πριν και μετά την προσθήκη αλδεΐδης.



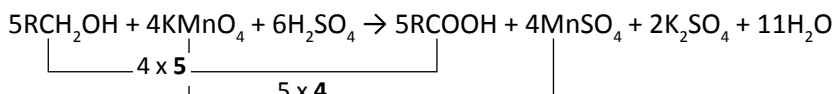
Οι αλδεΐδες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens και σχηματίζουν κάτοπτρο. Η αντίδραση αυτή χρησιμεύει για τη διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών.

Η συμπλήρωση των οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης - αναγωγής, όπως αυτών που αναφέραμε παραπάνω, γίνεται με την ίδια σκέψη που κάναμε για τη συμπλήρωση των ανόργανων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. σε μια οργανική ένωση μπορεί να υπολογιστεί με βάση τους εξής πρακτικούς κανόνες:

- α.** Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο Η ή 1 άτομο αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση Α.Ο. = 1. Στην πραγματικότητα οξειδώνεται κάποιο άτομο C, αλλά αυτό δε μας απασχολεί για τη συμπλήρωση των αντιδράσεων.
- β.** Όταν μια οργανική ένωση κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου, έχουμε αύξηση Α.Ο. = 2.

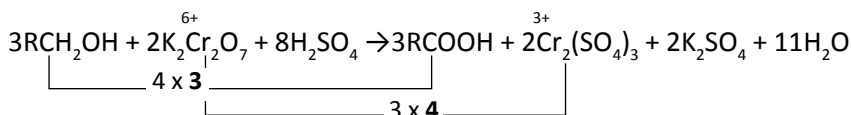
Παράδειγμα 7.7

α. Οξείδωση RCH_2OH σε $RCOOH$ με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4



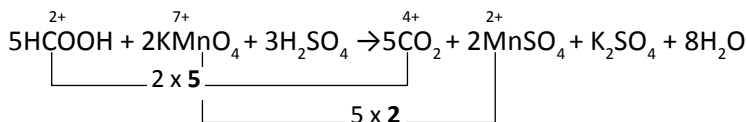
Κατά την οξείδωση αλκοόλης RCH_2OH σε καρβοξυλικό οξύ $RCOOH$ παρατηρείται αύξηση Α.Ο. = 4, γιατί η αλκοόλη χάνει 2 άτομα Η και κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου ($2 + 2 = 4$).

β. Οξείδωση RCH_2OH σε $RCOOH$ με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4



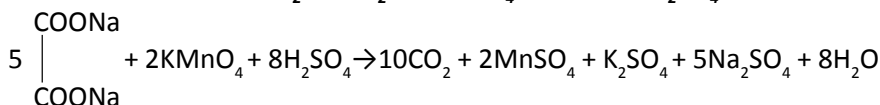
Κατά την οξείδωση $RCH_2OH \rightarrow RCOOH$ η συνολική αύξηση του Α.Ο., όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο παράδειγμα, είναι 4.

γ. Οξείδωση $HCOOH$ σε CO_2 με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4



Εδώ η μεταβολή του Α.Ο. του C από το $HCOOH$ στο CO_2 είναι 2.

δ. Η οξείδωση $(COONa)_2$ σε CO_2 με $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

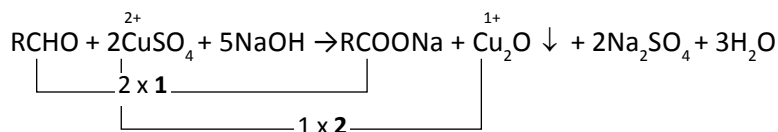


Η συνολική αύξηση Α.Ο. του $(COONa)_2$ είναι 2, καθώς το άλας χάνει κατά την αντίδραση 2 άτομα Na.

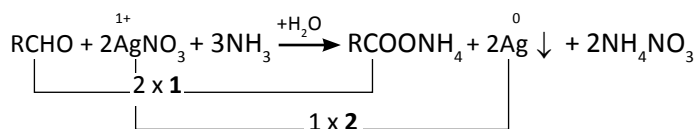
• Στην ένωση RCH_2OH ο Α.Ο. του C είναι -1. Αν αφαιρέσουμε 2 άτομα Η και σχηματιστεί αλδεΐδη $RCHO$, ο Α.Ο. του C γίνεται +1, δηλαδή, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα, παρατηρείται αύξηση Α.Ο. = 2.

• Αν προσθέσουμε ένα άτομο O στην αλδεΐδη $RCHO$ (Α.Ο. του C: +1) και σχηματιστεί οξύ $RCOOH$ (Α.Ο. του C: +3) παρατηρούμε αύξηση του Α.Ο. κατά 2, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα.

ε. Οξείδωση $RCHO$ σε $RCOOH$ (που δημιουργεί $RCOONa$) με διάλυμα Fehling ($CuSO_4 + NaOH$).



στ. Οξείδωση $RCHO$ σε $RCOOH$ (που δημιουργεί $RCOONH_4$) με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$.

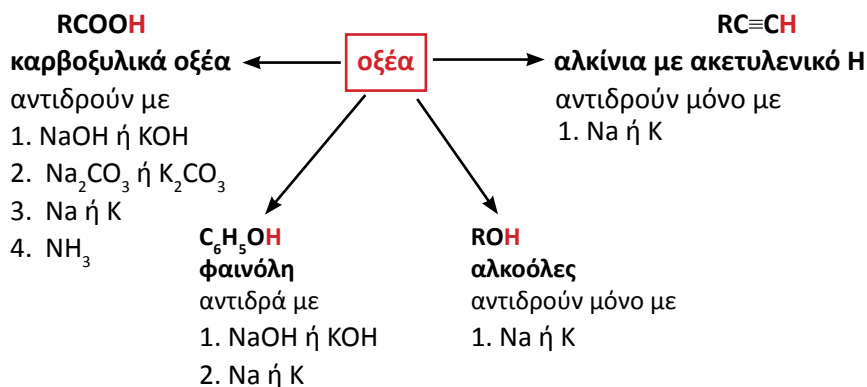


3. Αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων

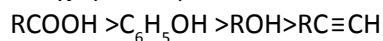
Στις αντιδράσεις αυτές μπορούν να ενταχθούν οι αντιδράσεις προσθήκης με υδρογόνο των αλκενίων, αλκινίων, αλδεϋδών, κετονών και νιτριλίων, π.χ. $CH_3C \equiv N + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$

Αντιδράσεις οξέων - βάσεων

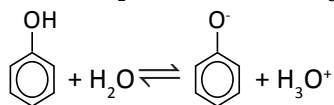
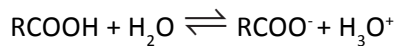
Να θυμίσουμε, με βάση τις αντιλήψεις των Brønsted - Lowry, οξέα είναι οι δότες πρωτονίων, ενώ βάσεις οι δέκτες πρωτονίων. Τα οξέα διαφέρουν ως προς την ικανότητά τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λίγο. Η ισχύς των οξέων εκφράζεται με βάση τη σταθερά ισορροπίας, K_a , η οποία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Να θυμίσουμε, τέλος, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο ασθενής είναι η συζυγής βάση. Χαρακτηριστικές οργανικές ενώσεις με ιδιότητες οξέων είναι:



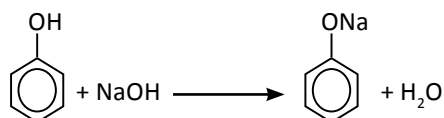
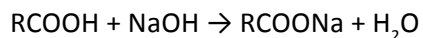
Η ισχύς των οξέων ακολουθεί το σχήμα:



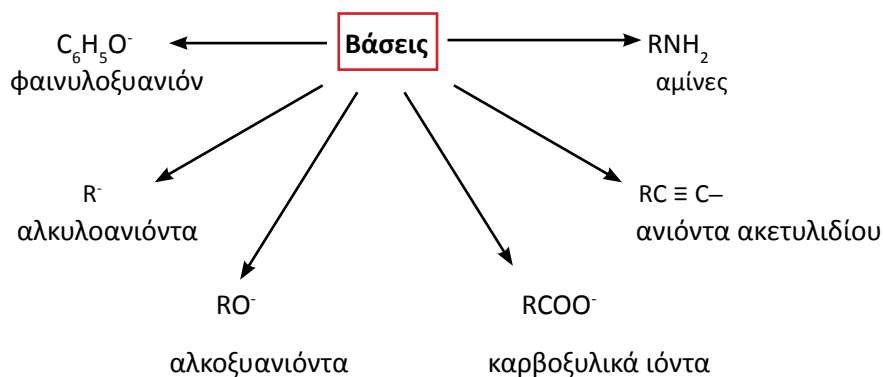
Από τα παραπάνω οξέα, μεγαλύτερη ισχύ από το νερό έχουν μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες. Για τις ενώσεις αυτές μπορούμε να γράψουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού τους.



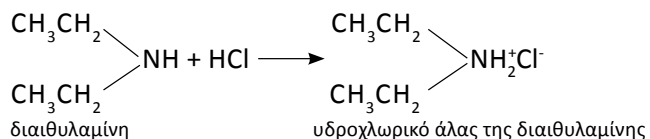
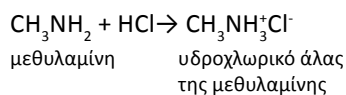
Συνέπεια αυτών είναι η αντίδρασή τους με βασικά διαλύματα



Οργανικές βάσεις κατά Brönsted - Lowry είναι:



Χαρακτηριστικές είναι οι αντιδράσεις των **αμινών** με διαλύματα οξέων.



Μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Μερικές οργανικές αντιδράσεις είναι απλές και προχωρούν σε ένα στάδιο. Οι περισσότερες όμως οργανικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και συντελούνται με μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων. Στα ενδιάμεσα αυτά στάδια σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα (Ε) τα οποία καταναλίσκονται σε επόμενα στάδια.

Για παράδειγμα η αντίδραση:

$A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ μπορεί να συντελεστεί σε δύο βήματα:

$A \rightarrow E$

$E + B \rightarrow \Gamma + \Delta$,

όπου Ε ενδιάμεσο προϊόν.

Η σειρά αυτών των ενδιάμεσων σταδίων αποτελεί το **μηχανισμό της αντίδρασης**. Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή των μηχανισμών των αντιδράσεων, είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ορισμένα στοιχεία σχετικά με τη σχάση και το σχηματισμό των μορίων.

Είδη σχάσης / σχηματισμού μορίων

Όλες οι αντιδράσεις συνίστανται στη μετατροπή μορίων σε νέα μόρια. Η μετατροπή αυτή γίνεται με το σπάσιμο (σχάση) δεσμών και τη δημιουργία νέων δεσμών.

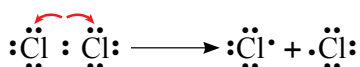
Σε έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων που ανήκει σε δύο άτομα. Για παράδειγμα, στο μόριο του HCl



Η διάσπαση ή ο σχηματισμός ενός ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

α. Ομολυτική σχάση / ομογονικός σχηματισμός δεσμού

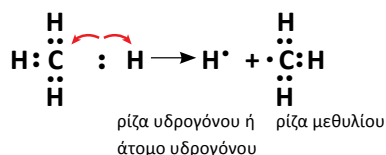
- Στην ομολυτική σχάση κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους και προκύπτουν δύο ουδέτερα άτομα. Π.χ.



Αυτά τα δύο ουδέτερα άτομα είναι πολύ δραστικά και ονομάζονται **ρίζες** (ή ελεύθερες ρίζες).

- *Ρίζα (ή ελεύθερη ρίζα) είναι ένα χημικό είδος (άτομο ή συγκροτήματα ατόμων) που περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους και συνεπώς διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της.*

Αυτή η συμμετρική διάσπαση ενός δεσμού που οδηγεί σε ρίζες ονομάζεται ομολυτική σχάση. Άλλο παράδειγμα ομολυτικής σχάσης είναι η διάσπαση του μορίου του μεθανίου CH₄, σύμφωνα με το σχήμα:

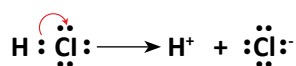


• Ομογονικός ονομάζεται ο σχηματισμός δεσμού μέσω ριζών, όπου κάθε αντιδρών προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο.

• Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ομολυτική σχάση και ομογονικός σχηματισμός δεσμών ονομάζονται αντιδράσεις ριζών.

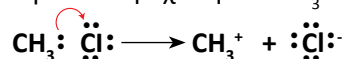
β. Ετερολυτική σχάση / Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού

Στο μόριο του HCl ο δεσμός του H-Cl είναι έντονα πολωμένος, γι' αυτό η σχέση του δεσμού ακολουθεί κατά προτίμηση το σχήμα:

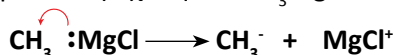


Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει, δηλαδή, στο χλώριο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και αυτή η μορφή σχάσης ονομάζεται ετερολυτική. Συμπερασματικά, στην ετερολυτική σχάση το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων.

Για παράδειγμα, στην ετερολυτική σχάση του CH_3Cl έχουμε:



Το ιόν CH_3^+ που είναι φορτισμένο θετικά χαρακτηρίζεται **καρβοκατιόν**. Με την ίδια λογική η ετερολυτική σχάση του CH_3MgCl :



οδηγεί στο σχηματισμό του ιόντος CH_3^- το οποίο χαρακτηρίζεται **καρβανιόν**.

• Καρβοκατιόντα είναι οργανικά κατιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακόατομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς (έξι ηλεκτρόνια) και φορτίο +1.

• Καρβανιόντα είναι οργανικά ανιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακόατομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (οκτώ ηλεκτρόνια) και φορτίο -1.

• Τα καρβοκατιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -κατιόν, π.χ. CH_3CH_2^+ αιθυλοκατιόν.

• Τα καρβανιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -ανιόν, π.χ. CH_3CH_2^- αιθυλοανιόν.

Τόσο τα καρβοκατιόντα, όσο και τα καρβανιόντα είναι ασταθέστατα και τα συναντάμε μόνο ως ενδιάμεσα βραχύβια σωματίδια ενδιάμεσων σταδίων μιας αντίδρασης.

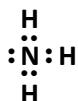
Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ετερολυτική σχάση ονομάζονται **πολικές αντιδράσεις**. Οι πολικές αντιδράσεις αποτελούν το πιο συνηθισμένο είδος αντιδράσεων στην οργανική χημεία.

Ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα

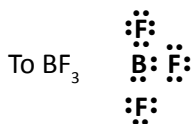
- *Ηλεκτρονιόφιλα είναι αντιδραστήρια που είναι «φιλικά» προς τα ηλεκτρόνια, περιέχουν δηλαδή κάποιο ηλεκτρονικά φτωχό άτομο που μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο αντιδραστήριο που διαθέτει ένα ηλεκτρονικά πλούσιο άτομο (πυρηνόφιλο).*

Για παράδειγμα τα καρβανιόντα είναι πυρηνόφιλα, ενώ τα καρβοκατιόντα είναι ηλεκτρονιόφιλα.

Οι όροι ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα δεν αναφέρονται μόνο σε ιόντα, αλλά και σε μόρια που περιέχουν περιοχές με περίσσεια αρνητικού φορτίου ή θετικού φορτίου. Π.χ. Η αμμωνία NH_3 :



που έχει περιοχή περίσσειας αρνητικών φορτίων είναι πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.



που έχει περιοχή με έλλειμμα αρνητικών φορτίων, δηλαδή ουσιαστικά με περίσσεια θετικών φορτίων, είναι ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.

Ταξινόμηση αντιδράσεων με βάση το μηχανισμό τους

Για τις βασικές κατηγορίες αντιδράσεων μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

	Προσθήκη	Υποκατάσταση
Πυρηνόφιλη	✓	✓
Ηλεκτρονιόφιλη	✓	✓
Ελευθέρων ριζών		✓

Μετά από όσα αναφέραμε, θα προσπαθήσουμε με απλό τρόπο να περιγράψουμε μερικούς χαρακτηριστικούς μηχανισμούς οργανικών αντιδράσεων.

- Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτρονιόφιλων: NO_2^+ , SO_3 , R^+

- Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλων: OH^- , CN^- , NH_3 , R^-

Θεωρία Lewis για τα οξέα - βάσεις

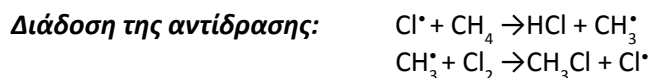
Πολλές αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας θεωρούνται αντιδράσεις οξέων - βάσεων σύμφωνα με τη θεωρία του Lewis, η οποία ορίζει ως οξύ: δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων και βάση: δότης ζεύγους ηλεκτρονίων.

α. Αντιδράσεις υποκατάστασης μέσω ριζών

Χαρακτηριστικό παράδειγμα υποκατάστασης με ρίζες είναι η χλωρίωση του μεθανίου.

Η αντίδραση αυτή δε γίνεται στο σκοτάδι, καθώς απαιτείται μια ελάχιστη ενέργεια για την ομολυτική σχάση του μορίου του χλωρίου (Cl-Cl).

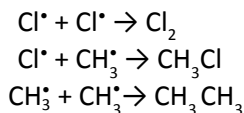
Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί με τα ακόλουθα στάδια.



Οι δύο προηγούμενες αντιδράσεις επαναλαμβάνονται δημιουργώντας έναν αυτοσυντηρούμενο κύκλο αντιδράσεων (αλυσιδωτή αντίδραση).

Τερματισμός της αντίδρασης:

Περιστασιακά δύο ρίζες μπορούν να συγκρουστούν και να σχηματίσουν ένα σταθερό προϊόν. Κατ' αυτό τον τρόπο η αλυσιδωτή αντίδραση αναστέλλεται. Οι παρακάτω αντιδράσεις αποτελούν τα πιο πιθανά στάδια τερματισμού της αντίδρασης:



Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός κυρίως χλωρομεθανίου και μικρής ποσότητας αιθανίου. Στη συνέχεια προχωρά η αντίδραση και σχηματίζονται:

CH_2Cl_2 διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενοχλωρίδιο

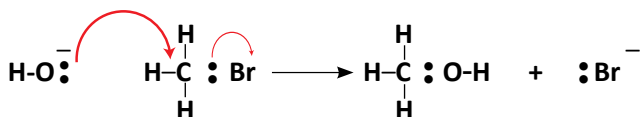
CHCl_3 τριχλωρομεθάνιο ή χλωροφόρμιο

CCl_4 τετραχλωρομεθάνιο ή τετραχλωράνθρακας

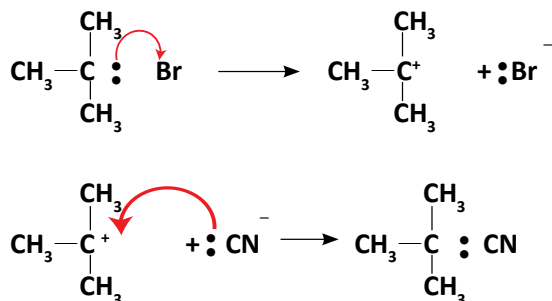
β. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς.

Ο πρώτος περιλαμβάνει ένα στάδιο και ονομάζεται **μηχανισμός $\text{S}_{\text{N}}2$** . Το εισερχόμενο πυρηνόφιλο πλησιάζει από μια κατεύθυνση 180° σε σχέση με το ανιόν του αλογόνου που αποχωρεί, με συνέπεια την αναστροφή της στερεοχημείας του άνθρακα. Π.χ. η υποκατάσταση OH^- (πυρηνόφιλο) σε CH_3Br :

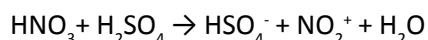


Ο δεύτερος ονομάζεται **μηχανισμός S_N1** και περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Πρώτα, γίνεται η διάσπαση του αντιδρώντος και σχηματισμός του καρβοκατιόντος (το στάδιο αυτό καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης) και στη συνέχεια επιδρά το πυρηνόφιλο στο καρβοκατίον. Π.χ. η υποκατάσταση του CN^- (πυρηνόφιλο) σε $(CH_3)_3C-Br$:

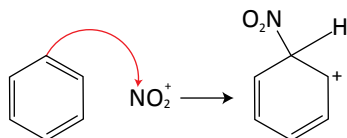


γ. Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

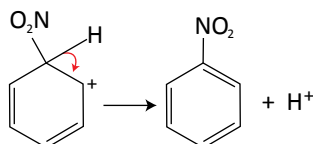
Παράδειγμα φέρνουμε τη νίτρωση βενζολίου με μίγμα νιτρικού οξέος και θειικού οξέος:



Ο βενζολικός δακτύλιος με τα έξι π ηλεκτρόνια σε κυκλικό συζυγιακό σύστημα έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο NO_2^+ , σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατίον:



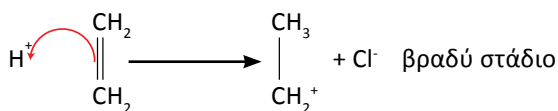
Το ενδιάμεσο καρβοκατίον χάνει ένα πρωτόνιο και σχηματίζεται το ουδέτερο προϊόν υποκατάστασης, καθώς δύο ηλεκτρόνια από το δεσμό C-H μετακινούνται προς το νέο αρωματικό δακτύλιο:



δ. Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη

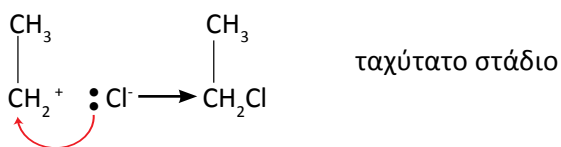
Χαρακτηριστικό παράδειγμα ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης αποτελεί η προσθήκη υδραλογόνου σε αλκένιο, π.χ. η προσθήκη HCl σε αιθυλένιο $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. Ο μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης περιλαμβάνει δύο στάδια:

Κατ' αρχάς το HCl είναι ισχυρό οξύ και συνεπώς είναι ισχυρός δότης πρωτονίων (H^+). Το πρωτόνιο ως θετικό φορτισμένο (ηλεκτρονιόφιλο) προσβάλλεται από τα π -ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος δεσμός σ C-H, ενώ το άλλο άτομο άνθρακα αποκτά θετικό φορτίο, δηλαδή σχηματίζεται καρβοκατίον.



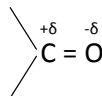
Το πρώτο αυτό στάδιο, της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, είναι το αργό, το δύσκολο στάδιο, και η ταχύτητά του ελέγχει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης. Γι' αυτό και συνολικά η αντίδραση χαρακτηρίζεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη.

Στο δεύτερο στάδιο το Cl^- προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικά φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας ένα σ-δεσμό C-Cl, που αντιδρά ταχύτατα με το αρνητικά φορτισμένο Cl^- .



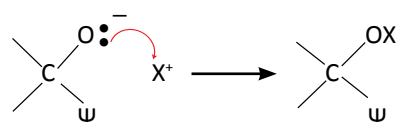
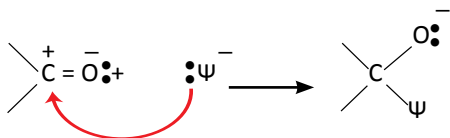
ε. Πυρηνόφιλη προσθήκη

Στο διπλό δεσμό $>\text{C}=\text{O}$ των καρβονυλικών ενώσεων ο ένας δεσμός είναι σ (σίγμα) και ο άλλος είναι π (πι). Ο δεσμός όμως αυτός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό $\text{C}=\text{C}$ των αλκενίων, είναι έντονα πολωμένος, σύμφωνα με το σχήμα:

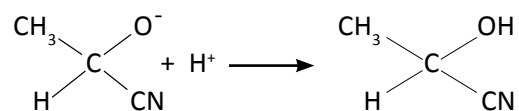
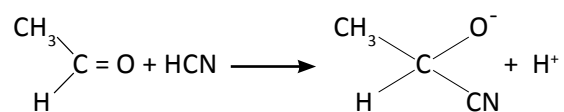


Η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους προς το άτομο του οξυγόνου καθιστά το άτομο του C προσφιλές στα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Κατά την αντίδραση το πυρηνόφιλο προσβάλλει το άτομο του C, διασπά τον π (πι) δεσμό, ενώ στη συνέχεια το θετικό φορτισμένο μέρος του προστιθέμενου αντιδραστηρίου ενώνεται με το καρβονυλικό οξυγόνο.

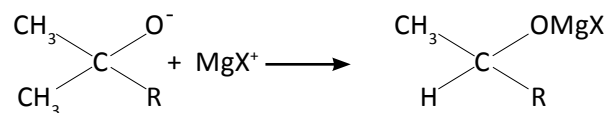
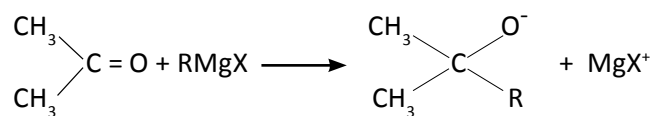
Αν παραστήσουμε με $\overset{\delta^+}{\text{X}} - \overset{\delta^-}{\Psi}$ το σώμα που προστίθεται στην καρβονυλική ένωση, έχουμε:



Αν το $X-\Psi$ είναι $\overset{\delta+}{\text{H}}\overset{\delta-}{\text{C}}\text{N}$, έχουμε:



Αν το $X-\Psi$ είναι $\overset{\delta-}{\text{R}}(\text{MgX})^{\delta+}$, έχουμε:



(7.4) Οργανικές συνθέσεις – Διακρίσεις

Οργανικές συνθέσεις

Οργανική σύνθεση είναι μία διαδικασία παρασκευής οργανικής ουσίας με πρώτες ύλες μία ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, όπου συνήθως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια. Είναι δυνατόν επίσης να ζητείται να συνθέσουμε μία οργανική ένωση μόνο από ανόργανες ουσίες.

Για να επιτύχουμε τη σύνθεσή μας είναι απαραίτητη η γνώση των σημαντικών αντιδράσεων της οργανικής χημείας και μια σχετική εμπειρία.

Για την καλύτερη αντιμετώπιση των οργανικών συνθέσεων σας προτείνουμε την εξής ταξινόμηση.

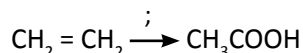
I. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Η ένωση της οποίας ζητείται η σύνθεση έχει στο μόριό της τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με την ένωση που αποτελεί την πρώτη ύλη.

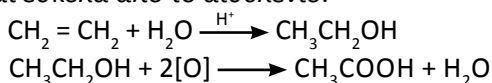
Παράδειγμα 7.8

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και τις απαραίτητες ανόργανες ουσίες, να παρασκευαστεί το αιθανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



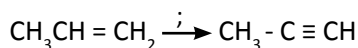
Τόσο το αιθυλένιο όσο και το αιθανικό οξύ έχουν στο μόριό τους δύο άτομα άνθρακα. Δε θα χρειαστεί λοιπόν να «πειράξουμε» την ανθρακική αλυσίδα. Το οξύ μπορεί να παρασκευαστεί από την οξείδωση της αιθανόλης που παρασκευάζεται εύκολα από το αιθυλένιο.



Παράδειγμα 7.9

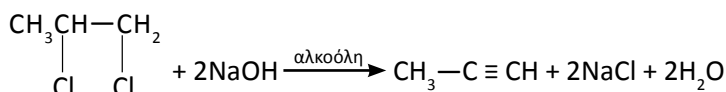
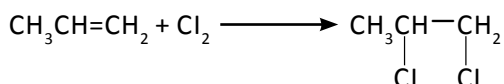
Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε προπίνιο από προπένιο και ανόργανες ουσίες;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Το πρόβλημα είναι ουσιαστικά να μετατραπεί ο διπλός δεσμός σε τριπλό, χωρίς να αλλάξει η θέση του ή η ανθρακική αλυσίδα.

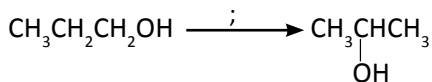
Γνωρίζουμε ότι ένα αλκίνιο παράγεται από την αντίδραση ενός κατάλληλου διαλογονοπαραγώγου με αλκοολικό διάλυμα NaOH. Το αλκένιο όμως μετατρέπεται εύκολα σε διαλογονοπαραγώγο:



• Όταν θέλουμε να γράψουμε την οξείδωση μιας ένωσης, χωρίς να χρειάζεται να γράψουμε αναλυτικά την αντίδραση με ένα συγκεκριμένο οξειδωτικό σώμα, π.χ. KMnO_4 , τη γράφουμε χρησιμοποιώντας το σύμβολο $[\text{O}]$, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι χρησιμοποιούμε αέριο O_2 .

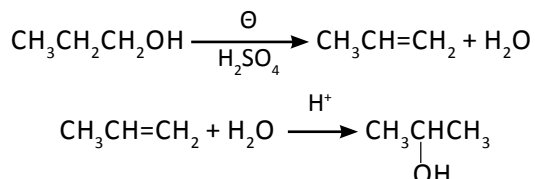
Παράδειγμα 7.10

Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε 2-προπανόλη από 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το πρόβλημα ουσιαστικά είναι να μετακινηθεί το υδροξύλιο μιας αλκοόλης από τη θέση 1 στη θέση 2.

Η 2-προπανόλη ως γνωστόν είναι το κύριο προϊόν της προσθήκης νερού σε προπένιο. Το προπένιο προκύπτει εύκολα από την αφυδάτωση της 1-προπανόλης.

**Εφαρμογές**

1. Με πρώτη ύλη αιθίνιο και ανόργανες ουσίες, να παρασκευάσετε αιθανόλη.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.
3. Με πρώτη ύλη 1-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-βουτανόλη.

II. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

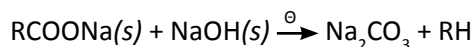
Η οργανική ένωση που δίνεται ως πρώτη ύλη έχει στο μόριό της n άτομα άνθρακα και αυτή που πρέπει να συνθέσουμε έχει m άτομα άνθρακα ($m \neq n$).

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να αλλάξει ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα, οπότε θα πρέπει να ψάξουμε για μια «αντίδραση-κλειδί», την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για τη λύση της άσκησης.

Διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις μεταβολής στην ανθρακική αλυσίδα.

α. Η ανθρακική αλυσίδα μικραίνει κατά ένα άτομο άνθρακα.

Σε προηγούμενο κεφάλαιο είχαμε αναφερθεί σε μία αντίδραση που μας επιτρέπει μια τέτοια αποικοδόμηση και αυτή είναι η αποκαρβοξυλίωση, που λαμβάνει χώρα αν θερμάνουμε σε υψηλή θερμοκρασία άλας κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος με Na ή K με στερεό NaOH ή KOH αντίστοιχα.

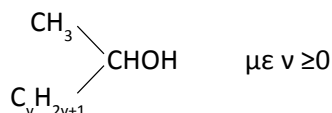


Μια άλλη αντίδραση που οδηγεί σε προϊόν με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία για τις διακρίσεις που θα αναφέρουμε στην επόμενη ενότητα, είναι η αλογονοφορμική αντίδραση.

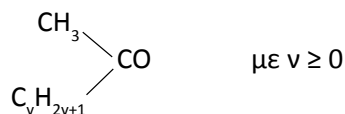
Αλογονοφορμική αντίδραση

Την αντίδραση αυτή δίνουν:

α. οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες που έχουν τον τύπο

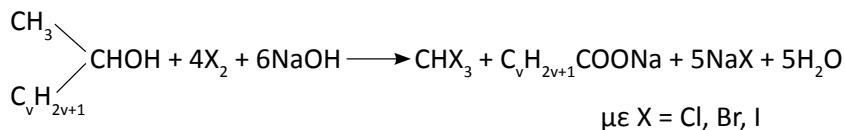


β. οι καρβονυλικές ενώσεις που έχουν τον τύπο



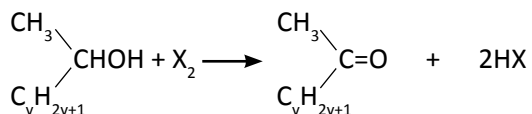
με διάλυμα Cl_2 , Br_2 ή I_2 παρουσία NaOH ή KOH.

Για τις αλκοόλες έχουμε:

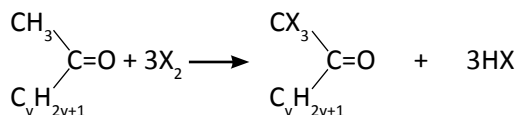


Η αλογονοφορμική αντίδραση αποτελείται από τις παρακάτω απλούστερες αντιδράσεις:

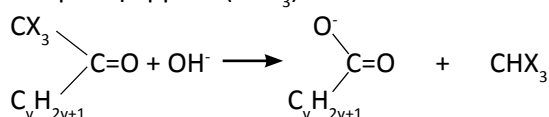
1. Οξείδωση της αλκοόλης από το αλογόνο.



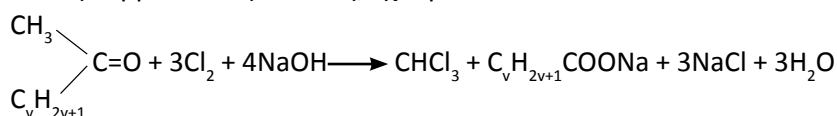
2. Υποκατάσταση των τριών υδρογόνων του μεθυλίου με αλογόνο.



3. Υποκατάσταση του $-\text{CX}_3$ με $-\text{O}^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμό αλογονοφορμίου (CHX_3).



Για τις καρβονυλικές ενώσεις, έχουμε:

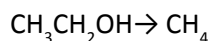


Συνήθως χρησιμοποιούμε ιώδιο, οπότε σχηματίζεται το ιωδοφόρμιο (CHI_3) που είναι κίτρινο χαρακτηριστικό ίζημα.

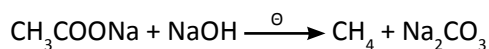
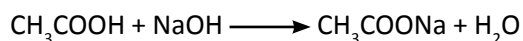
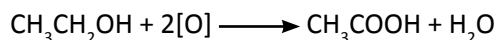
Παράδειγμα 7.11

Να παρασκευαστεί μεθάνιο με πρώτη ύλη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

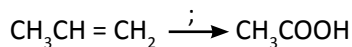


Θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα αλκάνιο, που στο μόριό του να έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από όσα έχει το μόριο της ένωσης που μας δόθηκε ως πρώτη ύλη. Σκεφτόμαστε ως κατάλληλη αντίδραση την αποκαρβοξυλίωση του CH_3COONa το οποίο μπορούμε σχετικά εύκολα να παρασκευάσουμε από αιθανόλη.

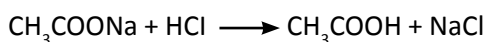
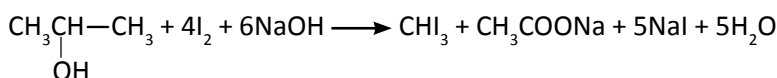
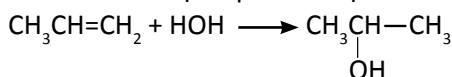


Παράδειγμα 7.12

Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευαστεί το οξικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Όταν η ουσία που μας ζητάνε να παρασκευάσουμε είναι οξύ και έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη η σκέψη μας πηγαίνει στην αλογονοφορμική αντίδραση. Στην προκειμένη περίπτωση μας, το προπένιο δίνει εύκολα τη 2-προπανόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.

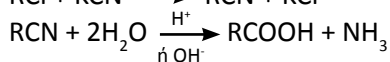
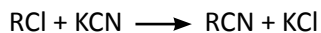
**Εφαρμογές**

1. Με πρώτη ύλη 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε αιθάνιο.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

β. Η ανθρακική αλυσίδα μεγαλώνει κατά ένα άτομο άνθρακα

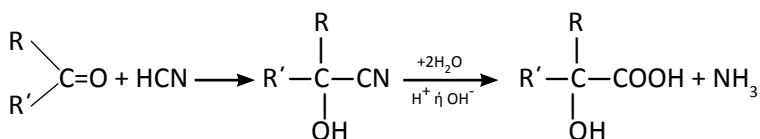
Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις από αυτές που έχουμε αναφέρει, που μας δίνουν τη δυνατότητα να μεγαλώσουμε την ανθρακική αλυσίδα κατά ένα άτομο άνθρακα, είναι οι εξής δύο:

i) Μετατροπή αλκυλαλογονιδίου σε οξύ



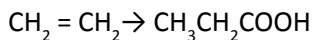
ii) Κυανυδρινική σύνθεση

Η αντίδραση αυτή ξεκινάει από μια καρβονυλική ένωση, η οποία αντιδρά με υδροκυάνιο και δίνει κάποιο υδροξυνιτρίλιο ή κυανυδρίνη, από το οποίο μπορούμε να παρασκευάσουμε α-υδροξυοξύ.

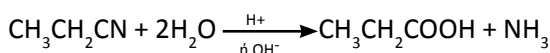
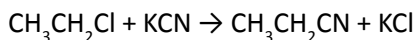


Παράδειγμα 7.13

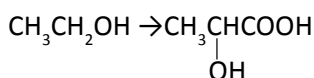
Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Μετατρέπουμε το αλκένιο σε αλκυλοχλωρίδιο από το οποίο παρασκευάζουμε εύκολα ένα οξύ με ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από το αλκυλαλογονίδιο.

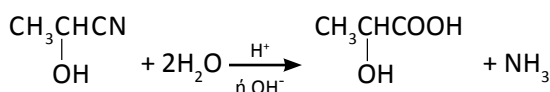
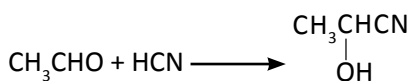
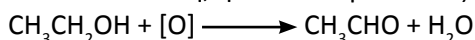
**Παράδειγμα 7.14**

Με πρώτη ύλη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αφού θέλουμε να παρασκευάσουμε α-υδροξυοξύ σκεφτόμαστε το αντίστοιχο υδροξυνιτρίλιο $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CN}$ που παρασκευάζεται κατά την προσθήκη HCN

σε ακεταλδεΐδη, η οποία παρασκευάζεται με οξείδωση της αιθανόλης.

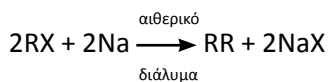
**Εφαρμογές**

1. Με πρώτη ύλη την 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε βουτανικό οξύ.
2. Με πρώτη ύλη την 2-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-μεθυλο-2-υδροξυ προπανικό οξύ.

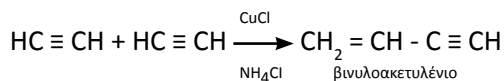
γ. Σχηματισμός ανθρακικής αλυσίδας με διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την αρχική ένωση

Αν η ένωση που θέλουμε να συνθέσουμε έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό της από την ένωση που διαθέτουμε, τότε μπορούμε να αξιοποιήσουμε μια από τις παρακάτω αντιδράσεις.

i) Μέθοδος Wurtz:



ii) Διμερισμός ακετυλενίου:



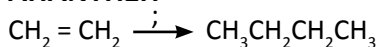
Η τελευταία αντίδραση δε μας επιτρέπει γενικά το διπλασιασμό των ατόμων του άνθρακα, αλλά μας επιτρέπει από ένωση με δύο άτομα άνθρακα να συνθέσουμε ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα.

iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard.

Παράδειγμα 7.15

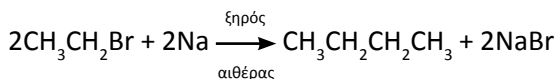
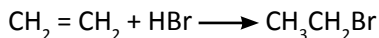
Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε βουτάνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Το βουτάνιο έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την πρώτη ύλη.

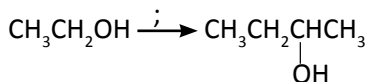
Η πρώτη μας σκέψη είναι η μέθοδος Wurtz.



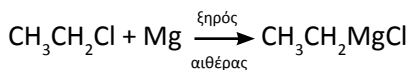
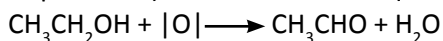
Παράδειγμα 7.16

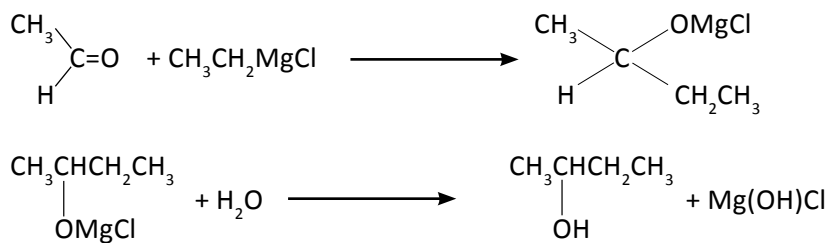
Με πρώτη ύλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε τη 2-βουτανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Η 2-βουτανόλη μπορεί να συντεθεί από $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ και CH_3CHO , τα οποία παρασκευάζονται εύκολα από την αιθανόλη.





Εφαρμογές

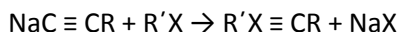
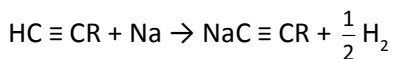
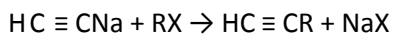
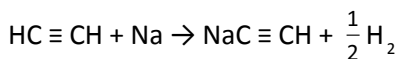
1. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλοβουτάνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη.

δ. Αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας

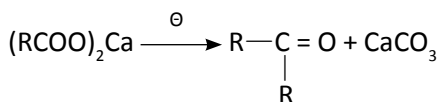
Αν η ανοικοδόμηση αυτή δεν υπάγεται σε μια από τις προηγούμενες κατηγορίες, τότε μπορεί αυτή να επιτευχθεί με μια από τις παρακάτω αντιδράσεις:

i) Αλκυλίωση ακετυλενίου

Μπορούμε να δημιουργήσουμε όποια ανθρακική αλυσίδα μας ζητάνε, επιλέγοντας τα αλκυλαλογονίδια που θα αντιδράσουν.



ii) Πύρωση αλάτων ασβεστίου κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων

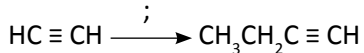


iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard

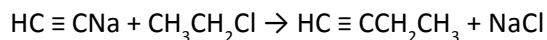
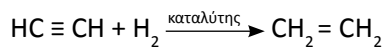
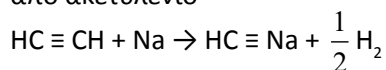
Παράδειγμα 7.17

Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



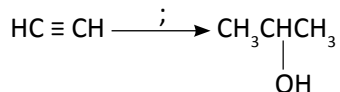
Σκεφτόμαστε μέσω νατριοακετυλιδίου να υποκαταστήσουμε υδρογόνο του ακετυλενίου με αιθύλιο. Το απαιτούμενο αιθυλοχλωρίδιο το παρασκευάζουμε από ακετυλένιο



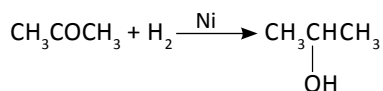
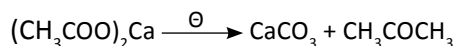
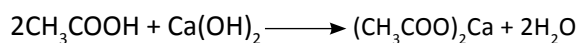
Παράδειγμα 7.18

Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-προπανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Μια συμμετρική δευτεροταγής αλκοόλη μπορεί να παρασκευαστεί με αναγωγή μιας απλής κετόνης. Η απλή κετόνη παρασκευάζεται εύκολα από πύρωση άλατος ασβεστίου καρβοξυλικού οξέος.



Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 3-εξίνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπανικό οξύ και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 3-πεντανόλη.

Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις

Διακρίσεις

Όταν λέμε διάκριση μιας ένωσης, εννοούμε ότι δίνεται μία ένωση που είναι είτε η Α είτε η Β και ζητάμε να βρούμε μια δοκιμασία (αντίδραση) που μας επιτρέπει να διακρίνουμε ποια από τις δύο είναι η ένωση που διερευνάμε.

Η αντίδραση αυτή πρέπει να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά και να έχει κάποιο παρατηρήσιμο αποτέλεσμα: έκλυση αερίου, αλλαγή χρώματος ενός διαλύματος, παραγωγή ιζήματος κ.ά. Παρόμοια, αλλά πιο πολύπλοκη, είναι η περίπτωση διάκρισης μιας ένωσης μεταξύ τριών ή περισσότερων ενώσεων.

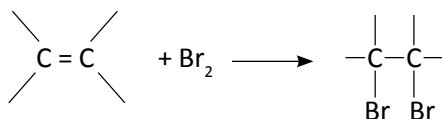
Ταυτοποιήσεις

Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία για τον καθορισμό μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες της ένωσης.

Στη συνέχεια δίνονται βασικές αντιδράσεις για κάθε κατηγορία οργανικών ενώσεων (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες - αιθέρες, αλδεΐδες - κετόνες, οξέα - εστέρες, οξέα - φαινόλες), που αποτελούν τη βάση για την ταυτοποίηση - διάκρισή τους.

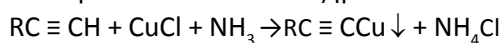
Υδρογονάνθρακες

I. Το διάλυμα του Br_2 σε CCl_4 έχει καστανοκόκκινο χρώμα και αποχρωματίζεται αν επιδράσει σ' αυτό περίσσεια ακόρεστης ένωσης, λόγω της αντίδρασης:



Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τους κορεσμένους από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες ή γενικότερα τις κορεσμένες από τις ακόρεστες ενώσεις.

II. Οι υδρογονάνθρακες της μορφής $\text{RC} \equiv \text{CH}$ αντιδρούν με αμμωνιακό διάλυμα CuCl και δίνουν ίζημα του τύπου $\text{RC} \equiv \text{CCu}$.



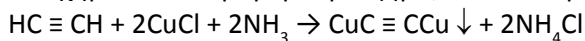
Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τα αλκίνια της μορφής $\text{R}-\text{C} \equiv \text{CH}$ από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Η ίδια διάκριση μπορεί να γίνει, λόγω έκλυσης αερίου H_2 που παρατηρείται κατά την επίδραση Na ή K σε υδρογονάνθρακες της μορφής $\text{RC} \equiv \text{CH}$.

Παράδειγμα 7.19

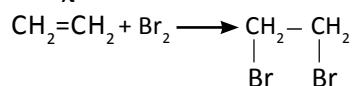
Δίνεται αέριο δείγμα με την ένδειξη ότι είναι ή αιθάνιο ή αιθυλένιο ή ακετυλένιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία είναι το αέριο που δόθηκε;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Διοχετεύουμε μία μικρή ποσότητα του αερίου σε αμμωνιακό διάλυμα CuCl , αν σχηματιστεί κεραμέρυθρο ίζημα, τότε το αέριο είναι το ακετυλένιο:



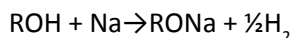
(το αιθάνιο και το αιθυλένιο δεν αντιδρούν με το πιο πάνω διάλυμα, αφού δε διαθέτουν ψευδόξινα υδρογόνα). Αν δε σχηματιστεί ίζημα, διοχετεύουμε μια άλλη μικρή ποσότητα του αερίου σε αραιό ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4 . Αν παρατηρήσουμε αποχρωματισμό του διαλύματος, τότε το αέριο είναι το $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, αν όχι είναι το αιθάνιο.

**Εφαρμογές**

1. Άκυκλος υδρογονάνθρακας έχει μοριακό τύπο C_4H_6 . Ποιος είναι ο υδρογονάνθρακας αυτός, αν είναι γνωστό ότι αντιδρά με νάτριο, ελευθερώνοντας υδρογόνο;
2. Δίνεται δείγμα αερίου υδρογονάνθρακα με την ένδειξη ότι είναι ή προπάνιο ή προπένιο ή προπίνιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο είναι το αέριο δείγμα;

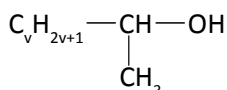
Αλκοόλες - Αιθέρες

1. Μπορούμε να διακρίνουμε μια αλκοόλη από έναν αιθέρα, αν επιδράσουμε στην άγνωστη ένωση μεταλλικό νάτριο (Na). Αν η ένωση αντιδρά με το νάτριο και παράγεται αέριο υδρογόνο H_2 , τότε είναι αλκοόλη.

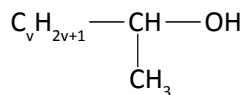


Αν δεν αντιδρά με το νάτριο, τότε η ένωση είναι αιθέρας.

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μια τριτοταγή αλκοόλη από ένα σύνολο αλκοολών, στηριζόμενοι στην ιδιότητα της τριτοταγούς αλκοόλης να μην οξειδώνεται (παρά μόνο σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες και με διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της). Αντίθετα, οι δευτεροταγείς και οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται εύκολα. Η οξείδωση γίνεται συνήθως με όξινο διάλυμα KMnO_4 . Έτσι, μια πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη προκαλεί τον αποχρωματισμό του ρόδινου χρώματος του διαλύματος KMnO_4 , ενώ μια τριτοταγής δεν προκαλεί τέτοια μεταβολή.
3. Μπορούμε να διακρίνουμε τις αλκοόλες που έχουν τη μορφή:



από ένα σύνολο αλκοολών, καθώς οι αλκοόλες αυτής της μορφής δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, αν η επίδραση διαλύματος $I_2 + NaOH$ στην άγνωστη αλκοόλη προκαλεί σχηματισμό κίτρινου ιζήματος (που είναι το ιωδοφόρμιο), τότε η αλκοόλη είναι της μορφής:



Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια πρωτοταγής αλκοόλη, η CH_3CH_2OH , και καμιά τριτοταγής.

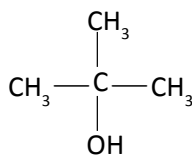
Παράδειγμα 7.20

Οργανική ένωση που έχει μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ διαπιστώθηκε ότι αντιδρά με Na και δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ένωσης και πώς ονομάζεται;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ενώσεις με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ ως γνωστόν είναι οι αλκοόλες C_4H_9OH (4 ισομερή) και οι αιθέρες (3 ισομερή). Αφού αντιδρά με Na θα είναι κάποια από τις 4 αλκοόλες C_4H_9OH .

Αφού δεν οξειδώνεται η αλκοόλη θα είναι τριτοταγής, δηλαδή είναι η μεθυλο-2-προπανόλη (ή τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη):



Παράδειγμα 7.21

Τέσσερα δοχεία περιέχουν το καθένα τους μια από τις ενώσεις:

1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας, 2-προπεν-1-όλη.

Δε γνωρίζουμε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να το βρούμε αριθμούμε τα δοχεία (1, 2, 3 και 4) και εκτελούμε μερικά απλά πειράματα από τα οποία διαπιστώνουμε ότι:

α. Μόνο το περιεχόμενο των δοχείων 1, 3 και 4 αντιδρά με νάτριο.

β. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 3 αποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου.

γ. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 4 δίνει κίτρινο ίζημα, αν υποστεί την επίδραση ιωδίου παρουσία NaOH.

Με βάση τα παραπάνω, να προσδιοριστεί ποια χημική ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από το δεδομένο (α) παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του δοχείου 2 δεν αντιδρά με το νάτριο. Από τις τέσσερις ενώσεις που έχουμε μόνο μία δεν αντιδρά με το νάτριο, ο αιθέρας. Άρα στο δοχείο 2 περιέχεται ο αιθυλομεθυλαιθέρας ($CH_3CH_2OCH_3$).

Από το δεδομένο (β) προκύπτει ότι στο δοχείο 3 βρίσκεται μία ακόρεστη ένωση. Από τις ενώσεις που έχουμε μόνο μία είναι ακόρεστη. Άρα στο δοχείο 3 βρίσκεται η 2-προπεν-1-όλη ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$).

Από το δεδομένο (γ) συμπεραίνουμε ότι στο δοχείο 4 περιέχεται μία ένωση που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.

Από τις τέσσερις ενώσεις μόνο μία δίνει την αλοφορμική αντίδραση, η 2-προπανόλη. Άρα στο δοχείο 4 περιέχεται η 2-προπανόλη και στο δοχείο 1 περιέχεται η 1-προπανόλη.

Εφαρμογές

1. Πώς θα διαπιστώσουμε αν υγρό είναι η μεθυλο-1-προπανόλη ή η μεθυλο-2-προπανόλη;
2. Οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι η Α αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο; Ποια είναι η ένωση Α αν δίνεται ότι κατά την επίδραση ιωδίου σ' αυτή παρουσία NaOH παράγεται κίτρινο ίζημα;
3. Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις: μεθανόλη, αιθανόλη και διμεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο;

Αλδεΐδες - Κετόνες

Η διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών στηρίζεται στην ιδιότητα των αλδεϋδών να οξειδώνονται ακόμα και με ήπια οξειδωτικά, ενώ οι κετόνες δεν οξειδώνονται.

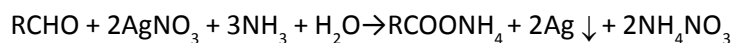
1. Για να εξακριβώσουμε αν μία ένωση είναι αλδεΐδη ή κετόνη, ελέγχουμε αν αντιδρά με φελίγγειο υγρό. Αν αντιδρά είναι αλδεΐδη, αν δεν αντιδρά είναι κετόνη. Η ίδια διάκριση μπορεί να πραγματοποιηθεί με αντιδραστήριο Tollen's (αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου).

Αντίδραση με φελίγγειο υγρό



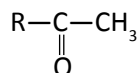
Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ο σχηματισμός κεραμέρυθρου ιζήματος Cu_2O .

Αντίδραση με αμμωνιακό διάλυμα AgNO_3



Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η αποβολή Ag στον πυθμένα του δοχείου (συχνά υπό μορφή κατόπτρου).

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μία κετόνη της μορφής:



από ένα σύνολο κετονών, αν στηριχτούμε στην αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, επιδρούμε με διάλυμα $I_2 + NaOH$ στην άγνωστη κετόνη, οπότε αν σχηματιστεί κίτρινο ίζημα (CHI_3), τότε η κετόνη έχει την παραπάνω μορφή.

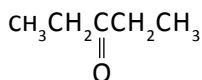
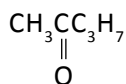
Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια αλδεΐδη, η ακεταλδεΐδη.

Παράδειγμα 7.22

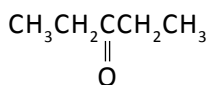
Καρβονυλική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Η Α δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος και το όνομα της Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η Α είναι κετόνη, αφού δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Αναλόγως με τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται «δεξιά» κι «αριστερά» από το καρβονύλιο, η Α θα έχει μία από τις παρακάτω μορφές:



Όμως, η πρώτη μορφή απορρίπτεται. Αν η Α είχε αυτή τη μορφή, θα έδινε την αλογονοφορμική αντίδραση. Επομένως, η Α έχει τη δεύτερη μορφή, είναι δηλαδή η 3-πεντανόνη.



Εφαρμογές

- Καρβονυλική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο C_5H_8O . Αν η (Α) προστεθεί σε αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$ δίνει Ag . Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της (Α);
- Οργανική ένωση (Α) με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ διαπιστώνεται ότι: (α) αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο και (β) οξειδώνεται προς καρβονυλική ένωση Β, η οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Ποια είναι η ένωση Α;

Οξέα - Εστέρες

Τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και οι εστέρες αυτών των οξέων με κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι ενώσεις ισομερείς. Ο κοινός γενικός μοριακός τύπος τους είναι ο $C_nH_{2n}O_2$. Οι εστέρες διακρίνονται από τα οξέα, αφού μόνο τα οξέα εμφανίζουν «όξινο χαρακτήρα»: αλλάζουν το χρώμα των δεικτών, αντιδρούν με μέταλλα εκλύοντας υδρογόνο, διασπούν τα ανθρακικά άλατα εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα κ.λπ.

1. Μπορούμε να διακρίνουμε ένα οξύ από έναν εστέρα, αν χρησιμοποιήσουμε κάποιο δείκτη. Αν προσθέσουμε, για παράδειγμα, στην ένωση που έχουμε «βάμμα του ηλιοτροπίου», το οποίο είναι κυανό, και παρατηρήσουμε ότι ο δείκτης αλλάζει χρώμα και γίνεται κόκκινος, τότε συμπεραίνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Αν ο δείκτης δεν αλλάξει χρώμα, τότε η ένωση είναι εστέρας. Την ίδια διάκριση μπορούμε να πραγματοποιήσουμε προσθέτοντας στην ένωση διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Αν γίνει αντίδραση και παραχθεί CO_2 , τότε η «άγνωστη» ένωση είναι οξύ. Αν δεν αντιδράσει, τότε είναι εστέρας.
2. Το μυρμηκικό και το οξαλικό οξύ διακρίνονται από τα υπόλοιπα καρβοξυλικά οξέα, επειδή μόνον αυτά παρουσιάζουν αναγωγικές ιδιότητες, δηλαδή οξειδώνονται. Έτσι, τα παραπάνω οξέα μπορούν να προκαλέσουν μεταβολή στο χρώμα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού ή διχρωμικού καλίου. Τα υπόλοιπα οξέα δεν μπορούν να προκαλέσουν τέτοια μεταβολή, αφού δεν οξειδώνονται.
3. Η ταυτοποίηση ενός εστέρα μπορεί να γίνει με υδρόλυση αυτού, οπότε ταυτοποιούνται τα προϊόντα της υδρόλυσης (οξύ και αλκοόλη) που θα παραχθούν.
Με την ίδια λογική μπορεί να γίνει σαπωνοποίηση του εστέρα με θερμό διάλυμα NaOH ή KOH :

$$\text{RCOOR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{R}'\text{OH},$$
 οπότε η ταυτοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης αποτελεί τη βάση για την ταυτοποίηση του εστέρα.

Παράδειγμα 7.23

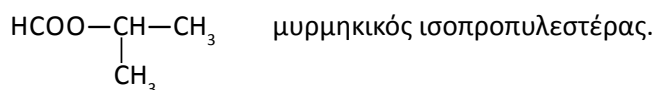
Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Όταν η Α υδρολύεται, παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Αν στο Β προστεθεί μια σταγόνα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, η σταγόνα αυτή θα αποχρωματιστεί. Αν στη Γ επιδράσει ιώδιο παρουσία καυστικού νατρίου, θα σχηματιστεί ένα κίτρινο στερεό. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από τον μοριακό τύπο της Α συμπεραίνουμε ότι αυτή πιθανόν είναι ένα κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ ή ένας εστέρας τέτοιου οξέος με κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη. Αφού η Α υδρολύεται προς οξύ και αλκοόλη, δεν είναι οξύ, άρα είναι εστέρας.

Το οξύ που παράγεται από την υδρόλυση της Α έχει αναγωγικές ιδιότητες, αφού ανάγει το υπερμαγγανικό κάλιο κι έτσι αποχρωματίζει το διάλυμά του. Όμως, μόνο ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ έχει αναγωγικές ιδιότητες, το μυρμηκικό (HCOOH). Αφού το οξύ που παράχθηκε από τον εστέρα έχει ένα άτομο άνθρακα, η αλκοόλη Γ θα έχει τρία άτομα άνθρακα. Θα είναι λοιπόν η 1-προπανόλη ή η 2-προπανόλη. Όμως, η Γ δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, αφού παράγει κίτρινο στερεό (ιωδοφόρμιο), όταν αντιδρά με ιώδιο σε αλκαλικό περιβάλλον. Από τις παραπάνω αλκοόλες μόνο η 2-προπανόλη δίνει την αντίδραση αυτή.

Επομένως, η Α έδωσε με υδρόλυση το μυρμηκικό οξύ και την 2-προπανόλη. Μπορούμε τώρα εύκολα να γράψουμε το συντακτικό τύπο της Α και να την ονομάσουμε:



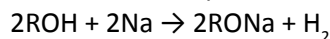
Εφαρμογές

1. Πώς θα διακρίνουμε αν μία οργανική ένωση είναι:
 - α) το οξικό ή το μυρμηκικό οξύ;
 - β) το προπανικό ή το προπενικό οξύ;
 - γ) ο οξικός αιθυλεστέρας ή ο μεθανικός προπυλεστέρας;
2. Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Η Α με υδρόλυση δίνει ένα οξύ Β και μία αλκοόλη Γ. Όταν η Γ οξειδώνεται, παράγεται πάλι το οξύ Β. Ποια είναι η ένωση Α;

Διάκριση αλκοολών ROH , φαινόλων ArOH και οξέων RCOOH

Γενικά

Έχουμε αναφέρει ότι το υδρογόνο του υδροξυλίου των αλκοολών είναι «ευκίνητο» και αντικαθίσταται από νάτριο.



Δεν είναι όμως τόσο ευκίνητο ώστε να δημιουργεί όξινα υδατικά διαλύματα, γιατί η K_a της αιθανόλης στο H_2O είναι περίπου 10^{-16} . Δηλαδή, υδατικό διάλυμα αιθανόλης έχει pH περίπου 7.

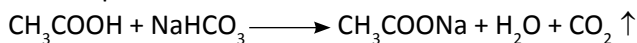
Η φαινόλη $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ και γενικώς οι φαινόλες δημιουργούν όξινα διαλύματα και η K_a της φαινόλης $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ είναι περίπου ίση με 10^{-10} . Δηλαδή η K_a της $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ είναι μικρότερη από την K_{a1} του ανθρακικού οξέος H_2CO_3 , που είναι περίπου 10^{-6} , και αυτή είναι μικρότερη από την K_a των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων RCOOH , που είναι συνήθως περίπου 10^{-5} .

Παράδειγμα 7.24

Σε δύο δοχεία που είναι αριθμημένα 1 και 2 περιέχονται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και διάλυμα φαινόλης $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Δεν ξέρουμε τι περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να βρούμε τι περιέχει το κάθε δοχείο εκτελούμε την εξής δοκιμασία. Προσθέτουμε στα δύο δοχεία όξινο ανθρακικό νάτριο και διαπιστώνουμε ότι στο δοχείο 2 εκλύεται αέριο, ενώ στο δοχείο 1 δεν εκλύεται αέριο. Τι συμπεραίνουμε για το περιεχόμενο των δύο δοχείων;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το διάλυμα του CH_3COOH αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα και δίνει διοξείδιο του άνθρακα:



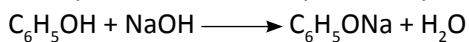
Η φαινόλη που είναι οξύ ασθενέστερο του ανθρακικού οξέος δεν αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα. Μετά από αυτά είναι φανερό ότι στο δοχείο 2 περιέχεται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και στο δοχείο 1 περιέχεται διάλυμα φαινόλης $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Παράδειγμα 7.25

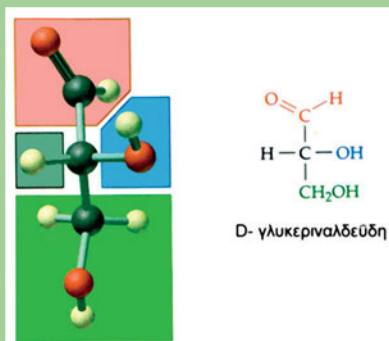
Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα φαινόλης ή διάλυμα 1-βουτανόλης. Πώς θα διαπιστώσετε τι περιέχει το δοχείο;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα διαλύματος NaOH. Αν γίνει αντίδραση (αυτό μπορεί να διαπιστωθεί με κατάλληλο δείκτη), τότε το δοχείο περιέχει διάλυμα φαινόλης. Αν δε γίνει αντίδραση το διάλυμα περιέχει 1-βουτανόλη.

**Εφαρμογή**

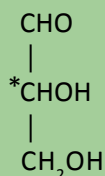
Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα ουσίας Α που είναι ή διάλυμα 1-προπανόλης ή διάλυμα φαινόλης $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ή διάλυμα προπανικού οξέος. Πώς θα διαπιστώσετε ποια ουσία περιέχεται στο διάλυμα;



Γνωρίζεις ότι...

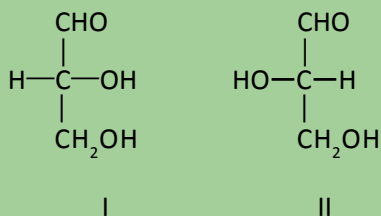
Στερεοχημικοί τύποι προβολής

Πολύ πριν τον καθορισμό της χωροδιάταξης μιας ένωσης με τις *R* και *S* διατάξεις, ο Emil Fischer (1852-1919) είχε κατατάξει τα σάκχαρα σε δυο στερεοχημικές οικογένειες. Τα σάκχαρα είναι οι πρώτες οργανικές ενώσεις στις οποίες συναντήσαμε την οπτική ισομέρεια. Ο Fischer επέλεξε τη γλυκεριναλδεΰδη:



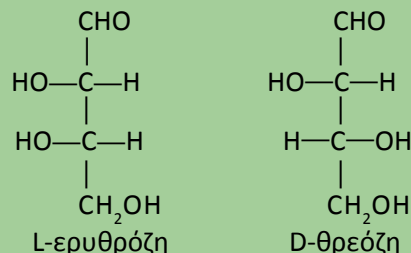
(2-υδροξυπροπανάλη) ως ένωση αναφοράς, γιατί είναι ο απλούστερος υδατάνθρακας που έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Επίσης, η γλυκεριναλδεΰδη περιέχει δραστικές χαρακτηριστικές ομάδες και μπορεί να μετατραπεί και συνεπώς να συσχετιστεί με άλλα είδη οργανικών ενώσεων.

Ο Fischer προέβαλε τους στερεοχημικούς τύπους της γλυκεριναλδεΰδης στο επίπεδο με τέτοιο τρόπο, ώστε να δίνονται πληροφορίες για την ακριβή διάταξη στο χώρο. Οι προβολές αυτές για τη γλυκεριναλδεΰδη είναι:



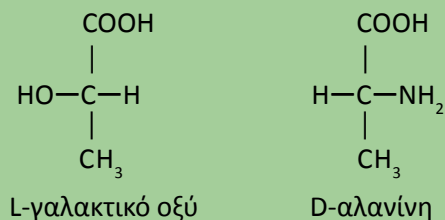
Τη μορφή I ο Fischer την ονόμασε *D* από το λατινικό *Dextrum*=δεξιό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο δεξιά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα, και τη μορφή II την ονόμασε *L* από το λατινικό *Laevus*=αριστερό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο αριστερά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Το μόριο της γλυκεριναλδεΰδης

αποτελεί όπως είπαμε το μόριο αναφοράς για το συμβολισμό των μορφών όλων των σακχάρων, όπως φαίνεται στα παραδείγματα που ακολουθούν.



Το μόριο ενός σακχάρου χαρακτηρίζεται ως *D* ή *L* ανάλογα με το αν το υδροξύλιο που συνδέεται με το **κάτω** (στην προβολή κατά Fischer) ασύμμετρο άτομο άνθρακα βρίσκεται δεξιά ή αριστερά.

Εκτός από το συμβολισμό των σακχάρων, τα *D* και *L* χρησιμοποιούνται επίσης για το συμβολισμό των α-υδροξυοξέων και των α-αμινοξέων. Στην περίπτωση όμως αυτή, το «κλειδί» για το χαρακτηρισμό ενός μορίου ως *D* ή *L* είναι η θέση του α-υδροξυλίου ή της α-αμινομάδας, όπως φαίνεται στα παραδείγματα.



Πρέπει να τονιστεί ότι οι συμβολισμοί *D* και *L*, όπως και οι *R* και *S*, δεν έχουν καμία σχέση με τη στροφική ικανότητα ενός μορίου. Δηλαδή, υπάρχουν μόρια *D* που είναι δεξιόστροφα, π.χ. *D*-(+) γλυκεριναλδεΰδη, όπως υπάρχουν και μόρια *D* που είναι αριστερόστροφα, π.χ. *D*-(-) γαλακτικό οξύ.

Ανακεφαλαίωση

1. Οι σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις $s-s$, $s-p$ και $p-p$ ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη.
2. Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις $p-p$ ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ .
3. Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).
4. Με τον υβριδισμό μπορούμε να εξηγήσουμε τη γεωμετρία οργανικών μορίων, όπως του CH_4 , του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ και του $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Επίσης, εξηγείται η φύση του διπλού δεσμού στα αλκένια και του τριπλού δεσμού στα αλκίνια.
5. Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.
6. Όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο και διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους ονομάζονται στερεοϊσομερείς.
7. Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι μια ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως όταν υπάρχει ένα άτομο C που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και το οποίο ονομάζεται ασύμμετρο άτομο άνθρακα.
8. Όταν σε ένα μόριο υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα υπάρχουν δύο εναντιομερείς μορφές που χαρακτηρίζονται ως R ή S . Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με (-). Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.
Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν n ασύμμετρα άτομα C^* , ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ 2^n . Όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους, χαρακτηρίζονται διαστερομερείς.

9. Γεωμετρική ισομέρεια εμφανίζεται συνήθως σε ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα, με την προϋπόθεση ότι κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού έχει δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. Τα γεωμετρικά ισομερή χαρακτηρίζονται (όπου είναι δυνατόν) ως cis - trans και γενικότερα ως Z και E.
10. Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί να γίνει ή με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης ή με βάση το είδος της αντίδρασης.
11. Οι σημαντικότερες κατηγορίες αντιδράσεων της οργανικής χημείας είναι η προσθήκη, η απόσπαση, η υποκατάσταση, ο πολυμερισμός, η οξειδοαναγωγή και οι αντιδράσεις οξέων - βάσεων.
12. Οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και συντελούνται με μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων, η σειρά των οποίων αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης.
13. Η σχάση ενός ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να είναι είτε ομολυτική, είτε ετερολυτική. Στην ομολυτική σχάση κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους και προκύπτουν δύο ουδέτερα άτομα (ρίζες). Στην ετερολυτική σχάση σχηματίζονται ιόντα.
14. Καρβοκατιόντα είναι οργανικά κατιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς (έξι ηλεκτρόνια) και φορτίο +1, π.χ. CH_3^+ . Καρβανιόντα είναι οργανικά ανιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (οκτώ ηλεκτρόνια) και φορτίο -1, π.χ. CH_3^- .
15. Ηλεκτρονιόφιλα είναι αντιδραστήρια που είναι «φιλικά» προς τα ηλεκτρόνια, περιέχουν δηλαδή κάποιο ηλεκτρονιακά φτωχό άτομο που μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο αντιδραστήριο που διαθέτει ένα ηλεκτρονιακά πλούσιο άτομο (πυρηνόφιλο).
16. Οι οργανικές αντιδράσεις γίνονται ή μέσω ελευθέρων ριζών ή με ετερολυτική σχάση (πολικές αντιδράσεις). Οι πολικές αντιδράσεις αποτελούν το πιο συνηθισμένο είδος αντιδράσεων στην οργανική χημεία.
17. Οργανική σύνθεση είναι μια διαδικασία παρασκευής οργανικής ένωσης με πρώτες ύλες ανόργανες ουσίες ή οργανικές ενώσεις και οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια.
18. Η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων A και B επιτυγχάνεται με μια διαδικασία που μας επιτρέπει να διαπιστώσουμε ποια είναι η ένωση που διαθέτουμε. Η αντίδραση που θα χρησιμοποιήσουμε για τη διάκριση πρέπει να γίνεται άμεση αντιληπτή (π.χ. σχηματισμός ιζήματος).

19. Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία καθορισμού μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός της τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές της ιδιότητες.
20. Η διάκριση μεταξύ αλκανίων και ακόρεστων υδρογονανθράκων επιτυγχάνεται με διάλυμα Br_2 σε CCl_4 .
21. Η ταυτοποίηση των αλκινίων της μορφής $\text{RC}\equiv\text{CH}$ μπορεί να στηριχτεί στην αντίδρασή τους με Na ή με διάλυμα $\text{CuCl} + \text{NH}_3$.
22. Η διάκριση των αλκοολών από τους ισομερείς τους αιθέρες μπορεί να γίνει με Na .
23. Οι ισομερείς αλκοόλες διακρίνονται μεταξύ τους ή με οξείδωση ή με την αλογονοφορμική αντίδραση.
24. Ένα καρβοξυλικό οξύ μπορεί να διακριθεί από τον ισομερή του εστέρα, λόγω της αντίδρασης του πρώτου με ανθρακικά άλατα, π.χ. NaHCO_3 .
25. Η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων μπορεί να στηριχτεί στη διαφορετική ισχύ αυτών όσον αφορά τον όξινο χαρακτήρα τους. Δηλαδή, τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα οξέα από τις φαινόλες και αυτές είναι ισχυρότερες από τις αλκοόλες.



Λέξεις - κλειδιά

Σίγμα δεσμός	Z - E ισομερή
Πι δεσμός	Προσθήκη
Υβριδισμός	Απόσπαση
Επαγωγικό φαινόμενο	Υποκατάσταση
Στερεοϊσομέρεια	Ελεύθερες ρίζες
Χειρόμορφο μόριο	Ηλεκτρονιόφιλα
Εναντιομερή	Πυρηνόφιλα
Ασύμμετρο άτομο άνθρακα	Σύνθεση
R και S διάταξη	Αποικοδόμηση
Διαστερομερή	Ανοικοδόμηση
Γεωμετρική ισομέρεια	Διάκριση
cis - trans ισομερή	Ταυτοποίηση

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Πώς γίνεται η περιγραφή των δεσμών με τη θεωρία δεσμού σθένους;
2. Τι ονομάζεται μήκος δεσμού;
3. Τι ονομάζεται σ (σίγμα) δεσμός;
4. Τι ονομάζεται π (πι) δεσμός;
5. Τι ονομάζονται υβριδικά τροχιακά;
6. Τι είναι επαγωγικό φαινόμενο;
7. Τι ονομάζεται στερεοϊσομέρεια;
8. Τι είναι χειρόμορφα μόρια;
9. Ποιο άτομο άνθρακα ονομάζεται ασύμμετρο;
10. Ποιες ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς;
11. Τι γνωρίζετε για την R και S στερεοχημική διάταξη;
12. Τι είναι στροφική ικανότητα και πώς μετρείται;
13. Τι είναι ειδική στροφική ικανότητα;
14. Τι ονομάζεται διαστερομέρεια;
15. Τι είναι μεσομορφή;
16. Τι γνωρίζετε για τη γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;
17. Τι γνωρίζετε για τις cis - $trans$ στερεοχημικές διατάξεις και τι για τις Z και E ;
18. Ποιες είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων;
19. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις προσθήκης και ποιες είναι οι σημαντικότερες από αυτές;
20. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις απόσπασης;
21. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις υποκατάστασης;

22. Τι γνωρίζετε για τον πολυμερισμό ενώσεων που περιέχουν τη ρίζα βινύλιο και τι για τον πολυμερισμό των συζυγών διενίων;
23. Τι ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης;
24. Ποια σχάση ονομάζεται ομολυτική και ποια ετερολυτική;
25. Τι είναι καρβοκατιόντα και τι καρβανιόντα;
26. Ποια αντιδραστήρια ονομάζονται ηλεκτρονιόφιλα και ποια πυρηνόφιλα;
27. Να περιγράψετε το μηχανισμό υποκατάστασης με ελεύθερες ρίζες.
28. Να περιγράψετε το μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένιο.
29. Να περιγράψετε το μηχανισμό πυρηνόφιλης προσθήκης σε καρβονύλιο.
30. Τι ονομάζεται οργανική σύνθεση;
31. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις κατά τις οποίες το μόριο της ένωσης που παρασκευάζεται έχει ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από τα άτομα του άνθρακα που περιέχει το μόριο της ένωσης που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη;
32. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις αποικοδόμησης;
33. Πώς επιτυγχάνεται γενικά η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων A και B;
34. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ ενός αλκανίου και ενός αλκενίου με τα ίδια άτομα άνθρακα;
35. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκινίων με τύπο $RC\equiv CH$ και των ισομερών τους;
36. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ μιας αλκοόλης με τον ισομερή της αιθέρα;
37. Πώς διακρίνουμε τις ισομερείς αλκοόλες;
38. Πώς διακρίνουμε ένα οξύ από τον ισομερή του εστέρα;
39. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Δομή οργανικών ενώσεων

40. Πώς γίνεται η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών κατά το σχηματισμό των μορίων HCl και Cl_2 ;
- * 41. Μπορούν δύο τροχιακά p να συγχωνευθούν και να δώσουν δύο υβριδικά τροχιακά;
42. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
 α. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων που πλησιάζουν και στην οποία επιτυγχάνεται η ενέργεια ονομάζεται μήκος δεσμού.
 β. Σίγμα δεσμός προκύπτει με επικάλυψη τροχιακών περί τον άξονα που τους πυρήνες των ατόμων.
 γ. Αν τα δύο p τροχιακά δεν επικαλύπτονται γραμμικά, αλλά, τότε προκύπτει δεσμός.
 δ. Δύο ατομικά που προκύπτουν από τη συγχώνευση ενός ατομικού τροχιακού s και ενός ατομικού τροχιακού p ονομάζονται τροχιακά sp , είναι όμοια μεταξύ τους και σχηματίζουν γωνία
43. α. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp και sp στο ίδιο άτομο;
 β. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp^2 και sp^2 στο ίδιο άτομο;
 γ. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp^3 και sp^3 στο ίδιο άτομο;
- * 44. Να περιγραφεί ο σχηματισμός του μορίου $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (χλωροαιθάνιο) με τη θεωρία δεσμού σθένους και να αναφέρετε πόσοι σ (σίγμα) και πόσοι π (πι) δεσμοί υπάρχουν σε αυτό.
- * 45. Να περιγραφούν οι δεσμοί στο μόριο του χλωροαιθίνιου:
- $$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$$
- * 46. Να περιγραφούν οι δεσμοί στο μόριο του χλωροαιθίνιου, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$.
47. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.
 α. Στο μόριο του CH_4 υπάρχουν τέσσερις σ (σίγμα) δεσμοί, καθένας από τους οποίους προκύπτει με επικάλυψη ενός sp^3 και ενός s τροχιακού.
 β. Ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αποτελείται από ένα σ (σίγμα) και ένα π (πι) δεσμό.
 γ. Ο δεσμός $\text{C}-\text{H}$ στο αιθίνιο είναι π (πι) δεσμός.

7 σ 5 σ , 1 π 3 σ , 2 π

δ. Στο μόριο του CH_3Cl υπάρχουν τρεις σ (σίγμα) δεσμοί μεταξύ C-H και ένας π (πι) δεσμός μεταξύ C-Cl.

48. Να αντιστοιχίσετε στο κάθε μόριο της πρώτης στήλης (I) το είδος του υβριδικού τροχιακού, που υπάρχει στο κεντρικό άτομο του μορίου, και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

I	II
BeH_2	sp^2
BCl_3	sp^3
CCl_4	sp

49. Να γράψετε κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος τα οξέα:

α. CCl_3COOH β. CH_2BrCOOH γ. CH_2ClCOOH δ. CF_3COOH

6. Στερεοϊσομέρεια

50. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Χειρόμορφο ονομάζεται ένα μόριο όταν δε συμπίπτει με το σε επίπεδο καθρέφτη.
 β. Οι τύποι που συμβολίζουν τα δύο χειρόμορφα μόρια αντιστοιχούν σε δύο ενώσεις που ονομάζονται
 γ. Η στερεοϊσομέρεια που παρουσιάζεται μεταξύ δύο ονομάζεται
 δ. Μια ένωση για να παρουσιάζει πρέπει να επιπέδου συμμετρίας.
 ε. Ασύμμετρο άνθρακα είναι αυτό που με τέσσερις ομάδες ή άτομα.

51. Ποιες από τις επόμενες ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα και όπου υπάρχει να σημειωθεί κατάλληλα.

α. 2-πεντανόλη
 β. 3-πεντανόνη
 γ. 3-πεντανόλη
 δ. 3-μεθυλοπεντανικό οξύ

52. Να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπους για την 2-χλωρο-1-προπανόλη και να σημειωθεί ποια είναι η *R* και ποια η *S* μορφή.

- * 53. Διάλυμα 200 mL που περιέχει 16 g ουσίας οπτικά ενεργούς ένωσης Α εισάγεται σε σωλήνα πολωσίμετρου που έχει μήκος 10 cm, οπότε προσδιορίζεται η γωνία στροφής της Α και βρίσκεται ίση με $+6^\circ$.

α. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της Α;
 β. Αν ένα άλλο διάλυμα 200 mL που περιέχει 10 g της οπτικά ενεργούς ένωσης Β (που είναι εναντομερής της Α), εισαχθεί στο ίδιο πολωσίμετρο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες που έγινε η μέτρηση της Α, τι στροφή θα υποστεί το επίπεδο πόλωσης του φωτός αυτή τη φορά;

α. $+75^\circ$, β. $-3,75^\circ$

- * 54. Η ειδική στροφική ικανότητα της ένωσης Α είναι -24° , ενώ της ένωσης Β είναι $+32^\circ$. 2 g ενός μίγματος των ενώσεων Α και Β, αφού διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη όγκου 20 mL, εισάγεται σε πολωσίμετρο με σωλήνα μήκους 10 cm, οπότε μετρείται η γωνία στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός και βρίσκεται ίση με $+0,4^\circ$. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να προσδιοριστεί η σύσταση του αρχικού μίγματος των Α και Β.
- * 55. Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου μέλους που έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα της ομόλογης σειράς των:
- αλκανίων
 - αλκενίων
 - αλκινίων
 - κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών
 - κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων.
56. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών με Μ.Τ. $C_5H_{11}OH$ και να σημειώσετε σε ποιες από αυτές υπάρχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα.
57. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
- Όταν στο μόριο μιας οργανικής ουσίας υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε υπάρχουν δύο στερεοϊσομερείς μορφές που ονομάζονται εναντιομερείς.
 - Όταν στο μόριο μιας οργανικής ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα, τότε υπάρχουν οπωσδήποτε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές της ένωσης.
 - Εναντιομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που έχουν σχέση κατοπτρικού ειδώλου μεταξύ τους.
 - Διαστερομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που δεν είναι εναντιομερείς.
58. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 2,3,4-τριυδροξυβουτανάλης και να σημειώσετε τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Στη συνέχεια να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπους, να τους αριθμήσετε και να βρείτε τα ζεύγη των εναντιομερών και διαστερομερών.
- * 59. Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου αλκανίου με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να βρείτε τους δυνατούς στερεοχημικούς του τύπους.
60. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε συντακτικό τύπο της στήλης (I) τον αριθμό των στερεοχημικών τύπων που είναι γραμμένοι στη στήλη (II).

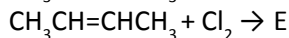
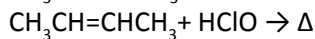
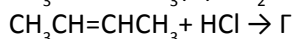
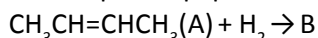
I	II
2,3-διβρωμοπεντάνιο	1
2,3,4-τριβρωμοοκτάνιο	2
2,4-διβρωμοπεντάνιο	2
2-βρωμοπεντάνιο	3
2-βρωμο-2-βουτένιο	4
3-βρωμοπεντάνιο	8

1 g A, 1 g B

4 τύποι, 2 και 4 ζεύγη

3,4-διμεθυλο-εξάνιο, 3 τύποι

61. Να συμπληρωθούν οι ακόλουθες αντιδράσεις και να βρεθεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που έχουν οι ενώσεις Α, Β, Γ, Δ και Ε:



* 62. α. Να γράψετε όλους τους δυνατούς συντακτικούς τύπους των ενώσεων με Μ.Τ. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$.

β. Να σημειωθούν τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα, εφόσον υπάρχουν, και να προσδιοριστεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που αντιστοιχεί σε κάθε συντακτικό τύπο.

* 63. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 3-πεντεν-2-όλης και να προσδιοριστούν οι δυνατοί στερεοχημικοί της τύποι.

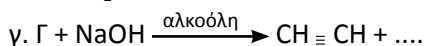
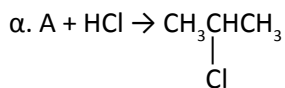
64. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των μονοχλωροβουτενίων $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ και να σημειωθεί σε ποιο από αυτά έχουμε γεωμετρική cis - trans στερεοϊσομέρεια και σε ποια εναντιομέρεια.

γ. Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

65. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκενίων με μοριακό τύπο C_4H_8 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2 , Br_2 , HCl και H_2O . Σε περίπτωση που είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα, να γράψετε το κύριο προϊόν.

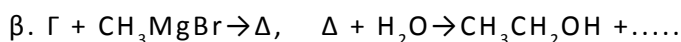
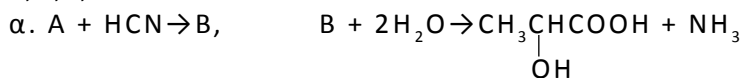
66. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκινίων με μοριακό τύπο C_4H_6 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2 , HCl και H_2O . Σε κάθε περίπτωση να καταλήξετε σε κορεσμένο προϊόν και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.

67. Στις επόμενες αντιδράσεις να βρείτε ποιες είναι οι ενώσεις Α, Β, Γ.



68. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των καρβονυλικών ενώσεων με μοριακό τύπο $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με HCN και CH_3MgBr . Στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε προϊόντος των προηγούμενων αντιδράσεων με το H_2O .

* 69. Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ.



- * **70.** Να παρασκευάσετε όλες τις αλκοόλες που έχουν μοριακό τύπο C_4H_9OH με όλους τους δυνατούς τρόπους, χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καρβονυλική ένωση και το κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard.
- * **71.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ενώσεων με μοριακό τύπο C_4H_9Cl , στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε ισομερούς με αλκοολικό διάλυμα $NaOH$ και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν διάφορα οργανικά προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.
- 72.** Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ.
- $$A + NaOH \xrightarrow{\text{υδατικό διάλυμα}} CH_3CH_2CH_2OH + NaCl$$
- $$B + CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_3-O-CH_2CH_3 + NaCl$$
- $$Γ + KCN \rightarrow CH_3\underset{\substack{| \\ CN}}{CH}CH_3 + KCl$$
- 73.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών που έχουν μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ και τις αντιδράσεις οξείδωσης των:
- α. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 και
 β. με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4 .
- Σε περίπτωση που η αλκοόλη είναι πρωτοταγής, να γράψετε δύο αντιδράσεις.
- 74.** Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης της προπανάλης:
- α. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 ,
 β. με το φελίγγειο υγρό,
 γ. με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$.
- 75.** Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης των ακόλουθων οργανικών ουσιών με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 .
- α. $HCOOH$ β. $(COOH)_2$ γ. $HCOONa$ δ. $(COONa)_2$
- 76.** Να γράψετε τις αντιδράσεις καθεμιάς από τις ακόλουθες οργανικές ενώσεις με διάλυμα $NaOH$.
- α. αιθανικό οξύ β. βενζοϊκό οξύ γ. φαινόλη
- 77.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αμινών με μοριακό τύπο C_2H_7N και την αντίδραση της κάθε μιας με διάλυμα HCl .
- 78.** Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
- α. Κατά την σχάση του δεσμού του μορίου του HCl , κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του ζεύγους και έτσι προκύπτουν δύο άτομα. Τα αυτά άτομα είναι πολύ δραστικά και ονομάζονται
- β. Κατά την σχάση του δεσμού του μορίου του HCl το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του μορίου καταλήγει στο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το
- * **79.** Να γράψετε τις ομολυτικές σχάσεις των δεσμών στα μόρια:
- H_2 , Br_2 , CH_4 και C_2H_6 .

* 80. Να γράψετε τις ετερολυτικές σχάσεις των δεσμών στα μόρια:
 CH_3Br , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ και HBr .

81. Να αντιστοιχίσετε κάθε σωματίδιο που υπάρχει στην πρώτη στήλη (I) με το είδος που ανήκει και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
CH_3^+	καρβανιόν
CH_3^-	μόριο
CH_3	ρίζα
Cl_2	καρβοκατιόν

82. Να χαρακτηρίσετε ως πυρηνόφιλο ή ηλεκτρονιόφιλο καθένα από τα επόμενα: NH_3 , OH^- , CH_3^+ , CH_3^- , AlCl_3 , NH_2^- , NO_2^+ .

83. Να περιγράψετε το μηχανισμό της προσθήκης HCl σε προπένιο.

84. Να περιγράψετε το μηχανισμό της προσθήκης HCN σε διμεθυλοκετόνη.

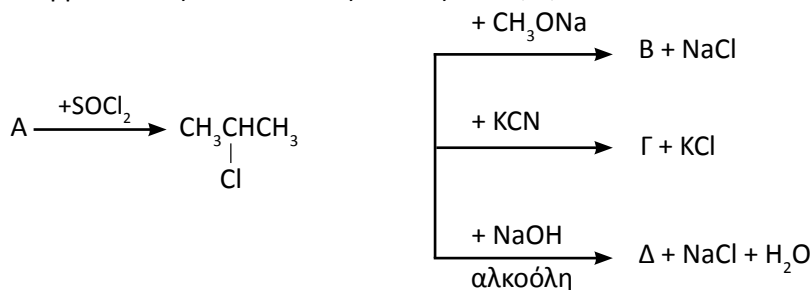
δ. Συνθέσεις - διακρίσεις

85. α. Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε ακεταλδεΐδη.

β. Με πρώτη ύλη 1-πεντανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-πεντανόλη.

γ. Με πρώτη ύλη 1-πεντένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-πεντίνιο.

86. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α, Β, Γ και Δ.



* 87. Να παρασκευάσετε: α. αιθάνιο με πρώτη ύλη 1-χλωροπροπάνιο και ανόργανες ουσίες, β. προπανικό οξύ με πρώτη ύλη 2-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες.

* 88. Με πρώτη ύλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
 α. βουτάνιο β. 2-βουτανόλη γ. αιθανικό αιθυλεστέρα
 δ. διμεθυλοκετόνη

* 89. Με πρώτη ύλη αιθανάλη, HCN , και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
 α. 2-υδροξυπροπανικό οξύ β. οξικό αιθυλεστέρα γ. 2-βουτανόλη
 δ. μεθανικό οξύ ε. βουτάνιο και στ. 3-πεντανόλη.

90. Με πρώτη ύλη προπίνιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. προπανόνη β. 4-μεθυλο-2-πεντίνιο.
91. Αέριο δείγμα φέρει την ένδειξη: βουτάνιο ή 1-βουτένιο ή 1-βουτίνιο.
Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία αέρια είναι το δείγμα;
92. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α και Β, αν δίνεται:
 $C_4H_6 (A) + CuCl + NH_3 \rightarrow \text{ίζημα} + \dots$
 $C_5H_8 (B) + Na \rightarrow H_2 + \dots$
 $B + H_2 \rightarrow \text{κανονικό πεντάνιο}$
93. Οργανική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ και διαπιστώθηκε ότι:
α. Αντιδρά με νάτριο και εκλύεται H_2 .
β. Δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της.
Να βρείτε το συντακτικό τύπο της.
94. Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις:
1-προπανόλη, 2-προπανόλη και αιθυλομεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ουσία περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση βρίσκεται σε κάθε δοχείο;
- * 95. Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος του Α και του Β.

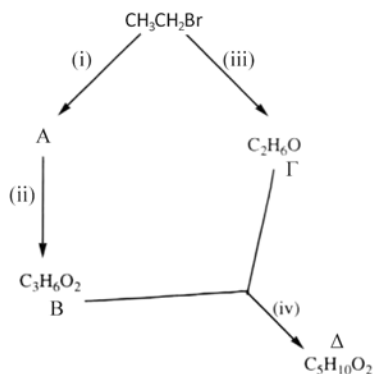
$$C_4H_9Cl \xrightarrow[\text{υδατικό δ/μα}]{+NaOH} C_4H_9OH \xrightarrow{I_2 + NaOH} \text{κίτρινο ίζημα}$$

(Α)
(Β)
- * 96. Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της καρβονυλικής ένωσης Α.
 $C_5H_{10}O (A) + CuSO_4 + NaOH \rightarrow \text{δε σχηματίζεται ίζημα}$
 $A + I_2 + NaOH \rightarrow \text{δε σχηματίζεται ίζημα}$
- * 97. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.
 $CH_3MgBr + C_3H_6O(A) \rightarrow C_4H_9OMgBr(B)$
 $B + H_2O \rightarrow \Gamma + Mg(OH)Br$
 $\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_4H_8O(\Delta) + \dots$
98. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, αν γνωρίζουμε ότι: $C_5H_{10}O_2 (A) + NaOH \xrightarrow{\theta} \text{οργανική ουσία Β} + \text{οργανική ουσία Γ}$
 $B(s) + NaOH(s) \xrightarrow{\theta} CH_4 + Na_2CO_3$
 $\Gamma + I_2 + NaOH \longrightarrow \text{κίτρινο ίζημα}$
- * 99. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.
 $C_4H_8O_2 + NaOH \xrightarrow{\theta} \text{οργανική ουσία Β} + \text{οργανική ουσία Γ}$
 $\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \Delta + \dots$
 $B + HCl \rightarrow \Delta + NaCl$

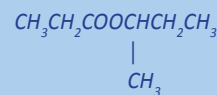
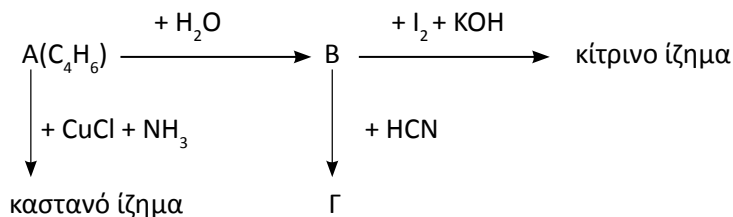
- * **100.** Κορεσμένη οργανική ένωση Α με μοριακό τύπο $C_7H_{14}O_2$ υδρολύεται και δίνει ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ, η οποία έχει το ίδιο μοριακό βάρος με το Β. Η οξείδωση της Γ οδηγεί σε καρβονυλική ένωση Δ, η οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της ένωσης Α;

Γενικά προβλήματα

- ** **101.** Το παρακάτω διάγραμμα δίνει τα επί μέρους στάδια για τη σύνθεση της ένωσης Δ ($C_5H_{10}O_2$) με πρώτη ύλη το βρωμοαιθάνιο:

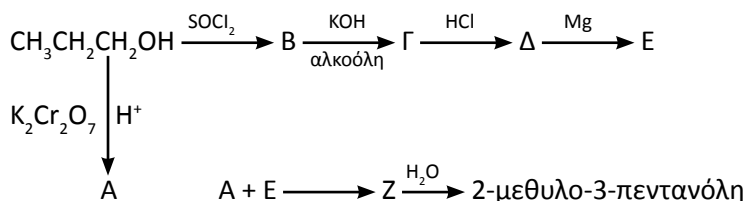


- α. Να βρείτε ποια είναι τα σώματα Α, Β, Γ, Δ.
 β. Να γράψετε με ποια αντιδραστήρια και σε ποιες συνθήκες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις i, ii, iii και iv.
- ** **102.** Οργανική ουσία (Α) βρέθηκε ότι έχει εμπειρικό τύπο $(C_6H_6O)_x$. 4,71 g της (Α) διαλύονται σε 200 g οργανικού διαλύτη (Δ) ο οποίος έχει σημείο πήξεως $-20^\circ C$ και το διάλυμα που προκύπτει έχει σημείο πήξεως $-21,2^\circ C$. Ζητούνται:
- α. Η πειραματική σχετική μοριακή μάζα της (Α), αν η κρυοσκοπική σταθερά του (Δ) είναι $K_f = 4,8^\circ C/m$.
 β. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος και η ακριβής σχετική μοριακή μάζα της (Α).
 γ. Η (Α) διαπιστώθηκε ότι δεν αποχρωματίζει ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4 και αντιδρά με διάλυμα $NaOH$ και δίνει άλας του τύπου C_6H_5ONa . Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της (Α);
- * **103.** Από το σχήμα που ακολουθεί, να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, και να γραφούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που αναφέρονται:



φαινόλη

- * 109. Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει σειρά χημικών διεργασιών κατά τις οποίες από 1-προπανόλη παρασκευάζεται 2-μεθυλο-3-πεντανόλη. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.



- * 110. Αλκένιο Α, με σχετική μοριακή μάζα ίση με 70, αντιδρά με νερό και δίνει αλκοόλη Β. Η Β δεν μπορεί να αποχρωματίσει το ροδόχροο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Ποια είναι η αλκοόλη Β; Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του Α;

2 περιπτώσεις

- * 111. Αλκυλαλογονίδιο Α μετατρέπεται στην αντίστοιχη οργανομαγνησιακή ένωση, η οποία στη συνέχεια αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης υδρολύεται και παράγεται αλκοόλη Β. Εξάλλου, 3 g μιας αλκοόλης Γ, η οποία είναι ισομερής με τη Β, δίνουν με την επίδραση ιωδίου παρουσία καυστικού νατρίου, 19,7 g κίτρινου στερεού. Ζητούνται οι συντακτικοί τύποι και τα ονόματα των ενώσεων Γ, Β και Α.

Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$,
Γ: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

- * 112. Κατά την καύση 6 g οργανικής ένωσης Α, που έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 60 παράγονται 13,2 g CO_2 και 7,2 g H_2O .

α. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α;

β. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι αυτή αντιδρά με νάτριο; Ποια είναι η ένωση Α, αν δίνεται ότι αυτή παράγει κίτρινο ίζημα, όταν αντιδρά με ιώδιο παρουσία καυστικού αλκαλίου;

γ. Ποιος όγκος διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 0,2 Μ, οξεισμένου με H_2SO_4 , απαιτείται για την οξείδωση 12 g της Α;

δ. Αν αναμιχτούν 60 g της Α με 1 mol οξικού οξέος, πόσα mol εστέρα θα παραχθούν; Ποια θα είναι η απόδοση της αντίδρασης; Η σταθερά ισορροπίας για την εστεροποίηση ισούται με 4.

ε. Πώς μπορεί να παρασκευαστεί η Α από το ακετυλένιο; Πώς θα παρασκευάσουμε την Α με τη μέθοδο των αντιδραστηρίων Grignard;

β. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
γ. 0,4 L, δ. 66,67%

- ** 113. Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 88 και περιέχει στο μόριό της μόνο άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.

α. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α, αν είναι γνωστό ότι στο μόριό της περιέχονται δύο άτομα οξυγόνου και τα άτομα του υδρογόνου είναι διπλάσια από τα άτομα του άνθρακα;

β. Να γράψετε όλες τις (κορεσμένες) ενώσεις με τον πιο πάνω μοριακό τύπο.

Α: $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$

γ. Η Α υδρολύεται, οπότε παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Το οξύ αυτό μπορεί να αποχρωματίσει το οξινομένο διάλυμα του διχρωμικού καλίου, ενώ η αλκοόλη μπορεί να δώσει κίτρινο ίζημα, αν αντιδράσει με ιώδιο στις κατάλληλες συνθήκες. Ποια είναι η ένωση Α;
 δ. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί η Α από το αιθυλένιο;

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

41. όχι

43. α. 180° , β. 120° , γ. $109,5^\circ$

47. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ

49. $\delta > \alpha > \gamma > \beta$

51. α. και δ.

53.

57. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ

61. Α(2) Γ(2) Δ(4) Ε(3)

67. Α: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

Β: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

69. Α: CH_3CHO , Γ: HCHO

72. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,

Β: CH_3ONa

Γ: CH_3CHCH_3
 Cl

86. Α: CH_3CHCH_3
 OH

Β: $\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$
 CH_3

92. α. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

β. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

93. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3$
 OH
 CH_3

95. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$
 Cl

96. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

97. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$
 OH

98. $\text{CH}_3\text{COOCHCH}_3$
 CH_3

99. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

101. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

Ε: $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$
 OH
 CH_3

Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

103. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

Β: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

104. Γ: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

105. Α: CH_3CHCH_3
 Cl

106. Α: $\text{CH}_3\text{COOCHCH}_2\text{CH}_3$
 CH_3

Ε: $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CN}$
 OH
 CH_3

107. Α: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCHCH}_2\text{CH}_3$
 CH_3

109. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$



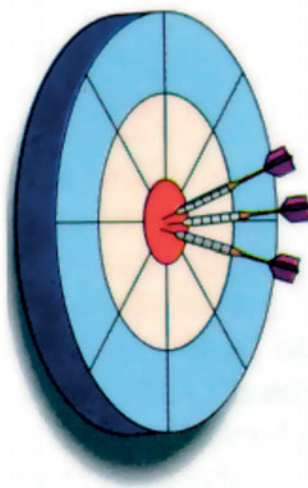
(8)

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος της διδακτικής αυτής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις τα διάφορα είδη διαμοριακών δυνάμεων (δεσμός υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals) και να αιτιολογείς με βάση αυτές ορισμένες χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των καθαρών ουσιών π.χ. το σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως του νερού.
- Να ορίζεις τι είναι μερική πίεση και να διατυπώνεις το νόμο μερικών πιέσεων του Dalton.
- Να ορίζεις τι είναι προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων και να διατυπώνεις τους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων για αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών.
- Να προσδιορίζεις τη σχετική μοριακή μάζα μιας διαλυμένης ουσίας, εφαρμόζοντας τους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων (ζεσεοσκοπία, κρυοσκοπία, ωσμωμετρία).
- Να εξηγείς τι είναι αντίστροφη ώσμωση και να περιγράφεις την εφαρμογή αυτής στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.
- Να επιλύεις προβλήματα που στηρίζονται στους νόμους των προσθετικών ιδιοτήτων.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

8.1 Διαμοριακές δυνάμεις. Μεταβολές καταστάσεων και ιδιότητες υγρών. Νόμος μερικών πιέσεων

8.2 Προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων

-μείωση της τάσης ατμών

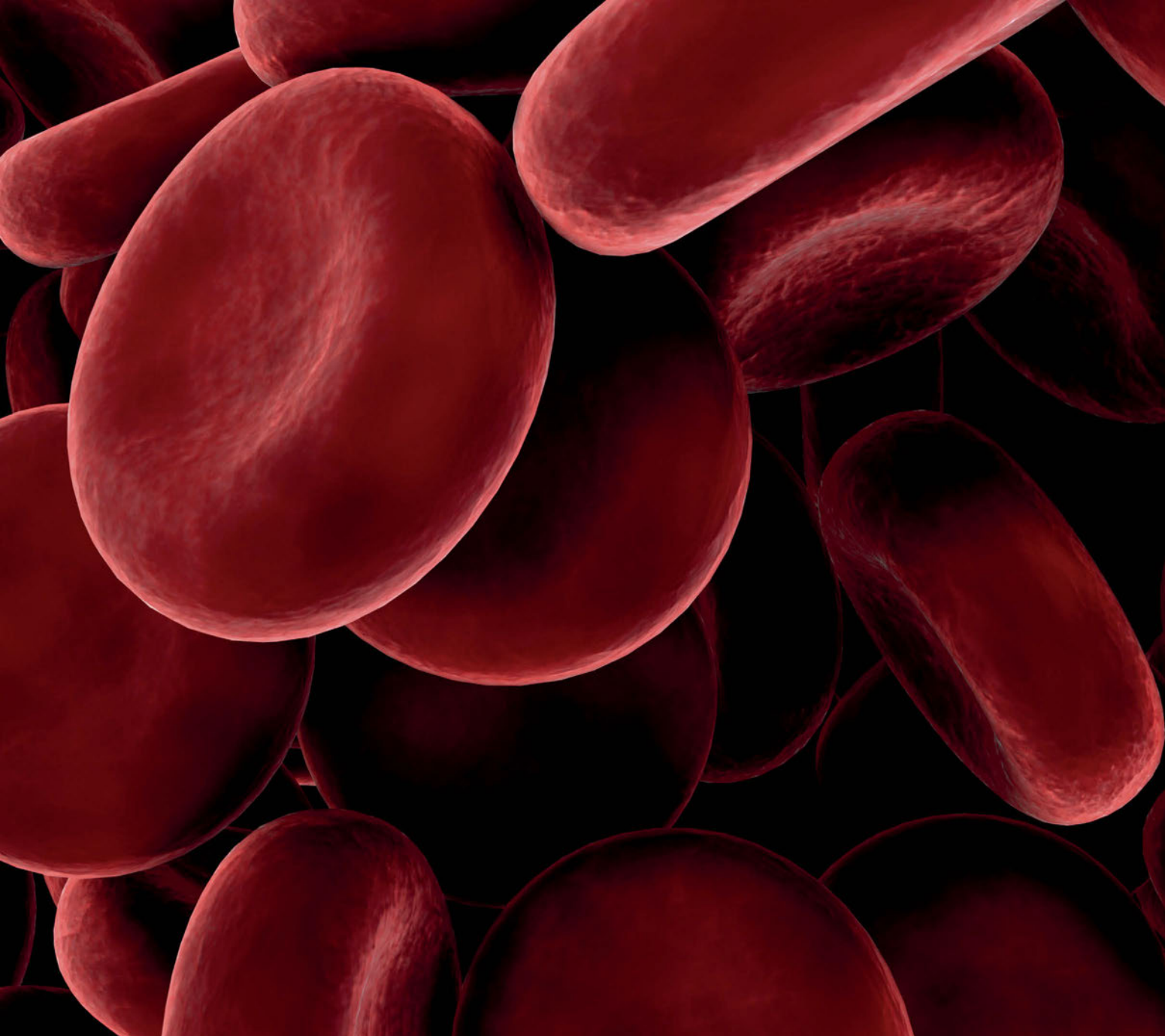
-ανύψωση του σημείου

βρασμού

-ταπείνωση του σημείου πήξης

- ωσμωτική πίεση

Ερωτήσεις - προβλήματα



Τα ερυθρά αιμοσφαίρια είναι κύτταρα του αίματος που περιέχουν κόκκινη χρωστική. Η κύρια λειτουργία τους είναι να μεταφέρουν οξυγόνο από τους πνεύμονες σε όλους τους ιστούς του σώματος. Έχουν σχεδόν ομοιόμορφο μέγεθος με διάμετρο περίπου 8μm και σχήμα αμφικοίλων δίσκων, όπως δείχνει η μικρογραφία που έχει δώσει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Το ερυθρό αιμοσφαίριο περικλείεται από μια λεπτή μεμβράνη που είναι ημιπερατή. Γι' αυτό αν τα αιμοσφαίρια βρεθούν σε πολύ αραιό διάλυμα (υποτονικό) προσλαμβάνουν νερό, διογκώνονται και αποκτούν σφαιροειδές σχήμα. Αν αυτό συνεχιστεί για πολύ τότε τα αιμοσφαίρια σπάζουν ελευθερώνοντας τα συστατικά τους (αιμόλυση). Αντίθετα, σε πυκνά διαλύματα (υπερτονικά) χάνουν νερό και ζαρώνουν.

(8)

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Εισαγωγή

Στο βασικό κεφάλαιο του χημικού δεσμού (Α' λυκείου) μάθαμε πώς και γιατί ενώνονται τα άτομα των στοιχείων **μέσα στο μόριο** των ενώσεων και των πολυατομικών στοιχείων. Στην ενότητα που ακολουθεί θα μελετήσουμε τι γίνεται **έξω από τα μόρια**, στο χώρο που τα περιβάλλει. Ποιες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις; Τι συμβαίνει και τα μόρια διατάσσονται με τάξη σε κανονικούς σχηματισμούς και με ελάχιστη κινητικότητα στη στερεά κατάσταση; Πώς αποκτούν μία σχετική ελευθερία κινήσεων και «γλιστρούν» στην υγρή κατάσταση; Πώς φτάνουν στην απόλυτη, σχεδόν, αναρχία της χαοτικής κίνησης στην αέρια κατάσταση;

Κεντρικό σημείο του κεφαλαίου θα είναι, όπως και σε εκείνο του δεσμού, η έννοια της δύναμης και η συμπεριφορά των μορίων τόσο στην καθαρή τους κατάσταση, όσο και μέσα σε μίγματα ομογενή (π.χ. διαλύματα). Στο κεφάλαιο του **χημικού δεσμού** μάθαμε πως τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα έλκονται και συγκρατούνται μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα των ιοντικών ενώσεων, όπως π.χ. στο NaCl. Επίσης, είδαμε, ότι στο μόριο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό ή μοριακό δεσμό και σχηματίζουν ένα σταθερό συγκρότημα. Χαρακτηριστικά τέτοια παραδείγματα είναι το μόριο του (H₂) και του HCl.

Ποιες, όμως, είναι οι δυνάμεις οι οποίες συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους, προσδίδοντάς τους τη στερεά ή την υγρή κατάσταση; Να σημειωθεί ότι στην αέρια ιδανική κατάσταση οι δυνάμεις αυτές θεωρούνται αμελητέες. Πρέπει να τονιστεί ότι ανάμεσα στα μόρια, γενικά, ασκούνται δύο αντιμαχόμενες δυνάμεις. Οι πρώτες, οι οποίες οφείλονται στη θερμική κίνηση των μορίων, τείνουν ν' απομακρύνουν τα μόρια το ένα από το άλλο. Οι δεύτερες, που είναι ηλεκτρικής φύσης, είναι ελκτικές δυνάμεις και τείνουν να φέρουν το ένα μόριο κοντά στο άλλο. Το αποτέλεσμα αυτής της διαμάχης και οι ισορροπίες που αναπτύσσονται καθορίζουν, τη φυσική κατάσταση του σώματος, σε κάθε δεδομένο σύνολο συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης.

(8.1) Διαμοριακές δυνάμεις Μεταβολές καταστάσεων και ιδιότητες υγρών

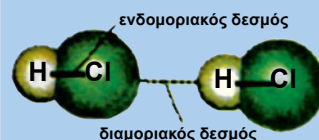
Νόμος μερικών πιέσεων

Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
- Δυνάμεις London και
- Δεσμός υδρογόνου, που αποτελεί ειδική περίπτωση δυνάμεων διπόλου - διπόλου.

Διαμοριακές δυνάμεις

- **Ενδομοριακοί δεσμοί είναι οι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα στα μόρια των στοιχείων ή ενώσεων.**



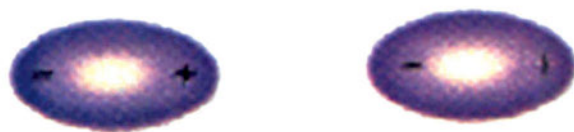
- **Διαμοριακοί δεσμοί είναι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων.**

Δεσμοί Van der Waals

1. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Στο κεφάλαιο του μοριακού δεσμού έχει γίνει λόγος για την πολικότητα των μορίων. Έτσι, στο μόριο του HCl το φορτίο του κοινού ζεύγους των ηλεκτρονίων, μέσω του οποίου γίνεται η σύνδεση των δύο ατόμων, είναι μετατοπισμένο προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του Cl με αποτέλεσμα την εμφάνιση κέντρου αρνητικού φορτίου σ' αυτό (σύμβολο δ^-). Η μετατόπιση αυτή δημιουργεί επίσης θετικό φορτίο στο άλλο άκρο του μορίου, που είναι το άτομο του H (σύμβολο δ^+). Το μόριο δηλαδή του HCl είναι πολικό και συμπεριφέρεται ως **ηλεκτρικό δίπολο**, χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου είναι η **διπολική ροπή, μ** . Όταν δύο πολικά μόρια π.χ. μόρια HCl βρεθούν με κατάλληλο προσανατολισμό, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, έλκονται μεταξύ τους και πλησιάζουν το ένα στο άλλο. Κατ' αυτό τον τρόπο αποκτούν μικρότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερη σταθερότητα.

ΣΧΗΜΑ 8.1



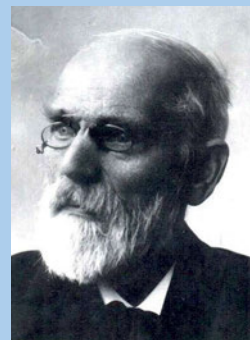
Έλξη μεταξύ δίπολων μορίων.

Γενικεύοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στα πολικά μόρια οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των ετερόνυμα φορτισμένων άκρων, πόλων, των μορίων. Η ισχύς των δεσμών αυτών αυξάνει όσο αυξάνει η διπολική ροπή των μορίων (με την προϋπόθεση τα μόρια να έχουν περίπου την ίδια μάζα και όγκο). Είναι εύκολο να καταλάβει κανείς, ότι όσο ισχυρότερες είναι αυτές οι δυνάμεις, τόσο «ευκολότερα» υγροποιείται ένα αέριο σώμα, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει. Και ανάποδα, όσο μικρότερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο «δύσκολα» υγροποιείται ένα αέριο. Αυτό φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1 Συσχέτιση της διπολικής ροπής των μορίων με το Σ.Ζ.

ΕΝΩΣΗ	M_r	μ / D	Σ.Ζ. / K
προπάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0,1	231
διμεθυλαιθέρας, CH_3OCH_3	46	1,3	248
χλωρομεθάνιο, CH_3Cl	50	1,9	249
ακεταλδεΐδη, CH_3CHO	44	2,7	294
αιθανονιτρίλιο, CH_3CN	41	3,9	355

Διαμοριακές δυνάμεις



J.D. Van der Waals (1837-1923). Ολλανδός φυσικός, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910, για τη διατύπωση της καταστατικής εξίσωσης των μη ιδανικών αερίων. Η εξίσωση αυτή, γνωστή ως εξίσωση Van der Waals, στηρίζεται στις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων (δυνάμεις Van der Waals).

• Η διπολική ροπή αποτελεί το μέτρο της πολικότητας του μορίου και είναι διανυσματικό μέγεθος. Το μέτρο του δίνεται από τη σχέση

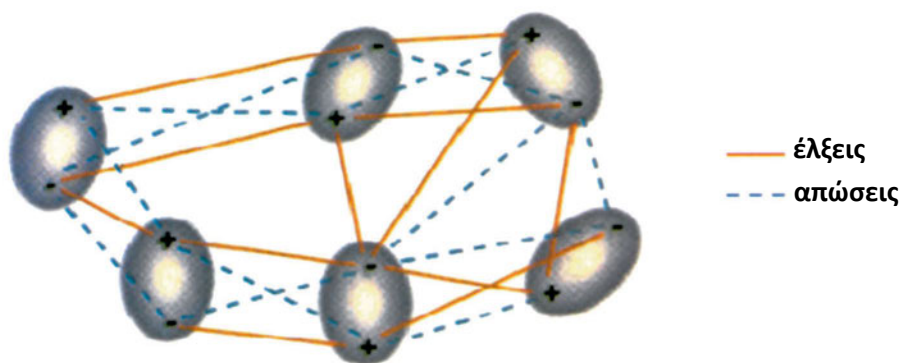
$$\mu = \delta \cdot r$$

όπου, δ : το στοιχειώδες φορτίο (δ^+ ή δ^-) και

r : η απόσταση των πόλων.

Να υπογραμμίσουμε ότι η διπολική ροπή ενός μορίου εξαρτάται από την πόλωση των δεσμών (διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα άτομα του δεσμού) και τη γεωμετρία του μορίου.

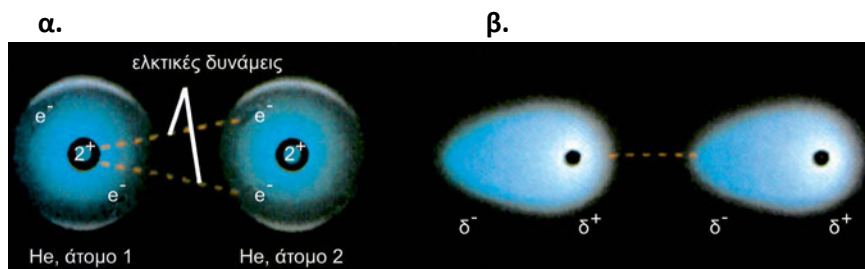
Έτσι, υπάρχουν μόρια, όπως του CH_4 , που ενώ έχουν πολωμένους δεσμούς συνολικά δεν εμφανίζουν διπολική ροπή, λόγω συμμετρίας του μορίου.



ΣΧΗΜΑ 8.2 Απεικόνιση διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ πολικών μορίων.

2. Δυνάμεις διασποράς (London)

Είναι γνωστό ότι και τα μη πολικά μόρια των στοιχείων, όπως π.χ. του He, H_2 , O_2 , N_2 , μπορούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στο απόλυτο μηδέν) να συμπυκνωθούν σε υγρά. Άρα μεταξύ των μη πολικών μορίων θα πρέπει επίσης να ασκούνται κάποιες ελκτικές δυνάμεις. Το 1926 ο Γερμανός Fritz London (1900-1954) πρότεινε μία εξήγηση για τις δυνάμεις αυτές. Ας πάρουμε για παράδειγμα τα άτομα He. Η μέση κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από κάθε πυρήνα είναι συμμετρική (σφαιρική). Τα άτομα είναι μη πολωμένα και δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή. Η στιγμιαία όμως κατανομή των ηλεκτρονίων δεν παρουσιάζει συνεχώς την ίδια εικόνα, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.3. Σε κάποιο κλάσμα του χρόνου και τα δύο ηλεκτρόνια του ατόμου του He είναι προς το ένα άκρο του φορτίζοντάς το, στιγμιαία, αρνητικά. Τότε, το άλλο άκρο φορτίζεται θετικά και έτσι, δημιουργούνται **στιγμιαία δίπολα**. Μεταξύ των στιγμιαίων αυτών διπόλων αναπτύσσονται ασθενείς ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες ονομάζονται **δυνάμεις London ή διασποράς** (επειδή οι δυνάμεις δεν έχουν μια ορισμένη κατεύθυνση).



ΣΧΗΜΑ 8.3 α. Συμμετρική μέση κατανομή ηλεκτρονίων σε δύο άτομα He.

β. Σχηματισμός στιγμιαίων διπόλων.

Η ισχύς των δεσμών αυτών εξαρτάται:

1. Από τη σχετική μοριακή μάζα, M_r . Στα μεγάλα μόρια η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στιγμιαία δίπολα. Δηλαδή, η ισχύς των διαμοριακών δεσμών μεγαλώνει με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας.
2. Από το σχήμα των μορίων. Γενικώς τα ευθύγραμμα μη πολωμένα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερους δεσμούς από τα σφαιρικά μη πολωμένα (διακλαδισμένα), γιατί στα γραμμικά μόρια γίνεται καλύτερη επαφή - αλληλοεπίδραση μεταξύ των μορίων. Ως παράδειγμα φέρνουμε το κανονικό πεντάνιο, που έχει Σ.Ζ. περίπου $5^\circ C$ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του 2,2-διμεθυλοπροπανίου.

Διαμοριακές δυνάμεις

• Μια από τις συνέπειες των διαμοριακών δεσμών: Η υγροποίηση των μη πολικών αερίων π.χ. των ευγενών αερίων.

Τέλος μπορούμε να θεωρήσουμε ότι δεσμοί διασποράς (London) εμφανίζονται σε όλα τα μόρια ανεξάρτητα αν είναι πολωμένα ή όχι.

Ο Van der Waals, το 1873, για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών ή τελείων αερίων, ανέφερε την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων και γι' αυτό οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ διπόλου - διπόλου, διπόλου - μη διπόλου και μη διπόλων αναφέρονται γενικώς ως δυνάμεις Van der Waals.

Παράδειγμα 8.1

Δίνονται τα αέρια N_2 και NO με σημεία βρασμού 77,34 K και 121,39 K. Γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά στα σημεία βρασμού;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

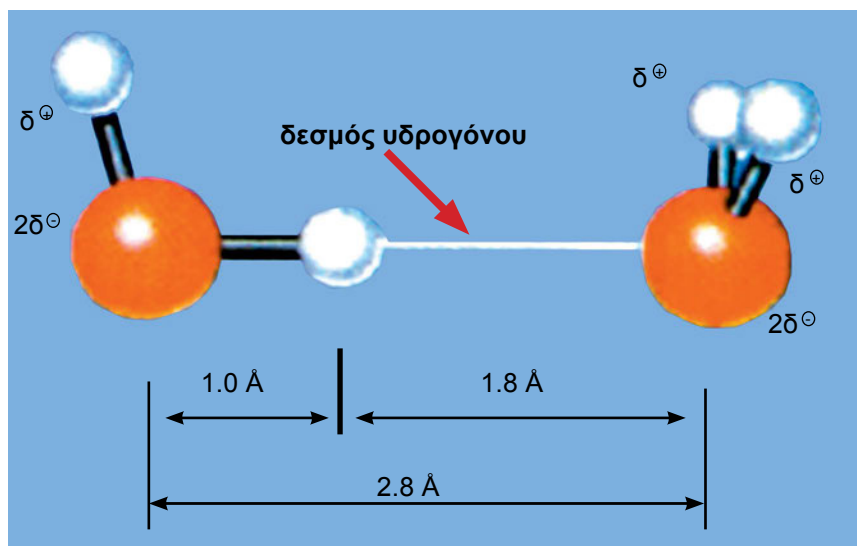
Το N_2 δεν παρουσιάζει πολικότητα, ενώ το NO είναι πολικό. Εξ άλλου τα μόρια έχουν παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες, 28 και 30 αντίστοιχα. Επομένως οι διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα μόρια του NO είναι ισχυρότερες, γι' αυτό το NO έχει ψηλότερο σ.β.

Εφαρμογή

Δίνονται τα αέρια NO και O_2 με σημεία βρασμού 121,39 K και 90,19 K, αντίστοιχα. Γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά στα σημεία βρασμού τους;

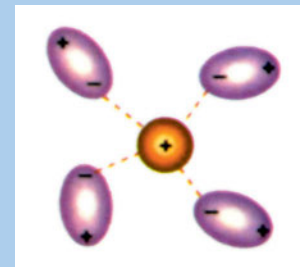
Δεσμός Υδρογόνου

Το νερό, το οποίο είναι το πλέον άφθονα διαδεδομένο υγρό στον πλανήτη μας, παρουσιάζει πολλές «ανωμαλίες» στις ιδιότητές του. Παράδειγμα φέρνουμε το σ.β. του (σε κανονική πίεση είναι 100 °C), που είναι αναπάντεχα υψηλό σε σχέση με άλλα υδρίδια με παραπλήσιο M_r , όπως π.χ. του CH_4 . Αυτή η συμπεριφορά του H_2O οφείλεται στην ύπαρξη σχετικά ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του. Ο δεσμός αυτός, που είναι μια ειδική περίπτωση δεσμού μεταξύ διπόλου - διπόλου και αναπτύσσεται μεταξύ του $H^{\delta+}$ του ενός μορίου και του $O^{\delta-}$ του γειτονικού του μορίου, ονομάζεται **δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου**. Στα σχήματα 8.4 και 8.5, δίνεται παραστατικά η σύνδεση των μορίων του νερού, που τελικά οδηγεί στην εξαιρετική κατανομή των μορίων, την οποία συναντά κανείς στις νιφάδες χιονιού.



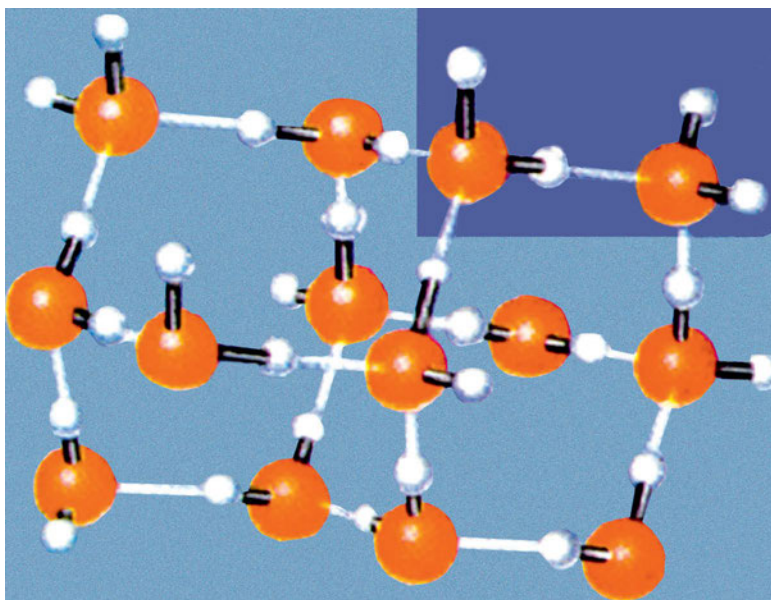
ΣΧΗΜΑ 8.4 Απεικόνιση με μοριακά μοντέλα του δεσμού H , που αναπτύσσεται μεταξύ δύο μορίων H_2O .

Διαμοριακές δυνάμεις



Δεσμοί ιόντος - διπόλου

Στην κατηγορία των διαμοριακών δεσμών μερικές φορές περιλαμβάνονται και δεσμοί μεταξύ μορίων και ιόντων. Η ισχύς των δεσμών αυτών εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων, καθώς και από το μέγεθος και τη διπολική ροπή του μορίου. Στην περίπτωση αυτή το θετικό και αρνητικό ιόν έλκει αντίστοιχα το αρνητικό μέρος και θετικό μέρος του μορίου, όπως φαίνεται στο σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 8.5 Σύνδεση μεταξύ των μορίων H_2O στον πάγο.

Ο δεσμός υδρογόνου δεν υπάρχει μόνο μεταξύ των μορίων του νερού, αλλά εμφανίζεται γενικότερα σε ενώσεις που έχουν τους δεσμούς **N-H**, **O-H**, **F-H**. Δηλαδή, ο δεσμός υδρογόνου αναπτύσσεται σε ενώσεις, όπου το H είναι ενωμένο ομοιοπολικά με άτομα ισχυρά ηλεκτραρνητικά και μικρό μέγεθος π.χ. F, O, N. Στις περιπτώσεις αυτές, η ισχυρή έλξη που ασκεί το ηλεκτραρνητικό στοιχείο στο κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων αφήνει το άτομο του H σχεδόν «γυμνό» από ηλεκτρόνια, ως $\text{H}^{\delta+}$. Υπό τη μορφή αυτή το άτομο H έλκει το αρνητικά φορτισμένο μέρος (F, N, O) ενός άλλου μορίου. Κατ' αυτό τον τρόπο το άτομο H συνδέεται ταυτόχρονα με δύο πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα, πρώτον με ομοιοπολικό δεσμό (στο ίδιο μόριο) και δεύτερον με δεσμό υδρογόνου (στο άλλο μόριο).

Ο ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΕΧΕΙ ΤΗ ΜΟΡΦΗ:

A - H ... B ή **A - H ... A**

με **A, B** = άτομα F, O, N
A - H = μόριο ή μέρος μορίου,
B = μέρος ενός άλλου μορίου ή του προηγούμενου μορίου
... = δεσμός υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται σε πολλά βιολογικά μόρια, όπως π.χ. στις πρωτεΐνες. Η παρουσία του πολλές φορές προκαλεί την εμφάνιση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων. Έτσι για παράδειγμα το υδροφθόριο HF εμφανίζει ασθενή όξινο χαρακτήρα, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υδραλογόνα που είναι ισχυρά οξέα. Στα μόρια του HF οι γέφυρες υδρογόνου, οι οποίες συμβολίζονται με τρεις στιγμές, αναπτύσσονται μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτρονίων του $\text{F}^{\delta-}$ και του $\text{H}^{\delta+}$ του γειτονικού μορίου, όπως φαίνεται παρακάτω:



• Δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου: είναι μια ειδική περίπτωση διαμοριακού δεσμού διπόλου-διπόλου, που εμφανίζεται σε ενώσεις με δεσμούς N-H, O-H, F-H.

Μερικές από τις συνέπειες του δεσμού υδρογόνου:

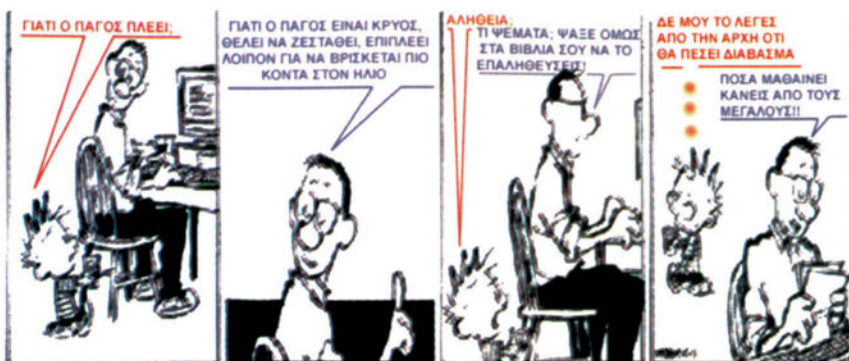
- οι ιδιομορφίες που παρουσιάζει το νερό π.χ. υψηλό σ.β., ο πάγος επιπλέει στο νερό κλπ,
- η μεγάλη διαλυτότητα που έχουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων στο νερό,
- τα υψηλά σ.β. που παρουσιάζουν τα κατώτερα μέλη των αλκοολών σε σύγκριση με τους αιθέρες με ίδια ή παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες,
- η μεγάλη αντοχή του νάιλον,
- η ελικοειδής δομή των πρωτεϊνών.

• Υπό μορφή πάγου τα μόρια του νερού έχουν το μέγιστο αριθμό δεσμών υδρογόνου. Έτσι η πυκνότητα του πάγου είναι μικρότερη του νερού, για αυτό και ο πάγος επιπλέει. Μ' αυτό τον τρόπο ο πάγος μονώνει τις παγωμένες θάλασσες και λίμνες και διατηρεί το νερό κάτω από αυτό σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι διατηρείται η ζωή στους πόλους.

Παρακάτω δίνεται ένας πίνακας με την ισχύ των διαμοριακών δεσμών σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των χημικών (ενδομοριακών) δεσμών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2 Συγκριτική ισχύς των δεσμών με βάση τις ενέργειες διάσπασής τους.

ΕΙΔΟΣ ΔΕΣΜΟΥ	ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΤΙΜΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ (KJ mol ⁻¹)
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΟΣ	
διπόλου-διπόλου / London	0,1 - 10
υδρογόνου	10 - 40
ΧΗΜΙΚΟΣ	
ιοντικός ή ετεροπολικός	100 - 1000
ομοιοπολικός	100 - 1000



Παράδειγμα 8.2

Δίνονται τα υδραλογόνα HF, HCl, HBr, HI με σημεία βρασμού 290 K, 188 K, 206 K, 238 K, αντίστοιχα. Πώς εξηγείτε την τιμή των 290 K για το HF;

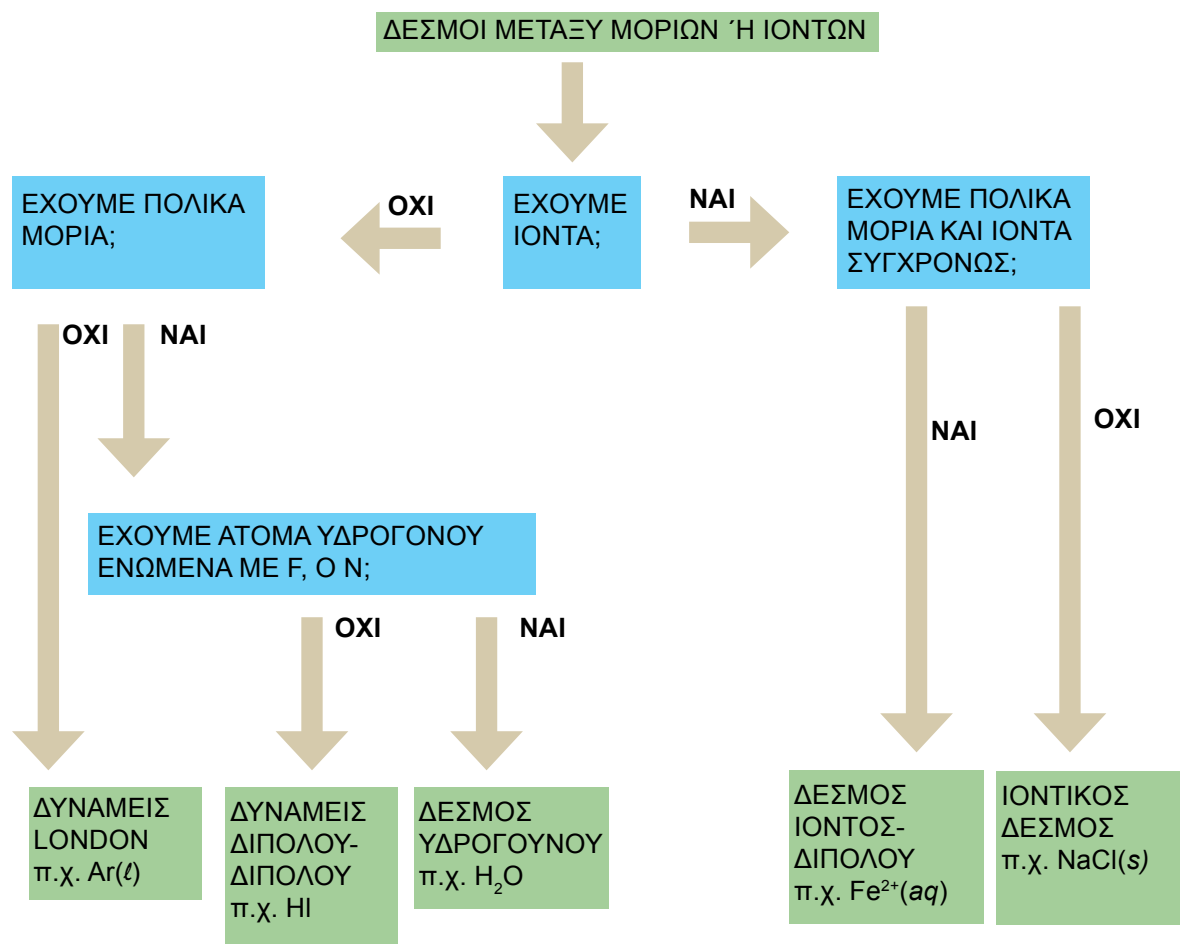
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το HF έχει το μικρότερο M_r , άρα θα περίμενε κανείς να έχει και το μικρότερο σημείο βρασμού. Ανάμεσα στα μόρια του HF, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υδραλογόνα, αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα και τη μεγαλύτερη τιμή στο σημείο βρασμού.

Εφαρμογή

Δίνονται οι υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων της έκτης ομάδας του περιοδικού συστήματος H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te με σημεία βρασμού 373 K, 219 K, 232 K και 271 K αντίστοιχα. Πώς εξηγείτε την τιμή των 373 K για το H_2O ;

Συνοψίζοντας δίνουμε διαγραμματικά τα διάφορα είδη των διαμοριακών δυνάμεων.



ΣΧΗΜΑ 8.6 Διάγραμμα ροής με τα διάφορα είδη δεσμών μεταξύ των μορίων και ιόντων. Η ισχύς των δεσμών αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά.

Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε τις συνέπειες που έχουν οι διαμοριακές δυνάμεις αυτές στη διαμόρφωση πολλών ιδιοτήτων της ύλης. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε:

1. τη διαλυτότητα. Πολλές φορές η διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη ερμηνεύεται με το σκεπτικό, ότι η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη υπερβαίνει την αντίστοιχη αυτών των μορίων διαλύτη - διαλύτη και διαλυμένης ουσίας-διαλυμένης ουσίας. Έτσι καταλήγουμε ότι τα όμοια διαλύουν όμοια, δηλαδή οι πολικές ενώσεις διαλύονται στους πολικούς διαλύτες (π.χ. διάλυση αιθανόλης στο νερό) και οι μη πολικές στους μη πολικούς (π.χ. εξάνιο σε τετραχλωράνθρακα).

2. το σημείο βρασμού. Για ενώσεις με ίδιο ή παραπλήσιο M_r , όσο αυξάνει η ισχύς των δεσμών τόσο αυξάνει το σημείο ζέσεως, π.χ. το σημείο ζέσεως του H_2O είναι πολύ μεγαλύτερο του CH_4 .

Μεταβολές καταστάσεων της ύλης

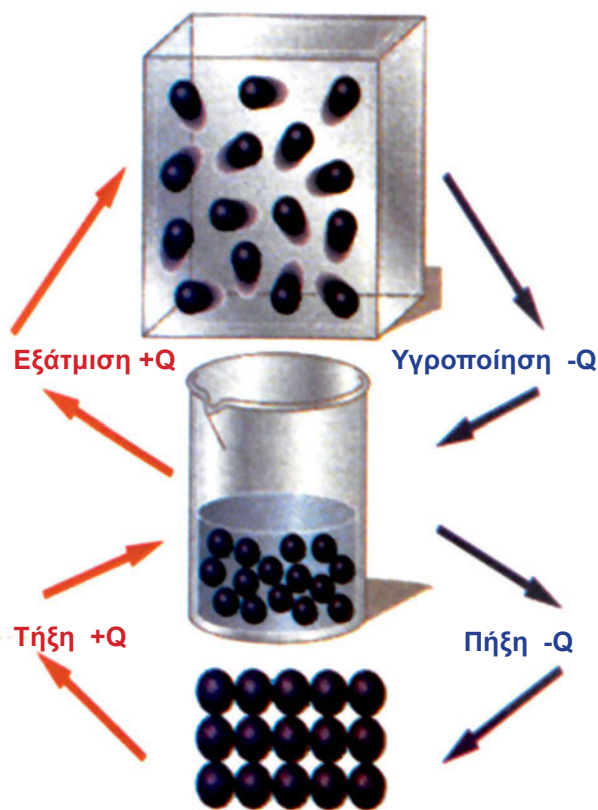
Η ύλη στη Γη εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις: **στερεά, υγρά και αέρια**. Κάθε σώμα μπορεί να βρίσκεται και στις τρεις καταστάσεις αρκεί να μεταβληθούν κατάλληλα οι συνθήκες **θερμοκρασίας** και **πίεσης**. Την επίδραση των συνθηκών αυτών πάνω στη φυσική κατάσταση κάθε ουσίας την καταλαβαίνει κανείς αν εξετάσει το φαινόμενο «μικροσκοπικά», δηλαδή εξετάσει τη συμπεριφορά και διάταξη των δομικών μονάδων της ουσίας, που μπορεί να είναι μόρια, ιόντα ή άτομα. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η κατάσταση κάθε ουσίας προσδιορίζεται από τη «διαμάχη» των διαμοριακών, ελκτικών, δυνάμεων με τις θερμικές κινήσεις οι οποίες τείνουν να διαχωρίσουν τα μόρια.

Το πέρασμα από τη μία φυσική κατάσταση στην άλλη είναι ένα φαινόμενο φυσικό μια και δεν παρατηρείται μεταβολή στη φύση των δομικών μονάδων, οι οποίες παραμένουν αναλλοίωτες. Επιπλέον το πέρασμα αυτό γίνεται μέσα από καταστάσεις ισορροπίας, όπως φαίνεται από το διάγραμμα:

ΑΕΡΙΟ: πλήρης αταξία, ο χώρος κενός, πλήρης ελευθερία κινήσεων σωματιδίων. Πολύ ασθενείς δεσμοί μεταξύ των δομικών τους μονάδων (μορίων).

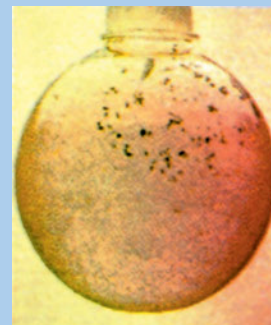
ΥΓΡΟ: σχετική ελευθερία κινήσεων, τα σωματίδια πιο κοντά μεταξύ τους. Διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ μορίων π.χ. δεσμοί υδρογόνου.

ΣΤΕΡΕΟ: πλήρης τάξη, πολύ κοντά τα σωματίδια μεταξύ τους σε καθορισμένες θέσεις. Ισχυροί δεσμοί μεταξύ των δομικών τους μονάδων π.χ. ιοντικοί δεσμοί.



ΣΧΗΜΑ 8.7 Διαγραμματική απεικόνιση των τριών καταστάσεων της ύλης. Τα σωματίδια μπορεί να είναι μόρια ή ιόντα ή άτομα.

Η κύρια διαφορά στο μοριακό επίπεδο μεταξύ των καταστάσεων της ύλης είναι η αταξία και η τάξη. Τα αέρια χαρακτηρίζονται από την πλήρη έλλειψη τάξης, δηλαδή από αταξία και οι κινήσεις των μορίων τους είναι τυχαίες. Στα υγρά υπάρχει μία τάξη, αλλά μικρής εμβέλειας, ενώ στα στερεά υπάρχει πλήρης τάξη σε όλη τη μάζα τους.



Στερεό ιώδιο σε ισορροπία με τους ατμούς του.

• **Εξαέρωση:** η μετάβαση ενός υγρού στην αέρια κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο). Η εξαέρωση μπορεί να γίνει, είτε από την επιφάνεια του υγρού, με εξάτμιση, είτε από όλη τη μάζα του υγρού με βρασμό.

• **Υγροποίηση ή συμπύκνωση:** είναι η μετάβαση από την αέρια στην υγρή κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμο φαινόμενο).

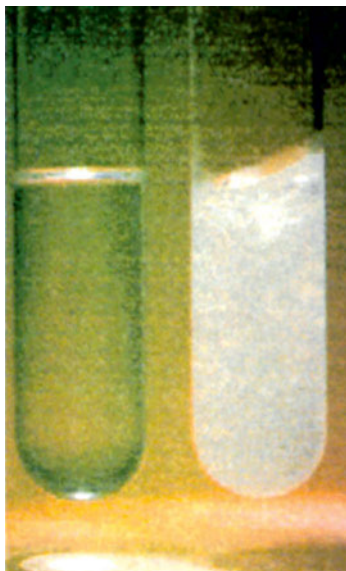
• **Τήξη:** η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο).

• **Πήξη:** η μετάβαση από την υγρή στη στερεά κατάσταση. Ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμο φαινόμενο).

• **Εξάχνωση:** η μετάβαση από τη στερεά στην αέρια κατάσταση. Απαιτείται θερμότητα (ενδόθερμο φαινόμενο).

• Κατά τη μετάβαση ενός σώματος από μια φυσική κατάσταση σε μια άλλη η θερμοκρασία του σώματος διατηρείται σταθερή. Π.χ. κατά τη διάρκεια της πήξης του νερού η θερμοκρασία διατηρείται στους 0°C (σημείο πήξεως νερού)

Υπάρχουν μερικές ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να καταταγούν στις τρεις αυτές καταστάσεις ύλης. Το γυαλί π.χ. έχει χαρακτηριστικά της στερεάς αλλά και της υγρής κατάστασης. Επίσης τα τελευταία χρόνια μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν και οι υγροί κρύσταλλοι, που επίσης έχουν ιδιότητες μεταξύ κρυσταλλικού και υγρού σώματος.



ΣΧΗΜΑ 8.8 Βενζόλιο στην υγρή και στερεή μορφή του, αντίστοιχα.

Είναι προφανές ότι τα αέρια έχουν πλουσιότερο εσωτερικό ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με τα υγρά, των οποίων οι δομικές μονάδες συγκρατούνται με ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις. Κατ' επέκταση τα υγρά είναι πιο πλούσια σε ενέργεια από τα στερεά.

Ιδιότητες υγρών

Μετά την εισαγωγή που κάναμε σχετικά με τους διαμοριακούς δεσμούς και τη μεταβολή των φυσικών καταστάσεων της ύλης θα μελετήσουμε μερικές από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των υγρών.

Ιξώδες

Είναι γνωστό ότι ορισμένα υγρά, όπως το μέλι, το λάδι κλπ., είναι παχύρευστα και κυλούν δύσκολα στην επιφάνεια ενός στερεού. Αντίθετα, το νερό, η βενζίνη κυλούν πολύ εύκολα. **Η αντίσταση ενός υγρού στη ροή ονομάζεται ιξώδες.** Το ιξώδες, μια και έχει να κάνει με την κίνηση μεταξύ μορίων, συσχετίζεται με τους διαμοριακούς δεσμούς. Είναι προφανές ότι όσο ισχυρότεροι είναι οι διαμοριακοί δεσμοί τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες. Γενικά το ιξώδες των υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Επιφανειακή τάση

Τα μόρια στο εσωτερικό ενός υγρού δέχονται ελκτικές δυνάμεις από άλλα γειτονικά μόρια από όλες τις διευθύνσεις. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών είναι μηδέν. Αντίθετα, τα επιφανειακά μόρια δέχονται ελκτικές δυνάμεις μόνο προς το εσωτερικό της μάζας του υγρού, με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφάνεια του υγρού (οι σφαίρες έχουν το μικρότερο δυνατό εμβαδόν επιφάνειας). Εξ αιτίας των δυνάμεων αυτών συσσωρεύονται περισσότερα μόρια στο ίδιο εμβαδόν επιφάνειας, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα είδος «επιδερμίδας» στην επιφάνεια του υγρού. Γι' αυτό και τα έντομα μπορούν να περπατήσουν στην επιφάνεια ενός υγρού,

Καταστάσεις ύλης



Το στερεό διοξείδιο του άνθρακα εξαχνώνεται, πηγαίνει δηλαδή απ' ευθείας από τη στερεά στην αέρια κατάσταση. Το άσπρο σύννεφο που δημιουργείται οφείλεται στη συμπύκνωση των υδατμών και χρησιμοποιείται πολλές φορές σε θεατρικά εφέ.



Υγρό άζωτο κατά τη διάρκεια εξάτμισής του.



Οι υγροί κρύσταλλοι βρίσκουν εφαρμογή στην ιατρική και στην τεχνολογία των μικρών φορητών ηλεκτρονικών οργάνων, όπως ρολόγια και υπολογιστικές μηχανές.

όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

Μέτρο των ελκτικών αυτών δυνάμεων προς το εσωτερικό ενός υγρού είναι η επιφανειακή τάση, η οποία αυξάνεται όσο η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων αυξάνεται.



ΣΧΗΜΑ 8.9 Οι σταγόνες του νερού έχουν σφαιρικό σχήμα, λόγω της επιφανειακής τους τάσης.

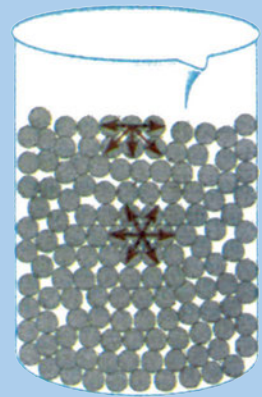
Τάση ατμών

Αν σε κλειστό δοχείο εισάγουμε μια ποσότητα υγρού, τότε μετά από κάποιο χρόνο, και εφόσον η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης. Στην ισορροπία αυτή όσα μόρια εξατμίζονται άλλα τόσα υγροποιούνται, δηλαδή η ταχύτητα εξάτμισης ισούται με την ταχύτητα υγροποίησης. Μ' αυτό τον τρόπο ο αριθμός των μορίων του αερίου διατηρείται σταθερός και η πίεση που ασκεί το αέριο παίρνει μια συγκεκριμένη τιμή, την τάση ατμών.

- Τάση ατμών ενός υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού, όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.



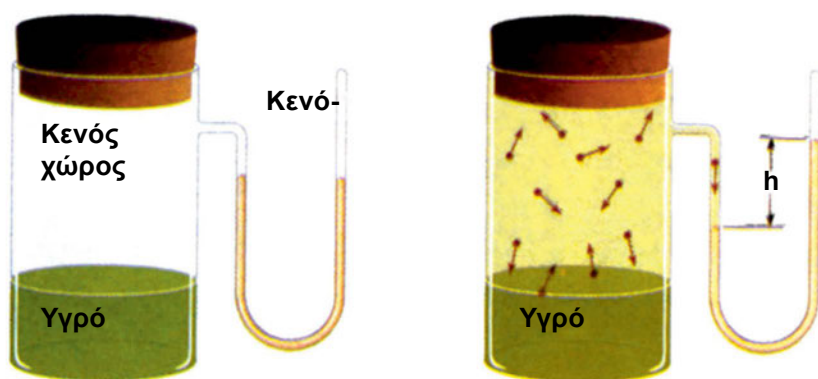
Τα έντομα περπατούν στην επιφάνεια ενός υγρού, λόγω της επιφανειακής τάσης.



Διαμοριακές δυνάμεις σε μόριο επί της επιφάνειας του υγρού και σε μόριο του εσωτερικού του χώρου.

- Τάση ατμών του νερού σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρ. / °C	Τάση ατμών / Torr
0	4,58
10	9,21
20	17,54
30	31,83
40	55,34
80	355,26
100	760,00



ΣΧΗΜΑ 8.10 Το πρώτο δοχείο απεικονίζει το υγρό στην αρχική κατάσταση και το δεύτερο στην κατάσταση ισορροπίας. Η τάση ατμών ενός υγρού αναφέρεται στην κατάσταση ισορροπίας υγρού - ατμού σε μια ορισμένη θερμοκρασία.

Η τάση ατμών ενός υγρού εξαρτάται από:

α. τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο αυξάνεται η μέση ταχύτητα των μορίων του υγρού, συνεπώς αυξάνεται η τάση των ατμών. Όταν η τάση ατμών γίνει ίση με την ατμοσφαιρική πίεση (760 mmHg), τότε το υγρό βράζει.

β. τη φύση του σώματος. Ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις δεν ευνοούν την εξάτμιση και τα αντίστοιχα υγρά χαρακτηρίζονται **μη πτητικά** π.χ. Hg. Αντίθετα, ασθενείς διαμοριακές ευνοούν την εξάτμιση και τα αντίστοιχα υγρά χαρακτηρίζονται **πτητικά** π.χ. αιθέρας.

Παράδειγμα 8.3

Σε κλειστό δοχείο επικρατεί δυναμική ισορροπία μεταξύ υγρού νερού και υδρατμών. Τι θα συμβεί αν στην παραπάνω ισορροπία:

- αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία;
- αυξήσουμε τη θερμοκρασία κρατώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Όπως εξηγήσαμε το φαινόμενο της εξάτμισης «σταματάει», όταν η πίεση των υδρατμών πάνω από το υγρό νερό γίνει ίση με την τάση ατμών του νερού (P_{H_2O}).

α. Αν λοιπόν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου η πίεση προσωρινά θα ελαττωθεί, οπότε θα εξατμισθεί ποσότητα νερού για να ξαναγίνει η πίεση ίση με P_{H_2O} .

β. Η P_{H_2O} εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της P_{H_2O} , οπότε θα εξατμισθεί ποσότητα νερού για να αποκτήσουν οι υδρατμοί τη νέα τιμή της P_{H_2O} .

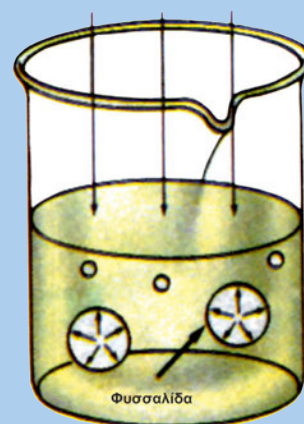
Εφαρμογή

Σε κλειστό δοχείο επικρατεί δυναμική ισορροπία μεταξύ υγρής αιθυλικής αλκοόλης και ατμών της αιθυλικής αλκοόλης. Οι ατμοί της αλκοόλης είναι 0,01 mol στις συγκεκριμένες συνθήκες. Αυξάνουμε τη θερμοκρασία, ενώ ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός. Η ποσότητα της αέριας αλκοόλης θα είναι α. 0,008 mol; β. 0,001 mol; ή γ. 0,016 mol;

• Τάση ατμών διαφόρων ουσιών στους 25 °C

Ουσία	Τάση ατμών /Torr
Βενζόλιο	94,6
Αιθανόλη	58,9
Υδράργυρος	0,0017
Μεθανόλη	122,7
Νερό	23,8

Ατμοσφαιρική Πίεση



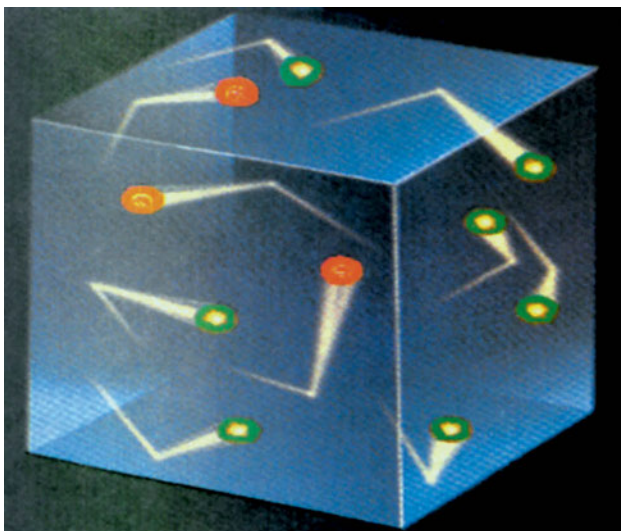
Βρασμό έχουμε όταν η τάση ατμών σε μια φυσαλίδα εξισωθεί με την ατμοσφαιρική πίεση.

Αέρια - Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα ο Dalton οδηγήθηκε πειραματικά στο συμπέρασμα ότι η πίεση η οποία ασκείται από ένα αέριο, όταν αυτό βρίσκεται σε μίγμα με άλλα αέρια, δεν εξαρτάται από την παρουσία των άλλων αερίων. Σήμερα βέβαια γνωρίζουμε ότι αυτό αφορά μόνο τα ιδανικά αέρια.

- Αν σε ένα δοχείο έχουμε ένα μίγμα αερίων, τότε ονομάζουμε μερική πίεση, p_A , ενός αερίου την πίεση που ασκεί το αέριο, αν μόνο του καταλαμβάνει όλο τον όγκο του δοχείου στην ίδια θερμοκρασία
- Σύμφωνα με το νόμο του Dalton ή νόμο των μερικών πιέσεων: η ολική πίεση (P) ενός μίγματος αερίων σε μια ορισμένη θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων. Δηλαδή:

$$P = p_A + p_B + \dots$$



ΣΧΗΜΑ 8.11 Η πίεση ενός αερίου οφείλεται στις συγκρούσεις των μορίων του με τα τοιχώματα του δοχείου. Η ολική πίεση προφανώς εκφράζει το σύνολο των συγκρούσεων,

$$\text{δηλαδή } P = p_A + p_B$$

Πρέπει να τονιστεί ότι εκείνο που μετράται συνήθως πειραματικά, είναι η ολική πίεση του αερίου μίγματος. Όμως, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να εφαρμοστεί τόσο για το μίγμα, όσο και για το κάθε αέριο συστατικό χωριστά (π.χ. A), με βάση τις ποσότητες mol $n_{\text{ολ}}$ και n_A , αντίστοιχα:

$$PV = n_{\text{ολ}}RT \text{ και } p_A V = n_A RT$$

Από τις σχέσεις αυτές διαιρώντας κατά μέλη προκύπτει

$$p_A = (n_A/n_{\text{ολ}}) P \text{ ή}$$

$$p_A = \chi_A P$$



Ο John Dalton (1776-1874)

γιος φτωχού Άγγλου υφαντουργού. Έγινε δάσκαλος από ηλικία 12 ετών. Αργότερα διορίστηκε καθηγητής μαθηματικών και φυσικής σε κολέγιο του Μάντσεστερ. Η αγάπη του για τη μετεωρολογία τον οδήγησε στη μελέτη των αερίων, καρπός της οποίας ήταν η «Ατομική Θεωρία» και ο «Νόμος των Μερικών Πιέσεων».

• Μονάδες Πίεσης

Μονάδες SI: Pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Kg(m}^2\text{s}^{-2}) = 1 \text{ N/m}^2$$

Συμβατικές μονάδες

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg}_2$$

$$1 \text{ atm} = 14,7 \text{ lb/in}^2$$



Η ατμοσφαιρική πίεση ισούται με την πίεση που ασκεί στήλη αέριας μάζας 10^4 kg σε επιφάνεια εμβαδού 1 m^2 .

όπου χ_A το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού A του μίγματος. Κατ' αυτό τον τρόπο υπολογίζονται οι μερικές πιέσεις των συστατικών του μίγματος. Δηλαδή:

- η μερική πίεση ενός αερίου (p_A) σε μίγμα αερίων ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου στο μίγμα (χ_A) επί την ολική πίεση του μίγματος (P).

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή του νόμου μερικών πιέσεων γίνεται κατά τη συλλογή αερίων με εκτόπιση νερού ή άλλου υγρού, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.12. Το αέριο, καθώς συλλέγεται στον υποδοχέα, αναμιγνύεται με τους ατμούς του νερού. Η ολική πίεση του μίγματος αυτού είναι το άθροισμα της μερικής πίεσης του συλλεγόμενου αερίου και της μερικής πίεσης των υδρατμών (ή καλύτερα της τάσης ατμών του νερού) στη θερμοκρασία του πειράματος. Δηλαδή,

$$P = p_{\text{αερίου}} + p_{\text{H}_2\text{O}}$$

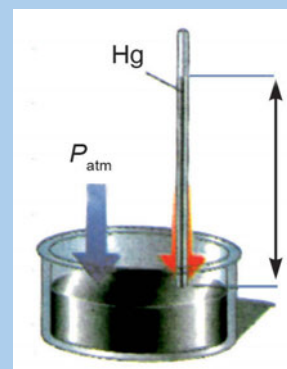
ΣΧΗΜΑ 8.12 Συλλογή αερίου πάνω από νερό και μέτρηση του όγκου του. Η διάταξη δείχνει τη συλλογή αερίου κατά την θερμική διάσπαση ενός στερεού π.χ. KClO_3 .



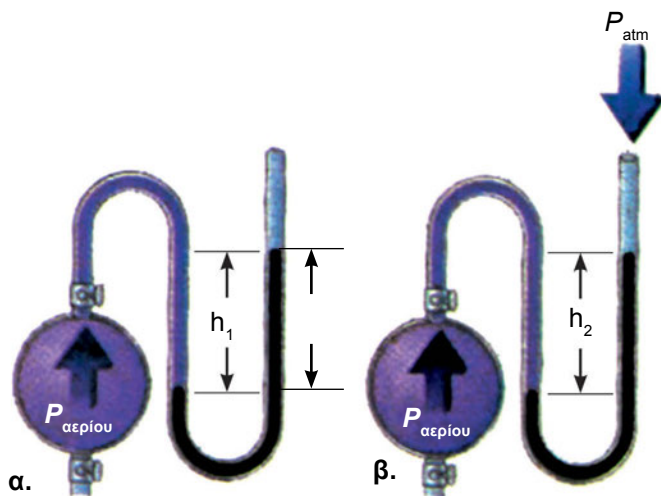
Όταν το αέριο συλλεχθεί, ανεβάζουμε ή κατεβάζουμε το δοχείο, ώστε το ύψος του νερού μέσα και έξω από το δοχείο συλλογής να είναι το ίδιο. Τότε η πίεση του συλλεγόμενου αερίου ισούται με την ατμοσφαιρική.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι για τη μέτρηση της πίεσης ενός αερίου. Ενδεικτικά αναφέρουμε τους μετρητές πίεσης στους σταθμούς καυσίμων, για τον έλεγχο της πίεσης στα λάστιχα των αυτοκινήτων. Στο εργαστήριο πολλές φορές γίνεται χρήση ενός μανόμετρου, όπως αυτά που εικονίζονται στο σχήμα 8.13. Η αρχή λειτουργίας ενός μανόμετρου είναι ανάλογη με αυτή ενός βαρομέτρου, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης (βλέπε διπλανό σχήμα).

• Γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού A σε μίγμα (χ_A) είναι το κλάσμα των mol του συστατικού A (n_A) προς τα συνολικά mol των συστατικών του μίγματος ($n_{\text{ολ}}$). Δηλαδή, $\chi_A = n_A / n_{\text{ολ}}$. Είναι προφανές ότι ισχύει $\chi_A + \chi_B + \dots = 1$



Βαρόμετρο: όργανο για τη μέτρηση της ατμοσφαιρικής πίεσης. Η στήλη του υδραργύρου ισορροπεί λόγω της ατμοσφαιρικής πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 8.13 Το Μανόμετρο είναι όργανο για τη μέτρηση της πίεσης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μανομέτρων:

- α. του κλειστού τύπου, όπου ισχύει $p_{\text{αερίου}} = p_{\text{στήλης Hg}}$
 β. του ανοικτού τύπου, όπου ισχύει $p_{\text{αερίου}} = p_{\text{στήλης Hg}} + p_{\text{atm}}$

Παράδειγμα 8.4

Σε δοχείο όγκου 4,1 L έχουμε ποσότητες CO_2 και CO με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm και 3 atm στους 227°C.

- α. Ποια η ολική πίεση στο δοχείο;
 β. Ποιος ο συνολικός αριθμός mol στο αέριο μίγμα;

ΛΥΣΗ

α. Από το νόμο του Dalton έχουμε:

$$P = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 3 \text{ atm} + 2 \text{ atm} = 5 \text{ atm}$$

β. 227°C σημαίνει (227+273) K = 500 K. Εφαρμόζουμε την καταστατική εξίσωση για το αέριο μίγμα:

$$PV = n_{\text{ολ}} RT \quad \text{ή} \quad n_{\text{ολ}} = \frac{PV}{RT} = \frac{5 \text{ atm} \cdot 4,1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 500 \text{ K}} = 0,5 \text{ mol}$$

Εφαρμογή

Σε δοχείο όγκου 16,4 L έχουμε ποσότητες N_2 και O_2 με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 16 atm και 4 atm στους 127 °C.

- α. Ποια είναι η ολική πίεση στο δοχείο;
 β. Ποιος είναι ο συνολικός αριθμός των mol στο αέριο μίγμα;
 γ. Πόσα mol N_2 περιέχονται στο μίγμα;

α. 20 atm, β. 10 mol, γ. 8 mol

(8.2) Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων

Όταν διαλύεται μία ουσία στο νερό, το διάλυμα που προκύπτει έχει σαφώς νέες ιδιότητες ως προς το διαλύτη (νερό). Άλλη γεύση, άλλη πυκνότητα, άλλο ιζώδες κλπ. Ακόμα και αν διαλυθεί η ίδια ποσότητα από δύο ενώσεις στον ίδιο όγκο διαλύτη, τα διαλύματα που προκύπτουν έχουν διαφορετικές ιδιότητες π.χ. πυκνότητες.

Ωστόσο, υπάρχει ένα σύνολο ιδιοτήτων στο διάλυμα το οποίο είναι **ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (μορίων ή ιόντων) και**

εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη). Έτσι, διπλάσια για παράδειγμα ποσότητα διαλυμένου σώματος προκαλεί διπλάσια μεταβολή στις ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες ονομάζονται **προσθετικές ή αθροιστικές** και είναι:

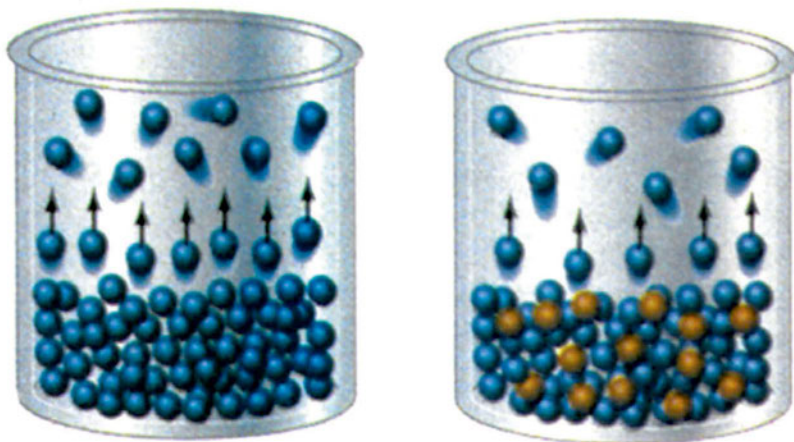
- η ελάττωση της τάσης των ατμών του διαλύτη
- η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη
- η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη
- η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.

Μείωση της τάσης ατμών - Νόμος Raoult

Είναι γνωστό ότι η τάση ατμών ενός υγρού είναι η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.



Αν διαλύσουμε μια μη πτητική ουσία σ' ένα υγρό διαλύτη π.χ. ένα στερεό, παρατηρείται ελάττωση της τάσης ατμών του διαλύτη. Το υγρό, δηλαδή, εξατμίζεται δυσκολότερα. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται ως εξής: Στην επιφάνεια του καθαρού διαλύτη υπάρχουν αποκλειστικά μόρια διαλύτη. Ορισμένα απ' αυτά υπερνικούν τις διαμοριακές δυνάμεις και εξατμίζονται. Η παρουσία του μη πτητικού διαλυμένου σώματος ελαττώνει τον αριθμό των μορίων του διαλύτη στην επιφάνεια του υγρού, επομένως η εξατμηση περιορίζεται και η τάση ατμών ελαττώνεται. Προφανώς όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του διαλυμένου σώματος, τόσο μεγαλύτερη μείωση της τάσης ατμών παρατηρείται.



ΣΧΗΜΑ 8.14 Η παρουσία μη πτητικής διαλυμένης ουσίας προκαλεί μείωση της τάσης ατμών του υγρού-διαλύτη.

Το παραπάνω θέμα, της μείωσης της τάσης ατμών ενός υγρού κατά τη διάλυση σ' αυτό μιας μη πτητικής ουσίας, μελετήθηκε πειραματικά το 1886 από το Γάλλο χημικό Francois Raoult. Τα αποτελέσματα της μελέτης του αυτής διατυπώθηκαν με τη μορφή ενός νόμου, που σήμερα είναι γνωστός ως **νόμος Raoult**. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι διατύπωσης του νόμου αυτού. Μία εξ αυτών είναι η εξής:

Προσθετικές ιδιότητες

- Σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών η τάση των ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία πολλαπλασιασμένη με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα.

Μαθηματικά εκφρασμένος ο νόμος αυτός είναι:

$$P = P^{\circ} \chi_{\text{διαλύτη}}$$

όπου, P = τάση ατμών του διαλύματος

P° = τάση ατμών του καθαρού διαλύτη

$\chi_{\text{διαλύτη}}$ = γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα

$\chi_{\text{διαλύτη}} = n_{\text{διαλύτη}} / (n_{\text{διαλύτη}} + n_{\text{ουσίας}})$

$n_{\text{διαλύτη}}$ = αριθμός mol διαλύτη

$n_{\text{ουσίας}}$ = αριθμός mol διαλυμένης ουσίας

Άλλη έκφραση του νόμου του Raoult είναι η εξής:

$$(\Delta P)_{\text{σχ}} = (P^{\circ} - P) / P^{\circ} = \chi_{\text{ουσίας}}$$

- Η σχετική ελάττωση της τάσης ατμών του διαλύτη, όταν διαλυθεί σ' αυτόν μια μη πτητική ουσία, είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας.

Παρατηρήσεις

1. Ο νόμος Raoult ισχύει και όταν έχουμε περισσότερες από μία μη πτητικές διαλυμένες ουσίες. Τότε, $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$
2. Ο νόμος του Raoult μπορεί να εφαρμοστεί και σε μίγματα πτητικών υγρών. Στην περίπτωση αυτή το κάθε υγρό δρα ως διαλύτης, που διαλύει το άλλο. Αυτό σημαίνει ότι η τάση των ατμών του καθενός υγρού μειώνεται, σύμφωνα με το νόμο του Raoult. Έτσι, στην περίπτωση διαλύματος πτητικών υγρών Α και Β, ισχύει:

$$P_A = P_A^{\circ} \chi_A \text{ και } P_B = P_B^{\circ} \chi_B$$

Όπου,

P_A° και P_B° : οι τάσεις ατμών των καθαρών υγρών Α και Β

P_A και P_B : οι τάσεις ατμών των υγρών Α και Β, όταν τα υγρά αυτά είναι αναμιγμένα μεταξύ τους και

χ_A , χ_B : τα γραμμομοριακά κλάσματα των Α και Β στο διάλυμα.

3. Ο νόμος του Raoult είναι ακριβής σε ιδανικά διαλύματα. Ιδανικό θεωρείται το διάλυμα του οποίου οι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ διαλύτη - διαλυμένου σώματος (π.χ. Α-Β) είναι της ίδιας περίπου ισχύος με αυτούς που εμφανίζονται μεταξύ των μορίων διαλύτη - διαλύτη (π.χ. Α-Α) και διαλυμένου σώματος - διαλυμένου σώματος (π.χ. Β-Β). Πιθανόν κανένα διάλυμα δεν καλύπτει πλήρως τις προϋποθέσεις αυτές. Πολλά όμως διαλύματα θεωρούνται ότι προσεγγίζουν ικανοποιητικά την εικόνα αυτή, ώστε να θεωρούνται ιδανικά. Παράδειγμα φέρνουμε το μίγμα υδρογονανθράκων στη βενζίνη ή το μίγμα βενζολίου - τολουολίου.

Γενικώς ο νόμος του Raoult εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε αραιά διαλύματα μοριακών ενώσεων σε υγρά, καθώς και σε διαλύματα δύο χημικά παρομοίων υγρών. Πρέπει πάντως να τονισθεί ότι ο νόμος αυτός με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να εφαρμοστεί και σε αραιά διαλύματα ιοντικών ενώσεων.



F. M. Raoult (1830-1901)

Γάλλος χημικός. Από το 1867 και μέχρι το θάνατό του ήταν καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Γκρενόμπλ. Μελέτησε πειραματικά τις προσθετικές ιδιότητες, όπως την ελάττωση του σ.π. και ελάττωση της τάσης ατμών μοριακών και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεών του απέδειξαν την ισχύ της θεωρίας ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius.

- Ο νόμος του Raoult, στη μορφή που δίνεται, ισχύει με την προϋπόθεση ότι:

- η διαλυμένη ουσία είναι μη πτητική
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι σε μορφή μορίων.

Παράδειγμα 8.6

Ποια είναι η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 5% w/w στους 27 °C, αν η τάση ατμών του νερού στους 27 °C είναι $P^0 = 30 \text{ mmHg}$;

ΛΥΣΗ

Η γλυκόζη επειδή είναι στερεό δε δίνει ατμούς. Οι μόνοι ατμοί που προκύπτουν από το διάλυμα είναι αυτοί του νερού. Το διάλυμα δίνει λιγότερους ατμούς από το καθαρό νερό και η τάση ατμών του διαλύματος P δίνεται από τον τύπο:

$$P = P^0 \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{\text{ουσίας}}}$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση 100 g διαλύματος περιέχουν 5 g $C_6H_{12}O_6$ και 95 g H_2O , άρα:

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{\text{ολ}}} = \frac{\frac{95}{18}}{\frac{95}{18} + \frac{5}{180}} = 0,995 \quad (M_{\text{r γλυκόζης}} = 180 \text{ και } M_{\text{r } H_2O} = 18) \text{ και:}$$

$$P = P^0 \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{ολ}}} = 30 \text{ mmHg} \cdot 0,995 = 29,85 \text{ mmHg}$$

Εφαρμογή

Ποια η τάση ατμών υδατικού διαλύματος ουσίας Α 10% w/w η οποία δεν είναι ηλεκτρολύτης και έχει σχετική μοριακή μάζα 100; (Η τάση ατμών του H_2O στην ίδια θερμοκρασία είναι 30,6 mmHg).

Ανύψωση του σημείου βρασμού και ταπείνωση του σημείου πήξης**Ανύψωση σημείου βρασμού**

Το πέρασμα για κάθε ουσία από τη μία φάση στην άλλη είναι στενά συνδεδεμένο με την τάση των ατμών της ουσίας. Ως σημείο βρασμού (ή σημείο ζέσεως) ορίζεται η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η τάση των ατμών ενός υγρού εξισώνεται με την εξωτερική πίεση. Στην περίπτωση του καθαρού νερού αυτό συμβαίνει στους 100 °C (κανονικό σημείο βρασμού του νερού). Ωστόσο, σ' ένα υδατικό διάλυμα η τάση των ατμών του διαλύματος είναι μικρότερη από εκείνη του νερού, με αποτέλεσμα το σημείο βρασμού να ανυψώνεται. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, τόσο μικρότερη είναι η τάση των ατμών του διαλύματος, άρα και τόσο μεγαλύτερη είναι η ανύψωση του σημείου βρασμού. Συνεπώς, η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μάλιστα ισχύει:

- Σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών ουσιών η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη είναι ανάλογη προς τη μοριακότητα κατά βάρος (molality) του διαλύματος.

Δηλαδή,

$$\Delta T_b = K_b m$$

όπου,

ΔT_b : η ανύψωση σ.β. του διαλύτη (σ.β. διαλύματος - σ.β. διαλύτη),

Προσθετικές ιδιότητες

• Αν η τάση ατμών είναι μεγαλύτερη απ' αυτή που προβλέπεται από το νόμο του Raoult, τότε έχουμε θετική απόκλιση από το νόμο. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στη διάσπαση ισχυρών διαμοριακών δεσμών κατά την ανάμιξη π.χ. δεσμών υδρογόνου. Παράδειγμα διαλύματος με θετική απόκλιση είναι η αιθανόλη - βενζόλιο.

• Αν η τάση ατμών βρεθεί μικρότερη απ' αυτή που προβλέπεται από το νόμο του Raoult, τότε έχουμε αρνητική απόκλιση. Οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό ισχυρών διαμοριακών δεσμών κατά την ανάμιξη π.χ. δεσμών υδρογόνου. Παράδειγμα διαλύματος με αρνητική απόκλιση είναι το μίγμα ακετόνης - χλωροφόρμιου.

30 mmHg

• Κανονικό σ.β. είναι η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών της ουσίας είναι 1 atm.

Η εξίσωση της ανύψωσης του σ.β ισχύει με την προϋπόθεση ότι:

- η διαλυμένη ουσία είναι μη πτητική
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.

m: η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος (molality),
K_b: σταθερά ανύψωσης σ.β. ή σταθερά ζεσεοσκοπίας, η οποία εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη. Όταν η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος είναι 1 m, τότε η τιμή της ΔT_b είναι αριθμητικά ίση με την K_b.

Η παραπάνω σχέση ανταποκρίνεται πολύ καλά σε αραιά διαλύματα μη πτητικών, μοριακών ενώσεων (μη ιοντικών και μη πολυμεριζομένων). Όμως, με κάποια τροποποίηση μπορεί να εφαρμοστεί και για αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών.

- Ζεσεοσκοπία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (μοριακό βάρος) με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_b, εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο:

$$\Delta T_b = K_b m = K_b \frac{m_{\text{ουσίας}} \cdot 1000}{M_{\text{r ουσίας}} \cdot m_{\text{διαλύτη}}}$$

όπου,

m_{ουσίας}: η μάζα της διαλυμένης ουσίας

M_{r ουσίας}: η σχετική μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας και

m_{διαλύτη}: η μάζα του διαλύτη.

Ταπείνωση σημείου πήξης

Με την ίδια λογική, το σημείο πήξης ενός διαλύματος είναι χαμηλότερο από εκείνο του καθαρού διαλύτη. Έτσι, το θαλασσινό νερό, που είναι πλούσιο σε άλατα, δεν πήζει τόσο εύκολα όσο το νερό των λιμνών και των ποταμών.

Όμως, ας δούμε τι συμβαίνει, όταν διάλυμα NaCl ψυχθεί προοδευτικά. Κατ' αρχάς το διάλυμα δεν πήζει στους 0 °C, όπως το καθαρό νερό, αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, οπότε σχηματίζεται πάγος, ο οποίος είναι καθαρό νερό. Μ' αυτό τον τρόπο το διάλυμα γίνεται πυκνότερο σε NaCl, αφού η ίδια ποσότητα άλατος μένει διαλυμένη σε λιγότερο νερό. Καθώς σχηματίζεται πάγος, η θερμοκρασία πέφτει ακόμη περισσότερο, οπότε νέες ποσότητες πάγου σχηματίζονται, αφήνοντας πίσω ολοένα και πυκνότερο κάθε φορά διάλυμα. Η πορεία αυτή συνεχίζεται μέχρις ότου το διάλυμα γίνει κορεσμένο σε NaCl. Τότε, το διάλυμα παίρνει την ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας, η οποία ονομάζεται *ευτηκτική θερμοκρασία* του διαλύματος.

Η ταπείνωση του σημείου πήξης του διαλύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος και μάλιστα ισχύει:

- Σε αραιά μοριακά διαλύματα η ταπείνωση του σ.π. είναι ανάλογη προς τη μοριακότητα κ.β. (molality) του διαλύματος.

Δηλαδή:

$$\Delta T_f = K_f m$$

όπου,

ΔT_f: η ταπείνωση σ.π. του διαλύτη (σ.π._{διαλύτη} - σ.π._{διαλύματος}),

m: η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος (molality),

K_f: σταθερά ταπείνωσης σ.π. ή σταθερά κρυοσκοπίας, η οποία εξαρτάται

• *molality*: εκφράζει τον αριθμό των mol της διαλυμένης ουσίας σε 1000 g διαλύτη.

Δηλαδή, αν έχουμε 0,3 mol διαλυμένης ουσίας σε 1000 g διαλύτη η *molality* είναι 0,3 m.

• Κανονικό σ.π. είναι το σ.π. της ουσίας σε πίεση 1atm.

Η εξίσωση της ταπείνωσης του σ.π. ισχύει με την προϋπόθεση ότι:

- το διάλυμα είναι αραιό
 - το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.

από τη φύση του διαλύτη. Όταν η μοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος είναι 1 m, τότε η τιμή της ΔT_f είναι αριθμητικά ίση με την K_f .

Γενικά αναφέρουμε ότι οι μεταβολές στο σ.π., που προκαλούνται κατά τη διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη, είναι πιο σημαντικές από τις αντίστοιχες του σ.β. Για το λόγο αυτό, και επειδή το σ.π. μετράται πειραματικά με μεγαλύτερη ακρίβεια από το σ.β., η κρυοσκοπία βρίσκει πολλές εφαρμογές.

- Κρυοσκοπία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_f , εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο:

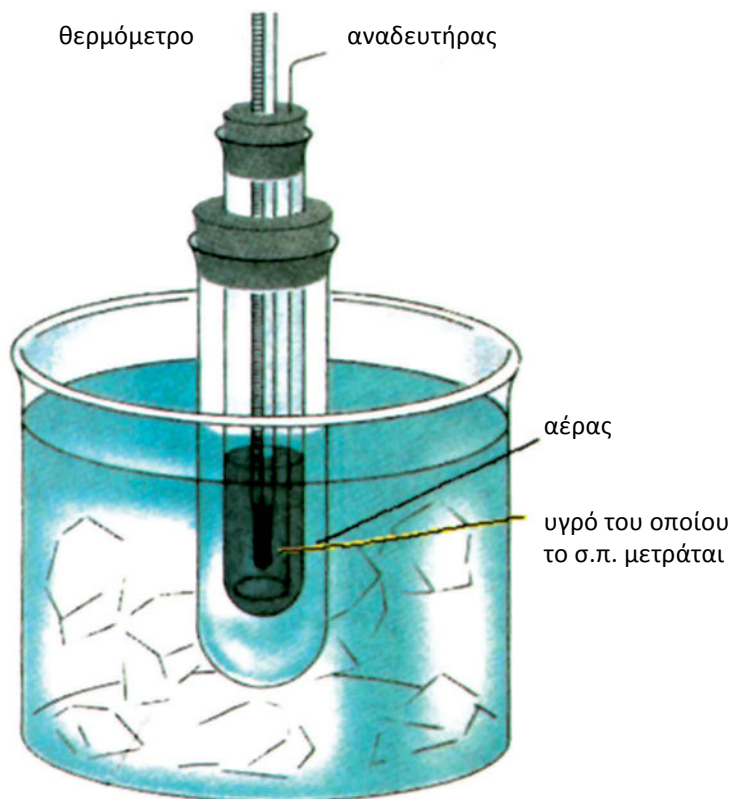
$$\Delta T_f = K_f \cdot m = K_f \cdot \frac{m_{\text{ουσίας}} \cdot 1000}{M_{\text{r ουσίας}} \cdot m_{\text{διαλύτη}}}$$

όπου,

$m_{\text{ουσίας}}$: η μάζα της διαλυμένης ουσίας

$M_{\text{r ουσίας}}$: η σχετική μοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας και

$m_{\text{διαλύτη}}$: η μάζα του διαλύτη.



ψυκτικό μέσο

π.χ. πάγος με NaCl

ΣΧΗΜΑ 8.14 Διάταξη για τον υπολογισμό του σημείου πήξης ενός υγρού.

Προσθητικές ιδιότητες



Η προσθήκη αντιπηκτικών υγρών στο νερό των ψυγείων των αυτοκινήτων, όπως π.χ. της γλυκόλης $C_2H_4(OH)_2$ αποτελεί μια εφαρμογή της ταπείνωσης του σ.π. Άλλη εφαρμογή είναι η χρησιμοποίηση αλάτων, όπως NaCl και $CaCl_2$ για το λιώσιμο των πάγων στους χιονισμένους δρόμους.

Παρακάτω δίνεται πίνακας με τις τιμές των K_b και K_f διαφόρων διαλυτών με τις αντίστοιχες τιμές των $\sigma.β.$ και $\sigma.π.$

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5 Σταθερές ανύψωσης $\sigma.β.$ και ταπείνωσης $\sigma.π.$ με τις αντίστοιχες τιμές των $\sigma.β.$ και $\sigma.π.$ χαρακτηριστικών διαλυτών.

Διαλύτης	K_b $^{\circ}\text{C m}^{-1}$	$\sigma.β.$ $^{\circ}\text{C}$	K_f $^{\circ}\text{C m}^{-1}$	$\sigma.π.$ $^{\circ}\text{C}$
νερό, H_2O	0,52	100,0	1,86	0,0
χλωροφόρμιο, CHCl_3	3,63	61,2	4,68	-63,5
βενζόλιο, C_6H_6	2,53	80,1	5,12	5,5
τετραχλωράνθρακας, CCl_4	5,02	76,8	29,8	-22,3
οξικό οξύ, CH_3COOH	3,08	118,5	3,59	16,6
αιθανόλη, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,07	78,3		
καμφορά, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$			40,0	179,5

*τα $\sigma.β.$ και $\sigma.π.$ αναφέρονται στις κανονικές τους τιμές

Μιλώντας γενικά πρέπει να αναφέρει κανείς, ότι η διάλυση 1 mol μιας ουσίας δε δημιουργεί πάντα και 1 mol σωματιδίων στο διάλυμα. Το διαλυμένο σώμα μπορεί να διίσταται (ή ιοντίζεται) πλήρως ή μερικώς σχηματίζοντας έτσι μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων. Στον αντίποδα αυτού είναι δυνατό τα μόρια του διαλυμένου σώματος να συμπυκνώνονται ή να πολυμερίζονται ή να συσσωματώνονται πλήρως ή μερικώς προς μεγαλύτερα συγκροτήματα, οπότε βέβαια ο αριθμός των ανεξαρτήτων σωματιδίων μικραίνει. Τέτοιες πληροφορίες για διάσπαση ή πολυμερισμό συχνά προκύπτουν από τη μελέτη των προσθετικών διαλυμάτων του διαλύματος.

Παράδειγμα 8.6

Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξης $4,16^{\circ}\text{C}$. Να βρεθούν:

- Η πειραματική σχετική μοριακή μάζα του θείου.
- Η ατομικότητα του θείου (ο μοριακός του τύπος).
- Η ακριβής σχετική μοριακή μάζα του θείου.

Δίνονται $A_r \text{ S} = 32$, $K_{f \text{ κυκλοεξανίου}} = 20^{\circ}\text{C m}^{-1}$ και σημείο πήξεως του κυκλοεξανίου: $6,5^{\circ}\text{C}$.

ΛΥΣΗ

α. Στο βασικό τύπο: $\Delta T_f = K_f m$

θέτουμε $\Delta T_f = (6,5 - 4,16)^{\circ}\text{C} = 2,34^{\circ}\text{C}$, $K_f = 20^{\circ}\text{C/m}$

Υπολογίζουμε τη molality:

Σε 100 g κυκλοεξανίου διαλύονται 3 g S

Σε 1000 g κυκλοεξανίου διαλύονται x;

$$x = \frac{3 \cdot 1000}{100} \text{ g ή } \frac{3 \cdot 1000}{100 \cdot M_r} \text{ mol}$$

Έτσι έχουμε:

$$2,34^{\circ}\text{C} = 20 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{m}} \frac{3 \cdot 1000}{100 \cdot M_r} \text{ m ή } M_{r \text{ πειραματικό}} = 256,4$$

β. Αν ο μοριακός τύπος του S είναι S_x , δηλαδή η ατομικότητά του είναι x, έχουμε: $M_{r_{S_x}} = 256,4 \text{ ή } 32 \cdot x = 256,4 \text{ ή } x = 8,01$. Άρα, το x θα είναι 8 και ο μοριακός τύπος του θείου είναι S_8 .

γ. Από το μοριακό τύπο τώρα υπολογίζουμε την ακριβή σχετική μοριακή μάζα του θείου: $M_{r_{\text{ακριβές}}} = 8 \cdot 32 = 256$

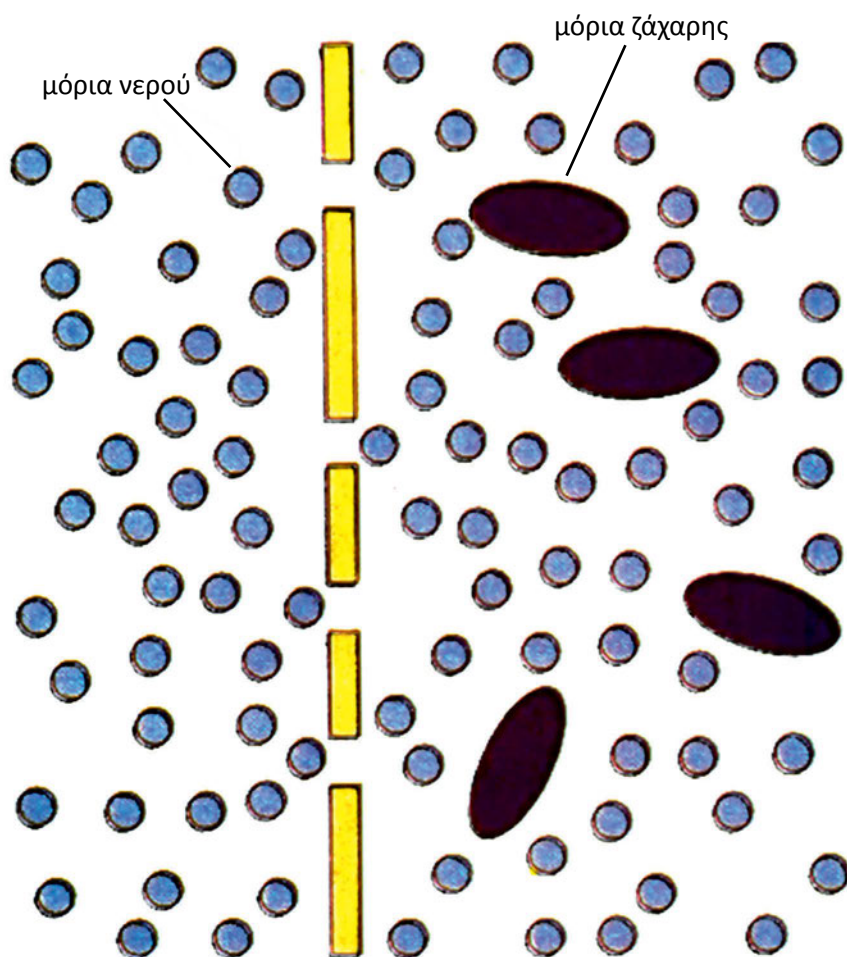
Εφαρμογή

Η προπανόνη βράζει στους $56,38^\circ\text{C}$. Διάλυμα περιέχει 20 g προπανόνης και 1,41 g οργανικού στερεού X διαλυμένου στην προπανόνη. Το σημείο βρασμού του διαλύματος είναι $56,88^\circ\text{C}$. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα του X, αν η ζεσεοσκοπική σταθερά της προπανόνης είναι $K_b = 1,67^\circ\text{C/m}$.

Ώσμωση και Ωσμωτική πίεση

Η ωσμωτική πίεση είναι μία ακόμη προσθετική ιδιότητα των διαλυμάτων, η οποία παρατηρείται μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Για να εκδηλωθεί, δηλαδή, απαιτείται μια *ημιπερατή μεμβράνη*, φυσική ή συνθετική, που επιτρέπει κάποιες ουσίες να περνούν και κάποιες όχι (δρα δηλαδή σαν ένα είδος μοριακού κόσκινου).

Θεωρήστε μία ημιπερατή μεμβράνη η οποία διαχωρίζει ένα υδατικό διάλυμα



235,5

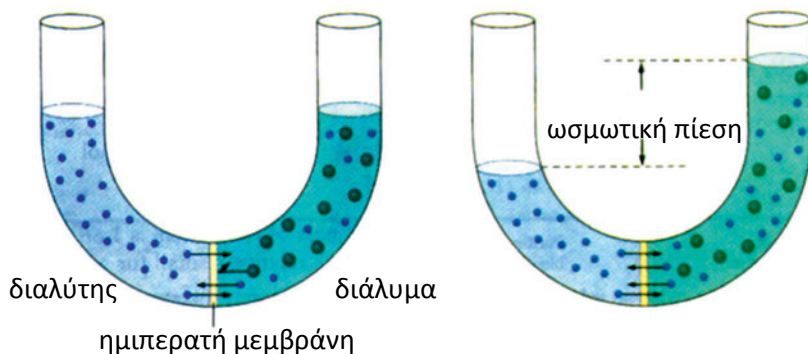
ΣΧΗΜΑ 8.15 Ημιπερατή μεμβράνη που χωρίζει το διαλύτη (νερό) από το διάλυμα (ζαχαρόνερο).

από καθαρό νερό. Αν δεν υπήρχε η μεμβράνη το διάλυμα θα ανακατευόταν με το νερό και θα πρόκυπτε ένα ενιαίο αραιότερο διάλυμα. Όμως, η μεμβράνη επιτρέπει μόνο τη διόδο των μορίων νερού και προς τις δύο κατευθύνσεις και όχι τη διόδο των μορίων του διαλυμένου σώματος. Έτσι, λοιπόν, το

Προσθετικές ιδιότητες

νερό εισέρχεται με μεγαλύτερη ταχύτητα στο δεξί μέρος του δοχείου με σκοπό να εξισώσει τις συγκεντρώσεις στα δύο μέρη. Η διάχυση αυτή των μορίων του νερού γίνεται όχι μόνο μεταξύ του καθαρού νερού και του διαλύματος, αλλά και μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης και ονομάζεται *ώσμωση*.

- *Ώσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσότερων μορίων διαλύτη (συνήθως νερού), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διάλυμα στο διάλυμα ή από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα).*



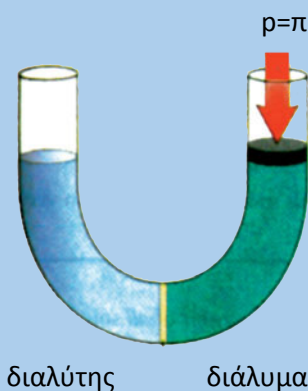
ΣΧΗΜΑ 8.16 Διαγραμματική απεικόνιση του φαινομένου της ώσμωσης και της ωσμωτικής πίεσης.

Αποτέλεσμα της ώσμωσης είναι η στάθμη του υγρού να ανεβαίνει στο δεξιό σκέλος του σωλήνα (βλέπε σχήμα 8.17). Θα περίμενε κανείς ότι η ώσμωση θα συνεχιζόταν μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων. Μόνο τότε το σύστημα θα έβρισκε τη δυναμική του ισορροπία, οπότε ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη θα διαπερνούσε την ημιπερατή μεμβράνη και προς τις δύο κατευθύνσεις. Θα έλεγε κανείς ότι η στάθμη κατ' αυτό τον τρόπο θα ανέβαινε συνεχώς μια και το διάλυμα όσο και να αραιωθεί δε θα γίνει ποτέ καθαρό νερό. Όμως, καθώς η στάθμη ανεβαίνει μέσα στο σωλήνα η δημιουργούμενη *υδροστατική πίεση* αυξάνει την ταχύτητα μετακίνησης του νερού προς το διαλύτη. Έτσι, λοιπόν, κάποια στιγμή η στάθμη μέσα στο σωλήνα είναι τέτοια, ώστε οι δύο ταχύτητες μετακίνησης των μορίων νερού προς και από το διαλύτη εξισώνονται, οπότε και το φαινόμενο σταματά.

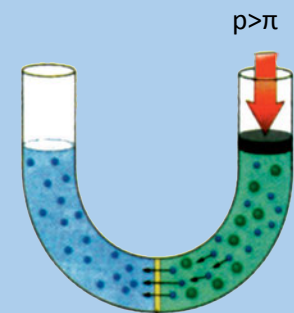
Την πίεση αυτή της υδροστατικής στήλης, που έχει σαν αποτέλεσμα την εξίσωση των ταχυτήτων μετακίνησης του νερού (διαλύτη) μέσω της ημιπερατής μεμβράνης και την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας στο σύστημα, ονομάζουμε **ωσμωτική πίεση, Π , του διαλύματος**. Προφανώς, η ώσμωση δε θα γινόταν καθόλου αν απ' την αρχή είχε ασκηθεί στην επιφάνεια του διαλύτη πίεση, P ίση με την ωσμωτική πίεση, Π . Συνεπώς,

- *Ωσμωτική πίεση διαλύματος, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος.*

Η ωσμωτική πίεση είναι μία προσθετική ιδιότητα. Εξαρτάται δηλαδή από την ποσότητα (σε mol) του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο



Αν η εξωτερική πίεση (P) που ασκείται στην επιφάνεια του διαλύματος είναι ίση με την ωσμωτική πίεση (Π) του διαλύματος, τότε δε λαμβάνει χώρα ώσμωση.



Αν η εξωτερική πίεση (P) που ασκείται στην επιφάνεια του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από την ωσμωτική (Π), τότε έχουμε αντίστροφη ώσμωση.

διαλύματος και όχι από την φύση αυτού. Η ωσμωτική πίεση, Π , ενός διαλύματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Pi V = n RT$$

Όπου,

Π : η ωσμωτική πίεση του διαλύματος

V : ο όγκος του διαλύματος

n : ο αριθμός mol της διαλυμένης ουσίας

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

Επειδή δε $n/V = c$ έχουμε, $\Pi = c RT$

Όπου,

c : η συγκέντρωση (Molarity) του διαλύματος.

Η αναλογία της σχέσης με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων είναι και εμφανής και εντυπωσιακή.

Στο εργαστήριο η μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεγαλομοριακών ενώσεων, όπως είναι οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊνικά οξέα, π.χ. για τον προσδιορισμό της σχετικής μοριακής μάζας τους. Σ' αυτά, λόγω του μεγάλου M_r είναι δύσκολο να παρασκευαστούν σχετικά πυκνά διαλύματα. Όμως, τα αραιά διαλύματά τους έχουν υψηλή τιμή ωσμωτικής πίεσης, Π , η οποία μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια.

- *Ωσμωμετρία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό του Π , κάνοντας χρήση της παραπάνω εξίσωσης.*

Αντίστροφη ώσμωση

Αντίστροφη ώσμωση έχουμε, όταν ασκούμε πίεση στο διάλυμα, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από το καθαρό διαλύτη του, μεγαλύτερη από την ωσμωτική του πίεση. Στην περίπτωση αυτή ο διαλύτης διαπερνά την ημιπερατή μεμβράνη, κατά προτίμηση από το διάλυμα της υψηλής προς το διάλυμα της χαμηλής συγκέντρωσης.

Το φαινόμενο της αντίστροφης ώσμωσης βρίσκει εφαρμογή στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού, για την επιτυχή αντιμετώπιση του προβλήματος της λειψυδρίας. Αξίζει να σημειώσουμε ότι το νερό των ωκεανών αποτελεί το 97,2% της συνολικής ποσότητας νερού στη Γη.

Η μεγαλύτερη εγκατάσταση αφαλάτωσης στο κόσμο σήμερα βρίσκεται στη Σαουδική Αραβία. Αυτή τροφοδοτεί το 50% του πόσιμου νερού της χώρας, κάνοντας χρήση της αντίστροφης ώσμωσης με το νερό του Περσικού κόλπου. Τα τελευταία χρόνια η μέθοδος αυτή έχει εξαπλωθεί και σε πολλές πόλεις των Ηνωμένων Πολιτειών. Παράδειγμα φέρνουμε την πόλη Σάντα Μπάρμπαρα της Καλιφόρνιας, όπου από το 1992 λειτουργεί εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης, για την παραγωγή 30400 m³ πόσιμου νερού τη μέρα. Επίσης κυκλοφορούν στο εμπόριο μικρού μεγέθους αφαλατωτές αντίστροφης ώσμωσης που βρίσκουν χρήση σε κάμπινγκ και θαλάσσια ταξίδια.

• Η ωσμωτική πίεση είναι η μόνη προσθετική ιδιότητα που εξαρτάται απ' τη θερμοκρασία του διαλύματος.

• Οι εξισώσεις της ωσμωτικής πίεσης ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι:
- το διάλυμα είναι αραιό
- το διάλυμα είναι μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.

• *Ισοτονικά διαλύματα: είναι τα διαλύματα που έχουν την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης ($\Pi = 7,7 \text{ atm}$) π.χ. φυσιολογικός ορός (0,9% w/v NaCl ή διάλυμα γλυκόζης 5,7% w/v) και αίμα.*



J. H. Van't Hoff
(1852-1911).

Δανός χημικός τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1901 (το πρώτο που δόθηκε) για την εργασία του σχετικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων.

Με βάση τις αντιλήψεις του van't Hoff οι προσθετικές ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων μπορούν να εκφραστούν με βάση τις σχέσεις:

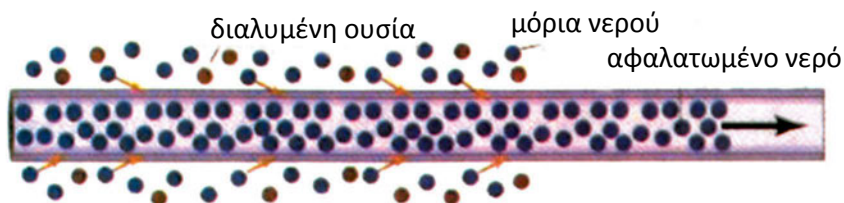
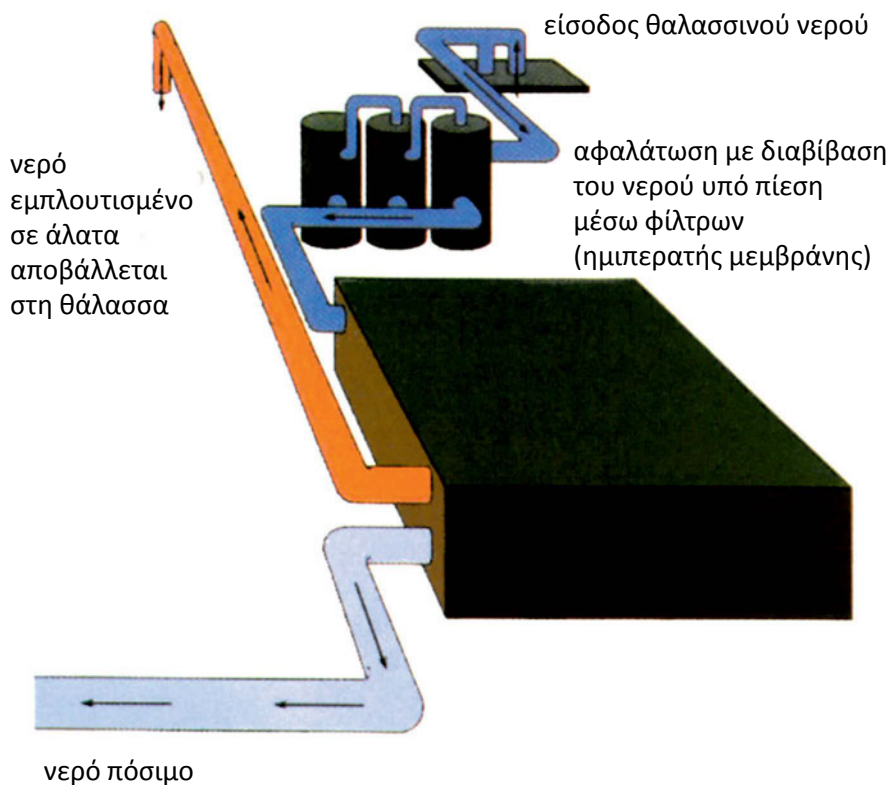
$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Pi = i CRT$$

όπου, i είναι ο συντελεστής Van't Hoff

Για παράδειγμα $i=2$ στην περίπτωση του NaCl, καθώς από κάθε mol NaCl προκύπτουν λόγω διάστασης δύο mol ιόντων.



Βιολογική σημασία της ώσμωσης

Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλά βιολογικά φαινόμενα που συσχετίζονται με τη λειτουργία του κυττάρου. Η κυτταρική μεμβράνη είναι ημιπερατή μεμβράνη. Δηλαδή επιτρέπει τη διέοδο των μορίων του νερού, όχι όμως των μορίων της πρωτεΐνης ή άλλων μεγαλομορίων. Για να μην έχουμε μορφολογικές μεταβολές των ερυθρών αιμοσφαιρίων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, θα πρέπει τα ενέσιμα διαλύματα π.χ. φυσιολογικός ορός (υδατικό διάλυμα 0,9% w/w NaCl) να έχουν την ίδια ωσμωτική με το αίμα, δηλαδή περίπου 8 atm.

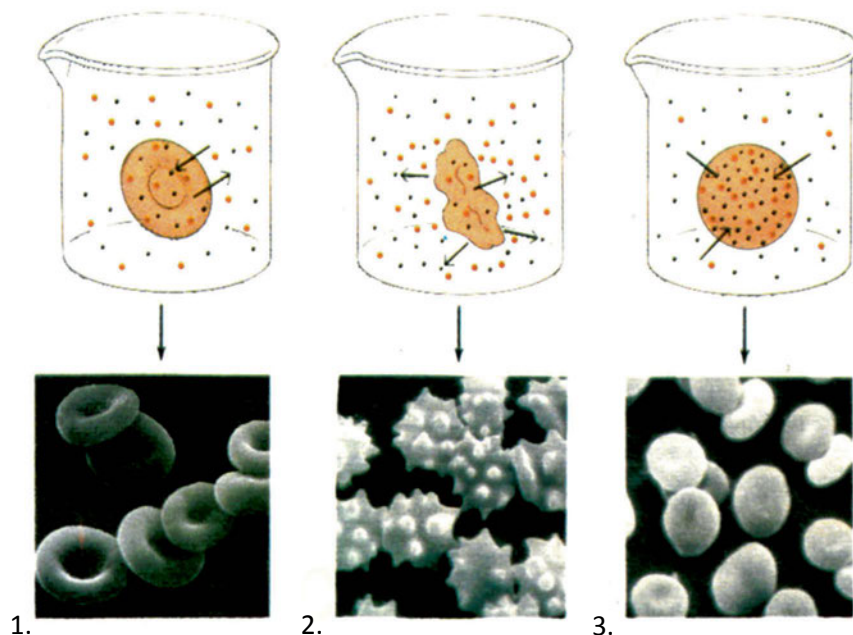
1. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε υδατικό διάλυμα ισοτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. φυσιολογικός ορός), τότε το κύτταρο διατηρεί το μέγεθός του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχομένων.
2. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υπερτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό του (π.χ. πυκνό διάλυμα ζάχαρης), τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού είναι μικρότερος των εξερχομένων.
3. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υποτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. καθαρό νερό), τότε το κύτταρο διογκώνεται, καθώς ο αριθμός των

ΣΧΗΜΑ 8.17 α. Διάταξη για την αφαλάτωση του νερού σε μεγάλη κλίμακα (αριστερά επάνω).
β. Όταν το θαλασσινό νερό εισέλθει υπό πίεση στο σύστημα, τότε το καθαρό νερό (μπλε σφαίρες) διέρχεται μέσω της ημιπερατής μεμβράνης και καταλήγει στη δεξιά-μενή του πόσιμου νερού, ενώ τα άλατα (κόκκινες σφαίρες) μένουν εκτός του συστήματος (αριστερά κάτω).



Πάνω. Ο εσωτερικός χώρος σύγχρονης μονάδας αφαλάτωσης με αντίστροφη ώσμωση.
 Κάτω. Κάθε κύλινδρος αποτελείται από μερικά εκατομμύρια κοίλες ίνες από ημιπερατή μεμβράνη.

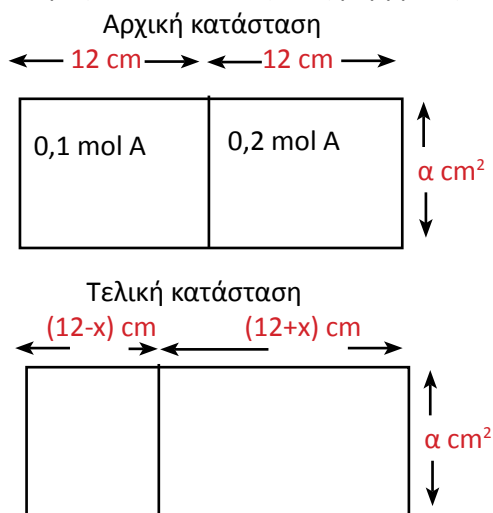
εισερχόμενων μορίων νερού είναι μεγαλύτερος των εξερχόμενων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάρρηξη του κυττάρου. Για παράδειγμα, αν βυθιστούν ερυθρά αιμοσφαίρια σε καθαρό νερό, τότε τα αιμοσφαίρια διογκώνονται και σπάζουν, ενώ διαχέεται η αιμοσφαιρίνη (ερυθρά χρωστική) που περιέχουν στο νερό. Αυτό ονομάζεται **αιμόλυση** των ερυθρών αιμοσφαιρίων.



ΣΧΗΜΑ 8.18 Ερυθρά αιμοσφαίρια σε διάλυμα α. ισοτονικό β. υπερτονικό και γ. υποτονικό ως προς το ενδοκυττάριο υγρό.

Παράδειγμα 8.7

Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 24 cm και χωρίζεται στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Γεμίζουμε το ένα μέρος με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,1 mol ουσίας Α και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,2 mol της Α. Προς τα που θα κινηθεί η μεμβράνη και πόσο;



ΛΥΣΗ

Σύμφωνα με το φαινόμενο της ώσμωσης θα περάσουν μόρια νερού από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε διαλυμένη ουσία. Το φαινόμενο, όπως αναφέραμε θα σταματήσει, όταν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Όταν λέμε θα σταματήσει, εννοούμε ότι θα αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία, δηλαδή ο ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη περνά από την ημιπερατή μεμβράνη στο ίδιο χρονικό διάστημα και προς τα δύο διαλύματα. Για να συμβεί αυτό στην περίπτωση μας, η μεμβράνη, όπως δείχνει το σχήμα β, θα κινηθεί προς τα αριστερά για να δώσει χώρο στο νερό. Έστω ότι κινείται κατά x cm. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας Α θα παραμείνει η ίδια στα δύο διαλύματα και στην τελική θέση έχουμε:

$$c_1 = c_2 \text{ ή } \frac{0,1 \text{ mol A}}{(12-x) \alpha \text{ cm}^3} = \frac{0,2 \text{ mol A}}{(12+x) \alpha \text{ cm}^3} \text{ ή } x=4, \text{ η μεμβράνη δηλαδή}$$

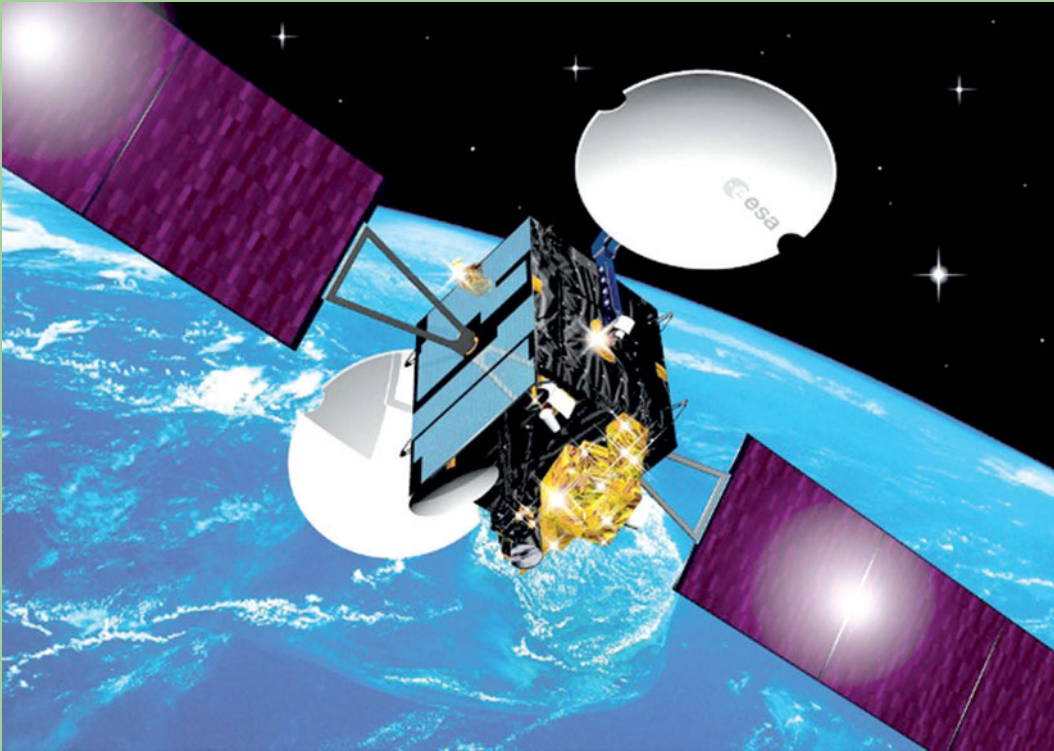
θα κινηθεί προς τα αριστερά κατά 4 cm.

Εφαρμογή

Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 40 cm και χωρίζεται στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Το ένα μέρος είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,2 mol ουσίας Α και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,5 mol ουσίας Β. Προς τα πού και πόσο θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί;

8,57 cm

Γνωρίζεις ότι...



Δορυφόροι στην υπηρεσία της μετεωρολογίας για τη μέτρηση κατανομών θερμοκρασίας και υγρασίας, καθώς και φωτογράφιση νεφών στην ατμόσφαιρα.

Υδρατμοί στον αέρα. Ένα «Δελτίο καιρού».

Το περιεχόμενο του ατμοσφαιρικού αέρα σε υδρατμούς θα μπορούσε να δίνεται σαν τάση των ατμών, αλλά αυτή η πρακτική δεν ακολουθείται. Αντίθετα, εκείνο το οποίο ακούμε στα δελτία του καιρού είναι η υγρασία του αέρα. Ένα μέτρο της ποσότητας των υδρατμών είναι η απόλυτη υγρασία, η οποία εκφράζει τη μάζα των υδρατμών που περιέχεται σε 1 m^3 αέρα. Σε θερμοκρασία π.χ. 37°C (310 K) 1 m^3 αέρα μπορεί να περιέχει το πολύ $48 \text{ g H}_2\text{O}$. Συνήθως όμως δίνεται ως σχετική υγρασία, η οποία είναι ο λόγος της τρέχουσας ποσότητας των υδρατμών προς τη μέγιστη ποσότητα που θα μπορούσε να περιέχει (αν ήταν κορεσμένος).

Σχετική υγρασία 0 σημαίνει ότι ο αέρας είναι τελείως ξηρός, ενώ 100 % σημαίνει ότι ο αέρας είναι κορεσμένος σε υδρατμούς.

Η σχετική υγρασία σε ένα δείγμα αέρα αλλάζει με τη θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, χωρίς να προστίθενται ή αφαιρούνται υδρατμοί στον αέρα, η σχετική υγρασία μικραίνει (αυξάνεται ο παρονομαστής του λόγου). Για παράδειγμα, αν αέρας που έχει στους 15°C σχετική υγρασία 50 %, θερμανθεί (π.χ. με κεντρική θέρμανση) στους 32°C , χωρίς να προστεθούν ή αφαιρεθούν υδρατμοί, τότε η σχετική του υγρασία μειώνεται στα 20 %. Από την άλλη πλευρά, αν θερμός αέρας ψυχθεί η σχετική του υγρασία μπορεί να φτάσει το 100 %, το σημείο κόρου όπως λέγεται, οπότε το νερό συμπυκνώνεται ως ομίχλη.

Ανακεφαλαίωση

1. Διαμοριακές δυνάμεις ονομάζονται οι ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους.
2. Διαμοριακές δυνάμεις είναι οι δυνάμεις London, οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου και ο δεσμός υδρογόνου.
3. Η ύλη στη φύση εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές φυσικές καταστάσεις: στερεά, υγρά και αέρια. Η μετάβαση ενός σώματος από τη μια κατάσταση στην άλλη είναι φυσικό φαινόμενο.
4. Μερική πίεση αερίου που βρίσκεται σε αέριο μίγμα, p_A , ονομάζουμε την πίεση που ασκεί το αέριο, αν μόνο του καταλαμβάνει όλο τον όγκο του δοχείου στην ίδια θερμοκρασία.
5. Σύμφωνα με το νόμο του Dalton ή νόμο των μερικών πιέσεων: η ολική πίεση ενός μίγματος αερίων, σε μια ορισμένη θερμοκρασία, είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων.
6. Προσθετικές ιδιότητες είναι ένα σύνολο ιδιοτήτων στο διάλυμα το οποίο είναι ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (μορίων ή ιόντων) και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).
7. Προσθετικές ιδιότητες είναι: η μείωση της τάσης των ατμών του διαλύτη, η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη, η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.
8. Η τάση των ατμών ενός διαλύματος δίνεται από τον τύπο:

$$P = P^{\circ} \chi_{\text{διαλύτη}}$$
9. Η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη υπολογίζεται από τη σχέση: $\Delta T_b = K_b m$ και αντίστοιχα η ταπείνωση του σημείου πήξης του διαλύτη είναι: $\Delta T_f = K_f m$.
10. Η ωσμωτική πίεση διαλύματος υπολογίζεται από τη σχέση $\Pi = cRT$. Δυο διαλύματα που έχουν την ίδια ωσμωτική πίεση ονομάζονται ισοτονικά.

Λέξεις - κλειδιά

Διαμοριακές δυνάμεις	Γραμμομοριακό κλάσμα
Δυνάμεις London	Ζεσεοσκοπία
Δυνάμεις διπόλου-διπόλου	Ζεσεοσκοπική σταθερά
Δεσμός υδρογόνου	molality
Μεταβολές καταστάσεων	Κρυοσκοπία
Νόμος μερικών πιέσεων	Κρυοσκοπική σταθερά
Προσθετικές ιδιότητες	Ώσμωση, Ώσμωτική πίεση
Νόμος Raoult	Ισοτονικά διαλύματα

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις Επανάληψης

1. Τι είναι διαμοριακές δυνάμεις;
2. Πόσα είδη διαμοριακών δυνάμεων γνωρίζετε;
3. Ποιο είναι το χαρακτηριστικό μέγεθος ενός διπόλου;
4. Τι ονομάζονται δυνάμεις London ή διασποράς;
5. Τι γνωρίζετε για το δεσμό υδρογόνου;
6. Τι είναι τάση ατμών;
7. Τι αναφέρει ο νόμος μερικών πιέσεων του Dalton;
8. Τι ονομάζονται προσθετικές ιδιότητες διαλύματος;
9. Έχουν προσθετικές ιδιότητες τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα;
10. Ποιος είναι ο νόμος του Raoult;
11. Τι ονομάζεται ζεσεοσκοπική σταθερά και από τι εξαρτάται;
12. Τι ονομάζεται κρυοσκοπική σταθερά και από τι εξαρτάται;
13. Τι είναι ώσμωση;
14. Τι ονομάζεται ωσμωτική πίεση διαλύματος και πώς υπολογίζεται;
15. Τι είναι ισοτονικά διαλύματα;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Διαμοριακές Δυνάμεις

16. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
 - α. Οι μπορούν να χωριστούν σε μεγάλες κατηγορίες: (i) Δυνάμεις διπόλου-..... (ii) Δυνάμεις,..... και (iii) Δεσμός.....
 - β. Ο Van der Waals το 1873 για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των αερίων από την καταστατική εξίσωση των αερίων, ανέφερε την ύπαρξη δυνάμεων.
 - γ. Στα αέρια οι διαμοριακές δυνάμεις είναι σε σύγκριση με τα υγρά.
 - δ. Μερική είναι η πίεση που ασκεί το αέριο αν έχει τον του δοχείου.
17. Να κατατάξετε τα επόμενα σώματα με σειρά αυξανόμενου σημείου βρασμού και ερμηνεύστε τη σειρά αυτή με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται σε κάθε περίπτωση.



α. Χλώριο Cl_2
γ. Υδροχλώριο HCl

β. Χλωριούχο Νάτριο NaCl
δ. Υδροφθόριο HF

18. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές από τις επόμενες προτάσεις και με Λ τις λανθασμένες.

α. Το μόριο του H_2 επειδή είναι μικρότερο από το μόριο του HCl έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή από αυτό.

β. Το H_2S βράζει πιο εύκολα από το H_2O .

γ. Το κανονικό εξάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το 2,3-διμεθυλοβουτάνιο.

δ. Το HCl έχει μεγαλύτερη διπολική ροπή από το HBr γιατί το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Br .

19. Να εξηγήσετε τις διαφορές στα σημεία βρασμού μεταξύ των δύο μελών κάθε ζεύγους.

	Ουσία 1	σ.β. /°C	Ουσία 2	σ.β. /°C
α' ζεύγος	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	35	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	79
β' ζεύγος	HF	20	HCl	-85
γ' ζεύγος	CCl_4	76	LiCl	1360
δ' ζεύγος	HCl	-85	LiCl	1360

20. Ποια είναι η σωστή σειρά για τα σημεία βρασμού των ουσιών H_2 , HF , HCl ;

α. σ.β. (H_2) < σ.β. (HF) < σ.β. (HCl)

β. σ.β. (H_2) < σ.β. (HCl) < σ.β. (HF)

γ. σ.β. (HCl) < σ.β. (H_2) < σ.β. (HF)

δ. σ.β. (HF) < σ.β. (H_2) < σ.β. (HCl)

21. Να αντιστοιχίσετε το σημείο βρασμού κάθε αλκανίου που βρίσκεται στη στήλη II με το συντακτικό τύπο του αλκανίου που βρίσκεται στη στήλη I.

συντακτικός τύπος	σημείο βρασμού / °C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	28
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	9,5

22. Ποια είναι η σωστή σειρά για τα σημεία βρασμού NH_3 , PH_3 , AsH_3 ;

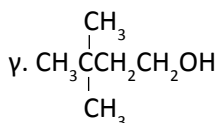
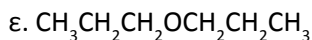
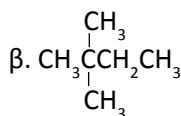
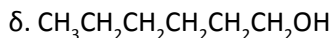
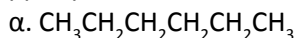
α. σ.β. (NH_3) > σ.β. (PH_3) > σ.β. (AsH_3)

β. σ.β. (AsH_3) > σ.β. (PH_3) > σ.β. (NH_3)

γ. σ.β. (NH_3) > σ.β. (AsH_3) > σ.β. (PH_3)

δ. σ.β. (PH_3) > σ.β. (AsH_3) > σ.β. (NH_3)

23. Ποιο από τα ακόλουθα υγρά αναμένεται να έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού;



• Η τιμή της παγκόσμιας σταθεράς των αερίων θεωρείται δεδομένη για τις ασκήσεις:
 $R=0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

β. Νόμος μερικών πιέσεων - Τάση ατμών

24. Σε δοχείο περιέχεται μίγμα N_2 και NO με μερικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm και 3 atm. Η ολική πίεση του μίγματος είναι:

α. 1 atm; β. 6 atm; γ. 5 atm; δ. 10 atm;

25. Σε δοχείο περιέχονται 2 mol αερίου Β και εισάγουμε 2 mol αερίου Α τα οποία ασκούν μερική πίεση $p_A = 4,1 \text{ atm}$ σε $T = 800 \text{ K}$. Ο όγκος του δοχείου είναι:

α. 16 L β. 32 L γ. 48 L δ. 64 L

26. Σε δοχείο όγκου $V = 82 \text{ L}$ και θερμοκρασίας $\theta = 127^\circ\text{C}$ περιέχεται αέριο μίγμα που περιέχει 2 mol H_2 και 3 mol CO_2 .

α. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου;

β. Ποια είναι η ολική πίεση του μίγματος;

0,8 atm -1,2 atm

27. Αέριο μίγμα περιέχει 4 mol H_2S και 6 mol SO_2 και έχει ολική πίεση $P = 30 \text{ atm}$. Ποια είναι η μερική πίεση κάθε αερίου στο μίγμα;

12 atm-18 atm

28. Αέριο μίγμα περιέχει 1 g H_2 και 5 g He και βρίσκεται σε δοχείο όγκου 8,2 L στους 227°C . Η πίεση του μίγματος είναι:

α. 3,5 atm β. 8,75 atm γ. 1,75 atm δ. 17,5 atm

29. Σε δοχείο όγκου V και σε θερμοκρασία T περιέχεται αέριο μίγμα που περιέχει 2 mol H_2 , 4 mol CO_2 , 5 mol N_2 και 7 mol Ne . Να αντιστοιχίσετε τη μερική πίεση που ασκεί κάθε αέριο και που είναι στη πρώτη στήλη με το αέριο που είναι στη δεύτερη στήλη.

Αέριο	P / atm
CO_2	21
H_2	12
N_2	6
Ne	15

• Η σχετική ατομική μάζα (Ατομικό Βάρος) τις πιο πολλές φορές στην Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται με A_r .

Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται A_r .

• Η σχετική μοριακή μάζα (Μοριακό Βάρος) τις πιο πολλές φορές στην Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται με M_r . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται M_r .

30. Σε δοχείο όγκου 41 L και στους 227°C περιέχονται 4 αέρια: H_2 , SO_2 , Cl_2 και Ne . Στον ακόλουθο πίνακα δίνεται για κάθε αέριο μια πληροφορία και ζητείται να συμπληρωθεί ο πίνακας.

Κεφάλαιο 1: Ασκήσεις

	m / g	n / mol	p _{μερική} / atm	Αριθμός μορίων
H ₂	4			
SO ₂			6	
Ne		5		
Cl ₂				3N _A

$$P_{H_2} = 2 \text{ atm}$$

$$n_{SO_2} = 6 \text{ mol}$$

31. Σε δοχείο σταθερού όγκου V που περιέχει ξηρό αέρα στους 25 °C εισάγουμε 3 σταγόνες νερού, οπότε εξατμίζονται οι 2,5 σταγόνες και αποκαθίσταται η ισορροπία: $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$
Αν στην ίδια θερμοκρασία και σε δοχείο του ίδιου όγκου με ξηρό αέρα, εισάγουμε 6 σταγόνες των οποίων ο όγκος θεωρείται αμελητέος ως προς τον όγκο του δοχείου, πόσες σταγόνες θα εξατμιστούν για να αποκατασταθεί η παραπάνω ισορροπία;
α. 4 β. 3 γ. 2,5 δ. 5
32. Τάση ατμών ενός υγρού σε ορισμένη θερμοκρασία T είναι η πίεση:
α. Που ασκούν οι ατμοί του στη θερμοκρασία T,
β. 1 atm,
γ. Που ασκούν οι κορεσμένοι ατμοί του στη θερμοκρασία T,
δ. Που ασκούν οι ατμοί του σε δοχείο όγκου 1 L.
- * 33. Σε τρία δοχεία A, B, Γ όγκου 1 L, 2 L, 3 L, περιέχεται νερό όγκου 100 mL, 200 mL και 300 mL αντίστοιχα στην ίδια θερμοκρασία. Για τις τάσεις των ατμών στα τρία δοχεία ισχύει:
α. $P_A < P_B < P_\Gamma$ γ. $P_A = P_B = P_\Gamma$
β. $P_A > P_B > P_\Gamma$ δ. $P_A + P_B = P_\Gamma$
34. Η τάση ατμών του κοινού αιθέρα (διαιθυλαιθέρας) εξαρτάται:
α. Από το δοχείο που περιέχει τον υγρό αιθέρα
β. Από την μάζα του υγρού αιθέρα
γ. Από τη θερμοκρασία
δ. Από όλους αυτούς τους παράγοντες

γ. Προσθετικές ιδιότητες - Νόμος Raoult

35. Προσθετικές ιδιότητες ονομάζονται οι ιδιότητες των διαλυμάτων που εξαρτώνται μόνο:
α. Από τη φύση της διαλυμένης ουσίας
β. Από τη μάζα της διαλυμένης ουσίας
γ. Από το άθροισμα των μαζών διαλυμένης ουσίας και διαλύματος
δ. Από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη.
36. Η τάση ατμών διαλύματος γλυκόζης (A) στους 35°C είναι $P_1 = 31 \text{ mmHg}$. Αν στο διάλυμα (A) προσθέσουμε ποσότητα γλυκόζης και η ποσότητα του νερού μείνει σταθερή, η τάση των ατμών του νέου διαλύματος στους 35°C θα γίνει:
α. 32 mmHg β. 31 mmHg γ. 30,8 mmHg δ. 31,2 mmHg

- 37.** Υδατικό διάλυμα γλυκόζης με molality 0,6 m στους 30 °C έχει την ίδια τάση ατμών στους 30 °C με:
- Διάλυμα ουρίας 0,6 m
 - Διάλυμα φρουκτόζης 0,6 m
 - Διάλυμα ζάχαρης 0,6 m
 - Όλα τα προηγούμενα
- Δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες (M_r): γλυκόζης: 180, ουρίας: 60, φρουκτόζης: 180, ζάχαρης: 342.
- 38.** Ποιο από τα επόμενα υδατικά διαλύματα έχει μικρότερη τάση ατμών στους 30 °C;
- Μοριακό διάλυμα ουσίας Α 10% κ.β.(w/w) ($M_{rA} = 100$)
 - Μοριακό διάλυμα ουσίας Β 10% κ.β.(w/w) ($M_{rB} = 120$)
 - Μοριακό διάλυμα ουσίας Γ 10% κ.β.(w/w) ($M_{rΓ} = 150$)
 - Μοριακό διάλυμα ουσίας Δ 10% κ.β.(w/w) ($M_{rΔ} = 180$)
- 39.** Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος η τάση των ατμών του αυξάνεται ή ελαττώνεται και γιατί;
- 40.** Υδατικό διάλυμα γλυκόζης (Α) έχει τάση ατμών σε θερμοκρασία θ $P_A = 30$ mmHg, ενώ το καθαρό νερό στη θερμοκρασία αυτή έχει $P^\circ = 31$ mmHg. Στην ίδια θερμοκρασία το υδατικό διάλυμα γλυκόζης (Β) έχει τάση ατμών $P_B = 29$ mmHg. Αναμιγνύουμε ίσες μάζες από τα δύο διαλύματα. Είναι σωστό ή λάθος ότι η τάση των ατμών του διαλύματος (Γ) που θα προκύψει θα είναι α. $P_\Gamma = 59$ mmHg β. $P_\Gamma = 28$ mmHg
- 41.** Σε 18 mol βενζολίου και σε θερμοκρασία θ διαλύουμε 1 mol 1,2-διβρωμοαιθανίου και προκύπτει διάλυμα Χ. Ποια η τάση των ατμών του Χ, αν το 1,2-διβρωμοαιθάνιο θεωρείται ότι δεν είναι πτητικό και η τάση των ατμών του καθαρού βενζολίου στη θερμοκρασία θ είναι $P^\circ = 57$ mmHg;
- 42.** Η τάση ατμών του βενζολίου (C_6H_6) στους 10 °C είναι $P^\circ = 130$ mmHg. Διαλύουμε σε 100 g βενζολίου 10 g ουσίας Α μη πτητικής και σχηματίζεται μοριακό διάλυμα, το οποίο στους 10 °C έχει τάση ατμών ίση με 120 mmHg. Ποιο είναι το M_r της Α;
- 43.** Οργανική ουσία Α μη πτητική βρέθηκε ότι έχει εμπειρικό τύπο $(CO_2H)_x$. Διαλύονται 5,3 g της Α σε 160 g διαλύτη Δ στους 30 °C και η τάση ατμών του μοριακού διαλύματος που προκύπτει είναι 102 mmHg. Ο διαλύτης Δ έχει τάση ατμών στους 30 °C ίση με 105 mmHg. Να βρείτε:
- την πειραματική σχετική μοριακή μάζα της Α,
 - το μοριακό τύπο της Α,
 - την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας της Α.
- 44.** Σε 500 g οργανικού διαλύτη Δ που έχει $M_{rΔ} = 100$ διαλύουμε 70 g ισομοριακού μίγματος δύο μη πτητικών ουσιών, Α που έχει $M_{rA} = 80$ και Β που έχει $M_{rB} = 60$. Ποια η τάση των ατμών του διαλύματος που προκύπτει στους 25 °C αν η τάση των ατμών του διαλύτη Δ στους 25 °C είναι $P^\circ = 120$ mmHg;

54 mmHg

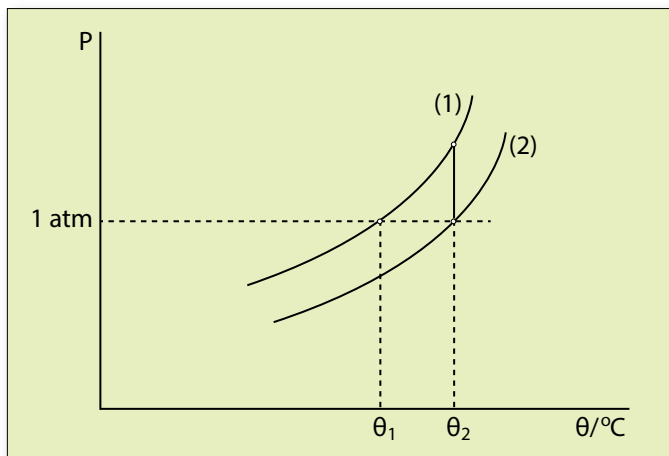
93,6

α.89,8 β. $C_2O_4H_2$ γ.90

100 mmHg

δ. Ζεσεοσκοπία - Κρυοσκοπία

45. Στο σχήμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η τάση των ατμών του νερού και ενός διαλύματος ζάχαρης συναρτήσει της θερμοκρασίας.
- Να σημειωθεί ποια καμπύλη αφορά το νερό και ποια το διάλυμα
 - Να σημειωθεί το κανονικό σημείο βρασμού του νερού και του διαλύματος
 - Να σημειωθεί η διαφορά σημείου βρασμού διαλύματος και διαλύτη.



46. Να σημειώσετε με Σ κάθε σωστή από τις επόμενες προτάσεις και με Λ κάθε λανθασμένη.
- Υδατικό διάλυμα ουρίας αραιώνεται με νερό οπότε μεγαλώνει το σημείο βρασμού του διαλύματος.
 - Κατά τη διάρκεια του βρασμού ενός διαλύματος σε ένα ανοιχτό δοχείο η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.
 - Υδατικό διάλυμα γλυκόζης ($M_r=180$) 1% w/w έχει το ίδιο σημείο ζέσεως με υδατικό διάλυμα καλαμοσάκχαρου ($M_r=342$) 1% w/w.
 - Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος γλυκόζης προκύπτει διάλυμα με μεγαλύτερο σημείο πήξεως από το αρχικό.
47. Να τοποθετήσετε με τη σειρά σημείου βρασμού (πρώτο αυτό που έχει μεγαλύτερο σ.ζ.) τα επόμενα υδατικά διαλύματα:
- Γλυκόζης ($M_r=180$) 1% w/w
 - Ουρίας ($M_r=60$) 1% w/w
 - Καλαμοσάκχαρου ($M_r=342$) 1% w/w
48. Τα προηγούμενα διαλύματα να τοποθετηθούν με τη σειρά σημείου πήξεως (πρώτο αυτό που έχει μεγαλύτερο σ.π.)
49. Το σημείο βρασμού υδατικού διαλύματος είναι $100,4^\circ\text{C}$. Το σημείο πήξεως του ίδιου διαλύματος είναι:
- (α) $-2,40^\circ$ (β) $-1,43^\circ$ (γ) $-0,143^\circ$ (δ) $-0,226^\circ$
- $K_{b\text{H}_2\text{O}}=0,52^\circ\text{Cm}^{-1}$, $K_{f\text{H}_2\text{O}}=1,86^\circ\text{Cm}^{-1}$
50. Να σημειώσετε με Σ τις σωστές και με Λ τις λανθασμένες από τις επόμενες προτάσεις.
- Ο ίδιος αριθμός mol ουρίας και γλυκόζης, όταν διαλυθούν στην ίδια ποσότητα νερού, δίνουν δύο διαλύματα με το ίδιο σημείο πήξεως.
 - Ο ίδιος αριθμός γραμμαρίων ζάχαρης και γλυκόζης, όταν διαλυθούν στην ίδια ποσότητα νερού, προκαλούν την ίδια μεταβολή στο σημείο ζέσεως.

γ. Κατά την αραίωση ενός διαλύματος ζάχαρης προκύπτει διάλυμα με μεγαλύτερο σημείο πήξεως.
 δ. Αναμειγνύονται ίσες μάζες δυο υδατικών διαλυμάτων ζάχαρης με σημεία ζέσεως αντίστοιχα 101 °C και 102 °C, οπότε προκύπτει διάλυμα με σημείο βρασμού 103 °C.

- * 51. Από τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης προέκυψε ότι οργανική ουσία Α έχει εμπειρικό τύπο $(\text{CH}_2\text{O})_x$. Εξάλλου, όταν διαλυθούν 3,1 g της Α σε 100 g H_2O , δημιουργείται διάλυμα το οποίο έχει σημείο βρασμού 100,26 °C.

Αν γνωρίζουμε ότι $K_{b\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$ να βρείτε:

- α. την πειραματική σχετική μοριακή μάζα της Α,
 β. το μοριακό τύπο της Α,
 γ. την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας της Α.

- * 52. Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξεως 4,16 °C. Να βρείτε:

- α. την πειραματική σχετική μοριακή μάζα του θείου,
 β. την ατομικότητα του θείου (ο μοριακός του τύπος),
 γ. την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας του θείου.

Δίνονται $K_{f\text{κυκλοεξανίου}} = 20 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$ και σημείο πήξεως κυκλοεξανίου: 6,5 °C.

53. Πόσα γραμμάρια μεθανόλης (CH_3OH) πρέπει να προστεθούν σε 10 L νερού για να χαμηλώσει το σημείο πήξεως του νερού από τους 0 °C στους -18,6 °C;

Δίνονται: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g mL}^{-1}$ και $K_{f\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$

- * 54. Αν η γλυκερίνη $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ και η γλυκόλη $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ έχουν την ίδια τιμή ανά kg ποια από τις δύο θα προτιμούσατε σαν αντιπηκτικό για το ψυγείο του αυτοκινήτου σας;

55. Με την προσθήκη 7 g ζάχαρης ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) σε 70 g νερού σχηματίζεται διάλυμα.

- α. Ποια είναι η κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος (w/w);
 β. Θερμαίνουμε το διάλυμα, ώστε να αρχίσει να βράζει. Ποιο το σημείο βρασμού του διαλύματος;
 γ. Σταματάμε το βρασμό, όταν το θερμόμετρο που είναι βυθισμένο στο διάλυμα δείξει 100,7 °C. Ποια είναι η κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος που απέμεινε (w/w); Δίνεται: $K_{b\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$

- * 56. Δίνονται τα επόμενα διαλύματα ζάχαρης σε νερό:
 α. Ποιο από τα τέσσερα έχει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού;
 β. Ποιο έχει το μεγαλύτερο σημείο πήξεως;
 γ. Ποια έχουν το ίδιο σημείο βρασμού;
 δ. Αν αναμειξουμε τα διαλύματα I και III θα προκύψει διάλυμα το οποίο σε σχέση με το II έχει μεγαλύτερο ή μικρότερο σημείο βρασμού;

20 g H_2O 5 g ζάχαρης I	60 g H_2O 40 g ζάχαρης II	12 g H_2O 3 g ζάχαρης III	40 g H_2O 20 g ζάχαρης IV
--	--	--	--

α. 62, β. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, γ. 60

α. 256,4 β. 8 γ. 256

3200 g - 3200 g

α. 9,1% w/w
 β. 100,15 °C
 γ. 31,5% w/w

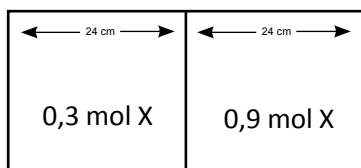
α. II β. I,III γ. I,III
 δ. μικρότερο

ε. Ωσμωτική Πίεση

57. Τι συμβαίνει κατά την επαφή δύο Γ μοριακών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης μέσω ημιπερατής μεμβράνης;
58. Τι συμβαίνει κατά την επαφή διαλύματος και διαλύτη μέσω ημιπερατής μεμβράνης;
59. Ποιος είναι ο νόμος που καθορίζει την τιμή της ωσμωτικής πίεσης; Να εξηγήσετε γιατί η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα.
60. Να σημειώσετε όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές με ένα Σ και όσες είναι λανθασμένες με ένα Λ.
 α. Σε διάλυμα ζάχαρης και σε σταθερή θερμοκρασία διαλύουμε νέα ποσότητα ζάχαρης και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος αυξάνεται.
 β. Αναμιγνύουμε ίσους όγκους δύο διαλυμάτων ζάχαρης σε σταθερή θερμοκρασία με ωσμωτικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm και 4 atm και προκύπτει διάλυμα με ωσμωτική πίεση 6 atm.
 γ. Αν θερμάνουμε ένα διάλυμα η ωσμωτική πίεσή του αυξάνεται.
 δ. Το φαινόμενο της ώσμωσης πραγματοποιείται μόνο όταν έρθουν σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης ο καθαρός διαλύτης με ένα διάλυμα.
61. Ποιο από τα επόμενα υδατικά μοριακά διαλύματα έχει τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στους 27 °C;
 α. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)
 β. Διάλυμα ουρίας (CH_4N_2O) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)
 γ. Διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) περιεκτικότητας 5% w/v (κατ'όγκο)
62. Σε 1 L διαλύματος ζάχαρης με ωσμωτική πίεση $\Pi = 4$ atm στους 27 °C προσθέτουμε 7 L H_2O και παίρνουμε 8 L διαλύματος το οποίο έχει στους 27 °C ωσμωτική πίεση:
 α. 8 atm β. 32 atm γ. 0,5 atm δ. 2 atm
63. Να αντιστοιχίσετε κάθε διάλυμα γλυκόζης της 1^{ης} στήλης που βρίσκεται στους 27 °C με την ωσμωτική πίεση που αναφέρεται στη 2^η στήλη.

c / mol L ⁻¹	Π / atm
0,1	24,6
1,0	12,3
0,2	2,46
0,5	4,92

- * 64. Παρασκευάσαμε 3 διαλύματα γλυκόζης με συγκεντρώσεις αντίστοιχα 0,2 M (διάλυμα Α), 0,3 M (διάλυμα Β) και 0,1 M (διάλυμα Γ).
 α. Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση του διαλύματος Α, αν έρθει το διάλυμα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Β ή έρθει σε επαφή με το διάλυμα Γ;
 β. Αν αναμείξουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων (Β) και (Γ) θα προκύψει διάλυμα (Δ) το οποίο σε σχέση με το διάλυμα (Α) είναι i) υποτονικό, ii) ισοτονικό ή iii) υπερτονικό;
65. Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει μήκος 48 cm και χωρίζεται στο μέσο με



κινητή ημιπερατή μεμβράνη (βλ. σχήμα). Γεμίζουμε το ένα μέρος με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,3 mol ουσίας X και το άλλο με υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,9 mol της ουσίας X. Προς τα πού θα κινηθεί η μεμβράνη και πόσο;

- * **66.** Διαλύουμε μίγμα που περιέχει 0,5 mol γλυκόζης και 1,5 mol ζάχαρης και παίρνουμε διάλυμα που έχει ωσμωτική πίεση στους 27 °C ίση με 4,92 atm. Ποιος είναι ο όγκος του διαλύματος;
- * **67.** 34 g μίγματος 2 ουσιών A με σχετική μοριακή μάζα $M_{r,A}=100$ και B με σχετική μοριακή μάζα $M_{r,B}=80$ διαλύονται στο νερό και δημιουργούν μοριακό διάλυμα όγκου 1 L που έχει ωσμωτική πίεση στους 27 °C ίση με 9,84 atm. Ποια είναι η σύσταση του μίγματος των 34 g;
- * **68.** Σε 2 L διαλύματος γλυκόζης που έχει ωσμωτική πίεση $\Pi_1=3$ atm προσθέτουμε 4 L διαλύματος ζάχαρης που έχει ωσμωτική πίεση $\Pi_2=4$ atm και παίρνουμε τελικά 6 L τελικού διαλύματος A. Ποια είναι η ωσμωτική πίεση του A; Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.
- * **69.** Πόσα λίτρα διαλύματος γλυκόζης ωσμωτικής πίεσης $\Pi_1=2$ atm πρέπει να προσθέσουμε σε 6 L διαλύματος γλυκόζης ωσμωτικής πίεσης $\Pi_2=5$ atm, για να πάρουμε διάλυμα με ωσμωτική πίεση $\Pi_3=3$ atm;
- 70.** Ένα μοριακό διάλυμα ουσίας A με περιεκτικότητα 4,25% κ.ο. (w/v) είναι ισοτονικό στην ίδια θερμοκρασία με ένα δεύτερο μοριακό διάλυμα ουσίας B περιεκτικότητας 10 g/L. Αν η σχετική μοριακή μάζα της B είναι 60, να βρείτε τη σχετική μοριακή μάζα της A.

Γενικά προβλήματα

- * **71.** Σε κάθε ένα από τα σημεία πήξεως της 1^{ης} στήλης που έχουν 4 υδατικά διαλύματα να αντιστοιχίσετε το σημείο βρασμού που θα έχει το αντίστοιχο διάλυμα και είναι στη 2^η στήλη.

σημείο πήξεως / °C	σημείο βρασμού / °C
-0,93	100,52
-1,86	100,052
-0,186	100,104
-0,372	100,26

10 L

10 g, 24 g

11/3 atm

12 L

255

α. 100,52 °C
β. 26,4 atm

- ** **72.** Διαλύονται 20 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) που περιέχει 10% κ.β. υγρασία σε 98 g H_2O και παίρνουμε διάλυμα A.
α. Ποιο είναι το σημείο βρασμού του A; ($K_{b,H_2O}=0,52$ °Cm⁻¹)
β. Αν το διάλυμα A έχει πυκνότητα $\rho=1,18$ g mL⁻¹ να βρείτε την ωσμωτική πίεση του A στους 27 °C.
- * **73.** Σε ένα ποτήρι περιέχεται καθαρό νερό. Σε ένα άλλο όμοιο ποτήρι περιέχεται ίσος όγκος διαλύματος γλυκόζης 1 mol L⁻¹. Τα δυο ποτήρια

τοποθετούνται σε χώρο σταθερής θερμοκρασίας. Τίνος ποτηριού η στάθμη θα είναι χαμηλότερη μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα και γιατί;

- * **74.** 1 g ουσίας Α που έχει σχετική μοριακή μάζα 74, διαλύεται σε 250 g διαλύτη Δ και το διάλυμα έχει σημείο πήξεως 16,3 °C. 4,46 g ουσίας Β διαλύονται σε 200 g του ίδιου διαλύτη και το διάλυμα έχει σημείο πήξεως 15,6 °C. Αν το σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτη είναι 16,5 °C, να βρείτε τη σχετική μοριακή μάζα της Β.
- * **75.** Ένα υδατικό διάλυμα μάζας 75 g διαπιστώθηκε ότι έχει τάση ατμών $P=40$ mmHg στους 35 °C και περιέχει 3 g ουρίας ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), η οποία δεν είναι πτητική ουσία. Αν η τάση των ατμών του νερού στους 35 °C είναι 40,5 mmHg να εξετάσετε αν το διάλυμα περιέχει και άλλη διαλυμένη ουσία εκτός από την ουρία.
- * **76.** Διαλύονται 3 g θείου σε 100 g κυκλοεξανίου και το σχηματιζόμενο διάλυμα έχει σημείο πήξεως 4,16 °C. Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος στους 27 °C. Δίνονται: η κρυσκοπική σταθερά του κυκλοεξανίου: $K_f=20$ °C m⁻¹, το σημείο πήξεως του κυκλοεξανίου: 6,5 °C και η πυκνότητα του διαλύματος στους 27 °C: $\rho=1,03 \cdot 10^3$ g L⁻¹.
- ** **77.** Υδατικό διάλυμα γλυκόζης έχει σημείο βρασμού 101,04 °C.
α. Ποια η τάση των ατμών του διαλύματος στους 27 °C;
β. Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος στους 27 °C;
Δίνονται $K_{f\text{H}_2\text{O}}=0,52$ °C/m, $\rho_{\text{διαλ.}}=1,2$ g/mL, $M_{\text{γλυκ.}}=180$ και η τάση ατμών του νερού στους 27 °C είναι 30 mmHg.
- ** **78.** Σε 550 g υδατικού διαλύματος γλυκόζης (Α), που έχει πυκνότητα $\rho=1,1$ g mL⁻¹ και ωσμωτική πίεση $\Pi=12,3$ atm στους 27 °C, προσθέτουμε 10g καθαρής γλυκόζης και παίρνουμε διάλυμα Β.
α. Ποιο είναι το σημείο πήξεως του διαλύματος Α;
β. Ποια είναι η τάση των ατμών του διαλύματος Β στους 27 °C;
Δίνονται $K_{f\text{H}_2\text{O}}=1,86$ °C/m, $M_{\text{γλυκόζης}}=180$ και η τάση ατμών νερού στους 27 °C είναι 30 mmHg.
- ** **79.** Σε κλειστό κενό δοχείο εισάγονται δύο ποτήρια Α και Β όγκου 2 L το καθένα και τα οποία περιέχουν.
Το Α: 600 g H₂O
Το Β: 600 g H₂O + 0,2 mol ζάχαρης
Λόγω της διαφορετικής τάσης των ατμών των δύο διαλυμάτων, τι προβλέπετε ότι θα συμβεί μετά την αποκατάσταση ισορροπίας; (Η ποσότητα των υδρατμών στην αέρια φάση θεωρείται αμελητέα).
α. Το δοχείο Α θα περιέχει 300 g H₂O και το Β 900 g H₂O + 0,2 mol ζάχαρης.
β. Το δοχείο Α θα περιέχει 1200 g H₂O και το Β μόνο ζάχαρη.
γ. Το Β θα περιέχει 1200 g H₂O + 0,2 mol ζάχαρης.
δ. Θα εξατμιστεί όλο το νερό.
- ** **80.** Σε κενό κλειστό δοχείο εισάγονται τρία ποτήρια Α, Β και Γ, όγκου 2 L το καθένα και τα οποία περιέχουν:
Το Α: 600 g H₂O
Το Β: 600 g H₂O και 0,2 mol ζάχαρης
Το Γ: 600 g H₂O και 0,1 mol γλυκόζης
Τι θα περιέχει κάθε ποτήρι μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας;
Η ποσότητα των υδρατμών στην αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

91,67

όχι

2,88 atm

α. 28,96 mmHg
β. 43,4 atmα. -0,92 °C
β. 29,67 mmHgΑ: κενό
Β: 1200 g + 0,2 mol ζαχ
Γ: 600 g H₂O + 0,1 mol ζαχ

Δραστηριότητα 1

Αντίστροφη ώσμωση και πόσιμο νερό

Το 1980, το Αμερικανικό ναυτικό παρουσίασε μια μικρή χειροκίνητη συσκευή για παραγωγή πόσιμου νερού από θαλασσινό νερό. Στη βάση της, η συσκευή είναι μια τρόμπα με δυνατότητα να αναπτύσσει πίεση μέχρι 70 atm και παραγωγή 5 L πόσιμου νερού την ώρα. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην *αντίστροφη ώσμωση*.

Ας θεωρήσουμε, ότι το θαλασσινό νερό περιέχει κατά μέσο όρο NaCl σε περιεκτικότητα 3,48 % w/w, έχει πυκνότητα $\rho=1,024 \text{ g mL}^{-1}$ και η θερμοκρασία είναι σταθερή και ίση με 20 °C.

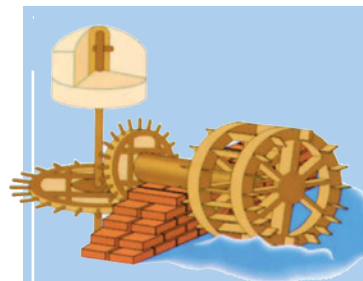
Ζητείται να γίνουν οι εξής υπολογισμοί:

1. Ποια πίεση απαιτείται να ασκηθεί στο θαλασσινό νερό ώστε να αρχίσει η αντίστροφη ώσμωση;
2. Ποια θα είναι η συγκέντρωση σε mol L^{-1} του NaCl όταν η ασκούμενη πίεση φτάσει τις 70 atm; Δεχθείτε ότι δεν υπάρχουν απώλειες NaCl στην ημιπερατή μεμβράνη.
3. Πόσα λίτρα θαλασσινού νερού χρειάζονται ώστε να παραχθούν τα 5 L πόσιμου νερού;
4. Πόση ενέργεια σε kcal απαιτείται για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας αποσταγμένου νερού με *θερμική απόσταξη*; Ποια ποσότητα οίνοπνεύματος ή βενζίνης πρέπει να καεί για το σκοπό αυτό;
5. Αν για την παραγωγή της ίδιας ποσότητας πόσιμου νερού ακολουθηθεί η μέθοδος της «ψύξης» (freezing - drying) πόσα kcal θα έπρεπε να απομακρυνθούν;

Αναζητήστε τις απαιτούμενες σταθερές από τη βιβλιογραφία.

Κάντε μια πρώτη σύγκριση των τριών αυτών μεθόδων αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού.

Βρείτε στοιχεία για την πολύ μεγάλη μονάδα αφαλάτωσης που υπάρχει στη Σαουδική Αραβία ($500\,000 \text{ m}^3$ ημερησίως).



Δραστηριότητα 2

Κρασί και ταπείνωση του σημείου πήξεως

Το έτος 8 μ.Χ. ο Καίσαρας Αύγουστος εξόρισε το Λατίνο ποιητή Οβίδιο σε μια πόλη στη Μαύρη Θάλασσα, τη σημερινή Κωνσταντζα της Ρουμανίας. Εκεί ο ποιητής έγραψε ένα ποίημα, όπου σε κάποια περιγραφή αναφέρει: «Το κρασί ήταν σκληρό, σερβιριζόταν χωρίς κανάτες -έχοντας όμως το σχήμα τους και οι άνθρωποι δεν έπιναν γουλιές αλλά το μάσγαν....»

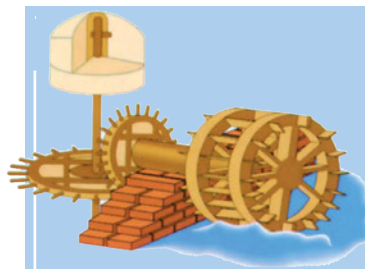
Βέβαια την εποχή εκείνη δεν υπήρχαν οι σύγχρονες θερμοκρασιακές κλίμακες. Όμως ένας χημικός εύκολα από την περιγραφή θα αναγνωρίσει το φαινόμενο της *ταπείνωσης του σημείου πήξης*. Εκείνο λοιπόν που έχει ενδιαφέρον είναι να προσδιορίσει κανείς τη θερμοκρασία, σαν όριο τουλάχιστον, της Κωνσταντζας όπως προκύπτει από την περιγραφή του Οβίδιου... Δεχθείτε ότι τα Ρωμαϊκά κρασιά της εποχής δε διαφέρουν σημαντικά από τα σημερινά.

Διαδικασία

Κάντε μια μικρή έρευνα για τα εμφιαλωμένα κρασιά που κυκλοφορούν παρατηρώντας κυρίως αν είναι «ξηρά» (χωρίς σάκχαρο) και «ημίγλυκα» ή «γλυκά». Σημειώστε τους *αλκοολικούς βαθμούς* και την περιεκτικότητα σε σάκχαρο (αν αναφέρεται). Με βάση αυτά τα δεδομένα και την πυκνότητα της αλκοόλης, την πυκνότητα του νερού τη *μοριακή ταπείνωση του νερού*, υπολογίστε την ταπείνωση του σημείου πήξης για κάθε είδος κρασιού που ερευνάτε. (Τα δεδομένα που χρειάζεστε αναζητήστε τα στη βιβλιογραφία ή σε ειδικότερα βιβλία δεδομένων...) Κάντε μετά μια εκτίμηση της θερμοκρασίας για την περίπτωση που αναφέρει το κείμενο.

Πείραμα

Μπορείτε αν θέλετε να προσδιορίσετε το σημείο πήξης των κρασιών που μελετάτε. Για το σκοπό αυτό φτάνει μια μικρή λεκάνη με μίγμα πάγου και χοντρού, αλατιού. Ένα ποτήρι του κρασιού με μικρή ποσότητα από αυτό εμβαπτισμένο στο κρύο αυτό λουτρό, σας δίνει την κατάλληλη διάταξη για την πήξη του κρασιού.



Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού λάθους

- | | |
|--|-------------------------|
| 17. γ, α, δ, β | 46. α. Λ β. Λ γ. Λ δ. Σ |
| 18. α. Λ β. Σ γ. Σ δ. Σ | 47. β > α > γ |
| 20. β | 48. γ > α > β |
| 22. γ | 49. β |
| 23. δ | 50. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ |
| 24. γ | 54. γλυκόλη |
| 25. β | 57. ώσμωση |
| 28. β | 58. ώσμωση |
| 29. 2γ, 1β, 3δ, 4α | 60. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ |
| 31. γ | 61. β |
| 32. γ | 62. γ |
| 33. γ | 63. γλυκόλη |
| 34. γ | 64. α. θα αυξηθεί |
| 35. δ | β. θα ελαττωθεί |
| 36. γ | γ. ισοτονικό |
| 37. δ | 71. 1δ, 2α, 4β, 4γ |
| 38. α | 73. του νερού |
| 39. αυξάνεται | 79. γ |
| 40. α. Λ β. Λ | |
| 45. α. (1) νερό, β. θ_1 (νερό),
γ. $\theta_2 - \theta_1$ | |



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

- ΛΕΞΙΛΟΓΙΟ ΟΡΩΝ
- ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ
- ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΝΟΜΑΤΩΝ

A

Αιθέρες: οργανικές ενώσεις οποίες περιέχουν στο μόριό τους την χαρακτηριστική ομάδα, $O-C-O$ (αιθερομάδα).

Ακόρεστο διάλυμα: το διάλυμα στο οποίο μπορεί να διαλυθεί και άλλη ποσότητα διαλυμένης ουσίας σε σταθερές συνθήκες.

Ακτινίδες: στοιχεία τα οποία έχουν μερικούς συμπληρωμένη την υποστιβάδα 5f. Περιλαμβάνουν και τα υπερουράνια στοιχεία.

Αλκάλια: η πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Περιλαμβάνει τα στοιχεία Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Αλκαλικές γαίες: η δεύτερη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Περιλαμβάνει τα στοιχεία Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Αλκαδιένια: οι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς στο μόριό τους.

Αλκάνια: οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

Αλκένια: οι υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους.

Αλκίνια: οι υδρογονάνθρακες με ένα τριπλό δεσμό στο μόριό τους.

Αλδεΐδες: ενώσεις οι οποίες στο μόριό τους περιέχουν την χαρακτηριστική ομάδα, $-CHO$, αλδεϋδομάδα.

Αλκοόλες κορεσμένες μονοσθενείς: οργανικές ενώσεις με γενικό τύπο $C_nH_{2n+1}OH$.

Αλογόνα: Η 17^η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Περιλαμβάνει τα στοιχεία F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , At.

Αμφίδρομη αντίδραση: αυτή που πραγματοποιείται προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγει σε κατάσταση ισορροπίας.

Αναγωγή: η ελάττωση αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Αναγωγικές ουσίες ή απλά αναγωγικά: ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν αναγωγή.

Ανιόν: ιόν που περιέχει αρνητικό φορτίο.

Άνοδος: το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση.

Αντιδράσεις υποκατάστασης: σ' αυτές αντικαθίσταται ένα άτομο ή μια ομάδα από άλλο ή άλλη.

Αντιδράσεις πολυμερισμού: σ' αυτές συνενώνονται πολλά μικρά μόρια (μονομερή) με τελικό προϊόν μια μεγαλομοριακή ένωση, το πολυμερές.

Αντιδράσεις προσθήκης: σ' αυτές σε ενώσεις με πολλαπλό δεσμό προστίθεται μια ένωση ή στοιχείο με προϊόν μια κορεσμένη ένωση.

Απαγορευτική αρχή του Pauli: είναι αδύνατο στο ίδιο άτομο να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών.

Απόδοση (α) μιας αντίδρασης: ο λόγος της ποσότητας της ουσίας που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν η αντίδραση ήταν ποσοτική.

Αριθμός οξείδωσης: ενός ατόμου σε μια μοριακή (ομοιοπολική) ένωση, ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο (το άτομο που τα έλκει περισσότερο). Αντίστοιχα, αριθμός οξείδωσης ενός ιόντος σε μια ιοντική (ετεροπολική ένωση) είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος.

Αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg: είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p=mv$) ενός μικρού σωματιδίου, π.χ. ηλεκτρονίου.

Αρχή Le Chatelier: Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία), η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να ανατρέψει τη μεταβολή που επιφέραμε.

Ασθενές οξύ: οξύ το οποίο διαλυόμενο ιοντίζεται μερικώς ($\alpha < 1$).

Ασύμμετρο άτομο άνθρακα, *C: άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Ατομικό τροχιακό: το ατομικό τροχιακό

(το τετράγωνό του για την ακρίβεια) δίνει την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στα διάφορα σημεία του χώρου. Απεικονίζεται με οριακές καμπύλες, το περίγραμμα των οποίων περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους, π.χ. 90-99% αυτής.

Αυθόρμητη μεταβολή: μεταβολή που συντελείται από μόνη της χωρίς εξωτερική επέμβαση.

Αυτοκατάλυση: όταν ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης δρα ως καταλύτης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση του οξαλικού οξέος ($COOH$)₂ με υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$ παρουσία θειικού οξέος.

B

Βάση (κατά Brönsted - Lowry): οι δέκτες πρωτονίων σε μια πρωτολυτική αντίδραση.

Brönsted-Lowry (θεωρία): σύμφωνα με αυτήν οι αντιδράσεις οξέων - βάσεων είναι αντιδράσεις εναλλαγής πρωτονίων.

Γ

Γαλβανικά στοιχεία: διατάξεις στις οποίες μετατρέπεται η χημική ενέργεια, η οποία ελευθερώνεται κατά τη διάρκεια μιας αυθόρμητης αντίδρασης οξειδοαναγωγής σε ηλεκτρική ενέργεια.

Γραμμομοριακό κλάσμα (x): ενός συστατικού Α του μίγματος, ορίζεται το κλάσμα των mol: $n_A / n_{ολ}$

Δ

Δείκτες (οξέων - βάσεων ή πρωτολυτικοί): ασθενή οξέα ή βάσεις των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος στο οποίο έχουν προστεθεί.

Δεσμός υδρογόνου: δεσμός που αναπτύσσεται συνήθως μεταξύ μορίων, όταν η ένωση περιέχει H ενωμένο ομοιοπολικά με άτομα ισχυρά ηλεκτραρνητικά και μικρό μέγεθος π.χ. F, O, N.

Διάβρωση: η επίδραση του περιβάλ-

λοντος πάνω στα υλικά και στα μέταλλα ειδικότερα (διάβρωση μετάλλων).

Διαλυτότητα: η μέγιστη ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένο διαλύτη και σε σταθερές συνθήκες.

Διαμοριακές δυνάμεις: οι ελκτικές δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους.

Διεγερμένη κατάσταση: ηλεκτρονική ατομική κατάσταση κατά την οποία ηλεκτρόνια έχουν μεταπηδήσει σε υποστιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας, λόγω απορρόφησης ενέργειας.

Δυνάμεις Van der Waals: διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ διπόλου - διπόλου.

Δυνάμεις London: διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ μη διπόλων.

Δυναμικό ημιστοιχείου (πρότυπο) E° : το δυναμικό γαλβανικού στοιχείου το οποίο δημιουργείται από το υπ' όψιν ημιστοιχείο σε πρότυπη κατάσταση και το πρότυπο ηλεκτρόδιο H_2 .

Ε

Ελεύθερη ρίζα: (ή ρίζα) είναι ένα χημικό είδος (άτομο ή συγκροτήματα ατόμων) που περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους και συνεπώς διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της.

Ελεύθερη ενέργεια (G): θερμοδυναμικό μέγεθος το οποίο ορίζεται από τη σχέση $G = H - TS$ και αποδίδει την διαθέσιμη για παραγωγή έργου ενέργεια.

Εναντιομερή: στερεοϊσομερή τα οποία είναι οπτικοί αντίποδες.

Ενδόθερμη αντίδραση: η αντίδραση κατά την οποία απορροφάται ενέργεια.

Ενέργεια ενεργοποίησης: η ελάχιστη τιμή ενέργειας, που πρέπει να έχουν τα μόρια, ώστε να αντιδράσουν αποτελεσματικά.

Ενέργεια ιοντισμού (πρώτη): η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε

αέρια φάση. Δηλαδή έχουμε $\Sigma(g) \rightarrow \Sigma^+(g) + e^-$, με $E_{I1} = \Delta H > 0$

Ενθαλπία: καταστατική, εκτατική, ιδιότητα συστήματος που εκφράζει το θερμικό του περιεχόμενο. Ορίζεται σαν $H = U + P \cdot V$

Ενθαλπία διάλυσης (πρότυπη) ΔH°_{sol} : μιας ουσίας σε διαλύτη X είναι η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , κατά τη διάλυση 1 mol ουσίας σε πολύ μεγάλο όγκο του διαλύτη X.

Ενθαλπία εξουδετέρωσης (πρότυπη) ΔH°_r : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H^+ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH^- μιας βάσης με ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.

Ενθαλπία καύσης (πρότυπη), ΔH°_c : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.

Ενθαλπία σχηματισμού (πρότυπη), ΔH°_f : είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση.

Ένζυμα: είναι ουσίες πολύπλοκης δομής που δρουν καταλυτικά σε βιοχημικές αντιδράσεις (στους ζώντες οργανισμούς).

Εντροπία: θερμοδυναμική, καταστατική, ιδιότητα η οποία εκφράζει το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος ουσιών.

Εξαέρωση: η μετάβαση ενός υγρού στην αέρια κατάσταση. Η εξαέρωση μπορεί να γίνει, είτε από την επιφάνεια του υγρού, με εξάτμιση, είτε από όλη τη μάζα του υγρού με βρασμό.

Εξάχνωση: η μετατροπή μίας ουσίας κατευθείαν από τη στερεά στην αέρια κατάσταση.

Εξουδετέρωση: η αντίδραση ενός οξέος με μία βάση, δηλαδή η ένωση H^+ και OH^- προς σχηματισμό νερού.

Εξώθερμη αντίδραση: η αντίδραση κατά την οποία εκλύεται θερμότητα.

Επαγωγικό φαινόμενο: ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας

γειτονικών ομάδων ή ατόμων.

Εστέρες: προϊόντα της αντίδρασης οργανικών οξέων με αλκοόλες.

Εσωτερική ενέργεια: είναι η ολική ενέργεια άθροισμα κινητικής και δυναμικής όλων των μικροσυστατικών του συστήματος.

Ετερογενής κατάλυση: όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο καταλύτης.

Ετερολυτική σχάση: στην ετερολυτική σχάση το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού καταλήγει στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων.

Ευγενή αέρια: περιλαμβάνει τα στοιχεία της 18^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα. Περιλαμβάνει τα στοιχεία He, Ne, Ar, Kr, Xe και Rn.

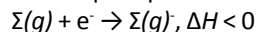
Ζ

Ζεσεοσκοπία: ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (μοριακό βάρος) με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_b , εφαρμόζοντας τον νόμο $\Delta T_b = K_b \cdot m$.

Η

Ηλεκτρεγερτική δύναμη: ή δυναμικό στοιχείου ονομάζεται η διαφορά δυναμικού σε V στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δεν διαρρέεται από ρεύμα.

Ηλεκτρονιοσυγγένεια: η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση. Όταν δηλαδή:



Ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια: κατιόντα ή και μόρια τα οποία έχουν τάση πρόσληψης, ζευγών, ηλεκτρονίων.

Ημιπερατή μεμβράνη: επιτρέπει κάποιες ουσίες να περνούν και κάποιες όχι (δρα δηλαδή σαν ένα είδος μοριακού κόσκινου).

Θ

Θεμελιώδης κατάσταση: ηλεκτρονική δομή ατόμου με την μικρότερη δυνατή ενέργεια.

Θερμιδόμετρα: ειδικές συσκευές για τη μέτρηση της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση.

Θερμοδυναμικός νόμος (πρώτος): σε κάθε μεταβολή η ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.

Θερμοδυναμικός νόμος (δεύτερος): σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η συνολική εντροπία παραμένει σταθερή.

Θερμοχημεία: μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, δηλαδή, τα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται.

Θεωρία VSEPR: τα ζεύγη ηλεκτρονίων, δεσμικά και μη, γύρω από το κεντρικό άτομο απωθούνται και παίρνουν θέσεις στον χώρο, ώστε να βρίσκονται το δυνατόν μακρύτερα.

Ιξώδες: η αντίσταση ενός υγρού στη ροή.

Ισομερείς, συντακτικά, ενώσεις: ενώσεις οι οποίες έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, αλλά διαφορετικούς συντακτικούς τύπους.

Ισοτονικά διαλύματα: είναι τα διαλύματα που έχουν την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης.

Ισχυρό οξύ: οξύ το οποίο ιοντίζεται πλήρως, $\alpha = 1$, κατά τη διάλυσή του στο νερό.

Κ

Κάθοδος: ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται ηλεκτροχημική αναγωγή.

Κανόνας του Hund: η σταθερότερη κατανομή ηλεκτρονίων σε μια υποστιβάδα, ώστε το άθροισμα του spin τους να είναι το μέγιστο δυνατό.

Κανόνας της οκτάδας: ένα άτομο αποβάλλει ή προσλαμβάνει ή συνεισφέρει ηλεκτρόνια ώστε να αποκτήσει δομή

ανάλογη με εκείνη του πλησιεστέρου του ευγενούς αερίου.

Καταλύτης: ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία του σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.

Καταστατική ιδιότητα: ενός συστήματος είναι το μέγεθος εκείνο που εξαρτάται από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή.

Κβαντικοί αριθμοί: Οι τρεις πρώτοι κβαντικοί αριθμοί προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l). Ο τέταρτος, ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin, καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).

Κοινού ιόντος επίδραση: μετατόπιση της ισορροπίας ιοντισμού ασθενούς οξέος ή βάσης, λόγω της προσθήκης στο διάλυμα κοινών ιόντων.

Κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα: οργανικά οξέα με γενικό τύπο RCOOH .

Κρυσκοπία: ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (μοριακό βάρος) με βάση τη μέτρηση πειραματικά του ΔT_f , εφαρμόζοντας το νόμο $\Delta T_f = K_f m$.

Λ

Λανθανίδες: στοιχεία των οποίων τα άτομα έχουν μερικώς συμπληρωμένη την 4f υποστιβάδα.

Ν

Νιτρίλια: οργανικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν στο μόριό τους την ομάδα $-\text{CN}$.

Νόμος του Dalton ή νόμος των μερικών πιέσεων: η ολική πίεση (P) ενός μίγματος αερίων σε μια ορισμένη θερμοκρασία είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών αερίων.

Νόμος Hess: Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια.

Νόμος Raoult: Σε αραιά μοριακά διαλύματα μη πτητικών διαλυμένων ουσιών η τάση των ατμών του διαλύματος είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία πολλαπλασιασμένη με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα.

Ο

Ομάδα: κατακόρυφη στήλη του περιοδικού πίνακα με στοιχεία που έχουν ανάλογες ιδιότητες και ηλεκτρονιακή δομή.

Ομογενής κατάλυση: όταν ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα, δηλαδή τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται στην ίδια φάση.

Ομογενής ισορροπία: έχουμε όταν τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση (αέρια ή υγρά).

Ομοιοπολικός δεσμός: ο δεσμός που δημιουργείται με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων.

Ομολυτικήσχάση:σχάση του μέσω κοινού ζεύγους δεσμού με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελευθέρων ριζών.

Οξέα: κατά Brönsted-Lowry είναι οι δότες πρωτονίων.

Οξειδοαναγωγική αντίδραση: η αντίδραση στην οποία έχουμε μεταβολή στους αριθμούς οξειδωσης.

Οξειδωτικές ουσίες ή απλά οξειδωτικά: ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν οξείδωση.

Π

Περιοδικότητα: κανονική επανάληψη ιδιοτήτων των στοιχείων καθώς αυξάνει ο ατομικός τους αριθμός.

Περίοδος: η οριζόντια γραμμή του περιοδικού πίνακα η οποία περιλαμβάνει στοιχεία που έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων.

Πήξη: η μετάβαση από την υγρή στη στερεά κατάσταση. Ελευθερώνεται θερμότητα (εξώθερμο φαινόμενο).

Πι (π) δεσμός: προκύπτει με πλευρική επικάλυψη *p-p* ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστερος των *σ*.

Πε-χα (pH): δείχνει πόσο όξινο ή βασικό είναι ένα διάλυμα. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Πεχάμετρο: όργανο μέτρησης του pH με ακρίβεια.

Πολυμερισμός: η συνένωση μικρών μορίων που ονομάζονται μονομερή, προς σχηματισμό ενός μεγαλύτερου μορίου που ονομάζεται πολυμερές.

Προσθετικές ή αθροιστικές ιδιότητες: ένα σύνολο ιδιοτήτων στο διάλυμα το οποίο είναι ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας (μορίων ή ιόντων) και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).

Πυρηνόφιλο αντιδραστήριο: ανιόντα, π.χ. OH^- , CN^- , και μόρια, π.χ. H_2O , NH_3 , που έχουν άτομα με μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και τα οποία προσφέρουν για δημιουργία δεσμού.

P

Ρυθμιστικά διαλύματα: διαλύματα τα οποία έχουν την ιδιότητα να διατηρούν περίπου σταθερή την τιμή του pH τους, έστω και αν σ' αυτά προστίθενται μικρές ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων. Κατά κανόνα περιέχουν ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση.

Σ

Σημείο βρασμού (ή σημείο ζέσεως): ορίζεται η θερμοκρασία εκείνη στην οποία η τάση των ατμών ενός υγρού εξισώνεται με την εξωτερική πίεση.

Σημείο πήξεως: η θερμοκρασία εκείνη στην οποία συνυπάρχουν σε ισορροπία η στερεή και η υγρή φάση.

Σίγμα (σ) δεσμός: *σ* (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις *s-s*, *s-p* και *p-p* ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγα-

λύτερη δυνατή επικάλυψη.

Σταθερά ιοντισμού βάσης: η σταθερά της ισορροπίας ιοντισμού της βάσης, K_b .

Σταθερά ιοντισμού οξέος: η σταθερά της ισορροπίας ιοντισμού του οξέος, K_a .

Σταθερά χημικής ισορροπίας: η τιμή του κλάσματος με αριθμητή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων και παρονομαστή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, υψωμένων σε εκθέτες που αυτή μεταξύ των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων καθορίζουν οι συντελεστές της χημικής εξίσωσης. Η σχέση και προϊόντων εκφράζει το νόμο χημικής ισορροπίας.

Στερεοϊσομερή: ενώσεις με ίδιο μοριακό και συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό στερεοχημικό.

Στοιχεία μετάπτωσης: είναι τα στοιχεία τα οποία καταλαμβάνουν τον τομέα *d* του περιοδικού πίνακα.

T

Τάση ατμών υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία ονομάζεται η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.

Ταυτοποίηση: αναλυτική ή συνθετική διαδικασία με σκοπό τον πειραματικό προσδιορισμό του συντακτικού τύπου μιας ένωσης.

Ταχύτητα (ρυθμός μεταβολής) αντίδρασης: η μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή προϊόντων στη μονάδα του χρόνου.

Τήξη: η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή φάση.

Τομέας του περιοδικού πίνακα: ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μεγίστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης *aufbau*) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας, π.χ. *s*, *p*, *d* ή *f*.

Υ

Υβριδισμός: υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία

νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

Υγροποίηση ή συμπύκνωση: η μετάβαση από την αέρια στην υγρή κατάσταση.

Φ

Φάση: τμήμα της ύλης ομογενές που διαχωρίζεται από τα άλλα συστατικά του συστήματος με σαφή όρια.

X

Χειρόμορφα μόρια: μόρια που έχουν μεταξύ τους σχέση αντικειμένου με το κατοπτρικό τους είδωλο. Δεν ταυτίζονται με τους οπτικούς αντίποδες τους.

Χημική ισορροπία: κατάσταση στην οποία η σύσταση των αντιδρώντων - προϊόντων παραμένει σταθερή οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων (αριστερά προς τα δεξιά και δεξιά προς τα αριστερά) εξισώνονται.

Χημική κινητική: μελετά την ταχύτητα (ή το ρυθμό) που εξελίσσεται μια χημική αντίδραση, τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης και το μηχανισμό της αντίδρασης.

Ω

Ωσμωση: ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσότερων μορίων διαλύτη (συνήθως νερού), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διάλυτο στο διάλυμα ή από το διάλυμα της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα).

Ωσμωτική πίεση διαλύματος, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος.

Ωσμωμετρία: ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό της ωσμωτικής πίεσης, κάνοντας χρήση της παραπάνω εξίσωσης.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

αιθέρες	284	δυνάμεις διασποράς	339
ακρυλονιτρίλιο	287	δυνάμεις διπλού-διπλού	340
αναγωγή	11	δυνάμεις London	339
αντιδράσεις απόσπασης	282	ειδική στροφική ικανότητα	273
αντίδραση κυανυδρινική	281	ελάττωση σημείου πήξης	354
αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	14	ελάττωση τάσης ατμών	351
αντιδράσεις πολυμερισμού	286	εναντιομέρεια ή εναντιοϊσομέρεια	267
αντιδράσεις προσθήκης	279	ενδόθερμες αντιδράσεις	44
αντιδράσεις συμπολυμερισμού	288	ενέργεια δεσμού	266
αντιδράσεις υποκατάστασης	284	ενέργεια ενεργοποίησης	73
απαγορευτική αρχή Pauli	213	ενέργεια ιοντισμού	223
απόδοση αντίδρασης	106	ενεργοποιημένο σύμπλοκο	73
αποκαρβοξυλίωση	303	ένζυμα	80
αριθμός οξείδωσης	11	ενθαλπία	46
αρχή Le Chatelier	108	ενθαλπία αντίδρασης	46
αρχή ελάχιστης ενέργειας	214	ενθαλπία διάλυσης	51
ατομική ακτίνα	222	ενθαλπία εξουδετέρωσης	49
άτομο άνθρακα ασύμμετρο	267	ενθαλπία καύσης	49
αυτοκατάλυση	79	ενθαλπία σχηματισμού	48
βαθμός ιοντισμού	142	ενώσεις εναντιομερείς	267
βινύλιο	287	ενώσεις καρβονυλικές	281
βινυλοακετυλένιο	307	ενώσεις οργανομαγνησιακές	281
βινυλοχλωρίδιο	287	εξώθερμες αντιδράσεις	44
Bohr πρότυπο	203	επαγωγικό φαινόμενο	263
Brönsted - Lowry	140	επίδραση κοινού ιόντος	158
γαλακτικό οξύ	306	επιφάνεια επαφής	77
γεωμετρική ισομέρεια	277	ετερογενής ισορροπία	106
γινόμενο διαλυτότητας	172	ετερογενής κατάλυση	79
Grignard αντιδραστήρια	281	ετερολυτική σχάση	295
δείκτες	164	ηλεκτραρνητικότητα	13
δεσμός π	253	ηλεκτρόλυση	23
δεσμός σ	253	ηλεκτρολύτες	24
δεσμοί διαμοριακοί	337	ηλεκτρολυτικός καθαρισμός	27
δεσμοί ενδομοριακοί	337	ηλεκτρόνια ελεύθερα	24
δεσμός υδρογόνου	340	ηλεκτρονιακή δομή	214
δευτερεύων κβαντικός αριθμός	209	ηλεκτρονιακή στιβάδα	209
διακρίσεις	310	ηλεκτρονιοσυγγένεια	225
διάλυμα κορεσμένο	173	ηλεκτρονιακοί τύποι Lewis	226
διαλύματα ιοντικά	137	ηλεκτρονιόφιλα	296
διαλύματα μοριακά	335	ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη	298
διαλύματα ρυθμιστικά	159	θερμιδομετρία	53
διαλυτότητα	173	θερμιδόμετρο	53
διαμοριακές δυνάμεις	337	θερμότητα	44
διάσταση	138	θερμοχημεία	44
διαστερομέρεια ή διαστερεοϊσομέρεια	275	θερμοχημικές εξισώσεις	45
διπολική ροπή	338	θερμοχημικοί νόμοι	54
δυνάμεις Van der Waals	340	θεωρία δεσμού σθένους	253

θεωρία VSEPR	231	ογκομέτρηση	167
θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων	81	ομολυτική σχάση	294
θεωρία προσρόφησης	81	οξειδοαναγωγή	14
θεωρία συγκρούσεων	72	οξειδωση	12
ίζημα	172	οξειδωτικά σώματα	15
ιόν οξωνίου	145	οξυμετρία	167
ιοντικές ενώσεις	139	οργανική σύνθεση	301
ιοντική ισορροπία	139	παραμαγνητικές ουσίες	221
ιοντισμός νερού	145	περιοδικότητα	219
ισοδύναμο σημείο	167	pH	146
ισομέρεια	265	πολυακρυλονιτρίλιο	287
ισομέρεια γεωμετρική	277	πολυμερή	297
ισορροπία δυναμική	103	πολυβινυλοχλωρίδιο	287
ισορροπία ετερογενής	106	πολυμερισμός	286
ισορροπία ομογενής	106	πολυπροπένιο	287
ισορροπία χημική	104	πολυστυρόλιο	287
κάθοδος	24	πολωμένο φως	272
καμπύλη αντίδρασης	74	πολωσίμετρο	273
καμπύλη τιτλοδότησης	168	πρότυπο Bohr	203
κανόνας Hund	216	πυρηνόφιλη προσθήκη	299
κανόνας Markovnikov	279	πυρηνόφιλα	296
κανόνας οκτάδας	226	σειρά εκφόρτισης ανιόντων	25
κανόνας Saytseff	283	σειρά εκφόρτισης κατιόντων	25
κατάλυση ετερογενής	79	σταθερά γινομένου διαλυτότητας	172
κατάλυση ομογενής	79	σταθερά ιοντισμού	151
καταλύτες	79	σταθερά χημικής ισορροπίας	122
καουτσούκ	288	σταθερά ταχύτητας	82
καουτσούκ συνθετικό	288	στερεοϊσομέρεια	265
καουτσούκ τεχνητό	288	στερεοχημεία	265
καρβανιόν	295	στερεοχημικοί τύποι	265
καρβοκατιόν	295	στιβάδα	209
κβαντικοί αριθμοί	209	στοιχειώδεις αντιδράσεις	71
κβαντικός αριθμός κύριος	209	στοιχεία μετάπτωσης	216
κβαντικός αριθμός δευτερεύων	209	στροφική ικανότητα	273
κβαντικός αριθμός μαγνητικός	210	συζυγές οξύ	140
κβαντικός αριθμός spin	210	συζυγής βάση	140
κυανυδρινική σύνθεση	281	σύμπλοκα ιόντα	223
λανθανίδες	218	τάξη αντίδρασης	82
μεσομορφή	275	ταυτοποίηση	310
μεταθετικές αντιδράσεις	14	ταχύτητα αντίδρασης	73
μήκος δεσμού	254	τομέας s	219
μηχανισμός αντίδρασης	72	τομέας p	219
νόμος θερμοχημείας	54	τομέας d	219
νόμος Faraday	28	τομέας f	219
νόμος Hess	55	τροχιακό	204
νόμος Lavoisier-Laplace	54	υβριδικά τροχιακά	257
νόμος Ostwald	152	υβριδισμός	257

υποστιβάδες	209	χειρόμορφα ή χειρικά	266
υποφλοιός	209	χημική ισορροπία	103
φάση	79	χημική κινητική	79
φλοιός	209		

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΝΟΜΑΤΩΝ

Arrhenius Svante	139	Lavoisier A.L.	55
Bohr Niels	203	London Fritz	339
Brönsted Johanes	140	Le Chatelier Henri Louis	109
Dalton John	348	Lewis Gilbert	141
De Broglie Louis	207	Lowry Thomas	140
Einstein Albert	237	Markovnikov Vladimir	280
Faraday Michael	28	Ostwald Wilhelm	152
Fischer Emil	318	Planc Max	206
Grignard François	281	Pauli Wolfrang	213
Hawking Steven	237	Raoult François	352
Hess Germain	55	Schrödinger Erwin	207
Hiessenberg W.	207	Saytseff Alexander	283
Hund Friedrich	216	Van der Waals	338
Laplace Pierre-Simon	55		

• ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Μέταλλα	Αμέταλλα	Μεταλλοειδή	Ευγενή αέρια

* Λανθανίδες:
+ Ακτινίδες:

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

- ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΜΑΖΕΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ
- ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ ΜΕ ΤΕΣΣΕΡΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ

Σχετικές Ατομικές Μάζες ορισμένων στοιχείων (για υπολογισμούς)		
Άζωτο	N	14
Άνθρακας	C	12
Αργίλιο	Al	27
Άργυρος	Ag	108
Ασβέστιο	Ca	40
Βάριο	Ba	137
Βρώμιο	Br	80
Θείο	S	32
Ιώδιο	I	127
Κάλιο	K	39
Κασσίτερος	Sn	119
Μαγγάνιο	Mn	55
Μαγνήσιο	Mg	24
Μόλυβδος	Pb	207
Νάτριο	Na	23
Νικέλιο	Ni	59
Οξυγόνο	O	16
Πυρίτιο	Si	28
Σίδηρος	Fe	56
Υδράργυρος	Hg	201
Υδρογόνο	H	1
Φθόριο	F	19
Φωσφόρος	P	31
Χαλκός	Cu	63,5
Χλώριο	Cl	35,5
Χρώμιο	Cr	52
Ψευδάργυρος	Zn	65

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΜΑΖΕΣ (Ar) ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΕ ΤΕΣΣΕΡΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ

Η σύγκριση έγινε με βάση το ισότοπο ¹²C που έχει A_r =12 ακριβώς

Ατομ. αριθμός	Όνομα	Σύμβολο	Ar	Ατομ. αριθμός	Όνομα	Σύμβολο	Ar
1	Υδρογόνο	H	1.008	53	Ιώδιο	I	126.9
2	Ήλιο	He	4.003	54	Ξένο	Xe	131.3
3	Λίθιο	Li	6.941	55	Καίσιο	Cs	132.9
4	Βηρύλλιο	Be	9.012	56	Βάριο	Ba	137.3
5	Βόριο	B	10.81	57	Λανθάνιο	La	138.9
6	Άνθρακας	C	12.01	58	Δημήτριο	Ce	140.1
7	Άζωτο	N	14.01	59	Πρασινοδύμιο	Pr	140.9
8	Οξυγόνο	O	16.00	60	Νεοδύμιο	Nd	144.2
9	Φθόριο	F	19.00	61	Προμήθειο	¹⁴⁵ Pm	144.9
10	Νέο	Ne	20.18	62	Σαμάριο	Sm	150.4
11	Νάτριο	Na	22.99	63	Ευρώπιο	Eu	152.0
12	Μαγνήσιο	Mg	24.31	64	Γαδολίνιο	Gd	157.3
13	Αργίλιο			65	Τέρβιο	Tb	158.9
	(Αλουμίνιο)	Al	26.98	66	Δυσπρόσιο	Dy	162.5
14	Πυρίτιο	Si	28.09	67	Όλμιο	Ho	164.9
15	Φωσφόρος	P	30.97	68	Έρβιο	Er	167.3
16	Θείο	S	32.07	69	Θούλιο	Tm	168.9
17	Χλώριο	Cl	35.45	70	Υπτέρβιο	Yb	173.0
18	Αργό	Ar	39.95	71	Λουτήπιο	Lu	175.0
19	Κάλιο	K	39.10	72	Άφνιο	Hf	178.5
20	Ασβέστιο	Ca	40.08	73	Ταντάλιο	Ta	180.9
21	Σκάνδιο	Sc	44.96	74	Βολφράμιο	W	
22	Τίτανιο	Ti	47.88		(Τουγκστένιο)		183.9
23	Βανάδιο	V	50.94	75	Ρήνιο	Re	186.2
24	Χρώμιο	Cr	52.00	76	Όσμιο	Os	190.2
25	Μαγγάνιο	Mn	54.94	77	Ιρίδιο	Ir	192.2
26	Σίδηρος	Fe	55.85	78	Λευκόχρυσος	Pt	
27	Κοβάλτιο	Co	58.93		(Πλατίνα)		195.1
28	Νικέλιο	Ni	58.69	79	Χρυσός	Au	197.0
29	Χαλκός	Cu	63.55	80	Υδράργυρος	Hg	200.6
30	Ψευδάργυρος	Zn	65.39	81	Θάλλιο	Tl	204.4
31	Γάλλιο	Ga	69.72	82	Μόλυβδος	Pb	207.2
32	Γερμάνιο	Ge	72.59	83	Βισμούθιο	Bi	209.0
33	Αρσενικό	As	74.92	84	Πολώνιο	²¹⁰ Po	210.0
34	Σελήνιο	Se	78.96	85	Άστατο	²¹⁰ At	210.0
35	Βρώμιο	Br	79.90	86	Ραδόνιο	²²² Rn	222.0
36	Κρυπτό	Kr	83.80	87	Φράγκιο	²²³ Fr	223.0
37	Ρουβίδιο	Rb	85.47	88	Ράδιο	²²⁶ Ra	226.0
38	Στρόντιο	Sr	87.62	89	Ακτίνιο	²²⁷ Ac	227.0
39	Ύτριο	Y	88.91	90	Θόριο	Th	232.0
40	Ζιρκόνιο	Zr	91.22	91	Πρωακτίνιο	²³¹ Pa	231.0
41	Νιόβιο	Nb	92.21	92	Ουράνιο	U	238.0
42	Μολυβδαίνιο	Mo	95.94	93	Ποσειδώνιο	²³⁷ Np	
43	Τεχνήτιο	⁹⁸ Tc	98.91		(Νεπούνιο)		237.0
44	Ρουθένιο	Ru	101.1	94	Πλουτώνιο	²³⁸ Pu	239.1
45	Ρόδιο	Rh	102.9	95	Αμερίκιο	²⁴³ Am	243.1
46	Παλλάδιο	Rd	106.4	96	Κιούριο	²⁴⁷ Cm	247.1
47	Άργυρος	Ag	107.9	97	Μπερκέλιο	²⁴⁷ Bk	247.1
48	Κάδμιο	Cd	112.4	98	Καλιφόρνιο	²⁵² Cf	252.1
49	Ινδίο	In	114.8	99	Αϊνστάϊνιο	²⁵² Es	252.1
50	Κασσίτερος	Sn	118.7	100	Φέρμιο	²⁵⁷ Fm	257.1
51	Αντιμόνιο	Sb	121.8	101	Μεντελέβιο	²⁵⁶ Md	256.1
52	Τελλούριο	Te	127.6	102	Νομπέλιο	²⁵⁹ No	259.1
				103	Λωρένσιο	²⁶⁰ Lr	260.1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

- ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ
 - ▶ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
 - ▶ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
- ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΜΕΓΕΘΗ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ
- ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑ ΜΟΝΑΔΩΝ

Ένωση	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	S° JK ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	Ένωση	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	S° JK ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹
Ag(s)	0.0	42.6	0.0	N ₂ (g)	0.0	191.5	0.0
AgCl(s)	- 127.1	96.2	- 109.8	N ₂ O ₄ (g)	9.3	304.2	97.8
AlCl ₃ (s)	- 704.2	110.7	- 628.8	Na(s)	0.0	51.3	0.0
Al ₂ O ₃ (s)	- 1676	50.9	- 1582	NaF(s)	- 573.7	51.3	- 546.3
B ₅ H ₅ (s)	73.2	276	175	NaCl(s)	- 411.2	72.5	- 384.3
B ₂ O ₃ (s)	- 1273.5	54.0	- 1194.4	NaBr(s)	- 361.1	87.2	- 349.1
Br ₂ (l)	0.0	152.2	0.0	NaI(s)	- 287.8	98.5	- 282.4
BrF ₃ (g)	- 255.6	292.4	- 229.5	NaOH(s)	- 425.6	64.5	- 379.7
CaO(s)	- 635.1	38.1	- 603.5	Na ₂ O ₂ (s)	- 511.7	104	- 451.0
CaCO ₃ (s)	- 1206.9	92.9	- 1128.8	NH ₃ (g)	- 46.2	192.7	- 16.4
Cl ₂ (g)	0.0	223.0	0.0	N ₂ H ₄ (l)	50.6	121.2	149.2
Cu(s)	0.0	33.2	0.0	NH ₄ ClO ₄ (s)	- 295	186	- 89
F ₂ (g)	0.0	202.7	0.0	NO(g)	90.3	210.6	86.6
Fe(s)	0.0	27.3	0.0	NO ₂ (g)	33.2	240.0	51.3
Fe ₂ O ₃ (s)	- 824	87.4	- 742.2	HNO ₃ (l)	- 174.1	155.6	- 80.8
H(g)	218.0	114.6	203.3	NOCl(g)	51.7	261.6	66.1
H ₂ (g)	0.0	130.6	0.0	O ₂ (g)	0.0	205.0	0.0
HCl(g)	- 92.3	186.8	- 95.3	O ₃ (g)	142.7	238.8	163.2
HF(g)	- 271.1	173.8	- 273.2	P(s)	0.0	41.1	0.0
HI(g)	26.4	206.5	1.6	P ₄ O ₁₀ (s)	- 3010	231	- 2724
HBr(g)	- 36.4	198.6	- 53.4	PCl ₃ (g)	- 287.0	311.7	- 267.8
HCN(g)	135.1	201.7	1247	PCl ₅ (g)	- 374.9	364.5	- 305.0
H ₂ O(g)	- 241.8	188.7	- 228.6	PbO ₂ (s)	- 277.4	68.6	- 217.4
H ₂ O(l)	- 258.8	70.0	- 237.2	S(s)	0.0	32.0	0.0
H ₂ O ₂ (l)	- 187.8	109.6	- 120.4	H ₂ S(g)	- 20.6	205.6	- 33.4
Hg(l)	0.0	75.9	0.0	SiO ₂ (quartz)	- 910.7	41.5	- 856.3
I ₂ (s)	0.0	116.1	0.0	SiCl ₄ (l)	- 687.0	239.7	- 619.9
I ₂ (g)	62.4	260.6	19.4	SO ₂ (g)	- 296.8	248.1	- 300.1
MgO(s)	- 601.5	27.0	- 569.2	SO ₃ (g)	- 395.7	256.6	- 371.1
MnO ₂ (s)	- 520.0	53.1	- 465.2	H ₂ SO ₄ (l)	- 814.0	145.9	- 690.1
				ZnO(s)	- 350.5	43.6	- 320.5

Ένωση	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	S° JK ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹
C(g)	716.7	158.0	671.3
C (γραφίτης)	0.0	5.8	0.0
C (διαμάντι)	1.9	2.4	2.9
CO(g)	- 110.5	197.6	- 137.2
CO ₂ (g)	- 393.5	213.7	- 394.4
CH ₄ (g)	- 74.5	186.1	- 50.8
C ₂ H ₂ (g)	228.0	200.8	209.2
C ₂ H ₄ (g)	52.3	219.4	68.1
C ₂ H ₆ (g)	- 84.7	229.5	- 32.9
C ₃ H ₆ (g) (κυκλοπροπάνιο)	53.3	237	104
C ₃ H ₈ (g)	- 103.8	269.9	- 23.4
C ₄ H ₈ (g) (κυκλοβουτάνιο)	28.4	265	100
C ₄ H ₁₀ (g)	- 126.1	310.1	- 17.2
C ₅ H ₁₀ (g) (κυκλοπεντάνιο)	- 78.4	293	39
C ₅ H ₁₂ (g) (n-pentane)	- 146.4	348.9	- 8.4
C ₅ H ₁₂ (l)	- 173.2	263.3	- 9.6
C ₆ H ₆ (l)	49.0	172.2	124.7
C ₆ H ₁₂ (g) (κυκλοεξάνιο)	- 123.3	298	32
n-C ₆ H ₁₄ (l)	- 198.6	295.9	- 4.4
n-C ₇ H ₁₆ (l)	- 224.0	328.5	1.0
n-C ₈ H ₁₈ (l)	- 250.0	361.2	6.4
CH ₂ O(g)	- 108.7	218.7	- 113
CH ₃ OH(l)	- 239.1	126.8	- 166.4
C ₂ H ₅ OH(l)	- 277.1	160.7	- 174.9
CH ₃ CO ₂ H(l)	- 484.3	159.8	- 390
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273.3	182.4	- 919.2
C ₁₂ H ₁₂ O ₁₁ (s)	-2226.1	360	
CH ₂ Cl ₂ (l)	- 124.1	177.8	- 67.3
CHCl ₃ (l)	- 135.1	201.7	- 73.7
CCl ₄ (l)	-129.6	216.4	- 65.3

Μέγεθος	Σύμβολο μεγέθους	Ονομασία μονάδας	Σύμβολο μονάδας
Μήκος	l	μέτρο	m
Μάζα	m	χιλιόγραμμα	kg
Χρόνος	t	δευτερόλεπτο	s
Θερμοκρασία	T	κέλβιν	K
Ποσότητα ουσίας	n	μολ	mol
Ποσότητα ηλεκτρισμού	I	αμπέρ	A
Φωτεινή Ισχύς	Iu	καντέλα	cd

Πρόθεμα	Σύμβολο	Σχέση με τη βασική μονάδα	Παράδειγμα
Mega-	M	10^6	1Mm= 10^6 m
kilo-	k	10^3	1km= 10^3 m
deci-	d	10^{-1}	1dm= 10^{-1} m
centi-	c	10^{-2}	1cm= 10^{-2} m
milli-	m	10^{-3}	1mm= 10^{-3} m
micro-	μ	10^{-6}	1 μ m= 10^{-6} m
nano-	n	10^{-9}	1nm= 10^{-9} m
pico-	p	10^{-12}	1pm= 10^{-12} m

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

- ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΣΧΥΟΣ ΟΞΕΩΝ
- ΤΙΜΕΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

ΟΞΥ $\rightarrow$ H^+ + ΣΥΖΥΓΗΣ ΒΑΣΗ	K_a (25°C)
$HI \rightarrow H^+ + I^-$	Πολύ μεγάλη $K_a > 10^2$
$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$	Πολύ μεγάλη $K_a > 10^2$
$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$	Πολύ μεγάλη $K_a > 10^2$
$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	Πολύ μεγάλη $K_a > 10^2$
$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-2}$
$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,6 \times 10^{-4}$
$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$3,5 \times 10^{-4}$
$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9,5 \times 10^{-8}$
$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$5,7 \times 10^{-10}$
$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,3 \times 10^{-14}$

ΠΟΣΟΤΗΤΑ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΤΙΜΗ
Φορτίο ηλεκτρονίου	e ή e^-	$1,60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
Σταθερά Faraday	F	$96485 \text{ C/mol } e$
Αριθμός Avogadro	N ή N_A ή N_o	$6,02209 \times 10^{23}$ σωματίδια*/mole
Παγκόσμια σταθερά αερίων	R	$8,2057 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm/mole} \cdot \text{K}$
Γραμμομοριακός όγκος σε ΚΣ	V_m	$22,41 \text{ L}$

* Τα σωματίδια μπορεί να είναι άτομα (π.χ. Na) μόρια (π.χ. H_2) ιόντα (π.χ. Na^+), e , άλλα σωματίδια και πρέπει να ορίζονται κάθε φορά

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

• ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

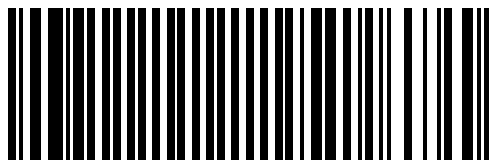
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	- 3.05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	- 2.93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	- 2.90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	- 2.89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	- 2.87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	- 2.71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	- 2.37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	- 1.85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	- 1.66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	- 0.83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	- 0.76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	- 0.74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	- 0.44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	- 0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	- 0.31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	- 0.28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	- 0.25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	- 0.14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	- 0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+ 0.13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+ 0.15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+ 0.22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+ 0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+ 0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+ 0.53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+ 0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+ 0.68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+ 0.77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+ 0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+ 0.85
$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+ 0.92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+ 1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+ 1.36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+ 1.50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+ 1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+ 1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+ 2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+ 2.87

Βάσει του ν. 3966/2011 τα διδακτικά βιβλία του Δημοτικού, του Γυμνασίου, του Λυκείου, των ΕΠΑ.Λ. και των ΕΠΑ.Σ. τυπώνονται από το ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ και διανέμονται δωρεάν στα Δημόσια Σχολεία. Τα βιβλία μπορεί να διατίθενται προς πώληση, όταν φέρουν στη δεξιά κάτω γωνία του εμπροσθόφυλλου ένδειξη «ΔΙΑΤΙΘΕΤΑΙ ΜΕ ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ». Κάθε αντίτυπο που διατίθεται προς πώληση και δεν φέρει την παραπάνω ένδειξη θεωρείται κλεψίτυπο και ο παραβάτης διώκεται σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 7 του νόμου 1129 της 15/21 Μαρτίου 1946 (ΦΕΚ 1946,108, Α').

Απαγορεύεται η αναπαραγωγή οποιουδήποτε τμήματος αυτού του βιβλίου, που καλύπτεται από δικαιώματα (copyright), ή η χρήση του σε οποιαδήποτε μορφή, χωρίς τη γραπτή άδεια του Υπουργείου Παιδείας, Θρησκευμάτων και Αθλητισμού / ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ.



Κωδικός Βιβλίου: 0-22-0297
ISBN 978-960-06-6481-2



(01) 000000 0 22 0297 6