

Περικλής Δ. Ακρίβος • Αντώνης Γ. Χατζηδημητρίου

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Θεωρία και Πειράματα



ISBN 978-960-456-333-3

© Copyright: Περικλής Ακρίβος, Αντώνης Χατζηδημητρίου, Εκδόσεις Ζήτη,
Σεπτέμβριος 2012, 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 εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.

Φωτοστοιχειοθεσία

Εκτύπωση

Βιβλιοδεσία

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18° 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



**ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ΖΗΤΗ**

www.ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ - ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΔΙΑΘΕΣΗ:

Αρμενοπούλου 27 - 546 35 Θεσσαλονίκη • Τηλ.: 2310-203.720 • Fax 2310-211.305

e-mail: sales@ziti.gr

ΒΙΒΛΙΟΠΩΛΕΙΟ ΑΘΗΝΩΝ - ΕΝΩΣΗ ΕΚΔΟΤΩΝ ΒΙΒΛΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ:

Στοά του Βιβλίου (Πεσμαζόγλου 5) - 105 64 ΑΘΗΝΑ • Τηλ.-Fax: 210-3211.097

ΑΠΟΘΗΚΗ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΩΛΗΣΗ ΧΟΝΔΡΙΚΗ:

Ασκληπιδίου 60 - Εξάρχεια 114 71, 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 ομαδι-

κού 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 του συγγραφέα είναι η ανάγνωση του κειμένου να επιτελέσει τον στόχο για τον οποίο ο αναγνώστης επέλεξε να αφιερώσει χρόνο στην ανάγνωσή του.

Περιεχόμενα

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

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

Μέρος 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	25
1.4 Ατομική φασματοσκοπία εκπομπής – απορρόφησης.....	27
1.5 Καθοδικές ακτινοβολίες – Ιονισμός αερίων – Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.....	29
1.6 Ακτινοβολίες X – Ραδιενέργεια	32

Κεφάλαιο 2: Το ατομικό πρότυπο

2.1 Τα αρχικά μοντέλα για το άτομο	35
2.2 Η γένεση του κβαντικού ατόμου	39
2.3 Η ολοκλήρωση της δομής του ατόμου	45
2.4 Η σημερινή αντίληψη για το άτομο.....	51
2.5 Ατομικές κυματικές συναρτήσεις για το άτομο του υδρογόνου	54
2.6 Απλές εφαρμογές της ατομικής θεωρίας.....	60

Κεφάλαιο 3: Περιοδικές ιδιότητες των ατόμων

3.1 Η περιοδικότητα στις ιδιότητες των στοιχείων	63
3.2 Ο Σύγχρονος Περιοδικός Πίνακας	66
3.3 Ατομική ακτίνα.....	70
3.4 Ενέργεια ιονισμού	73
3.5 Ηλεκτρονιοσυγγένεια	76
3.6 Ηλεκτραρνητικότητα	78

3.7	Η κατανόηση των περιοδικών ιδιοτήτων με βάση την ατομική θεωρία.....	80
3.8	Προσδιορισμός της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης ενός ατόμου	85
3.9	Η ευστάθεια των ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων.....	89

Μέρος Β Περιγραφή και μελέτη των χημικών ενώσεων

Κεφάλαιο 4: Θεωρίες περιγραφής του χημικού δεσμού

4.1	Περιγραφή του σχηματισμού απλών μορίων	92
4.2	Η θεώρηση του δεσμού σθένους	94
4.3	Περιγραφή του δεσμού με μοριακά τροχιακά	99
4.4	Πειραματική επιβεβαίωση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	106
4.5	Συνέπειες και προτάσεις της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	108

Κεφάλαιο 5: Οι ομοιοπολικοί δεσμοί

5.1	Περιγραφή πολυατομικών μορίων	113
5.2	Ο υβριδισμός	114
5.3	Η θεωρία των απώσεων των ηλεκτρονίων σθένους	118
5.4	Μόρια με π- δεσμούς	123
5.5	Η αντιμετώπιση των π- μοριακών τροχιακών	127
5.6	Αρωματικά συστήματα	129
5.7	Η ενέργεια του δεσμού	133
5.8	Η πολικότητα των μορίων	135

Κεφάλαιο 6: Οι ηλεκτροστατικές και άλλες αλληλεπιδράσεις

6.1	Δομή και αλληλεπιδράσεις μακρομορίων	138
6.2	Ιοντικός δεσμός	139
6.3	Δεσμός υδρογόνου	140
6.4	Άλλες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις	144
6.5	Ενδιάμεσες μορφές δεσμών	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	160

7.5	Μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων.....	166
7.6	Η ισομέρεια στις ενώσεις συναρμογής.....	167

Κεφάλαιο 8: Στοιχεία μοριακής φασματοσκοπίας

8.1	Η μελέτη των χημικών ενώσεων	171
8.2	Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία.....	174
8.3	Δονητική Φασματοσκοπία	176
8.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	180
8.5	Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ.....	183
8.6	Φασματοσκοπία Μαζών	186

Μέρος Γ Οι καταστάσεις της ύλης και οι χημικές αντιδράσεις

Κεφάλαιο 9: Περιγραφή της αέριας κατάστασης

9.1	Οι νόμοι των αερίων.....	190
9.2	Κινητική θεωρία των αερίων.....	194
9.3	Οι αντιδράσεις στην αέρια φάση.....	199

Κεφάλαιο 10: Στοιχεία χημικής θερμοδυναμικής

10.1	Γενικά	204
10.2	Εσωτερική ενέργεια και ενθαλπία.....	205
10.3	Εντροπία	211
10.4	Ελεύθερη Ενέργεια.....	213

Κεφάλαιο 11: Στοιχεία χημικής ισορροπίας

11.1	Γενικά	218
11.2	Ταχύτητα αντίδρασης.....	219
11.3	Αμφίδρομες αντιδράσεις	222
11.4	Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά ισορροπίας.....	224
11.5	Η ετερογενής ισορροπία	226

Κεφάλαιο 12: Η υγρή φάση

12.1	Τα διαλύματα.....	231
12.2	Αλληλεπίδραση της διαλυμένης ουσίας με το διαλύτη.....	232
12.3	Η διαλυτότητα των ουσιών.....	237

12.4	Διαλύματα οξέων και βάσεων	240
12.5	Αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων.....	246

Κεφάλαιο 13: Η στερεά κατάσταση

13.1	Το κρυσταλλικό πλέγμα	253
13.2	Ο τύπος του κρυσταλλικού πλέγματος και ο καθορισμός του	258
13.3	Ο μεταλλικός δεσμός.....	261
13.4	Συμπεράσματα.....	263

Κεφάλαιο 14: Στοιχεία οξειδωσης και αναγωγής

14.1	Γενικά	265
14.2	Το φαινόμενο της οξειδωσης και της αναγωγής	267
14.3	Διαγραμματική περιγραφή οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	276
14.4	Ηλεκτρόλυση.....	281

Μέρος Δ Κατανόηση του σύμπαντος μέσα από τη χημεία

Κεφάλαιο 15: Η γένεση των πλανητών και των οργανισμών

15.1	Οι πρωταρχικές πυρηνικές αντιδράσεις	286
15.2	Η σύγχρονη πυρηνική χημεία.....	290
15.3	Εφαρμογές της ραδιοχημείας	294

Κεφάλαιο 16: Η Χημεία και το Περιβάλλον

16.1	Η ατμόσφαιρα.....	297
16.2	Η υδρόσφαιρα.....	303
16.3	Η λιθόσφαιρα.....	307

Κεφάλαιο 17: Η Χημεία και η Βιομηχανία

17.1	Η χημική βιομηχανία.....	311
17.2	Λιπάσματα.....	312
17.3	Τσιμέντο	314
17.4	Μέταλλα και κράματα	316
17.5	Θευκό οξύ.....	319
17.6	Πολυμερή	321

Κεφάλαιο 18: Η Χημεία των ζωντανών οργανισμών

18.1 Γενικά	324
18.2 Αμινοξέα και πρωτεΐνες	325
18.3 Ένζυμα και οι δράσεις τους.....	330
18.4 Γενετικό υλικό	334
18.5 Οι Βιταμίνες	337

Κεφάλαιο 19: Η Χημεία και η ποιότητα ζωής

19.1 Απορρυπαντικά	340
19.2 Φάρμακα.....	343
19.3 Αγροχημικά	348
19.4 Νέα υλικά	351
19.5 Διάβρωση	357

Κεφάλαιο 20: Χημικές ιδιότητες των στοιχείων

20.1 Γενικά	359
20.2 Τα στοιχεία του τομέα s	360
20.3 Τα στοιχεία του τομέα p	363
20.4 Τα στοιχεία του τομέα d	368

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

21.1 Εισαγωγή	373
21.2 Η ασφάλεια στο χημικό εργαστήριο	374
21.3 Περιγραφή και χρήση εργαστηριακών οργάνων	381
21.4 Βασικές πειραματικές διαδικασίες	389
21.5 Ανάλυση και παρουσίαση αποτελεσμάτων	398
21.6 Ο Νόμος του Murphy	404

Κεφάλαιο 22: Εργαστηριακές ασκήσεις

22.1 Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων.....	405
22.2 Ισορροπία χημικών αντιδράσεων.....	413
22.3 Διάσταση ασθενών ηλεκτρολυτών και pH	417
22.4 Παρασκευή και υδρόλυση αλάτων	424

22.5	Ρυθμιστικά διαλύματα	432
22.6	Εξουδετέρωση. Οξύμετρία – αλκαλιμετρία.....	436
22.7	Σχηματισμός και σταθερότητα συμπλόκων. Συμπλοκομετρία	442
22.8	Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.....	447
22.9	Αρχές φασματομετρίας υπεριώδους – ορατού.....	450
22.10	Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας αντίδρασης	457
22.11	Προσδιορισμός ταχύτητας αντίδρασης.....	460
22.12	Θερμοχημεία	465
22.13	Ηλεκτρόλυση	469

Βιβλιογραφία	475
---------------------------	------------

Παραρτήματα

Π-1	Συστήματα μονάδων.....	477
Π-2	Η εξίσωση του Schrödinger.....	484
Π-3	Απεικόνιση ατομικών τροχιακών.....	486
Π-4	Απεικόνιση μοριακών τροχιακών.....	488

Ενρετήριο Όρων	493
-----------------------------	------------

Εισαγωγή

Προφανώς, σε ένα βιβλίο Χημείας, το κύριο θέμα που πρέπει να εξετασθεί εισαγωγικά είναι το τι μπορεί να ορισθεί 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 ορισθεί, 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

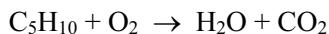
αυτή βέβαια πρέπει να γίνει καταρχήν κατανοητή, αφού συνήθως είναι δύσκολο να αποφανθεί κάποιος βασιζόμενος μόνο σε μακροσκοπικές παρατηρήσεις για το αν μια διαδικασία έχει μεταβάλλει μόνο τη μακροσκοπική μορφή ή έχει επιδράσει και στη στοιχειομετρία μιας ουσίας. Για παράδειγμα, τα πολύ γνωστά και σχετικώς 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 ορισθεί 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 ξετάζεται και που θεωρείται κλειστό, δεν έχει δηλαδή αλληλεπιδράσεις με τον υπόλοιπο κόσμο, ούτε με τον παρατηρητή που εκτελεί το πείραμα και τις συνακόλουθες μετρήσεις.

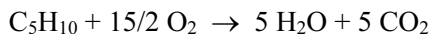
Προφανώς λοιπόν, κάτι σημαντικό στην έρευνα των χημικών είναι η παρακολούθηση και η μελέτη των χημικών αντιδράσεων. Στα πλαίσια της επιστημονικής μελέτης επιβάλλεται η σχολαστική ανάλυση των συνθηκών κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση, ώστε να γίνει κατανοητός ο **μηχανισμός** 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 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

δεξιά 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 υπολογισθεί 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 Αβογadro και κατά συνέπεια ότι ίσοι όγκοι αερίων περιέχουν ίσο αριθμό ατόμων των συγκρινόμενων αερίων, είναι σχετικώς απλό να ορισθεί ως γραμμοάτομο ενός στοιχείου ένα σύνολο ατόμων του ίσων σε αριθμό με τον αριθμό του Αβογadro 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 Αβογadro) 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 απορρόφησης 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 κυρίαρχη 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 εξέτάσή τους επιχειρείται στην συνέχεια να δοθούν οι θεωρητικές και πρακτικές βάσεις εξέτασης και ανάλυσης.

1^ο Κεφάλαιο

Η εξέλιξη των αντιλήψεων για τη δομή της ύλης

1.1 Χημεία και Χημική Τεχνολογία

Η **επιστήμη** γενικά ορίζεται ως το σύνολο των διαδικασιών συγκέντρωσης και οργάνωσης των γνώσεων, εξακρίβωσης και ελέγχου των γεγονότων και των φαινομένων και της τελικής διατύπωσης σχέσεων, νόμων και λογικών συνεπειών που χαρακτηρίζουν τα φαινόμενα και τα γεγονότα που πραγματεύεται. Αντίστοιχα, στη σύγχρονη εποχή η **τεχνολογία** θεωρείται ότι εφαρμόζει οργανωμένη και εκτενή χρήση των πορισμάτων της επιστήμης σε διαδικασίες πρακτικές που σχετίζονται με την καθημερινή ζωή. Φυσικά, τόσο η επιστήμη όσο και η τεχνολογία πέρασαν από πολλά στάδια στη διαδικασία συγκρότησής τους και κατά καιρούς είχαν διαφορετικές σημασίες καθώς και διαφορετικές μεταξύ τους συσχετίσεις και αλληλεπιδράσεις. Στη σύγχρονη εποχή είναι χαρακτηριστικό το παράδειγμα της βιοτεχνολογίας όσον αφορά τη σύνθεση και την ενδεχόμενη σύγχυση των ρόλων της επιστήμης της βιοχημείας και της τεχνολογικής εφαρμογής των πορισμάτων της σε πρακτικά προβλήματα σχετικά με την βελτίωση των όρων της ζωής ή της οικονομίας.

Η Χημεία ως επιστήμη, προέκυψε από τον κορμό των φυσικών επιστημών, γύρω στα μέσα του 17ου αιώνα, οπότε είχαν δοθεί οι πρώτες διατυπώσεις για τη διάκριση μεταξύ φυσικών και χημικών φαινομένων. Η νέα επιστήμη που δημιουργήθηκε είχε, αρχικώς τουλάχιστον, ως στόχο τη μελέτη των διεργασιών εκείνων κατά τις οποίες μεταβαλλόταν η φύση των σωμάτων.

Φυσικά, χημικές διεργασίες συμβαίνουν από τις πρώτες στιγμές της δημιουργίας του σύμπαντος και θα συνεχίσουν να πραγματοποιούνται μέχρι το τέλος της ύπαρξής του. Ακόμη, ο άνθρωπος χρησιμοποίησε από τα πολύ παλιά χρόνια,

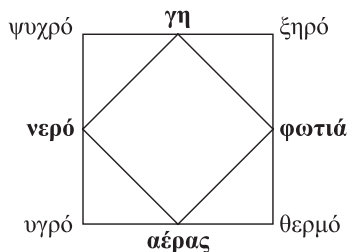
εμπειρικά, κάποιες χημικές διεργασίες προς όφελός του, είτε αυτό ήταν η κατασκευή κάποιου χρήσιμου σκεύους είτε η καταστροφή κάποιου ανεπιθύμητου σώματος ή όντος. Παραδείγματα αποτελούν οι διαδικασίες μεταλλουργίας που άρχισαν να εφαρμόζονται ήδη από την 4η χιλιετία π.Χ. καθώς και οι παρασκευές φαρμάκων από την κατεργασία κυρίως φυτικών πρώτων υλών. Ωστόσο η επιστήμη της Χημείας ήταν εκείνη που, με τη θεμελίωσή της, επεχείρησε να δώσει ένα συστηματικό βασικό υπόβαθρο στις εμπειρικές διαδικασίες έτσι ώστε να γίνει κατανοητός ο τρόπος με τον οποίο πραγματοποιούνται. Με την προσπάθεια κατανόησης μέσα από μια σχέση αιτίου – αιτιατού προσπάθησε να επεκτείνει την αρχική γνώση και να τη χρησιμοποιήσει στην οργάνωση και εκτέλεση νέων διαδικασιών με στόχο την επιτυχή αξιοποίηση και άλλων υλών ή τη σύνθεση και άλλων ουσιών με κατά το δυνατόν προβλεπόμενες ιδιότητες.

Εάν με τον όρο τεχνολογία περιγράφεται η εφαρμογή διαδικασιών εμπειρικών και χωρίς την κατανόηση του βασικού θεωρητικού υποβάθρου και των κανόνων που τις διέπουν η χημική τεχνολογία φαίνεται ότι προηγήθηκε καταρχήν από τη θεμελίωση της σύγχρονης Χημείας. Στη συνέχεια, και για ένα χρονικό διάστημα η Χημεία και η Τεχνολογία συμβαδίζουν ακολουθώντας η μια τα επιτεύγματά της άλλης και συμπληρώνοντάς τα ή δίνοντας έναυσμα για παραπέρα μελέτες και εφαρμογές. Πράγματι, οι τεχνολογικές πρόοδοι βοήθησαν στην κατασκευή οργάνων και μέσων με τα οποία έγινε δυνατή η συγκέντρωση μεγάλου αριθμού δεδομένων από μετρήσεις σε χημικά συστήματα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να διατυπωθούν ακριβείς και λεπτομερείς θεωρίες για τη βασική δομή των χημικών ουσιών. Παράλληλα, η σύνθεση και η μελέτη των ιδιοτήτων των νέων χημικών ουσιών που παρασκευάστηκαν, έδωσε και δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων τεχνολογιών, δηλαδή συστημάτων που ανιχνεύουν, καταγράφουν και μετρούν με άμεσο, απλό και οικονομικό τρόπο τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά σωμάτων και υλικών.

1.2 Η εξέλιξη των χημικών θεωριών

Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της ανθρώπινης σκέψης ο περιβάλλον κόσμος αντιμετωπίστηκε ως ένα σύνολο και οι διάφορες διεργασίες που συνέβαιναν σ' αυτόν ως φυσικά φαινόμενα, χωρίς να γίνεται η σύγχρονη διάκριση σε φυσικά και χημικά φαινόμενα και πάντως χωρίς καμία προσπάθεια αιτιολόγησης. Οι πρώτες βάσεις της θεμελίωσης των φυσικών επιστημών τέθηκαν στην Ιωνία τον 6ο π.Χ. αιώνα από τους ονομαζόμενους φυσικούς φιλοσόφους. Η προσπάθειά τους ήταν ν' αποδοθεί με κάποιο γενικό τρόπο η μία και μοναδική "αρχή" του

κόσμου και να εξηγηθούν λογικά οι διαδικασίες που παρατηρούνται σ' αυτόν. Το αναλυτικό και αφαιρετικό πνεύμα των φιλοσόφων αυτών τους οδήγησε να παραβλέψουν τη μεγάλη πολυπλοκότητα των υλικών σωμάτων και ν' ασχοληθούν με τις βασικές ιδιότητες της ύλης. Έτσι, το **νερό**, ο **αέρας**, η **γη** και η **φωτιά**, αποτέλεσαν διαδοχικά το πρότυπο από το οποίο προέκυψαν όλα τα σώματα, με διάφορο βαθμό συμπύκνωσης, στο καθένα από αυτά, του πρωταρχικού συστατικού. Οι ποικίλες ιδιότητες των πρωταρχικών συστατικών αντιμετωπίστηκαν επίσης ομαδοποιημένες σε ζεύγη αντιθέτων και έγιναν προσπάθειες για την απόδοση των ιδιοτήτων των σωμάτων με τη συνύπαρξη ή όχι ορισμένων από τις βασικές ιδιότητες σ' αυτά.



Σχήμα 1.1. Τα Αριστοτελικά στοιχεία και οι ιδιότητες που τους αποδιδόταν.

Μια πιο ξεκάθαρη γνώμη για την αρχή του υλικού κόσμου διατύπωσαν κατά σειρά οι Λεύκιππος, Δημόκριτος και Επίκουρος, οι οποίοι έκαναν αναφορά στην ύπαρξη στοιχειωδών δομικών μονάδων, που αποτελούν βασικό συστατικό όλων ανεξαιρέτα των υλικών σωμάτων. Οι μονάδες αυτές έφεραν τις βασικές ιδιότητές τους αναλλοίωτες, οι συνδυασμοί τους όμως ήταν άπειροι και, προφανώς, οι μακροσκοπικές ιδιότητες των φυσικών σωμάτων που σχηματιζότανε ήταν επίσης άπειρες. Το σχήμα και το βάρος ήταν οι κύριες ιδιότητες που χαρακτήριζαν τις στοιχειώδεις αυτές μονάδες, οι οποίες δεν ήταν δυνατό να διασπασθούν παραπέρα σε άλλα μικρότερα και στοιχειωδέστερα υλικά σώματα και για το λόγο αυτό ονομάστηκαν **άτομα**. Όπως και πολλές άλλες αντιλήψεις των αρχαίων Ελλήνων, αυτή η θεωρία δεν έτυχε μεγάλης διάδοσης και μόνο περιστασιακά αναφέρθηκε, τουλάχιστον μέχρι την Αναγέννηση. Στην περίοδο εκείνη, με την έκρηξη για μελέτη των αρχαίων κειμένων “ανακαλύφθηκε” και πάλι και άρχισε να γίνεται μέρος της επιστημονικής σκέψης.

Η αρχική εξήγηση για τα φυσικά φαινόμενα είχε διατυπωθεί αρχικά από τον Ηράκλειτο και στη συνέχεια από τον Αριστοτέλη και είχε σχέση με τη θέση που κατείχε καθένα από τα βασικά στοιχεία του κόσμου. Κατά την άποψη αυτή, το

γεωκεντρικό σύμπαν αποτελείται από τη σφαίρα της “γης” που περιβάλλεται κατά σειρά από τις σφαίρες του “νερού”, του “αέρα” και της “φωτιάς”. Σύμφωνα με την παραπάνω αντίληψη, τα φυσικά φαινόμενα εξηγούνται με την τοπικά λανθασμένη διάταξη των στοιχείων στις αντίστοιχες σφαίρες και τη συνεπακόλουθη βίαιη και κατακόρυφη μετακίνησή τους για να επανέλθουν στη σωστή τους θέση.

Εξήγηση για τα χημικά φαινόμενα είχε επίσης προταθεί, με βάση τις πανάρχαιες αντιλήψεις για την αγάπη και το μίσος “φιλότης” και “νείκος” κατά τον Εμπεδοκλή, ο οποίος φαίνεται να είναι από τους πρώτους που τα θεωρούσαν απαραίτητες υπάρξεις για την αλληλεπίδραση των τεσσάρων βασικών “ριζωμάτων”. Η ανθρωποκεντρικότητα των θεωριών συνεχίζεται σχεδόν μέχρι σήμερα καθώς γίνεται αναφορά στη “συγγένεια” μεταξύ χημικών ουσιών, υπονοώντας ότι η δραστηριότητα των διαφόρων ουσιών εξαρτάται από το βαθμό συγγενείας που έχουν μεταξύ τους έτσι ώστε οι λιγότερο συγγενείς να μην αντιδρούν αυθόρμητα σε αντίθεση με τις πιο συγγενείς. Κατά συνέπεια είναι ευνόητο ότι στους μέσους χρόνους για παράδειγμα, τα οξέα θεωρούνταν πως είχαν μεγαλύτερη “αγάπη” για τα μέταλλα απ’ ότι το νερό, επειδή τα οξέα γενικά μπορούσαν να διαλύουν τα μέταλλα. Αυτή η εξήγηση βέβαια στηριζόταν στη μακροσκοπική παρατήρηση του φαινομένου της “διάλυσης” των μετάλλων στα οξέα και της συνεπακόλουθης αλλοίωσης της φύσης τους.

Ο όρος Χημεία άρχισε να χρησιμοποιείται περίπου ταυτόχρονα με την πρακτική εφαρμογή ορισμένων διαδικασιών μέτρησης, αρχικά της μάζας και/ή του όγκου των προϊόντων των χημικών αντιδράσεων. Αυτό ήδη ήταν ένας τρόπος διάκρισης από την “Αλχημεία” που συνεπαγόταν και συνεπάγεται ακόμη και μέχρι σήμερα μια μυστικιστική φόρτιση. Η θεμελίωση σε μαθηματική βάση, της Αστρονομίας καταρχήν και στη συνέχεια της κλασικής Μηχανικής, έδωσαν την κατευθυντήρια γραμμή που θ’ ακολουθούσε και η Χημεία στην πορεία της κατάρτισής της ως διακριτού μέλους της οικογένειας των Επιστημών. Έτσι, η συστηματική και επιμελής μέτρηση άρχισε να συνοδεύει το ποιοτικό πείραμα και οι παρατηρήσεις μετατράπηκαν από ποιοτικές σε ποσοτικές. Με τον τρόπο αυτό ξεκίνησε η διαμόρφωση και πρόταση ολοκληρωμένων θεωριών, στη συνέχεια η κατάρτισή τους κάτω από το βάρος των αντίθετων αποτελεσμάτων και ακολούθως η πρόταση νέων θεωριών που εξηγούσαν, πέρα από τα προηγούμενα και όλα τα νεότερα πειραματικά δεδομένα.

Φυσικά, η αλληλεπίδραση μεταξύ της Χημείας και της Φυσικής ήταν πάντοτε άμεση και αμφίδρομη, διαγράφοντας μεγάλους ιστορικούς κύκλους όπου οι δύο επιμέρους επιστήμες, άλλοτε πλησίαζαν τόσο πολύ ώστε να συγχέονται και άλλοτε απομακρύνονταν σημαντικά μεταξύ τους. Οι αρχές της βιομηχανικής επα-

νάστασης για παράδειγμα, σχετίζονται με τις πρώτες συγκροτημένες κι εκτεταμένες προσπάθειες για απόκτηση μεγάλης ισχύος και δεν είναι καθόλου τυχαία η ανάπτυξη την εποχή εκείνη της θερμοδυναμικής, των θεωριών για τις πιέσεις των αερίων και για τις αντιδράσεις καύσης. Το πιο πρόσφατο παράδειγμα αλληλεπίδρασης των δύο επιστημών εντοπίζεται στη δεκαετία του 1920. Εκείνη την περίοδο, οι σημαντικές αλλαγές στην αντιμετώπιση των φυσικών νόμων από την Κβαντική Φυσική είχαν άμεση επίδραση στην κατανόηση της δομής του ατόμου και έδωσαν το πλήρες σχεδόν θεωρητικό υπόβαθρο στη Χημεία για την ολοκλήρωση των θεωριών που αναφέρονται στο χημικό δεσμό. Έτσι έγινε πλέον δυνατή η πρόβλεψη της διαδικασίας σύνθεσης νέων ουσιών με προκαθορισμένες ιδιότητες, που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή είτε σε καθημερινές διαδικασίες είτε σε εξειδικευμένες επιστημονικές πειραματικές ενέργειες και διατάξεις. Η Τεχνολογία δηλαδή των υλικών αποτελεί ουσιαστικά εφαρμογή των βασικών νόμων της Φυσικής και της Χημείας για το άτομο και το χημικό δεσμό και εξελίσσεται συνεχώς με την εφαρμογή μεθόδων μελέτης και καταγραφής που βασίζονται σε σύγχρονα, εξειδικευμένα και ακριβή όργανα. Τα όργανα αυτά αποτελούνται από μέρη κατασκευασμένα από σύγχρονα υλικά, παρόλο που οι φυσικοχημικές διαδικασίες μέτρησης και καταγραφής είναι γνωστές για περισσότερο από έναν αιώνα.

Επειδή η κατανόηση της δομής του ατόμου είναι βασικό στοιχείο για τη γνώση των δυνατοτήτων του για αλληλεπίδραση με άλλα άτομα και τη δημιουργία συνεπώς ορισμένου είδους μορίων με ορισμένη γεωμετρία και ορισμένη δραστηκότητα, θεωρείται σκόπιμο να παρουσιασθούν περιληπτικά τα στοιχεία εκείνα από τις εξελίξεις στο χώρο των επιστημών, στα οποία βασίστηκε η ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από τον τρόπο κατασκευής του ατόμου.

Οπωσδήποτε, στη θεμελίωση των αντιλήψεων για τη διακριτότητα της ύλης και για την ύπαρξη δομικών μονάδων, συνέβαλαν και οι εμπειρικές παρατηρήσεις σχετικά με τη στοιχειομετρία των ενώσεων, που διατυπώθηκαν με μορφή επιμέρους νόμων κατά το 17ο και 18ο αιώνα. Οι νόμοι των **ακεραίων πολλαπλασίων**, των **πολλαπλών αναλογιών** καθώς και των **ισοδυνάμων βαρών**, που διατυπώθηκαν με σκοπό να περιγράψουν τη σύσταση των χημικών ενώσεων και που διδάσκονται στα βιβλία της δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης, είχαν μερική μόνο εφαρμογή σε κατηγορίες ενώσεων. Ωστόσο, μπορεί να θεωρηθούν ως στηρίγματα στην προσπάθεια διερεύνησης της δομής της ύλης, ώστε να εξηγηθούν συνολικά με βάση τη γνώση της. Όμως κύριο ρόλο στην πορεία διερεύνησης των δομικών στοιχείων της ύλης έπαιξαν οι επιμέρους μελέτες και παρατηρήσεις που παρουσιάζονται ομαδοποιημένες στη συνέχεια.

1.3 Ηλεκτρόλυση – Αγωγιμότητα

Ο ηλεκτρισμός ήταν πάντοτε ένα αγαπημένο αντικείμενο για τους πειραματιστές των φυσικών επιστημών. Η παραγωγή στατικού ηλεκτρισμού σε κατάλληλες συσκευές είχε χρησιμοποιηθεί ακόμη και σε επώδυνα “παιχνίδια” σε βασιλικές αυλές της Αναγέννησης. Η πρακτική χρήση αυτού του είδους ηλεκτρισμού δεν ήταν δυνατή επειδή η αποφόρτιση των συσσωρευτών ήταν βίαιη και διαρκούσε για ελάχιστο χρονικό διάστημα. Ο ορισμός του φαινομένου οφείλεται στον Θαλή που είχε παρατηρήσει τις “ιδιότητες” ιδιότητες κομματιών απολιθωμένης ρητίνης (ήλεκτρον) μετά από την τριβή τους με μάλλινο ύφασμα. Ο πρώτος που μπόρεσε να σχηματίσει μια υποτυπώδη διάταξη παραγωγής μη στατικού ηλεκτρισμού ήταν ο Volta (Alessandro Volta, 1745-1827). Η πρώτη αυτή μπαταρία ήταν μια συστοιχία από μεταλλικές πλάκες που συνδεόταν μεταξύ τους με τεμάχια υφάσματος διαποτισμένου με διάλυμα άλατος και χρησιμοποιήθηκε αμέσως σε πάρα πολλές εφαρμογές. Σε σύντομο χρονικό διάστημα πολλοί ερευνητές παρατήρησαν φαινόμενα ηλεκτρόλυσης, της διάσπασης δηλαδή χημικών ουσιών στα συνιστώντα μέρη τους με την επίδραση του ρεύματος της πηγής σε υδατικά διαλύματα των ουσιών αυτών. Ο Faraday (Michael Faraday, 1791-1867) ήταν εκείνος που ασχολήθηκε για περισσότερο από είκοσι χρόνια με τις εφαρμογές του ηλεκτρισμού στη Χημεία και διατύπωσε τους νόμους που διέπουν το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Σ’ αυτόν οφείλονται οι ελληνικότατοι όροι για τα **ηλεκτρόδια**, τους **ηλεκτρολύτες** και τα πρωτογενή προϊόντα της ηλεκτρόλυσης. Όταν το φαινόμενο εξετάστηκε με μεγάλη λεπτομέρεια, διαπιστώθηκε η συσχέτιση της μάζας των προϊόντων με το χρόνο λειτουργίας της συσκευής και στη συνέχεια, με το ποσό του ηλεκτρικού ρεύματος που περνούσε από τη συσκευή.

Ο πρώτος νόμος του Faraday δηλώνει απλώς την αναλογία μεταξύ μάζας προϊόντος και ρεύματος που διαβιβάζεται στην ηλεκτρολυτική κυψέλη

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1.1)$$

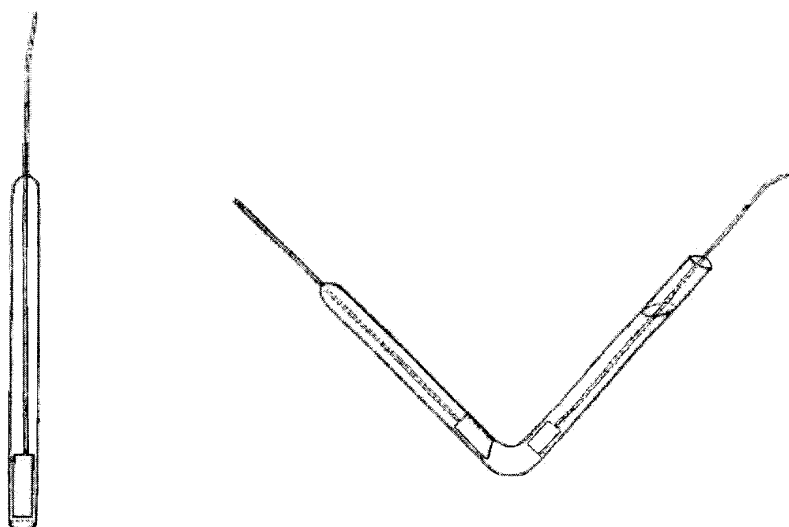
Ο δεύτερος νόμος καθορίζει την ακριβή ποσότητα της μάζας του προϊόντος που απομονώνεται από ορισμένη ποσότητα ρεύματος.

$$\frac{HXI}{m_2} = \frac{F}{Q_2} \quad (1.2)$$

όπου HXI το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του αποτιθέμενου σώματος και F μια

σταθερά, γνωστή σήμερα ως σταθερά Faraday, η οποία απλώς παριστάνει την ποσότητα του φορτίου που φέρει 1 mol ηλεκτρονίων.

Στην περίπτωση ηλεκτρόλυσης διαλύματος άλατος ενός μετάλλου σχετικά αδρανούς, η απόθεση του μετάλλου στην κάθοδο της κυψέλης μπορούσε να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια και με βάση τα γνωστά ατομικά βάρη των μετάλλων καθώς και το σθένος που εμφανίζανε στις ενώσεις τους, ήταν σχετικά εύκολο να προσδιορισθεί το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο ενός μετάλλου και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί στην παραπάνω σχέση.



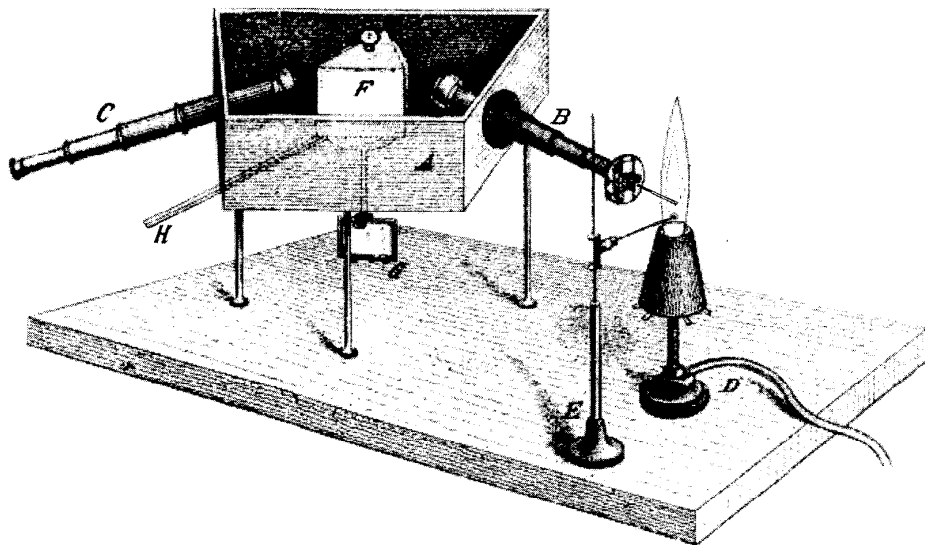
Σχήμα 1.2. Παράσταση της πρώτης συσκευής ηλεκτρόλυσης του Faraday

Με τη συστηματική μελέτη πολλών στοιχείων έγινε φανερό ότι έπρεπε να θεωρηθεί, σε απόλυτη αναλογία με τα προηγούμενα, και η ύπαρξη ενός στοιχειώδους σωματιδίου του ηλεκτρισμού, το οποίο ονομάστηκε από τον Stoney (George Johnston Stoney, 1826-1911), στα 1874, ηλεκτρίνο, για να διαμορφωθεί μερικά χρόνια αργότερα στο γνωστό μας **ηλεκτρόνιο** (electron). Από τα αποτελέσματα της ηλεκτρόλυσης πάντως δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον αριθμό των στοιχειωδών αυτών φορτίων που ήταν δυνατόν να περιλαμβάνει ένα άτομο, ενώ μπορούσε να υποτεθεί ότι η εμφάνιση των φορτίων αυτών προϋπέθετε και την ύπαρξη ή την δημιουργία των αντιθέτως φορτισμένων σωματιδίων μέσα στο ίδιο το άτομο.

1.4 Ατομική φασματοσκοπία εκπομπής – απορρόφησης

Η αλληλεπίδραση της ύλης με την ακτινοβολία ήταν κάτι πάρα πολύ γνωστό από αρκετά παλιά. Η πυροχημική ανίχνευση ορισμένων μεταλλικών ιόντων ήταν στην ουσία η μελέτη του φάσματος εκπομπής των ιόντων αυτών όταν βρισκόταν στο περιβάλλον μιας ισχυρής πηγής θέρμανσης, όπως η φλόγα ενός λύχνου. Όταν έγινε δυνατή η κατασκευή λύχνων με αυστηρά εντοπισμένη περιοχή καύσης καθώς η δημιουργία φλόγας και με μειωμένα τα χαρακτηριστικά του φθορισμού, η ανάλυση με βάση τη **φασματοσκοπία** εκπομπής απέκτησε πλέον ποσοτικό χαρακτήρα. Πρωτοπόροι στον τομέα αυτό ήταν οι Kirchhoff (Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887) και Bunsen (Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899). Ο τελευταίος, μάλιστα, θεωρείται ως ο κατασκευαστής του ομώνυμου λύχνου, όπου ρεύμα καυσίμου αερίου καίγεται με ρεύμα ατμοσφαιρικού αέρα που διαβιβάζεται ταυτόχρονα στον λύχνο. Το χαρακτηριστικό των φασμάτων εκπομπής ήταν πως εμφανιζόταν ως γραμμικά και όχι συνεχή, παρουσίαζαν δηλαδή ορισμένες μόνο γραμμές στο σύνολο των ακτινοβολιών του φάσματος που αποτελεί το λεγόμενο ορατό φως. Παρατηρήσεις αστρικών σωμάτων με τη χρήση φασματοφωτομέτρων, έδειξαν ότι το φως τους δεν ήταν μία συνεχής ταινία όπως ίσως θ' αναμενόταν, αλλά εμφανιζόταν ορισμένες σκοτεινές περιοχές. Προφανώς από το φάσμα απουσίαζαν ορισμένες φωτεινές ακτινοβολίες, για λόγους που αρχικά δεν ήταν προφανείς.

Σύντομα όμως έγινε κατανοητό ότι οι ταινίες αυτές οφειλόταν στην απορρόφηση των συγκεκριμένων ακτινοβολιών από ορισμένα στοιχεία που παρεμβालόταν στην πορεία της ακτινοβολίας από την πηγή της προς το σημείο παρατήρησής της. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιήθηκε έμμεσα η παρατήρηση του φάσματος απορρόφησης της γήινης ατμόσφαιρας. Κατόπιν έγινε από τον Ångström (Anders Jonas Ångström, 1814-1874) η ουσιαστική παρατήρηση πως οι φωτεινές ταινίες στο φάσμα εκπομπής ενός στοιχείου εμφάνιζαν πλήρη αντιστοίχιση με τις σκοτεινές ταινίες του φάσματος απορρόφησης του, εφόσον αυτό ακτινοβολείτο με “λευκό φως” δηλαδή με ακτινοβολία που περιλαμβάνει το πλήρες και συνεχές φάσμα του ορατού φωτός. Ακόμη, η λεπτομερής μελέτη του ηλιακού φάσματος έδωσε τη δυνατότητα για τον εντοπισμό ενός νέου στοιχείου, το οποίο μέχρι τη στιγμή εκείνη δεν είχε απομονωθεί στη γη. Το στοιχείο αυτό ονομάστηκε ήλιο (helium) επειδή η μόνη πηγή προέλευσής του θεωρήθηκε η ατμόσφαιρα του ηλίου.



Σχήμα 1.3. Παράσταση του πρώτου φασματοσκοπίου, όπως περιγράφεται από τον Kirchhoff και τον Bunsen. Το πρίσμα F ήταν γυάλινο δοχείο γεμάτο με διθειάνθρακα. Η παρατήρηση γινόταν με περιστροφή του φακού C .

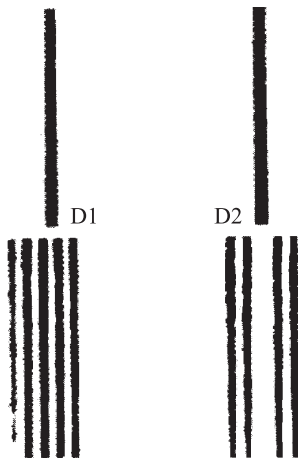
Στα 1885 ο Balmer (Johann Jakob Balmer, 1825-1898) έδειξε ότι ήταν δυνατόν να ταξινομηθούν σε μία σειρά οι φασματικές γραμμές του υδρογόνου, που είχαν παρατηρηθεί και μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια από τον Άγκστρεμ και άλλους ερευνητές. Ο Balmer βρήκε μία κοινή εξίσωση για το σύνολο των γραμμών αυτών, που περιγραφόταν από την ακολουθία $9/5$, $4/3$, $25/21$ και $9/8$ μιας σταθεράς K της οποίας την τιμή προσδιόρισε αρχικά σε $3645,6 \cdot 10^{-7}$ m. Στη συνέχεια έδειξε ότι οι τιμές αυτές μπορούσαν να συνοψισθούν με μια σχέση του τύπου

$$\lambda = \frac{K m^2}{(m^2 - n^2)} \quad (1.3)$$

όπου m, n ακέραιοι αριθμοί, και συγκεκριμένα $n=2$.

Στα τέλη του 19ου αιώνα ο Zeeman (Peter Zeeman, 1865-1943) μελετούσε τις ιδιότητες τόσο της ύλης όσο και των ακτινοβολιών κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Στην πορεία των μελετών του αυτών παρατήρησε ότι το φάσμα εκπομπής ορισμένων στοιχείων έδειχνε συστηματικά μια ασυνήθιστη συμπεριφορά καθώς όλες οι φασματικές γραμμές έδειχναν ότι σχάζονται σε περισσότερες από μία συνιστώσες. Από τη διερεύνηση του φαινομένου αυτού διαπίστωσε ότι η διάσπαση των φασματικών γραμμών δεν οφειλόταν σε κάποια

επίδραση του πεδίου στη μορφή, την έκταση και την ενεργειακή κατάσταση της φλόγας, και ονομάστηκε φαινόμενο Zeeman.



Σχήμα 1.4. Αποτελέσματα της πρώτης εργασίας του Zeeman. Παριστάνονται οι δύο κύριες φασματικές γραμμές του νατρίου και στη συνέχεια η διάσπασή τους όταν η παρατήρηση έγινε παρουσία του πεδίου.

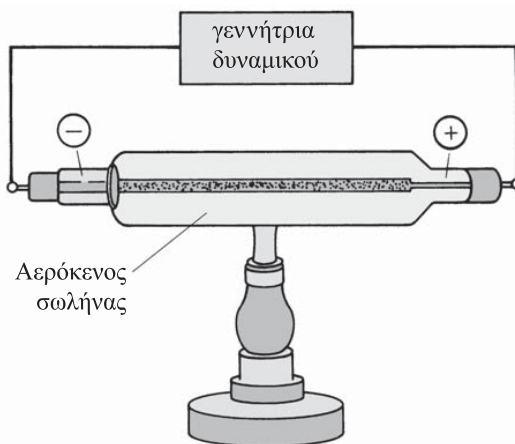
Οι παρατηρήσεις αυτές υποδείκνυαν ότι η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα άτομα ήταν μια απλή διαδικασία εφόσον όμως τα άτομα μπορούσαν να περιγραφούν μόνο με ορισμένες ενεργειακές καταστάσεις. Αυτή η ασυνέχεια στις τιμές των ενεργειών του ατόμου ήταν κάτι ασυνήθιστο στην κλασική Φυσική ενώ πολύ ενδιαφέρον ήταν το φαινόμενο της διαφοροποίησης των ενεργειών με την επίδραση ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου.

1.5 Καθοδικές ακτινοβολίες – Ιονισμός αερίων – Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Τα αέρια ήταν πάντοτε σημαντικός πόλος έλξης του ενδιαφέροντος των χημικών. Είναι γνωστό ότι οι πρώτοι απλοί αλλά και βασικοί νόμοι της Χημείας αναφέρονται στα αέρια και συγκεκριμένα στη συμπεριφορά ορισμένης μάζας τους κάτω από διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η δυνατότητα κατασκευής σωλήνων με σχετικό κενό, συνετέλεσε στη μελέτη των αερίων κάτω από συνθήκες ελαττωμένης πίεσης. Όταν το κενό μπόρεσε να γίνει υψηλότερο και

συνδυάστηκε με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα των σωλήνων, προέκυψαν εντυπωσιακά αποτελέσματα, που έμελλε να αποτελέσουν την αφετηρία πολλών εξελίξεων στον τομέα τόσο της Φυσικής όσο και της Χημείας. Οι ακτινοβολίες που παρατηρήθηκαν κάτω από τις συνθήκες αυτές καθώς και οι ιδιότητές τους ήταν ένα σημαντικό βήμα τόσο για την κατανόηση της συμπεριφοράς της ύλης όσο και για τη διερεύνηση της δυνατότητας δημιουργίας ακτινοβολίας με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στην ύλη.

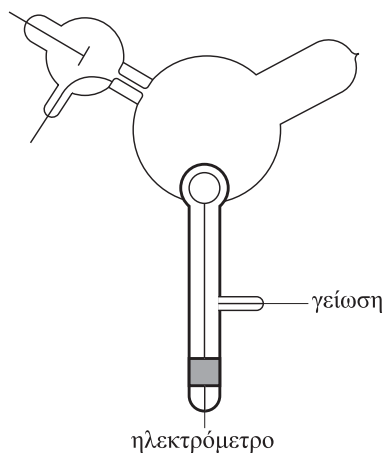
Ο τρόπος παραγωγής των καθοδικών ακτινοβολιών και οι ιδιότητές τους να προκαλούν φυσικά και χημικά φαινόμενα, έδωσαν μεγάλη ώθηση στην ανάπτυξη τόσο των θεωριών όσο και στην κατασκευή ευαίσθητων συσκευών που βοήθησαν στον προσδιορισμό του ελαχίστου ορίου, στο χώρο και το χρόνο, μέχρι το οποίο διατηρούσαν τις ιδιότητές τους αυτές. Οι πρώτοι αερόκενοι σωλήνες κατασκευάστηκαν το 1855 από τον Geissler (Henry Geissler, 1814-1879) ενώ λίγο αργότερα ο Crookes (William Crookes, 1832-1919) ήταν ο πρώτος που ανέφερε πειραματικά δεδομένα που είχαν σχέση με την **καθοδική ακτινοβολία**. Στα 1858 διαπιστώθηκε πειραματικά ότι οι καθοδικές ακτίνες έφεραν αρνητικό φορτίο ενώ το 1869 αποδείχθηκε ότι ακολουθούν ευθεία πορεία απομακρυνόμενες από την κάθοδο.



Σχήμα 1.5. Διάταξη παραγωγής καθοδικών ακτινοβολιών.

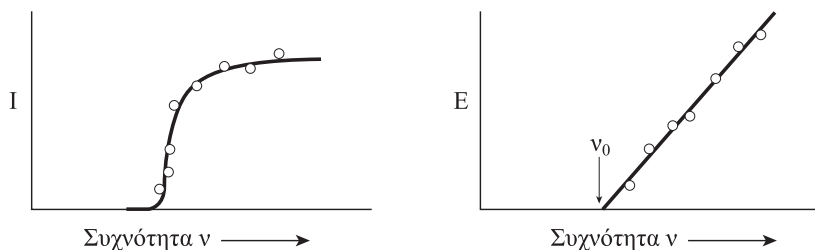
Ο όρος “καθοδικές ακτινοβολίες” προτάθηκε περίπου δέκα χρόνια αργότερα αφού πρώτα αποδείχθηκε πέρα από κάθε αμφιβολία ότι η πηγή τους ήταν πράγματι η κάθοδος. Στα 1895 ο Perrin (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942) επαναπροσδιόρισε το γεγονός ότι οι καθοδικές ακτινοβολίες ήταν φορείς αρνητικού φορτίου χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροσκόπιο. Η διάταξη που χρησιμοποίησε επιβεβαίω-

σε ακόμη ότι επρόκειτο για σωματίδια φορτισμένα αρνητικά και όχι για κύματα που διαδιδόταν μέσω του αιθέρα. Δύο χρόνια αργότερα, ο Tompson (Joseph John Tompson, 1856-1940) με τη βοήθεια μιας πιο περίπλοκης πειραματικής διάταξης απέδειξε οριστικά ότι πηγή των καθοδικών ακτινοβολιών ήταν η κάθοδος ενός αερόκενου σωλήνα, έδειξε ακόμη ότι εκτρέπονται της πορείας τους με την επίδραση ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου και προσδιόρισε, με βάση τις τιμές για το φορτίο τους και την καμπυλότητα της τροχιάς τους κατά την εκτροπή τους με ηλεκτρικό πεδίο, το λόγο της μάζας προς το φορτίο των σωματιδίων. Ανάλογα με το είδος του σωλήνα και το αέριο που βρισκόταν σ' αυτόν, ο λόγος m/e κυμαινόταν μεταξύ 3 και $6 \cdot 10^{-8}$.



Σχήμα 1.6. Διάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποίησε ο Τόμσον για τις μετρήσεις του πάνω στο φορτίο των καθοδικών ακτινοβολιών.

Μια από τις ιδιότητες της ακτινοβολίας είναι η αλληλεπίδρασή της με την ύλη και μια από τις πιο αξιοσημείωτες αλληλεπιδράσεις ήταν αυτή που συνέβαινε την επιφάνεια αλκαλιμετάλλων ή ημιαγωγών. Η πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας στις επιφάνειες αυτές είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων). Το ιδιόμορφο χαρακτηριστικό του φαινομένου αυτού ήταν η μεταβολή της έντασης του παραγόμενου ρεύματος καθώς και η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων. Τα δύο αυτά μεγέθη δεν είχαν μια απλή γραμμική εξάρτηση από την ενέργεια των ακτινοβολιών που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7. Η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για να παρατηρηθεί ηλεκτρικό ρεύμα, αποδείχθηκε ότι ήταν καθορισμένη και σταθερή για κάθε μεταλλική επιφάνεια και ονομάστηκε έργο εξόδου και ήταν χαρακτηριστική για κάθε υλικό.



Σχήμα 1.7. Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Στο α) δίνεται η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και στο β) η μετρούμενη κινητική ενέργεια του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου σε συνάρτηση με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Με ν_0 σημειώνεται η χαρακτηριστική συχνότητα της δέσμης ακτινοβολήσης, κάτω από την οποία δεν παρατηρείται κανένα φαινόμενο.

1.6 Ακτινοβολίες X – Ραδιενέργεια

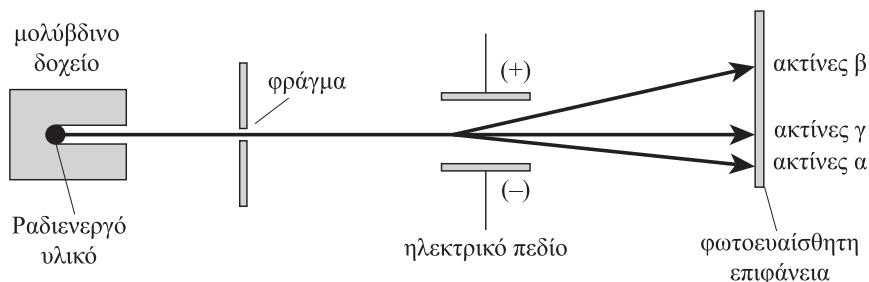
Η ανακάλυψη των ακτίνων που φέρουν το όνομά του, από τον Röntgen (William Konrad Röntgen, 1845-1923) ήταν άλλη μια από τις σημαντικές ανακαλύψεις στα τέλη του 19ου αιώνα. Ο σωβινισμός ήταν εκείνος που απέτρεψε τους βρετανούς και γάλλους επιστήμονες ν' αποδεχθούν τον όρο ακτίνες Röntgen και για το λόγο αυτό, μέχρι και σήμερα γίνεται συνήθως αναφορά στις ακτίνες X. Η ακτινοβολία αυτή πάντως εξετάσθηκαν με μεγάλη προσοχή τόσο ως προς την παραγωγή τους όσο και ως προς τις κάθε είδους επίδρασή τους στην ύλη.

Η διαμάχη για τη φύση του φωτός ήταν ήδη αρκετά παλιά και σκληρή, εφόσον οι δύο κύριες απόψεις, που υποστήριζαν την **σωματιδιακή** και την **κυματική** φύση των φορέων του φωτός, είχαν ως επιχειρήματα ορισμένα ξεκάθαρα πειραματικά δεδομένα, ενώ ταυτόχρονα προσπάθησαν να λύσουν, στα πλαίσια των δικών τους αντιλήψεων, τα προβλήματα που παρουσίαζε η αντίθετη άποψη ως δικά της επιχειρήματα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η περίθλαση των φωτεινών ακτίνων από κρυστάλλους ορισμένων σωμάτων και το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, που συνηγορούσαν αντίστοιχα για την κυματική και σωματιδιακή φύση του φωτός.

Η περίθλαση των ακτίνων X κατά την πρόσπτωσή τους σε κρυστάλλους ορισμένων ουσιών, έδειξε φαινόμενα ανάλογα με την ανάκλαση γεγονός που τελικά εδραίωσε την άποψη ότι και οι ακτίνες X ήταν μέρος του λεγόμενου ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ανήκαν δηλαδή στην ίδια κατηγορία ακτινοβολιών με τις ορατές, τις υπέρυθρες και τις υπεριώδεις ακτινοβολίες. Μελέτη των αποτελεσμάτων της περίθλασης ακτίνων X από κρυστάλλους έδειξε ορισμένες κανονικότητες

τες, η ανάλυση των οποίων, με βάση τις σχέσεις της κλασικής οπτικής έδωσε τη δυνατότητα να υπολογισθεί το μέγεθος του “εμποδίου” το οποίο είχε προκαλέσει την περίθλαση, που δεν ήταν άλλο από την απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων στον κρύσταλλο. Έτσι, έμμεσα, έγινε δυνατή η καταγραφή της ακριβούς δομής κρυσταλλικών ενώσεων, κάτι που σήμερα είναι πάρα πολύ χρήσιμο και θεωρείται απλό, και αναφέρεται ως λύση της δομής ή κρυσταλλογραφική μελέτη της δομής μιας ένωσης.

Το όνομα του Becquerel (Antoine Henry Becquerel, 1852-1908) συνδέεται άμεσα με τη ραδιενέργεια, την οποία ανακάλυψε τυχαία, καθώς προσπαθούσε να μετρήσει το φαινόμενο του φθορισμού ορισμένων ορυκτών και την επίδραση του πάνω σε φωτογραφική πλάκα. Κατά τη διάρκεια μιας συννεφιασμένης περιόδου που δεν επέτρεψε τη διεξαγωγή του πειράματος με κάποιο ορυκτό του ουρανίου, παρατήρησε αλλοίωση της φωτογραφική πλάκας φαινόμενο που απέδωσε σε κάποια μυστηριώδη ιδιότητα του ατόμου του ουρανίου. Σύντομα αποδείχθηκε ότι και άλλες χημικές ενώσεις του ουρανίου και ορισμένων άλλων στοιχείων εμφάνιζαν ανάλογες ιδιότητες και μάλιστα η διαπίστωση της ύπαρξης ορισμένων νέων στοιχείων έγινε με βάση την εξαιρετικά έντονη εκπομπή ραδιενεργών ακτινοβολιών από τα άτομα τους. Σ’ αυτό βοήθησε πολύ η εμπειρισματομένη και εξοντωτική ενασχόληση του ζεύγους Curie (Maria Sklodowska-Curie, 1867-1934; Pierre Curie, 1859-1906). Με τα πειράματά τους διαπιστώθηκε ότι το άτομο μπορούσε να είναι πηγή παραγωγής ακτινοβολιών με ενέργειες τρομακτικές σε σχέση με τις γνωστές ενέργειες που συνοδεύουν τα τυπικά χημικά φαινόμενα. Έγινε φανερό ότι έπρεπε να διερευνηθεί ποια άτομα και γιατί είχαν τη δυνατότητα εκπομπής αυτών των ισχυρών ακτινοβολιών. Φυσικό επακόλουθο ήταν να υπάρξει άμεσο ενδιαφέρον για την εφαρμογή των ακτινοβολιών αυτών κατά τον τρόπο που παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί ο ηλεκτρισμός, ο μαγνητισμός και ταυτόχρονα περίπου οι ακτίνες X. Σύντομα αποδείχθηκε από το Rutherford (Ernest Rutherford, 1871-1937) ότι τα άτομα μπορούσαν να εκπέμπουν περισσότερα από



Σχήμα 1.8. Σχηματική παράσταση εκπομπής ακτινοβολιών από άτομο κατά τη ραδιενεργό διάσπασή του.

ένα είδη ακτινοβολιών που ονομάσθηκαν αντίστοιχα α , β και γ . Από τη μελέτη των ιδιοτήτων τους, και ειδικότερα η δυνατότητά τους να διαδίδονται ή όχι μέσα από αέρια ή στερεά σώματα. Η ταυτοποίηση των ακτινοβολιών αυτών με σωματίδια, ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες εξαιρετικά μικρού μήκους κύματος αντίστοιχα, στηρίχθηκε σε μετρήσεις της απόκλισης μιας δέσμης τους με την επίδραση ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου καθώς και η δυνατότητά τους να καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο αγωγίμο το μέσο διάδοσής τους.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων αυτών έκανε φανερό ότι το άτομο δεν ήταν ένα συμπαγές σταθερό και αδρανές σώμα αλλά η πηγή μεγάλων δυνάμεων και πιθανός παραγωγός ενέργειας σε μεγάλες ποσότητες, και μάλιστα κατά τρόπο ασυνεχή ή διακριτό.

16° Κεφάλαιο

Η ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

16.1 Η ατμόσφαιρα

Η μεταφορά όλων των στοιχείων που έχουν περιγραφεί για τα διαλύματα στην πραγματικότητα της υγρής μάζας των λιμνών, ποταμών και θαλασσών είναι σχετικά απλή. Υπάρχει όμως σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ όσων αναφέρθηκαν για την αέρια φάση και όσων συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα, κυρίως επειδή στην περίπτωση αυτή υπάρχει η σημαντική επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Η επίδραση της ακτινοβολίας αυτής, ανάλογα με την ένταση που έχει καθώς και ανάλογα με τα χημικά είδη τα οποία εντοπίζονται σε διάφορες περιοχές της ατμόσφαιρας μπορεί να οδηγήσει στη διέγερση των μορίων σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό των χημικών ενώσεων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, καμιά φορά και τη διάσπαση δεσμών, με επακόλουθο το σχηματισμό νέων ενώσεων καθώς τα σχηματιζόμενα θραύσματα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ή με γειτονικά μόρια. Το δραματικότερο από τα φαινόμενα αυτά είναι η **ομόλυση**, δηλαδή η διάσπαση ενός μορίου σε δύο τμήματα το καθένα από τα οποία διατηρεί ένα από τα ηλεκτρόνια του δεσμού που διασπάσθηκε. Τα συστήματα αυτά ονομάζονται **ρίζες** και έχουν, προφανώς, σημαντικά αυξημένη ηλεκτρονιοσυγγένεια και κατά συνέπεια και σημαντική δραστικότητα.

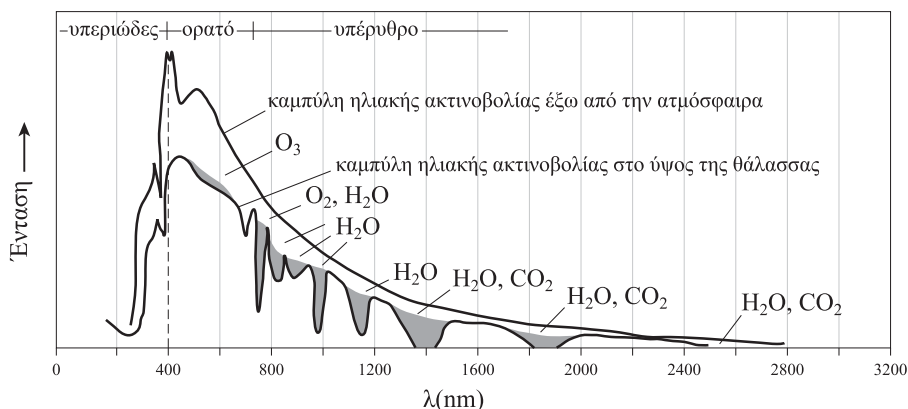


Προφανώς, τα προϊόντα αυθόρμητων αντιδράσεων των ριζών A^{\bullet} και B^{\bullet} που προκύπτουν στην παραπάνω διαδικασία μπορεί να είναι τα μόρια $A-B$, $A-A$, $B-B$ ή οτιδήποτε άλλο που θα περιέχει ως τμήμα του το A ή το B , εφόσον στην

περιοχή του αρχικού συστήματος ΑΒ υπάρχουν και άλλα χημικά είδη.

Υπεύθυνη για τις διαδικασίες αυτές είναι η υπεριώδης ακτινοβολία. Αυτή διακρίνεται σε τρεις κύριες περιοχές, ανάλογα με το μήκος κύματος των φωτονίων. Οι περιοχές αυτές ονομάζονται UV_A , UV_B και UV_C και περιλαμβάνουν ακτινοβολίες με μήκη κύματος 315-400 nm, 280-315 nm και 100-280 nm αντίστοιχα.

Οι σπουδαιότερες από τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας σχετίζονται με το σχηματισμό ή τη διάσπαση του οξυγόνου, του όζοντος και της ρίζας υδροξυλίου. Σημαντικές είναι επίσης οι αντιδράσεις που σχετίζονται με τη δραστηριότητα των οξειδίων του αζώτου και του θείου που αποτελούν κύριο τμήμα των ατμοσφαιρικών ρύπων. Ακόμη, οι δράσεις αλογονούχων ενώσεων είναι σημαντικές και σχετίζονται με τη μεγάλη δραστηριότητα των ριζών αλογόνων και κυρίως φθορίου και χλωρίου που μπορεί να συμμετέχουν πρακτικά σε κάθε αντίδραση στα ανώτερα στρώματα της ατμοσφαιρας. Στο διάγραμμα 16.1 παρουσιάζεται η κατανομή της έντασης της υπεριώδους ακτινοβολίας σε διάφορα ύψη από την επιφάνεια του εδάφους για να φανεί η συμβολή των φωτοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα τη σημαντική ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος.

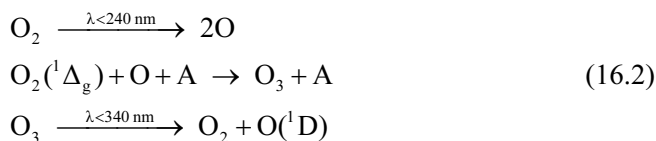


Σχήμα 16.1. Παράσταση της έντασης της υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας στα όρια της ατμόσφαιρας και στην επιφάνεια του εδάφους. Σημειώνονται οι περιοχές απορρόφησης οι οποίες συνδέονται με συγκεκριμένα μόρια που απαντούν στην ατμόσφαιρα.

Ορισμένες από τις παραπάνω αντιδράσεις δίνονται στη συνέχεια, ενώ η συμμετοχή κάποιας άλλης ουσίας σ' αυτές, που συνήθως έχει το ρόλο του καταλύτη, δηλώνεται με το γενικό σύμβολο Α.

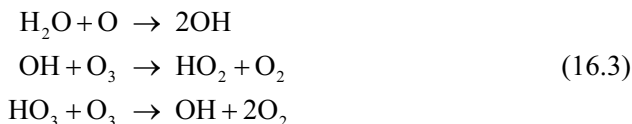
Στρώμα του όζοντος

Το όζον, για το οποίο γίνεται εκτεταμένη έρευνα τα τελευταία χρόνια, σχηματίζεται κυρίως κατά την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας στο οξυγόνο με ενδιάμεσο προϊόν ατομικό οξυγόνο. Με ανάλογη διαδικασία γίνεται η διάσπαση του όζοντος σε οξυγόνο.

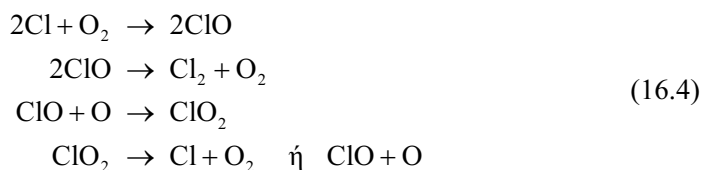


Στις παραπάνω αντιδράσεις, το A παριστάνει οποιοδήποτε υπόστρωμα, δηλαδή κάθε χημικό είδος το οποίο βρίσκεται σχετικά κοντά στο O_2 . Ακόμη, ο συμβολισμός $^1\Delta_g$ υποδηλώνει ότι το άτομο του οξυγόνου, τη στιγμή που σχηματίζεται, βρίσκεται στη διεγερμένη του κατάσταση όπου το συνολικό του σπιν είναι μηδέν, ενώ όπως είδαμε η βασική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του μορίου έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια με παράλληλο σπιν (και φυσικά ολικό σπιν 1, δηλαδή πολλαπλότητα σπιν $2S+1=3$ και συμβολίζεται ως $\text{O}_2(^3\Sigma_g)$).

Το όζον αλληλεπιδρά και με άλλα μόρια που υπάρχουν στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας δίνοντας διάφορα προϊόντα όπως φαίνεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



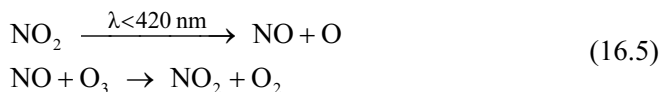
Οι αντίστοιχες αντιδράσεις με τη δραστική ρίζα του χλωρίου είναι οι ακόλουθες:



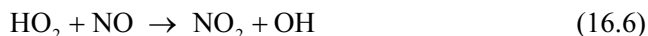
Είναι εμφανές από τις αντιδράσεις αυτές ότι ο επανασχηματισμός ρίζας χλωρίου μπορεί να προχωρεί θεωρητικά για άπειρο χρονικό διάστημα, καταστρέφοντας με τον τρόπο αυτό μεγάλες ποσότητες όζοντος.

Η νιτρική ρίζα απορροφά πολύ έντονα στο ορατό τμήμα του φάσματος και για το λόγο αυτό η αντίδραση διάσπασής της υπερτερεί σημαντικά κατά τη διάρκεια

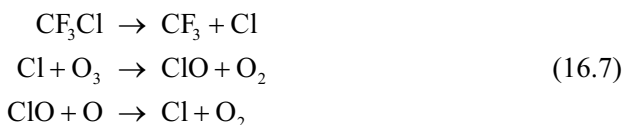
της ημέρας, ενώ η αντίδραση σχηματισμού της επικρατεί κατά τη διάρκεια της νύχτας. Παρόλο που η ρίζα είναι αρκετά αδρανέστερη σε σχέση με τη ρίζα του υδροξυλίου, έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλει σημαντικά στην οξειδωτική διάσπαση οργανικών μορίων, καθώς και του όζοντος.



ενώ ακόμη συμβαίνει και η αντίδραση

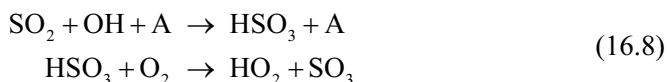


Το πρόβλημα που παρουσιάστηκε στο στρώμα του όζοντος και που σχετίστηκε με την παρουσία στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας διαφόρων φθοριοχλωριωμένων υδρογονανθράκων, έχει ως βάση τη χρήση αυτών των υποκατεστημένων υδρογονανθράκων ως προωθητικών και ως ψυκτικών μέσων, εξαιτίας της μεγάλης πτητικότητάς τους και της αδρανείας τους στα περισσότερα χημικά αντιδραστήρια σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν στην επιφάνεια της γης. Ωστόσο, ένα τυπικό παράδειγμα φωτοχημικών αντιδράσεων που μπορεί να συμβούν σε μεγάλο ύψος είναι το εξής:



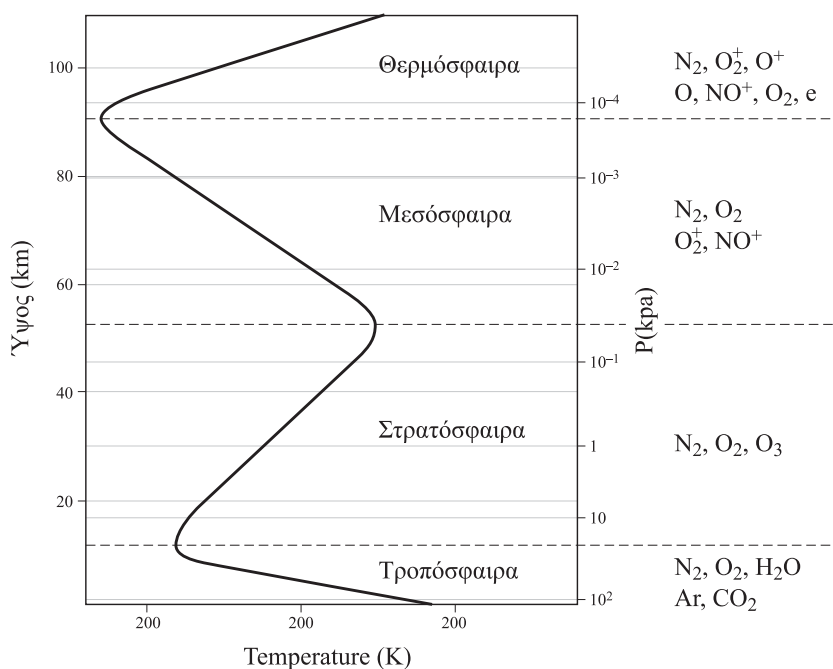
Οξίνη βροχή

Ένα ακόμη από τα προβλήματα που έχουν ανακύψει τις τελευταίες δεκαετίες σχετίζεται με τη λεγόμενη όξινη βροχή. Από τους ρύπους της ατμόσφαιρας, τα οξείδια του αζώτου ήταν ως ένα σημείο “φυσιολογικά” με την έννοια ότι μπορούσαν να προκύψουν από την αντίδραση ριζών αζώτου και οξυγόνου, τα οποία είναι τα κύρια συστατικά της ατμόσφαιρας. Ωστόσο, η παραγωγή οξειδίων του αζώτου επιτείνεται λόγω των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, συνήθως μάλιστα συνοδεύεται και από την παραγωγή των αντίστοιχων οξειδίων του θείου. Τα οξείδια του θείου δίνουν τις επόμενες αντιδράσεις σε συνθήκες ξηρής ατμόσφαιρας:

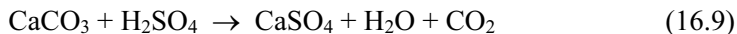


Στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα είναι υγρή, εξαιτίας της τοπικής ύπαρξης κάποιου νέφους, τα μόρια του νερού αντιδρούν άμεσα με τα οξείδια του θείου

και σχηματίζουν θειώδες και θειικό οξύ καθώς επίσης και τα αντίστοιχα μονοανιόντα τους. Οι ουσίες αυτές προκαλούν με την εφυδάτωσή τους, τοπικές θρομβώσεις στο νέφος και κατά συνέπεια ευνοούν τη δημιουργία βροχής. Η βροχή αυτή ονομάζεται όξινη επειδή το pH του βρόχινου αυτού νερού είναι πολύ χαμηλότερο από το 5,5 που αντιστοιχεί στο πόσιμο νερό και που οφείλεται στο διαλυμένο CO_2 . Κατά την πτώση της στο έδαφος η όξινη βροχή καταστρέφει τους ζωντανούς ιστούς, φυτικούς και ζωϊκούς, καθώς επίσης και άλλα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή. Για παράδειγμα έχουν προκληθεί μεγάλες και ανεπανόρθωτες καταστροφές σε μαρμάρινα έργα τέχνης, εξαιτίας της αντίδρασης του μαρμάρου με τα συστατικά της όξινης βροχής και της μετατροπής του σε θειικό ασβέστιο, το οποίο είναι υλικό χωρίς τη συνοχή και την ανθεκτικότητα του ανθρακικού ασβέστιου. Το υλικό γίνεται πιο πορώδες επειδή τα πτητικά μόρια του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα φεύγουν από τη στερεή φάση στην ατμόσφαιρα. Ακόμη, το θειικό ασβέστιο είναι πολύ πιο διαλυτό στο νερό από το ανθρακικό ασβέστιο και για το λόγο αυτό το τελικό προϊόν της επίδρασης της όξινης βροχής αποσυνθάνεται πολύ εύκολα.



Σχήμα 16.2. Μεταβολή της θερμοκρασίας και κατανομή των κύριων χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το ύψος από την επιφάνεια της θάλασσας.



Φυσικά οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως, συμβαίνουν σε διαφορετικά σημεία της ατμόσφαιρας, εκεί όπου υπάρχει σημαντική συγκέντρωση των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν σε κάθε περίπτωση. Ακόμη οι συνολικές ποσότητες των προϊόντων είναι σχετικά μικρές επειδή είναι σχετικά μικρές οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Αυτό συσχετίζεται φυσικά με τη βαρύτητα της γης, που παρόλο που έχει ατμόσφαιρα μέχρι του ύψους των 200 km από την επιφάνεια του εδάφους, εμφανίζει το 99% της συνολικής της μάζας μέχρι ύψους 20 km και το 50% αυτής μέχρι ύψους 5 km από την επιφάνεια του εδάφους. Επιπρόσθετα, η μεταβολή της θερμοκρασίας με την απόσταση από το έδαφος δεν είναι ούτε ομαλή ούτε μονοτονική, όπως φαίνεται από το γενικό και συνοπτικό διάγραμμα 16.2.

Φαινόμενο του θερμοκηπίου

Στα θερμοκήπια, γίνεται προσπάθεια συγκράτησης της θερμότητας στον εσωτερικό χώρο της κατασκευής. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με τη βοήθεια της γυάλινης στέγης του θερμοκηπίου. Η στέγη αυτή απορροφά τις ορατές και υπεριώδεις ακτινοβολίες και παγιδεύει τη θερμότητα στο εσωτερικό του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η περιορισμένη κυκλοφορία αέρα συμβάλλει στη διατήρηση της θερμότητας και την αύξηση της σχετικής υγρασίας στο θερμοκήπιο.

Το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό εμφανίζουν έντονες ταινίες απορρόφησης στο υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Με την ιδιότητά τους αυτή συντελούν στην εμφάνιση στην επιφάνεια της γης καταστάσεων παρόμοιων μ' αυτές που συμβαίνουν στο θερμοκήπιο και ονομάζονται φαινόμενο του θερμοκηπίου. Από το σχήμα 16.1 φαίνεται ότι η γη δέχεται μεγάλη ένταση ακτινοβολίας από τον ήλιο. Η ακτινοβολία αυτή είναι κυρίως υπεριώδης και ορατή. Η επιφάνεια της γης ακτινοβολεί επίσης προς το διάστημα, όμως, επειδή η γη είναι πολύ πιο ψυχρή από τον ήλιο, η ακτινοβολία της εντοπίζεται κυρίως στο υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος των ακτινοβολιών. Τα μόρια των CO_2 και H_2O απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία και διεγείρονται. Κατά την αποδιέγερσή τους, αποδίδουν την ενέργεια που έχουν προσλάβει με τη μορφή θερμικής ενέργειας στο περιβάλλον, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του. Το φαινόμενο έγινε εμφανές τα τελευταία χρόνια μετά από μια σειρά εκτενών και συστηματικών μετρήσεων για τη μέση θερμοκρασία του πλανήτη και σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της ποσότητας του CO_2 στην ατμόσφαιρα.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου επιδεινώνεται με την παρουσία στην ατμόσφαιρα και άλλων μορίων, όπως τα οξείδια του θείου και του αζώτου, τα οποία

εμφανίζουν έντονες απορροφήσεις στο υπέρυθρο. Ακραίο παράδειγμα του φαινομένου του θερμοκηπίου αποτελεί ο πλανήτης της Αφροδίτης, όπου οι παρατηρήσεις έδειξαν πως η σημερινή του ατμόσφαιρα αποτελείται από πυκνά σύννεφα διοξειδίου του άνθρακα όπου είναι διαλυμένη μεγάλη ποσότητα από θειικά ιόντα. Καθημερινό αντίστοιχο φαινόμενο, αλλά σε μικρότερη κλίμακα, αποτελεί το φωτοχημικό νέφος (smog, από σύντμηση των λέξεων smoke = καπνός και fog = ομίχλη) στις μεγαλουπόλεις του δυτικού κόσμου με τη μεγάλη κυκλοφορία αυτοκινήτων και με τις μεγάλες γειτονικές βιομηχανικές περιοχές, που παράγουν μεγάλες ποσότητες από οξείδια του άνθρακα, του αζώτου και του θείου.

16.2 Η υδρόσφαιρα

Πόσιμο και θαλασσινό νερό

Το 60-70% του σώματος του ανθρώπου αποτελείται από νερό, και σε μερικά φρούτα το ποσοστό αυτό ανέρχεται στο 90%. Στη βιόσφαιρα υπάρχουν, σύμφωνα με γενικές εκτιμήσεις 1,5 γιγατόνοι νερό κατανεμημένο περίπου 97% στις θάλασσες, 2% στους πάγους και λιγότερο από 1% στη μορφή του πόσιμου νερού.

Ανάλογα με την % κατά βάρος περιεκτικότητα του νερού σε άλατα το πόσιμο νερό χαρακτηρίζεται ως.

0 – 0,1%	πόσιμο
0,1 – 1%	υφάλμυρο

ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες, οι όροι είναι

1 – 10%	αλμυρό
> 10%	άλμη (σαλαμούρα)

Όταν στην καθημερινή συζήτηση γίνεται λόγος για την άλμη της θάλασσας, η έκφραση είναι τυπικά σωστή εφόσον ουσιαστικά η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε άλατα είναι της τάξης του 3,5% κατά βάρος. Η συνήθης περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε διάφορα ιόντα είναι:

Cl^-	0,55 M	Na^+	0,46 M
SO_4^{2-}	0,03 M	Mg^{2+}	0,05 M
Ca^{2+}	0,01 M	K^+	0,01 M

ενώ υπάρχουν ακόμη Br^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,005 Μ.

Το νερό της θάλασσας εμφανίζει μια ποικιλία θερμοκρασιών, κυρίως μεταξύ $+22$ και -2°C στην επιφάνεια, ενώ κάτω από βάθος 2 km είναι αξιοσημείωτη η σταθερότητα της θερμοκρασίας του στους 2°C . Ακόμη είναι αξιοσημείωτη η σταθερότητα του pH του γύρω στα 8,2, εξαιτίας της ρυθμιστικής δράσης των όξινων ανθρακικών και όξινων φωσφορικών ιζημάτων που βρίσκονται στον πυθμένα των θαλασσών και των ωκεανών.

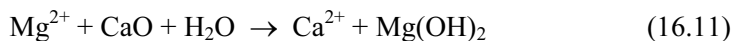
Από το θαλασσινό νερό, παράγονται με σχετικά απλό και οπωσδήποτε οικονομικώς σύμφороο τρόπο, τέσσερις ουσίες και συγκεκριμένα πόσιμο νερό, μαγειρικό αλάτι, βρώμιο και μαγνήσιο.

- Το πόσιμο νερό παράγεται από το θαλασσινό με διαδικασίες αφαλάτωσης. Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη διαδικασία είναι αυτή της αντίστροφης ώσμωσης.
- Το αλάτι παράγεται σε μεγάλες ποσότητες (υπολογίζεται σε 40 εκατομμύρια τόνους το χρόνο) από τις αλυκές, μετά από την εξάτμιση του νερού.
- Το βρώμιο παράγεται από τα βρωμιούχα ιόντα που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό, με μια διαδικασία που συνοπτικά είναι η εξής:
 - α) Ρύθμιση του pH στο 3,5 με προσθήκη θεικού οξέος.
 - β) Οξείδωση προς μοριακό βρώμιο με τη διαβίβαση στο νερό αερίου χλωρίου



Το βρώμιο, ως πτητικό υγρό απομακρύνεται με ρεύμα θερμού αέρα.

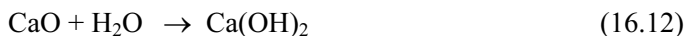
- Το μαγνήσιο παραλαμβάνεται μετά από κατεργασία του νερού με οξείδιο του ασβεστίου και διήθηση του τελικού μίγματος.



Οποιοδήποτε νερό που δεν είναι αλμυρό, προκειμένου να γίνει πόσιμο πρέπει να υποστεί μια σειρά κατεργασιών που περιληπτικά είναι οι ακόλουθες:

- 1 Αποθήκευση για μικρό χρονικό διάστημα σε μεγάλες δεξαμενές για να κατακρημνισθούν τα ογκωδέστερα από τα αιωρούμενα σ' αυτό σωματίδια.
- 2 Μεταφορά σε δεξαμενή όπου προστίθεται οξείδιο του ασβεστίου και στη συνέχεια θεικό αργίλιο σε λεπτό διαμερισμό. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός ζελατινώδους αιωρήματος από υδροξείδιο του αργιλίου, που καθώς καθιζάνει, συμπαρασύρει μαζί του και όλα τα άλλα μικροσκοπικά αιωρήματα

που δεν είχαν κατακαθίσει προηγουμένως.



- 3 Απομάκρυνση του ιζήματος του υδροξειδίου του αργιλίου με διήθηση μέσα από στρώμα άμμου.
- 4 Οξυγόνωση του νερού με τη μεταφορά του σε υπαίθριο χώρο και με τη χρήση είτε φτερωτής είτε πίδακα. Με τον τρόπο αυτό αναστέλλεται η ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων.
- 5 Επίδραση όζοντος ή χλωρίου, έτσι ώστε και τα αερόβια βακτήρια που υπάρχουν να εξοντωθούν. Η χρήση όζοντος είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον αφού το τελικό προϊόν είναι οξυγόνο, έχει όμως το μειονέκτημα ότι πρέπει η μονάδα παραγωγής του να βρίσκεται σε συνεχή λειτουργία και να είναι εγκατεστημένη στο χώρο επεξεργασίας του νερού. Η χρήση χλωρίου μπορεί να γίνει από φιάλες ή κυλίνδρους που περιέχουν το αέριο σε μεγάλη πίεση. Στην περίπτωση αυτή το τοξικό συστατικό που σχηματίζεται είναι το υποχλωριώδες οξύ ενώ πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την εξουδετέρωση και του παραγόμενου υδροχλωρικού οξέος.



Παρουσία του νερού στις χημικές ενώσεις

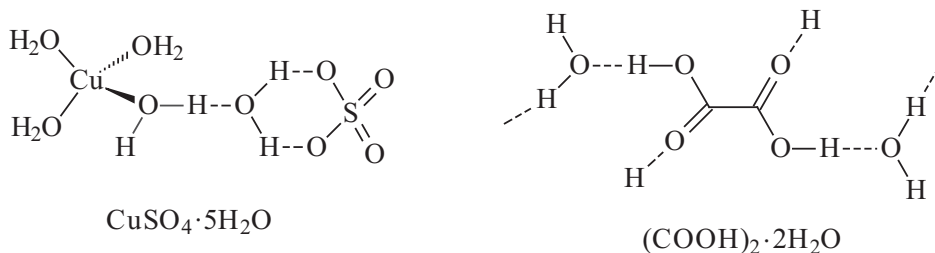
Το νερό απαντά σε ποικιλία μορφών σε διάφορα σώματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις πρόκειται για υγρασία, δηλαδή για μόρια νερού που προσροφώνται στην επιφάνεια των στερεών σωμάτων. Η υγρασία μπορεί ν' απομακρυνθεί σχετικά εύκολα, αν το υγρό σώμα τοποθετηθεί σε ένα κλειστό και ξηρό χώρο. Τότε, μόρια της επιφανειακής υγρασίας τείνουν να μεταφερθούν στην αέρια φάση ώστε να αποκατασταθεί η τιμή της τάσης ατμών του νερού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία που βρίσκεται το σώμα.

Μια ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί το ζεολιθικό νερό. Οι ζεόλιθοι είναι σώματα είτε φυσικά είτε τεχνητά. Τα μακρομόριά τους αποτελούνται από αργιλιοπυρτικές ομάδες διαταγμένες σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα, με τρόπο ώστε να σχηματίζονται μεγάλες κοιλότητες, τα λεγόμενα κανάλια, που οδηγούν από την επιφάνεια στο εσωτερικό του μακρομορίου. Σ' αυτά τα κενά του πλέγματος των ζεολιθών μπορεί να εισχωρήσουν μόρια νερού και να συγκρατηθούν με ισχυρές αλλη-

λεπιδράσεις με τα επιφανειακά άτομα οξυγόνου του υλικού. Οι **ζεόλιθοι** οφείλουν το όνομά τους και την κύρια εφαρμογή τους, που είναι η απομάκρυνση του νερού από ζέοντα διαλύματα οργανικών ουσιών, στην ιδιότητά τους να συγκρατούν τα μόρια του νερού. Έτσι, η προσθήκη μικρών ποσοτήτων από ζεόλιθο σε ένα οργανικό διαλύτη καθαρότητας 99,5% και ο βρασμός του διαλύματος αυτού, έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό των μορίων του νερού στο πλέγμα του ζεόλιθου και την παραλαβή του οργανικού διαλύτη χωρίς ίχνος υγρασίας. Ο ζεόλιθος μπορεί ν' ανακτηθεί αν θερμανθεί για ώρα σε μια θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία βρασμού του νερού, για παράδειγμα στους 110 °C.

Σε πολλές περιπτώσεις το νερό συμμετέχει στη δομή μιας ένωσης με τη μορφή μορίων νερού που εφυδατώνουν τα ιόντα της ένωσης ή σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις πολικές της ομάδες. Ανάλογα με την περίπτωση το νερό αυτό μπορεί να διακριθεί σε **κατιονικό** ή **ανιονικό**. Το νερό εφυδάτωσης απομακρύνεται σχετικά δύσκολα σε σχέση με το ζεολιθικό.

Τέλος το νερό μπορεί να συμμετέχει στο σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος μιας ουσίας. Η συμμετοχή αυτή οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με πολικές ομάδες ή ιόντα που ανήκουν σε γειτονικά μόρια στο πλέγμα. Η μορφή αυτή του νερού, γνωστή ως **κρυσταλλικό νερό**, είναι ουσιαστική για τη διατήρηση του κρυσταλλικού πλέγματος της ουσίας. Η προσπάθεια για την απομάκρυνσή του κρυσταλλικού νερού (ή νερού κρυστάλλωσης) με θέρμανση, οδηγεί στην καταστροφή του πλέγματος της ουσίας.



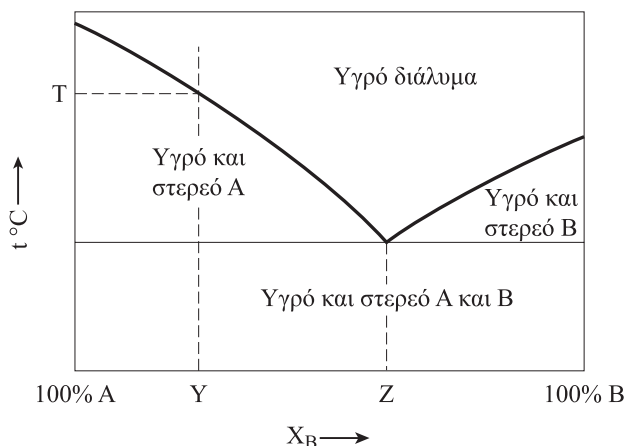
Σχήμα 16.3. Περιπτώσεις ύπαρξης του μορίου του νερού σε διάφορες μορφές του. Στον ένυδρο θεϊκό χαλκό τα τέσσερα μόρια νερού είναι συναρμοσμένα στο μέταλλο ενώ το πέμπτο είναι ανιονικό. Στην περίπτωση του οξαλικού οξέος τα δύο μόρια νερού παίρνουν μέρος στο σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος.

16.3 Η λιθόσφαιρα

Ο σχηματισμός της γης μπορεί να περιγραφεί ως αποτέλεσμα της συμπύκνωσης σχετικά βαρέων στοιχείων που προέκυψαν από την καταστροφή παλαιότερων άστρων. Κάτω από τις συνθήκες βαρύτητας που αναπτύχθηκαν και στις θερμοκρασίες της τάξης των μερικών χιλιάδων βαθμών, τα πιο βαριά υλικά οδηγήθηκαν στο κέντρο του πλανήτη δημιουργώντας τον πυρήνα, τα ελαφρότερα σχημάτισαν το επόμενο στρώμα που είναι γνωστό ως μανδύας και τα ακόμη ελαφρότερα βρίσκονται στο λεπτό επιφανειακό στρώμα που ονομάζεται φλοιός. Ο πυρήνας γενικά βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος ενώ φαίνεται ότι το κέντρο του, εξαιτίας των εξαιρετικά μεγάλων πιέσεων βρίσκεται σε στερεή κατάσταση. Στην επιφάνεια βρίσκεται βέβαια η ατμόσφαιρα που αποτελείται κυρίως από άζωτο και οξυγόνο, ενώ το ελαφρύτερο υδρογόνο, που θεωρητικά θ' αποτελούσε το μεγαλύτερο τμήμα της έχει διαφύγει στον περιβάλλοντα χώρο. Η δημιουργία οξυγόνου είτε από τη φωτοχημική διάσπαση του νερού είτε από άλλες διαδικασίες, ευνόησε την ύπαρξη οξειδωτικών συνθηκών στο εξωτερικό τμήμα του φλοιού της γης, όπου τα στοιχεία βρίσκονται συνήθως σε ψηλές βαθμίδες οξειδωσης, ενώ στην περιοχή του μανδύα βρίσκονται στις χαμηλότερες βαθμίδες οξειδωσής τους.

Ο σχηματισμός των ορυκτών είναι μια διαδικασία η οποία πραγματοποιήθηκε κατά την πορεία σχηματισμού του φλοιού της γης και το μοντέλο που ακολουθήθηκε είναι ανάλογο μ' εκείνο το οποίο συμβαίνει κατά την κλασματική κρυστάλλωση ουσιών από διάλυμα. Έτσι, αν υποθεθεί ότι σε μια περιοχή συνυπάρχουν σε τήγμα δύο διαφορετικά σώματα, Α και Β και ότι αυτά μπορούν να σχηματίσουν μίγμα οποιασδήποτε αναλογίας, τότε θα προκύψει γενικά ένα **ευτηκτικό** διάγραμμα όπως αυτό που δίνεται στο σχήμα 16.4. Από αυτό το διάγραμμα συνεπάγεται ότι αν υπάρχει ένα αρχικό μίγμα των δύο ουσιών με σύσταση που αντιστοιχεί στο σημείο Υ, μόλις η θερμοκρασία του περιβάλλοντος φθάσει την τιμή Τ, θ' αρχίσει να αποχωρίζεται από το τήγμα στερεό Α και η διαδικασία αυτή θα συνεχισθεί μέχρις ότου η σύσταση του τήγματος φθάσει στο σημείο Ζ όπου εντοπίζεται το ευτηκτικό μίγμα των Α και Β. Ανάλογα με τη σχετική πυκνότητα του Α και του Β, το στερεό Α που σχηματίζεται μπορεί να επιπλέει του τήγματος ή να καταβυθίζεται μέσα σ' αυτό.

Συνήθως τα ορυκτά δεν περιέχουν ένα μοναδικό μέταλλο αλλά εκτός από το κύριο μέταλλο υπάρχουν και ορισμένα άλλα σε μικρότερα ποσοστά. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της **ισόμορφης ανταλλαγής**, δηλαδή στη δυνατότητα



Σχήμα 16.4. Διάγραμμα φάσεων για σύστημα δύο σωμάτων που σχηματίζουν ευτηκτικό μίγμα. Περιγράφονται οι περιοχές όπου υπάρχει ένα υγρό μείγμα, ένα στερεό μείγμα καθώς και οι συνθήκες θερμοκρασίας και περιεκτικότητας του αρχικού μείγματος κάτω από τις οποίες μπορεί να αποτεθεί ίζημα από το ένα ή το άλλο συστατικό.

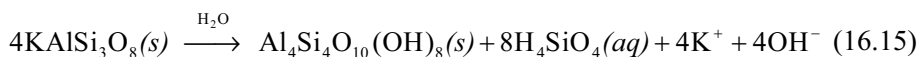
ανταλλαγής των ιόντων μεταξύ τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού, με την προϋπόθεση ότι οι ιοντικές ακτίνες των διαφορετικών ιόντων είναι παραπλήσιες. Για παράδειγμα, μπορεί να συνυπάρχουν Ba^{2+} και K^+ , Al^{3+} και Si^{4+} κλπ. Ακόμη, ουσίες που έχουν σχετικά διαφορετική σύσταση μπορεί να συνυπάρχουν εξαιτίας της παρόμοιας θερμοκρασίας τήξης τους και της παρόμοιας ενέργειας πλέγματός τους, γεγονός που οδήγησε στην σχεδόν ταυτόχρονη καταβύθισή τους στην αρχή του σχηματισμού του φλοιού της γης.

Φυσικά, η μορφή και η σύσταση της λιθόσφαιρας δεν είναι σταθερή αλλά διαμορφώνεται με μια διαδικασία δυναμική που συνεχίζεται μέχρι σήμερα. Ένας παράγοντας σ' αυτή τη διαδικασία είναι η έκλυση νέων υλικών από το μανδύα, με τη μορφή τήγματος, κατά τη δημιουργία νέων ή την έκρηξη ενεργών ηφαιστείων. Με τον τρόπο αυτό εμπλουτίζεται η λιθόσφαιρα σε πιο βαριά υλικά καθώς και σε στοιχειακό θείο, το οποίο στην επιφάνεια βρίσκεται μόνο με τη μορφή θειικών ιόντων. Ακόμη, η αποσάθρωση των υλικών της λιθόσφαιρας που έχει τόσο φυσικά όσο και χημικά αίτια, δημιουργεί συνεχώς νέα υλικά.

Η μεταβολή των καιρικών συνθηκών για μεγάλες χρονικές περιόδους, κομματιάσει τα σκληρά επιφανειακά πετρώματα επειδή το νερό που μπορεί να εισχωρήσει σε μικρά διάκενα, όταν παγώσει, θ' αυξήσει τον όγκο του. Στη συνέχεια, όταν επανέλθει στην υγρή φάση, θ' απομακρύνει μαζί του μικρά τεμάχια του πετρώματος αλλοιώνοντας έτσι και τη μορφή του και τις μηχανικές του ιδιότητες. Στη διαδικασία αυτή το νερό μπορεί να δράσει ως διαλύτης των πιο ευδιάλυτων

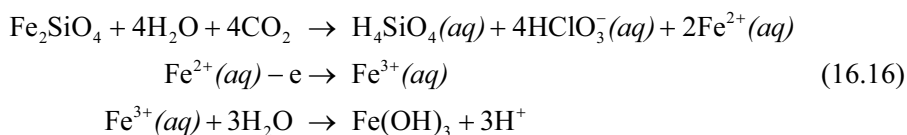
συστατικών του αρχικού πετρώματος, ενώ με τη συνύπαρξη σ' αυτό άλλων χημικών ουσιών, όπως π.χ. διαλυμένου CO_2 ή O_2 μπορεί να ευνοήσει τις χημικές αντιδράσεις υδρόλυσης και διάσπασης. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί ο σχηματισμός των σπηλαίων, με την επίδραση της διαλυτικής ικανότητας του τρεχούμενου νερού πάνω στα ανθρακικά κυρίως άλατα που αρχικά υπήρχαν στο σημείο εκείνο. Το φαινόμενο αυτό είναι ακριβώς αντίθετο από το σχηματισμό των σταλακτιτών και σταλαγμιτών που δημιουργούνται ακριβώς από την απόθεση των διαλυμένων ανθρακικών αλάτων, στα σημεία όπου νερό πλούσιο στα άλατα αυτά έχει χαμηλή ροή.

Η υδρολυτική δυνατότητα του νερού μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετα φαινόμενα, εφόσον τα υλικά που αρχικά διαλύθηκαν σ' αυτό μπορεί να επανακαταβυθισθούν με διαφοροποιημένη μορφή. Τυπικό παράδειγμα μιας τέτοιας αντίδρασης είναι η μετατροπή του σληρού ορθόκλαστου, με το τρισδιάστατο πλέγμα, στο μαλακό και φυλλόμορφο καολίνη, με βάση τη γενική αντίδραση:

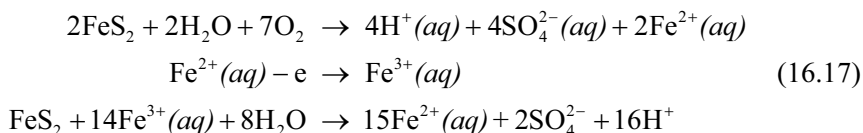


Παραπέρα επίδραση του νερού που μπορεί να εισχωρήσει στη δομή της αργίλλου, οδηγεί στην απομάκρυνση επιπρόσθετης ποσότητας του σχετικά ευδιάλυτου πυριτικού οξέος και το σχηματισμό οξειδίων του αργιλίου.

Η ταυτόχρονη επίδραση της ατμόσφαιρας βοηθάει την αποσάθρωση μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, τα πυριτικά ορυκτά του σιδήρου μπορεί να σχηματίσουν αιματίτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



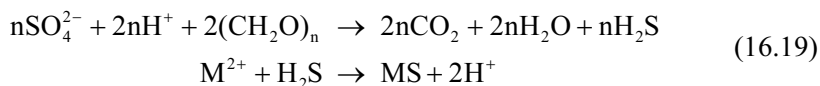
Αντίστοιχες αντιδράσεις συμβαίνουν και με τα θειούχα ορυκτά, για παράδειγμα:



Η συνδυασμένη επίδραση υγρασίας και οξυγόνου της ατμόσφαιρας φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση σχηματισμού πυρολουσίτη από ροδονίτη.



Στις αξιόλογες αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του φλοιού της γης ανήκουν εκείνες που οδηγούν στο σχηματισμό θειούχων ενώσεων. Οι αντιδράσεις αυτές παρουσιάζουν ιδιαιτερότητα επειδή μπορεί να γίνουν με την επίδραση μικροοργανισμών που μεταβολίζουν τα θειικά ιόντα. Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να συνοψισθούν με τις παρακάτω εξισώσεις.



Ακόμη, μικροοργανισμοί που ονομάζονται θειοβακτήρια μπορούν να μεταβολίσουν το υδρόθειο αποθέτοντας με τον τρόπο αυτό στοιχειακό θείο, κάτι που συμβαίνει ακόμη και σήμερα στις περιοχές ενεργών ηφαιστειών όπως η Αίτνα και η Σαντορίνη.



22° Κεφάλαιο

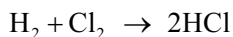
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

22.1 Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων

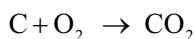
Εισαγωγή

Η ταξινόμηση είναι, εκτός από ανθρώπινη προδιάθεση, συχνά μια χρήσιμη διαδικασία που επιτρέπει την πιο συνοπτική περιγραφή και την πιο λεπτομερή ανάλυση αντικειμένων, φαινομένων ή ακόμη και εννοιών. Μια ομάδα από αντικείμενα που ταξινομούνται σε ορισμένη κατηγορία, εμφανίζουν ορισμένες κοινές ιδιότητες και κατά συνέπεια η περιγραφή τους γίνεται απλούστερη. Επιπλέον, η αναφορά του ονόματος της κατηγορίας όπου ανήκουν, αμέσως προσδιορίζει τις κοινές αυτές ιδιότητες για οποιοδήποτε μέλος της κατηγορίας.

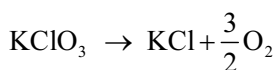
Υπάρχουν αρκετοί τρόποι ταξινόμησης των χημικών αντιδράσεων. Υπάρχουν αντιδράσεις σύνθεσης και διάσπασης, οξείδωσης και αναγωγής (που συμβαίνουν ταυτόχρονα και γι' αυτό συνήθως γίνεται αναφορά σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) απλής και διπλής αντικατάστασης. Υπάρχουν επίσης παραπέρα διακρίσεις των κατηγοριών αυτών που αναφέρονται ως ξεχωριστές αντιδράσεις, λόγω της σπουδαιότητάς τους ή της πληθώρας παραδειγμάτων εφαρμογής τους, όπως π.χ. η εξουδετέρωση που στην πράξη είναι αντίδραση διπλής αντικατάστασης.



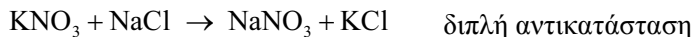
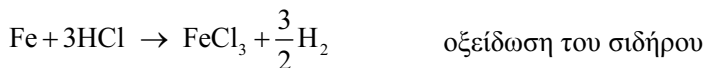
σύνθεση υδροχλωρίου



σύνθεση διοξειδίου του άνθρακα



διάσπαση χλωρικού καλίου



Προσοχή πρέπει να δοθεί στην ακριβή κατάταξη μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, με τον όρο “αντίδραση σύνθεσης” γίνεται αναφορά σε διαδικασία που οδηγεί στο σχηματισμό ενός μοναδικού προϊόντος. Με την έννοια αυτή, οι δύο πρώτες από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι αντιδράσεις σύνθεσης, ενώ η τέταρτη, παρόλο που μπορεί ν’ αναφερθεί ως “αντίδραση σύνθεσης του τριχλωριούχου σιδήρου”, εφόσον αυτό είναι το κύριο τελικό προϊόν, δεν ανήκει στις αντιδράσεις σύνθεσης. Αντίστοιχα, η αντίδραση μεταξύ σιδήρου και αερίου χλωρίου που θα οδηγούσε στο σχηματισμό τριχλωριούχου σιδήρου θα ανήκε στην κατηγορία των αντιδράσεων σύνθεσης.

Συμβαίνει συχνά μία αντίδραση να ανήκει σε περισσότερες από μια από τις παραπάνω κατηγορίες. Για παράδειγμα γίνεται ταυτόχρονα απλή αντικατάσταση και οξειδοαναγωγή. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίδραση κατατάσσεται σύμφωνα με το αντικείμενο που εξετάζεται στο συγκεκριμένο πείραμα, δηλ. αν στόχος είναι η οξείδωση ή η αναγωγή ενός σώματος, τότε η αντίδραση αναφέρεται ως αντίδραση οξειδοαναγωγής κ.λ.π.

Στη συνέχεια πρόκειται να εκτελεσθούν ορισμένες απλές πειραματικές διαδικασίες με στόχο την παρουσίαση των κύριων κατηγοριών αντιδράσεων. Στην πειραματική διαδικασία δίνονται και μερικά στοιχεία για την ποιοτική ταυτοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων καθώς και για τη διάκριση ενός μείγματος αντιδρώντων από ένα “πραγματικό” τελικό προϊόν μιας αντίδρασης.



Πειραματική Εργασία

Πείραμα 22.1α

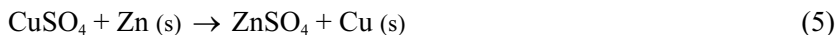
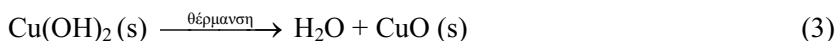
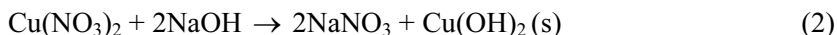
Κύκλος αντιδράσεων του χαλκού

Στην ακόλουθη σειρά πειραμάτων, ξεκινώντας από μεταλλικό χαλκό, με διαδοχικές αλληλεπιδράσεις οξέων, βάσεων και μετάλλων προκύπτει τελικά πάλι μεταλλικός χαλκός. Επειδή οι αντιδράσεις που μεσολαβούν είναι όλες ιοντικές, αυτό σημαίνει ότι είναι ταχύτατες, δηλαδή δε χρειάζεται χρόνος για την αποκατάσταση κάποιας κινητικής ισορροπίας. Επιπλέον, η δημιουργία ιζημάτων ή η επαναδιάλυσή τους εξασφαλίζει ότι οι αντιδράσεις αυτές ολοκληρώνονται και

κατά συνέπεια η παραλαβή του χαλκού θα είναι τελικά ποσοτική.

Συνοπτικά, μια ποσότητα χαλκού διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ, σχηματίζεται $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ που αντιδρά με NaOH , δημιουργώντας ίζημα από $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Αυτό με θέρμανση μετατρέπεται σε CuO , που με τη σειρά του με επίδραση περίσσιας H_2SO_4 μετατρέπεται σε CuSO_4 . Στο τελικό διάλυμα αυτό προστίθεται Zn οπότε καταβυθίζεται μεταλλικός Cu .

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν περιγράφονται με τις εξισώσεις:



Ζυγίζεται με ακρίβεια της τάξεως του mg ποσότητα περίπου 0,2 g μεταλλικού χαλκού στην ύαλο ωρολογίου. Τα μικρά φύλλα του χαλκού μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου προστίθεται κατά σταγόνες, πυκνό νιτρικό οξύ. Η προσθήκη γίνεται στον απαγωγό και ο σωλήνας αναδεύεται μέχρις ότου προκύψει διαυγές διάλυμα. Σημειώνεται το χρώμα του διαλύματος.

Ο σωλήνας τοποθετείται επάνω στο πλέγμα θερμάνσεως που βρίσκεται στο μεταλλικό τρίποδα και αρχίζει η θέρμανσή του ενώ ταυτόχρονα αναδεύεται με τη γυάλινη ράβδο. Προστίθενται προσεκτικά και σιγά-σιγά σταγόνες διαλύματος 2 N NaOH ενώ συνεχίζεται η ανάδευση. Δημιουργείται ένα αιώρημα, που καθιζάνει αμέσως μόλις σταματήσει η ανάδευση.

Η θέρμανση του ποτηριού συνεχίζεται με ταυτόχρονη ανάδευση μέχρις ότου αρχίσει να παρατηρείται μεταβολή στο χρώμα του ιζήματος.

Προσοχή!



Χρειάζεται προσοχή, τόσο για να μη είναι η φλόγα ιδιαίτερα έντονη, όσο και να μη είναι η ανάδευση πλημμελής, γιατί υπάρχει κίνδυνος να τινάχθούν έξω από το σωλήνα σταγόνες του διαλύματος αν αυτό φθάσει απότομα σε βρασμό. Το φαινόμενο αυτό πρέπει ν' αποφεύγεται γενικότερα γιατί υπάρχουν διαλύματα που κατά την επαφή τους με το δέρμα ή ακόμα και με την αυξημένη παρουσία τους στον περιβάλλοντα χώρο προκαλούν ερεθισμούς. Ακόμη κι αν ένα θερμό διάλυμα δεν είναι τοξικό, οι σταγόνες του που έρχονται σ' επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσουν τοπικό έγκαυμα. Ακόμη, πρέπει ν' αποφεύγεται η απώλεια σταγόνων ενός διαλύματος γιατί έτσι ελαττώνεται η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση δεν πρόκειται να γίνει ποσοτικά, οπότε δεν είναι ακριβώς γνωστή η ποσότητα της ουσίας που με-

λετάται (συντίθεται ή αναλύεται). Κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν να συνεχιστεί με ακρίβεια η σειρά των αντιδράσεων που έχει προγραμματισθεί.

Το τέλος της αντίδρασης φαίνεται από την ολοκληρωτική μεταβολή του χρώματος του αρχικού ιζήματος. Στο σημείο αυτό, ο σωλήνας αφήνεται να ηρεμήσει και στη συνέχεια αποχύνεται με προσοχή το υπερκείμενο υγρό. Προσεκτικά, για να μη ξεφύγουν σταγόνες, πλένεται το ίζημα με 5-10 mL νερό και το έκπλυμα αποχύνεται. Η πλύση αυτή επαναλαμβάνεται άλλη μία φορά και έχει στόχο την απομάκρυνση του διαλυτού άλατος που σχηματίζεται κατά την προηγούμενη αντίδραση καθώς και πιθανή περίσσια του NaOH από την προηγούμενη διαδικασία.

Προστίθενται 1-2 mL διαλύματος 2 M θειικού οξέος και το διάλυμα αναδεύεται καλά. Συγκρίνετε το χρώμα του διαυγούς διαλύματος με τα χρώματα των άλλων διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν μέχρι τη στιγμή αυτή.

Προσοχή!



Το θειικό οξύ που χρησιμοποιείται στο πείραμα είναι σχετικά αραιό (το πυκνό θειικό οξύ είναι περιεκτικότητας μέχρι και 98% και είναι ισχυρά αφυδατικό), πρέπει όμως να θεωρείται και να αντιμετωπίζεται ως επικίνδυνο χημικό αντιδραστήριο. Γι' αυτό η παραλαβή του από τη σχετική φιάλη αντιδραστηρίου πρέπει να γίνεται με προσοχή και η μετάγγισή του στο διάλυμα να γίνεται σταδιακά.

Ο σωλήνας μεταφέρεται στον απαγωγό και προστίθενται σ' αυτόν μικρά τεμάχια ψευδαργύρου με ταυτόχρονη ανάδευση. Σημειώνεται η παρατηρούμενη μεταβολή, ενώ η προσθήκη μεταλλικού ψευδαργύρου συνεχίζεται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η μεταβολή αυτή.

Το προϊόν διηθείται και ξηραίνεται στον ηθμό διήθησης κάτω από λυχνία υπερύθρου. Το ίζημα απομακρύνεται με προσοχή και τοποθετείται σε προζυγισμένη ύαλο ωρολογίου για να υπολογιστεί το βάρος του στερεού προϊόντος.

Ερωτήσεις:

- 1 Να χαρακτηρισθούν τα διάφορα ιζήματα που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

ίζημα

μορφή του ιζήματος

.....
.....
.....

- 2 Να επισημανθεί ποιο είναι το τελικό προϊόν της όλης πειραματικής διαδικασίας και πόσο μοιάζει με την αρχική ουσία. Που μπορεί να οφείλονται τυχόν διαφορές;
- 3 Πως μπορεί να υπολογισθεί η απόδοση της διαδοχικής σειράς των αντιδράσεων που εκτελέστηκαν;

Πείραμα 22.1β

Κατηγορίες χημικών αντιδράσεων

Σύνθεση θειούχου σιδήρου

Είναι γνωστό ότι στην επιφάνεια της γης τα διάφορα μέταλλα βρίσκονται με τη μορφή διαφόρων αλάτων τους ή των οξειδίων τους. Στο εσωτερικό όμως της γης όπου δεν υπάρχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου η κύρια αντίδρασή τους γίνεται με το θείο. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται τα θειούχα ορυκτά. Μερικά από αυτά είναι τόσο σταθερά ώστε απαντούν και κοντά στην επιφάνεια της γης, όπως π.χ. ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης κ.λπ. Στο πείραμα που ακολουθεί εκτελείται, κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες, αντίδραση σιδήρου και θείου και γίνεται προσπάθεια για την ταυτοποίηση του προϊόντος που σχηματίζεται.

Ζυγίζονται 0,6 g ρινισμάτων σιδήρου και 0,3 g κόκκων θείου και αναμιγνύονται με την ήπια ανακίνηση του δοκιμαστικού σωλήνα όπου μεταφέρονται. Ο σωλήνας θερμαίνεται σε φλόγα λύχνου. Η θέρμανση σταματά μόλις το κάτω άκρο του σωλήνα αρχίσει να ερυθροπυρώνεται και ο σωλήνας απομακρύνεται προσεκτικά από τη φλόγα. Η αντίδραση συνεχίζει και μετά την απομάκρυνση του σωλήνα από τη φλόγα, όπως φαίνεται από την επέκταση της ερυθροπύρωσης σ' όλη τη μάζα του στερεού υλικού. Ο σωλήνας αφήνεται να ψυχθεί και κατόπιν μεταφέρεται στον απαγωγό όπου προστίθενται 1-2 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος οπότε ανιχνεύεται η οσμή του παραγόμενου αερίου υδροθείου. Ανάλογη προσθήκη σταγόνων υδροχλωρικού οξέος γίνεται και σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες που περιέχουν ο ένας μικρή ποσότητα ρινισμάτων σιδήρου και ο άλλος μερικούς κόκκους θείου.

Ερωτήσεις:

- 1 Ποιες παρατηρήσεις προκύπτουν από την προσθήκη του HCl στους τρεις σωλήνες; Μπορεί να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις;

.....

.....

.....

- 2 Μπορεί με τις χημικές αντιδράσεις να πιστοποιηθεί η σύνθεση θειούχου σιδήρου;

Διάκριση μίγματος από ουσία

Επαναλαμβάνεται η ζύγιση και η ανάμιξη της προηγούμενης διαδικασίας. Στο δοκιμαστικό σωλήνα όπου τοποθετείται το μίγμα προστίθεται ποσότητα 3- 4 mL διθειάνθρακα και ο σωλήνας ανακινείται με παλινδρομικές κινήσεις του καρπού, ενώ ο αντίχειρας κρατά κλειστό το στόμιό του. Η ανακίνηση αυτή συνεχίζεται για ένα περίπου λεπτό. Κατόπιν ο σωλήνας αφήνεται να ηρεμήσει για μερικά λεπτά και στη συνέχεια με διήθηση απομακρύνεται το στερεό που έχει καταβυθισθεί. Το διήθημα μεταφέρεται σε ποτήρι που τοποθετείται στον απαγωγό. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη εξετάζεται το στερεό υπόλειμα του ποτηριού. Εξετάζεται επίσης η υφή του στερεού που είχε αρχικά καταβυθισθεί.

Ερωτήσεις:

- 1 Ποια σχέση φαίνεται, μακροσκοπικά, ότι έχουν τα τελικά προϊόντα με τα αρχικά αντιδρώντα σώματα;
- 2 Είναι γνωστό ότι τα ρινίσματα σιδήρου εμφανίζουν την ιδιότητα να έλκονται από μαγνήτες. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί με τη χρήση ποσότητας ρινισμάτων και την προσέγγιση σ' αυτήν μαγνητικής ράβδου (πλαστικής ράβδου που στο ένα άκρο της έχει ενσωματωθεί μικρός μόνιμος μαγνήτης). Να διαπιστωθεί εάν το προϊόν του πειράματος 1β εμφανίζει τις ιδιότητες του σιδήρου.

Διάσπαση χλωρικού καλίου

Ποσότητα 1,0 g χλωρικού καλίου ζυγίζεται με ακρίβεια σε ζυγό και στη συνέχεια μεταφέρεται σε στεγνό δοκιμαστικό σωλήνα. Ζυγίζεται με ακρίβεια ο σωλήνας μαζί με το περιεχόμενό του και στη συνέχεια φέρεται με τη βοήθεια λαβίδας στην περιοχή της φλόγας ενός λύχνου. Ο σωλήνας κινείται συνέχεια με κυκλική περιστροφή με τρόπο ώστε πάντοτε τα τοιχώματά του να βρίσκονται στα όρια του εσωτερικού κώνου της φλόγας. Παρατηρείται ότι αρχίζει να λιώνει το περιεχόμενο του σωλήνα και στη συνέχεια εμφανίζεται μεγάλος αριθμός φουσκαλίδων. Εάν ο σωλήνας απομακρυνθεί από τη φλόγα και βυθισθεί μέσα σ' αυτόν κομάτι από ξύλο που μόλις έχει σβήσει, παρατηρείται ότι αυτό αρχίζει αμέσως ν' αναφλέγεται. Συχνά η φλόγα είναι έντονη ενώ μπορεί να παρατηρηθεί αρχικά μια μικρή έκρηξη.

Μετά από θέρμανση μερικών λεπτών και εφόσον η προηγούμενη διαδικασία είναι αρνητική, δηλαδή το χρησιμοποιούμενο κομάτι ξύλου σταματήσει να καί-

γεται πια, ο σωλήνας απομακρύνεται από τη φλόγα και διατηρείται για 1-2 λεπτά σε ασφαλή θέση για να μη σπάσει ή να μη υποστεί άλλη αλλοίωση. Στη συνέχεια, ο ψυχρός σωλήνας, όπου έχει στερεοποιηθεί μια ομογενής λευκή μάζα, ζυγίζεται και σημειώνεται το βάρος του.

Ερωτήσεις:

- 1 Να γραφεί η αντίδραση που έχει γίνει. Ποια είναι η συμμετοχή της καύσης του μισοσβησμένου ξύλου στην παρατήρηση της πορείας της αντίδρασης;
.....
- 2 Σε τι μπορεί να χρησιμεύσουν οι ζυγίσεις του σωλήνα και του περιεχομένου του πριν και μετά το τέλος του πειράματος;
- 3 Ποια πρακτική εφαρμογή μπορεί να έχει η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε;

Διάσπαση ανθρακικού άλατος

Ποσότητα 2 g ανθρακικού νατρίου τοποθετείται σε κωνική φιάλη και διαλύεται με τη σταδιακή προσθήκη μικρών ποσοτήτων απιονισμένου νερού. Αρχικά προστίθενται κάθε φορά 2-3 mL και σταδιακά μειώνεται η ποσότητα αυτή μέχρις ότου στο τέλος να προστεθούν μερικές μόνο σταγόνες νερού. Μετά από κάθε προσθήκη το διάλυμα αναδεύεται για την καλύτερη διάλυση του άλατος. Μετά την πλήρη διάλυση του άλατος το διάλυμα αφήνεται να ηρεμήσει για 2-3 λεπτά. Το διάλυμα που έχει προκύψει είναι κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου.

Μετρίεται η θερμοκρασία του διαλύματος με προσοχή και με τη χρήση θερμομέτρου. Κατόπιν, προστίθεται σ' αυτό κατά σταγόνες και με ισχυρή ανακίνηση, διάλυμα 6 M HCl. Να καταγραφούν οι παρατηρήσεις. Μόλις προστεθούν 2-3 mL οξέος να γίνει και πάλι μέτρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Αρχική θερμοκρασία

Τελική θερμοκρασία

Παρατηρήσεις

.....
.....
.....

Αντίδραση που συμβαίνει

.....

Αντίδραση καταβύθισης δυσδιάλυτου άλατος

Σε ογκομετρικές φιάλες που διατίθενται από τον υπεύθυνο του εργαστηρίου παρασκευάζονται διαλύματα 0,1 M ιωδιούχου καλίου και 0,1 M νιτρικού μολύβδου αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό προσδιορίζεται αρχικώς η σχετική μοριακή μάζα της κάθε ενώσεως και στην συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητά της που πρέπει να ζυγισθεί, σε ύαλο ωρολογίου, ώστε να παρασκευασθούν τα συγκεκριμένα διαλύματα. Οι ποσότητες αυτές μεταφέρονται προσεκτικά σε ποτήρι ζέσεως και οι ύαλοι ωρολογίου ξεπλένονται με μικρές ποσότητες απιονισμένου νερού. Το περιεχόμενο των ποτηριών αναδεύεται και όταν η στερεή ουσία διαλυθεί πλήρως ή φανεί ότι δεν διαλύεται περεταίρω, το υπερκείμενο μεταφέρεται στην αντίστοιχη ογκομετρική φιάλη. Ακολουθεί πλύση με μικρές ποσότητες νερού του ποτηριού και προσθήκη των εκπλυμάτων στην ογκομετρική φιάλη. Στο τέλος, ακολουθεί συμπλήρωση της φιάλης με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή της. Το διάλυμα αναδεύεται σταδιακά κατά την πορεία της προσθήκης των επιμέρους ποσοτήτων διαλύτη και οπωσδήποτε αναδεύεται ισχυρά μετά το πέρας της προσθήκης όλης της ποσότητας του διαλύτη, ώστε να γίνει ομογενές.

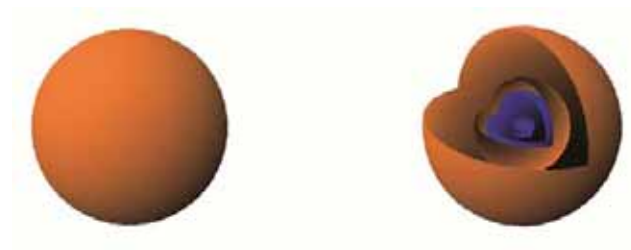
Με σιφόνιο αριθμημένο λαμβάνονται από 2 mL διαλύματος από κάθε φιάλη και αναμιγνύονται σε ποτήρι ζέσεως. Παρατηρείται το αποτέλεσμα της ανάμιξης.

Από τα παρασκευασθέντα διαλύματα πραγματοποιείται αραιώση έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα συγκεντρώσεως 0,01 M ιωδιούχου καλίου και νιτρικού μολύβδου αντίστοιχα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται είτε νέες ογκομετρικές φιάλες, εφόσον είναι διαθέσιμες, είτε κωνικές φιάλες όπου γίνεται με την απαιτούμενη ακρίβεια, η προσθήκη των αρχικών διαλυμάτων καθώς και των απαραίτητων ποσοτήτων νερού.

Με αριθμημένο σιφόνιο λαμβάνονται από τα νέα διαλύματα όγκοι τόσοι ώστε να προκύψει ποσότητα των αντιδρώντων σωμάτων όση και στην πρώτη φάση του πειράματος. Τα διαλύματα αυτά αναμιγνύονται σε ποτήρι ζέσεως και παρατηρείται το αποτέλεσμα της ανάμιξης.

Ερωτήσεις:

- 1 Μπορεί να γραφεί η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται;
.....
- 2 Ποιο είναι το τελικό χρώμα του υπερκείμενου διαλύματος στα δύο ποτήρια, μετά το πέρας της καταβύθισης του άλατος;
.....
- 3 Το προϊόν που συντέθηκε χαρακτηρίζεται ως δυσδιάλυτο. Μπορεί να χαρακτηριστεί ως εντελώς αδιάλυτο στο νερό;
.....

Π-3 Απεικόνιση ατομικών τροχιακών

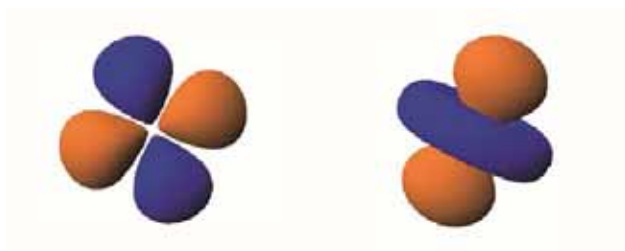
Σχηματική παράσταση του 3s τροχιακού όπως υπολογίζεται από την λύση της εξίσωσης του Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου. Στο δεξιό μέρος δίνεται μια “τομή” του τροχιακού ώστε να γίνει εμφανής η ύπαρξη των τριών διαδοχικών σφαιρών με τις ενδιάμεσες κομβικές επιφάνειες.



Σχηματική παράσταση του 3s τροχιακού για το άτομο του υδρογόνου (αριστερά) και για το άτομο του λιθίου (δεξιά). Είναι εμφανής η επίδραση του πυρηνικού φορτίου στην “ακτίνα” του τροχιακού και κατά συνέπεια και την ενέργειά του. Στην ίδια κλίμακα, το 3s τροχιακό του ατόμου του ουρανίου μετά βίας θα γινόταν αντιληπτό.



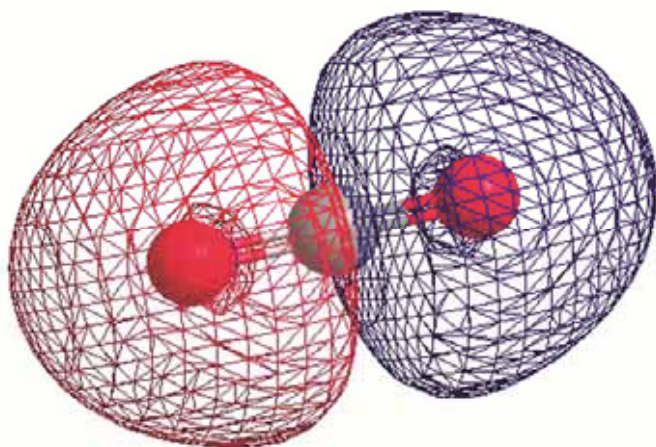
Συγκριτική παράσταση, όπως και προηγουμένως, για τα $3p$ τροχιακά του υδρογόνου και του λιθίου αντίστοιχα. Στον ένα λοβό έχει πραγματοποιηθεί “τομή” ώστε να γίνει εμφανής η ύπαρξη δύο διαδοχικών περιοχών ανά λοβό με την ενδιάμεση κομβική επιφάνεια. Και πάλι είναι εμφανής η επίδραση του φορτίου του πυρήνα στην έκταση του τροχιακού στον χώρο.



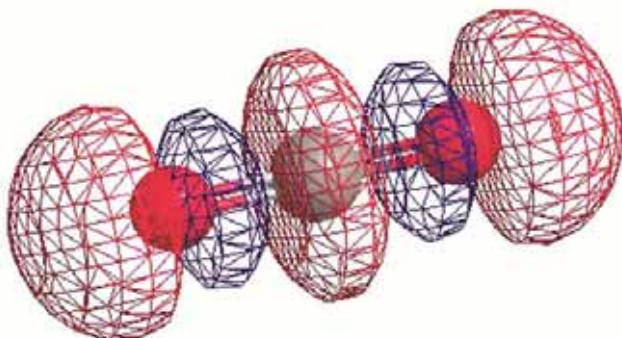
Σχηματική παράσταση του $3d_{xy}$ καθώς και του $3d_{z^2}$ ατομικού τροχιακού για το άτομο του υδρογόνου. Το πρώτο από τα δύο τροχιακά προσεγγίζεται κατά την διεύθυνση του άξονα z έτσι ώστε να γίνει φανερή η μηδενική πιθανότητα προσέγγισης του πυρήνα από ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στο τροχιακό αυτό.

Π-4 Απεικόνιση μοριακών τροχιακών

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



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



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