

Περικλής Δ. Ακρίβος • Αντώνης Γ. Χατζηδημητρίου

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Θεωρία και Πειράματα

2η έκδοση



ISBN 978-960-456-493-4

© Copyright: Περικλής Ακρίβος, Αντώνης Χατζηδημητρίου, Εκδόσεις Ζήτη,
2^η έκδοση: Σεπτέμβριος 2017, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη και συγγραφέα κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευσή του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση
Βιβλιοδεσία

Πελαγία Ζήτη & Σια ΙΚΕ
18^ο χλμ Θεσσαλονίκης - Περαιάς
Τ.Θ. 4171 • Περαιά Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 2392.072.222 - Fax: 2392.072.229 • e-mail: info@ziti.gr



www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:
Αρμενοπούλου 27 - 546 35 Θεσσαλονίκη • Τηλ.: 2310-203.720 • Fax 2310-211.305
e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ:
Χαριλάου Τρικούπη 22 - Τ.Κ. 106 79, Αθήνα • Τηλ.-Fax: 210-3816.650
e-mail: athina@ziti.gr

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ: www.ziti.gr

Πρόλογος

Η Γενική Χημεία, όπως και κάθε τι με τον όρο “Γενικός” έχει την θέση της εισαγωγής στο αντικείμενο το οποίο πραγματεύεται, και στη συγκεκριμένη περίπτωση στο αντικείμενο της Χημείας. Η εισαγωγή αυτή δεν μπορεί βεβαίως να είναι ενδελεχής και λεπτομερής, ενώ ταυτόχρονα δεν πρέπει να είναι ελλιπής. Πρέπει ακόμη να επιχειρεί την οργάνωση των βασικών και θεμελιωδών γνώσεων του αντικειμένου της Χημείας με τρόπο ώστε ο αναγνώστης να έχει την δυνατότητα να προχωρήσει, εφόσον το επιθυμεί ή εφόσον αυτό επιβάλλεται, στην ανετότερη ανάγνωση εγχειριδίων, διατριβών και συγγραμμάτων, τα οποία έχουν ως αντικείμενο κάτι πιο εξειδικευμένο από τον χώρο της επιστήμης της Χημείας.

Η εισαγωγή αυτή επίσης, δεν μπορεί να “παραβλέπει” από τη μια τις σύγχρονες προόδους στις τεχνικές, τις θεωρίες και τις αντιλήψεις, από την άλλη όμως δεν μπορεί να “εξαφανίζει” την εργασία υποβάθρου την οποία επιτέλεσαν οι προηγούμενες γενιές των χημικών και η οποία στοιχειοθέτησε πλήρως και αποτελεί ακόμη βασικό δομικό στοιχείο των σύγχρονων αντιλήψεων για τα χημικά φαινόμενα και τις χημικές ενώσεις. Με την έννοια αυτή, αντικείμενα της Ανόργανης, Οργανικής και Φυσικής Χημείας πρέπει να περιγραφούν και να αναλυθούν με βάση απλά μοντέλα ενώ πρέπει να δίνονται τα απαραίτητα εκείνα στοιχεία τα οποία θα αποτελέσουν τον συνδετικό κρίκο με τα πιο ενδελεχή και εξειδικευμένα συγγράμματα τα οποία πραγματεύονται συγκεκριμένες περιοχές της Ανόργανης, Οργανικής και Φυσικής Χημείας.

Ο αναγνώστης του συγγράμματος αυτού μπορεί να είναι βεβαίως

- κάποιος πρωτοετής φοιτητής πολλών προπτυχιακών κύκλων σπουδών όπου απαιτούνται κάποιες βασικές και στέρεες γνώσεις Χημείας,
- κάποιος παλαιότερος απόφοιτος τμημάτων όπου η Χημεία αποτελούσε μέρος του προγράμματος σπουδών και ο οποίος μετά από χρόνια επιθυμεί να έλθει και πάλι σε επαφή με το αντικείμενο της Χημείας στην ευρεία του έννοια
- κάποιος επιστήμονας μιας πολύ διαφορετικής περιοχής εξειδίκευσης, ο οποίος έχει ακούσει κάποια γενικά στοιχεία περί της Χημείας (η οποία παρεμπιπτόντως αναφέρεται και όχι πάντοτε εύστοχα, σε πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες από τον έρωτα έως την οργάνωση μιας ομάδας αθλητών ομαδικού αθλήματος) και θέλει να αποκτήσει μια πρώτη ή να επανακτήσει μια παλαιότερη επαφή με το αντικείμενο, ή τέλος
- κάποιος ο οποίος έχει μόνον ακαδημαϊκό ενδιαφέρον για το αντικείμενο της Χημείας επειδή έτυχε να ακούσει ή να σχηματίσει την εντύπωση (η οποία,

και πάλι παρεμπιπτόντως, είναι αληθής) ότι οι νόμοι της Φυσικής και της Χημείας είναι αυτοί οι οποίοι κυβερνούν, το γνωστό τουλάχιστον Σύμπαν, κατά τρόπο τελεσίδικο και απαράβατο.

Σε κάθε περίπτωση, δεν απαιτείται ιδιαίτερη γνώση μαθηματικών (τα οποία αποτελούν ωστόσο το βασικό εργαλείο των επιστημών) ενώ στις περιπτώσεις κατά τις οποίες υπάρχουν αναφορές σε μαθηματικές διαδικασίες πέραν της κλασικής Άλγεβρας και κάποιων τριγωνομετρικών μεγεθών, ο αναγνώστης ο οποίος δεν απαιτείται να έχει γνώση ή να επιδείξει στο τέλος της ανάγνωσης κατανόηση (εξεταζόμενος π.χ. στο περιεχόμενο του συγγράμματος), μπορεί να παραβλέψει το συγκεκριμένο σημείο δεχόμενος την ακρίβεια των περιγραφομένων.

Σε κάθε περίπτωση, το εισαγωγικό κεφάλαιο και το παράρτημα, παρόλο που δεν έχουν “οργανική” σύνδεση με τον κορμό του κειμένου, είναι σημεία τα οποία πρέπει να αναγνωσθούν με σοβαρότητα και να επιχειρηθεί η κατανόησή τους, τουλάχιστον σε γενικές γραμμές, παράλληλα προς την προσπάθεια για κατανόηση του κυρίως κειμένου.

Σε κάθε περίπτωση επίσης, προσδοκία των συγγραφέων είναι η ανάγνωση του κειμένου να επιτελέσει τον στόχο για τον οποίο ο αναγνώστης επέλεξε να αφιερώσει χρόνο στην ανάγνωσή του.

Στη *δεύτερη αυτή έκδοση*, έχουν γίνει μερικές μικρές σε έκταση προσθήκες, αναδιατάξεις και αναδιαρθρώσεις κειμένων, κυρίως όμως έχει γίνει σημείωση, σε κάθε περίπτωση, της διασύνδεσης μεταξύ κεφαλαίων. Όταν δηλαδή, σε κάποιο σημείο αναφέρεται κάτι που περιγράφεται αναλυτικότερα σε άλλο κεφάλαιο, υπάρχει η σχετική ένδειξη σε αγκύλες. Ακόμη, έγιναν μερικές διορθώσεις σε σχήματα, έτσι ώστε να είναι πιο σαφή και πιο κατανοητά. Τέλος, επειδή τα μεν βασικά στοιχεία της ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων είναι (και θεωρούνται) γνωστά από το Λύκειο, ενώ υπάρχει αντίστοιχα υστέρηση στην ονοματολογία των ανόργανων ενώσεων, περιλαμβάνεται στο παράρτημα ένας σχετικός μικρός συνοπτικός οδηγός.

Το σύγγραμμα περιλαμβάνει, από την πρώτη του ακόμη έκδοση, ένα συνοπτικό αλλά αρκετά ενημερωτικό οδηγό εργαστηριακής συμπεριφοράς (κεφάλαιο 21), που μπορεί να έχει ευρύτερη χρησιμότητα για τους φοιτητές. Οι πειραματικές διαδικασίες που περιγράφονται στο κεφάλαιο 22, δεν είναι απλή παράθεση διαδικασιών αλλά περιλαμβάνουν και το σχετικό θεωρητικό υπόβαθρο, σε μερικές περιπτώσεις αρκετά εκτενές και περιγραφικό, ειδικά στην περίπτωση των πειραμάτων σχετικά με τους ηλεκτρολύτες. Οι κατά περίπτωση διδάσκοντες μπορούν να επιλέξουν ορισμένα πειράματα ή να τροποποιήσουν κατάλληλα κάποια άλλα ώστε να τα προσαρμόσουν στο δικό τους εκπαιδευτικό πρόγραμμα.

Περιεχόμενα

<i>Εισαγωγή</i>	11
-----------------------	----

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τμήμα Α **Τα δομικά στοιχεία του σύμπαντος**

Κεφάλαιο 1: Η εξέλιξη των αντιλήψεων για τη δομή της ύλης

1.1	Χημεία και χημική τεχνολογία.....	20
1.2	Η εξέλιξη των χημικών θεωριών	21
1.3	Ηλεκτρόλυση – Αγωγιμότητα.....	24
1.4	Ατομική φασματοσκοπία εκπομπής.....	26
1.5	Καθοδικές ακτινοβολίες – Ιονισμός αερίων – Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	29
1.6	Ακτινοβολίες X – Ραδιενέργεια	31
1.7	Η ακτινοβολία του μέλανος σώματος.....	33

Κεφάλαιο 2: Το ατομικό πρότυπο

2.1	Τα αρχικά μοντέλα για το άτομο	35
2.2	Η γένεση του κβαντικού ατόμου.....	37
2.3	Η ολοκλήρωση της δομής του ατόμου.....	43
2.4	Η σημερινή αντίληψη για το άτομο	50
2.5	Ατομικές κυματικές συναρτήσεις για το άτομο του υδρογόνου.....	53
2.6	Απλές εφαρμογές της ατομικής θεωρίας	59

Κεφάλαιο 3: Περιοδικές ιδιότητες των ατόμων

3.1	Η περιοδικότητα στις ιδιότητες των στοιχείων.....	62
3.2	Ο Σύγχρονος Περιοδικός Πίνακας.....	65
3.3	Διακύμανση των ατομικών ακτίνων	69
3.4	Διακύμανση των πρώτων ενεργειών ιονισμού.....	71
3.5	Διακύμανση της ηλεκτρονιοσυγγένειας.....	74
3.6	Διακύμανση της ηλεκτραρνητικότητας	76

3.7	Η κατανόηση των περιοδικών ιδιοτήτων με βάση την ατομική θεωρία	78
3.8	Προσδιορισμός της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης ενός ατόμου	80
3.9	Η ευστάθεια των ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων	85

Τμήμα Β

Περιγραφή και μελέτη των χημικών ενώσεων

Κεφάλαιο 4: Θεωρίες περιγραφής του χημικού δεσμού

4.1	Ιστορικά στοιχεία	88
4.2	Η θεώρηση του δεσμού σθένους.....	89
4.3	Περιγραφή του δεσμού με μοριακά τροχιακά	95
4.4	Πειραματική επιβεβαίωση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	102
4.5	Συνέπειες και προτάσεις της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	105

Κεφάλαιο 5: Δομή και σχήματα μικρών μορίων

5.1	Περιγραφή πολυατομικών μορίων.....	111
5.2	Ο υβριδισμός	112
5.3	Η θεωρία των απώσεων των ηλεκτρονίων σθένους (VSEPR)	116
5.4	Μόρια με π- δεσμούς	120
5.5	Μεσομέρεια ή συντονισμός	123
5.6	Αρωματικά συστήματα	127
5.7	Η ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού	131
5.8	Η πολικότητα των μορίων.....	133

Κεφάλαιο 6: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων

6.1	Διαμοριακές δυνάμεις και δομή	136
6.2	Ιοντικός δεσμός.....	137
6.3	Ενδιάμεσες μορφές δεσμών	138
6.4	Ο δεσμός υδρογόνου	142
6.5	Άλλες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις	146

Κεφάλαιο 7: Οι ενώσεις των μετάλλων

7.1	Γενικές έννοιες	150
7.2	Κατάταξη των ενώσεων συναρμογής	151
7.3	Θεωρίες δεσμού στα σύμπλοκα	156
7.4	Οπτικές ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων	161

7.5	Μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων	166
7.6	Η ισομέρεια στις ενώσεις συναρμογής	168

Κεφάλαιο 8: Στοιχεία μοριακής φασματοσκοπίας

8.1	Η μελέτη των χημικών ενώσεων	172
8.2	Ηλεκτρονιακή Φασματοσκοπία	175
8.3	Δονητική Φασματοσκοπία	178
8.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	182
8.5	Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ.....	186
8.6	Φασματομετρία Μαζών	189

Τμήμα Γ Οι καταστάσεις της ύλης και οι χημικές αντιδράσεις

Κεφάλαιο 9: Περιγραφή της αέριας κατάστασης

9.1	Οι νόμοι των αερίων	194
9.2	Κινητική θεωρία των αερίων	198
9.3	Οι αντιδράσεις στην αέρια φάση	202

Κεφάλαιο 10: Στοιχεία θερμοδυναμικής

10.1	Γενικά	207
10.2	Εσωτερική ενέργεια και ενθαλπία	208
10.3	Εντροπία.....	214
10.4	Ελεύθερη Ενέργεια.....	217

Κεφάλαιο 11: Στοιχεία χημικής ισορροπίας

11.1	Γενικά	222
11.2	Ταχύτητα αντίδρασης.....	223
11.3	Αμφίδρομες αντιδράσεις	226
11.4	Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά ισορροπίας	228
11.5	Η ετερογενής ισορροπία.....	230

Κεφάλαιο 12: Η υγρή φάση

12.1	Τα διαλύματα	236
12.2	Αλληλεπίδραση της διαλυμένης ουσίας με τον διαλύτη	237
12.3	Η διαλυτότητα των ουσιών	241

12.4	Διαλύματα οξέων και βάσεων.....	244
12.5	Αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων	250
12.6	Ασθενείς οργανικές βάσεις	256
12.7	Κολλοειδή συστήματα διασποράς	260

Κεφάλαιο 13: Η στερεά κατάσταση

13.1	Το κρυσταλλικό πλέγμα	265
13.2	Ο τύπος του κρυσταλλικού πλέγματος και ο καθορισμός του.....	270
13.3	Ο μεταλλικός δεσμός	274
13.4	Συμπεράσματα	276

Κεφάλαιο 14: Στοιχεία οξείδωσης και αναγωγής

14.1	Γενικά	278
14.2	Το φαινόμενο της οξείδωσης και της αναγωγής.....	280
14.3	Διαγραμματική περιγραφή οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	289
14.4	Ηλεκτρόλυση.....	293

Τμήμα Δ Κατανόηση του σύμπαντος μέσα από τη χημεία

Κεφάλαιο 15: Η γένεση των πλανητών και των οργανισμών

15.1	Οι πρωταρχικές πυρηνικές αντιδράσεις.....	298
15.2	Η σύγχρονη πυρηνική χημεία	301
15.3	Εφαρμογές της ραδιοχημείας.....	306

Κεφάλαιο 16: Η Χημεία και το Περιβάλλον

16.1	Η ατμόσφαιρα	309
16.2	Η υδρόσφαιρα	315
16.3	Η λιθόσφαιρα	320

Κεφάλαιο 17: Η Χημεία και η Βιομηχανία

17.1	Η χημική βιομηχανία	324
17.2	Λιπάσματα.....	325
17.3	Τσιμέντο.....	327
17.4	Μέταλλα και κράματα.....	329
17.5	Θευκό οξύ	332
17.6	Πολυμερή	334

Κεφάλαιο 18: Η Χημεία του οργανισμού

18.1 Γενικά.....	337
18.2 Αμινοξέα και πρωτεΐνες.....	338
18.3 Τα ένζυμα και οι δράσεις τους.....	342
18.4 Γενετικό υλικό.....	348
18.5 Οι βιταμίνες.....	351

Κεφάλαιο 19: Η Χημεία και η ποιότητα ζωής

19.1 Απορρυπαντικά.....	354
19.2 Φάρμακα.....	357
19.3 Αγροχημικά.....	364
19.4 Νέα υλικά.....	366
19.5 Διάβρωση.....	377

Κεφάλαιο 20: Χημικές ιδιότητες των στοιχείων

20.1 Γενικά.....	379
20.2 Τα στοιχεία του τομέα s.....	380
20.3 Τα στοιχεία του τομέα p.....	384
20.4 Τα στοιχεία των τομέων D και F.....	390

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Κεφάλαιο 21: Η Χημεία στο Εργαστήριο**

21.1 Εισαγωγή.....	395
21.2 Η ασφάλεια στο χημικό εργαστήριο.....	396
21.3 Περιγραφή και χρήση εργαστηριακών οργάνων.....	402
21.4 Βασικές πειραματικές διαδικασίες.....	409
21.5 Ανάλυση και παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	418
21.6 Ο Νόμος του Murphy.....	424

Κεφάλαιο 22: Εργαστηριακές ασκήσεις

22.1 Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων.....	425
22.2 Ισορροπία χημικών αντιδράσεων.....	430
22.3 Διάσταση ασθενών ηλεκτρολυτών και pH.....	434
22.4 Παρασκευή και υδρόλυση αλάτων.....	440

22.5	Ρυθμιστικά διαλύματα	447
22.6	Εξουδετέρωση. Οξυμετρία – αλκαλιμετρία	451
22.7	Σχηματισμός και σταθερότητα συμπλόκων. Συμπλοκομετρία	457
22.8	Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	462
22.9	Αρχές φασματομετρίας υπεριώδους – ορατού	464
22.10	Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας αντίδρασης.....	470
22.11	Προσδιορισμός ταχύτητας αντίδρασης	473
22.12	Ηλεκτρόλυση	478

Βιβλιογραφία	486
---------------------------	------------

Παραρτήματα

Π-1	Συστήματα μονάδων	487
Π-2	Η εξίσωση του Schrödinger	493
Π-3	Απεικόνιση ατομικών τροχιακών.....	494
Π-4	Απεικόνιση μοριακών τροχιακών	495
Π-5	Ονοματολογία τυπικών ανόργανων ενώσεων.....	498

Ενρετήριο Όρων	503
-----------------------------	------------

Εισαγωγή

Προφανώς, σε ένα βιβλίο Χημείας, το κύριο θέμα που πρέπει να εξεταστεί εισαγωγικά είναι το τι μπορεί να οριστεί ως Χημεία. Στην ερώτηση αυτή οι απαντήσεις είναι πολλές, ανάλογα με το βαθμό στον οποίο ο καθένας που ερωτάται ασχολείται με τη Χημεία και ειδικότερα με κάποιο από τα αντικείμενα που μελετά η Χημεία. Ως Χημεία λοιπόν μπορεί να οριστεί, χωρίς φυσικά μεγάλη σαφήνεια αλλά με μεγάλη ακρίβεια όσον αφορά το περιεχόμενο του ορισμού, το σύνολο των ενεργειών και διαδικασιών τις οποίες πραγματοποιούν κατά την ερευνητική τους εργασία οι χημικοί.

Οι χημικοί διαφέρουν από τους λοιπούς επιστήμονες ως προς το αντικείμενο που ερευνούν και όχι ως προς την μέθοδο που χρησιμοποιούν για την έρευνά τους. Η μέθοδος είναι περίπου τυποποιημένη και περιλαμβάνει όλα τα στοιχεία της επιστημονικής προσέγγισης ενός αντικειμένου, δηλαδή την **παρατήρηση**, την **οργάνωση** και **εκτέλεση** ενός **πειράματος** ή μιας σειράς πειραμάτων, την οργάνωση, **ανάλυση** και **διερεύνηση** των αποτελεσμάτων του πειράματος, την **εκτίμηση** με τη βοήθεια εμπειρικών γενικών φυσικών **αρχών** ή με τη χρήση μαθηματικώς και φυσικώς θεμελιωμένων εξισώσεων των **νόμων** που διέπουν τα **μεγέθη** που σχετίζονται με την αρχική παρατήρηση και με το επακόλουθο πείραμα που αποτελεί μια υποδειγματική και σχολαστική μελέτη του φαινομένου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

Το αντικείμενο των χημικών μπορεί να διακριθεί ανάλογα με την ιδιότητα ή το μέγεθος που παρατηρούν, καταγράφουν ή διερευνούν καθώς και με τη διαδικασία που ακολουθούν προκειμένου να προβούν στην παρατήρηση, την καταγραφή ή τη διερεύνηση αυτή. Έτσι, στη σύγχρονη τουλάχιστον εποχή, γίνεται αναφορά στην **Αναλυτική** ή τη **Συνθετική** Χημεία, την **Οργανική** ή την **Ανόργανη** Χημεία, τη **Βιοχημεία** ή τη **Γεωχημεία**, τη **Θερμοδυναμική** ή την **Κινητική**. Οι χημικοί που εντοπίζουν την έρευνά τους στα αντικείμενα αυτά, δίνουν μεγαλύτερη βαρύτητα στις μεθόδους **ταυτοποίησης** μιας χημικής ένωσης σε μείγματα καθώς και του υπολογισμού της ποσότητάς της που βρίσκεται σε ορισμένη ποσότητα του μείγματος αυτού ή στις μεθόδους και τις διαδικασίες σύνθεσης, **απομόνωσης** και **καθαρισμού** μιας χημικής ουσίας, στη σύνθεση και την

ανάλυση ενώσεων που έχουν ως βάση τους το άτομο του άνθρακα ή περιλαμβάνουν άτομα μετάλλων αντίστοιχα, στις ουσίες και τις αντιδράσεις μεταξύ ενώσεων που βρίσκονται στους ζωντανούς οργανισμούς ή στα ορυκτά και τα πετρώματα, ή τέλος ασχολούνται με τη μέτρηση του **ενεργειακού περιεχομένου** των χημικών αντιδράσεων και της **σταθερότητας** των αντιδρώντων σωμάτων ή των προϊόντων ή το **χρόνο** που απαιτείται είτε για την ολοκλήρωση είτε για την αποκατάσταση της **χημικής ισορροπίας** μιας αντίδρασης.

Ταυτοποίηση είναι μια διαδικασία ή μια σειρά από διαδικασίες, φυσικές ή χημικές, μέσω των οποίων ο χημικός προσπαθεί να δώσει μια ταυτότητα στην ουσία που συνθέτει ή απομονώνει από κάποιο μείγμα. Η ταυτότητα μιας ουσίας είναι πλήρης όταν είναι δυνατόν να παρασταθεί όχι μόνο ο μοριακός της τύπος, δηλαδή το σύνολο των ατόμων που την αποτελούν, αλλά ο πλήρης στερεοχημικός της τύπος, δηλαδή η σχετική θέση όλων των ατόμων του μορίου με τον τυπικό τρόπο παράστασης των χημικών δεσμών που υπάρχουν μεταξύ τους.

Ο ορισμός για το **άτομο** είναι περίπου τόσο παλιός όσο και η θεμελίωση της επιστήμης της Χημείας. Ακόμη και σήμερα, σύμφωνα με τις σύγχρονες αντιλήψεις για τη Φυσική και τη Χημεία, ως άτομο μπορεί να θεωρείται το στοιχειώδες συστατικό της ύλης που υπάρχει ως αυτόνομο και είναι το ελάχιστο ποσό ύλης που μπορεί να εμφανίζει τις ιδιότητες του στοιχείου στο οποίο ανήκει. Ένα **μόριο** αντίστοιχα, αποτελείται από συγκεκριμένο πάντοτε αριθμό ατόμων, του ίδιου ή άλλων στοιχείων και μάλιστα διατεταγμένων πάντοτε με τον ίδιο τρόπο σε σχέση μεταξύ τους. Η διάταξη αυτή καθορίζει και τις ιδιότητες, φυσικές και χημικές του μορίου. Ο λόγος για τον οποίο τα άτομα ενός μορίου αποκτούν και στη συνέχεια διατηρούν τις σχετικές θέσεις τους στο χώρο, οφείλεται στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι καθορισμένες και σταθερές για κάθε συγκεκριμένο μόριο και αναφέρονται με το συγκεντρωτικό όρο “**χημικός δεσμός**” άσχετα με το αν είναι ηλεκτροστατικής, διπολικής ή άλλης φύσης. Πάντως, ο τυπικός χημικός δεσμός αναφέρεται στην ύπαρξη ενός ζεύγους ηλεκτρονίων που μπορούν να θεωρηθούν ότι κινούνται υπό την επίδραση του πυρηνικού φορτίου δύο γειτονικών ατόμων, άσχετα αν θεωρητικά μπορεί να προέρχονται από ένα εκ των δύο αυτών ατόμων ή να αποτελούν κοινή συνεισφορά αυτών στο σχηματισμό του δεσμού. Αντίστοιχα, όταν η θεωρία ή η παρατήρηση προβλέπουν ή αποδεικνύουν την ύπαρξη περισσότερων ζευγών ηλεκτρονίων μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων, γίνεται αναφορά σε πολλαπλό δεσμό.

Η διάκριση μεταξύ **χημικής ένωσης** και **μείγματος** είναι κάτι που απασχολεί τους χημικούς από πολύ παλιά. Η απλούστερη στη διατύπωσή της διάκριση αναφέρεται στην προϋπόθεση ότι μια χημική ένωση, που αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία, μπορεί να μεταβάλλει τη σύστασή της μόνο κατά την πορεία μιας χημικής αντίδρασης και όχι με την επίδραση φυσικών διαδικασιών. Η αντίληψη

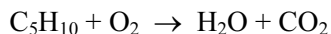
αυτή βέβαια πρέπει να γίνει καταρχήν κατανοητή, αφού συνήθως είναι δύσκολο να αποφανθεί κάποιος βασιζόμενος μόνο σε μακροσκοπικές παρατηρήσεις για το αν μια διαδικασία έχει μεταβάλλει μόνο τη μακροσκοπική μορφή ή έχει επιδράσει και στη στοιχειομετρία μιας ουσίας. Για παράδειγμα, τα πολύ γνωστά και σχετικώς απλά φαινόμενα της “διάλυσης” στο νερό κόκκων αλατιού ή ζάχαρης, δεν μπορεί να ταξινομηθούν στα φυσικά φαινόμενα όπου ανήκουν, παρά μόνον μετά την απομάκρυνση του νερού και την ανάκτηση του αρχικού κρυσταλλικού σώματος το οποίο διατηρεί τις ιδιότητες που είχε και πριν τη διάλυσή του. Κατά την πορεία της διάλυσης ωστόσο, εύκολα μπορεί να υποτεθεί ότι έχει μεταβληθεί η σύσταση του στερεού αφού αυτό πλέον δεν φαίνεται να βρίσκεται στην κρυσταλλική του μορφή.

Συνεπώς, ως **χημική αντίδραση** μπορεί να οριστεί κάθε διαδικασία κατά την πορεία της οποίας καταστρέφονται κάποιες χημικές ουσίες και σχηματίζονται κάποιες νέες. Τυπικώς, σε μια χημική αντίδραση το σύνολο των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι ταυτόσημο, ή σε μικροσκοπικό επίπεδο, το σύνολο των ατόμων παραμένει αναλλοίωτο. Εκείνο που μεταβάλλεται είναι η διάταξη των ατόμων στα μόρια που δημιουργούνται ή ακόμη και μέσα στα υπάρχοντα μόρια αρκεί να έχει προηγηθεί αναδιάταξη των δεσμών. Η διατύπωση αυτή βασίζεται στην εμπειρική γνώση ότι τίποτε δεν εξαφανίζεται και τίποτε δεν εμφανίζεται χωρίς να προϋπάρχει, διατυπώθηκε κατά κυριολεξίαν καταρχήν από τον Λαβουαζιέ, ονομάζεται **αρχή της διατήρησης της μάζας** και συνοδεύει μια σειρά από αντίστοιχες προτάσεις που αναφέρονται στον κορμό των φυσικών επιστημών και ορίζουν την αναγκαιότητα της διατήρησης κάποιου μεγέθους (ενέργειας, κίνησης, δομής κλπ) σε ένα σύστημα που εξετάζεται και που θεωρείται κλειστό, δεν έχει δηλαδή αλληλεπιδράσεις με τον υπόλοιπο κόσμο, ούτε με τον παρατηρητή που εκτελεί το πείραμα και τις συνακόλουθες μετρήσεις.

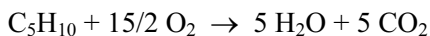
Προφανώς λοιπόν, κάτι σημαντικό στην έρευνα των χημικών είναι η παρακολούθηση και η μελέτη των χημικών αντιδράσεων. Στα πλαίσια της επιστημονικής μελέτης επιβάλλεται η σχολαστική ανάλυση των συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση, ώστε να γίνει κατανοητός ο **μηχανισμός** που ακολουθείται καθώς και να είναι δυνατός ο έλεγχος της πορείας της και πιθανώς και η φύση και η ποσότητα των προϊόντων που παράγονται. Η συστηματική έρευνα των χημικών αντιδράσεων έχει δείξει ότι σημαντικοί παράγοντες για την πορεία των χημικών αντιδράσεων είναι η **θερμοκρασία**, η εξωτερική **πίεση** στην περίπτωση που στην αντίδραση μετέχουν αέρια σώματα καθώς και η **συγκέντρωση** των αντιδρώντων σωμάτων, δηλαδή η μάζα τους ανά μονάδα όγκου του δοχείου της αντίδρασης. Τέλος, σημαντική θέση στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων κατέχουν τα ποσά της **ενέργειας**, συνήθως παρατηρούμενα με τη μορφή της απορροφόμενης ή εκλυόμενης από το σύστημα **θερμότητας**, που συ-

νήθως εκφράζεται ανά μονάδα βάρους των αντιδρώντων σωμάτων ή των παραγόμενων προϊόντων.

Για τη μελέτη μιας χημικής αντίδρασης προϋποτίθεται ότι τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται σε καθαρή μορφή. Για να είναι δυνατή η πλήρης αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της αντίδρασης θα πρέπει να απομονωθούν και να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα της αντίδρασης. Με τον όρο αυτό εννοείται η απομάκρυνση καθενός από τα προϊόντα στο σύνολό του από το χώρο της αντίδρασης, ο καθαρισμός του από πιθανές προσμίξεις και η ποσοτική συλλογή του στη φυσική του κατάσταση. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι δυνατόν να γραφεί η **χημική εξίσωση**, δηλαδή μια εξίσωση όπου παριστάνονται όλα τα μόρια των αντιδρώντων και των προϊόντων σωμάτων με βάση τους νόμους της Χημείας και κυρίως το νόμο της διατήρησης των μαζών. Για να γίνει αυτό δυνατόν, επιβάλλεται η χρήση συντελεστών με τους οποίους πολλαπλασιάζεται η συμμετοχή στην αντίδραση κάθε συγκεκριμένης ουσίας, αντιδρώντος ή προϊόντος. Το τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής απεικονίζει τη **στοιχειομετρία** της αντίδρασης καθώς φανερώνει τον αριθμό από μόρια κάθε ουσίας που συμμετέχει στην αντίδραση όπως, φυσικά, και τον συνολικό αριθμό από κάθε είδους ατόμων που υπάρχουν στις ουσίες. Ένα λεπτό σημείο που πρέπει να διερευνηθεί λεπτομερώς πριν την τελική εξαγωγή συμπερασμάτων είναι η εξασφάλιση ότι κανένα προϊόν δεν διαρρέει στο περιβάλλον αλλά παραμένει στο χώρο της αντίδρασης και είναι εφικτή η μέτρηση της ποσότητάς του. Τυπικό παράδειγμα σφάλματος, στην περίπτωση αυτή είναι η καύση μιας οργανικής ένωσης σε ανοικτό δοχείο. Έστω λοιπόν η καύση μιας ένωσης με τύπο C_5H_{10} . Εύκολα μπορεί να αποδειχθεί ο σχηματισμός σταγόνων H_2O στα τοιχώματα του δοχείου, ενώ υπάρχει τρόπος ταυτοποίησης ενός αερίου προϊόντος ως CO_2 . Με γνωστό το γεγονός ότι στην καύση, από τα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα μετέχει μόνο το οξυγόνο, η αντίδραση μπορεί να γραφεί ως:



Η μορφή με την οποία γράφεται η αντίδραση αυτή είναι **ποιοτική** επειδή αποδίδει μόνο την ταυτότητα των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης. Με την εφαρμογή του νόμου της διατήρησης της μάζας, και τη χρήση των απαιτούμενων συντελεστών, μετατρέπεται στην ισοσταθμισμένη όσον αφορά τη μάζα εξίσωση, η οποία είναι **ποσοτική** αφού αποδίδει τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Η αντίδραση αυτή είναι:



Η σύμβαση που χρησιμοποιείται στις χημικές εξισώσεις είναι ότι αριστερά, ή στο πρώτο μέλος όπως λέγεται, σημειώνονται τα αντιδρώντα σώματα ενώ στο δεξιό ή στο δεύτερο μέλος σημειώνονται τα προϊόντα της αντίδρασης.

Με τη χρήση των μοντέρνων αντιλήψεων για τη Χημεία και με την ακρίβεια με την οποία έχουν υπολογιστεί τα **ατομικά βάρη** των στοιχείων, είναι πολύ εύκολη και απλή η μετατροπή της χημικής αντίδρασης από την βάση των ατόμων και μορίων στην βάση των γραμμοατόμων και **γραμμομορίων**. Συγκεκριμένα, επειδή έχει αποδειχθεί η αλήθεια της υπόθεσης του Avogadro και κατά συνέπεια ότι ίσοι όγκοι αερίων περιέχουν ίσο αριθμό ατόμων των συγκρινόμενων αερίων, είναι σχετικώς απλό να οριστεί ως γραμμοάτομο ενός στοιχείου ένα σύνολο ατόμων του ίσων σε αριθμό με τον αριθμό του Avogadro και ως γραμμομόριο μιας ένωσης ένα σύνολο μορίων της ίσο με τον αριθμό αυτό. Επιπλέον, επειδή η μέτρηση του βάρους ενός ατόμου ή ενός μορίου είναι κάτι εντελώς θεωρητικό εξαιτίας της εξαιρετικά μικρής τιμής τους (της τάξης του 10^{-20} έως 10^{-27} kg), είναι πολύ πιο απλή η μέτρηση της μάζας ενός γραμμοατόμου ή γραμμομορίου αντίστοιχα. Μετά από τα ανωτέρω, φαίνεται ότι δεν απαιτείται καμία μετατροπή της χημικής εξίσωσης για να ανταποκρίνεται στα moles (όρος γενικός που ανταποκρίνεται σε σύνολο ατόμων, μορίων ή ιόντων ίσων σε πλήθος με τον αριθμό του Avogadro) των ουσιών που συμμετέχουν. Οι συντελεστές των ουσιών στην εξίσωση μπορεί να θεωρηθούν ότι αντιπροσωπεύουν τα αντίστοιχα σε αριθμό moles του κάθε χημικού είδους που περιγράφεται στην εξίσωση. Έτσι, η προηγούμενη αντίδραση μπορεί να σημαίνει ότι:

1 μόριο της οργανικής ένωσης αντιδρά με 15/2 μόρια οξυγόνου
και παράγει 5 μόρια νερού
και 5 μόρια διοξειδίου του άνθρακα

ή, ισοδύναμα

1 mole της οργανικής ένωσης αντιδρά με 15/2 moles οξυγόνου
και παράγει 5 moles νερού
και 5 moles διοξειδίου του άνθρακα

Εκείνο που απομένει να προστεθεί στην χημική εξίσωση είναι μια επισήμανση για το ποσόν της θερμότητας που συνοδεύει την αντίδραση. Το ποσόν αυτό εξαρτάται φυσικά από τις ποσότητες των αντιδρώντων ή αντίστοιχα των παραγομένων προϊόντων και είναι ανάλογο προς αυτά. Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ως ποσόν θερμότητας που **εκλύεται** ή **απορροφάται** κατά την πορεία της αντίδρασης και μάλιστα να καθορίζεται σε ποιο ποσό αντιδρώντος ή προϊόντος ανταποκρίνεται. Συνηθίζεται η ενέργεια αυτή να καταγράφεται στο δεύτερο μέλος της αντίδρασης, το γεγονός της έκλυσης ή της απορρόφησής της φανερώνεται με το αρνητικό ή θετικό σύμβολο που προηγείται του ποσού της και αναφέρεται στο σχηματισμό ενός γραμμομορίου προϊόντος. Οι αντιδράσεις διακρίνονται, όσον αφορά το ενεργειακό τους περιεχόμενο, σε **εξώθερμες** και **ενδόθερμες**. Οι όροι αυτοί είναι επικεντρωμένοι στον παρατηρητή, εφόσον αυτός παρατηρεί ότι το

σύστημα που αντιδρά εκλύει προς τον εξωτερικό χώρο ενέργεια απορροφά ενέργεια από αυτόν, με τη μορφή της θερμότητας. Ωστόσο, ο συμβολισμός επικεντρώνεται στο σύστημα, εφόσον η χημική αντίδραση χρησιμοποιείται για να περιγράψει αυτό και την συμπεριφορά του. Έτσι, μια εξώθερμη αντίδραση, αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον, περιγράφεται όμως από μια μείωση του θερμικού περιεχομένου του συστήματος και για το λόγο αυτό η ενεργειακή της μεταβολή συμβολίζεται με αρνητικό πρόσημο.

Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην προσπάθεια απομόνωσης των στοιχείων σε καθαρή κατάσταση αποτελούν προφανώς κύριο στοιχείο της Χημείας και συγκεκριμένα, εφόσον πρόκειται για τα μέταλλα, τα οποία αποτελούν την συντριπτική πλειοψηφία των στοιχείων, χαρακτηρίζονται συνολικώς με τον όρο **μεταλλουργία**. Μεγάλο τμήμα του πειραματικού ενδιαφέροντος ενός χημικού αποτελεί η μελέτη των συνθηκών κάτω από τις οποίες τα διάφορα στοιχεία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας τις ενώσεις, καθώς και η στοιχειομετρία, η δομή και η επιπλέον δραστηριότητα των ενώσεων αυτών. Στην πορεία των διαδικασιών αυτών ο χημικός χρησιμοποιεί κάθε δυνατή διαδικασία ταυτοποίησης, όπου περιλαμβάνονται, εκτός των “χημικών” και “φυσικές” με κύρια την **φασματοσκοπική** μελέτη, δηλαδή την αλληλεπίδραση τμήματος των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών με το εξεταζόμενο χημικό είδος. Από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα, το γενικότερο ερευνητικό αντικείμενο της Χημείας διακρίνεται στην Ανόργανη και την Οργανική Χημεία μεταξύ των οποίων η κύρια διάκριση αφορά στο μέγεθος των ενεργειών οι οποίες απαιτούνται για τον σχηματισμό ή την κατάργηση των χημικών δεσμών στα μόρια τα οποία εξετάζονται. Αρχικώς ως Οργανική Χημεία θεωρείτο κάθε τι το οποίο σχετιζόταν με τις ουσίες και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνταν στους ζωντανούς οργανισμούς ενώ η Ανόργανη εκτεινόταν στα μέταλλα, τα οξείδια και τα απλά τους άλατα. Σήμερα η συνθετική Οργανική Χημεία και η Χημεία των ενώσεων συναρμογής πραγματοποιούν αντιδράσεις κάτω από μεγάλη ποικιλία συνθηκών ώστε να παρασκευάσουν νέες πολύπλοκες ενώσεις ή συγκροτήματα μορίων (μακρομόρια) με στόχο είτε την δημιουργία νέων υλικών με χαρακτηριστικές ή προβλέψιμες ιδιότητες είτε την προσομοίωση διαδικασιών οι οποίες πραγματοποιούνται σε βιολογικά συστήματα. Τις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στους οργανισμούς μελετά και εξετάζει η Βιοχημεία και επιχειρεί να τροποποιήσει ή να επηρεάσει η Φαρμακευτική επιστήμη.

Σε όλα τα ανωτέρω επιμέρους αντικείμενα καθώς και στα ερωτήματα τα οποία προκύπτουν κατά την εξέτασή τους επιχειρείται στην συνέχεια να δοθούν οι θεωρητικές και πρακτικές βάσεις εξέτασης και ανάλυσης.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στον Boyle, τον Lavoisier, τον Dalton και τους λοιπούς



6^ο Κεφάλαιο

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΟΡΙΩΝ

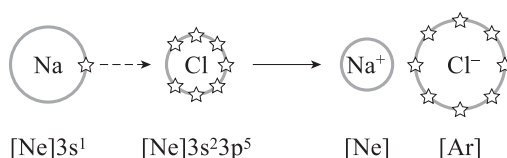
6.1 Διαμοριακές δυνάμεις και δομή

Αποδείχθηκε ότι τόσο η θεωρία δεσμού σθένους όσο και η θεωρία μοριακών τροχιακών μπορούν να περιγράψουν διατομικά ή απλά πολυατομικά μόρια καθώς επίσης και μόρια με πολλαπλούς δεσμούς. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να συμβάλουν στην περιγραφή μεγαλύτερων μορίων, επειδή αυτά αποτελούνται από τμήματα τα οποία έχουν απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων τους. Είναι γνωστό επίσης ότι τα περισσότερα από τα μόρια που υπάρχουν στον ανθρώπινο οργανισμό καθώς επίσης και στον περιβάλλοντα χώρο είναι πολύ μεγαλύτερα από όσα έχουν μέχρι τώρα περιγραφεί. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να συνεκτιμηθούν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων τα οποία ανήκουν σε γειτονικά μόρια. Οι διαμοριακές αυτές αλληλεπιδράσεις, ανάλογα με το είδος των ατόμων που αλληλεπιδρούν, μπορεί να είναι διαφόρων τύπων. Κάτω από την επίδρασή τους, ένα σύνολο μορίων παίρνει μια συγκεκριμένη διάταξη στο χώρο, τόσο μεταξύ τους όσο και σε σχέση με άλλα γειτονικά μόρια. Η διάταξη αυτή μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες στη δραστηριότητα του συνόλου των μορίων αυτών, επειδή ορισμένα τμήματα των μορίων μπορεί να βρεθούν σε ένα περιβάλλον όπου η αντίδρασή τους με κάποιο άλλο χημικό είδος να είναι ευκολότερη ή δυσκολότερη σε σχέση με το ανάλογο τμήμα του μονομερούς μορίου.

Μια ειδική κατηγορία χημικών ενώσεων με χαρακτηριστικές ιδιότητες είναι τα άλατα. Αυτά αποδίδονται με απλούς στοιχειομετρικούς τύπους αλλά απαντούν στη φύση σε στερεή κατάσταση και συγκεκριμένα με μια μορφή στην οποία δεν είναι δυνατός ο σαφής καθορισμός ενός μορίου με την συγκεκριμένη στοιχειομετρία. Η μελέτη των ενώσεων αυτών οδήγησε στη διατύπωση μιας ιδιαίτερης θεωρίας για την αλληλεπίδραση των ατόμων τους, κάτι που ονομάζεται "ιοντικός δεσμός".

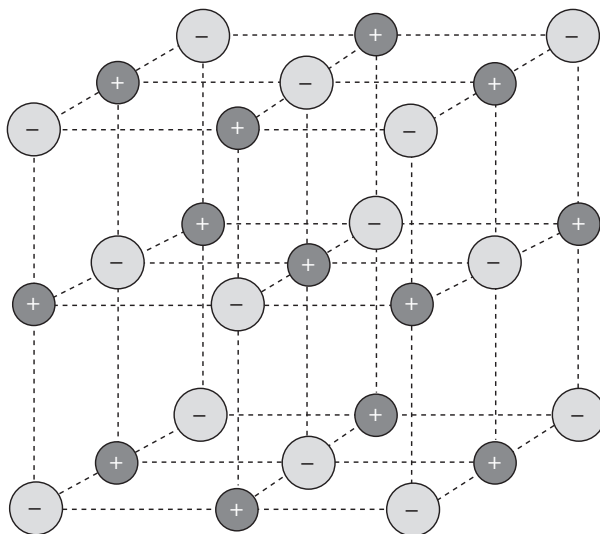
6.2 Ιοντικός δεσμός

Ο ομοιοπολικός δεσμός σε ένα ετεροδιατομικό σύστημα παριστάνει μια ασύμμετρη κατανομή των ηλεκτρονίων του μεταξύ των δύο ατόμων του δεσμού παρόλο το γεγονός ότι τα δύο αυτά ηλεκτρόνια θεωρούνται κοινά όσον αφορά τα δύο άτομα που συμμετέχουν στον δεσμό. Μια ακραία περίπτωση πολωμένου δεσμού είναι εκείνη στην οποία η ασύμμετρη κατανομή των ηλεκτρονίων έχει οδηγήσει το ζεύγος τους ολοκληρωτικά στο ένα άτομο, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό δύο ιόντα. Στην περίπτωση αυτή δεν μπορεί τυπικώς να γίνεται αναφορά στον χημικό δεσμό μεταξύ των δύο ιόντων επειδή δεν υπάρχει κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ τους, ωστόσο τα δύο ιόντα συγκρατούνται σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους εξ αιτίας της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των φορτίων τους. Η αλληλεπίδραση αυτή χαρακτηρίζεται με το όνομα **ιοντικός δεσμός** ενώ οι ενώσεις στις οποίες παρατηρείται ονομάζονται ιοντικές ενώσεις.



Σχήμα 6.1. Παράσταση ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ ζευγών ιόντων. Αριστερά παριστάνονται τα αντίστοιχα άτομα των στοιχείων. Τα άτομα και τα ιόντα αποδίδονται με τις σχετικές ατομικές και ιοντικές ακτίνες τους αντίστοιχα ενώ σημειώνονται, σε κάθε περίπτωση, και οι ηλεκτρονιακές τους διαμορφώσεις.

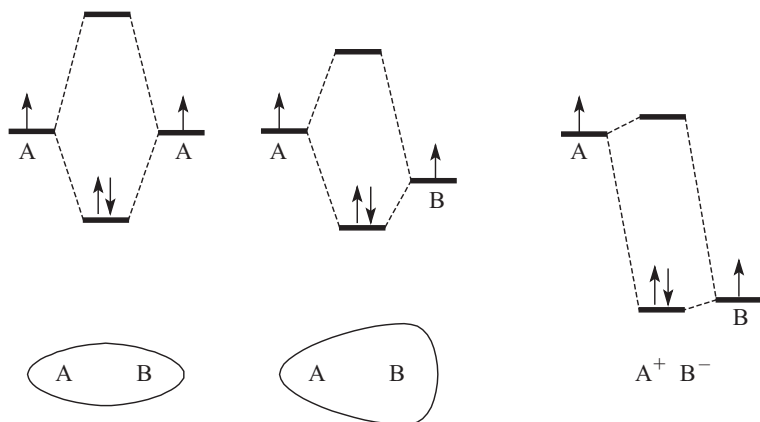
Ο σχηματισμός μιας ιοντικής ένωσης ευνοείται κατά την αντίδραση ενός ατόμου με χαμηλή ενέργεια ιονισμού με ένα άλλο άτομο που έχει μεγάλη ηλεκτρονιοσυγγένεια [Κεφ. 3.4 και 3.5]. Ακόμη, για να σχηματιστεί οποιαδήποτε σταθερή ένωση από τα στοιχεία της πρέπει η διαδικασία αυτή να συνδέεται με μείωση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Μια τέτοια «αντίδραση» συμβαίνει, για παράδειγμα, μεταξύ καυσίου και χλωρίου. Το καίσιο έχει χαμηλό δυναμικό ιονισμού ενώ το χλώριο έχει υψηλή ηλεκτρονιοσυγγένεια κατά συνέπεια η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά την μετατροπή του καυσίου σε κατίον και του χλωρίου σε ανιόν ευνοεί τη δημιουργία του ζεύγους ιόντων Cs^+Cl^- . Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής των ιοντικών ενώσεων είναι ο σχηματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος, δηλαδή μιας τρισδιάστατης διαδοχής από κατιόντα και ανιόντα [Κεφ. 13.1]. Το πλέγμα είναι τόσο σταθερότερο όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των αντίθετα φορτισμένων ιόντων που εφάπτονται, ή ισοδύναμα όσο μεγαλύτερος είναι ο **αριθμός σύνταξης ή συναρμογής** των ιόντων.



Σχήμα 6.2. Απεικόνιση της τρισδιάστατης διάταξης των ετερόνυμα φορτισμένων ιόντων στον κρύσταλλο του NaCl. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν τις διευθύνσεις των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών ιόντων.

6.3 Ενδιάμεσες μορφές δεσμών

Μεταξύ των ακραίων μορφών αλληλεπίδρασης δύο ατόμων, δηλαδή του απλού ομοιοπολικού και του ιοντικού δεσμού, υπάρχει μια περιοχή όπου οι δεσμοί μπορούν να θεωρηθούν εν μέρει ομοιοπολικοί ή, αντίστοιχα, εν μέρει ιοντικοί. Ήδη αναφέρθηκε η περίπτωση των πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών, όπου δηλαδή η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων είναι τέτοια ώστε τα μοριακά τροχιακά διαφέρουν τόσο ενεργειακά όσο και ως προς τη διευθέτησή τους στο χώρο, σε σχέση με τα τυπικά συμμετρικά μοριακά τροχιακά ενός ομοδιατομικού μορίου [Κεφ. 3.6 και 4.3]. Η κατάσταση αυτή μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων είτε ενδομοριακά είτε διαμοριακά. Το αποτέλεσμα των δυνάμεων αυτών είναι η στενή αλληλεπίδραση τμημάτων του ίδιου συστήματος ή γειτονικών μορίων, με συνέπεια τη διαφοροποίηση της συνολικής δομής του συστήματος. Αντίστοιχα μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια τα οποία μετακινήθηκαν από το ένα άτομο στο άλλο και οδήγησαν στο σχηματισμό ενός ζεύγους ιόντων, βρίσκονται στο νέο ανιόν που δημιουργήθηκε, όμως δέχονται επίδραση τύπου Coulomb από το κατιόν από όπου προήλθαν.



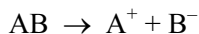
Σχήμα 6.3. Ενεργειακή (επάνω) και προσεγγιστική σχηματική (κάτω) παράσταση δεσμών που χαρακτηρίζονται ως τυπικοί ομοιοπολικοί, πολωμένοι ομοιοπολικοί και ιοντικοί αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται μια ακόμη συνέπεια της μεταφοράς τουλάχιστον ενός ηλεκτρονίου μεταξύ δύο ατόμων και αυτή είναι η μεταβολή των ιοντικών ακτίνων του κατιόντος και του ανιόντος σε σχέση με τις αρχικές ατομικές ακτίνες των δύο ατόμων. Το κατιόν γίνεται μικρότερο και το ανιόν μεγαλύτερο, κάτι το οποίο σχετίζεται με τη μείωση και την αύξηση αντίστοιχα της προστάσις στα εξωτερικά τους ηλεκτρόνια. Αυτό σημαίνει ότι με κέντρο το κατιόν υπάρχει ένα σημαντικό πεδίο, που επιδρά στα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ανιόντος. Συνέπεια της επίδρασης αυτής είναι ότι η κατανομή των ηλεκτρονίων στην εξωτερική τροχιά του ανιόντος δεν είναι συμμετρική αλλά εμφανίζει πόλωση προς το κατιόν.

Τα διάφορα κατιόντα έχουν προφανώς διάφορη δυνατότητα να επιτύχουν την πόλωση αυτή και τα διάφορα ανιόντα εμφανίζουν διάφορη ανταπόκριση στην πόλωση αυτή. Τα κατιόντα μπορούν να καταταγούν σε μια σειρά **πολωτικής ισχύος**, όπου προφανώς προηγούνται εκείνα που φέρουν αυξημένο θετικό φορτίο, ενώ μεταξύ εκείνων που φέρουν το ίδιο φορτίο προηγούνται όσα έχουν μικρότερο μέγεθος και κατά συνέπεια μπορούν να πλησιάσουν περισσότερο τα ανιόντα. Τα ανιόντα αντίστοιχα κατατάσσονται σε μια σειρά **πολωσιμότητας**, όπου προηγούνται εκείνα που έχουν το μεγαλύτερο φορτίο και μεταξύ εκείνων που φέρουν το ίδιο φορτίο προηγούνται εκείνα με το μεγαλύτερο μέγεθος.

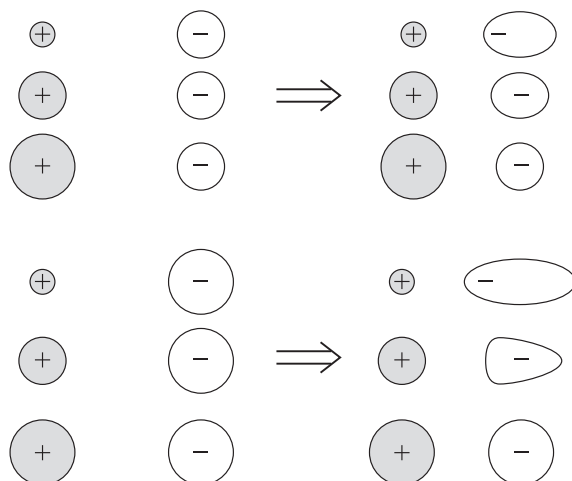
Η σταθερότητα των αλάτων οποιουδήποτε ανιόντος αυξάνει όσο αυξάνει η ηλεκτροθετικότητα του μεταλλικού ιόντος ή, το ίδιο, όσο ελαττώνεται η ισχύς πόλωσης. Έτσι εξηγείται γιατί μόνο τα τρισιωδιούχα ή τα τετραϊωδιούχα άλατα των μεγάλων κατιόντων είναι σταθερά (CsI_3 , CsI_4) ενώ δεν υπάρχουν οι αντί-

στοιχειές ενώσεις του λιθίου. Ακόμη εξηγείται γιατί το λίθιο δίνει μόνο την ένωση Li_2O (θεωρούμενου ότι περιλαμβάνει το ανιόν O^{2-}) ενώ τα άλλα αλκάλια δίνουν και υπεροξειδικές ενώσεις. Η αλληλεπίδραση της πόλωσης από το κατιόν και της πολωσιμότητας από το ανιόν είναι εμφανής στη μελέτη των ιδιοτήτων των αλάτων σε διάλυμα. Με βάση την απλή κοινή αντίληψη, η διάλυση ενός άλατος στο νερό οδηγεί στην πλήρη διάστασή του σύμφωνα με την απλοποιημένη αντίδραση:



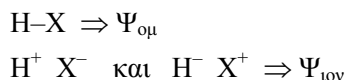
Η αγωγιμότητα διαλυμάτων ίσης συγκέντρωσης όλων των αλάτων δεν είναι όμως ίδια. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές, π.χ. μεταξύ των χλωριούχων και των ιωδιούχων αλάτων του ίδιου κατιόντος, όπως επίσης και μεταξύ αλάτων π.χ. του λιθίου και του καλίου με το ίδιο αλογόνο επειδή υπάρχει διαφορά στην πολωσιμότητα των ανιόντων και στην πολωτική ικανότητα των κατιόντων αντίστοιχα. Έτσι, ορισμένα διαλύματα αλάτων εμφανίζονται ως λιγότερο ιοντικά από διαλύματα άλλων αλάτων, τα οποία έχουν αντίστοιχα κατιόντα ή ανιόντα. Στις παραπάνω περιπτώσεις, το διάλυμα του ιωδιούχου άλατος εμφανίζεται ως λιγότερο ιοντικό από το αντίστοιχο χλωριούχο ενώ και το άλας του καλίου εμφανίζει περισσότερο ιοντικό διάλυμα από το αντίστοιχο του λιθίου.

Ο βαθμός στον οποίο ένας δεσμός μπορεί να χαρακτηριστεί ομοιοπολικός ή ιοντικός μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να εξαχθεί ή να υπολογιστεί από πει-



Σχήμα 6.4. Παράσταση της πόλωσης δύο ανιόντων από τρία κατιόντα και η τελική κατανομή στο χώρο των ηλεκτρονίων σε καθένα από τα συστήματα που προκύπτουν. Είναι εμφανής η πόλωση των ηλεκτρονίων σθένους των ανιόντων, η οποία καταλήγει σε απόκλιση από την ιδανική σφαιρική γεωμετρία.

ραματικές μετρήσεις. Για παράδειγμα, στα μόρια των υδραλογόνων έχουν γίνει εκτενείς μετρήσεις ώστε να είναι γνωστή η απόσταση του δεσμού H–X καθώς και η διπολική τους ροπή. Με βάση την απλή σχέση 5.3 μπορεί να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή διπολικής ροπής και να συγκριθεί με την πειραματική, οπότε οι διαφορές που προκύπτουν δεν μπορεί παρά να αποδοθούν σε μερική μόνο και όχι πλήρη μετακίνηση του ηλεκτρονίου από το υδρογόνο προς το άτομο του αλογόνου. Η μερική αυτή μετακίνηση δεν υποστηρίζεται από την θεωρία δεσμού σθένους ούτε από το απλό πρότυπο περιγραφής του ιοντικού δεσμού ή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών. Ωστόσο, στην τελευταία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι η συνολική κυματική συνάρτηση του εξεταζόμενου μορίου περιλαμβάνει εκτός από το τμήμα των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και ένα τμήμα ιοντικών αλληλεπιδράσεων που θα αντιστοιχούσαν σε “ιοντικές δομές” Lewis για το μόριο, δηλαδή



Η ολική κυματική συνάρτηση για ένα τέτοιο μόριο περιγράφεται ως

$$\Psi = \Psi_{\text{ομ}} + \lambda \Psi_{\text{ιον}}$$

Για τα μόρια των υδραλογόνων οι τιμές των μεγεθών που αναφέρθηκαν καθώς και ο υπολογιζόμενος βαθμός ιοντικού χαρακτήρα δίνονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 6.1. Στοιχεία υπολογισμού του ιοντικού χαρακτήρα στα μόρια των υδραλογόνων. Οι διπολικές ροπές δίνονται σε D και οι αποστάσεις σε \AA .

Μόριο	d_{HX}	$\mu_{\text{θεωρ}}$	$\mu_{\text{πειρ}}$	λ	% ιοντικός χαρακτήρας
HF	0,92	4,42	1,98	0,93	45
HCl	1,28	6,07	1,03	0,51	17
HBr	1,43	6,82	0,79	0,41	12
HI	1,62	7,74	0,38	0,25	5

Η απλή παρατήρηση της διακύμανσης των τιμών διπολικής ροπής προτείνει ήδη μια μείωση του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού κατά μήκος της ομάδας των αλογόνων. Η διακύμανση αυτή γίνεται ακόμη πιο έντονη όταν συγκριθεί η πειραματική με την αναμενόμενη διπολική ροπή όπου φαίνεται ότι ο επί τοις εκατό ιοντικός χαρακτήρας, υπολογιζόμενος ως

$$100 \times \frac{\mu_{\text{πειρ}}}{\mu_{\text{θεωρ}}} \quad (6.1)$$

σχετίζεται, αν και όχι με γραμμικό τρόπο, με τον συντελεστή λ της τροποποιημένης θεωρήσης των μοριακών τροχιακών.

Ο ιοντικός χαρακτήρας δεσμού σχετίζεται άμεσα με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας [Κεφ 3.6] των στοιχείων που συμμετέχουν στον δεσμό. Αν αυτή είναι $< 0,5$ τότε ο δεσμός είναι τυπικά ομοιοπολικός, αν είναι $> 2,0$ τότε αυτός είναι ιοντικός αν η τιμή είναι ενδιάμεση των προηγούμενων ακραίων τότε έχουμε πολωμένο ομοιοπολικό δεσμό. Η σχετική διαφορά δίνει το σχετικό ιοντικό χαρακτήρα της ένωσης, π.χ. οι ηλεκτραρνητικότητες για ορισμένα στοιχεία είναι $C = 2,5$ $Cl = 3,0$ $Mg = 1,2$ $Ti = 1,5$. Η κατάταξη των χλωριδίων των τριών άλλων στοιχείων, δηλαδή των CCl_4 , $MgCl_2$, $TiCl_4$ ως προς τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού $Y-Cl$ είναι: $MgCl_2 > TiCl_4 > CCl_4$. Η πρώτη από τις ενώσεις αυτές αντιμετωπίζεται ως τυπικό άλας και η τελευταία ως τυπική οργανική ένωση.

6.4 Ο δεσμός υδρογόνου

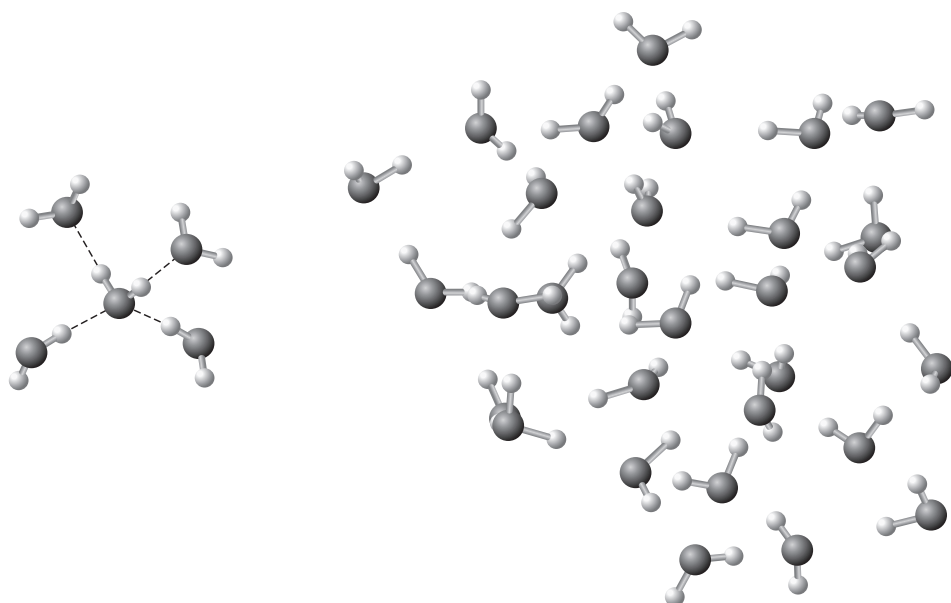
Σε ορισμένες ενώσεις έχει διαπιστωθεί ότι ένα άτομο υδρογόνου δημιουργεί μια ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με άτομο γειτονικού μορίου ειδικά αν αυτό είναι ηλεκτραρνητικό, π.χ. N, O και σπανιότερα P, Se. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και ενδομοριακά, δηλαδή το άτομο που επιδρά ηλεκτροστατικά στο άτομο υδρογόνου ανήκει στο ίδιο και όχι σε γειτονικό μόριο. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι γνωστή ως **δεσμός** ή **γέφυρα υδρογόνου** και παριστάνεται με ένα σύνολο από τρεις τελείες μεταξύ των δύο ατόμων που συμμετέχουν στον δεσμό.

Το υδρογόνο είναι μερικώς θετικά φορτισμένο (δ^+) ενώ το άλλο άτομο του “δεσμού” είναι φορτισμένο αρνητικά (δ^-). Για παράδειγμα στην περίπτωση του νερού οι δύο δεσμοί $O-H$ είναι πολωμένοι προς το O και το μόριο μπορεί να αποδοθεί ως $H^{\delta+}-O^{\delta-}-H^{\delta+}$ οπότε είναι προφανής η πιθανότητα αλληλεπίδρασης του οξυγόνου ενός μορίου με ένα από τα υδρογόνα ενός γειτονικού μορίου κ.ο.κ. Οι ηλεκτροστατικές αυτές αλληλεπιδράσεις δεν αναμένεται να είναι ισχυρές εξαιτίας του κλασματικού φορτίου των δύο αλληλεπιδρόντων κέντρων, ωστόσο όταν ο αριθμός τους είναι σημαντικός μπορούν να έχουν αποφασιστική συμμετοχή στην γεωμετρική διάταξη ενός συνόλου μορίων καθώς και στη συνολική σταθερότητα του συστήματος που προκύπτει. Γενικώς η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου είναι οπωσδήποτε κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερη του ομοιοπολικού δεσμού όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις που αναφέρονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Τιμές ενέργειας ορισμένων δεσμών υδρογόνου (σε $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) σε σύγκριση με αντίστοιχους ομοιοπολικούς δεσμούς.

Είδος δεσμού	Ομοιοπολικός δεσμός	Δεσμός υδρογόνου
$\text{HS}-\text{H}\cdots\text{SH}_2$	363	7
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}\cdots\text{NH}_3$	431	17
$\text{HO}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$	452	22
$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$	568	29
$\text{HO}-\text{H}\cdots\text{Cl}$	432	55

Η ύπαρξη του δεσμού υδρογόνου σε ένα σύστημα επιφέρει μεταβολές σε σχέση με την υποθετική περίπτωση όπου δεν θα υπήρχε. Η κύρια μεταβολή είναι η αύξηση του “φαινόμενου μοριακού βάρους” της ουσίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του νερού, αρκεί η απλή θεώρηση ενός κεντρικού μορίου και η σχηματική παράσταση των δυνατών αλληλεπιδράσεων με τα άμεσα γειτονικά του μόρια για να γίνει αντιληπτό πως αν το νερό απαντά με τη μορφή αυτή, ο υπολο-



Σχήμα 6.5. Παράσταση των δεσμών υδρογόνου που μπορεί να σχηματίσει ένα μόριο νερού. Αριστερά σημειώνονται και οι αλληλεπιδράσεις που έχουν ως πηγή τα δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του ατόμου του οξυγόνου. Στο δεξιό μέρος του σχήματος παριστάνεται ένα μεγαλύτερο “πολυμερές” νερού.

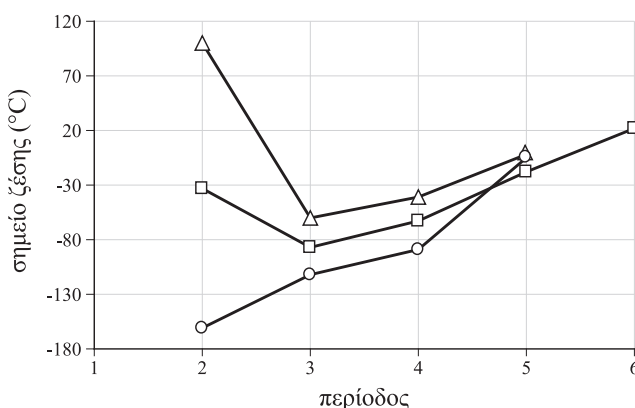
γισμός του μοριακού του βάρους με τις συμβατικές μεθόδους θα έδινε τιμή τουλάχιστον για πενταμερές και όχι μονομερές. Αυτή η αύξηση του μοριακού βάρους επιφέρει και τις ανάλογες μεταβολές σε ορισμένες φυσικές ιδιότητες.

Επειδή είναι γνωστό ότι γενικώς τα σημεία ζέσης ή τήξης κάθε ομάδας ενώσεων μεταβάλλονται σχετικώς ομαλά και μάλιστα αυξάνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους, αναμένεται στις περιπτώσεις ύπαρξης δεσμού υδρογόνου οι αντίστοιχες ενώσεις να εμφανίζουν σημαντικά αυξημένα σημεία ζέσης ή τήξης σε σχέση με τα αναμενόμενα.

Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η σύγκριση μεταξύ αλκοολών και αιθέρων που είναι δύο ομόλογες σειρές με ταυτόσημο μοριακό τύπο. Λόγω του δεσμού υδρογόνου στις αλκοόλες, τα σημεία ζέσεώς τους είναι πολύ υψηλότερα των αντίστοιχων αιθέρων. Για παράδειγμα, ο γνωστός διαιθυλαιθέρας και η βουτανόλη, με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ εμφανίζουν σημεία ζέσης 30 και 90 °C αντίστοιχα.

Ανάλογες παρατηρήσεις γίνονται όσον αφορά τα σημείων ζέσης των υδρογονιδίων των στοιχείων των ομάδων 14, 15 και 16 του περιοδικού πίνακα. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 6.6, η γενική αύξηση των σημείων ζέσης δεν ακολουθείται κυρίως για το άζωτο και το οξυγόνο τα οποία σημειωτέον έχουν την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα, ενώ υπάρχουν κάποιες αποκλίσεις για το φωσφόρο και το θείο. Η αδυναμία σχηματισμού δεσμού υδρογόνου από τα στοιχεία της ομάδας 14 δίνει μια ομαλή και αναμενόμενη διακύμανση των σημείων ζέσης η οποία καταγράφεται για σύγκριση.

Η αλληλεπίδραση του υδρογόνου με ένα άτομο εκτός αυτού με το οποίο έχει σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό, προφανώς οδηγεί σε ανακατανομή του φορτίου στο σύστημα καθώς και σε γεωμετρικές διαφοροποιήσεις. Οι διαφοροποιήσεις



Σχήμα 6.6. Σημεία ζέσης για τα υδρογονίδια των στοιχείων των ομάδων 14 (○), 15 (□) και 16 (Δ) του περιοδικού πίνακα. Στον οριζόντιο άξονα σημειώνεται η περίοδος όπου ανήκει το στοιχείο

αυτές μπορεί να μην είναι πάντοτε εντυπωσιακές αλλά παίζουν ρόλο στη διαφοροποίηση της συμπεριφοράς της ένωσης. Για παράδειγμα, στα πυκνά διαλύματά τους τα καρβοξυλικά οξέα απαντούν με τη μορφή διμερών όπου το υδροξυλικό υδρογόνο του ενός καρβοξυλίου σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το καρβονυλικό οξυγόνο του άλλου.

Κάποιες χημικές ιδιότητες εξηγούνται επίσης με την ύπαρξη ή όχι δεσμών υδρογόνου. Για παράδειγμα, τα υδροξείδια των τετρααλκυκλο αμμωνιακών ιόντων αναμένεται να εμφανίζουν βασικό χαρακτήρα λόγω της διάστασης $\text{NR}_4\text{OH} \rightarrow \text{NR}_4^+ + \text{OH}^-$. Ωστόσο, η αντικατάσταση ενός αλκυλίου R με υδρογόνο οδηγεί σε ενώσεις που έχουν σημαντικά μειωμένο βασικό χαρακτήρα εξαιτίας του δεσμού υδρογόνου που αναπτύσσεται μεταξύ των γειτονικών ιόντων $\text{R}_3\text{NH}^+ \dots \text{OH}^-$.

Η σημαντικότερη όμως συμβολή του δεσμού υδρογόνου στη ζωή είναι η υποστήριξη της ίδιας της ζωής. Ο εκτενής σχηματισμός δεσμών υδρογόνου στο νερό, διατηρείται πολύ περισσότερο και στην περίπτωση που το νερό παγώνει. Στη στερεή κατάσταση, οι αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών μορίων νερού μεγαλώνουν κατά μέσο όρο περίπου 4-5% και για το λόγο αυτό το πλέγμα των μορίων αποκτά και διατηρεί μεγάλα κενά μεταξύ των μορίων. Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί τήξη του πάγου η οποία συνοδεύεται από σταδιακή κατάργηση των δεσμών υδρογόνου οπότε τα μόρια πλησιάζουν μεταξύ τους. Στην προσέγγιση αυτή αντιτίθεται η θερμική κίνηση των μορίων η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διαστολή του υγρού. Φαίνεται όμως ότι μέχρι τη θερμοκρασία των 3,98 °C η διάσπαση των δεσμών υδρογόνου υπερτερεί με αποτέλεσμα να εμφανίζεται η μεγαλύτερη πυκνότητα σ' αυτή τη θερμοκρασία. Η αύξηση όμως της θερμοκρασίας πάνω από το σημείο αυτό οδηγεί στη διαστολή και κατά συνέπεια στην ελάττωση της πυκνότητας. Με τον τρόπο αυτό, το νερό των ποταμών και των λιμνών που παγώνει κατά τη διάρκεια του χειμώνα δεν καταβυθίζεται αλλά επιπλέει και είναι δυνατόν να λυώσει όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος αυξηθεί ξαναδημιουργώντας το οικοσύστημα που προϋπήρχε. Μέρος του οικοσυστήματος αυτού διατηρείται στην υγρή φάση που βρίσκεται κάτω από τον επιφανειακό πάγο και μάλιστα σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' αυτόν.

Οι δεσμοί υδρογόνου καθορίζουν το σχήμα των πολλών βιολογικών μορίων [Κεφ. 18] όπως των πρωτεϊνών και παίζουν σημαντικό ρόλο στη δράση των ενζύμων και των ιών. Οι πρωτεΐνες που περιέχουν τις ομάδες CO και NH οφείλουν τα δομικά τους χαρακτηριστικά και κατά συνέπεια τις ιδιότητές τους, στην παρουσία δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται μεταξύ αυτών των ομάδων, Τέλος δεν πρέπει να παραγνωριστεί το γεγονός της ύπαρξης πολλών και ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των λεγόμενων συμπληρωματικών αζωτοχών βάσεων των νουκλεοτιδίων που έχει ως συνέπεια τόσο τη δημιουργία όσο και τη σταθερότητα της διπλής έλικας του μορίου του DNA (βλ. σχήμα 18.9).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στον Εύδοξο



22.7 Σχηματισμός και Σταθερότητα Συμπλόκων. Συμπλοκομετρία

Εισαγωγή

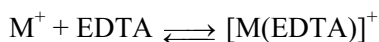
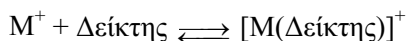
Ο φυσικός κόσμος και κατά συνέπεια και οι ζωντανοί οργανισμοί στηρίζονται, σε μεγάλο βαθμό, στην ύπαρξη του νερού. Το βάρος του ανθρώπινου σώματος αποτελείται κατά τα δύο τρίτα του περίπου από νερό. Το νερό, έχει σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η μη γραμμική δομή του και η δυνατότητά του να δημιουργεί εκτενή πλέγματα με δεσμούς υδρογόνου, καθώς επίσης και η μεγάλη του διηλεκτρική σταθερά. Αυτή η τελευταία του παρέχει την ιδιότητα να “εισχωρεί” στο πλέγμα πολλών ιοντικών ενώσεων και να “αποδυναμώνει” τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων τους, διασπώντας έτσι το πλέγμα και “διαλύοντας” την ένωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της ικανότητας αυτής είναι το “λιώσιμο” κρυστάλλων μαγειρικού αλάτος (χλωριούχου νατρίου) στο νερό. Ακόμη και όταν δεν πρόκειται για ιοντική αλλά απλώς για ένωση με έντονα πολωμένους δεσμούς, τότε συμβαίνει ανάλογο φαινόμενο. Τα μόρια του νερού διατάσσονται γύρω από τα πολικά κέντρα του μορίου της διαλυμένης ουσίας, δημιουργώντας και πάλι δεσμούς υδρογόνου και επιδιαλυτώνοντας (στη συγκεκριμένη περίπτωση “εφυδατώνοντας”) τα μόρια της ένωσης, η οποία και πάλι διαλύεται (“λιώσιμο” κύβων ζάχαρης στο νερό).

Ήδη στα μέχρι τώρα πειράματα το νερό χρησιμοποιήθηκε σχεδόν αποκλειστικά ως διαλυτικό μέσο για την παρασκευή διαλυμάτων οξέων, βάσεων ή αλάτων.

Το φυσικό νερό που προέρχεται από κάποιες πηγές στην πορεία του προς την κατανάλωση περνάει από γεωλογικά στρώματα που περιέχουν διάφορα άλατα μετάλλων και ασφαλώς διαλύει ποσότητες από ορισμένα από αυτά. Είναι σκόπιμο να προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του νερού στα άλατα αυτά, ιδιαίτερα αν το νερό πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο. Επειδή τα συνήθη πετρώματα στις πηγές είναι ασβεστολιθικά, τα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου αποτελούν συνήθως το μεγαλύτερο ποσοστό των διαλυμένων αλάτων. Κατά τη θέρμανση ή την παρατεταμένη έκθεση νερού σε ανοικτά δοχεία μειώνεται η ποσότητά του με συνέπεια ν’ αυξάνει η συγκέντρωση των αλάτων αυτών, που τελικά σχηματίζουν στα τοιχώματα των δοχείων μια υπόλευκη μάζα, το λεγόμενο “πουρί”. Το νερό που έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε τέτοιου τύπου άλατα, ονομάζεται “σκληρό” και συνήθως γίνονται προσπάθειες για να “αποσκληρυνθεί”. Η αποσκληρίωση του νερού γίνεται με την προσθήκη ουσιών που θα δημιουργήσουν ευδιάλυτα άλατα με το ασβέστιο και το μαγνήσιο.

Η περιεκτικότητα μεταλλικών ιόντων στο νερό προσδιορίζεται με ογκομετρική διαδικασία με τη βοήθεια του αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (Ethylene Diamino Tetraacetic Acid, EDTA). Η ένωση αυτή έχει την ικανότητα να σχηματίζει με τα μέταλλα αυτά σύμπλοκες ενώσεις που είναι κατά κανόνα άχρωμες και έχουν στοιχειομετρία μετάλλου προς EDTA 1:1. Το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, κατά την οποία διάλυμα EDTA συγκεκριμένης συγκέντρωσης προστίθεται στο δείγμα, προσδιορίζεται με τη χρήση κάποιου κατάλληλου **μεταλλικού δείκτη**.

Μεταλλικοί δείκτες ονομάζονται οι ενώσεις εκείνες που συμπλέκονται με μεταλλικά ιόντα, και έχουν την ιδιότητα να σχηματίζουν ενώσεις που είναι ασταθέστερες από εκείνες που σχηματίζει το EDTA. Αυτό σημαίνει ότι για τις αντιδράσεις:



οι σταθερές ισορροπίας που υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$K_{\Delta} = \frac{[M(\text{Δείκτης})]^{+}}{[M^{+}][\text{Δείκτης}]} \quad \text{και} \quad K_{\text{EDTA}} = \frac{[M(\text{EDTA})]^{+}}{[M^{+}][\text{EDTA}]}$$

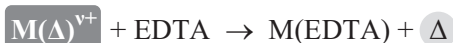
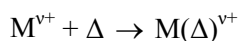
διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους και μάλιστα $K_{\text{EDTA}} \gg K_{\Delta}$. Στον πίνακα 22.6 δίνονται μερικές ενδεικτικές τιμές του $\log K_1$ για τα σύμπλοκα μερικών μετάλλων με ορισμένα από τα πιο κοινά μόρια που μπορεί να σχηματίσουν σύμπλοκα.

Πίνακας 22.6. Σταθερές σχηματισμού των 1:1 συμπλόκων ορισμένων μετάλλων με αμμωνία, χλωριούχο, οξικό, κιτρικό ιόν, αιθυλενοδιαμίνη και αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ. Οι σταθερές δίνονται με τη μορφή του λογαρίθμου τους. Οι μετρήσεις έγιναν σε υδατικά διαλύματα.

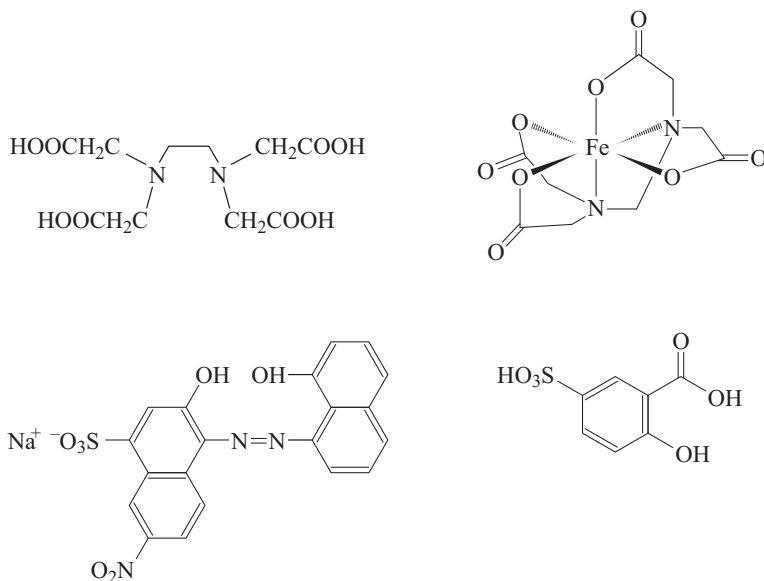
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
NH_3	1,4		0,8	4,31	2,37
Cl^{-}	0,36	1,48		0,1	0,43
οξικό ιόν	3,2	0,8	0,8		0,5
κιτρικό ιόν	3,08	12,5	3,29	4,35	4,71
αιθυλενοδιαμίνη	4,34			10,67	5,77
EDTA	14,33	24,23	8,64	18,4	16,4

Κατά την προσθήκη λοιπόν του EDTA στο διάλυμα του συμπλόκου του με-

ταλλικού δείκτη, αυτός σταδιακά αντικαθίσταται από το EDTA με αποτέλεσμα, στο ισοδύναμο σημείο, κανένα μόριο του να μη βρίσκεται με τη μορφή του συμπλόκου. Το χρώμα του ελεύθερου δείκτη πρέπει να είναι σημαντικά διαφορετικό από το χρώμα του συμπλόκου του με το μεταλλικό ιόν. Η διαδικασία μπορεί να αποδοθεί ως εξής:



Στους επόμενους προσδιορισμούς θα χρησιμοποιηθούν ως μεταλλικοί δείκτες, το EBT (Eriochrome Black T) για την περίπτωση προσδιορισμού του ασβεστίου και το σουλφοσαλικυλικό οξύ για τον προσδιορισμό του σιδήρου. Οι τύποι των αντιδραστηρίων αυτών δίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 22.5. Σχηματική παράσταση των μορίων του EDTA, συμπλόκου του σιδήρου με EDTA, καθώς και των μεταλλικών δεικτών EBT και σουλφοσαλικυλικού οξέος.

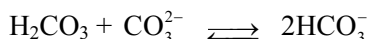
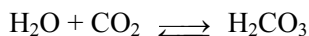


Πειραματική Εργασία

Πείραμα 22.7α

Μέτρηση της σκληρότητας του νερού

Η σκληρότητα του νερού οφείλεται κυρίως στην παρουσία ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου, τα οποία βρίσκονται διαλυμένα σ' αυτό. Έτσι, ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού αποτελεί στην ουσία μια διαδικασία προσδιορισμού της ποσότητας των κατιόντων αυτών στο νερό. Η σκληρότητα διακρίνεται σε παροδική και σε μόνιμη. Επειδή συχνά υπάρχει διαλυμένο CO_2 στο νερό, ισχύουν οι ακόλουθες ισορροπίες:



Η μετατόπιση της ισορροπίας της δεύτερης αντίδρασης προς τα δεξιά δίνει τη δυνατότητα στα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου να παραμένουν στο νερό σε σημαντική συγκέντρωση, επειδή τα όξινα ανθρακικά άλατα είναι πιο ευδιάλυτα από τα αντίστοιχα ανθρακικά. Παρατεταμένη θέρμανση του διαλύματος έχει ως συνέπεια τη διάσπαση του ασθενούς ανθρακικού οξέος και την απομάκρυνση του CO_2 από το νερό. Έτσι, στη δεύτερη αντίδραση η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά με συνέπεια την καταβύθιση μεγάλου μέρους των ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου. Η ποσότητα των κατιόντων αυτών που παραμένει στο διάλυμα αποτελεί τη λεγόμενη “μόνιμη σκληρότητα” του νερού. Η διαφορά της τελευταίας από την αρχική ποσότητά των ιόντων στο διάλυμα ονομάζεται “παροδική σκληρότητα”.

Ποσότητα 50 mL πόσιμου νερού μεταφέρεται σε κωνική φιάλη, όπου προστίθενται 5 mL ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας - χλωριούχου αμμωνίου και 5-6 σταγόνες δείκτη EBT. Στη συνέχεια ογκομετρείται με διάλυμα 0,01 M δινάτριου άλατος του EDTA. Επειδή η στοιχειομετρία του συμπλόκου που θα σχηματιστεί είναι μέταλλο:EDTA 1:1, το αποτέλεσμα της ογκομέτρησης θα δώσει έμμεσα και την περιεκτικότητα του διαλύματος σε μεταλλικό κατιόν σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ποσότητα πόσιμου νερού βράζεται για 5-10 λεπτά σε θερμαντικό σώμα και κατόπιν αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια γίνεται ογκομέτρηση ποσότητας 50 mL όπως και προηγουμένως.

Ζητείται να υπολογισθούν η μόνιμη και η παροδική σκληρότητα του πόσιμου νερού. Να εκφρασθούν οι σκληρότητες αυτές στις “τυπικές μονάδες” σκληρότη-

τας, δηλαδή σε ισοδύναμο ποσό CaO ή CaCO_3 διαλυμένου σε 100 mL νερό. Για να γίνει αυτό, αρκεί να είναι γνωστά τα ατομικά βάρη των C, O και Ca.

Σημείωση

Εννοείται ότι ο τρόπος αυτός της παρουσίασης των αποτελεσμάτων δεν σημαίνει ότι στο συγκεκριμένο δείγμα νερού υπάρχουν π.χ. 56 mg CaO ανά λίτρο, αλλά πως ανιχνεύθηκε σ' αυτό ποσότητα 40 mg ιόντων Ca^{2+} ανά λίτρο (στα 56 g που είναι το mol του CaO τα 40 g προέρχονται από το γραμμοάτομο του Ca που συμμετέχει στο μόριο).

**Πείραμα
22.7β****Μέτρηση περιεκτικότητας σιδήρου σε φαρμακευτικό
σκεύασμα**

Ένα βιταμινούχο χάπι φέρεται σε κωνική φιάλη που περιέχει ποσότητα 10 - 20 mL απιονισμένου νερού. Το αιώρημα αναδεύεται για μερικά λεπτά για να εξασφαλιστεί η πλήρης μεταφορά των ιόντων του σιδήρου στο διάλυμα. Μετά τη διήθηση, το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL και η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό. Από το διάλυμα λαμβάνονται 10 mL, τοποθετούνται σε κωνική φιάλη και ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα 0,01 M δινάτριου άλατος του EDTA παρουσία 5-6 σταγόνων δείκτη σουλφοσαλικυλικού οξέος. Και πάλι το σύμπλοκο που σχηματίζεται έχει στοιχειομετρία 1:1. Για ν' αναχθεί το αποτέλεσμα στο αρχικό δείγμα, θα πρέπει να πενταπλασιαστεί.

Ζητείται να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του διαλύματος σε Fe^{3+} και να γίνει αναγωγή της σε μόρια FeCl_3 , δηλαδή να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος σε FeCl_3 . Φυσικά, όπως και στην περίπτωση της μέτρησης και έκφρασης της σκληρότητας, μπορεί να γίνει «αναγωγή» του αποτελέσματος σε οποιαδήποτε ένωση του σιδήρου, πραγματική ή υποθετική, για παράδειγμα σε FeO ή Fe_2O_3 ή και αναφορά σε σίδηρο γενικώς, χωρίς να περιγράφεται η ένωση στην οποία περιέχεται. Φυσικά, στην περίπτωση αυτή δεν πρόκειται για αναφορά σε μεταλλικό σίδηρο, κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε παρανοήσεις.

22.12 Ηλεκτρόλυση

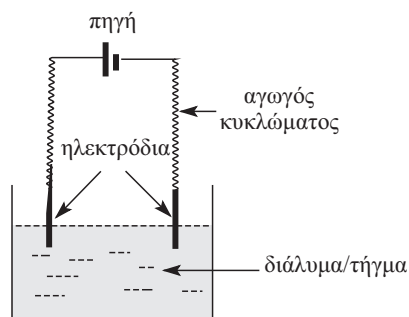
Εισαγωγή

Το φαινόμενο του ηλεκτρισμού είχε παρατηρηθεί από πολύ παλιά ως μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα του ήλεκτρου, της φυσικής ρητίνης που εμφάνιζε την ιδιότητα να έλκει μικρά σώματα, π.χ. τρίχες και κομμάτια υφάσματος. Ωστόσο μόνο στις αρχές του 18ου αιώνα άρχισε να παρατηρείται συστηματικά, κυρίως με τη μορφή που σήμερα είναι γνωστή ως στατικός ηλεκτρισμός.

Αρχικά η μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου μακριά από την πηγή γινόταν στιγμιαία, με ισχυρές εκφορτίσεις που δεν ήταν δυνατό να ελεγχθούν και να έχουν πρακτική εφαρμογή ενώ και οι πηγές ηλεκτρισμού δεν ήταν σταθερές. Λύση στο πρόβλημα αυτό δόθηκε όταν κατασκευάστηκαν οι πρώτες πηγές ηλεκτρικού ρεύματος, με την εναλλαγή μικρών μεταλλικών πλακών από διαφορετικά μέταλλα, που ενδιάμεσά τους είχαν τοποθετηθεί βρεγμένα κομμάτια υφάσματος. Από τους πρώτους που κατόρθωσαν να κατασκευάσουν μια διάταξη, που να παράγει για ορισμένο χρονικό διάστημα σταθερό ρεύμα, ήταν ο Volta. Μόλις λίγους μήνες μετά την ανακοίνωση των μελετών του, οι Nicholson και Carlisle χρησιμοποίησαν την ηλεκτρική πηγή του για να στείλουν ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από νερό και παρατήρησαν την παραγωγή αερίων στα σημεία επαφής της στήλης με το νερό. Όταν τα αέρια δεσμεύθηκαν και μελετήθηκαν, αποδείχθηκε ότι ήταν τα γνωστά υδρογόνο και οξυγόνο, για τα οποία ήταν ήδη γνωστό ότι αποτελούν το νερό. Με το πείραμα αυτό είχε γίνει η πρώτη συσχέτιση του ηλεκτρισμού με τις χημικές ουσίες, και το φαινόμενο ονομάστηκε **ηλεκτρόλυση** (ηλεκτρο-λυση= λύση με το ηλεκτρικό ρεύμα). Η συμβολή του Faraday, έδωσε σημαντική ώθηση, τόσο στις πειραματικές διατάξεις, όσο και στην λεπτομερή εξέταση και ανάλυση των μετρήσεων διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από υδατικά αλλά και άλλα διαλύματα ή και τήγματα. Με την ηλεκτρόλυση τηγμάτων ορισμένων αλάτων έγινε δυνατή η παρασκευή σε καθαρή μορφή ορισμένων από τα πλέον δραστικά μέταλλα. Παρόμοιες διαδικασίες έδωσαν τέλος τη δυνατότητα στον Faraday να διατυπώσει τους νόμους σχετικά με την ηλεκτρόλυση και να θέσει τις βάσεις για τον υπολογισμό του φορτίου του ηλεκτρονίου και για τη διατύπωση θεωριών σχετικά με τα οξέα, τις βάσεις και τα άλατα που ήταν οι κατηγορίες εκείνες των ενώσεων (**ηλεκτρολύτες**) που τα διαλύματά τους εμφάνιζαν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης.

Σύμφωνα με τη σύγχρονη ορολογία, μια ουσία που περιγράφεται ως A^+B^- , μπορεί να διασπαστεί με τη διέλευση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος από διάλυμα ή τήγμα της. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για το πείραμα αυτό

είναι απλή και συνίσταται στην παρεμβολή στα άκρα ενός ανοικτού κυκλώματος συνεχούς ρεύματος, του διαλύματος ή τήγματος του οποίου επιθυμείται να μελετηθεί η ηλεκτρόλυση. Τα ιόντα A^+ και B^- που προϋπάρχουν στο διάλυμα ή το τήγμα υφίστανται την επίδραση της διαφοράς δυναμικού που δημιουργείται από τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και ακολουθούν πορείες προς τα αντίστοιχα σημεία του διαλύματος όπου βρίσκονται τα άκρα του κυκλώματος (σχήμα 22.10). Τα σημεία αυτά ονομάζονται με το κοινό όνομα **ηλεκτρόδια** και πιο συγκεκριμένα **άνοδος** (anode) και **κάθοδος** (cathode). Κατ' αναλογία, τα ιόντα που κατευθύνονται προς τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια, ονομάστηκαν **ανιόντα** (anions) και **κατιόντα** (cations).



Σχήμα 22.10. Παράσταση ηλεκτρολυτικής κυψέλης.

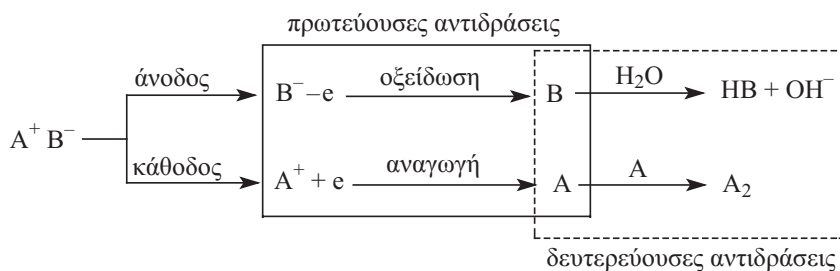
Οι αρχικές παρατηρήσεις σε διαδικασίες ηλεκτρόλυσης ήταν ότι τα προϊόντα, στερεά ή αέρια, εμφανιζόταν επάνω στα ηλεκτρόδια και όχι οπουδήποτε στη μάζα του διαλύματος ή τήγματος. Στη συνέχεια, όταν οι πηγές έγινε δυνατό να είναι σταθερές σε απόδοση για αρκετό χρονικό διάστημα, έγινε δυνατή η διατύπωση από τον Faraday μαθηματικών σχέσεων για το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Επειδή τα κατιόντα των μετάλλων κινούνται προς την κάθοδο, οι νόμοι της ηλεκτρόλυσης έχουν διατυπωθεί σε σχέση με τη μάζα μετάλλου που έχει αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο αυτό κατά τη διέλευση ορισμένης ποσότητας ρεύματος από το διάλυμα ή το τήγμα ενώσεών τους.

Σύμφωνα με την κοινή χημική λογική και τις παρατηρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, οι ακόλουθες προτάσεις έχουν τη θέση θεωρίας σχετικά με το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης.

- Αρχικά και πριν την εφαρμογή της διαφοράς δυναμικού στο διάλυμα ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται με τη μορφή των ιόντων του. Εφόσον χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα τα ιόντα αυτά είναι εφυδατωμένα.
- Τα ιόντα αυτά, που προϋπάρχουν στο διάλυμα κατευθύνονται προς τα ηλεκτρόδια με την επίδραση της διαφοράς δυναμικού. Η κίνηση των ιόντων γίνε-

ται απ' όλη τη μάζα του διαλύματος, δηλαδή στο φαινόμενο δε συμμετέχουν μόνο τα ιόντα που βρίσκονται μόνο στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο.

- Τα ιόντα, καθώς έρχονται σ' επαφή με το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο, παίρνουν μέρος σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής, τα μεν ανιόντα οξειδωσης καθώς αποβάλλουν ηλεκτρόνια, τα δε κατιόντα αναγωγής επειδή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια.
- Το άμεσο αποτέλεσμα της ανταλλαγής ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόδια είναι ο σχηματισμός, έστω και στιγμιαία, των αντίστοιχων ουδέτερων χημικών ειδών (ατόμων ή μορίων). Η αντίδραση που συμβαίνει σε κάθε ηλεκτρόδιο μέχρι το σημείο αυτό είναι αρκετά απλή και μπορεί να γραφεί και να κατανοηθεί. Αυτές οι αντιδράσεις ονομάζονται **πρωτεύουσες αντιδράσεις**.
- Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες τα ουδέτερα χημικά είδη (άτομα ή μόρια) που έχουν δημιουργηθεί και που είναι σημαντικά δραστικότερα από τα αντίστοιχα ιόντα τους, μπορούν ν' αλληλεπιδράσουν είτε μεταξύ τους, είτε με τα μόρια του διαλύτη είτε τέλος και με το υλικό του αντίστοιχου ηλεκτροδίου και να δώσουν κάποια νέα προϊόντα (σχήμα 22.11). Οι αντιδράσεις αυτές, όταν συμβαίνουν, ονομάζονται **δευτερεύουσες αντιδράσεις** και τα προϊόντα τους δευτερεύοντα προϊόντα.
- Το ηλεκτρικό ρεύμα που παρατηρείται να ρέει στο κύκλωμα δεν άγεται από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη με την κλασσική έννοια επειδή το ηλεκτρόνιο που βρέθηκε για μια στιγμή στην κάθοδο, δεν θα περάσει ποτέ μέσα από το διάλυμα για να καταλήξει στην αντίθετη περιοχή του κυκλώματος. Το ηλεκτρόνιο που εμφανίζεται κάποια στιγμή στην άνοδο βρισκόταν αρχικά σε κάποιο από τα ανιόντα που προϋπήρχαν στο διάλυμα πριν την εφαρμογή της διαφοράς δυναμικού εξαιτίας του κυκλώματος.



Σχήμα 22.11. Σχηματική παράσταση ηλεκτρόλυσης ενός ηλεκτρολύτη AB καθώς και των πρωτευσών και δευτερευουσών αντιδράσεων που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια. Εννοείται ότι μπορεί να υπάρχει και επόμενη σειρά δευτερευουσών αντιδράσεων, όπου π.χ. τα ιόντα υδροξυλίου διμερίζονται ή αντιδρούν με άλλα χημικά είδη που βρίσκονται στο διάλυμα.

Υπάρχει πάντοτε η πιθανότητα να μη συμβεί μια αντίδραση ηλεκτρόλυσης επειδή η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται δεν είναι ικανή για να “προωθήσει” είτε την οξείδωση είτε την αναγωγή στα ηλεκτρόδια. Υπάρχει επίσης η πιθανότητα να συμβεί μια δευτερεύουσα αντίδραση πολύ πιο αυθόρμητα από την πρωτεύουσα ώστε να μη γίνει δυνατή η ανίχνευση των πρωτευόντων προϊόντων. Η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από τα διαλύματα μειώνει σημαντικά την πιθανότητα να συμβεί μια μη αναμενόμενη ή ανεπιθύμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση. Ακόμη, η πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης σε τήγμα εξασφαλίζει ότι δεν πρόκειται να υπάρξουν δευτερεύουσες αντιδράσεις λόγω της υδρόλυσης των πρωτευόντων προϊόντων. Ακόμη και σήμερα ορισμένα από τα πιο δραστικά μέταλλα παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση των τηγμάτων των αλάτων τους ενώ σχεδόν όλα τα άλλα ανεξάιρετα παράγονται σε εξαιρετικά καθαρή μορφή με ηλεκτρόλυση διαλυμάτων αλάτων τους.

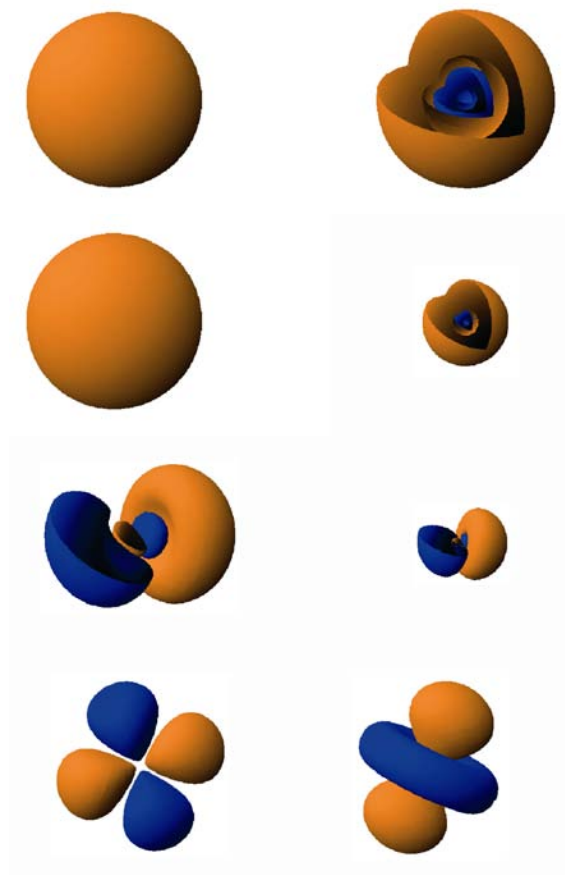
Αν υποθεθεί ότι διαλύεται ένα mol ενός ηλεκτρολύτη τύπου AB και αν κατά την ηλεκτρόλυσή του συμβαίνουν μόνο οι πρωτεύουσες αντιδράσεις, τότε τα προϊόντα θα είναι 1 mol A και 1 mol B αντίστοιχα. Εάν τα ιόντα θεωρηθεί ότι είναι απλά, τότε από το διάλυμα θα έχει διέλθει συνολικά 1 mol από ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν συνολικό φορτίο $6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96.472 \text{ C}$. Ο προσδιορισμός της ποσότητας αυτής από τον Faraday με τη μορφή σταθεράς, ήταν πολύ σημαντικός και έδωσε στη σταθερά αυτή το όνομά του. Με τις σύγχρονες αντιλήψεις γίνονται εύκολα κατανοητοί οι δύο νόμοι του Faraday [Κεφ. 1.3].

Στη θέση της σταθεράς του Faraday, F, χρησιμοποιείται συχνά το 96.500 για λόγους απλοποίησης, ειδικά όταν δεν γίνονται μετρήσεις που απαιτούν εξαιρετική ακρίβεια. Το A.B. παριστάνει το ατομικό βάρος του στοιχείου που αποτίθεται (φυσικά, το μοριακό βάρος, σε περίπτωση που το προϊόν είναι κάποιο μόριο). Στη συνέχεια θα εκτελεσθούν μερικά απλά πειράματα ηλεκτρόλυσης με στόχο την εξοικείωση των ασκουμένων με το φαινόμενο καθώς και την πιστοποίηση της αλήθειας ορισμένων προτάσεων σχετικά με τα χαρακτηριστικά της διαδικασίας αυτής.

**Πείραμα
22.12α****Προσδιορισμός των πόλων μιας μπαταρίας**

Σε ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται ποσότητα 20 mL υδατικού διαλύματος NaCl 0,1% και προστίθενται 5-6 σταγόνες δείκτη φαινολφθαλεΐνης. Με το διάλυμα διαβρέχεται ένα κομμάτι από διηθητικό χαρτί. Το χαρτί αυτό τοποθετείται σε μια στεγνή και καθαρή επιφάνεια, προτιμότερο στην εσωτερική επιφάνεια μιας υά-

Π-3 Απεικόνιση ατομικών τροχιακών

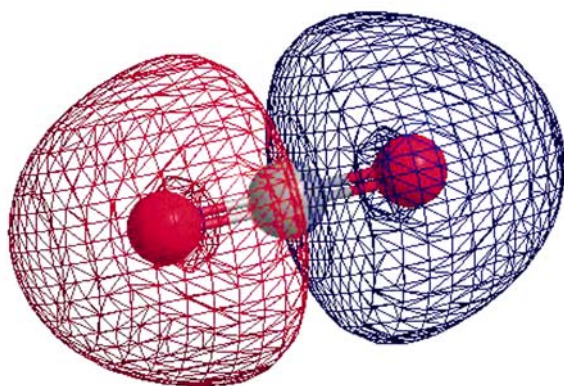


Δίνεται αρχικά μια σχηματική παράσταση του 3s τροχιακού όπως υπολογίζεται από την λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου. Στο δεξιό μέρος δίνεται μια “τομή” του ώστε να φανούν οι ενδιάμεσες κομβικές επιφάνειες.

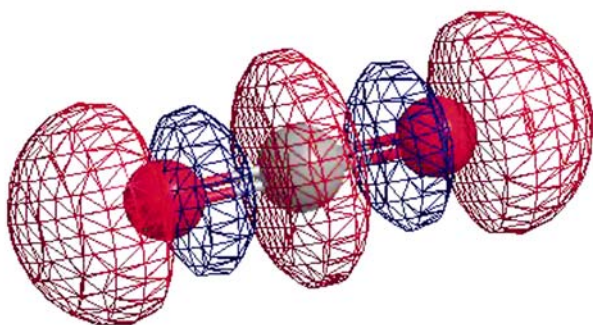
Ακολουθεί η παράσταση του 3s τροχιακού για το άτομο του υδρογόνου (αριστερά) και για το άτομο του λιθίου (δεξιά) για να φανεί η επίδραση του πυρηνικού φορτίου στην “ακτίνα” του τροχιακού και κατά συνέπεια και την ενέργειά του. Ακολουθεί η παράσταση των 3p τροχιακών για τα ίδια δύο άτομα και τέλος παράσταση του $3d_{xy}$ καθώς και του $3d_{z^2}$ ατομικού τροχιακού για το άτομο του υδρογόνου.

Π-4 Απεικόνιση μοριακών τροχιακών

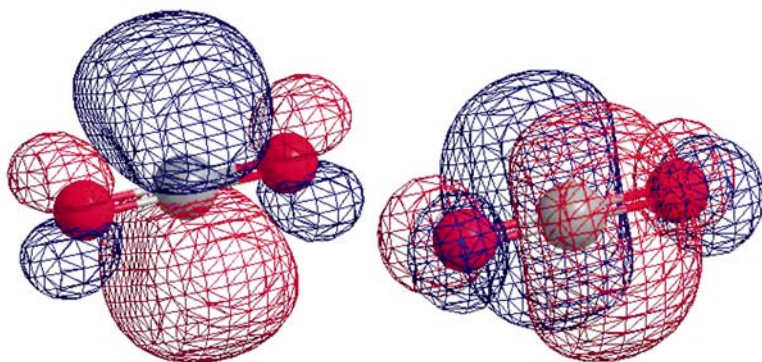
Διαγραμματική απεικόνιση των μοριακών τροχιακών του διοξειδίου του άνθρακα όπως έχουν προκύψει από αναλυτικό υπολογισμό μετά από λύση της αντίστοιχης εξίσωσης του Schrödinger. Παριστάνεται με διαφανές πλέγμα η εξωτερική επιφάνεια των λοβών ώστε να είναι δυνατός ο εντοπισμός της θέσης των πυρήνων (ερυθρές σφαίρες για τα άτομα οξυγόνου και γκριζα για το άτομο του άνθρακα). Μπορεί να πραγματοποιηθεί η άμεση σύγκριση με τα ποιοτικά σχήματα των τροχιακών όπως αυτά περιγράφονται στο σχήμα 5.6.



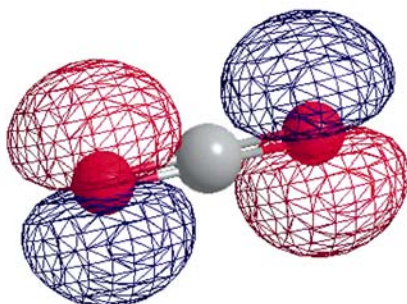
$$\sigma^*(p_{z_1}, s_2, p_{z_3})$$



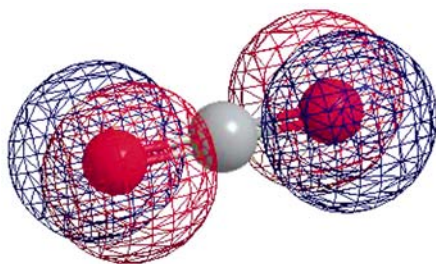
$$\sigma^*(p_{z_1}, p_{z_2}, p_{z_3})$$



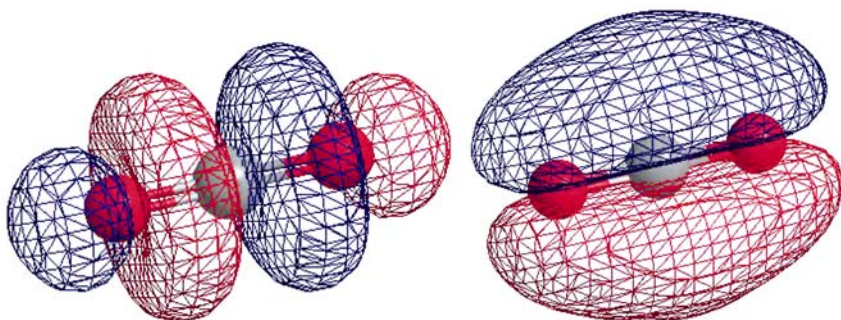
$$\pi^*(p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3} - p_{y_1}, p_{y_2}, p_{y_3})$$



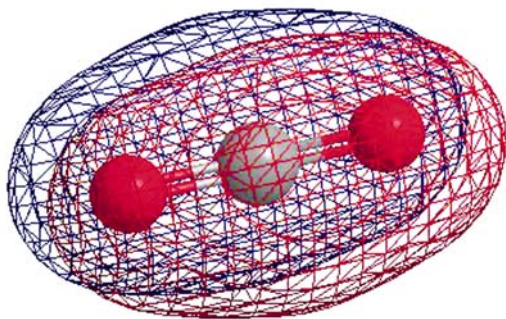
$$\eta(p_{x_1}, p_{x_3})$$



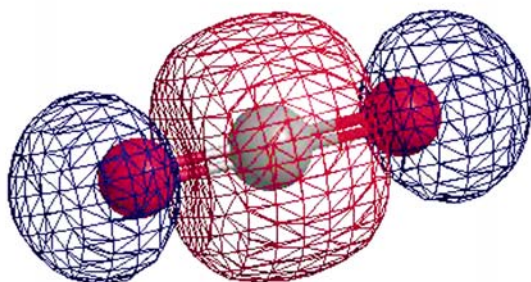
$$\eta(p_{y_1}, p_{y_3})$$



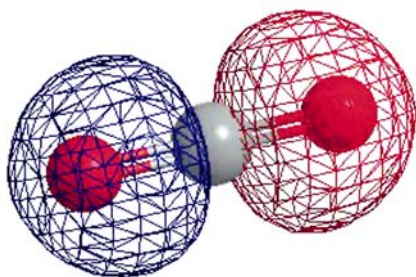
$$\pi(p_{x_1}, p_{x_2}, p_{x_3} - p_{y_1}, p_{y_2}, p_{y_3})$$



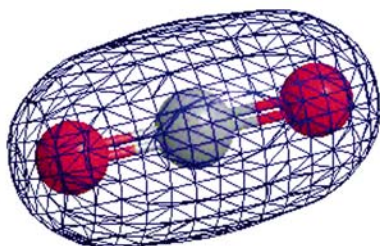
$$\sigma(p_{z_1}, p_{z_2}, p_{z_3})$$



$$\sigma(p_{z_1}, s_2, p_{z_3})$$



$$\eta(s_1, s_3)$$



$$\eta(s_1, s_3)$$