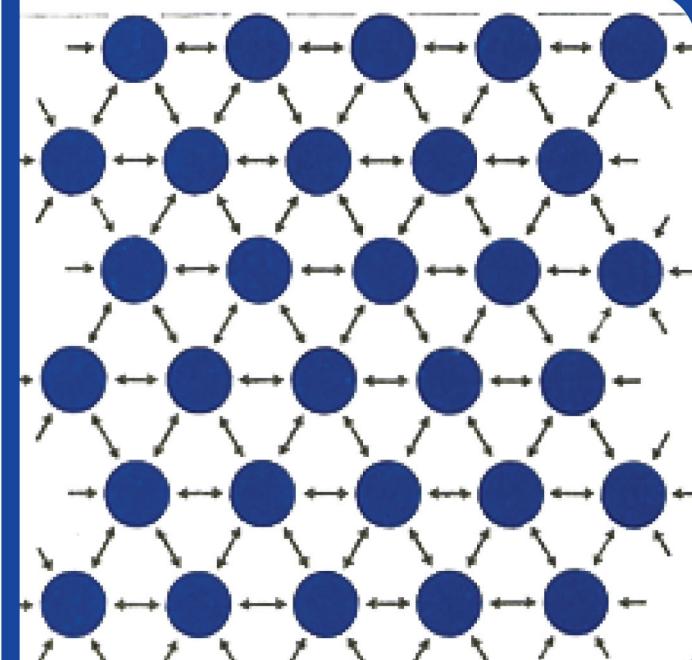




ΧΗΜΕΙΑ

Παύλου Οδ. Σακελλαρίδη

Καθηγητή Ε.Μ.Π.





ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ



ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ο Ευγένιος Ευγενίδης ιδρυτής και χορηγός του «Ιδρύματος Ευγενίδου» προείδε ενωρίτατα και σχημάτισε τη βαθιά πεποίθηση ότι αναγκαίο παράγοντα για την πρόδοιο του έθνους θα αποτελούσε η άρτια κατάρτιση των τεχνικών μας σε συνδυασμό προς την ηθική τους αγωγή.

Την πεποίθησή του αυτή τη μετέτρεψε σε γενναία πράξη ευεργεσίας, όταν κληροδότησε σεβαστό ποσό για τη σύσταση Ιδρύματος που θα είχε ως σκοπό να συμβάλλει στην τεχνική εκπαίδευση των νέων της Ελλάδας.

Με το Β. Διάταγμα της 10ης Φεβρουαρίου 1956, συνεστήθη το Ίδρυμα Ευγενίδου και κατά την επιθυμία του διαθέτη του ανέλαβε τη διοίκηση η αδελφή του κυρία Μαρ. Σίμου. Από τη στιγμή εκείνη άρχισαν πραγματοποιούμενοι οι σκοποί που οραματίσθηκε ο Ευγένιος Ευγενίδης και συγχρόνως η εκπλήρωση μιας από τις βασικότερες ανάγκες του εθνικού μας θίου.

Κατά την κλιμάκωση των σκοπών του, το Ίδρυμα πρόταξε την έκδοση τεχνικών βιβλίων τόσο για λόγους θεωρητικούς όσο και πρακτικούς. Διαπιστώθηκε πράγματι ότι αποτελεί πρωταρχική ανάγκη ο εφοδιασμός των μαθητών με σειρές από βιβλία, τα οποία θα έθεταν ορθά θεμέλια στην παιδεία τους και θα αποτελούσαν συγχρόνως πολύτιμη βιβλιοθήκη για κάθε τεχνικό.

Ειδικότερα, δύσον αφορά στα εκπαιδευτικά βιβλία των σπουδαστών των Δημοσίων Σχολών Εμπορικού Ναυτικού, το Ίδρυμα ανέλαβε την έκδοσή τους σε πλήρη και στενή συνεργασία με τη Διεύθυνση Ναυτικής Εκπαίδευσεως του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας, υπό την εποπτεία του οποίου υπάγονται οι Σχολές αυτές.

Η ανάθεση στο Ίδρυμα έγινε με την υπ' αριθ. 61288/5031, της 9ης Αυγούστου 1966, απόφαση του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας, οπότε και συγκροτήθηκε και η Επιτροπή Εκδόσεων.

Κύριος σκοπός των εκδόσεων αυτών, των οποίων το περιεχόμενο είναι σύμφωνο με τα εκάστοτε ισχύοντα αναλυτικά προγράμματα του Υ.Ε.Ν., είναι η παροχή προς τους σπουδαστές των ναυτικών σχολών ΑΔΣΕΝ και Ναυτικών Λυκείων των αναγκαίων εκπαιδευτικών κειμένων, τα οποία αντιστοιχούν προς τα μαθήματα που διδάσκονται στις Σχολές αυτές.

Επίσης ελήφθη πρόνοια, ώστε τα βιβλία αυτά να είναι γενικότερα χρήσιμα για όλους τους αξιωματικούς του Εμπορικού Ναυτικού, που ασκούν ήδη το επάγγελμα και εξελίσσονται στην ιεραρχία του κλάδου τους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι επέρχεται μεταβολή στη στάθμη του περιεχομένου τους.

Οι συγγραφείς και η Επιτροπή Εκδόσεων του Ιδρύματος καταβάλλουν κάθε προσπάθεια, ώστε τα βιβλία να είναι επιστημονικώς άρτια αλλά και προσαρμοσμένα στις ανάγκες και τις δυνατότητες των σπουδαστών. Γι' αυτό και τα βιβλία αυτά έχουν προσεγμένη γλωσσική διατύπωση και η διαπραγμάτευση των θεμάτων είναι ανάλογη προς τη στάθμη της εκπαίδευσεως για την οποία προορίζεται κάθε σειρά των βιβλίων.

'Ετοι προσφέρονται στους καθηγητές, τους σπουδαστές της ναυτικής μας εκπαίδευσεως και όλους τους αξιωματικούς του Ε.Ν. οι εκδόσεις του Ιδρύματος, των οποίων η συμβολή στην πραγματοποίηση του σκοπού του Ευγενίου Ευγενίδου ελπίζεται να είναι μεγάλη.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Αγγελόπουλος, καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, καθηγητής Α.Β.Σ. Πειραιώς, Αντιπρόεδρος.

Ιωάννης Τεγόπουλος, καθηγητής ΕΜΠ.

Σταμάτης Παλαιοκρασάς, Σύμβουλος Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

Σωτήριος Γκλαβάς, Σχολικός σύμβουλος Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσεως ειδικότητας Π.Ε.17.

**Σύμβουλος επί των εκδόσεων του Ιδρύματος Κων. Μανάφης, καθηγ. Φιλ. Σχολής Παν/μίου Αθηνών.
Γραμματέας της Επιτροπής, Γεώργιος Ανδρεάκος.**

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής (1955-1959) Καθηγητής ΕΜΠ, Άγγελος Καλογεράς (1957-1970) Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιας (1957-1965) Καθηγητής ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956-1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960-1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968-1976) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Παναγιώτης Χατζηιωάννου (1977-1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Αλέξανδρος Ι. Παππάς (1955-1983) Καθηγ. ΕΜΠ, Χριστόφορος Καβουνίδης (1955-1984) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Γεώργιος Ρούσσος (1970-1987) Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ, Θεοδόσιος Παπαθεοδοσίου (1982-1984) Δρ. Μηχανολόγος-Μηχανικός, Ιγνάτιος Χατζευστρατίου (1985-1988) Μηχανολόγος, Γεν. Διευθυντής Σιβιτανιδείου Σχολής, Γεώργιος Σταματίου (1988-1990) Σχολ. σύμβουλος.



Α' ΤΑΞΗ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ
1990





ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Χημεία αποτελεί βασικό τμήμα της γενικής μορφώσεως. Είναι μια σημαντική επιστήμη και μάλιστα τόσο που μπορεί να λεχθεί πως είναι η επιστήμη «κλειδί» στη ζωή του σύγχρονου ανθρώπου. Πολλές από τις γνώσεις που παρέχει και πολλά από τα συμπεράσματά της πρέπει να γίνουν κτήμα του καθενός, γιατί είναι τελείως απαραίτητα στη ζωή. Ιδιαίτερα, η βασική συμβολή της στην πρόδοιο ενός πλήθους επιστημών και προπαντός των θετικών, αποτελεί επαρκή δικαιολογία του γιατί είναι απαραίτητη η με κάποια πληρότητα μόρφωση στη Χημεία των μαθητών που θάθελαν να ακολουθήσουν τις επιστήμες αυτές. Πέρα δώμας απ' όλα αυτά η σύγχρονη Χημεία αποτελεί ένα θαυμάσιο παράδειγμα του πόσο μακριά μπορεί να φθάσει η ανθρώπινη διάνοια εξετάζοντας τον κόσμο που βρίσκεται πέρα από τις ανθρώπινες αισθήσεις με τη βοήθεια οργάνων μεγάλης ακρίβειας.

Χωρίς αμφιβολία η πιο κρίσιμη περίοδος της εκπαίδευσεως είναι εκείνη των τριών τάξεων του Λυκείου, όπου κυρίως πρόκειται να τεθούν οι βάσεις κάθε μελλοντικής μορφώσεως. Είναι η περίοδος που μια εμπνευσμένη εκπαίδευση μπορεί να δώσει στους νέους μια σωστή στάθμη γενικής πνευματικής συγκροτήσεως και ένα σωστό προσανατολισμό στην καλύτερη για τον καθένα μελλοντική επιστημονική εξέλιξη.

Η εκπλήρωση της αποστολής αυτής στηρίζεται βασικά στον ακουράστο και φωτισμένο «Δάσκαλο». Όμως το πρώτο παιδαγωγικό μέσο μετά το «Δάσκαλο» είναι το βιβλίο. Και δύο το βιβλίο είναι καλύτερο, τόσο μικρότερος είναι ο κόπος του μαθητή και τόσο μεγαλύτερη είναι η μορφωτική του απόδοση. Υποχρέωση λοιπόν και όχι φιλοδοξία του καθενός που ασχολείται με τη συγγραφή ενός διδακτικού βιβλίου είναι η προσπάθεια που καταβάλλει για να πλησιάσει δύο το δυνατό περισσότερο το τέλειο.

Ιδιαίτερη σημασία αποκτά ο ρόλος του βιβλίου, όταν αυτό καλείται να άνταποκριθεί στις ανάγκες μιας καινούργιας εκπαίδευτικής μεταρρυθμίσεως και μάλιστα όταν η μεταρρύθμιση αυτή αναθέτει στα Λύκεια την ευθύνη της επιλογής των μαθητών, που θα συνεχίσουν τις σπουδές τους στα Ανώτερα και Ανώτατα Εκπαιδευτικά Ιδρύματα της χώρας.

Τα βιβλία Χημείας των τριών τάξεων του Λυκείου που διαδοχικά συμπληρώνουν το περιεχόμενο του μαθήματος της Χημείας θα πρέπει με βάση το εγκεκριμένο πρόγραμμα και αυστηρά μέσα στα πλαίσια του, να παρέχουν με τη μεγαλύτερη δυνατή πληρότητα το σύνολο των γνώσεων που πρέπει να αποκτήσει ο μαθητής προκειμένου να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις αξιολογήσεως που καθορίζει το πνεύμα της εκπαίδευτικής μεταρρυθμίσεως.

Με το πνεύμα ακριβώς αυτό έγινε η συγγραφή του βιβλίου ΧΗΜΕΙΑ - A, που ανταποκρίνεται στο Πρόγραμμα της πρώτης τάξεως του Λυκείου.

Ευχαριστώ τους συνεργάτες μους Χημικούς κ. N. Σπυρέλη, Z. Λοΐζο και Σ. Πολυμένη για την πρόθυμη συμβολή τους στην άρτια παρουσίαση του κειμένου.

Ο συγγραφέας τέλος ευχαριστεί θερμά την Επιτροπή Εκδόσεων του Ιδρύματος και το Τμήμα Εκδόσεών του για τις προσπάθειες που κατέβαλαν για την αρτιότερη έκδοση του βιβλίου.

Ο συγγραφέας

Να θυμάσαι πάντα ότι τα θαυμαστά πρόγματα που μαθαίνεις στο σχολείο σου είναι το αποτέλεσμα της προσπάθειας πολλών γενεών από κάθε χώρα της γης που έγινε με ενθουσιασμό και άπειρο κόπο. Όλα αυτά σου προσφέρονται σαν μια κληρονομιά που θα τη δεχθείς για να την τιμήσεις, να την πλουτίσεις και μια μέρα με πίστη να την παραδώσεις στα παιδιά σου.

Αλβέρτος Αΐνσταϊν



ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Η αρχή της Χημείας είναι πάρα πολύ παλαιά και ανάγεται στις προσπάθειες του πρωτόγονου ανθρώπου να μεταβάλλει τα διάφορα υλικά σώματα με σκοπό να τα χρησιμοποιήσει για την εξασφάλιση και διατήρηση της ζωής του. Με την πάροδο των αιώνων ο άνθρωπος απέκτησε εμπειρικές γνώσεις, οι οποίες του επέτρεψαν να παρασκευάζει διάφορα προϊόντα μεγάλης καθαρότητας και να πραγματοποιεί αξιόλογες χημικές μεταβολές. Έτσι, από εποχή παλαιότερη του 3500 π.Χ. ήταν σε θέση να πραγματοποιεί μεταλλουργικές κατεργασίες, όπως η εξαγωγή του χρυσού, του αργύρου, του χαλκού και βραδύτερα, ίσως από του 3000 π.Χ., να παρασκευάζει κρασί, μπύρα, γιαλί και χρωματισμένα σμάλτα, κεραμεικά, χρώματα, φάρμακα, αρώματα κ.ά. Όλες αυτές οι γνώσεις, με την πάροδο του χρόνου διαμορφώθηκαν σε τέχνες χωρίς όμως να συνδέονται μεταξύ τους με κάποια αρχή και χωρίς να έχει διατυπωθεί οποιαδήποτε ερμηνεία των φαινομένων που τις συνδέουν. Αργότερα πρώτοι οι Έλληνες φιλόσοφοι προσπάθησαν να κατανοήσουν τη φύση των πραγμάτων με τη μελέτη των φαινομένων. Από την εποχή εκείνη άρχισε να διαμορφώνεται πολύ αργά με το πέρασμα των αιώνων μια αντίληψη των φαινομένων γνωστή με το όνομα *αλχημεία*, η οποία κατά το τελευταίο στάδιο της περιελάμβανε και τη *φλογιστική Θεωρία*, η οποία και επεκράτησε μέχρι την εποχή του *Lavoisier*.

Είναι δύσκολο να καθορισθούν με συγκεκριμένο τρόπο οι βασικές αρχές της αλχημείας, γιατί στην πραγματικότητα αποτελούσε ένα σύνολο των γνώσεων και επιθυμιών των αλχημιστών, οι οποίες μάλιστα άλλαζαν με την πάροδο του χρόνου ανάλογα κάθε φορά με τις μεταφυσικές πεποιθήσεις τους. Μπορεί πάντως να θεωρηθεί σαν μίγμα καθαρά εμπειρικών μεθόδων, γνωστών στην αρχαιότητα, και των φιλοσοφικών αρχών των Ελληνικών Σχολών και της Σχολής της Αλεξανδρείας. Στο σύνολο δε αυτό προστέθηκαν αργότερα και διάφορες γνωστικές, αλληγορικές και συμβολικές πεποιθήσεις, το περιεχόμενο ελληνικών, ανατολικών, ιουδαϊκών και χριστιανικών επιγραφών όπως και πράξεις μαγείας. Με βάση τις πολύπλοκες αυτές αντιλήσεις, και με την επίκληση υπερφυσικών δυνάμεων η αλχημεία επεδίωκε, αφενός μεν να ερμηνεύσει τη φύση των πραγμάτων και το μηχανισμό των χημικών αντιδράσεων, αφετέρου δε σκοπούς περίεργους που απέβλεπαν στην εξασφάλιση της ευτυχίας και της αιθανασίας των οπαδών της με την ανακάλυψη ή ενός υγρού του «ελιξίρου της μακροζωίας» ή «πανάκειας» (το οποίο θα εθεράπευε όλες τις αρρώστιες) ή ενός στερεού της «φιλοσοφικής λίθου», η οποία αν προστεθεί στα τηγμένα μέταλλα θα τα μετέτρεπε σε χρυσό ή άργυρο.

Συγκροτημένη πάντως αντίληψη της αλχημείας παρουσιάζεται κυρίως κατά την περίοδο της πτώσεως της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας (395 μ.Χ.) σαν το αποτέλεσμα της συναντήσεως στην Αλεξάνδρεια του ελληνικού και αιγυπτιακού πολιτισμού. Από την εποχή αυτή μέχρι τον 17ο αιώνα οι αλχημιστές, κάτω από συνεχή διωγμό κατέβαλαν προσπάθειες για την πραγματοποίηση των πεποιθήσεών τους. Οι προσπάθειες αυτές ανεξάρτητα από τον αντικειμενικό σκοπό, που κάθε φορά απέβλεπαν, οδήγησαν στην παρασκευή πολλών σωμάτων και την πραγματοποίηση αξιόλογων χημικών αντιδράσεων. Οι επιτεύξεις αυτές των αλχημιστών είχαν σαν αποτέλεσμα να αρχίσει από τον 17ο αιώνα και κυρίως από την εποχή του Boyle (1627 - 1691), η διαμόρφωση της Χημείας σε πραγματική επιστήμη με την κατάνοηση της σημασίας της πειραματικής μεθόδου και την καθιέρωσή της στη μελέτη των φαινομένων.

Κατά τον 18ο αιώνα η Χημεία εξελίχθηκε (σε ορισμένα κέντρα κυρίως στο Παρίσι, Λονδίνο, Βερολίνο και Στοκχόλμη) με συνεχή συσσώρευση συστηματικών πειραματικών δεδομένων και εκδήλωση προσπαθειών για την ερμηνεία τους. Ήταν δε τόσο μεγάλη η συσσώρευση των πειραματικών δεδομένων, ώστε στο τέλος του 18ου αιώνα η Χημεία περιήλθε σε αδιέξοδο λόγω της αδυναμίας να εξηγήσει τα δεδομένα αυτά με τις υποθέσεις που αρχικά είχαν διατυπωθεί.

Από το αδιέξοδο αυτό βγήκε η Χημεία χάρη στον *Lavoisier* (1743-1794), ο οποίος θεωρείται ιδρυτής της νεώτερης Χημείας όχι τόσο για τις πολλές του ανακαλύψεις αλλά κυρίως επειδή άλλαξε τελείως τον τρόπο σκέψεως και εργασίας των χημικών. Κατά τον *Lavoisier* η Χημεία δεν είναι πια η κατά τύχη παρατήρηση, αλλά ο πειραματισμός σε μια σειρά πράξεων που πραγματοποιούνται για την επίλυση ενός καθορισμένου προβλήματος και για απάντηση σε μια καλά καθορισμένη ερώτηση. Η ερμηνεία δε των πειραματικών δεδομένων πρέπει να γίνεται με αφαίρεση κάθε προκαταλήψεως και δογματισμού.

Από την εποχή του *Lavoisier* και μετέπειτα, η Χημεία σαν καθορισμένη πια επιστήμη έκανε κατά τον 19ο αιώνα σημαντικές προόδους, με αποτέλεσμα στις αρχές του 20ού αιώνα να περιλαμβάνει ένα σύνολο γνώσεων που είχαν ανάγκη ταξινομήσεώς τους σε διάφορες χημικές επιστήμες. Έτσι, εκτός από το διαχωρισμό της Ανόργανης και Οργανικής Χημείας, διαμορφώθηκαν: η Βιομηχανική Χημεία, η Αναλυτική Χημεία, η Φυσικοχημεία, η Θεωρητική Χημεία κ.ά.

Σε διάστημα λιγότερο από 200 χρόνια η ανάπτυξη της Χημείας άλλαξε τελείως τον τρόπο της ζωής μας.

Με τη συνεχή ανακάλυψη νέων υλικών, νέων μεθόδων παραγωγής και νέων ανεξάντλητων πηγών ενέργειας, συνετέλεσε στην ανάπτυξη σειράς νέων επιστημών και προκάλεσε πραγματικά επαναστατική βελτίωση των όρων της διαβιώσεως και των προσδοκιών του ανθρώπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

1.1 Αντικείμενο της Χημείας.

Χημεία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τη μελέτη των διαφόρων μορφών της ίδιας. Ενδιαφέρεται όχι μόνο για τη σύσταση των υλικών σωμάτων, αλλά και για την εσωτερική τους δομή. Μελετά τις μεταβολές που υφίστανται τα σώματα και τους μηχανισμούς, βάσει των οποίων πραγματοποιούνται οι μεταβολές αυτές, τα νέα σώματα που σχηματίζονται και την ενέργεια, που ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τις μεταβολές αυτές. Μελετά ακόμη τους τρόπους, με τους οποίους οι μεταβολές αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν στο εργαστήριο ή σε μεγαλύτερη κλίμακα στη βιομηχανία.

Κατά τους τελευταίους αιώνες η Χημεία, μετά τη διατύπωση των βασικών νόμων που τη διέπουν, πραγματοποίησε αλματώδη πρόοδο, που οδήγησε στη διαμόρφωση και ανάπτυξη των διαφόρων κλάδων της σε ιδιαίτερες επιστήμες, όπως η *Ανόργανη Χημεία*, η *Οργανική Χημεία*, η *Φυσικοχημεία* κ.ά. Στην πρόοδο της Χημείας συνέβαλαν και συμβάλλουν και άλλες φυσικές επιστήμες, κυρίως η Φυσική και τα Μαθηματικά. Ταυτόχρονα η Χημεία με την αλματώδη ανάπτυξή της, συνέβαλε και συμβάλλει στην πρόοδο άλλων επιστημών, όπως η *Ιατρική*, η *Φαρμακευτική*, η *Βιολογία*, η *Γεωλογία* κ.ά.

1.2 Νόμος – Υπόθεση – Θεωρία.

Η Χημεία, όπως και οι άλλες φυσικές επιστήμες, διαμορφώθηκε σε πραγματική επιστήμη από την εποχή, κατά την οποία, με βάση το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, που είχαν συγκεντρωθεί στο πέρασμα του χρόνου, κατέστει δυνατό να διατυπωθούν οι θεμελειώδεις *Νόμοι*, σύμφωνα με τους οποίους πραγματοποιούνται οι μεταβολές των σωμάτων.

Πρέπει να τονισθεί ότι η ολοκλήρωση της μελέτης κάθε φαινομένου συνίσταται στη γενίκευση όλων των γνωστών εμπειρικών και πειραματικών δεδομένων, που έχουν σχέση με το φαινόμενο, σε μια απλή διατύπωση ή σε μια μαθηματική έκφραση, που είναι γνωστή σαν *Νόμος*. Μπορούμε δηλαδή να καθορίσουμε ότι:

Νόμος είναι μια γενικότητα, που στηρίζεται αποκλειστικά και μόνο σε πειραματικά δεδομένα και που αποτελεί πάντοτε μια συνοπτική έκφραση μεγάλου αριθμού πειραμάτων.

Ενώ ο Νόμος, όπως διατυπώθηκε, καθορίζει τον τρόπο, με τον οποίο πραγματοποιούνται τα φαινόμενα και τις σχέσεις που ύπαρχουν μεταξύ των προκαλουμέ-

νων μεταβολών, δύμας δεν εξηγεί γιατί οι μεταβολές πραγματοποιούνται ακριβώς κατά τον τρόπο που καθορίζει. Παλαιότερα οι επιστήμονες, για την ερμηνεία και κατανόηση των εμπειρικών και πειραματικών δεδομένων, διατύπωσαν διάφορες «*υποθέσεις*», που απέβλεπαν επίσης και στον καθορισμό της αιτίας των προκαλουμένων μεταβολών. Πολλές από τις υποθέσεις αυτές αποδείχθηκαν λανθασμένες, ενώ άλλες όχι μόνο έδωσαν ικανοποιητικές εξηγήσεις τών γνωστών φαινομένων, αλλά και συμφωνούν μέτρια τά νεώτερα πειραματικά δεδομένα. Οι υποθέσεις αυτές αναφέρονται σήμερα σαν *Θεωρίες*. Δηλαδή ο όρος *Θεωρία* αντικατέστησε, σαν περισσότερο συγκεκριμένος, τον παλαιότερα χρησιμοποιούμενο όρο *υπόθεση*. Επομένως μπορούμε να πούμε ότι: *Θεωρία είναι ένα είδος επιστημονικού συμπεράσματος ή μια επιστημονική υπόθεση, που διατυπώνεται με σκοπό την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων.* Αν η υπόθεση αυτή ικανοποιεί πλήρως τα γεγονότα, στα οποία αναφέρεται, είναι παραδεκτή σαν Θεωρία και θα εξακολουθήσει να είναι παραδεκτή, μέχρις ότου ανακαλυφθούν νέα γεγονότα, τα οποία να βρίσκονται σε αντίθεση με αυτή. Τότε η Θεωρία θα πρέπει ή να συμπληρωθεί, ή να αντικατασταθεί με μια νέα που να ερμηνεύει και τα νέα γεγονότα.

Είναι δυνατό, επομένως, να λεχθεί, ότι όσο περισσότερο τα νεώτερα δεδομένα συμφωνούν με τα συμπεράσματα, στα οποία μας οδηγεί η Θεωρία, τόσο περισσότερο είμαστε βέβαιοι για την ορθότητά της.

Σήμερα στη Χημεία, όπως και στις άλλες φυσικές επιστήμες, ο όρος Θεωρία έχει ταποκτήσει πολύ ευρύτερο περιεχόμενο, με αποτέλεσμα να περιλαμβάνει σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως π.χ. η *Σύγχρονη Ατομική Θεωρία*, το σύνολο των θεωρητικών και πειραματικών γνώσεών μας, σε όλη την επιστημονική περιοχή που αναφέρεται.

1.3 Ύλη – Ενέργεια – Διατήρηση μάζας και ενέργειας.

Για τη μελέτη των διαφόρων μεταβολών των σωμάτων χρησιμοποιούνται δύο βασικές έννοιες. Η έννοια τής «ύλης» και η έννοια τής «ενέργειας». Σάν *ύλη* χαρακτηρίζομε τό συστατικό τών σωμάτων πού μεταβάλλεται, δηλαδή κάθε τι, που κατέχει δύγκο και έχει **μάζα**. Η μάζα ενός σώματος αποτελεί το μέτρο της αδράνειάς του. Είναι δηλαδή η ιδιότητα εκείνη της ύλης, που καθορίζει την αντίσταση που προβάλλουν τα υλικά σώματα στη μεταβολή της κινητικής τους καταστάσεως. Αν μετράμε τη δύναμη που υπερνικά την αδράνεια, τότε μετράμε τη **μάζα** του σώματος. Και αν σαν δύναμη που υπερνικά την αδράνεια, θεωρήσομε τη δύναμη της βαρύτητας, τότε μετράμε το **βάρος** του σώματος. Έτσι, ενώ η μάζα του σώματος είναι σταθερή σε οποιοδήποτε σημείο της γης, το βάρος του έχει διαφορετική τιμή στα διάφορα μέρη της γης, ένεκα της διαφορετικής τιμής της βαρύτητας.

Ενέργεια, εξ άλλου, χαρακτηρίζομε την ικανότητα παραγωγής έργου. Οι κυριότερες μορφές ενέργειας είναι η θερμότητα, η μηχανική ενέργεια, η φωτεινή ενέργεια, η ηχητική ενέργεια, η χημική ενέργεια.

Οποιαδήποτε μορφή ενέργειας μπορεί να αναχθεί είτε σε **κινητική ενέργεια**, που οφείλεται σε κίνηση μαζών, είτε σε **δυναμική ενέργεια** που οφείλεται στις σχετικές θέσεις μαζών ή και στις δύο.

Ειδικά η **χημική ενέργεια**, που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη Χημεία, εί-

ναι η ενέργεια που περικλείεται στα σώματα και που εμφανίζεται κατά τις χημικές αντιδράσεις, με διαφορετικές μορφές.

Η συστηματική μελέτη των φαινομένων οδήγησε στο συμπέρασμα ότι **στις συνηθισμένες μεταβολές της ύλης, η συνολική μάζα των σωμάτων, που μετέχουν σε κάθε μεταβολή της ύλης παραμένει αμετάβλητη**. Η γενίκευση της παρατηρήσεως αυτής αποτελεί το Νόμο της διατηρήσεως της μάζας.

Εξ άλλου, η πειραματική μελέτη των μεταβολών των διαφόρων μορφών της ενέργειας μεταξύ τους, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι **σε όλες τις συνηθισμένες μεταβολές ούτε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται ενέργεια**. Η γενίκευση της παρατηρήσεως αυτής αποτελεί το Νόμο της διατηρήσεως της ενέργειας. Οι δύο αυτοί νόμοι αποτελούν τους βασικούς νόμους της Χημείας και της Φυσικής.

1.4 Φυσικά και χημικά φαινόμενα.

Τις μεταβολές των υλικών σωμάτων ονομάζουμε γενικά **φαινόμενα**. Η συστηματική μελέτη των φαινομένων που, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί αντικείμενο της Χημείας, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μπορούμε να τα κατατάξουμε σε δύο κατηγορίες: **στα φυσικά και στα χημικά φαινόμενα**.

Φυσικά φαινόμενα ονομάζονται τα φαινόμενα εκείνα, κατά τα οποία δεν μεταβάλλεται η σύσταση των σωμάτων, που μετέχουν σ' αυτά.

Χημικά φαινόμενα ονομάζονται τα φαινόμενα εκείνα, κατά τα οποία μεταβάλλεται η σύσταση των σωμάτων, που μετέχουν σ' αυτά.

Για παράδειγμα, η μαγνήτιση του σιδήρου, η θέρμανση μίγματος υδρογόνου και οξυγόνου στους 100°C, η εξάτμιση του νερού ή η συμπύκνωση των ατμών του κ.ά., είναι φαινόμενα, που γίνονται χωρίς να μεταβάλλεται η σύσταση του σιδήρου, του υδρογόνου, του οξυγόνου και του νερού αντίστοιχα. Επομένως, είναι φυσικά φαινόμενα.

Αντίθετα, το σκούριασμα του σιδήρου, η μετατροπή μίγματος υδρογόνου και οξυγόνου σε νερό, η καύση του άνθρακα, η αποσύνθεση των τροφίμων, η μετατροπή αζώτου, οξυγόνου και νερού σε νιτρικό οξύ, είναι φαινόμενα, που κατά τη διάρκειά τους μεταβάλλεται η σύσταση των αρχικών σωμάτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων σωμάτων, είναι, δηλαδή, χημικά φαινόμενα. Με βάση τα παραπάνω και, αν λάβομε υπόψη μας ότι η ύλη αποτελείται από άτομα και μόρια, μπορούμε να καθορίσουμε ως εξής τα φυσικά και χημικά φαινόμενα:

Φυσικά φαινόμενα είναι εκείνα, κατά τα οποία τα μόρια των σωμάτων παραμένουν αμετάβλητα.

Χημικά είναι τα φαινόμενα, κατά τα οποία, από τα άτομα των αρχικών σωμάτων προκύπτουν νέα μόρια, διαφορετικά από τα αρχικά, ενώ ταυτόχρονα μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια των αρχικών σωμάτων, η δε μεταβολή αυτη συνοδεύεται με έκλιση ή απορρόφηση θερμότητας ή άλλης μορφής ενέργειας.

1.5 Ιδιότητες των σωμάτων.

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα, με τα οποία μπορούμε να διακρίνομε τα σώμα-

τα μεταξύ τους, ονομάζονται *ιδιότητες των σωμάτων*, και διακρίνονται σε φυσικές και χημικές.

Οι φυσικές ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα, σκληρότητα, θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, σημείο τήξεως κλπ.) χαρακτηρίζουν το σώμα στην κατάσταση που παρατηρείται.

Οι χημικές ιδιότητες εκφράζουν την ικανότητα του σώματος να μεταβάλλεται (με επίδραση ενέργειας ή αντιδρώντας με άλλα σώματα) σε νέα σώματα, με διαφορετικές ιδιότητες.

1.6 Ερωτήσεις.

1. Ποιο είναι το αντικείμενο της Χημείας;
 2. Τι είναι νόμος και τι θεωρία;
 3. Τι ονομάζεται α) ύλη, β) μάζα και γ) βάρος;
 4. Τι ονομάζεται ενέργεια; Τι είναι η χημική ενέργεια;
 5. Πώς διατυπώνονται οι νόμοι διατηρήσεως της μάζας και της ενέργειας;
 6. Τι ονομάζονται φαινόμενα; Ποια είναι η διαφορά μεταξύ φυσικών και χημικών φαινομένων;
 7. Ποια είναι η διαφορά μεταξύ φυσικών και χημικών ιδιοτήτων;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

2.1 Καθορισμένα σώματα. Μίγματα.

Τα διάφορα υλικά σώματα, ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους, διακρίνονται σε **καθορισμένα σώματα** και σε **μίγματα**.

Καθορισμένα ονομάζομε τα σώματα, που έχουν πάντοτε, ανεξάρτητα από τον τρόπο παρασκευής τους, την ίδια σύσταση κατά βάρος. Τα καθορισμένα σώματα είναι **ομογενή**, δηλαδή έχουν την ίδια σύσταση σε όλη την έκταση της μάζας τους.

Μίγματα ονομάζομε τα σώματα, που μπορούν να έχουν μεταβλητή σύσταση κατά βάρος, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους.

Σε αντίθεση με τα καθορισμένα σώματα, τα μίγματα μπορούν να είναι **ετερογενή** (όταν αποτελούνται από περισσότερα από ένα διακεκριμένα ομογενή μέρη, που ονομάζονται **φάσεις** του ετερογενούς σώματος) ή **ομογενή**. Τα ομογενή μίγματα ονομάζονται και **διαλύματα**.

Για παράδειγμα, το πέτρωμα γρανίτης αποτελείται από άσπρους κρυστάλλους αστρίου, τεφρού χρώματος κόκκους διοξειδίου του πυριτίου και μικρά μαύρα φυλλίδια μαρμαρυγία. Αν πάρομε μικρό δείγμα γρανίτη, με συνεχή κατάτμησή του, είναι δυνατό να διαχωρίσουμε από αυτόν κρυστάλλους αστρίου, κόκκους διοξειδίου του πυριτίου και φυλλίδια μαρμαρυγία. Δηλαδή το πέτρωμα γρανίτης, που μακροσκοπικά δίνει την εντύπωση ενός συμπαγούς συσσωματώματος, δεν παρουσιάζει την ίδια σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε όλα τα σημεία της μάζας του. Αποτελεί, επομένως, παράδειγμα ετερογενούς σώματος.

Αντίθετα, το καθαρό θαλάσσιο νερό ή το νερό μιας πηγής, σε όσο μικρά ποσά και αν ληφθεί, εμφανίζει πάντοτε την ίδια σύσταση, τις ίδιες ιδιότητες. Παρ' όλα αυτά, γνωρίζομε ότι τόσο το νερό της θάλασσας, όσο το νερό των πηγών, περιέχουν, εκτός από το καθαρό νερό, και διάφορα διαλυμένα άλατα, καθώς και αέρια. Επομένως είναι μίγματα, που δύμως παρουσιάζουν την ίδια σύσταση και τις ίδιες ιδιότητες σε όλη την έκταση της μάζας τους, δηλαδή είναι μίγματά **ομογενή**.

Πρέπει βέβαια να τονισθεί ότι η έννοια της ομογένειας και της ετερογένειας εξαρτάται από τη δυνατότητα παρατηρήσεως της ομογενούς ή μη κατασκευής. Σαν όριο της ομογένειας, δηλαδή, θεωρούμε το μικρότερο δύκο, που είναι δυνατό να διακριθεί πειραματικά και που είναι της τάξεως των $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

Είναι δυνατό να υπάρχουν μίγματα και στις τρεις φυσικές καταστάσεις, δηλαδή να υπάρχουν μίγματα στρειδά, υγρά και αέρια.

2.2 Διαχωρισμός των μιγμάτων στα συστατικά τους.

Τα μίγματα, τόσο τα ετερογενή όσο και τα ομογενή, αφού διατηρούν τις ιδιότητες των διακεκριμένων συστατικών τους, μπορούν να διαχωρισθούν σε αυτά τόσο με φυσικές, όσο και με χημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι που κάθε φορά χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό αυτό, εξαρτώνται από τις ιδιότητες των επί μέρους συστατικών του μίγματος. Περισσότερο απλές είναι οι φυσικές μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται και πιο συχνά.

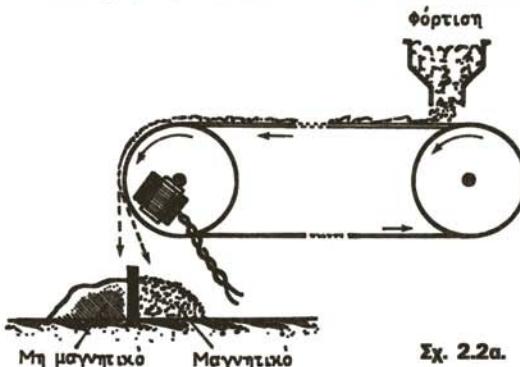
A) Διαχωρισμός ετερογενών μιγμάτων.

Οι κυριότερες μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό ετερογενών μιγμάτων, είναι οι ακόλουθες:

α) Διαχωρισμός μίγματος στερεών.

1) **Διαλογή.** Σε πολλές περιπτώσεις τα στερεά που αποτελούν το μίγμα διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, ως προς ορισμένες ιδιότητες, π.χ. το χρώμα, τη σκληρότητα, το κρυσταλλικό σχήμα κ.ά. Το γεγονός αυτό επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους με απλή διαλογή είτε με τα χέρι, αν το μέγεθος των διακεκριμένων στερεών το επιτρέπει (όπως π.χ. ο διαχωρισμός των ανθράκων από τις γαιώδεις προσμίξεις στα ανθρακωρυχεία), είτε με λαβίδα, αν το μέγεθος των διακεκριμένων στερεών είναι μικρό. (Όπως είναι γνωστό, με τον τρόπο αυτό ο *Pasteur* πέτυχε το διαχωρισμό των κρυστάλλων του δεξιόστροφου και του αριστερόστροφου τρυγικού οξεούς).

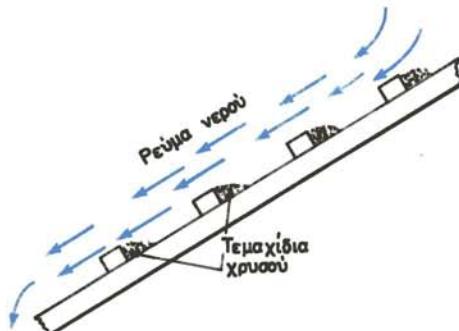
2) **Μαγνητικός διαχωρισμός.** Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε όσες περιπτώσεις ένα από τα στερεά συστατικά του μίγματος έχει μαγνητικές ιδιότητες. Με τον τρόπο αυτό π.χ. μπορούμε εύκολα, με τη βοήθεια ενός μαγνήτη, να διαχωρίσουμε μίγμα από ρινίσματα σιδήρου και θείου. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιείται και στη βιομηχανία, για το διαχωρισμό μαγνητικών ορυκτών από μη μαγνητικές προσμίξεις.



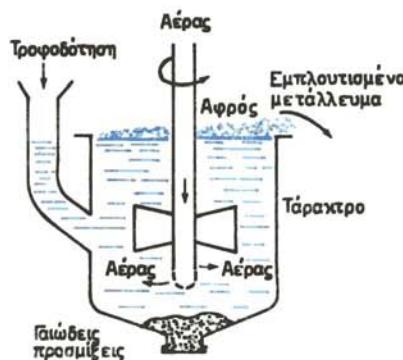
Σχ. 2.2a.

Για να γίνει αυτό, το κονιοποιημένο μετάλλευμα τοποθετείται επάνω σε μια μεταφορική ταινία, στο άκρο της οποίας υπάρχει ηλεκτρομαγνήτης, ικανός να έλκει τα μαγνητικά ορυκτά (σχ. 2.2a). Με τον τρόπο αυτό π.χ. διαχωρίζεται ο κασσιτερίτης (ορυκτό του κασσιτέρου μη μαγνητικό) από το βολφραμίτη (ορυκτό του βολφραμίου μαγνητικό), που συχνά συνυπάρχουν.

3) Έκπλυση. Κατά την έκπλυση μίγματος, που αποτελείται από στερεά συστατικά διαφορετικής πυκνότητας, με ρεύμα νερού, τα βαρύτερα στερεά αποτίθενται πρώτα, επειδή δεν μεταφέρονται πολύ από το ρεύμα του νερού. Αντίθετα, τα ελαφρότερα στερεά παρασύρονται περισσότερο και έτσι αποχωρίζονται από τα βαρύτερα. Με τη μέθοδο αυτή αποχωρίζονται οι κόκκοι χρυσού από τις χρυσοφόρες χαλαζιακές άμμους (σχ. 2.2β).



Σχ. 2.2β.

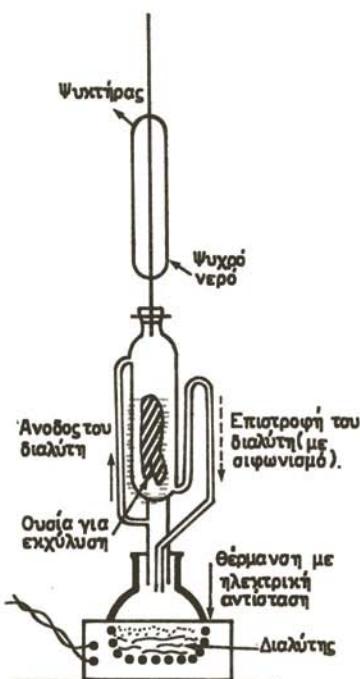


Σχ. 2.2γ.

4) Επίπλευση. Η μέθοδος αυτή (ανάλογη της προηγούμενης) στηρίζεται στη διαφορά της πυκνότητας των συστατικών του μίγματος και είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων. Κατά τη μέθοδο αυτή, σε ένα μεγάλο δοχείο ή δεξαμενή γεμάτη με νερό και άλλο υγρό (ειδικά λάδια, διαλύματα αλάτων) ανακατεύεται ζωηρά το κονιοποιημένο ακάθαρτο μετάλλευμα, ενώ ταυτόχρονα στον πυθμένα του δοχείου διαβιβάζεται αέρας (σχ. 2.2γ). Κατά την ανατάραξη, ορισμένοι κόκκοι του στερεού, που περιβάλλονται από το υγρό που προστέθηκε στο νερό, δεν διαβρέχονται από το νερό, αλλά παρασύρονται από τις φυσαλίδες του αέρα και μαζεύονται στην επιφά-

νεία του δοχείου με τη μορφή αφρού, από όπου απομακρύνονται με μηχανικά μέσα και αποτελούνται οι κόκκοι του στερεού, που βρέχονται από το νερό, καθιζάνουν στον πυθμένα του δοχείου. Η χρήση της μεθόδου αυτής έχει γενικευθεί με τη μελέτη και χρησιμοποίηση των κατάλληλων υγρών.

5) Εκλεκτική διάλυση ή εκχύλιση. Αν ένα από τα συστατικά του μίγματος διαλύεται σε έναν ορισμένο διαλύτη, ενώ τα άλλα παραμένουν αδιάλυτα, είναι δυνατός ο διαχωρισμός του συστατικού αυτού ανακατεύοντας το μίγμα με το διαλύτη. Το διαλυμένο συστατικό αποχωρίζεται στη συνέχεια σε καθαρή κατάσταση μετά από εξάτμιση του διαλύτη. Τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη βιομηχανία, η εκλεκτική αυτή διάλυση-εκχύλιση πραγματοποιείται μέσα σε ειδικές συσκευές, τους εκχυλιστήρες (σχ. 2.26). Στις συσκευές αυτές για να μπορέσουμε να πάρουμε όλο το διαλυμένο στερεό, προβαίνομε σε επανειλημμένη ανακύκλωση του διαλύτη.



Σχ. 2.26.

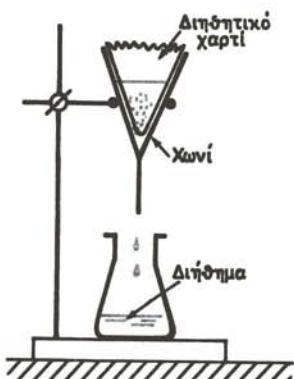
6) Τήξη. Σώματα με σχετικά χαμηλό σημείο τήξεως, που μαζί με άλλα δύστηκτα αποτελούν μίγμα, μπορούν να διαχωρισθούν με θέρμανση μέχρι την τήξη των πρώτων. Παράδειγμα αυτού του τρόπου διαχωρισμού είναι η εξαγωγή του θείου από τα θειοχώματα.

β) Διαχωρισμός μίγματος στερεού-υγρού.

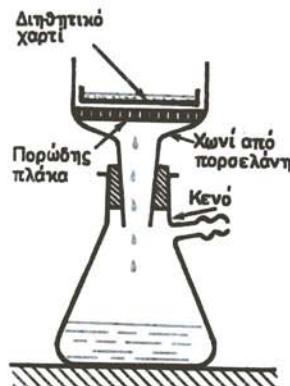
1) Διηθηση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται πολύ. Σαν μέσο για το διαχωρι-

σμό του στερεού από το υγρό, χρησιμοποιείται διηθητικό χαρτί με πόρους της κατάλληλης κάθε φορά διαμέτρου, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων του στερεού, που είναι διασπαρμένο στο υγρό (σχ. 2.2ε).

Συχνά, για να επιταχυνθεί η διήθηση, δημιουργείται με τη βοήθεια αντλίας κενό στο δοχείο, όπου συγκεντρώνεται το διηθημένο υγρό (διήθηση σε κενό) (σχ. 2.2στ.).

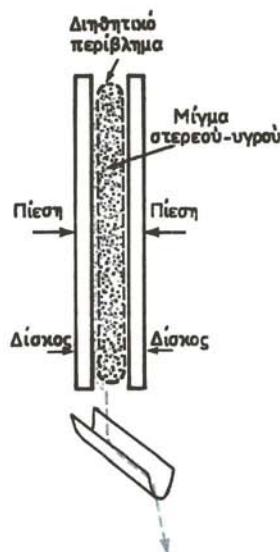


Σχ. 2.2ε.



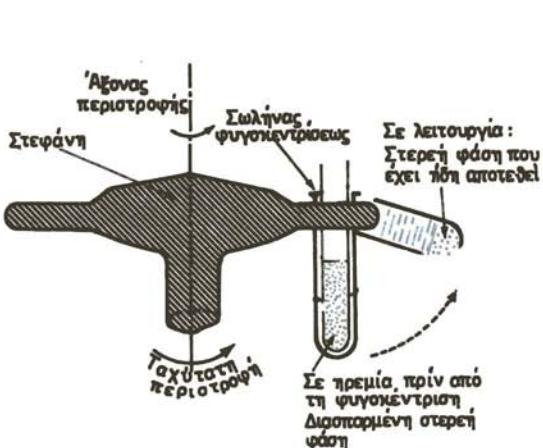
Σχ. 2.2στ.

Στη βιομηχανία για το διαχωρισμό υγρών, που αποτελούν μίγμα με στερεά, χρησιμοποιούνται **φίλτροπρεσσες**. Μία φίλτροπρεσσα αποτελείται από μερικά ειδικά φίλτρα από ύφασμα, στο εσωτερικό των οποίων τοποθετείται το μίγμα, που πρόκειται να διαχωρισθεί. Τα φίλτρα συμπλέζονται μεταξύ δύο μεταλλικών πλακών, οπότε το υγρό απομακρύνεται από το μίγμα, περνώντας μέσα από το φίλτρο (σχ. 2.2ζ). Ορισμένες βιομηχανικές φίλτροπρεσσες έχουν μεγάλο μήκος και ανάλογο όγκο.

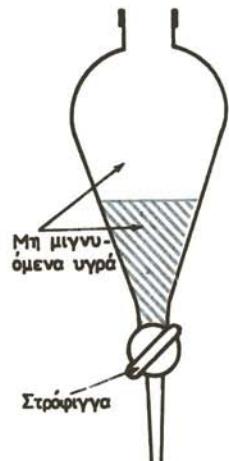


Σχ. 2.2ζ.

2) Φυγοκέντριση. Η εναπόθεση στερεών, που βρίσκονται σε διασπορά μέσα σε υγρά, επιτυγχάνεται σημαντικά με τη φυγοκέντριση του μίγματος, μέσα σε ειδικούς σωλήνες μηχανημάτων φυγοκεντρίσεως (σχ. 2.2η). Σήμερα στα εργαστήρια χρησιμοποιούνται τόσο μικρές χειροκίνητες μηχανές φυγοκεντρίσεως, όσο και ηλεκτρικές, με δυνατότητα πολλών χιλιάδων στροφών στο λεπτό.



Σχ. 2.2η.



Σχ. 2.2θ.

γ) Διαχωρισμός μίγματος δύο υγρών.

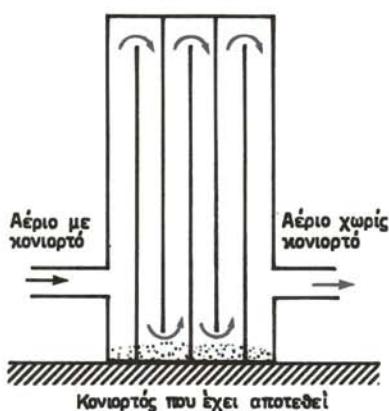
1) Με τη βοήθεια διαχωριστικής χοάνης. Αν μίγμα δύο υγρών που δεν αναμιγνύονται, αφεθεί να πρεμήσει μέσα σε μία διαχωριστική χοάνη, το υγρό με τη μεγαλύτερη πυκνότητα συγκεντρώνεται στον πυθμένα της χοάνης και μπορεί να απομακρυνθεί με μια στρόφιγγα (σχ. 2.2θ).

2) Με φυγοκέντριση. Η μέθοδος της φυγοκεντρίσεως εφαρμόζεται και για το διαχωρισμό μίγματος δύο υγρών, σε όσες περιπτώσεις τα δύο αυτά υγρά έχουν παραπλήσιες πυκνότητες (π.χ. γαλακτώματα ή αιωρήματα). Με τον τρόπο αυτό αποχωρίζεται το βούτυρο από το γάλα.

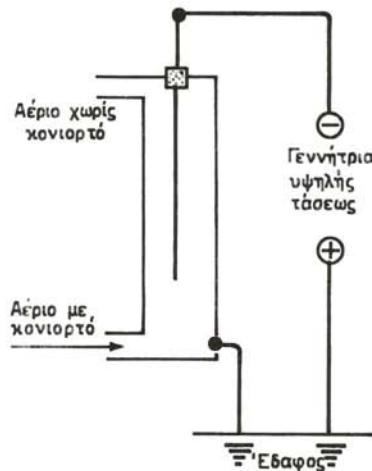
δ) Διαχωρισμός μίγματος στερεού-αερίου.

Συνηθισμένο παράδειγμα διαχωρισμού αυτού του είδους είναι η *αποκονιόρτωση* των βιομηχανικών αερίων, δηλαδή η απομάκρυνση από αυτά του κονιορτού ή του καπνού, που μεταφέρουν, πριν χρησιμοποιηθούν στις χημικές αντιδράσεις. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με τη διαβίβαση του ακάθαρτου αερίου μέσα από θαλάμους αποκονιορτώσεως, που αποτελούνται από διαδρόμους, όπου υπάρχουν εμπόδια (σχ. 2.2ι). Τα σωματίδια του κονιορτού προσκρούουν επάνω στα εμπόδια, και έτσι απομακρύνονται από τα αέρια.

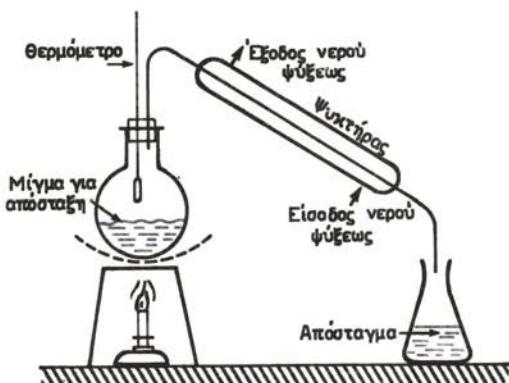
Σήμερα χρησιμοποιείται δύο και περισσότερο η μέθοδος της αποκονιορτώσεως με ηλεκτροστατική καθίζηση. Για να γίνει αυτό, το αέριο που πρόκειται να καθαρισθεί κυκλοφορεί στο εσωτερικό μεταλλικών σωλήνων, στον άξονα των οποίων εί-



Σχ. 2.2ι.



Σχ. 2.2ια.



Σχ. 2.2ιβ.

ναι τοποθετημένα σύρματα-αγωγοί, ενωμένα με τον αρνητικό πόλο μηχανής υψηλής τάσεως (σχ. 2.2ια). Μεταξύ κάθε σύρματος και του σωλήνα διατηρείται μεγάλη διαφορά δυναμικού (21000 έως 50000V). Τα σωματίδια του κονιορτού έλκονται από το σύρμα ή το σωλήνα και πέφτουν.

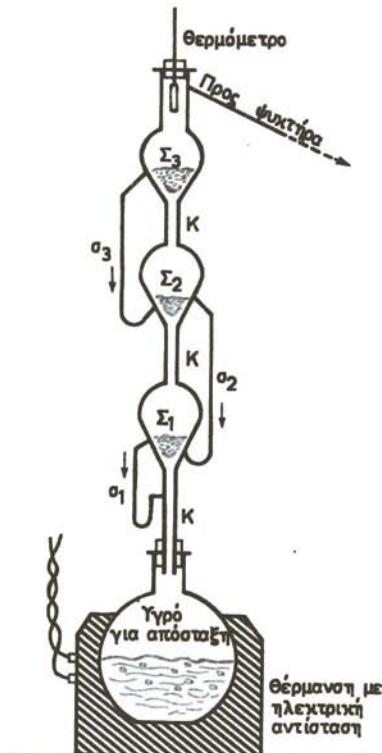
B) Διαχωρισμός ομογενών μιγμάτων.

a) Διαχωρισμός των συστατικών των διαλυμάτων.

1) **Απόσταξη.** Ο διαχωρισμός ενός υγρού από τα διαλυμένα σε αυτό στερεά μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρησιμοποίηση συσκευής απλής αποστάξεως. Για να γίνει αυτό, το διάλυμα φέρεται μέσα στη φιάλη της συσκευής και θερμαίνεται μέχρι βρασμού, ο οποίος και διατηρείται στη συνέχεια. Οι παραγόμενοι ατμοί διαβιβάζονται μέσα από ένα ψυκτήρα, όπου και συμπυκνώνονται (σχ. 2.2ιβ). Μετά

το τέλος της αποστάξεως, οι διαλυμένες ουσίες παραμένουν στη φιάλη της συσκευής (υπόλειμμα αποστάξεως), ενώ το υγρό που αποχωρίσθηκε, αποτελεί το απόσταγμα.

2) Κλασματική απόσταξη. Η μέθοδος της απλής αποστάξεως που περιγράψαμε παραπάνω, δεν μπορεί να εφαρμοσθεί με επιτυχία, όταν το υγρό που θα διαχωρίσθει αποτελείται από μίγμα περισσοτέρων υγρών, όπως π.χ. το βιομηχανικό οινό-πνευμα (αλκοόλη-νερό), το δέος (νερό-οξεικό οξύ), το ακάθαρτο πετρέλαιο κ.ά. Για το διαχωρισμό των μιγμάτων αυτών χρησιμοποιείται η κλασματική απόσταξη. Κατ' αυτήν αποχωρίζονται σε διάφορες θερμοκρασίες, σαν διακεκριμένα κλάσματα αποστάξεως, τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Για τον πληρέστερο διαχωρισμό των επί μέρους κλασμάτων, η κλασματική απόσταξη πραγματοποιείται με τη βοήθεια αποστακτικών στηλών (σχ. 2.2ιγ).



Σχ. 2.2ιγ.

3) Κλασματική κρυστάλλωση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως για το διαχωρισμό σωμάτων, που παρουσιάζουν διαφορετική διαλυτότητα στο διαλυτικό μέσο, μέσα στο οποίο βρίσκονται διαλυμένα. Για να γίνει αυτό, το διάλυμα συμπυκνώνεται με θέρμανση και στη συνέχεια ψύχεται. Οι πρώτοι κρύσταλλοι, που αποχωρίζονται κατά την ψύξη, αποτελούνται κυρίως από το πιο δυσδιάλυτο συστατικό

του μίγματος. Με επαναλαμβανόμενες ανακρυσταλλώσεις κατορθώνεται ο αποχωρισμός, σε καθαρή κατάσταση, των στερεών, που βρίσκονται στο διάλυμα.

Παράδειγμα διαχωρισμού με κλασματική κρυστάλλωση, αποτελεί ο αποχωρισμός σε καθαρή κατάσταση των χλωριούχων, βρωμιούχων και ιωδιούχων αλάτων, που βρίσκονται διαλυμένα στο θαλάσσιο νερό.

4) Χρωματογραφία. Είναι μία τεχνική διαχωρισμού, που στηρίζεται στη διαβίβαση ενός ομογενούς υγρού μίγματος μέσα από ένα πορώδες υλικό. Στο πορώδες αυτό υλικό, τα διάφορα συστατικά του μίγματος μετατοπίζονται με διαφορετικές ταχύτητες.

Συνήθως χρησιμοποιούνται χρωματογραφικές στήλες που αποτελούνται από σωλήνες, γεμάτους από σώματα με ροφητικές ικανότητες (όπως π.χ. η αλουμίνια, ο καολίνης, ο τάλκης κ.ά.) και κατάλληλα κατεργασμένα. Η εξέλιξη της μεθόδου οδήγησε στη χρησιμοποίηση, σαν μέσου διαχωρισμού, ειδικού διηθητικού χαρτιού (χρωματογραφία επί χάρτου).

Η χρωματογραφία είναι σημαντικότατη μέθοδος και χρησιμοποιείται ευρύτατα, προκειμένου να διαχωρισθούν ουσίες, που βρίσκονται στο μίγμα σε πάρα πολύ μικρά ποσά (κλάσματα του χιλιοστού του γραμμαρίου), όπως π.χ. για τον αποχωρισμό των ορμονών κ.ά.

β) Διαχωρισμός αερίων.

1) Υγροποίηση. Είναι η πιο σημαντική μέθοδος για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των αερίων. Στηρίζεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα από τα αέρια υγροποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι π.χ. κατά τη συνθετική παρασκευή της αμμωνίας (σύμφωνα με τη μέθοδο Haber), η σχηματιζόμενη αμμωνία αποχωρίζεται από το μίγμα υδρογόνου και αζώτου, που δεν αντέδρασαν, με ψύξη, οπότε η αμμωνία υγροποιείται, ενώ το υδρογόνο και το άζωτο παραμένουν αέρια.

2) Εκχύλιση με υγρό. Η μέθοδος στηρίζεται στο ότι τα επί μέρους συστατικά ενός μίγματος, έχουν διαφορετική διαλυτότητα σε ένα υγρό. Π.χ. ο διαχωρισμός υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να γίνει με έκπλυση με νερό, στο οποίο το διοξείδιο του άνθρακα είναι ευδιάλυτο, ενώ το υδρογόνο ελάχιστα διαλυτό.

3) Χημικές μέθοδοι. Σε πολλές περιπτώσεις τα συστατικά αερίων μιγμάτων διαχωρίζονται με χημικές μεθόδους. Για να γίνει αυτό χρησιμοποιούνται ειδικά αντιδραστήρια, που αντιδρούν εκλεκτικά σε ένα ή περισσότερα συστατικά του μίγματος, για να σχηματισθούν μη πτητικά προϊόντα. Για παράδειγμα, οι ατμοί των οξέων διαχωρίζονται από μίγματα με ουδέτερα αέρια (όπως το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το άζωτο κ.ά.), με κατεργασία του αερίου μίγματος με διάλυμα καυστικού αλκάλεως, το οποίο αντιδρά με τους ατμούς των οξέων.

Η πιο συνηθισμένη περίπτωση διαχωρισμού αερίων, είναι η ξήρανση των αερίων που παίρνομε εργαστηριακά ή βιομηχανικά, δηλαδή η απομάκρυνση από αυτά των υδρατμών, που παρασύρουν. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιούνται σαν μέσα ξηράνσεως, διάφορα αφυδατικά σώματα (π.χ. πυκνό θειικό οξύ, χλωριούχο ασβέστιο, άσβεστος, πεντοξείδιο του φωσφόρου, κ.ά.), που δεν αντιδρούν με το αέριο το προορισμένο για ξήρανση.

2.3 Χημικές ενώσεις. Στοιχεία.

Τα καθορισμένα σώματα (παραγρ. 2.1), ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους και ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά τις χημικές αντιδράσεις, διακρίνονται σε χημικές ενώσεις (η απλώς ενώσεις) και σε στοιχεία.

Χημικές ενώσεις ή απλώς ενώσεις ονομάζονται τα καθορισμένα σώματα, τα οποία είναι δυνατό, κατά τις συνήθεις χημικές αντιδράσεις, να διασπασθούν σε άλλα απλούστερα καθορισμένα σώματα. Το νερό π.χ. είναι χημική ένωση γιατί μπορεί να διασπασθεί σε δύο άλλα απλούστερα καθορισμένα σώματα, το υδρογόνο και το οξυγόνο.

Με τη συνεχή διάσπαση των χημικών ενώσεων σε διαρκώς απλούστερες, καταλήγομε τελικά σε έναν ορισμένο αριθμό απλών σωμάτων, που δεν μπορούν στη συνέχεια με τις συνήθεις φυσικές ή χημικές μεθόδους, να διασπασθούν σε απλούστερα σώματα. Τα απλά αυτά σώματα τα ονομάζουμε **στοιχεία**.

Αν λάβομε υπόψη μας τη μοριακή και ατομική συγκρότηση της ύλης, μπορούμε να ορίσομε τα καθορισμένα σώματα, τις χημικές ενώσεις και τα στοιχεία, με τον ακόλουθο τρόπο:

Καθορισμένα ονομάζονται τα σώματα, πού αποτελούνται από μόρια του ίδιου είδους.

Χημικές ενώσεις ονομάζονται τα καθορισμένα σώματα, τα μόρια των οποίων αποτελούνται από περισσότερα από ένα διαφορετικά άτομα.

Στοιχεία ονομάζονται τα καθορισμένα σώματα, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από ένα είδος ατόμων.

Η ανακάλυψη των ισοτόπων, δηλαδή των στοιχείων που, όπως είναι γνωστό, αποτελούνται από άτομα διαφορετικού ατομικού βάρους, οδήγησε τον Paneth στη συμπλήρωση του ορισμού του στοιχείου. Σύμφωνα με τον ορισμό του, **στοιχείο είναι σώμα, που αποτελείται από άτομα του ίδιου πυρηνικού φορτίου**.

Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις απλών σωμάτων, όπως π.χ. ο αδάμας και ο γραφίτης, τα οποία είναι τελείως διαφορετικά σώματα, αν και αποτελούνται από άτομα του ίδιου είδους. Γενικά οι διάφορες αλλοτροπικές μορφές των στοιχείων, αποτελούν διαφορετικά μεταξύ τους απλά σώματα. Μπορούμε, επομένως, να διαχωρίσουμε την έννοια του στοιχείου από την έννοια του απλού σώματος, αν ορίσουμε ότι το στοιχείο αποτελεί το συστατικό κάθε απλού σώματος, που, κατά τη διάρκεια των χημικών αντιδράσεων, μεταφέρεται από το ένα χημικό είδος στο άλλο. Πρέπει επίσης να τονισθεί ότι το κάθε στοιχείο έχει ορισμένες ατομικές ιδιότητες (π.χ. ατομικός αριθμός, ατομικό φάσμα, ραδιενεργές ιδιότητες), που βρίσκονται σε δύο τα απλά σώματα και τις χημικές ενώσεις του στοιχείου, ανεξάρτητα από τη φύση της δομής, όπου τούτο συμμετέχει.

2.4. Αμέταλλα – Μέταλλα – Επαμφοτερίζοντα στοιχεία.

Με βάση τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, τα στοιχεία διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα **αμέταλλα** και τα **μέταλλα**.

Τα **αμέταλλα** απαντούν στη συνήθη θερμοκρασία και στις τρεις φυσικές καταστάσεις (αέρια, υγρά και στερεά), δεν έχουν μεταλλική λάμψη, όταν βρίσκονται σε

στερεά κατάσταση δεν είναι ελατά και όλκιμα, έχουν γενικά μικρές πυκνότητες και είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Όταν ενώνονται με το οξυγόνο, σχηματίζουν δίνια οξείδια.

Τα **μέταλλα** είναι όλα (εκτός από τον υδράργυρο) στερεά στη συνήθη θερμοκρασία, είναι ελατά και όλκιμα, παρουσιάζουν χαρακτηριστική λάμψη που ονομάζεται **μεταλλική**, είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, τα περισσότερα δε από αυτά έχουν μεγάλες πυκνότητες και υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως. Όταν ενώνονται με το οξυγόνο, σχηματίζουν, κατά κανόνα βασικά οξείδια (με εξαίρεση τα οξείδια των ανωτέρων σθενών ορισμένων μετάλλων όπως του χρωμίου, μαγγανίου, βαναδίου κ.ά., τα οποία είναι δίνια).

Πρέπει να τονισθεί ότι σαφής διάκριση μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων δεν μπορεί να γίνει, γιατί υπάρχουν εξαιρέσεις από τις γενικές ιδιότητες, που προαναφέρθηκαν, τόσο στα μέταλλα, όσο και στα αμέταλλα. Παράδειγμα, τα μέταλλα των αλκαλίων, τα οποία, αντίθετα προς τα άλλα μέταλλα, έχουν χαμηλά σημεία τήξεως και μικρές πυκνότητες (π.χ. το λίθιο, το νάτριο και το κάλιο είναι ελαφρότερα από το νερό). Επίσης ο άνθρακας, αν και είναι αμέταλλο στοιχείο, στη μορφή του γραφίτη είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Εκτός όμως από τις διαφορές αυτές, ορισμένα στοιχεία, ανάλογα με τις συνθήκες, παρουσιάζουν ιδιότητες τόσο των μετάλλων όσο και των αμετάλλων. Παράδειγμα, το αρσενικό και το αντιμόνιο, που, στις περισσότερες φυσικές ιδιότητές τους, μοιάζουν με τα μέταλλα, ενώ στις χημικές ιδιότητές τους συμπεριφέρονται σαν αμέταλλα. Τα στοιχεία αυτά λέγονται **επαμφοτερίζοντα στοιχεία**.

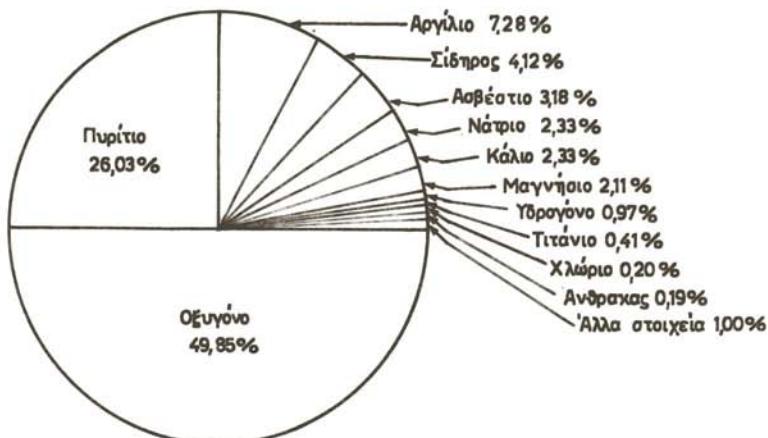
2.5 Κατανομή των στοιχείων στη φύση.

Τα μέχρι σήμερα γνωστά στοιχεία είναι 105. Από αυτά, τα 88 βρέθηκαν στη φύση, ενώ τα υπόλοιπα 17 παρασκευάσθηκαν συνθετικά κατά τα σαράντα τελευταία χρόνια.

Το ποσοστό που απαντούν τα διάφορα στοιχεία στη φύση ποικίλλει πάρα πολύ. Έτσι από τα 88 στοιχεία που απαντούν στη φύση, 12 μόνο αποτελούν το 99% κατά βάρος του στερεού φλοιού της γης, των θαλασσών και της ατμόσφαιρας, ενώ, από τα δώδεκα αυτά στοιχεία 2 μόνο, το οξυγόνο και το πυρίτιο, αντιπροσωπεύουν περισσότερο από τα τρία τέταρτα του παραπάνω ποσοστού (σχ. 2.5).

Ανάλογη με τη σύσταση της γης είναι και η σύσταση των άλλων γνωστών ουρανίων σωμάτων. Ειδικά ο ήλιος αποτελείται βασικά από υδρογόνο. Έτσι το 55% του βάρους του εσωτερικού τμήματός του και το 35% του βάρους του εξωτερικού του φλοιού, πού ακτινοβολεί, αποτελείται από υδρογόνο. Το υπόλοιπο της μάζας του αποτελείται από σίδηρο, τιτάνιο, χρώμιο, κοβάλτιο, νάτριο, μαγγάνιο, κ.ά.

Οι ζώντες οργανισμοί (ζωικοί και φυτικοί) αποτελούνται βασικά από οξυγόνο, υδρογόνο και άνθρακα και από μικρότερα ποσά άλλων στοιχείων, όπως άζωτο, θείο, φωσφόρος, χλώριο κ.ά. Έτσι π.χ. το ανθρώπινο σώμα, αποτελείται κατά 60% από οξυγόνο, 20% από άνθρακα, 10% από υδρογόνο και σε μικρότερες αναλογίες από ασβέστιο, φωσφόρο, θείο, κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο. Εκτός από τα στοιχεία αυτά στο ανθρώπινο σώμα υπάρχουν και ορισμένα άλλα στοιχεία σε ελάχιστα ποσά, όπως ιώδιο, χλώριο, φθόριο, λίθιο, αρσενικό, πυρίτιο, μαγγάνιο.



Σχ. 2.5.

Αναλογία των κυριοτέρων στοιχείων στο στερεό φλοιό της γης, συμπεριλαμβανομένων των θαλασσών και της ατμόσφαιρας.

2.6 Ερωτήσεις.

1. Σε τι διαφέρουν τα καθορισμένα σώματα από τα μίγματα;
2. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα μίγματα;
3. Τι ονομάζονται φάσεις του ετερογενούς μίγματος;
4. Τι είδους μίγμα είναι κατά τη γνώμη σας το γάλα και γιατί;
5. Πώς μπορεί να διαχωριστεί στα συστατικά του:
 - α) Ένα μίγμα στερεών;
 - β) Ένα μίγμα στερεού-υγρού;
 - γ) Ένα μίγμα υγρών;
 - δ) Ένα μίγμα στερεού-αερίου;
6. Πώς μπορεί να διαχωριστεί στα συστατικά του ένα ομογενές μίγμα, υγρό ή αέριο;
7. Τι είναι στοιχείο και τι χημική ένωση;
8. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα στοιχεία;
9. Τι ονομάζομε επαμφοτερίζοντα στοιχεία; Αναφέρατε δύο παραδείγματα.
10. Ποια είναι τα δύο περισσότερο διαδεδομένα στοιχεία στη Φύση;
11. Ποια είναι τα δύο περισσότερο διαδεδομένα μέταλλα στη Φύση;
12. Ποια είναι τα κυριότερα στοιχεία, που οικοδομούν τους ζώντες οργανισμούς;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

3.1 Νόμος διατηρήσεως της μάζας (Lavoisier 1775).

Πριν από την εποχή του *Lavoisier*, οι χημικοί δεν είχαν ποτέ ασχοληθεί στα πειράματά τους, με τον καθορισμό ποσοτικών σχέσεων μεταξύ των σωμάτων, που έπαιρναν μέρος σ' αυτά.

Πρώτος ο *Lavoisier* μεταχειρίστηκε το ζυγό στις χημικές έρευνές του, ιδίως τις σχετικές με τα φαινόμενα της καύσεως. Με το ζυγό απέδειξε ότι τα καιόμενα σώματα γίνοντα βαρύτερα, επειδή συνενώνονται με ένα αέριο, που υπάρχει στον αέρα, το οξυγόνο.

Μεταξύ των κλασσικών πειραμάτων του *Lavoisier* ήταν η οξείδωση του μεταλλικού υδράργυρου. Κατά τη θέρμανση υδράργυρου με το οξυγόνο μέσα σε κατάλληλη συσκευή, ο *Lavoisier* ελάμβανε ερυθρό οξείδιο του υδράργυρου. Στη συνέχεια, με ανύψωση της θερμοκρασίας, προκαλούσε τη διάσπαση του οξειδίου του υδράργυρου στα συστατικά του, δηλαδή σε οξυγόνο και σε μεταλλικό υδράργυρο, αποδεικνύοντας ότι το συνολικό βάρος του οξυγόνου και του υδράργυρου, που προέρχονται από τη διάσπαση, είναι ίσο με το βάρος του οξειδίου του υδράργυρου που διασπάσθηκε.

Τα συμπεράσματα των συστηματικών πειραμάτων του *Lavoisier* οδήγησαν στη διατύπωση του νόμου διατηρήσεως της μάζας (ή της αφθαρσίας της ύλης), σύμφωνα με τον οποίο:

Το σύνολο της μάζας ενός συστήματος σωμάτων, που παίρνει μέρος σε μια χημική μεταβολή, παραμένει αμετάβλητο. Με άλλα λόγια σε κάθε χημική αντίδραση, το βάρος των προϊόντων της αντιδράσεως είναι ίσο με το βάρος των σωμάτων που αντιδρούν.

Ο νόμος του *Lavoisier* επιβεβαιώθηκε αργότερα και με πιο ακριβή πειράματα από τον *Stass* (1860-1861) και τον *Landolt* (1889-1896).

Αν βέβαια λάβομε υπόψη μας τη σχέση μεταξύ μάζας και ενέργειας του *Einstein* σύμφωνα με την οποία η μεταβολή της ενέργειας ενός σώματος συνοδεύεται και από μεταβολή της μάζας του, θα πρέπει και κατά τις χημικές μεταβολές να έχομε μεταβολή της μάζας των σωμάτων που αντιδρούν, αφού, όπως είναι γνωστό, κατά τις χημικές μεταβολές υπάρχει πάντοτε μεταβολή της ενέργειας. Πρακτικά δημιώς, η μεταβολή αυτή της μάζας είναι τόσο μικρή, που δεν μπορεί να μετρηθεί και με τους πιο ευαίσθητους ζυγούς. Η μεταβολή της μάζας Δη, που αντιστοιχεί σε μεταβολή ενέργειας Δω κατά τη διάρκεια μιας αντιδράσεως, σύμφωνα με τη σχέση του *Einstein*, είναι:

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{c^2}$$

όπου c , είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec). Έτσι για μια εξωθερμική αντίδραση, δημοσιευμένη στην Ελευθερώνται 59 kcal ανά γραμμομόρδιο συντιθέμενου νερού (18g):



υπολογίζομε στο σύστημα CGS, με βάση τη σχέση του *Einstein*:

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{c^2} = \frac{59000 \times 4,18 \cdot 10^7}{9 \times 10^{20}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

ότι η μεταβολή, που υφίσταται η μάζα, είναι ίση με τρία δισεκατομμυριοστά του γραμμαρίου, δηλαδή πρακτικά ασήμαντη.

3.2 Νόμος των σταθερών λόγων (Proust 1802).

Όπως αναφέρθηκε, οι χημικές ενώσεις διακρίνονται από τα μίγματα στο ότι ανεξάρτητα με τον τρόπο που παρασκευάζονται κάθε φορά, έχουν την ίδια κατά βάρος σύσταση. Αυτό καθορίζεται από το νόμο των σταθερών λόγων, που διατύπωσε ο *Proust* και που σύμφωνα με αυτόν:

Ο λόγος των βαρών με τα οποία δύο ή περισσότερα στοιχεία ενώνονται για να σχηματίσουν μια καθορισμένη χημική ένωση, είναι πάντοτε σταθερός.

Ο *Proust* συνέχισε τα πειράματα του *Lavoisier* παρασκευής ερυθρού οξειδίου του υδράργυρου, με θέρμανση μεταλλικού υδράργυρου σε οξυγόνο, προκειμένου να καθορίσει την αναλογία βάρους υδράργυρου-οξυγόνου κατά την παρασκευή διαφορετικών, κάθε φορά, ποσοτήτων οξειδίου του υδράργυρου. Έτσι διαπίστωσε ότι κατά την πλήρη μετατροπή σε οξείδιο 10g, 20g και 40g μεταλλικού υδράργυρου, αυτά ενώνονται με 0,8g, 1,6g και 3,2g οξυγόνου αντίστοιχα και ότι αν ένα από τα δύο συστατικά είναι σε περίσσεια, τότε, μετά το τέλος της αντιδράσεως, η περίσσεια αυτή μένει ανέπαφη.

Στην περίπτωση, δηλαδή, των πειραμάτων του *Proust*, ο λόγος των βαρών υδράργυρου-οξυγόνου, τα οποία σχημάτιζαν το ερυθρό οξείδιο του υδράργυρου, ήταν σταθερός και ίσος με 25/2:

$$\frac{10}{0,8} = \frac{20}{1,6} = \frac{40}{3,2} = \frac{25}{2}$$

3.3 Νόμος των απλών πολλαπλασίων ή πολλαπλών αναλογιών (Dalton 1803).

Ο *Dalton* εφάρμοσε το νόμο του *Proust* στις περίπτωσεις, που δύο στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν περισσότερες από μία διαφορετικές χημικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του τον οδήγησαν στη διατύπωση του νόμου τών απλών πολλαπλασίων, σύμφωνα με τόν οποίο:

Όταν δύο στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν περισσότερες από μία χημικές ενώσεις, τα βάρη του ενός στοιχείου που ενώνονται με το ίδιο βάρος του άλλου σ' αυτές τις ενώσεις, είναι απλά πολλαπλάσια του ίδιου βάρους, δηλαδή βρίσκονται σε απλή σχέση μικρών ακέραιων αριθμών.

O Dalton υπολόγισε το ποσό του αζώτου και του οξυγόνου, που περιέχεται στα πέντε διαφορετικά οξείδια του αζώτου και στη συνέχεια υπολόγισε το βάρος του οξυγόνου, που ενώνεται με 100g αζώτου σε κάθε ένα από τα οξείδια. Βρήκε δε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Οξείδιο αζώτου	Άζωτο %	Οξυγόνο %	Βάρος οξυγόνου ενωμένο με 100 g αζώτου		
Υποξείδιο	63,63	36,37	57,15 g	ή	1 × 57,15 g
Μονοξείδιο	46,66	52,34	114,28 g		2 × 57,17 g
Τριοξείδιο	36,84	63,16	171,42 g		3 × 57,15 g
Τετροξείδιο	30,43	69,57	228,56 g		4 × 57,15 g
Πεντοξείδιο	25,92	74,08	285,71 g		5 × 57,15 g

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπίστωσε ότι τα βάρη του οξυγόνου, που ενώνονται στα οξείδια του αζώτου με το ίδιο βάρος αζώτου, είναι πολλαπλάσια μεταξύ τους.

Μετά τον Dalton για την απόδειξη της ορθότητας του νόμου των απλών πολλαπλασίων, έκαναν πειράματα οι Berzellius (1811) και Stass (1849).

3.4 Νόμος των δύκων σύμφωνα με τους οποίους ενώνονται τα αέρια σώματα (Gay-Lussac 1808).

Ο νόμος αυτός αναφέρεται στη σχέση των δύκων, με την οποία τα διάφορα αέρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους, για να σχηματίσουν καθορισμένη χημική ένωση.

To 1781 o Cavendish ανακάλυψε ότι κατά την ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο για το σχηματισμό νερού, οι συντιθέμενοι όγκοι υδρογόνου-οξυγόνου βρίσκονται σε αναλογία 2:1. Αυτό επιβεβαίωσαν αργότερα (1805) οι Humboldt και Gay-Lussac, οι οποίοι έκαμαν πειράματα και σε άλλες περιπτώσεις αντιδράσεων μεταξύ αερίων και διαπίστωσαν ότι, και στις περιπτώσεις αυτές, υπάρχει απλή αναλογία μεταξύ των δύκων των αερίων, που αντιδρούν μεταξύ τους. Τα δεδομένα αυτά οδήγησαν τον Gay-Lussac στο συμπέρασμα ότι η απλή αναλογία μεταξύ των δύκων των αερίων, που αντιδρούν χημικά, είναι φαινόμενο γενικής μορφής, το οποίο και διατύπωσε με τον ακόλουθο νόμο:

Όταν δύο αέρια σώματα ενώνονται για να σχηματίσουν χημική ένωση, οι όγκοι τους βρίσκονται σε απλή αναλογία. Αν δε και τα προϊόντα της αντιδράσεως είναι αέρια, τότε και οι όγκοι αυτών βρίσκονται σε σχέση απλή προς τους δύκους των αερίων, που αντιδρούν.

Έτσι στην περίπτωση της συνθέσεως υδροχλωρίου, οι όγκοι του υδρογόνου και του χλωρίου βρίσκονται σε αναλογία 1:1, ο δε όγκος του υδροχλωρίου, που

σχηματίζεται, σε αναλογία 2:1 τόσο προς τον όγκο του υδρογόνου, όσο και προς τον όγκο του χλωρίου. Στην περίπτωση συνθέσεως της αμμωνίας, οι όγκοι του υδρογόνου και αζώτου βρίσκονται σε αναλογία 3:1, ο δε όγκος της αμμωνίας, που σχηματίζεται, σε αναλογία 2:3 προς το υδρογόνο και 2:1 προς το άζωτο.

3.5 Νόμος των ισοδυνάμων βαρών (Richter 1791-1802).

Συνεχίζοντας τη μελέτη των βαρών των διαφόρων στοιχείων, τα οποία συνενώνονται για να σχηματίσουν χημικές ενώσεις, ο Richter κατέληξε, μεταξύ του 1791 και 1802, σε μια σειρά από αξιόλογες παρατηρήσεις, σχετικά με τα βάρη, με τα οποία διάφορες βάσεις εξουδετερώνουν το ίδιο βάρος οξέος, και τα βάρη με τα οποία τα διάφορα μέταλλα υποκαθιστούν το ένα το άλλο στα διάφορα άλατά τους.

Η γενίκευση των παρατηρήσεων αυτών, οδήγησε τον Richter στη διατύπωση του **νόμου των αναλόγων αριθμών ή των ισοδυνάμων βαρών**, σύμφωνα με τον οποίο:

Τα βάρη με τα οποία δύο στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν χημική ένωση, είναι ίσα ή πολλαπλάσια των βαρών με τα οποία τα δύο στοιχεία ενώνονται με το ίδιο βάρος τρίτου στοιχείου.

Σύμφωνα δηλαδή προς το νόμο αυτό, αν α και β είναι τα βάρη, με τα οποία τα δύο στοιχεία Α και Β ενώνονται με το ίδιο βάρος τρίτου στοιχείου Γ, τότε τα βάρη με τα οποία τα δύο στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους, θα βρίσκονται σε αναλογία α : β ή v . a : μ . β.

Παράδειγμα τα στοιχεία οξυγόνο, θείο, άνθρακας. Το οξυγόνο ενώνεται με τον άνθρακα και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία: 6 μέρη βάρους άνθρακα προς 16 μέρη βάρους οξυγόνου. Ταυτόχρονα το θείο ενώνεται με τον άνθρακα και σχηματίζει διθειούχο άνθρακα σε αναλογία: 6 μέρη βάρους άνθρακα προς 32 μέρη βάρους θείου. Η αναλογία δηλαδή, με την οποία το θείο και το οξυγόνο ενώνεται με τα ίδια μέρη βάρους άνθρακα (6), είναι 32:16. Επομένως, σύμφωνα με τον παραπάνω νόμο, σε όλες τις ενώσεις, που είναι δυνατό να σχηματίσει το θείο με το οξυγόνο, ο λόγος του βάρους του θείου προς το βάρος του οξυγόνου θα είναι μ . 32 : v . 16.

Πραγματικά, στο διοξείδιο του θείου η αναλογία βάρους θείου-οξυγόνου είναι 32 : 32 ή 32 : 2x16 ($\mu=1$, $v=2$), ενώ στο τριοξείδιο 32 : 48 ή 32 : 3x16 ($\mu=1$, $v=3$).

3.6 Ισοδύναμα βάρη. Χημικά ισοδύναμα των στοιχείων.

Σαν βάση για τον καθορισμό των ισοδυνάμων των στοιχείων επελέγη το οξυγόνο, γιατί έχει την ιδιότητα να ενώνεται με όλα τα στοιχεία. Στην αρχή ο Berzelius πρότεινε σαν βάση τό οξυγόνο με την τιμή 100. Αργότερα έγινε αποδεκτή για το οξυγόνο η τιμή 8, γιατί αυτή δίνει, γιά τό υδρογόνο πού είναι τό πιό ελαφρό από τα στοιχεία, την τιμή 1. Αν δηλαδή θεωρήσουμε τις ενώσεις των διαφόρων στοιχείων με το οξυγόνο και υπολογίσουμε τα μέρη βάρους καθενός από τα στοιχεία, πού ενώνονται πάντοτε μέ 8 μέρη βάρους οξυγόνου, τότε, σύμφωνα μέ τό νόμο τού Richter, τά βάρη αυτά των στοιχείων θά αντιπροσωπεύουν την αναλογία (ή πολλαπλασιά της), με την οποία τα στοιχεία αυτά θα ενώνονται μεταξύ τους.

Έτσι τα 8 γραμμάρια οξυγόνου ενώνονται:

Στο νερό	με 1,008 γραμμάρια υδρογόνου
Στο οξείδιο του νατρίου	με 22,997 γραμμάρια νατρίου
Στο οξείδιο του ψευδάργυρου	με 32,69 γραμμάρια ψευδάργυρου
Στο οξείδιο του μαγνησίου	με 12,16 γραμμάρια μαγνησίου
Στο οξείδιο του αργιλίου	με 8,99 γραμμάρια αργιλίου
Στο οξείδιο του υδράργυρου	με 100,305 γραμμάρια υδράργυρου
Στο διοξείδιο του Θείου	με 8 γραμμάρια Θείου
Στο διοξείδιο του άνθρακα	με 3 γραμμάρια άνθρακα
Στο οξείδιο του χαλκού	με 31,7 γραμμάρια χαλκού
K.O.K.	

Τα παραπάνω βάρη των στοιχείων τα οποία εκφράζουν την αναλογία βάρους με την οποία τα στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους, ονομάζονται **ισοδύναμα βάρη** των στοιχείων.

Ο αριθμός, ο οποίος εκφράζει τα μέρη βάρους ενός στοιχείου, με τα οποία ενώνεται ή αντικαθιστά 8 μέρη βάρους οξυγόνου, ονομάζεται **χημικό ισοδύναμο** του στοιχείου.

Από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι:

Όταν δύο στοιχεία ενώνονται για να σχηματίσουν χημική ένωση, ο λόγος των βαρών τους είναι ίσος ή πολλαπλάσιος με το λόγο των χημικών ισοδυνάμων τους.

Ο υπολογισμός των χημικών ισοδυνάμων των στοιχείων έχει μεγάλη σημασία τόσο για τον υπολογισμό των ατομικών βαρών, όσο και για τον καθορισμό της συνθέσεως των χημικών ενώσεων. Πρέπει επίσης να τονισθεί ότι, ενώ τα ατομικά και μοριακά βάρη είναι έννοιες, που ορίσθηκαν με βάση την ατομική θεωρία, τα ισοδύναμα βάρη στηρίζονται σε πειραματικά δεδομένα. Ακόμη, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, ενώ κάθε στοιχείο έχει ένα ατομικό και ένα μοριακό βάρος (εκτός από τις αλλοτροπικές μορφές), πολλά στοιχεία έχουν στις διάφορες ενώσεις τους περισσότερα από ένα χημικά ισοδύναμα (ανάλογα με το βαθμό οξειδώσεώς τους).

Μεταξύ του ατομικού βάρους ενός στοιχείου, του χημικού ισοδυνάμου και του σθένους του, ισχύει η σχέση:

$$\text{Ατομικό βάρος} = \text{Χημικό ισοδύναμο} \times \text{Σθένος}$$

και, όπως θα δούμε παρακάτω, η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ατομικών βαρών των στοιχείων.

3.7 Ερωτήσεις.

- Πώς διατυπώνονται οι νόμοι α) Lavoisier, β) Proust, γ) Dalton, δ) Gay - Lussac και ε) Richter;
- Τι ονομάζονται ισοδύναμα βάρη των στοιχείων;
- Τι ονομάζεται χημικό ισοδύναμο ενός στοιχείου;
- Γιατί πολλά στοιχεία έχουν περισσότερα από ένα χημικά ισοδύναμα;
- Ποια σχέση συνδέει το ατομικό βάρος με το χημικό ισοδύναμο ενός στοιχείου;
- Ποιο είναι το χημικό ισοδύναμο του αργύρου, δεδομένου ότι 16 g οξυγόνου ενώνονται με 216 g αργύρου;
- Ποιο είναι το χημικό ισοδύναμο του χρωμίου (Ατομικό βάρος: 52) στην ένωση τριοξείδιο του χρωμίου (CrO_3);

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΑΤΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

4.1 Ατομική Θεωρία του Dalton - 'Άτομα και μόρια.

Το πρόβλημα της συστάσεως της ύλης είχε προκαλέσει το ανθρώπινο ενδιαφέρον από την πολύ παλιά εποχή. Από το 500 π.Χ. οι Έλληνες φιλόσοφοι είχαν ασχοληθεί με την ύλη και αν αυτή είναι συνεχής, αν δηλαδή μπορεί να διαιρείται συνεχώς σε μικρότατα σωματίδια, ή ασυνεχής, δηλαδή αν αποτελείται από μικρότατα τεμαχίδια, που δεν είναι περισσότερο διαιρετά. Πράγματι από την εποχή εκείνη, ο *Λεύκιππος* (500 π.Χ.), ο *Δημόκριτος* (450 π.Χ.), ο *Επίκουρος* κ.ά. διατύπωσαν την αντίληψη ότι είναι δυνατό να εξηγηθούν οι ιδιότητες των σωμάτων, αν παραδεχθούμε ότι αυτά είναι κατασκευασμένα από πολύ μικρά αδιαίρετα σωμάτια, τα **άτομα**, αντίληψη που βρισκόταν σε αντίθεση με εκείνη του *Αριστοτέλη*. Οι θεωρίες όμως αυτές των Ελλήνων φιλοσόφων, δεν βρήκαν πειραματική επαλήθευση και παρέμειναν, για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς απόδειξη, σαν απλές φιλοσοφικές αντιλήψεις. Οι πρώτες πειραματικές αποδείξεις για την *ασυνέχεια* της ύλης ανάγονται στην εποχή του *Berthouilli* (1730), όταν αυτός διατύπωσε την *κινητική θεωρία των αερίων*, προκειμένου να εξηγήσει το νόμο των *Boyle-Mariotte*.

Η ολοκλήρωση της θεωρίας των άτομων οφείλεται στον *John Dalton* (1803), ο οποίος, για να εξηγήσει τους Νόμους της Χημείας και γενικά τα φαινόμενα που εμφανίζονται στις χημικές μεταβολές, παραδέχθηκε ότι οι διάφορες μορφές της ύλης αποτελούνται από μικρότατα τεμαχίδια, τα άτομα, τα οποία παίρνουν μέρος στις χημικές μεταβολές, χωρίς να μεταβάλλονται.

Τα συμπεράσματα, στα οποία κατέληξε ο *Dalton*, και που αποτελούν τη βάση της ατομικής του θεωρίας, μπορούν να συνοψισθούν στα ακόλουθα:

1. Η ύλη αποτελείται από μικρότατα τεμαχίδια, τα **άτομα**, τα οποία δεν είναι δυνατό να διασπασθούν σε απλούστερα, με τις συνηθισμένες χημικές μεθόδους.
2. Τα άτομα είναι άφθαρτα, αλλά και δεν μπορούν να δημιουργηθούν.
3. Τα άτομα του ίδιου στοιχείου είναι όμοια μεταξύ τους σε όλες τις ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένου και του βάρους τους.
4. Τα άτομα διαφορετικών στοιχείων έχουν διαφορετικές ιδιότητες και διαφορετικό βάρος.
5. Οι διάφορες χημικές ενώσεις προέρχονται από τη συνένωση ατόμων διαφορετικών στοιχείων κατά απλές αριθμητικές αναλογίες (π.χ. 1:1, 1:2, 2:3, κ.ο.κ.).

Η ατομική θεωρία του *Dalton* καταπολεμήθηκε στην αρχή. Ύστερα όμως από συστηματική μελέτη που διήρκεσε πάνω από εκατό χρόνια, αποδείχθηκε ότι είναι μία από τις πιο βασικές θεωρίες της νεώτερης Χημείας και Φυσικής.

Ο *Dalton* αρχικά δεν μπόρεσε να διακρίνει τη διαφορά μεταξύ ατόμων και μορίων, επειδή δεν φαντάσθηκε ότι είναι δυνατή η συνένωση μεταξύ ομοίων ατόμων. Πολύ γρήγορα πάντως μετά τη διατύπωση της ατομικής θεωρίας, τα πειραματικά δεδομένα επέτρεψαν τη διάκριση των μικρότατων σωμάτων από τα οποία αποτελείται η ύλη, σε **άτομα** και **μόρια**.

Άτομα είναι τα μικρότατα σωμάτια, τα οποία είναι δυνατό να πάρουν μέρος στις χημικές αντιδράσεις και **μόρια** τα μικρότατα σωμάτια, τα οποία μπορούν να υπάρχουν σε ελεύθερη κατάσταση, ενώ εξακολουθούν να διατηρούν τις ιδιότητες του σώματος.

Συνήθως τα μόρια των στοιχείων, στη συνήθη θερμοκρασία, αποτελούνται από περισσότερα από ένα άτομα. Έτσι το υδρογόνο, οξυγόνο, χλώριο, άζωτο κλπ. έχουν μόρια, που αποτελούνται από δύο άτομα. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο αριθμός των ατόμων στο μόριο στοιχείων είναι μεγαλύτερος, όπως π.χ. το μόριο του φωσφόρου, που αποτελείται από τέσσερα άτομα. Εξάλλου πολλά στοιχεία, κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας, πιέσεως έχουν μόρια με διαφορετικό, κάθε φορά, αριθμό ατόμων. Έτσι π.χ. το θείο σχηματίζει μόρια με δύο, τέσσερα, έξι και οκτώ άτομα θείου. Εξαίρεση αποτελούν τα ευγενή αέρια, τα μόρια των οποίων αποτελούνται από ένα άτομο. Μονοατομικά μόρια βρίσκονται επίσης στους ατμούς των μετάλλων, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες γενικά τα μόρια των στοιχείων τείνουν να γίνουν μονοατομικά.

Ο αριθμός των ατόμων, που αποτελούν το μόριο ενός στοιχείου, ονομάζεται **ατομικότητα του στοιχείου**.

4.2 Ατομικά και μοριακά βάρη (ατομικές και μοριακές μάζες).

Μετά τη διατύπωση της ατομικής θεωρίας από τον *Dalton*, το πρόβλημα που προέκυψε και που απασχόλησε για μεγάλο χρονικό διάστημα τους χημικούς ήταν ο υπολογισμός των βαρών των ατόμων και των μορίων, δηλαδή των ατομικών ενώσεων, όπως αρχικά ονόμαζε τα μόρια ο *Dalton*. Επειδή το μέγεθος αυτών των σωμάτων ήταν πολύ μικρό (π.χ. το άτομο του υδρογόνου ζυγίζει $1,66 \times 10^{-24}$ g), ήταν αδύνατος ο προσδιορισμός του απόλυτου βάρους τους. Εξάλλου, εκείνο που ενδιαφέρει περισσότερο τους χημικούς δεν είναι τόσο τα απόλυτα βάρη των ατόμων και των μορίων, όσο τα σχετικά τους βάρη, δηλαδή τα βάρη των ατόμων και των μορίων, σε σύγκριση με το βάρος του ατόμου ενός στοιχείου, που λαμβάνεται σαν μονάδα.

Αρχικά και κατά τη διάρκεια του 19ου αιώνα, σαν βάση συγκρίσεως χρησιμοποιήθηκε το υδρογόνο, γιατί το άτομό του είναι το ελαφρότερο από τα άτομα των άλλων στοιχείων. Με βάση το ατομικό βάρος του υδρογόνου ίσο με τη μονάδα, το ατομικό βάρος του οξυγόνου ήταν ίσο με 15,88. Αργότερα (1904) η Διεθνής Επιτροπή Ατομικών Βαρών πρότεινε σαν βάση για τον προσδιορισμό των ατομικών βαρών, το φυσικό οξυγόνο, στο οποίο δόθηκε η τιμή ατομικού βάρους 16. (Με βάση την τιμή αυτή, το ατομικό βάρος του υδρογόνου είναι ίσο με 1,0081). Έτσι η

κλίμακα των ατομικών βαρών, που δημιουργήθηκε, ονομάσθηκε **χημική κλίμακα ατομικών βαρών**.

Κατά το 19ο αιώνα, επικρατούσε η αντίληψη ότι όλα τα άτομα κάθε στοιχείου έχουν την ίδια μάζα.

Μετά την ανακάλυψη της ραδιενέργειας και τη χρησιμοποίηση του φασμάτογράφου μάζας, διαπιστώθηκε ότι, για τα περισσότερα στοιχεία, η αντίληψη αυτή δεν ήταν σωστή. Πράγματι, τα φυσικά στοιχεία αποτελούνται από περισσότερα άτομα διαφορετικής μάζας, τα **ισότοπα** (στα οποία θα αναφερθούμε με λεπτομέρεια παρακάτω). Έτσι σήμερα είναι γνωστό ότι το φυσικό οξυγόνο αποτελείται από τρία διαφορετικά ισότοπα ατομικού βάρους 16, 17 και 18 και με αναλογία 99,76%, 0,04% και 0,2% αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό έχει βέβαια μεγάλη σημασία για τον καθορισμό των ατομικών και μοριακών βαρών, γιατί διαπιστώνεται ότι η βάση η οποία ελήφθη (το φυσικό οξυγόνο), είναι ένα μέσο βάρος, του οποίου η σταθερότητα εξαρτάται από την απόλυτα σταθερή αναλογία των τριών ισοτόπων του οξυγόνου σε όλα τα είδη του, είτε ελεύθερο, είτε ενωμένο, δηλαδή ανεξάρτητα από την προέλευσή του. Πρόσφατες ζώμις μετρήσεις (με το φασματογράφο μάζας) έδειξαν ότι η αναλογία των τριών ισοτόπων στο οξυγόνο ποικίλλει ελαφρά, ανάλογα με την προέλευσή του.

Για να αντιμετωπισθούν οι δυσχέρειες, που προέρχονται από τη χρησιμοποίηση, στη χημική κλίμακα ατόμικών βαρών, μιας βάσεως συγκρίσεως όχι σταθερής και για να καθορισθεί μία ενιαία κλίμακα ατομικών και μοριακών βαρών τόσο για τα στοιχεία που βρίσκονται στη φύση (τα οποία είναι μήγματα ισοτόπων), όσο και για τα διακεκριμένα ισότοπά τους, έγινε από το 1961 αποδεκτή νέα ενιαία κλίμακα ατομικών και μοριακών βαρών. Η νέα αυτή κλίμακα έχει σαν βάση το ελαφρότερο ισότοπο του άνθρακα, που υπάρχει και σε μεγαλύτερη αναλογία, στο οποίο δόθηκε η τιμή ατομικού βάρους 12 (^{12}C).

Δηλαδή, με βάση τη νέα κλίμακα, σαν μονάδα για τον υπολογισμό των ατομικών και μοριακών βαρών, λαμβάνεται το $^{1/12}$ του βάρους του ατόμου του ισοτόπου του άνθρακα ^{12}C . Η μονάδα αυτή ονομάζεται και **μονάδα ατομικής μάζας**. Κατά συνέπεια: **Ατομικό βάρος (ή ατομική μάζα)** στοιχείου, ονομάζεται ο αριθμός, που εκφράζει πόσες φορές το άτομο του στοιχείου είναι βαρύτερο από το $^{1/12}$ του βάρους του ατόμου του ελαφρότερου ισότοπου του άνθρακα (^{12}C), και ανάλογα:

Μοριακό βάρος (ή μοριακή μάζα) στοιχείου ή χημικής ενώσεως, ονομάζεται ο αριθμός, που εκφράζει πόσες φορές το μόριο του στοιχείου ή της χημικής ενώσεως, είναι βαρύτερο από το $^{1/12}$ του βάρους του ατόμου του ελαφρότερου ισότοπου του άνθρακα (^{12}C).

4.3 Γραμμοάτομο, γραμμομόριο, γραμμοϊσοδύναμο.

Επειδή κατά τις χημικές αντιδράσεις τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις μετέχουν κατά βάρη πολλαπλάσια των ατομικών, μοριακών και ισοδυνάμων βαρών τους, είναι πρακτικό, ο υπολογισμός των βαρών τους κατά τις χημικές αντιδράσεις, να γίνεται σε μονάδες, που έχουν σχέση με τα ατομικά, μοριακά και ισοδύναμα βάρη. Μονάδες αυτού του είδους είναι το **γραμμοάτομο**, το **γραμμομόριο** και το **γραμμοϊσοδύναμο**. Είναι δε:

Γραμμοάτομο στοιχείου, ποσότητα του στοιχείου σε γραμμάρια, ίση με τον

αριθμό, που εκφράζει το ατομικό βάρος του στοιχείου. *Γραμμομόριο* στοιχείου ή χημικής ενώσεως, ποσότητα του στοιχείου ή της χημικής ενώσεως σε γραμμάρια, ίση με τον αριθμό, που εκφράζει το μοριακό βάρος του στοιχείου ή της χημικής ενώσεως. *Γραμμοϊσοδύναμο* στοιχείου, ποσότητα του στοιχείου σε γραμμάρια, ίση με τον αριθμό, που εκφράζει το χημικό ισοδύναμο του στοιχείου. Έτσι, το γραμμοάτομο του υδρογόνου είναι 1,008g και του αζώτου 14g, το γραμμομόριο του οξυγόνου 32g και του νερού 18g, το γραμμοϊσοδύναμο του οξυγόνου 8g κ.ο.κ.

4.4 Υπόθεση Avogadro. Μοριακός όγκος των αερίων.

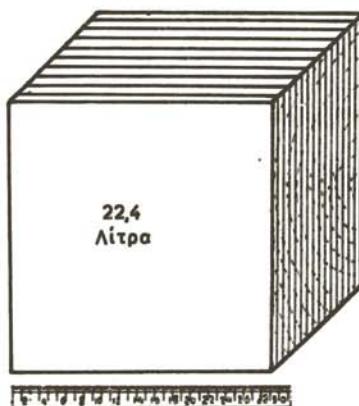
Μετά τον καθορισμό των μοριακών και ατομικών βαρών, προέκυψε το πρόβλημα του πειραματικού προσδιορισμού τους. Αυτό έγινε δυνατό, χάρη στην υπόθεση που διατύπωσε το 1811 ο Ιταλός Φυσικός *Avogadro*, με σκοπό να εξηγήσει το Νόμο *Gay-Lussac*, που αναφέρεται, όπως είναι γνωστό, στην αναλογία των όγκων που έχουν τα αέρια όταν ενώνονται. Σύμφωνα με την υπόθεση του *Avogadro* ίσοι όγκοι αερίων ή ατμών, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων.

Από την υπόθεση αυτή συνεπάγεται και το αντίστροφο, ότι δηλαδή ίσος αριθμός μορίων αερίων ή ατμών, που βρίσκονται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, θα πρέπει να κατέχει τον ίδιο όγκο. Επειδή δε το γραμμομόριο κάθε στοιχείου ή ενώσεως περιέχει τον ίδιο αριθμό μορίων με το γραμμομόριο οποιουδήποτε άλλου στοιχείου ή ενώσεως, έπειτα ότι **το γραμμομόριο οποιουδήποτε αερίου θα κατέχει, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, τον ίδιο όγκο με το γραμμομόριο οποιουδήποτε άλλου αερίου**.

Σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως (0°C και 1Atm), ο όγκος ενός γραμμομορίου οποιουδήποτε αερίου είναι ίσος με $22,415 \text{ lit}$ (σχ. 4.4). Ο όγκος αυτός ονομάζεται **γραμμομοριακός όγκος σε κανονικές συνθήκες**.

Ανάλογα ο όγκος ενός γραμμοατόμου αερίου στοιχείου ονομάζεται **γραμμοατομικός όγκος** και είναι ίσος με το πηλίκο του γραμμομοριακού όγκου δια της ατομικότητας του στοιχείου (δηλαδή του αριθμού των ατόμων, που αποτελούν το μόριό του), που είναι $11,2 \text{ lit}$. για τα διατομικά αέρια, όπως π.χ. το υδρογόνο, το άζωτο, το οξυγόνο κ.ά., ενώ για τα ευγενή αέρια, που είναι μονοατομικά, θα είναι $22,4 \text{ lit}$.

Mole. Εκτός από το γραμμοάτομο, το γραμμομόριο και το γραμμοϊσοδύναμο, οι ποσότητες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων εκφράζονται πιο συχνά σε **moles**. Ο όρος αυτός (mole) εκφράζει αριθμό ατόμων, μορίων ή οποιωνδήποτε άλλων σωματίων (π.χ. ιόντων, ηλεκτρονίων) ίσο με τον αριθμό $6,023 \cdot 10^{23}$. Στην πραγματικότητα δηλαδή το mole αντιπροσωπεύει την ίδια ποσότητα στοιχείου ή ενώσεως, που αντιπροσωπεύει και το γραμμομόριο. Στην περίπτωση βέβαια των στοιχείων, πρέπει να καθορίζεται, αν το mole αναφέρεται σε μόρια ή άτομα του στοιχείου. Έτσι, 1 mole μορίων οξυγόνου είναι 32g, ενώ 1 mole ατόμων οξυγόνου είναι 16g. Όπως αναφέρθηκε, ο όρος mole είναι γενικότερος από το γραμμομόριο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιοδήποτε είδος σωμάτων. Ο όρος αυτός προέρχεται από τη λατινική λέξη moles που σημαίνει σωρό από πέτρες, τοποθετημένες για την κατασκευή λιμενοβραχίονα.



Σχ. 4.4.

Κύβος όγκου 22,4 lit. Κάθε πλευρά είναι ίση με 28,19 cm.

4.5 Προσδιορισμός μοριακών βαρών.

A. Προσδιορισμός των μοριακών βαρών αερίων (ή στερεών και υγρών που μπορούν να εξαερωθούν) από τη σχετική τους πυκνότητα.

Σχετική πυκνότητα αερίου (συνήθως ως προς το υδρογόνο ή ως προς τον αέρα) ονομάζομε τη πηλίκη της μάζας ορισμένου όγκου του αερίου, προς τη μάζα ίσου όγκου υδρογόνου (ή αέρα), που λαμβάνεται στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους από τη σχετική πυκνότητα μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

α) Από τη σχετική πυκνότητα ως προς υδρογόνο. Αφού, σύμφωνα με την υπόθεση Avogadro, ίσοι όγκοι αερίων στην ίδια θερμοκρασία και πίεση περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων, έπειτα ότι ο λόγος των βαρών ίσων όγκων ενός αερίου και υδρογόνου, δηλαδή η σχετική πυκνότητα του αερίου ως προς το υδρογόνο, θα είναι ίσος με το λόγο του βάρους του μορίου του αερίου προς το βάρος του μορίου του υδρογόνου και, επομένως του μοριακού βάρους του αερίου προς το μοριακό βάρος του υδρογόνου.

Δηλαδή:

$$(\text{Σχετική πυκνότητα αερίου ως προς υδρογόνο}) = \frac{\text{Μοριακό βάρος αερίου}}{\text{Μοριακό βάρος υδρογόνου}}$$

Οπότε:

(μοριακό βάρος αερίου) = 2,016 (σχετική πυκνότητα αερίου ως προς υδρογόνο).

Ο υπολογισμός, δηλαδή, του μοριακού βάρους του αερίου, ανάγεται στον υπολογισμό της σχετικής πυκνότητάς του ως προς το υδρογόνο.

β) Από τη σχετική πυκνότητα ως προς τον αέρα.

Η σχετική πυκνότητα d ενός αερίου ως προς τον αέρα είναι:

$$d = \frac{\text{βάρος } V \text{ όγκου του αερίου}}{\text{βάρος } V \text{ όγκου αέρα}}$$

Εάν ο όγκος V είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή 22,4 lit., οπότε το βάρος του θα είναι ίσο με το mole του αερίου, και επειδή το βάρος 1 lit. αέρα σε κανονικές συνθήκες είναι ίσο με 1,293 g, από τη παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$d = \frac{\text{mole του αερίου}}{22,4 \times 1,293 \text{ g}} = \frac{\text{mole του αερίου}}{28,96 \text{ g}}$$

ή mole του αερίου = $d \cdot 28,96$ g.

Επομένως το μοριακό βάρος του αερίου είναι ίσο με το γινόμενο της σχετικής πυκνότητάς του ως προς τον αέρα επί 28,96.

B) Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το γραμμομοριακό όγκο.

Όπως αναφέρθηκε, ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων, σε κανονικές συνθήκες, είναι ίσος με 22,415 lit. Κατά συνέπεια το μοριακό βάρος ενός αερίου θα είναι αριθμητικά ίσο με το βάρος 22,415 lit. του αερίου, μετρημένο σε κανονικές συνθήκες.

Στην πράξη, για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους, ζυγίζεται ορισμένος όγκος αερίου σε μία θερμοκρασία T (απόλυτη κλίμακα) και πίεση P Atm. Κατόπιν ο όγκος αυτός ανάγεται σε κανονικές συνθήκες ($T = 273^\circ$ K, $P = 1$ Atm). Αφού λοιπόν είναι γνωστό το βάρος ορισμένου όγκου του αερίου είναι εύκολο να υπολογίσουμε το βάρος 22,415 lit. του, σε κανονικές συνθήκες επίσης. Αυτό ακριβώς το βάρος σε γραμμάρια είναι αριθμητικά ίσο με το μοριακό βάρος του αερίου.

Εκτός από τις μεθόδους, που αναφέρθηκαν για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των σωμάτων, που βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, τα μοριακά βάρη στερεών και υγρών προσδιορίζονται συνήθως με μεθόδους, που στηρίζονται στις ιδιότητες των διαλυμάτων (ζεσεοσκοπικά, κρυοσκοπικά και από την ωσμωτική πίεση). Οι μέθοδοι αυτές αναφέρονται στο κεφάλαιο που αφορά στις ιδιότητες των διαλυμάτων.

4.6 Προσδιορισμός ατομικών βαρών.

A) Προσδιορισμός του ατομικού βάρους από το μοριακό βάρος πτητικών ενώσεων του στοιχείου (μέθοδος Cannizaro).

Παρασκευάζονται ενώσεις του στοιχείου, του οποίου ζητείται το ατομικό βάρος, κατά προτίμηση αέριες ή υγρές και στερεές, που μπορούν εύκολα να εξαερωθούν. Προσδιορίζεται το μοριακό βάρος των ενώσεων αυτών και, με χημική ανάλυση, τα βάρη του στοιχείου που περιέχονται στο γραμμομόριο κάθε ενώσεως του. Τα βάρη αυτά θα πρέπει να είναι πολλαπλάσια ενός μικροτέρου βάρους, το οποίο θα είναι το γραμμοάτομο του στοιχείου. Έστω π.χ. ότι ζητείται το ατομικό βάρος του άνθρακα. Προσδιορίζεται το μοριακό βάρος αριθμού πτητικών ενώσεων του άνθρακα και κατόπιν, με χημική ανάλυση, βρίσκεται το βάρος του άν-

θρακα, που αντιστοιχεί το γραμμομόριο κάθε ενώσεως. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.6.1, το μικρότερο ποσό άνθρακα, που περιέχεται στο γραμμομόριο των παραπάνω ενώσεων, είναι 12g, ενώ δλα τα άλλα είναι πολλαπλάσια του. Κατά συνέπεια, το ατομικό βάρος του άνθρακα είναι ίσο με 12.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6.1.

Πτητική ένωση άνθρακα	Μοριακό βάρος	Αναλογία άνθρακα στο γραμμομόριο
Μονοξείδιο του άνθρακα	28	12
Διοξείδιο του άνθρακα	44	12
Μεθάνιο	16	12
Αιθυλένιο	28	$24 = 2 \times 12$
Προπυλένιο	42	$36 = 3 \times 12$
Διθειούχος άνθρακας	76	12

Β) Προσδιορισμός ατομικού βάρους στοιχείου από το χημικό του ισοδύναμο και το σθένος του.

Το χημικό ισοδύναμο ενός στοιχείου και το σθένος του συνδέονται με το ατομικό βάρος σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Ατομικό βάρος} = \text{Χημικό ισοδύναμο} \times \text{σθένος}$$

Το χημικό ισοδύναμο μπορεί να υπολογισθεί με μεγάλη ακρίβεια από τη χημική ανάλυση και το σθένος είναι μικρός ακέραιος αριθμός. Με τη μέθοδο αυτή το ατομικό βάρος προσδιορίζεται με ακρίβεια.

Γ) Προσδιορισμός ατομικού βάρους στοιχείου από την ειδική του θερμότητα σε στερεά κατάσταση.

Οι P. Dulong και A. Petit (1819), κατά τη μελέτη των ειδικών θερμοτήτων των στοιχείων σε στερεά κατάσταση, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το γινόμενο του ατομικού βάρους του στοιχείου επί την ειδική του θερμότητα σε στερεά κατάσταση (ατομική θερμότητα του στοιχείου), είναι περίπου ίσο με 6,4.

Κατά συνέπεια, μπορεί να υπολογισθεί το ατομικό βάρος του στοιχείου, αν διαιρεθεί η ατομική θερμότητα (6,4) με την ειδική του θερμότητα.

Η ατομική θερμότητα εκφράζει το ποσό της θερμότητας, που απαιτείται, για να υψωθεί η θερμοκρασία ενός γραμμοαστόμου του στοιχείου σε στερεά κατάσταση κατά ένα βαθμό. (Κατά τρόπο ανάλογο, το γινόμενο του μοριακού βάρους στοιχείου ή ενώσεως επί την ειδική θερμότητα, ονομάζεται μοριακή θερμότητα και εκφράζει το ποσό της θερμότητας που απαιτείται, για να υψωθεί κατά ένα βαθμό η θερμοκρασία ενός γραμμομορίου του στοιχείου ή της ενώσεως σε στερεά κατάσταση). Η ατομική δύναμη θερμότητα δεν έχει σταθερή τιμή, αλλά μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Για τα περισσότερα στερεά η ατομική θερμότητα για θερμοκρασίες μεταξύ 0°C και 100°C, κυμαίνεται μεταξύ 6 και 6,5. Αυτός είναι ο λόγος,

για τον οποίο τα ατομικά βάρη, που προσδιορίζονται με την παραπάνω μέθοδο, δεν είναι ακριβή. Το σφάλμα δύναται να είναι γνωστό το χημικό ισοδύναμο του στοιχείου, διότι το ατομικό βάρος του θα είναι το ακέραιο πολλαπλάσιο του χημικού ισοδυνάμου, που θα πλησιάζει στην τιμή του ατομικού βάρους, που υπολογίσθηκε. Π.χ. το χημικό ισοδύναμο του αργιλίου μπορεί να υπολογισθεί με ακρίβεια και είναι ίσο με 8,99. Εξ άλλου, με τη μέθοδο *Dulong-Petit*, βρίσκεται ως ατομικό βάρος του αργιλίου η τιμή 28. Κατά συνέπεια, το ακριβές ατομικό βάρος του αργιλίου θα είναι το τριπλάσιο του χημικού ισοδυνάμου, το οποίο πλησιάζει την τιμή 28. Θα είναι δηλαδή ίσο με $8,99 \times 3 = 26,97$.

Δ) Προσδιορισμός των ατομικών βαρών με φασματογράφο μάζας.

O J. J. Thomson (1907) ανακάλυψε μέθοδο, με την οποία μπορεί να προσδιορισθεί ο λόγος του φορτίου των ιονισμένων ατόμων ή μορίων προς τη μάζα τους. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στον υπολογισμό της αποκλίσεως των ιόντων, όταν διέρχονται μέσα από ηλεκτρικό πεδίο. Η συσκευή, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αποκλίσεως, ονομάζεται **φασματογράφος μάζας**, και η λειτουργία της στηρίζεται στην ύπαρξη ιόντων στην αέρια κατάσταση.

Γενικά, τα άτομα όλων των στοιχείων, ακόμα και των πιο σταθερών, όπως είναι τα ευγενή αέρια, μπορούν να σχηματίσουν θετικά ιόντα, αν δημιουργηθούν ηλεκτρικές εκκενώσεις μέσα στη μάζα τους, όταν βρίσκονται σε αέρια κατάσταση και σε ελαττωμένη πίεση.

Όταν τα ιόντα, που σχηματίζονται, διέρχονται μέσα από ηλεκτρικό πεδίο, η απόκλισή τους καθορίζεται από το λόγο του φορτίου τους προς τη μάζα τους, δηλαδή το λόγο p_e/m (όπου p το σθένος του ιόντας, m η μάζα του και e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο). Προφανώς δύο ιόντα με το ίδιο φορτίο, αλλά διαφορετική μάζα θα υποστούν και διαφορετική απόκλιση. Το ίδιο βέβαια θα συμβεί και για δύο ιόντα, που έχουν την ίδια μάζα, αλλά διαφορετικό φορτίο. Υπολογίζοντας τις σχετικές αποκλίσεις των ιόντων, βρίσκομε τις σχετικές τιμές του λόγου p_e/m για τα διάφορα ιόντα. Ο λόγος των αποκλίσεων δύο ιόντων με το ίδιο φορτίο και διαφορετικές μάζες m_1 και m_2 , θα είναι ίσος με m_1/m_2 , πράγμα που επιτρέπει να υπολογισθεί τό ατομικό βάρος του ενός στοιχείου, αν είναι γνωστό το ατομικό βάρος του άλλου.

Ο φασματογράφος μάζας τελειοποιήθηκε κυρίως από τον Aston. Σύγχρονοι φασματογράφοι μάζας επιτρέπουν διαχωρισμό ιόντων, των οποίων οι λόγοι p_e/m διαφέρουν λιγότερο από 1:10000. Κατά συνέπεια μπορεί να προσδιορισθεί το ατομικό βάρος των στοιχείων με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Με τον φασματογράφο μάζας έγινε η διαπίστωση της υπάρξεως των ισοτόπων των στοιχείων και ο προσδιορισμός των ατομικών τους βαρών.

4.7 Ερωτήσεις.

- Πότε και από ποιους διατυπώθηκε για πρώτη φορά η έννοια του ατόμου;
- Ποια είναι τα κυριότερα συμπεράσματα, στα οποία κατέληξε ο Dalton σχετικά με τη δομή της ύλης;
- Πώς ορίζονται σήμερα τα άτομα και τα μόρια;
- Τι ονομάζεται ατομικότητα ενός χημικού στοιχείου;

5. Πώς προκύπτει η «χημική κλίμακα ατομικών βαρών»;
 6. Ποιά άτομα (χημικά στοιχεία) ονομάζονται ισότοπα;
 7. Πώς ορίζεται η μονάδα ατομικής μάζας;
 8. Πώς ορίζεται το ατομικό βάρος (ατομική μάζα) ενός χημικού στοιχείου και πώς το μοριακό βάρος (μοριακή μάζα) ενός χημικού στοιχείου η μιας χημικής ενώσεως;
 9. Πώς ορίζονται το γραμμοάτομο, το γραμμομόριο και το γραμμοϊσοδύναμο;
 10. Τι εκφράζει η υπόθεση του Avogadro;
 11. Πώς ορίζονται ο γραμμοατομικός και ο γραμμομοριακός δύγκος ενός αερίου;
 12. Πώς ορίζεται το mole;
 13. Γιατί τα ατομικά βάρη των χημικών στοιχείων είναι κατά βάση δεκαδικοί αριθμοί;
 14. Ποιά σχέση υπάρχει ανάμεσα στο γραμμοάτομο και το γραμμοϊσοδύναμο του υδρογόνου;
 15. Πώς ορίζεται η σχετική πυκνότητα ενός αερίου ως προς το υδρογόνο ή τον αέρα;
 16. Με ποιούς τρόπους μπορούν να προσδιορισθούν τα ατομικά και τα μοριακά βάρη των διαφόρων χημικών στοιχείων και ενώσεων;
 17. Σε τι διαφέρει η ατομική από τη μοριακή θερμότητα ενός υλικού;
 18. Πώς μπορεί να διατυπωθεί ο νόμος των Dulong - Petit;
 19. Ποιά είναι η αρχή της λειτουργίας του φασματογράφου μάζας;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΟΙ ΤΡΕΙΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

5.1 Γενικά.

Η ύλη, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, απαντά σε τρεις φυσικές καταστάσεις, τη στερεά, την υγρά και την αέρια.

Η στερεά κατάσταση χαρακτηρίζεται από καθορισμένο όγκο και σχήμα.

Τα υγρά είναι ρευστά με καθορισμένο όγκο, όχι όμως και σχήμα. Το σχήμα των υγρών καθορίζεται κάθε φορά από το σχήμα του δοχείου, όπου βρίσκονται. Τα υγρά συμπιέζονται ελάχιστα και μόνο όταν υποστούν πολύ μεγάλες πιέσεις.

Τα αέρια τέλος, είναι ρευστά χωρίς καθορισμένο όγκο και σχήμα. Παρουσιάζουν την τάση να καταλαμβάνουν όλο το χώρο, που τους διατίθεται. Τα αέρια αναμιγνύονται μεταξύ τους σε οποιαδήποτε αναλογία (αν βέβαια δεν αντιδρούν χημικά) και σχηματίζουν ομογενή μίγματα.

5.2 Ιδιότητες των αερίων. Νόμοι των αερίων.

Γενικά η συμπεριφορά των αερίων είναι περισσότερο απλή και ομοιόμορφη από τη συμπεριφορά των υγρών και των στερεών. Σε αντίθεση με τα υγρά και τα στερεά, ορισμένες βασικές ιδιότητες των αερίων είναι ανεξάρτητες της χημικής τους φύσεως και μπορούν να περιγραφούν από νόμους γενικής μορφής. Οι νόμοι αυτοί είναι γνωστοί ως **νόμοι των αερίων**. Η μεταβολή π.χ. του όγκου ορισμένης μάζας αερίου, σε συνάρτηση με τη μεταβολή της πιέσεως και της θερμοκρασίας, καθορίζεται από τους παρακάτω νόμους:

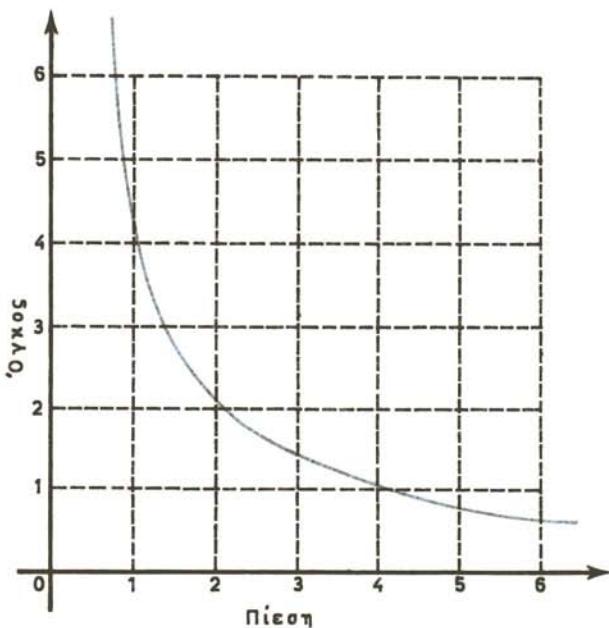
a) *Νόμος του Boyle.*

Ο Boyle μελέτησε τη σχέση μεταξύ της πιέσεως και του όγκου ορισμένης μάζας αερίου, σε σταθερή θερμοκρασία και βρήκε ότι, όταν μεταβάλλεται η πίεση, ο όγκος του αερίου μεταβάλλεται κατά τρόπο αντιστρόφως ανάλογο. Δηλαδή, αν διπλασιασθεί η πίεση, ο όγκος του αερίου γίνεται ο μισός. Η μεταβολή αυτή του όγκου φαίνεται στο σχήμα 5.2a και μπορεί να εκφρασθεί με την απλή μαθηματική διατύπωση:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{ή} \quad PV = K_1$$

όπου P και V είναι αντίστοιχα η πίεση και ο όγκος ορισμένης μάζας αερίου σε σταθερή θερμοκρασία και K_1 , μία σταθερά, η οποία εξαρτάται από την ποσότητα του θεωρουμένου αερίου, τη θερμοκρασία και τις μονάδες, με τις οποίες εκφράζεται η

πίεση P και ο όγκος V . Η παραπάνω έκφραση $PV = K_1$, αποτελεί το νόμο του Boyle, ο οποίος μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: *Το γνόμενο της πέσεως επί τον όγκο ορισμένης μάζας αερίου, σε σταθερή θερμοκρασία, είναι σταθερό.*



Σχ. 5.2α.

Καμπύλη μεταβολής του όγκου αερίου σε συνάρτηση με την πίεση, σε σταθερή θερμοκρασία (Νόμος του Boyle).

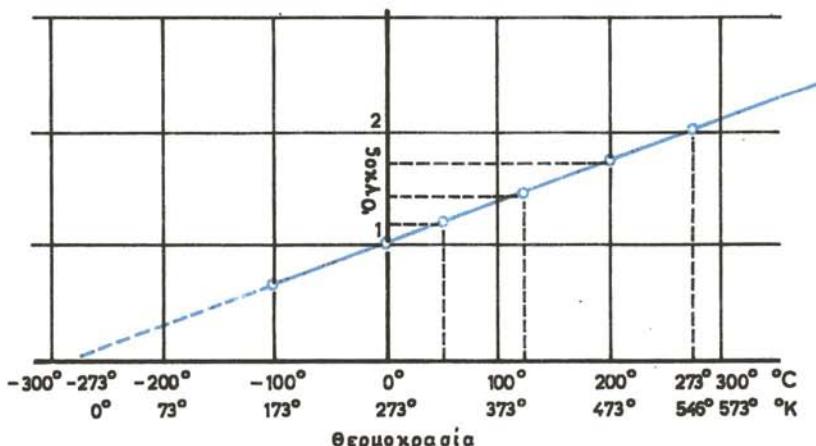
β) Νόμος Gay-Lussac και Charles.

Η πειραματική μελέτη της μεταβολής του όγκου ορισμένης μάζας αερίου, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και σε σταθερή πίεση απέδειξε ότι, όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία, όλα τα αέρια διαστέλλονται ή συστέλλονται ομοιόμορφα. Έτσι, διαπιστώνεται πειραματικά ότι, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία κατά 1°C , ο όγκος ορισμένης μάζας αερίου αυξάνεται κατά το $\frac{1}{273}$ του όγκου, τον οποίο θα κατείχε στους 0°C . Αντίθετα, με ψύξη του αερίου κατά 1°C ο όγκος του ελαττώνεται κατά το $\frac{1}{273}$ του όγκου του στους 0°C . Η μεταβολή αυτή παριστάνεται στο σχήμα 5.2β και εκφράζεται από τη σχέση:

$$V_\theta = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \theta \quad \text{ή} \quad V_\theta = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273}\right)$$

όπου V_0 και V_θ είναι αντίστοιχα οι όγκοι της μάζας αερίου που δίνεται σε 0°C και $\theta^{\circ}\text{C}$.

Από τον παραπάνω τύπο προκύπτει ότι ο όγκος του αερίου μηδενίζεται, αν η



Σχ. 5.2β.

Καμπύλη μεταβολής του δύκου αερίου, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σταθερή πίεση 1 ατμόσφαιρας (Νόμος Gay-Lussac και Charles).

Θερμοκρασία του αερίου θ φθάσει στους -273°C . Στο συμπέρασμα αυτό οδηγεί και η προέκταση της καμπύλης του σχήματος. Για το λόγο αυτό η θερμοκρασία -273°C ονομάζεται **απόλυτο μήδεν**.

Για λόγους πρακτικούς καθορίσθηκε μία θερμομετρική κλίμακα, η οποία έχει τους ίδιους βαθμούς με την εκατοντάβαθμη κλίμακα, της οποίας όμως το μηδέν αντιστοιχεί στους -273°C . Η κλίμακα αυτή λέγεται **απόλυτη θερμομετρική κλίμακα ή κλίμακα Κέλβιν (Kelvin)** και παριστάνεται ως T°K . Κατά συνέπεια:

$$\text{T}^{\circ}\text{K} = \theta^{\circ}\text{C} + 273$$

Αν στον τύπο της μεταβολής του δύκου του αερίου, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία αντικατασταθεί η θερμοκρασία $\theta^{\circ}\text{C}$ με την απόλυτη θερμοκρασία, δηλαδή με $T = \theta + 273$, θα έχομε:

$$V = V_0 \frac{T}{273} \quad \text{ή} \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{273} = \text{Σταθερό}$$

$$\text{ή} \quad V/T = K_2 \quad \text{ή} \quad V = K_2 T$$

Και στην περίπτωση αυτή, η αριθμητική τιμή της σταθεράς K_2 εξαρτάται από την ποσότητα του θεωρούμενου αερίου, την πίεση και τις μονάδες, τις οποίες εκφράζονται ο δύκος και η θερμοκρασία.

Η παραπάνω σχέση, δηλαδή $V = K_2 T$, αποτελεί την έκφραση του νόμου των *Gay-Lussac* και *Charles* που μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

Σε σταθερή πίεση ο δύκος ορισμένης μάζας αερίου είναι ανάλογος προς την απόλυτη θερμοκρασία του.

Επομένως, αν V_1 και V_2 είναι αντίστοιχα οι δύκοι, τους οποίους ορισμένη μάζα αερίου κατέχει, σε σταθερή πίεση, στις απόλυτες θερμοκρασίες T_1 και T_2 , τότε:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Δηλαδή οι δύκοι, τους οποίους κατέχει δεδομένη μάζα αερίου, σε σταθερή πίεση, είναι ανάλογοι προς τις απόλυτες θερμοκρασίες στις οποίες βρίσκεται το αέριο.

5.3 Καταστατική εξίσωση τών αερίων.

Από τους νόμους του *Boyle* και των *Gay-Lussac* και *Charles* προκύπτει η σχέση:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

η οποία καθορίζει την εξάρτηση του δύκου ορισμένης μάζας αερίου, τόσο από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όσο και από τη μεταβολή της πιέσεως του αερίου. Η σχέση αυτή μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$PV = k_3 T$$

όπου η σταθερά k_3 εξαρτάται μόνο από τις μονάδες, στις οποίες εκφράζονται η πίεση, ο δύκος και η θερμοκρασία, όπως επίσης και από τη μάζα του θεωρούμενου αερίου. Αν πρόκειται για 1 mole του αερίου, και επειδή το mole οποιουδήποτε αερίου κατέχει, στις ίδιες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας, τον ίδιο δύκο με 1 mole οποιουδήποτε άλλου αερίου, έπειτα ότι η τιμή της k_3 θα είναι η ίδια για όλα τα αέρια. Η σταθερή τιμή της k_3 παριστάνεται από το σύμβολο R και ονομάζεται **σταθερά των αερίων**. Για ποσότητα αερίου n moles, η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$PV = nRT$$

η οποία κα' ονομάζεται **καταστατική εξίσωση των αερίων**.

Αν εφαρμόσουμε την παραπάνω εξίσωση για 1 mole αερίου σε κανονικές συνθήκες ($P = 1$ Atm και $T = 273^{\circ}\text{C}$), όπου ο δύκος είναι $V = 22,4$ lit., μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της σταθερής R :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22,4}{273} = 0,082 \text{ lit} \cdot \text{Atm} \text{ ανά βαθμό και mole}$$

Σε μονάδες C. G. S. η τιμή της $R = 8,313 \cdot 10^7$ erg ανά βαθμό και mole ή 1,998 cal ανά βαθμό και mole.

5.4 Νόμος των μερικών πιέσεων του Dalton.

Ο *Dalton* μελέτησε την πίεση, η οποία εξασκείται από μίγμα αερίων, πού δεν αντιδρούν χημικά μεταξύ τους και κατέληξε στη διατύπωση του νόμου των μερικών πιέσεων, σύμφωνα με τον οποίο **η πίεση P , που εξασκείται από μίγμα αερίων, είναι ίση προς το άθροισμα τών μερικών πιέσεων P_1, P_2, P_3, \dots , τις οποίες θα εξασκούσε χωριστά καθένα από τα αέρια συστατικά του μίγματος, αν καταλάμβανε μόνο του τον δύκο, που καταλαμβάνει το μίγμα.**

5.5 Διάχυση — Διαπίδυση των αερίων.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των αερίων, είναι η τάση, που παρουσιάζουν, να σχηματίζουν ομογενή μίγματα, όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Η ιδιότητα αυτή λέγεται **διάχυση**. Την ίδια τάση παρουσιάζουν τα αέρια και όταν έρχονται σε επαφή μέσα από πορώδη διαφράγματα. Και σε αυτή την περίπτωση, τα αέρια διέρχονται μέσα από τους πόρους του διαφράγματος, σχηματίζουν ομογενή μίγματα και από τις δύο πλευρές του διαφράγματος. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται **διαπίδυση**.

Το φαινόμενο της διαπιδύσεως το μελέτησε ο *Graham*, ο οποίος διετύπωσε τον παρακάτω νόμο, που είναι γνωστός ως **ο νόμος της διαπιδύσεως του Graham**.

Οι ταχύτητες διαπιδύσεως δύο αερίων, στις ίδιες συνθήκες πέσεως και θερμοκρασίας και μέσα από το ίδιο διάφραγμα, είναι αντιστρόφως ανάλογες των τετραγωνικών ριζών των πυκνοτήτων τους. Έτσι, αν είναι v_1 και v_2 οι ταχύτητες διαπιδύσεως δύο αερίων (δηλαδή ο αριθμός των cm^3 αερίων, που περνά το διάφραγμα ανά δευτερόλεπτο) και D_1 και D_2 οι πυκνότητές τους αντίστοιχα, τότε θα ισχύει η σχέση:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$$

Η διαφορά, που παρουσιάζουν τα αέρια στην ταχύτητα διαπιδύσεώς τους κατά το νόμο του *Graham*, βρίσκεται εφαρμογή στο διαχωρισμό των συστατικών αερίων μιγμάτων, και στο διαχωρισμό των ισοτόπων των στοιχείων (αν είναι αέρια ή μπορούν να μετατραπούν σε αέριες ενώσεις). Επίσης, με βάση το νόμο του *Graham*, μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός της σχετικής πυκνότητας των αερίων και από αυτή ο προσδιορισμός του μοριακού τους βάρους.

5.6 Η κινητική θεωρία των αερίων.

Η υπόθεση του *Avogadro* ερμηνεύει, βέβαια, τη συμπεριφορά των αερίων, όταν ενώνονται για να σχηματίσουν χημικές ενώσεις, όχι όμως και τις φυσικές ιδιότητες των μορίων των αερίων που περιγράφονται από τους νόμους των αερίων που προαναφέρθηκαν.

Ακριβώς για την ερμηνεία των νόμων των αερίων διατυπώθηκε η **κινητική θεωρία των αερίων**, οι βασικές αρχές της οποίας είναι οι παρακάτω:

- 1) Τα αέρια αποτελούνται από πολύ μικρά σωμάτια, που ονομάζονται **μόρια**, τα οποία σε σχέση με τη διάμετρό τους, βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Έτσι, ο δύκος που κατέχεται από αυτά είναι πάρα πολύ μικρός σε σχέση με τον δύκο πού κατέχεται από τό σύνολο τού αερίου. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται και από τη μεγάλη μείωση του δύκου των αερίων όταν υγροποιηθούν.
- 2) Τα μόρια των αερίων βρίσκονται σε συνεχή ευθύγραμμη κίνηση και συγκρούονται διαρκώς τόσο μεταξύ τους, όσο και με τα τοιχώματα του δοχείου, που περιέχει το αέριο.

- 3) Τα μόρια θεωρούνται σφαιρικά και ιδανικά ελαστικά. Κατά συνέπεια, όταν συγκρούονται, η ενέργειά τους παραμένει αμετάβλητη τόσο κατά τη μορφή, όσο και κατά το μέγεθος.
- 4) Η πίεση, που εξασκείται από το αέριο αποτελεί το άθροισμα των κρούσεων των μορίων του αερίου πάνω στα τοιχώματα του δοχείου.
- 5) Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του αερίου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ταχύτητα των μορίων του.
- 6) Δύο αέρια βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, όταν η μέση κινητική ενέργεια των μορίων είναι ίδια και στα δύο αέρια.

5.7 Υγρά κατάσταση.

Τα υγρά αποτελούν, από πλευράς κινητικής καταστάσεως των μορίων τους και των δυνάμεων συνοχής μεταξύ τους, ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ των αερίων και των στερεών. Τα μόρια των υγρών είναι πολύ πιο κοντά το ένα στο άλλο, από όσο τα μόρια των αερίων. Γι' αυτό οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων είναι πολύ μεγαλύτερες στα υγρά, με αποτέλεσμα τα μόριά τους να μη μπορούν να κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο, όπως συμβαίνει με τα μόρια των αερίων.

Τα υγρά δεν συμπλέζονται σε υπολογίσιμο βαθμό, ακόμα και αν εξασκηθούν σε αυτά υψηλές πίεσεις. Επίσης ο όγκος των υγρών μεταβάλλεται ελάχιστα (σε σχέση με τα αέρια), με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Γενικά κάθε υγρό συμπεριφέρεται κατά τρόπο διαφορετικό, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περιγραφή των ιδιοτήτων τους από γενικούς νόμους, όπως συμβαίνει με τα αέρια.

Οι κυριότερες χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των υγρών είναι το **ιξώδες**, η **ππητικότητα** και η **επιφανειακή τάση**.

Το **ιξώδες** χαρακτηρίζει τη σχετική ευκολία ροής του υγρού.

Η **ππητικότητα** χαρακτηρίζει τη σχετική ευκολία με την οποία μπορεί να εξατμίζεται το υγρό. Η τάση των μορίων του υγρού να εξατμισθούν από την επιφάνειά του, εκφράζεται από την **τάση των ατμών** του υγρού. Αυτή αυξάνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία, και, στο σημείο βρασμού του υγρού γίνεται ίση με την ατμοσφαιρική πίεση. Με βάση αυτή την ιδιότητα, τα υγρά διακρίνονται σε ππητικά και μη ππητικά. Τα ππητικά υγρά έχουν σχετικά μεγάλη τάση ατμών και χαμηλά σημεία ζέσεως, όπως π.χ. ο αιθέρας, ο διθειούχος άνθρακας κ.ά. Τα μη ππητικά υγρά έχουν μικρή τάση ατμών και υψηλά σημεία ζέσεως όπως π.χ. ο υδράργυρος, το θειικό οξύ κ.ά.

Τέλος, η **επιφανειακή τάση** εκφράζει την έλξη που εξασκούν τα υπόλοιπα μόρια του υγρού στα μόρια της επιφάνειάς του. Συγκεκριμένα, τα μόρια του υγρού που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια, έλκονται από τα άλλα μόρια κατά τρόπο ομοιόμορφο και από δλεγ τις διευθύνσεις. Αντίθετα, τα μόρια της επιφάνειας έλκονται μόνο από την πλευρά του υγρού. Η συνισταμένη των έλξεων αυτών έχει κατεύθυνση προς το κέντρο μάζας του υγρού και, κατά συνέπεια, τείνει να φέρει τα μόρια της επιφάνειας προς το εσωτερικό της μάζας του υγρού. Έτσι, δημιουργείται στην επιφάνεια του υγρού ένα είδος ελαστικού φίλμ. Η δύναμη αυτή, που ασκείται στα μόρια της επιφάνειας, ονομάζεται **επιφανειακή τάση**, και ορίζεται ως η δύναμη, που απαιτείται για τη διάρρηξη της επιφάνειας, ανά μονάδα μήκους και εκφράζεται σε dyn/cm . Η επιφανειακή τάση του νερού είναι 80 dyn/cm , ενώ των

υγρών μετάλλων 400 dyn/cm περίπου. Αυτός είναι και ο λόγος, για τον οποίο, όταν μικρή ποσότητα του υγρού μετάλλου, π.χ. υδράργυρου, πέσει επάνω σε επίπεδη επιφάνεια πάιρνει τη μορφή μικρής σφαίρας. Εξ αιτίας της επιφανειακής τάσεως, η εξωτερική επιφάνεια των υγρών δηλαδή το φίλμ που αναφέρθηκε παραπάνω, μπορεί να κρατήσει αντικείμενα που επιπλέουν, αν και έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από την πυκνότητα του υγρού.

5.8 Στερεά κατάσταση.

Τα στερεά σώματα έχουν καθορισμένο δύκο και καθορισμένο σχήμα. Η κίνηση των σωμάτων, από τα οποία είναι κατασκευασμένα τα στερεά (άτομα, ιόντα, μόρια), είναι πολύ περιορισμένη. Τα σωμάτια αυτά βρίσκονται σε συνεχή παλμική κίνηση, με καθορισμένα κέντρα ισορροπίας, χωρίς να μετατοπίζονται από τις θέσεις τους.

Τα στερεά σώματα είναι ασυμπίεστα και έχουν κατά κανόνα, μικρή τάση ατμών. Ορισμένα από αυτά, όπως π.χ. το ίιδιο, εξαχνώνονται με θέρμανση, δηλαδή περνούν απ' ευθείας στην αέρια κατάσταση, χωρίς προηγουμένως να μεσολαβήσει τήξη. Άλλα και τα στερεά αυτά, αν θερμανθούν με κατάλληλη πίεση, τήκονται. Τα ομογενή στερεά σώματα διακρίνονται σε **άμορφα** και **κρυσταλλικά**.

Τα **άμορφα** στερεά είναι σώματα **ισότροπα**. Ως ισότροπα χαρακτηρίζονται τα σώματα, των οποίων οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων είναι ίδιες προς όλες τις διευθύνσεις μέσα στη μάζα τους. Ισότροπα είναι επίσης τα υγρά και τα αέρια.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των αμόρφων σωμάτων είναι το ότι, κατά τη θέρμανσή τους, μεταβάλλεται προοδευτικά το ιξώδες τους, με αποτέλεσμα να μην έχουν καθορισμένο σημείο τήξεως. Παράδειγμα αμόρφου σώματος είναι το γυαλί.

Τα **κρυσταλλικά** στερεά είναι σώματα **ανισότροπα**. Δηλαδή κατά τις διάφορες διευθύνσεις, μέσα στη μάζα τους, παρουσιάζουν διαφορές στην τιμή των φυσικών τους ιδιοτήτων. Τα σώματα αυτά έχουν αυστηρά καθορισμένο σημείο τήξεως, το οποίο μάλιστα αποτελεί συνήθως μέσο, για τον έλεγχο της καθαρότητάς τους.

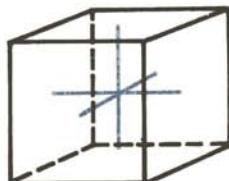
Τα κρυσταλλικά σώματα έχουν καθορισμένα γεωμετρικά σχήματα, τα οποία αποτελούνται από επίπεδες επιφάνειες που τέμνονται με ευθείες ακμές. Έχουν δηλαδή τη μορφή κυρτών πολυέδρων.

Η διάκριση των κρυσταλλικών στερεών μεταξύ τους, ως προς τη γεωμετρική τους μορφή, γίνεται σύμφωνα με ορισμένα στοιχεία συμμετρίας, τα οποία είναι οι **άξονες συμμετρίας** και οι **κρυσταλλογραφικοί άξονες**. Με βάση τα στοιχεία αυτά, τα κρυσταλλικά στερεά κατατάσσονται στα παρακάτω επτά **κρυσταλλικά συστήματα**:

1. **Κυβικό:** με τρεις ίσους άξονες, που τέμνονται κατά ορθές γωνίες.
2. **Τετραγωνικό:** με τρεις άξονες, που τέμνονται κατά ορθές γωνίες. Από αυτούς οι δύο είναι ίσοι μεταξύ τους και ο τρίτος άνισος.
3. **Ρομβικό:** με τρεις άνισους μεταξύ τους άξονες, που τέμνονται κατά ορθές γωνίες.
4. **Μονοκλινές:** Με τρεις άνισους άξονες, από τους οποίους οι δύο τέμνονται κατά όχι ορθή γωνία, ενώ ο τρίτος είναι κάθετος στο επίπεδο των άλλων δύο.

5. **Τριγωνικό:** με τρεις ίσους άξονες, που τέμνονται κατά γωνίες ίσες, αλλά διαφορετικές από την ορθή.
6. **Τρικλινές:** με τρεις άνισους άξονες, που τέμνονται κατά γωνίες άνισες, από τις οποίες καμία δεν είναι ορθή.
7. **Εξαγωνικό:** με τέσσερις άξονες, από τους οποίους οι τρεις είναι ίσοι, βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και τέμνονται κατά γωνία 120° , ενώ ο τέταρτος, άνισος προς τους τρεις πρώτους, είναι κάθετος στο επίπεδο του.

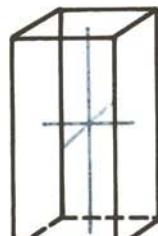
Τα αντίστοιχα στα συστήματα αυτά γεωμετρικά πολύέδρα εικονίζονται στο σχήμα 5.8a. Εκτός από την εξωτερική μορφή των κρυσταλλικών στερεών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως όσον αφορά στις χημικές και φυσικές ιδιότητες, έχει η εσωτερική τους κατασκευή. Δηλαδή ο τρόπος διατάξεως των σωμάτων, από τα



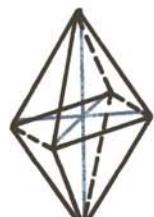
Εξάεδρο



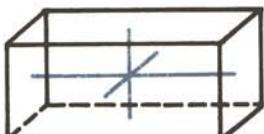
Οκτάεδρο



Πρίσμα Αμφιπυραμίδα



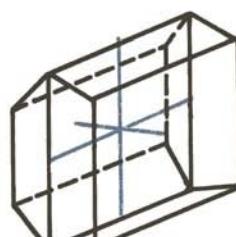
2. ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ



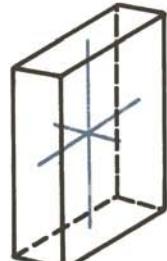
Πρίσμα



Αμφιπυραμίδα



Πινακοειδές

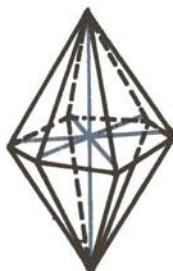
Πινακοειδές
5. ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ

3. ΟΡΕΟΡΟΜΒΙΚΟ

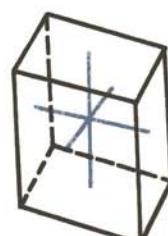
4. ΜΟΝΟΚΛΙΝΕΣ



Πρίσμα



Αμφιπυραμίδα



Ρομβόεδρο

6. ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ

Σχ. 5.8a.

Κρυσταλλικά συστήματα.

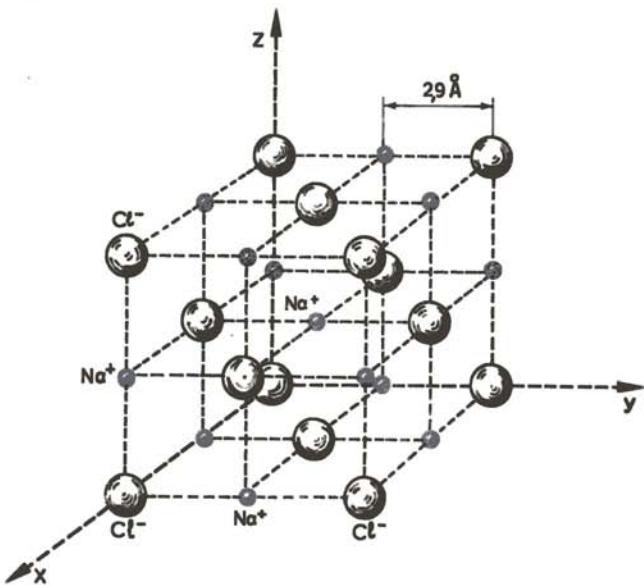
7.

ΡΟΜΒΙΚΟ

οποία αποτελούνται, το είδος τους και η φύση των ελκτικών δυνάμεων, που εξασκούνται μεταξύ τους. Η μελέτη των κρυσταλλικών σωμάτων, κυρίως με τις ακτίνες X, αποκάλυψε ότι τα σωμάτια, από τα οποία αποτελούνται τα κρυσταλλικά στερεά, είναι διατεταγμένα μεταξύ τους συμμετρικά και σχηματίζουν **χωρόπλεγμα** ή απλά, **πλέγμα**.

Στο σχήμα 5.8β παριστάνεται το πλέγμα του χλωριούχου νατρίου. Ανάλογα με το είδος των σωμάτων, από τα οποία αποτελούνται τα κρυσταλλικά στερεά, διακρίνονται στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες:

- Ιονικής κατασκευής στερεά**, των οποίων το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από ιόντα (ιονικό πλέγμα). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όλα τα στερεά τα τήγματα των οποίων είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, όπως οι βάσεις και τα άλατα.



Σχ. 5.8β.
Κρυσταλλικό πλέγμα χλωριούχου νατρίου.

- Ατομικής κατασκευής στερεά**, των οποίων το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από άτομα (ατομικό πλέγμα), όπως π.χ. ο αδάμας, ο γραφίτης κ.ά.
- Μοριακής κατασκευής στερεά**, των οποίων το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από μόρια (μοριακό πλέγμα), όπως π.χ. το θείο, η ναφθαλίνη και γενικότερα το μεγαλύτερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων.
- Μεταλλικά στερεά**, των οποίων το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από άτομα που συνδέονται μεταξύ τους με **μεταλλικό δεσμό** (μεταλλικό πλέγμα). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν γενικά όλα τα μέταλλα.

Ειδικά η φύση των ελκτικών δυνάμεων, οι οποίες εξασκούνται μεταξύ των σωμάτων που αποτελούν τα στερεά των παραπάνω κατηγοριών, όπως και οι γενικές ιδιότητές τους, περιγράφονται λεπτομερώς στο κεφάλαιο για τους χημικούς δεσμούς.

5.9 Αλλοτροπία. Πολυμορφισμός. Ισομορφισμός.

Πολλά σώματα, τόσο στοιχεία, όσο και χημικές ενώσεις, απαντούν σε περισσότερες από μία διαφορετικές μορφές, οι οποίες έχουν διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες.

Αλλοτροπία ονομάζεται το φαινόμενο, κατά το οποίο, ένα στοιχείο απαντά σε περισσότερες από μία διαφορετικές μορφές, που διαφέρουν μεταξύ τους και στις χημικές και στις φυσικές ιδιότητες, όπως π.χ. ο αδάμας και ο γραφίτης, ο λευκός και ο ερυθρός φωσφόρος, το οξυγόνο και το ζον κ.ά. Τα στοιχεία πού έχουν αυτή την ιδιότητα (δηλαδή ο άνθρακας, ο φωσφόρος, το οξυγόνο κ.ά.) ονομάζονται **αλλότροπα στοιχεία**.

Πολυμορφισμός ονομάζεται το φαινόμενο, κατά το οποίο, μία χημική ένωση μπορεί να υπάρχει σε περισσότερες από μία διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Οι χημικές αυτές ενώσεις ονομάζονται **πολύμορφα σώματα**. Παράδειγμα πολυμόρφου σώματος είναι το οξείδιο του υδράργυρου (κίτρινο και ερυθρό).

Ισομορφισμός ονομάζεται το φαινόμενο, κατά το οποίο, στοιχεία με παρόμοιο χημικό χαρακτήρα, έχουν την ίκανότητα να αντικαθιστούν το ένα το άλλο, στις κρυσταλλικές τους ενώσεις. Κατά το φαινόμενο αυτό δηλαδή, δύο διαφορετικά κρυσταλλικά σώματα συνυπάρχουν σε ενιαία κρυσταλλική μορφή. Τα σώματα, που έχουν την παραπάνω ιδιότητα ονομάζονται **ισόμορφα**. Παράδειγμα ισομόρφων σωμάτων είναι τα θειϊκά άλατα του ψευδάργυρου ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) και του μαγνητίσιου ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Πρέπει να τονισθεί ότι ο όρος **ισόμορφος** χρησιμοποιείται όχι μόνο για τις χημικές ενώσεις, αλλά και για τα στοιχεία τους. Έτσι λέμε ότι ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι ισόμορφα, γιατί σχηματίζουν ισόμορφες ενώσεις (θειϊκά άλατα).

5.10 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά καθεμιάς από τις τρεις φυσικές καταστάσεις της ύλης;
- Πώς διατυπώνονται οι νόμοι των τελείων αερίων;
- Πώς ορίζεται το «απόλυτο μηδέν»;
- Πώς προκύπτει η απόλυτη θερμομετρική κλίμακα (Kelvin);
- Τι μας δείχνει η καταστατική εξίσωση των αερίων;
- Πώς διατυπώνονται οι νόμοι των μερικών πιέσεων του Dalton και της διαποδύσεως του Graham;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του νόμου του Graham;
- Ποιες είναι οι βασικές αρχές της κινητικής θεωρίας των αερίων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στα υγρά και στα αέρια;
- Ποιες είναι οι βασικότερες χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των υγρών;
- Ποια είναι τα κυριότερα γνωρίσματα των στερεών σωμάτων;
- Τι είναι τα άμορφα σώματα; Ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους;
- Τι είναι το κρυσταλλικό πλέγμα; Τι ονομάζεται κρυσταλλικό σύστημα;
- Τα άμορφα σώματα κατατάσσονται σε κρυσταλλικά συστήματα; Αιτιολογήστε την απάντησή σας.
- Σε ποια κρυσταλλικά συστήματα κατατάσσονται τα στερεά σώματα;
- Τι είναι οι κρυσταλλογραφικοί άξονες; Πώς ορίζονται αυτοί στα διάφορα κρυσταλλικά συστήματα;
- Ποια είναι η σχέση ανάμεσα στους κρυσταλλογραφικούς άξονες στο κρυσταλλογραφικό πλέγμα του $NaCl$;
- Ποιες είναι οι κατηγορίες, στις οποίες διακρίνονται τα κρυσταλλικά σώματα;
- Σε τι διαφέρει η αλλοτροπία από τον πολυμορφισμό; Αναφέρατε σχετικά παραδείγματα.
- Τι είναι ο ισομορφισμός; Αναφέρατε ένα παράδειγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

6.1 Γενικά για τα διαλύματα.

Διάλυμα ονομάζεται κάθε ομογενές μίγμα, το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά.

Από τα συστατικά του διαλύματος εκείνο, που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία και έχει την ίδια φυσική κατάσταση με το διάλυμα, ονομάζεται **διαλύτης** ή **διαλυτικό μέσο**, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος ονομάζονται **διαλυμένα σώματα**.

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του διαλύτη και των σωμάτων, που είναι διαλυμένα, διακρίνομε διαλύματα:

- 1) Αερίων σε αέρια (ατμοσφαιρικός αέρας).
- 2) Αερίων σε υγρά (διοξείδιο του άνθρακα σε νερό).
- 3) Αερίων σε στερεά (υδρογόνο σε παλλάδιο).
- 4) Υγρών σε υγρά (αλκοόλη σε νερό).
- 5) Στερεών σε υγρά (ζάχαρη σε νερό) και
- 6) Στερεών σε στερεά (μεταλλικά κράματα).

Από τις παραπάνω κατηγορίες διαλυμάτων, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαλύματα των στερεών σε υγρά, των αερίων σε υγρά και των υγρών σε υγρά.

Τα διαλύματα χαρακτηρίζονται ως **αραιά** ή **πυκνά**, ανάλογα με το αν το διαλυμένο σώμα βρίσκεται σε μικρή ή μεγάλη αναλογία μάζας με το διαλύτη. Η αναλογία αυτή καθορίζει και την **περιεκτικότητα** ή **συγκέντρωση** του διαλύματος.

Περιεκτικότητα ή **συγκέντρωση** ενός διαλύματος ονομάζεται το ποσό του διαλυμένου σώματος, που περιέχεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος. Στην περίπτωση διαλυμάτων, που περιέχουν περισσότερα από ένα διαλυμένα σώματα, η συγκέντρωση μπορεί να εκφράζεται, τόσο για το καθένα, όσο και για το σύνολο των διαλυμένων σωμάτων.

Το μεγαλύτερο ποσό ενός σώματος, που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και σε ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται **διαλυτότητα** του σώματος σε εκείνη τη θερμοκρασία. Ένα διάλυμα λέγεται **καρεσμένο** σε μία ορισμένη θερμοκρασία, όταν περιέχει το μέγιστο ποσό διαλυμένου σώματος, που μπορεί να διαλύσει ο διαλύτης σε εκείνη τη θερμοκρασία. Αντίθετα, ένα διάλυμα λέγεται **ακόρεστο** σε μία ορισμένη θερμοκρασία, όταν είναι δυνατό να διαλυθεί και άλλη ποσότητα από το διαλυμένο σώμα σε εκείνη τη θερμοκρασία. Τα διάφορα σώματα, ανάλογα με το αν η διαλυτότητά τους σε ένα διαλυτικό μέσο είναι μικρή ή μεγάλη, χα-

ρακτηρίζονται αντίστοιχα ως **ευδιάλυτα** ή **δυσδιάλυτα** στο παραπάνω διαλυτικό μέσο.

Όταν ένα διάλυμα περιέχει διαλυμένη ουσία περισσότερη από όση αντίστοιχεί στη διαλυτότητα του σώματος σε ορισμένη θερμοκρασία, το διάλυμα αυτό ονομάζεται **υπέρκορο**.

6.2 Έκφραση της περιεκτικότητας και της διαλυτότητας. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα.

Στα διαλύματα αερίων σε υγρά, αν το αέριο δεν αντιδρά με το υγρό, η διαλυτότητα είναι, κατά κανόνα, περιορισμένη. Αντίθετα, αν μεταξύ του υγρού και του αερίου δημιουργείται χημική αντίδραση όπως π.χ. όταν διαλύεται η αμμωνία ή το υδροχλώριο στο νερό, η διαλυτότητα είναι μεγάλη. Γενικά η διαλυτότητα των αερίων σε υγρά ελαττώνεται, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και αυξάνεται, όταν μεγαλώνει η πίεση.

Στα διαλύματα υγρών σε υγρά, διακρίνομε, όσον αφορά στη διαλυτότητά τους, τις παρακάτω περιπτώσεις.

- 1) Δεν αναμιγνύονται, όπως π.χ. το λάδι και το νερό.
- 2) Διαλύονται με ορισμένη αναλογία, όπως π.χ. ο αιθέρας και το νερό.
- 3) Αναμιγνύονται με οποιαδήποτε αναλογία, όπως π.χ. το νερό και η αλκοόλη.

Γενικά η διαλυτότητα των υγρών σε υγρά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα υγρά μπορούν να αναμιχθούν με οποιαδήποτε αναλογία.

Στα διαλύματα στερεών σε υγρά, η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση θερμοκρασίας, όταν η διάλυση συνοδεύεται από απορρόφηση θερμότητας. Αντίθετα, η διαλυτότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όταν η διάλυση συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας.

Στα διαλύματα στερεών στο νερό (εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις), η διαλυτότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η περιεκτικότητα ή συγκέντρωση των διαλυμάτων, εκφράζεται με το βάρος του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο βάρος ή όγκο διαλύματος, συνήθως με τους παρακάτω τρόπους:

1. Σε γραμμάρια διαλυμένου σώματος ανά 100g διαλύματος και ονομάζεται **περιεκτικότητα επί τοις εκατόν κατά βάρος**. Για παράδειγμα, διάλυμα θειικού οξέος 60% κατά βάρος, σημαίνει ότι περιέχει 60g καθαρού θειικού οξέος στα 100g διαλύματος.
2. Σε γραμμάρια διαλυμένου σώματος ανά 100cm³ διαλύματος και ονομάζεται **περιεκτικότητα επί τοις εκατόν κατά όγκο**. Για παράδειγμα, διάλυμα θειικού οξέος 60% κατ' όγκο, σημαίνει ότι περιέχει 60g καθαρού θειικού οξέος σε 100cm³ διαλύματος.
3. Σε γραμμομόρια του διαλυμένου σώματος ανά 1 λίτρο διαλύματος και ονομάζεται **μοριακότητα κατ' όγκο (molarity)**. Η μοριακότητα κατ' όγκο παριστάνεται με το M. Έτσι, διάλυμα θειικού οξέος 2M σημαίνει ότι περιέχει 2 γραμμομόρια καθαρού θειικού οξέος ανά λίτρο διαλύματος. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται πάρα πολύ συχνά για την έκφραση της συγκέντρωσεως των διαλυμάτων και συνήθως αναφέρεται σαν **μοριακή συγκέντρωση**.

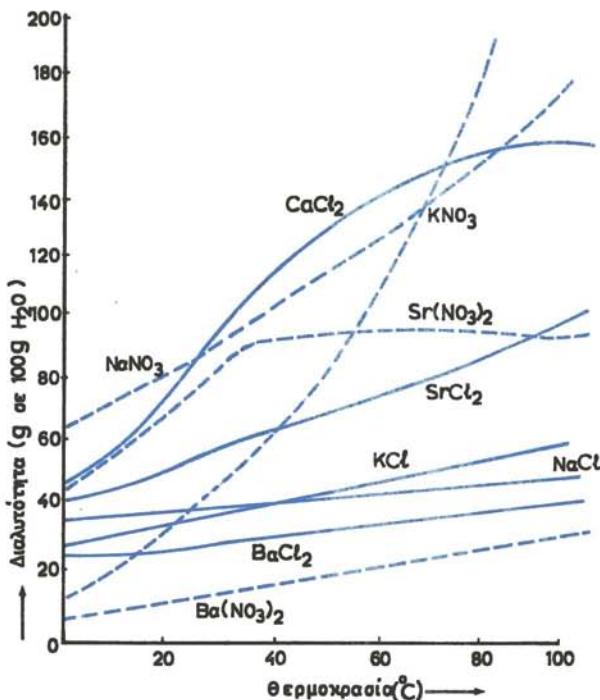
4. Σε γραμμομόρια του διαλυμένου σώματος ανά 1000 g διαλύτη και ονομάζεται **μοριακότητα κατά βάρος (molality)**. Η μοριακότητα κατά βάρος παριστάνεται με το m. Για παράδειγμα, σε διάλυμα θειικού οξέος 2 m, είναι διαλυμένα δύο γραμμομόρια καθαρού θειικού οξέος σε 1000 g νερό.

Κατά τρόπο ανάλογο, η διαλυτότητα ενός σώματος σε ένα διαλύτη και σε ορισμένη θερμοκρασία, εκφράζεται με το μέγιστο βάρος του σώματος, που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη μάζα ή ορισμένο όγκο του διαλύτη στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Συνήθως εκφράζεται με τους παρακάτω τρόπους:

1. Σε γραμμάρια διαλυμένου σώματος ανά 100 g διαλύτη και ονομάζεται **διαλυτότητα επί τοις εκατό κατά βάρος**.
2. Σε γραμμάρια διαλυμένου σώματος ανά 100 cm³ διαλύτη και ονομάζεται **διαλυτότητα επί τοις εκατό κατά όγκο**.
3. Σε γραμμομόρια διαλυμένου σώματος σε 1 λίτρο διαλύτη.

Η διαλυτότητα των σωμάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, παριστάνεται από τις καμπύλες διαλυτότητας (σχ. 6.2).

Οι μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται συνήθως για το διαχωρισμό των συστατικών ενός διαλύματος, είναι η **εξάτμιση**, η **απόσταξη** και η **κρυστάλλωση**.



Σχ. 6.2.
Καμπύλες διαλυτότητας.

6.3 Ερωτήσεις.

1. Τι ονομάζεται διάλυμα;
2. Ποια είναι τα συστατικά ενός διαλύματος;

3. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα διαλύματα; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
 4. Πότε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται αραιό ή πυκνό;
 5. Τι ονομάζεται συγκέντρωση (περιεκτικότητα) ενός διαλύματος; Με ποιους τρόπους εκφράζεται συνήθως;
 6. Τι ονομάζεται διαλυτότητα σώματος σε κάποιο διαλύτη; Με ποιους τρόπους εκφράζεται συνήθως;
 7. Πότε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται κορεσμένο και πότε υπέρκορο;
 8. Πώς μεταβάλλεται η διαλυτότητα των αερίων σε υγρούς διαλύτες με την αύξηση της πέσεως και της θερμοκρασίας;
 9. Ποιες περιπτώσεις διακρίνομε όσον αφορά στη διαλυτότητα υγρών σε υγρά; Αναφέρατε σχετικά παραδείγματα.
 10. Πώς μεταβάλλεται η διαλυτότητα των στερεών και των υγρών σωμάτων σε υγρούς διαλύτες με την αύξηση της θερμοκρασίας;
 11. Σε τι διαφέρει η μοριακότητα κατ' όγκο (molarity) από τη μοριακότητα κατά βάρος (molality);
 12. Τι παριστάνουν οι καμπύλες διαλυτότητας;
 13. Ποιες μέθοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως για το διαχωρισμό των συστατικών ενός διαλύματος;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΣΥΜΒΟΛΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ - ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ - ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

7.1 Σύμβολα των στοιχείων.

Από την εποχή των αλχημιστών, δόθηκαν διάφορα σύμβολα στα τότε γνωστά στοιχεία. Διάφορα αστρονομικά σύμβολα των αρχαίων Αιγυπτίων και Ελλήνων χρησιμοποιήθηκαν για το συμβολισμό των στοιχείων. Παρίσταναν π.χ. το χρυσό με το σύμβολο του ήλιου, τον άργυρο με το σύμβολο της σελήνης, το σίδηρο με το σύμβολο του Άρη κ.ο.κ. (σχ. 7.1α). Αργότερα ο *Dalton* χρησιμοποίησε κύκλους, με



Σχ. 7.1α.

Συμβολική παράσταση των στοιχείων κατά τον 16ο και 17ο αιώνα.

Οξυγόνο	○	Άζωτο	⊕	Χαλκός	◎	Νάτριο	○
Τέρογάνο	◎	Θείο	⊖	Τιθάργυρος	⊕	Κάλιο	⊕
Άνθρακας	●	Άργυρος	⊖	Μόλυβδος	⊖	Χρυσός	◎

Σχ. 7.1β.

Σύμβολα των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν από τον Dalton.

ιδιαίτερα χαρακτηριστικά για κάθε στοιχείο (σχ. 7.1β), ο συμβολισμός του όμως μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο για τις απλές ενώσεις. Ο συμβολισμός, που χρησιμοποιούμε σήμερα και που είναι το αρχικό γράμμα της λατινικής ονομασίας του στοιχείου, οφείλεται στον *Berzelius*. Όταν υπάρχουν περισσότερα από ένα στοιχεία, το όνομα των οποίων αρχίζει με το ίδιο γράμμα, τότε χρησιμοποιείται εκτός από το αρχικό και ένα από τα επόμενα γράμματα της ονομασίας του στοι-

χείου. Έτσι π.χ. με το N παριστάνεται το αζώτο, με το Ni το νικέλιο, με το Ne το νέον, με το Na το νάτριο, με το Nd το νεοδύμιο, με το Nb το νιόβιο, με το Nr το ποσειδώνιο και με το No το νομπέλιο.

Σύμφωνα με τον παραπάνω συμβολισμό, το σύμβολο του στοιχείου δεν έχει μόνο ποιοτική, αλλά και ποσοτική έννοια. Το σύμβολο δηλαδή κάθε στοιχείου, εκτός από το όνομά του, παριστάνει ένα άτομο του στοιχείου και τόσα μέρη βάρους από αυτό, δύσις είναι και το ατομικό του βάρος.

7.2 Χημικοί τύποι.

Κατά τρόπο ανάλογο με τα στοιχεία, συμβολίζονται και οι χημικές ενώσεις με τους χημικούς τύπους. Οι χημικοί τύποι αποτελούνται από τα σύμβολα των στοιχείων, που υπάρχουν στη χημική ένωση. Τα σύμβολα συνοδεύονται από αριθμούς - δείκτες, που εκφράζουν την αναλογία των ατόμων, με την οποία συμμετέχουν στην ένωση τα διάφορα στοιχεία. Ο τύπος του νιτρικού οξέος (HNO_3) π.χ. δηλώνει ότι το μόριο του νιτρικού οξέος αποτελείται από ένα άτομο υδρογόνου, ένα άτομο αζώτου και τρία άτομα οξυγόνου. Ο τύπος του χλωριούχου ασβεστίου CaCl_2 δηλώνει ότι το στερεό χλωριούχο ασβέστιο αποτελείται από ασβέστιο και χλώριο σε αναλογία ένα ιόν ασβεστίου (Ca^{++}) για κάθε δύο ίόντα χλωρίου (Cl^-).

Εκτός από τα παραπάνω, ο τύπος μιας χημικής ενώσεως εκφράζει, τόσα μέρη βάρους από την ένωση, δύσις είναι και το άθροισμα των ατομικών βαρών δλων των ατόμων, που περιλαμβάνει ο τύπος.

Τούς τύπους τών χημικών ενώσεων τούς διακρίνομε σέ εμπειρικούς, μοριακούς, συντακτικούς, στερεοχημικούς και ηλεκτρονικούς.

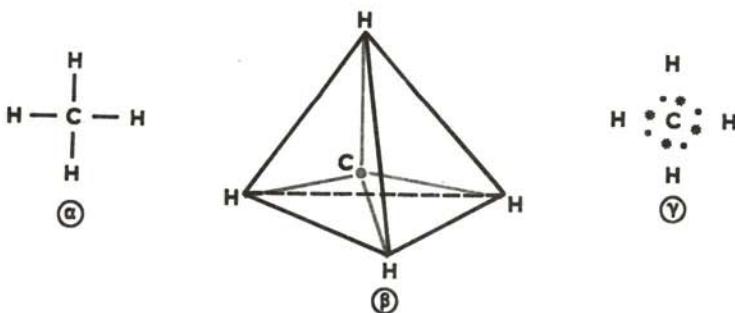
— **Εμπειρικός** ονομάζεται ο τύπος, που εκφράζει μόνο το είδος των ατόμων, που αποτελούν την ένωση και την αναλογία, με την οποία συμμετέχουν στην κατασκευή της. Π.χ. ο εμπειρικός τύπος του μεθανίου είναι $\text{C}_v \text{ H}_{4v}$ και δηλώνει ότι το μόριο του μεθανίου αποτελείται από άνθρακα και υδρογόνο, σε αναλογία v ατόμων άνθρακα προς 4v άτομα υδρογόνου.

— **Μοριακός** ονομάζεται ο τύπος, που εκφράζει όχι μόνο το είδος και την αναλογία των ατόμων που συμμετέχουν στην κατασκευή της ενώσεως, αλλά και τον ακριβή αριθμό των ατόμων που υπάρχουν στο μόριο της ενώσεως. Π.χ. ο μοριακός τύπος του μεθανίου CH_4 , δηλώνει ότι το μόριο του μεθανίου αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα υδρογόνου.

— **Συντακτικός** ονομάζεται ο τύπος ο οποίος, εκτός από όσα εκφράζουν οι προηγούμενοι, εκφράζει και τον τρόπο συνδέσεως των ατόμων, που αποτελούν το μόριο της ενώσεως. Π.χ. ο συντακτικός τύπος του μεθανίου [σχ. 7.2(a)] δηλώνει τον τρόπο, με τον οποίο είναι ενωμένο το άτομο του άνθρακα με τα τέσσερα άτομα υδρογόνου, στο μόριο του μεθανίου.

— **Στερεοχημικός** ονομάζεται ο τύπος, που παριστάνει τη διάταξη των ατόμων του μορίου στο χώρο. Π.χ. ο στερεοχημικός τύπος του μεθανίου [σχ. 7.2(β)] δηλώνει ότι στο μόριό του τα άτομα είναι διαταγμένα κατά τέτοιο τρόπο, ώστε ο άνθρακας να κατέχει το κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και τα τέσσερα υδρογόνα τις κορυφές του.

— **Ηλεκτρονικός** ονομάζεται ο τύπος, που παριστάνει τον τρόπο, με τον οποίο



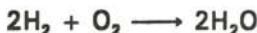
Σχ. 7.2.

Ο συντακτικός (α), ο στερεοχημικός (β) και ο ηλεκτρονικός (γ) τύπος του μεθανίου.

κατανέμονται, μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την ένωση, τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας. Π.χ. ο ηλεκτρονικός τύπος του μεθανίου [σχ. 7.2(γ)] δηλώνει ότι τα τέσσερα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας του άνθρακα (*) και το μοναδικό του υδρογόνου (●) βρίσκονται σε ζεύγη (◑) μεταξύ του ατόμου του άνθρακα και κάθε ατόμου υδρογόνου.

7.3 Χημικές εξισώσεις.

Κατά τρόπο ανάλογο με τα στοιχεία και τις χημικές ενώσεις, παριστάνονται και οι χημικές αντιδράσεις με τις χημικές εξισώσεις. Οι χημικές εξισώσεις περιλαμβάνουν τα σύμβολα των στοιχείων και τους τύπους των χημικών ενώσεων, που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση, την οποία παριστάνει η χημική εξίσωση. Πρέπει να τονισθεί ιδιαίτερα ότι η χημική εξίσωση έχει και ποσοτική έννοια. Δηλαδή αποτελεί έκφραση του νόμου της διατηρήσεως της μάζας, καθώς και των άλλων νόμων, με τους οποίους γίνονται οι χημικές μεταβολές. Έτσι, το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων και των μοριακών βαρών των ενώσεων στο αριστερό σκέλος της χημικής εξισώσεως, που συμβολίζει τα σώματα που αντιδρούν, είναι ίσο με το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων και των μοριακών βαρών των ενώσεων στο δεξιό σκέλος της εξισώσεως, που συμβολίζει τα προϊόντα της αντιδράσεως. Όταν πρόκειται για αντίδραση μεταξύ αερίων, η χημική εξίσωση παριστάνει και την αναλογία των όγκων των αερίων στα αρχικά και τελικά προϊόντα της αντιδράσεως. Π.χ. η αντίδραση συνθέσεως του νερού:



δηλώνει ότι 2 γραμμομόρια υδρογόνου (4g) αντιδρούν με ένα γραμμομόριο οξυγόνου (32g) και δίνουν δύο γραμμομόρια νερού (36g). Δηλώνει επίσης ότι δύο όγκοι υδρογόνου ενώνονται με ένα όγκο οξυγόνου και σχηματίζουν δύο όγκους υδρατμών.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο για τις φυσικές και χημικές μεταβολές, κάθε χημικό φαινόμενο, δηλαδή κάθε χημική αντίδραση, συνοδεύεται από μεταβολή της

ενέργειας των σωμάτων, που αντιδρούν. Η μεταβολή αυτή, στις περισσότερες περιπτώσεις, εκδηλώνεται σαν έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας. Τις αντιδράσεις, που γίνονται με έκλυση θερμότητας, τις ονομάζομε **εξώθερμες**, ενώ τις αντιδράσεις που γίνονται με απορρόφηση θερμότητας **ενδόθερμες**. Με τον υπολογισμό του ποσού της θερμότητας, το οποίο ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά τις χημικές αντιδράσεις, ασχολείται ειδικός κλάδος της Χημείας, η **Θερμοχημεία**.

Μετά από όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, φαίνεται ότι, σε πολλές περιπτώσεις, είναι χρήσιμο οι χημικές εξισώσεις να περιλαμβάνουν και τη μεταβολή της ενέργειας, κατά την αντίδραση που συμβολίζουν. Αυτό γίνεται με την αναγραφή του ποσού της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση. Οι εξισώσεις αυτές ονομάζονται **Θερμοχημικές**. Π.χ. η θερμοχημική εξισώση συνθέσεως της αμμωνίας:



δηλώνει ότι κατά τη σύνθεση δύο γραμμομορίων αμμωνίας, από ένα γραμμομόριο αζώτου και τρία γραμμομόρια υδρογόνου, ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 22,8 kcal.

7.4 Καθορισμός των χημικών τύπων.

Για την εύρεση του εμπειρικού τύπου μιας χημικής ενώσεως, είναι απαραίτητο να γνωρίζομε την ποιοτική και ποσοτική της σύσταση. Δηλαδή το είδος των ατόμων, που την αποτελούν και την κατά βάρος αναλογία τους.

Για τον καθορισμό δύμας του εμπειρικού τύπου, πρέπει να βρούμε την αναλογία των ατόμων, με την οποία είναι κατασκευασμένη η ένωση. Και ενεργούμε ως εξής:

Την κατά βάρος σύσταση, ανεξάρτητα από το αν είναι εκφρασμένη επί τοις εκατόν ή με οποιαδήποτε άλλη αριθμητική αναλογία, τη μετατρέπομε σε αναλογία γραμμοατόμων, διαιρώντας τα σχετικά βάρη των στοιχείων με τα αντίστοιχα ατομικά βάρη.

Κατόπιν διαιρούμε τη σχέση γραμμοατόμων, που βρέθηκε, με το μικρότερο από τα μέλη της. Αν η σχέση που προκύπτει δεν είναι ακέραια, τη μετατρέπομε σε ακέραια, πολλαπλασιάζοντας επί το μικρότερο αριθμό που την καθιστά ακέραια.

Οι ακέραιοι αριθμοί, που προκύπτουν, αντιπροσωπεύουν το σχετικό αριθμό ατόμων κάθε στοιχείου στην ένωση.

Έστω π.χ. ότι ζητείται ο εμπειρικός τύπος του μεθανίου, που η ανάλυση δίνει ότι αποτελείται από 75% άνθρακα και 25% υδρογόνο. Διαιρούμε τα σχετικά βάρη του άνθρακα και του υδρογόνου με τα ατομικά τους βάρη και έχομε τη σχέση γραμμοατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο μόριο του μεθανίου:

$$C = \frac{75}{12} = 6,25 \quad \text{και} \quad H = \frac{25}{1} = 25$$

Κατόπιν, βρίσκομε την απλούστερη ακέραιη σχέση γραμμοατόμων, διαιρώντας με το μικρότερο, δηλαδή με το 6,25:

$$C = \frac{6,25}{6,25} = 1 \quad \text{καὶ} \quad H = \frac{25}{6,25} = 4$$

Κατά συνέπεια, η αναλογία ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο μόριο του μεθανίου είναι 1:4 και, επομένως, ο εμπειρικός τύπος του μεθανίου θα είναι $(CH_4)_v$.

Όπως αναφέρθηκε, τον ίδιο δρόμο ακολουθούμε και αν η δεδομένη κατά βάρος σύσταση δεν είναι εκατοστιαία, αλλά εκφράζεται με οποιαδήποτε αριθμητική σχέση.

Έστω π.χ. ότι ζητείται ο εμπειρικός τύπος του οξειδίου του μολύβδου, το οποίο σχηματίζεται, όταν ενωθούν 93,04g μολύβδου με 9,60g οξυγόνου. Διαιρώντας τα σχετικά βάρη του μολύβδου και του οξυγόνου με τα ατομικά τους βάρη (207,21 και 16 αντίστοιχα), έχουμε τη σχέση γραμμοατόμων μολύβδου και οξυγόνου:

$$Pb = \frac{93,04}{207,21} = 0,449 \quad \text{καὶ} \quad O = \frac{9,60}{16} = 0,6$$

Κατόπιν διαιρώντας με το μικρότερο, βρίσκομε την απλούστερη σχέση γραμμοατόμων, δηλαδή:

$$Pb = \frac{0,449}{0,449} = 1 \quad \text{καὶ} \quad O = \frac{0,6}{0,449} = 1,33$$

Επειδή η σχέση που βρέθηκε δεν είναι ακέραιη, πολλαπλασιάζομε επί 3, μετατρέποντάς την στην απλούστερη σχέση, δηλαδή:

$$Pb = 1 \times 3 = 3 \quad O = 1,33 \times 3 = 4$$

Κατά συνέπεια, η αναλογία ατόμων μολύβδου και οξυγόνου στο οξείδιο του μολύβδου είναι 3:4 και, επομένως ο εμπειρικός τύπος του $(Pb_3O_4)_v$.

Για τον υπολογισμό του μοριακού τύπου μιας ενώσεως, πρέπει, εκτός από την ποιοτική και ποσοτική σύστασή του (που θα επιτρέψουν τον καθορισμό του εμπειρικού τύπου), να είναι γνωστό και το μοριακό βάρος, ή να δίνονται στοιχεία, από τα οποία να μπορεί να προσδιορισθεί.

Εφόσον είναι γνωστός ο εμπειρικός τύπος και το μοριακό βάρος, τότε αθροίζονται τα ατομικά βάρη όλων των ατόμων, που περιλαμβάνει ο εμπειρικός τύπος και το άθροισμα εξισώνεται με το μοριακό βάρος. Από την εξίσωση, που προκύπτει, μπορεί να προσδιορισθεί ο άγνωστος ν του εμπειρικού τύπου, δηλαδή ο ακριβής αριθμός των ατόμων στο μόριο της ενώσεως.

Έστω π.χ. ότι ζητείται ο μοριακός τύπος του υπεροξειδίου του υδρογόνου, του οποίου ο εμπειρικός τύπος είναι $(HO)_v$ και το μοριακό βάρος ίσο με 34. Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω, θα πρέπει:

$$v \cdot 1 + v \cdot 16 = 17v = 34 \quad \text{ή}$$

$$v = \frac{34}{17} = 2$$

Επομένως, ο μοριακός τύπος του υπεροξειδίου του υδρογόνου θα είναι H_2O_2 .

7.5 Υπολογισμός των χημικών εξισώσεων.

Όπως αναφέρθηκε, η χημική εξίσωση παριστάνει ένα χημικό φαινόμενο. Αναφέρει τα σώματα που αντιδρούν, στοιχεία ή χημικές ενώσεις, στο αριστερό σκέλος της και τα προϊόντα της αντιδράσεως, στοιχεία ή ενώσεις, στο δεξιό. Ταυτόχρονα εκφράζει και την αναλογία των βαρών, μεταξύ των σωμάτων που αντιδρούν και των προϊόντων της αντιδράσεως.

Για να γράψουμε επομένως, μια χημική αντίδραση, πρέπει να γνωρίζομε τα σώματα που αντιδρούν και τα προϊόντα της αντιδράσεως. Η γραφή αυτών των σωμάτων στα αντίστοιχα σκέλη της χημικής εξισώσεως, πρέπει να συνοδεύεται από τους κατάλληλους συντελεστές, ώστε το σύνολο των ατόμων κάθε στοιχείου στα σώματα που αντιδρούν, να είναι ίσο με τα άτομα του ίδιου στοιχείου στα προϊόντα της αντιδράσεως. Τον υπολογισμό των συντελεστών της εξισώσεως, διευκολύνει η γνώση της φύσεως της αντιδράσεως, όπως π.χ. οξειδοαναγγή, εξουδετέρωση κλπ.

Οι συντελεστές μιας χημικής εξισώσεως μπορούν να υπολογισθούν και αλγεβρικά, αν και ο αλγεβρικός τρόπος δεν είναι πάντοτε ο πιο απλός.

Έστω π.χ. ότι ζητείται ο υπολογισμός των συντελεστών της αντιδράσεως διασπάσεως του νιτρικού αμμωνίου προς άζωτο, οξυγόνο και νερό:



Έστω ότι οι συντελεστές της παραπάνω αντιδράσεως είναι x, y, z και ω αντίστοιχα, δηλαδή:



Τότε θα πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις, που εκφράζουν την ισότητα του αριθμού των ατόμων κάθε στοιχείου στο αριστερό και το δεξιό σκέλος της εξισώσεως, δηλαδή:

$$\text{Για το άζωτο} \quad 2x = 2y$$

$$\text{Για το υδρογόνο} \quad 4x = 2\omega$$

$$\text{Για το οξυγόνο} \quad 3x = 2z + \omega$$

Προκύπτει επομένως, ένα σύστημα με ένα άγνωστο επί πλέον από τον αριθμό των εξισώσεων. Από το σύστημα αυτό βρίσκονται οι τιμές των τριών αγνώστων σε συνάρτηση με τον ένα, π.χ. το x , οπότε θα έχομε:

$$y = x \quad \omega = 2x \quad \text{και} \quad z = x/2$$

Κατόπιν δίνεται στο x η μικρότερη ακέραιη τιμή, για την οποία και οι υπόλοιποι άγνωστοι είναι επίσης ακέραιοι. Στο παραπάνω σύστημα η τιμή αυτή είναι $x = 2$, οπότε έχομε $y = 2$, $\omega = 4$ και $z = 1$ και η εξίσωση παίρνει τη μορφή:



7.6 Ερωτήσεις.

1. Ποια είναι η έννοια των συμβόλων των χημικών στοιχείων;
 2. Πώς συμβολίζονται οι χημικές ενώσεις;
 3. Ποια είναι τα είδη των χημικών τύπων; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα;
 4. Τι είδους πληροφορίες είναι δυνατό να μας δώσει μία χημική εξίσωση;
 5. Ποιο είναι το αντικείμενο της Θερμοχημείας;
 6. Με ποιο κριτήριο διακρίνομε τις χημικές αντιδράσεις σε ενδόθερμες και εξώθερμες;
 7. Τι περισσότερο μας δείχνει μία θερμοχημική εξίσωση από μία συνηθισμένη χημική εξίσωση;
 8. Ποια είναι η συνηθισμένη διαδικασία για τον υπολογισμό του εμπειρικού τύπου μιας χημικής ενώσεως;
 9. Τι πρέπει να γνωρίζομε για να υπολογίσουμε το μοριακό τύπο μιας χημικής ενώσεως;
 10. Πώς μπορούν να υπολογιστούν οι συντελεστές μιας χημικής εξίσωσεως;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ - ΣΘΕΝΟΣ - ΡΙΖΕΣ

8.1 Χημική συγγένεια.

Χημική συγγένεια ονομάζεται η τάση, που παρουσιάζουν τα στοιχεία να ενώθουν μεταξύ τους για να σχηματίσουν χημικές ενώσεις. Η τάση αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο περισσότερο διαφορετικός είναι ο χημικός χαρακτήρας των στοιχείων.

Για παράδειγμα, τα αλογόνα παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια με τα αλκαλία. Αντίθετα η χημική συγγένεια μεταξύ στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού συστήματος, που, όπως είναι γνωστό, έχουν ανάλογο χημικό χαρακτήρα, είναι μικρή.

Εκδήλωση της χημικής συγγένειας μεταξύ των στοιχείων, αποτελεί η **χημική αντικατάσταση**. Το χλώριο π.χ. διώχνει το ιώδιο από τις ενώσεις του με τα μέταλλα, επειδή το χλώριο έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με αυτά.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι η χημική συγγένεια οφείλεται στην εκδήλωση δυνάμεων ηλεκτρικής φύσεως μεταξύ των ατόμων, ιόντων ή μορίων, ιδίως όταν βρεθούν σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους. Για το λόγο αυτό, η χημική συγγένεια εκδηλώνεται ευκολότερα μεταξύ αερίων και υγρών σωμάτων. Όπως είναι γνωστό, τα σωμάτια (άτομα, ιόντα, μόρια), που αποτελούν τα υγρά και τα αέρια, έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια, και κατά συνέπεια, είναι ικανά να πλησιάσουν αρκετά μεταξύ τους, γεγονός που είναι απαραίτητο για την εκδήλωση των ελκτικών δυνάμεων, που αποτελούν την έκφραση της χημικής συγγένειας.

Η εκδήλωση της χημικής συγγένειας υποβοηθείται από τη θερμότητα και άλλες μορφές ενέργειας, όπως επίσης και από την πίεση και τους καταλύτες.

8.2 Σθένος.

Σθένος ονομάζεται η ικανότητα των ατόμων των στοιχείων να ενώνονται με ορισμένο αριθμό ατόμων άλλων στοιχείων, για να σχηματίσουν χημικές ενώσεις. Το υδρογόνο συμμετέχει πάντοτε στις ενώσεις του με αναλογία ατόμων μεγαλύτερη ή το πολύ ίση σε σχέση με τα άλλα στοιχεία με τα οποία ενώνεται. Δηλαδή παρουσιάζει τη μικρότερη ενωτική ικανότητα και γι' αυτό χρησιμοποιείται ως μονάδα, για τον καθορισμό της αριθμητικής τιμής του σθένους των στοιχείων.

Έτσι, **σθένος στοιχείου είναι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου ήτη ισοδυνάμου προς το υδρογόνο στοιχείου**, με τα οποία ενώνεται, ή τα οποία αντικαθιστά, **ένα άτομο του στοιχείου αυτού**. Η τιμή, την οποία μπορεί να πάρει το σθένος των στοιχείων, είναι από 0 μέχρι 8. Τα στοιχεία, ανάλογα με την τιμή του σθένους τους,

διακρίνονται σε μονοσθενή, δισθενή, τρισθενή κ.ο.κ.

Πρέπει νά τονισθεί ότι τα περισσότερα στοιχεία, όταν σχηματίζουν διάφορες ενώσεις, είναι δυνατό να παρουσιάζουν και διαφορετικό σθένος. Δηλαδή πολλά στοιχεία έχουν περισσότερα από ένα σθένος. Τα στοιχεία με μεταβλητό σθένος, όποτε ενώνονται με το υδρογόνο, εμφανίζουν το μικρότερο σθένος τους, το οποίο και ονομάζεται **σθένος ως προς υδρογόνο**.

Αντίθετα, όποτε ενώνονται με το οξυγόνο, παρουσιάζουν συνήθως το μεγαλύτερο σθένος τους, το οποίο και ονομάζεται **σθένος ως προς οξυγόνο**.

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για το σθένος, δηλαδή η μεταβολή της τιμής του από 0 έως 8, τα σθένη των στοιχείων ως προς υδρογόνο και ως προς οξυγόνο και το μεταβλητό σθένος πολλών στοιχείων, εξηγούνται από την ηλεκτρονική θεωρία τού σθένους.

Όταν σχηματίζονται χημικές ενώσεις, είναι δυνατό τα άτομα, που τις αποτελούν, να έχουν κορέσει το σύνολο ή μέρος από τις μονάδες του σθένους τους. Στην πρώτη περίπτωση, οι ενώσεις που σχηματίζονται ονομάζονται **κορεσμένες**, ενώ στη δεύτερη **ακόρεστες**. Κορεσμένες δηλαδή είναι οι ενώσεις στις οποίες τα άτομα, που βρίσκονται στο μόριό τους, έχουν διαθέσει το σύνολο των μονάδων σθένους τους, για να ενωθούν με άλλα άτομα. Παραδείγματα κορεσμένων ενώσεων είναι το νερό (H_2O), το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) κ.ά. Αντίθετα, ακόρεστες είναι οι ενώσεις, στο μόριο των οποίων υπάρχουν άτομα, που έχουν διαθέσει μέρος μόνο των μονάδων σθένους τους, για να ενωθούν με άλλα άτομα. Παραδείγματα ακόρεστων ενώσεων είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του θείου (SO_2) κ.ά.

8.3 Ρίζες.

Σε πολλές περιπτώσεις κατά τις χημικές αντιδράσεις συμμετέχουν συγκροτήματα ατόμων ακόρεστου χαρακτήρα, τα οποία συμπεριφέρονται σαν ένα μοναδικό άτομο και ονομάζονται **ρίζες**. Γενικά, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ως **ρίζα δ.π απομένει από το μόριο μιας ενώσεως, αν αφαιρεθούν ένα ή περισσότερα άτομα**. Λόγω του ακόρεστου χαρακτήρα τους, οι ρίζες δεν μπορούν να παραμείνουν για πολύ σε ελεύθερη κατάσταση, αλλά τείνουν να κορεσθούν και να ενωθούν με άλλες ρίζες ή άτομα. Οι ιδιότητες των ριζών είναι διαφορετικές από τις ιδιότητες των ατόμων, από τα οποία αποτελούνται και των μορίων, από τα οποία προήλθαν. Κατά τρόπο ανάλογο με τα άτομα, οι ρίζες χαρακτηρίζονται σαν μονοσθενείς, δισθενείς, τρισθενείς κ.ο.κ., ανάλογα με το σθένος τους.

Οι κυριότερες ρίζες είναι οι παρακάτω:

– Μονοσθενείς:

Υδροξύλιο (OH), αμμώνιο (NH_4), νιτρική (NO_3), νιτρώδης (NO_2), υποχλωριώδης (ClO), χλωρική (ClO_3) κ.ά.

– Δισθενείς:

Θειώδης (SO_3), θειική (SO_4), ανθρακική (CO_3), πυριτική (SiO_3), οξαλική (C_2O_4) κ.ά.

– Τρισθενείς:

Φωσφορική (PO_4), αρσενικική (AsO_4) κ.ά.

8.4 Ερωτήσεις.

1. Τί ονομάζεται χημική συγγένεια και πού οφείλεται;
 2. Πώς εκδηλώνεται συνήθως η χημική συγγένεια ανάμεσα στα χημικά στοιχεία;
 3. Γιατί η χημική συγγένεια εκδηλώνεται ευκολότερα ανάμεσα στα αέρια και στα υγρά;
 4. Πώς μπορεί να υποβοηθηθεί η εκδήλωση της χημικής συγγένειας;
 5. Τι ονομάζεται σθένος ενός χημικού στοιχείου;
 6. Ποιο είναι το σθένος ως προς το υδρογόνο και το οξυγόνο του αζώτου (N), δεδομένου ότι σχηματίζει τις ενώσεις NH_3 και N_2O_5 ;
 7. Ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται κορεσμένες και ποιές ακόρεστες; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
 8. Τι ονομάζονται ρίζες και σε ποιές κατηγορίες διακρίνονται;
 9. Πώς προκύπτει το σθένος μιας ρίζας;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΥΔΡΟΓΟΝΟ

9.1 Προέλευση.

Το υδρογόνο φαίνεται ότι είναι το περισσότερο διαδεδομένο στοιχείο στο σύμπαν. Η φασματοσκοπική ανάλυση του φωτός που εκπέμπεται από τους αστέρες, δείχνει ότι οι περισσότεροι από αυτούς αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο.

Στην επιφάνεια της γης το υδρογόνο σχηματίζεται κυρίως κατά τη διάσπαση οργανικών ουσιών (όπως π.χ. η κυτταρίνη, η αλβουμίνη κ.ά.) από βακτήρια. Απαντά στα αέρια των ηφαιστείων και, σε σημαντικότερα ποσά, ελευθερώνεται από διάφορες βιομηχανικές αντιδράσεις, όπως είναι η θερμική διάσπαση των ανθράκων. Οπωσδήποτε όμως, η παρουσία του υδρογόνου στην επιφάνεια της γης, είναι περιορισμένη και η αναλογία του στην ατμόσφαιρα ίση με $1:10^6$.

Κατά βάρος, το υδρογόνο αντιπροσωπεύει τα 0,88% του στερεού φλοιού αιγάλεων.

Ενωμένο το υδρογόνο απαντά στο νερό (αποτελεί τα 11,2% κατά βάρος του νερού), στους υδρογονάνθρακες και γενικότερα στις οργανικές ενώσεις, από τις οποίες αποτελούνται τα ζώα και τα φυτά. Το ανθρώπινο σώμα αποτελείται κατά 10% κατά βάρος από υδρογόνο.

9.2 Παρασκευή.

Γενικά: Πολλές είναι οι αντιδράσεις, που παρέχουν υδρογόνο. Οι κυριότερες από αυτές είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση οξέων σε μέταλλα ηλεκτροθετικότερα από το υδρογόνο, όπως είναι ο Fe, το Mg, το Al.



Αν όμως το οξύ είναι οξειδωτικό, τότε δεν σχηματίζεται υδρογόνο, διότι οξειδώνεται σε νερό.

β) Επίδραση διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων σε ορισμένα μέταλλα, όπως το Al και ο Zn.



γ) Επίδραση μετάλλων σε νερό.

Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες διασπούν το νερό εν ψυχρώ. Ζωηρότερα αντιδρούν τα ηλεκτροθετικότερα:



Η παραπάνω αντίδραση είναι πολύ ζωηρή γίνεται όμως η πιότερη αν χρησιμοποιηθεί αμάλγαμα νατρίου (NaHg_2), αντί του καθαρού μετάλλου:

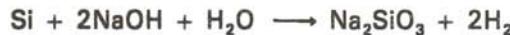


δ) Επίδραση νερού σε υδρογονούχες ενώσεις μετάλλων όπως τα NaH και CaH_2 .



Το CaH_2 εχρησιμοποιείτο παλαιότερα με το όνομα **υδρόλιθος** για την παρασκευή του υδρογόνου.

ε) Επίδραση καυστικών αλκαλίων σε πυρίτιο.



Αντί του Si, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σιδηροπυρίτιο. Μίγμα σιδηροπυρίτου και **νατρασβέστου** [$\text{CaO} + \text{NaOH}$], με το όνομα **υδρογενίτης**, χρησιμοποιήθηκε στον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο για την παρασκευή υδρογόνου.

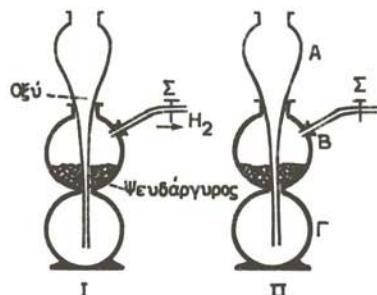
Εργαστηριακά το υδρογόνο, παρασκευάζεται με τους παρακάτω δύο τρόπους:

α) Με επίδραση αραιού θειικού ή υδροχλωρικού οξέος σε ψευδάργυρο.

Για την παρασκευή αυτή χρησιμοποιείται η συσκευή Kipp (σχ. 9.2a).



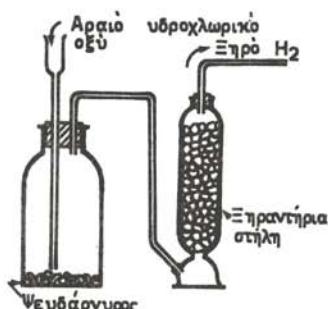
ή



Σχ. 9.2a.
Συσκευή Kipp.

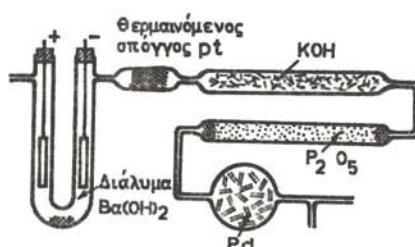
Η συσκευή Kipp (σχ. 9.2α) αποτελείται από τρεις σφαίρες Α,Β,Γ, οι οποίες είναι τοποθετημένες η μία επάνω από την άλλη. Από αυτές, η Α και η Β συγκοινωνούν με τη Γ, χωρίς όμως να συγκοινωνούν μεταξύ τους. Στη μεσαία Β τοποθετείται το μέταλλο και από την επάνω Α, προστίθεται το διάλυμα του οξέος. Το διάλυμα γεμίζει την κάτω σφαίρα και έρχεται σε επαφή με το μέταλλο, που βρίσκεται στη Β, οπότε σχηματίζεται υδρογόνο. Η απαγωγή του υδρογόνου γίνεται από τη στρόφιγγα Σ, που είναι προσαρμοσμένη στη μεσαία σφαίρα. Αν κλείσουμε τη στρόφιγγα, το παραγόμενο υδρογόνο πιέζει το διάλυμα του οξέος και το αναγκάζει να αδειάσει τη μεσαία σφαίρα οπότε παύει να επιδρά στο μέταλλο. Έτσι διακόπτεται η λειτουργία της συσκευής.

Εκτός από τη συσκευή Kipp, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και άλλη, απλούστερη, όπως αυτή που εικονίζεται στο σχήμα 9.2β.



Σχ. 9.2β.

Παρασκευή υδρογόνου με επίδραση αραιού υδροχλωρικού οξέος σε ψευδάργυρο.



Σχ. 9.2γ.

Ηλεκτρολυτική παρασκευή καθαρού υδρογόνου.

β) Με ηλεκτρόλυση του νερού.

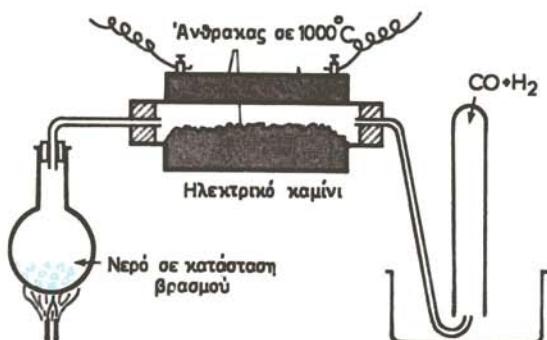
Συνήθως ηλεκτρολύεται αραιό διάλυμα θειικού οξέος, καυστικού νατρίου ή υδροξειδίου του βαρίου, με τη χρησιμοποίηση ηλεκτροδίων από σίδηρο ή νικέλιο (σχ. 9.2γ). Το υδρογόνο, που παράγεται στην κάθοδο, απαλλάσσεται από τη μικρή ποσότητα οξυγόνου, που περιέχει, αν διαβιβασθεί μέσω σπόργου λευκοχρύσου, ο οποίος θερμαίνεται. Έτσι, το οξυγόνο μετατρέπεται σε νερό που απομακρύνεται, όταν το υδρογόνο διαβιβασθεί σε σωλήνες, που περιέχουν στερεό καυστικό κάλιο και πεντοξείδιο του φωσφόρου. Τελικά, το καθαρό υδρογόνο, που παράγεται, μπορεί να απορροφηθεί από παλλάδιο.

Βιομηχανικά το υδρογόνο παρασκευάζεται από νερό και, κυρίως, από τους υδρογονάνθρακες με τις παρακάτω μεθόδους:

α) Με τη διαβίβαση υδρατμών επάνω από διάπυρους άνθρακες (σχ. 9.2δ).

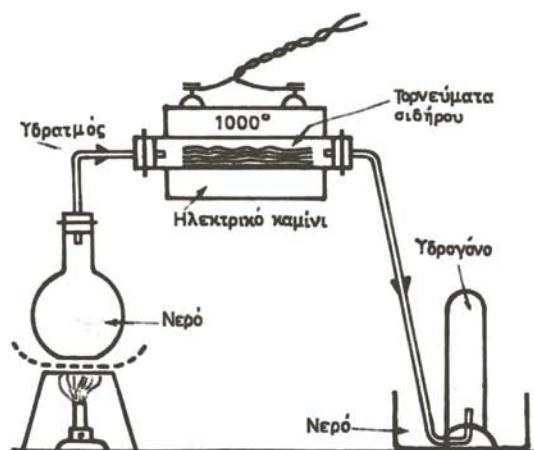


Το μίγμα $\text{CO} + \text{H}_2$ διαβιβάζεται μαζί με υδρατμούς στους 400°C μέσω κατάλληλου καταλύτη (όπως π.χ. οξείδιο του σιδήρου με οξείδιο του αλουμινίου) οπότε το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται σε διοξείδιο:



Σχ. 9.2δ.

Αναγωγή των υδρατμών από διάπυρο άνθρακα.



Σχ. 9.2ε.

Αναγωγή των υδρατμών από μεταλλικό σίδηρο.



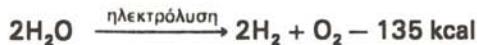
Με έκπλυση του μίγματος $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ με νερό υπό πίεση, απομακρύνεται το CO_2 .

β) *Με διαβίβαση υδρατμών μέσω μεταλλικού σιδήρου στους 650° έως 800°C* (σχ. 9.2ε).



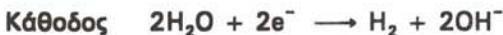
γ) *Με ηλεκτρόλυση του νερού.*

Με τη μέθοδο αυτή παράγεται το καθαρό υδρογόνο (99,9%):



Στην πράξη ηλεκτρολύεται διάλυμα βάσεως σε ηλεκτρολυτικά στοιχεία, σχεδια-

σμένα κατά τρόπο, που να χωρίζεται η άνοδος από την κάθοδο. Οι αντιδράσεις, που γίνονται κατά την ηλεκτρόλυση, είναι οι παρακάτω:



Σημαντικά ποσά υδρογόνου παράγονται, επίσης ηλεκτρολυτικά, σαν παραπροϊόντα, κατά την παρασκευή χλωρίου και καυστικού νατρίου, από ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

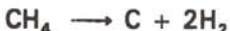
δ) Από το ακάθαρτο πετρέλαιο.

Με ισχυρή θέρμανση ακαθάρτου πετρελαίου απουσία αέρα, παράγεται μίγμα αερίων, που περιέχει 50% υδρογόνο, ενώ παραμένει υπόλειμμα κωκ. Με ψύξη, στη συνέχεια, υγροποιούνται τα άλλα αέρια και παραμένει το υδρογόνο.

ε) Από τα φυσικά αέρια.

Τα φυσικά αέρια αποτελούνται κυρίως από μεθάνιο, από το οποίο μπορεί να ληφθεί υδρογόνο, με τους παρακάτω τρόπους:

1) Με θέρμανση σε 1000°C απουσία αέρα:



οπότε παραμένει σαν υπόλειμμα «μέλαν» του άνθρακα.

2) Με καταλυτική οξείδωση με οξυγόνο παρουσία νικελίου:



3) Με καταλυτική οξείδωση με υδρατμούς παρουσία νικελίου στους 1100°C:



9.3 Ιδιότητες.

a) Φυσικές.

Το υδρογόνο είναι αέριο άχρουν, άγευστο, άοσμο, το ελαφρότερο από όλα τα στοιχεία και το πιο δύσκολα υγροποιούμενο μετά το ήλιο.

Σε ατμοσφαιρική πίεση, υγροποιείται στους -253°C και στερεοποιείται στους -259°C . Είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό (2% περίπου κατά όγκο στους 8°C). Η πυκνότητά του είναι 14,5 φορές μικρότερη από την πυκνότητα του αέρα. Επειδή είναι ιδιαίτερα ελαφρό, το υδρογόνο είναι πολύ διαπιδυτικό.

Το μέριο του υδρογόνου (H_2) είναι πολύ σταθερό. Για τη διάσπασή του απαιτούνται 103 kcal/mol. Για το λόγο αυτό, το υδρογόνο στη συνήθη θερμοκρασία δεν είναι δραστικό.

Το υδρογόνο έχει την ιδιότητα να απορροφάται από τα στερεά μέταλλα. Το παλλάδιο (Pd) π.χ. σε συνήθη θερμοκρασία και πίεση, απορροφά όγκο υδρογόνου 900 φορές μεγαλύτερο από το δικό του.

β) Χημικές.

Όλα τα αμέταλλα στοιχεία, εκτός από τα ευγενή αέρια, σχηματίζουν με το υδρογόνο αέριες ή πιπερικές υδρογονούχες ενώσεις. Έτσι, το υδρογόνο καίγεται στον αέρα στους 580°C και σχηματίζει νερό (σχ. 9.3):



Σχ. 9.3.

Σχηματισμός νερού από την καύση του υδρογόνου.

Μίγμα δύο όγκων υδρογόνου και ενός όγκου οξυγόνου, που αναφλέγεται, εκρήγνυται και γι' αυτό ονομάζεται **κροτούν αέριο**. Η ελεγχόμενη καύση του παραπάνω μίγματος δίνει φλόγα, η θερμοκρασία της οποίας φθάνει μέχρι 2800°C και ονομάζεται **οξυυδρική φλόγα**.

Ανάλογη έκρηξη γίνεται, όταν αναφλέγει οποιοδήποτε μίγμα H_2 και O_2 , που περιέχει υδρογόνο από 8 έως 84%.

Το υδρογόνο καίγεται επίσης με το χλώριο, με το οποίο σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα. Με το φθόριο ενώνεται με έκρηξη, ακόμα και στη θερμοκρασία των -250°C και σχηματίζει υδροφθόριο.

Το υδρογόνο ενώνεται επίσης απ' ευθείας με το βρώμιο, το θείο, το ιώδιο, το σελήνιο και το τελλούριο, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Το υδρογόνο ενώνεται απ' ευθείας με τα πιο ηλεκτροθετικά μέταλλα (αλκάλια και αλκαλικές γαίες, εκτός από το βηρυλλίο και το μαγνήσιο) και δίνει υδρογονούχες ενώσεις, τύπου άλατος, στις οποίες το υδρογόνο είναι το ανιόν (π.χ. $\text{Li}^+ \text{H}^-$).

Τα οξείδια πολλών μετάλλων, όπως του χαλκού, του μολύβδου και του κασσιτέρου, όταν θερμανθούν σε ρεύμα υδρογόνου, ανάγονται στα αντίστοιχα μέταλλα π.χ.:



Η αναγωγή αυτή δεν επιτυγχάνεται στα οξείδια των πολύ ηλεκτροθετικών μετάλλων, όπως π.χ. τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, ο ψευδάργυρος, το αργίλιο κ.ά.

Ορισμένες ενώσεις ανάγονται από αέριο υδρογόνο ακόμα και στη συνήθη θερμοκρασία, όπως π.χ. το δισθενές χλωριούχο παλλάδιο (PdCl_2) σε υδατικά διαλύματα. Σημαντικός αριθμός ενώσεων ανάγεται ή **υδρογονώνεται** από μοριακό υδρογόνο, παρουσία καταλυτών (όπως π.χ. Pd , Ni , Pt), ακόμα και στη συνήθη θερμοκρασία.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η καταλυτική προσθήκη υδρογόνου, σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες και άλλες οργανικές ενώσεις.

Σε πολλές περιπτώσεις, το υδρογόνο, κατά τη στιγμή της παρασκευής του από

μία εξώθερμη αντίδραση, είναι ικανό να πραγματοποιεί αναγωγικές αντιδράσεις, τις οποίες δεν μπορεί να προκαλέσει το αέριο υδρογόνο.

Η αυξημένη αυτή αναγωγική ικανότητα, αποδόθηκε αρχικά σε ειδική μορφή υδρογόνου, η οποία και, σήμερα ακόμα, ονομάζεται **υδρογόνο εν τω γεννάσθαι**.

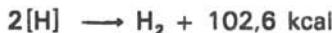
9.4 Ατομικό υδρογόνο.

Όταν σχηματίζεται βολταϊκό τόξο ανάμεσα σε ηλεκτρόδια βολφραμίου, σε ρεύμα υδρογόνου με χαμηλή πίεση και η θερμοκρασία υπερβεί τους 2000°C , γίνεται η αντίδραση:



που συμπληρώνεται στους 5000°C .

Το ατομικό υδρογόνο, που σχηματίζεται, είναι εξαιρετικά βραχύβιο και, η συνένωσή του σε μοριακό υδρογόνο είναι μία αντίδραση ισχυρά εξώθερμη:



Εξ αιτίας του μεγάλου ποσού της θερμότητας, που ελευθερώνεται, είναι δυνατή, με τη χρησιμοποίηση ειδικής συσκευής, η πραγματοποίηση φλόγας ατομικού υδρογόνου, της οποίας η θερμοκρασία φθάνει τους 3500°C περίπου, και η οποία χρησιμοποιείται για την τήξη και την κοπή δυστήκτων μετάλλων.

9.5 Ισότοπα του υδρογόνου.

Το υδρογόνο αποτελείται από τρία ισότοπα, το **πρώτιο** (${}^1\text{H}$), το **δευτέριο** (${}^2\text{H}$ ή D) και το **τρίτιο** (${}^3\text{H}$ ή T).

Ο πυρήνας του πρωτίου αποτελείται από ένα πρωτόνιο, του δευτερίου από ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο και του τριτίου από ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια (σχ. 9.5).

Η αναλογία του δευτερίου στο συνηθισμένο υδρογόνο είναι 1:5000, ενώ του τριτίου 1:10¹⁷.

Το δευτέριο ανακαλύφθηκε από τους *Urey – Murphy – Brickwidde* (1931), οι οποίοι το παρασκεύασαν μετά από εξάτμιση μεγάλης ποσότητας υγρού υδρογόνου, οπότε εξατμίζεται γρηγορότερα το ${}^1\text{H}$, που είναι ελαφρότερο, και παραμένει το δευτέριο.



Σχ. 9.5.
Ισότοπα του υδρογόνου.

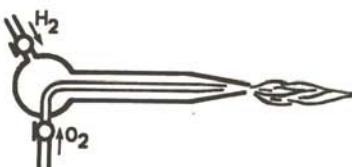
Αργότερα ο Lewis παρεσκεύασε το δευτέριο με ηλεκτρόλυση μεγάλης ποσότητας νερού, οπότε, στην αρχή ηλεκτρολύεται το συνηθισμένο νερό και αυτό, που παραμένει, είναι εμπλουτισμένο σε δευτέριο.

Ο αποχωρισμός του τρίτου έγινε από τους Selwood — Taylor — Lozier και Bleakmey (1935), επίσης με ηλεκτρόλυση μεγάλης ποσότητας νερού.

Σήμερα το τρίτο παρασκευάζεται με διάφορες πυρηνικές αντιδράσεις. Το τρίτο είναι ραδιενέργο και διασπάται σε ήλιο και ακτινοβολία β. Εξ αιτίας αυτής του της ιδιότητας, βρίσκει εφαρμογές, τόσο το ίδιο, όσο και οι ενώσεις του στην έρευνα και στη βιομηχανία.

9.6 Χρήσεις.

Μεγάλες ποσότητες υδρογόνου χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, για τη σύνθεση του υδροχλωρίου και της αρμωνίας, την υδρογόνωση των ακορέστων υδρογονανθράκων, την υδρογόνωση των ακορέστων ελαίων και τη μετατροπή τους σε κορεσμένα, που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή της μαργαρίνης. Χρησιμοποιείται επίσης για την αναγωγή διαφόρων οργανικών ενώσεων και τη σύνθεση διαφόρων άλλων, όπως είναι η μεθυλική αλκοόλη και οι οργανικοί διαλύτες. Χρησιμοποιείται, τέλος, σαν καύσιμο με τη μορφή υδραερίου, καθώς επίσης και για την οξυυδρική φλόγα (σχ. 9.6) και την φλόγα ατομικού υδρογόνου.



Σχ. 9.6.
Συσκευή καύσεως υδρογόνου.

9.7 Ερωτήσεις.

- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του υδρογόνου;
- Πώς παρασκευάζεται το υδρογόνο;
- Τι είναι ο υδρόλιθος και τι ο υδρογενίτης;
- Πώς λειτουργεί η συσκευή Kipp για την παρασκευή υδρογόνου;
- Πώς πραγματοποιείται συνήθως η ηλεκτρόλυση του νερού;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου;
- Τι είναι το «κροτούν αέριο» και τι η οξυυδρική φλόγα;
- Πώς πραγματοποιούνται οι υδρογονώσεις ακορέστων οργανικών και άλλων ενώσεων;
- Πώς προκύπτει το «υδρογόνο εν τω γεννάσθαι» και ποιά είναι τα χαρακτηριστικά του;
- Πώς προκύπτει και πού χρησιμοποιείται το ατομικό υδρογόνο;
- Ποια είναι τα ισότοπα του υδρογόνου; Σε τι διαφέρουν μεταξύ τους και πώς παρασκευάζονται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του υδρογόνου;

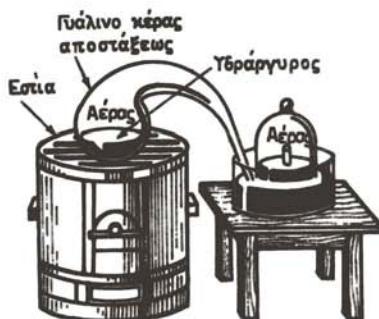
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΟΞΥΓΟΝΟ – OZON – ΝΕΡΟ (ΥΔΩΡ) – ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

10.1 Οξυγόνο (Ο).

Ανακαλύφθηκε και μελετήθηκε από τον *Scheel* (μεταξύ 1771 και 1773), ο οποίος το παρεσκεύασε μετά από θέρμανση οξυγονούχων ενώσεων, όπως π.χ. οξειδίου του υδραργύρου, πυρολουσίτη και θειικού οξέος, νίτρου κ.ά. και το ονόμασε ζωικό αέρα. Την ίδια περίπου εποχή το παρεσκεύασε και ο *Priestley* (1774).

Η ονομασία του οφείλεται στον *Lavoisier*, που μελέτησε συστηματικά το οξυγόνο και τα φαινόμενα της καύσεως (σχ. 10.1α).



Σχ. 10.1α.

Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε από τον *Lavoisier* για τη μελέτη των φαινομένων της καύσεως.

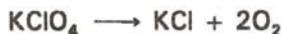
Προσέλευση. Είναι το περισσότερο διαδεδομένο στη φύση στοιχείο. Ελεύθερο, αποτελεί τα 23,2% κατά βάρος και τα 21% κατά όγκο του ξηρού ατμοσφαιρικού αέρα. Ενωμένο, αποτελεί τα 88,8% κατά βάρος του νερού και, με τη μορφή διαφόρων ενώσεων, τα 46,7% κατά βάρος του στερεού φλοιού της γης.

Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Παρασκευάζεται κυρίως με θερμική διάσπαση διαφόρων οξειδίων ή οξυγονούχων αλάτων. Συνήθως χρησιμοποιείται το χλωρικό κάλιο, το οποίο στους 370°C τήκεται και διασπάται σε χλωριούχο και υπερχλωρικό κάλιο:

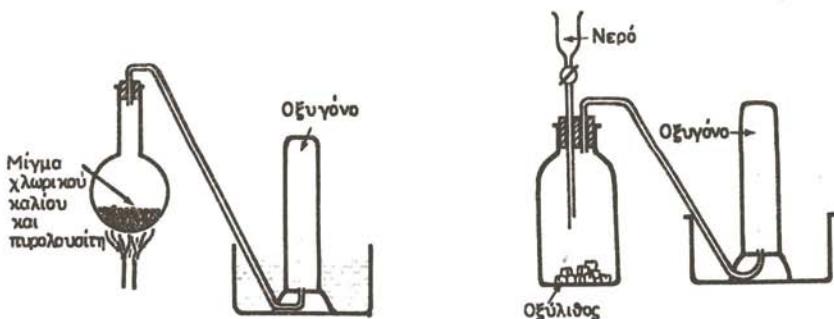


Το υπερχλωρικό κάλιο, σε θερμοκρασία υψηλότερη από 400°C, διασπάται σε οξυγόνο και χλωριούχο κάλιο:



Παρουσία μικρής ποσότητας πυρολουσίτη (MnO_2) ή μέλανος του λευκοχρύσου, η παραπάνω διάσπαση του χλωρικού καλίου σε οξυγόνο, γίνεται στους 270°C. Έτσι, στο εργαστήριο, το οξυγόνο παρασκευάζεται με θέρμανση μίγματος τριών μερών χλωρικού καλίου και ενός μέρους πυρολουσίτη (σχ. 10.1β).

Το οξυγόνο παρασκευάζεται επίσης με επίδραση νερού σε υπεροξείδιο του νατρίου (σχ. 10.1γ):



Σχ. 10.1β.

Παρασκευή οξυγόνου με θέρμανση μίγματος χλωρικού καλίου και πυρολουσίτη.

Σχ. 10.1γ.

Παρασκευή οξυγόνου με επίδραση νερού σε οξύλιθο.

Η παραπάνω αντίδραση επιταχύνεται με ορισμένα μεταλλικά άλατα, όπως το Θειικό νικέλιο (NiSO_4), ο Θειικός χαλκός (CuSO_4) κ.ά. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιόταν παλαιότερα το Na_2O_2 , για την παρασκευή του οξυγόνου, σε μίγμα με λίγο Θειικό νικέλιο ή Θειικό χαλκό, με το δνομα **οξύλιθος**.

Καθαρό οξυγόνο, μπορεί να παρασκευασθεί με θέρμανση υπερμαγγανικού καλίου στους 240°C:



Είναι δυνατό να παρασκευάσουμε ακριβώς υπολογισμένες ποσότητες οξυγόνου, με προσθήκη σταγόνων διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου σε δίξινο διάλυμα υπεροξείδιου του υδρογόνου:



Εύκολη, τέλος, εργαστηριακή μέθοδος παρασκευής οξυγόνου, είναι η επίδραση διαλύματος υπεροξείδιου του υδρογόνου σε χλωράσβεστο, με τη χρησιμοποίηση της συσκευής Kipp (βλ. σχ. 9.2α):



β) Βιομηχανικά. Το οξυγόνο παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες, με υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα, αφού προηγουμένως απομακρυνθεί η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα. Κατά την εξάτμιση του υγρού αέρα, αποστάζει στην αρχή άζωτο (σ.ζ. -195,8°C) και παραμένει το υγρό οξυγόνο (σ.ζ. -182,96°C) καθαρότητας 99%.

Βιομηχανικά, το οξυγόνο παρασκευάζεται επίσης από το νερό με ηλεκτρόλυση. Συνήθως ηλεκτρολύεται διάλυμα NaOH 10-25%, με ηλεκτρόδια από σίδηρο, διαχωρισμένα με διάφραγμα από αμίαντο.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το οξυγόνο είναι αέριο άχρουν, άσημο και άγευστο. Υγροποιείται στους -182,96°C και, υγρό, έχει χρώμα ανοικτό κυανό. Στερεοποιείται στους -218°C και παίρνει χρώμα κυανό. Τόσο το υγρό, όσο και το στερεό οξυγόνο, είναι σώματα ισχυρά παραμαγνητικά. Σε κανονικές συνθήκες, 1 λίτρο αερίου οξυγόνου ζυγίζει 1,429 g.

Η διαλυτικότητα του οξυγόνου στο νερό, είναι μεγαλύτερη από του αζώτου. Γ' αυτό, ο διαλυμένος στο νερό αέρας, περιέχει 34% κατ' όγκο οξυγόνο, αντί 21%, που περιέχει στην ατμόσφαιρα.

β) Χημικές. Είναι δραστικό στοιχείο. Ενώνεται άμεσα ή έμμεσα με όλα τα στοιχεία, εκτός από τα ευγενή αέρια.

Με εξαίρεση τα αλογόνα και τα ευγενή μέταλλα, τα οξείδια των στοιχείων μπορούν να παρασκευασθούν με απ' ευθείας ένωση του στοιχείου με το οξυγόνο.

Έτσι, τα αλκάλια, το μαγνήσιο, ο φωσφόρος, το θείο, καίονται θερμαινόμενα στον αέρα ή το οξυγόνο:



Ορισμένες ενώσεις, όπως το μονοξείδιο του αζώτου, οξειδώνονται εν ψυχρώ από το οξυγόνο ή τον αέρα:



Γενικά, τα διάφορα σώματα, για να καούν στον αέρα ή το οξυγόνο, πρέπει να θερμανθούν προηγουμένως μέχρι μία ορισμένη θερμοκρασία, που είναι χαρακτηριστική για κάθε σώμα και ονομάζεται **θερμοκρασία αναφλέξεως** του σώματος.

Με διάφορα αναφλέξιμα αέρια το οξυγόνο δημιουργεί, σε ορισμένες αναλογίες, εκρηκτικά μίγματα.

Τέλος, το ατομικό οξυγόνο, το οποίο δημιουργείται, όταν γίνονται ηλεκτρικές εκκενώσεις σε ατμόσφαιρα οξυγόνου με χαμηλή πίεση, είναι πολύ δραστικό και οξειδώνει το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, την αμμωνία, το υδροχλώριο και πολλές οργανικές ενώσεις εν ψυχρώ.

Χρήσεις. Το οξυγόνο χρησιμοποιείται στη χαλυβουργία, για την οξείδωση των προσμίξεων του σιδήρου (πυρίτιο, φωσφόρο, άνθρακα). Χρησιμοποιείται στην

οξυαδρική φλόγα και στη φλόγα ακετυλενίου (βλ. σχ. 9.6). Χρησιμοποιείται, τέλος, για εισπνοές από τους ασθενείς.

Το οξυγόνο φέρεται στο εμπόριο μέσα σε χαλύβδινες φιάλες, με πίεση 150 ατμοσφαιρών.

10.2 Οξείδια.

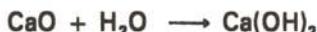
Γενικά. Οξείδια ονομάζονται οι ενώσεις των διαφόρων στοιχείων με το οξυγόνο. Ανάλογα με τη χημική τους συμπεριφορά, διακρίνονται σε **βασικά, άξινα, επαμφοτερίζοντα και ουδέτερα οξείδια**, ενώ, ανάλογα με τη στοιχειομετρική τους σύσταση, σε **κανονικά οξείδια, υπεροξείδια, σύνθετα ή μικτά οξείδια και υποξείδια**.

Βασικά ονομάζονται τα οξείδια, τα οποία, όταν αντιδρούν με οξέα, δίνουν άλατα.

Κατά κανόνα, βασικά είναι τα οξείδια των μετάλλων, όπως π.χ. το CuO:



Τα οξείδια των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών αντιδρούν με το νερό και παρέχουν διαλυτά υδροξείδια, τα οποία είναι βάσεις, π.χ.:



Άξινα ονομάζονται τα οξείδια τα οποία αντιδρούν με τις βάσεις και παρέχουν άλατα. Κατά κανόνα, άξινα είναι τα οξείδια των αμετάλλων. Πολλά από αυτά αντιδρούν με το νερό και δίνουν οξέα:



Άξινα είναι, επίσης, τα ανωτέρου σθένους οξείδια των μετάλλων, όπως π.χ. το τριοξείδιο του χρωμίου:



Επαμφοτερίζοντα ονομάζονται τα οξείδια, τα οποία συμπεριφέρονται και σαν άξινα και σαν βασικά. Το οξείδιο του αργιλίου π.χ. αντιδρά τόσο με τις βάσεις, όσο και με τα οξέα και δίνει άλατα:



Επαμφοτερίζοντα είναι, επίσης, τα οξείδια ZnO, SnO, PbO, Sb₂O₃ κ.ά.

Ουδέτερα ονομάζονται τα οξείδια, τα οποία δεν σχηματίζουν άλατα ούτε με τις βάσεις, ούτε με τα οξέα, δεν έχουν δηλαδή ούτε άξινες, ούτε βασικές ιδιότητες.

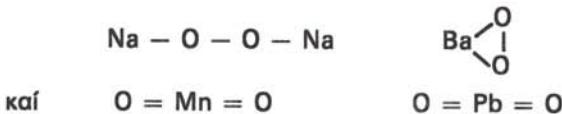
Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν τα CO, N₂O, NO κ.ά.

Υπεροξείδια ονομάζονται μόνο τα οξείδια, τα οποία αντιδρούν με αραιά οξέα και παρέχουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, π.χ.:



Τα διοξείδια PbO₂ και MnO₂ δεν είναι υπεροξείδια, διότι δεν παρέχουν H₂O₂.

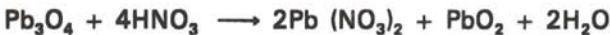
Η διαφορά μεταξύ των υπεροξειδίων και των παραπάνω διοξειδίων, είναι ότι, στα υπεροξείδια, τα άτομα του οξυγόνου είναι ενωμένα μεταξύ τους, ενώ στα διοξείδια, τα άτομα αυτά είναι χωριστά ενωμένα με το στοιχείο, π.χ.:



Τόσο τα υπεροξείδια, όσο και τα διοξείδια, με θέρμανση παρέχουν οξυγόνο.

Σύνθετα ονομάζονται τα οξείδια, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ενώσεις δύο απλών οξειδίων του ίδιου στοιχείου.

Έτσι, το μίνιο (Pb₃O₄) μπορεί να θεωρηθεί ένωση του λιθαργύρου (PbO) και του διοξειδίου του μολύβδου (PbO₂) σε αναλογία 2:1 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$), διότι, όταν αντιδράσει με αραιό νιτρικό οξύ, παρέχει διάλυμα νιτρικού μολύβδου και αποβάλλει διοξείδιο (PbO₂):



Κατά τρόπο ανάλογο, το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου (Fe₃O₄), μπορεί να θεωρηθεί ένωση του μονοξειδίου και του τριοξειδίου του σιδήρου σε αναλογία 1:1 (FeO · Fe₂O₃), διότι, με πυκνό θερμό υδροχλωρικό οξύ, παρέχει μίγμα διχλωριούχου και τριχλωριούχου σιδήρου:



10.3 Όζον (O₃).

Παρασκευάσθηκε για πρώτη φορά με ηλεκτρόλυση αραιού διαλύματος θειικού οξέος. Η ονομασία του (από την ελληνική λέξη όζω) οφείλεται στη χαρακτηριστική του οσμή. Το όζον είναι αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου.

Προέλευση. Ευρίσκεται στην ατμόσφαιρα, κυρίως στα υψηλότερα στρώματά της. Σχηματίζεται όταν γίνονται ηλεκτρικές εκκενώσεις στο οξυγόνο ή τον αέρα και όταν επιδρούν υπεριώδεις ακτίνες στο οξυγόνο, που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας.

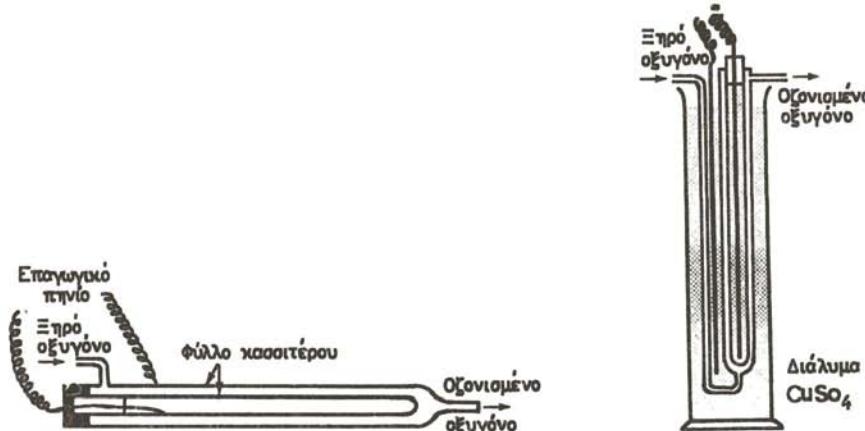
Παρασκευή. Όζον σχηματίζεται σε διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως είναι η βραδεία οξείδωση του φωσφόρου, η εν ψυχρώ επίδραση του φθορίου σε νερό, η διάσπαση οξυγονούχων ενώσεων, όπως π.χ. το υπερμαγγανικό και το διχρωμικό

κάλιο, η ηλεκτρόλυση αραιού διαλύματος Θειικού οξέος κ.ά.

Παρασκευάζεται συνήθως με τη δημιουργία σκοτεινών ηλεκτρικών εκκενώσεων, σε ρεύμα οξυγόνου ή αέρα, κατά την αντίδραση:



Οι σκοτεινές ηλεκτρικές εκκενώσεις διαφέρουν από τις συνηθισμένες, κατά το διάταξη, μεταξύ των ακροδεκτών παρεμβάλλονται μία ή δύο στρώσεις διηλεκτρικού υλικού, όπως είναι το γυαλί, η μίκα κ.ά. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται ο σχηματισμός ζωηρών εκκενώσεων, οι οποίες προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα τη διάσπαση του δύοντος, που σχηματίζεται. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται οι οξονιστήρες Siemens και Brodie (σχ. 10.3α και σχ. 10.3β).



Σχ. 10.3α.
Οξονιστήρας Siemens.

Σχ. 10.3β.
Οξονιστήρας Brodie.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Είναι αέριο, που υγροποιείται στους -112°C και στερεοποιείται στους -250°C . Το υγρό όζον είναι σταθερό, όταν είναι πολύ καθαρό, αλλά εκρήγνυνται, όταν περιέχει ίχνη οργανικών ενώσεων. Το όζον είναι περισσότερο διαλυτό στο νερό, από όσο το οξυγόνο. Όταν το νερό περιέχει όζον, αποκτά δυσάρεστη οσμή και γεύση και για το λόγο αυτό, νερά αποστειρώμένα με όζον πρέπει να αερίζονται καλά, για να απομακρυνθεί η οσμή.

β) Χημικές. Το όζον διασπάται αργά στη συνήθη θερμοκρασία και ταχύτατα στους 200°C . Η διάσπαση αυτή καταλύεται από πολλά σώματα, όπως μέταλλα σε λεπτό διαμερισμό, κολλοειδή μέταλλα και διάφορα μεταλλικά οξείδια, όπως τα οξείδια του αργύρου, του κοβαλτίου, του μαγγανίου, του μολύβδου κ.ά.

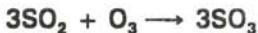
Το όζον είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό σώμα.

Παραδείγματα της οξειδωτικής δράσεώς του είναι η οξείδωση του μαύρου θειούχου μολύβδου σε λευκό θειικό μόλυβδο και του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή:





Στις οξειδωτικές αυτές αντιδράσεις, μόνο το ένα άτομο οξυγόνου, από τα τρία του όζοντος, εμφανίζεται ενεργόδ. Υπάρχουν όμως και αντιδράσεις οξειδώσεως με όζον, όπου χρησιμοποιείται το σύνολο του οξυγόνου, όπως π.χ. η οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο:

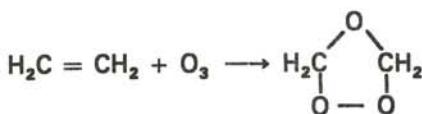


Το όζον προσβάλλει σε συνήθη θερμοκρασία πολλά μέταλλα, τα οποία μετατρέπεται σε οξείδια.

Με ορισμένα σώματα, όπως π.χ. το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον δρα αναγωγικά:



ενώ δεν αντιδρά με τα υπερμαγγανικά και διχρωμικά άλατα. Με τις ακόρεστες οργανικές ενώσεις με διπλό δεσμό, όπως π.χ. οι αιθυλενικοί υδρογονάθρακες, το όζον σχηματίζει προϊόντα προσθήκης πολύ ασταθή, τα **οξονίδια**:



Η παραπάνω αντίδραση είναι εξαιρετικής σημασίας στην Οργανική Χημεία, για τον καθορισμό της συντάξεως και την παρασκευή πολλών οργανικών ενώσεων.

Πολλές οργανικές ενώσεις, όπως π.χ. ο αιθέρας και η αλκοόλη, αναφλέγονται σε οξυγόνο πλούσιο σε όζον.

Χρήσεις. Το όζον καταστρέφει τα βακτήρια και γι' αυτό το οζονισμένο οξυγόνο χρησιμοποιείται για την αποστείρωση του πόσιμου νερού και την απόσμηση και αποστείρωση του αέρα σε κλειστούς χώρους. Το όζον χρησιμοποιείται επίσης σαν οξειδωτικό στην Οργανική Χημεία, σαν λευκαντικό του μαλλιού, του βαμβακιού, του αμύλου και άλλων οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται, τέλος, στην παλαίωση των ξύλων, τη βελτίωση ορισμένων βιομηχανικών ελαίων και την τεχνητή παλαίωση των κρασιών.

10.4 Νερό (ύδωρ - H_2O).

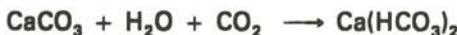
Προέλευση. Το νερό καλύπτει τα $\frac{4}{5}$ της επιφάνειας της γης. Απαντά και στις τρεις φυσικές του καταστάσεις. Σαν υδρατμός (στον ατμοσφαιρικό αέρα), υγρό (θάλασσες, λίμνες, ποτάμια) και στερεό (χιόνι και παγετώνες).

Το νερό απαντά, επίσης ενωμένο ως «κρυσταλλικό νερό» σε διάφορα ορυκτά π.χ. ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Οι ζωικοί και οι φυτικοί οργανισμοί περιέχουν νερό σε μεγάλη αναλογία.

Τα φυσικά νερά, ανάλογα με την προέλευσή τους, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Το νερό της βροχής και του χρονιού. Προέρχεται από τη συμπύκνωση των υδρατμών της ατμόσφαιρας. Είναι το περισσότερο καθαρό από τα φυσικά νερά και περιέχει, σαν ακαθαρσίες κυρίως, τα αέρια άζωτο, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Εκτός από τα αέρια αυτά, τα οποία είναι μόνιμα συστατικά της ατμόσφαιρας, το νερό της βροχής μπορεί να περιέχει μικρά ποσά διοξειδίου του θείου, θειικού οξέος και αιθαλης, προερχόμενα από την καύση ανθράκων και υδρογονανθράκων που περιέχουν θείο. Μπορεί επίσης, να περιέχει ενωμένο άζωτο, κυρίως σε μορφή νιτρικού αμμωνίου (από το νιτρικό και νιτρώδες οξύ, που σχηματίζονται κατά τις ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα), όπως επίσης και μικρά ποσά χλωριούχου νατρίου, που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα από τη θάλασσα.

β) Νερό των ποταμών. Εκτός από τις ακαθαρσίες του νερού της βροχής, περιέχει και άλλες, που τις διαλύει από το έδαφος, κυρίως χλωριούχα, θειικά, ανθρακικά και δξινα ανθρακικά άλατα του νατρίου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου και σιδήρου. Από τα άλατα αυτά, τα δξινα ανθρακικά άλατα του μαγνησίου και του ασβεστίου, σχηματίζονται από την επίδραση του διαλυμένου στο νερό διοξειδίου του άνθρακα, στα αντίστοιχα δυσδιάλυτα ανθρακικά άλατα:



Το νερό των ποταμών περιέχει επίσης αιωρούμενα κολλοειδή στερεά, τα οποία κατακρημνίζονται από τα μεταλλικά άλατα, κατά τη ροή του ποταμού προς τη θάλασσα. Στην κατακρήμνιση αυτή οφείλονται συχνά οι προσχώσεις των δέλτα των ποταμών.

Το ποσό τέλος, του οξυγόνου, που είναι διαλυμένο στο νερό των ποταμών, περιορίζεται από την παρουσία οργανικών ενώσεων.

γ) Νερό των πηγών. Το νερό των πηγών περιέχει γενικά περισσότερα ανόργανα άλατα διαλυμένα και λιγότερες οργανικές ενώσεις. Είναι διαυγές, επειδή διηθείται όπως περνά από τους πόρους του εδάφους. Εξ αιτίας της καθαρότητάς του και εφόσον δεν περιέχει αυξημένες ποσότητες διαλυμένων αλάτων, είναι πόσιμο.

δ) Το νερό της θάλασσας. Περιέχει 2,6% περίπου χλωριούχο νάτριο και 1% περίπου διάφορα άλλα άλατα, κυρίως χλωριούχο μαγνήσιο, θειικό μαγνήσιο, θειικό ασβέστιο, χλωριούχο κάλιο, ανθρακικό ασβέστιο, βρωμιούχο μαγνήσιο και ιωδιούχο μαγνήσιο. Ορισμένες θάλασσες και λίμνες περιέχουν αυξημένο ποσό διαλυμένων αλάτων, όπως π.χ. η Νεκρά Θάλασσα (22,8%) και η λίμνη Elton (27%).

ε) Μεταλλικά νερά. Τα νερά αυτά περιέχουν διαλυμένα συστατικά, που δεν απαντούν σε άλλα φυσικά νερά.

Πολλά από αυτά έχουν θεραπευτικές ιδιότητες και ονομάζονται **ιαματικά**.

Τα μεταλλικά νερά διακρίνονται σε θερμά και ψυχρά, ανάλογα με τη θερμοκρασία τους. Διακρίνονται, επίσης, ανάλογα με τα διαλυμένα σώματα που περιέχουν, σε αλατούχα (χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο, χλωριούχο μαγνήσιο κ.ά.), αλκαλικά (δξινο ανθρακικό νάτριο), θειούχα (υδρόθειο και θειούχο νάτριο), σιδηρούχα (θειικός σίδηρος, δξινος ανθρακικός σίδηρος) και αεριούχα (διοξείδιο του άνθρακα).

Σκληρότητα του νερού. Τα νερά, που περιέχουν διαλυμένα σημαντικά ποσά αλάτων, κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου, χαρακτηρίζονται ως σκληρά. Τα νερά αυτά δεν προκαλούν άφρισμα του σαπουνιού, επειδή τα ευδιάλυτα με νάτριο άλατα των λιπαρών οξέων παλμιτικού, στεατικού και ελαιϊκού, που αποτελούν το σαπούνι, μετατρέπονται σε αδιάλυτα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Η σκληρότητα του νερού διακρίνεται σε **παροδική** και **μόνιμη**.

α) Παροδική σκληρότητα. Οφείλεται στα όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου, του μαγνησίου και του σιδήρου, που είναι διαλυμένα στο νερό. Ονομάζεται παροδική, διότι, όταν θερμανθεί το νερό, τα άλατα αυτά μετατρέπονται σε δυσδιάλυτα ουδέτερα ανθρακικά, τα οποία καθιζάνουν, π.χ.:



β) Μόνιμη σκληρότητα. Οφείλεται στα διαλυμένα άλατα, που δεν απομακρύνονται με βρασμό. Αυτά είναι κυρίως χλωριούχα και θειικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Το σύνολο της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας αποτελεί την **ολική σκληρότητα** του νερού.

Η σκληρότητα του νερού μετράται σε σκληρο-μετρικούς βαθμούς γαλλικούς ή γερμανικούς.

Ένας γαλλικός βαθμός αντιπροσωπεύει 10 mg ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) ανά λίτρο νερού, ενώ ένας γερμανικός 10 mg οξειδίου του ασβεστίου (CaO) ανά λίτρο νερού.

Ως πολύ σκληρά χαρακτηρίζονται τα νερά, που έχουν σκληρότητα από 30 έως 50' βαθμούς. Τα σκληρά νερά, εκτός του ότι είναι ακατάλληλα για πλύσιμο, είναι ακατάλληλα και για τροφοδοσία απομολεβήτων, διότι, κατά την εξάτμηση του νερού τα περιεχόμενα άλατα αποβάλλονται στερεά στο εσωτερικό του λέβητα και δημιουργούν δυσθερμαγώγ επίστρωμα, που παρεμποδίζει σοβαρά τη μετάδοση της θερμότητας στο νερό του λέβητα.

Αποσκλήρυνση του νερού. Η αποσκλήρυνση του νερού, τόσο για οικιακές, όσο και για βιομηχανικές χρήσεις, γινόταν με διαβίβαση του νερού μέσα από **περμουτίτη**. Ο περμουτίτης είναι πυριτικό άλας αργιλίου και νατρίου του τύπου $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, που συχνά παριστάνεται σε συντομία με τον τύπο $[\text{P}]\text{Na}_2$. Το άλας αυτό έχει την ιδιότητα να ανταλλάσσει τα άτομα του νατρίου του με τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, που βρίσκονται στο νερό:



Από τις ενώσεις, που σχηματίζει ο περμουτίτης με το ασβέστιο και το μαγνήσιο, μπορεί να αναγεννηθεί, αν κατεργασθεί με θερμό πυκνό (10%) διάλυμα χλωριούχου νατρίου:



Η μέθοδος αυτή αποσκληρύνσεως του νερού, είναι μία ιονανταλλαγή, διότι τα ιόντα του ασβεστίου και του μαγνησίου ανταλλάσσονται με τα ιόντα του νατρίου.

Τα τελευταία χρόνια η μέθοδος αυτή της ιονανταλλαγής αναπτύχθηκε σε τέτοιο βαθμό, ώστε είναι δυνατό όχι μόνο να αποσκληρύνεται το νερό, αλλά και να απαλλάσσεται τελείως από το σύνολο των ιόντων (κατιόντων και ανιόντων), που περιέχει. Η πλήρης αυτή απομάκρυνση των ιόντων του νερού ονομάζεται **αφαλάτωση** και γίνεται σε βιομηχανική κλίμακα με κόστος μικρότερο από την απόσταξη.

Η ανάπτυξη αυτής της τεχνικής οφείλεται στις ιονανταλλακτικές ρητίνες, που παρασκευάζονται συνθετικά και είναι αδιάλυτοι πολυμερείς ηλεκτρολύτες μεγάλου μοριακού βάρους.

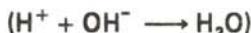
Με την τεχνική αυτή, το νερό που πρόκειται να αφαλατωθεί, περνά αρχικά μέσα από μία κατιονανταλλακτική ρητίνη, η οποία περιέχει όχινα υδρογόνα με τη μορφή σουλφονικών ομάδων του γενικού τύπου XSO_3H , οπότε τα κατιόντα του νερού ανταλλάσσονται με τα ιόντα υδρογόνου της ρητίνης:



Στη συνέχεια, το νερό περνά μέσα από μία ανιονανταλλακτική ρητίνη του γενικού τύπου $\text{X}'\text{OH}$, οπότε τα ανιόντα του νερού ανταλλάσσονται με τα ιόντα υδροξυλίου της ρητίνης:



Όπως φαίνεται από τις παραπάνω αντιδράσεις ιονανταλλαγής, μετά την απομάκρυνση των κατιόντων και των ανιόντων από το νερό, σχηματίζονται ισοδύναμες ποσότητες ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου, που ενώνονται σε νερό:



Οι παραπάνω ρητίνες μπορούν να ανασχηματισθούν μετά τη χρήση τους, αν κατέργασθούν, οι πρώτες με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και οι δεύτερες με διάλυμα ανθρακικού νατρίου:



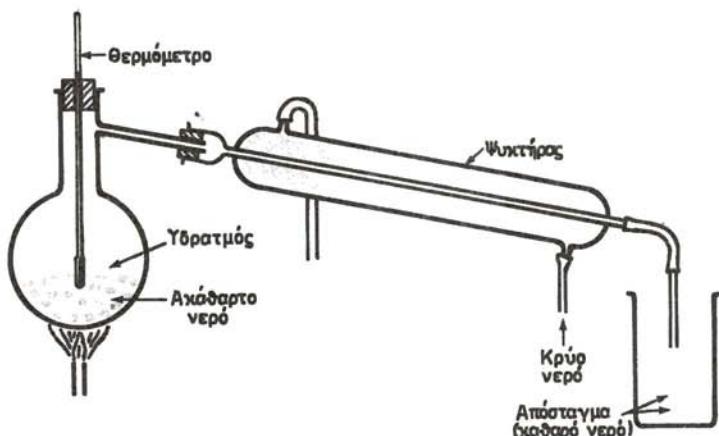
Μετά τη χρήση ιονανταλλακτικών ρητινών, μπορεί να παρασκευασθεί νερό πολύ μεγάλης καθαρότητας και απαλλαγμένο από ιόντα σε τέτοιο βαθμό, ώστε η ηλεκτρική του αγωγιμότητα να είναι πολύ μικρότερη από την αγωγιμότητα του αποσταγμένου νερού.

Πόσιμο νερό. Το νερό που πίνεται, πρέπει να είναι διαυγές, απαλλαγμένο από οργανικές ουσίες και το ποσό των διαλυμένων σ' αυτό αλάτων να κυμαίνεται μεταξύ 0,20 και 0,50 g ανά λίτρο, γιατί τα πλούσια σε άλατα νερά είναι δύσπεπτα.

Το πόσιμο νερό καθαρίζεται με διήθηση μέσα από πορώδη σώματα (άμμος, άνθρακας κ.ά.), τα οποία συγκρατούν τις ουσίες, που αιωρούνται, ενώ ταυτόχρονα οξειδώνονται στους πόρους τους πολλές οργανικές ουσίες.

Η πλήρης απαλλαγή του πόσιμου νερού από πιθανά βακτήρια ονομάζεται **αποστέρωση**. Αυτή γίνεται, ή με προσθήκη στο νερό διαφόρων οξειδωτικών σωμάτων, όπως το χλώριο, το όζον, τα υποχλωριώδη άλατα, ή με υπεριώδη ακτινοβολία. Η αποστέρωση του πόσιμου νερού της περιοχής Αθήνας - Πειραιά γίνεται με προσθήκη χλωρίου.

Αποσταγμένο νερό. Παρασκευάζεται από το συνηθισμένο νερό με απόσταξη (σχ. 10.4). Είναι απαλλαγμένο από άλατα, ενώ είναι δυνατό να περιέχει διαλυμένα αέρια, όπως π.χ. το διοξείδιο του άνθρακα και ελάχιστα ίχνη προϊόντων από διάσπαση οργανικών ουσιών. Συνήθως, για να συμπληρωθεί ο καθαρισμός του, αποστάξεται πολλές φορές και, πριν από την τελευταία απόσταξη, προστίθεται λίγο θειικό οξύ ή καυστικό κάλιο και λίγο υπερμαγγανικό κάλιο. Η τελική απόσταξη γίνεται σε αποστακτική συσκευή από βοριοπυριτικό γυαλί (pyrex). Έτσι παρασκευάζεται χημικώς καθαρό νερό, το οποίο πρέπει να φυλάσσεται σε φιάλες από βοριοπυριτικό γυαλί.



Σχ. 10.4.
Συσκευή αποστάξεως νερού.

Ιδιότητες του νερού.

α) Φυσικές. Είναι υγρό διαυγές, χωρίς γεύση και άχρουν σε μικρές ποσότητες, ενώ σε μεγάλες φαίνεται κυανό. Σε πίεση 760 mmHg τήκεται στους 0°C και ζέει στους 100°C .

Οι ιδιότητες του νερού είναι ιδιόμορφες. Έχει μεγάλη επιφανειακή τάση, υψηλή διηλεκτρική σταθερά, υψηλό σημείο ζέσεως. Έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα στους 4°C , με αποτέλεσμα ο πάγος να επιπλέει στο νερό.

Οι ιδιόμορφες ιδιότητες του νερού οφείλονται στην ασύμμετρη δομή του μορίου του, στο οποίο οι δεσμοί των δύο υδρογόνων με το οξυγόνο σχηματίζουν γωνία $104^{\circ} 30'$. Αποτέλεσμα αυτής της δομής του νερού, είναι η συνένωση των μορίων του με σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου ενός μορίου και

του υδρογόνου ενός άλλου μορίου, κατά το σχήμα:



Εξαιρετικά καθαρό νερό, είναι πολύ ασθενής ηλεκτρολύτης, διότι παρουσιάζει μικρό βαθμό διασπάσεως σε ιόντα H_3O^+ και OH^- :



(10^7 λίτρα περιέχουν 1 γραμμοϊόν H_3O^+ και 1 γραμμοϊόν OH^-).

β) **Χημικές.** Το μόριο του νερού είναι πολύ σταθερό και διασπάται μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε ατμοσφαιρική πίεση και στους 200°C , το νερό διασπάται σε ποσοστό μόλις 0,6%. Όταν η θερμοκρασία μειωθεί, το νερό επανασυντίθεται από τα προϊόντα διασπάσεώς του:



Το νερό αποσυντίθεται από πολλά μέταλλα. Τα αλκάλια το αποσυνθέτουν ζωηρά εν ψυχρώ, οπότε σχηματίζονται τα αντίστοιχα υδροξείδια και υδρογόνο, π.χ.:



Εν ψυχρώ επίσης, αλλά ηπιότερα, διασπάται το νερό από τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών.

Άλλα, λιγότερο δραστικά μέταλλα, διασπούν τους υδρατμούς, όπως π.χ. ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, ενώ άλλα, όπως το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο κασσίτερος, διασπούν το νερό, όταν είναι ερυθροπυρωμένα. Τα ευγενή μέταλλα δεν αντιδρούν με το νερό.

Από τα αμέταλλα αντιδρούν με το νερό τα αλογόνα, ο άνθρακας, το βόριο και το θείο.

Το νερό, τέλος, αντιδρά με πολλά όξινα οξείδια σχηματίζοντας οξέα, καθώς και με βασικά οξείδια, σχηματίζοντας βάσεις.

Προϊόντα προσθήκης του νερού. Πολλά σώματα, ιδίως άλατα, που κρυσταλλώνονται από υδατικά διαλύματα, σχηματίζουν κρυστάλλους με καθορισμένη σύνταξη, που περιέχουν μόρια νερού. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **ένυδρα** και το νερό, το οποίο περιέχουν **κρυσταλλικό νερό**. Το χλωριούχο ασβέστιο π.χ. κρυσταλλώνεται από υδατικά διαλύματα και σχηματίζει ένυδρους κρυστάλλους του τύπου $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Πολλά άλατα, όπως ο θειικός χαλκός, σχηματίζουν περισσότερα από ένα διαφορετικά κρυσταλλικά ένυδρα, όπως π.χ.:



Αν τα κρυσταλλικά ένυδρα θερμανθούν, αποβάλλουν το κρυσταλλικό τους νερό. Πολλά ένυδρα άλατα, όπως π.χ. το ανθρακικό νάτριο $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, όταν ε-

κτεθούν στον αέρα, αποβάλλουν το κρυσταλλικό τους νερό και μετατρέπονται ή σε πτωχότερα σε νερό ένυδρα, ή σε άνυδρα άμορφα άλατα, ενώ ταυτόχρονα καταστρέφεται η κρυσταλλική τους μορφή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **αποστρωση**.

Αντίθετα, άλλα κρυσταλλικά ένυδρα έχουν την τάση, όταν παραμένουν στον αέρα, να απορροφούν υδρατμούς, με αποτέλεσμα αρχικά να υγραίνονται και τελικά με την πάροδο του χρόνου να σχηματίζουν πυκνά διαλύματα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **υγροσκοπικότητα** και τα σώματα **υγροσκοπικά**. Τα υγροσκοπικά σώματα χρησιμοποιούνται σαν μέσα ξηράνσεως.

10.5 Βαρύ νερό.

Όπως αναφέρθηκε, η ένωση του δευτερίου με το οξυγόνο (D_2O), που ονομάζεται **βαρύ νερό**, παρασκευάζεται ύστερα από παρατεταμένη ηλεκτρόλυση του κοινού νερού. Έτσι π.χ. μετά από ηλεκτρόλυση 2400 lit κοινού νερού παρασκευάζονται 83 ml D_2O περιεκτικότητας 99%.

Σε ατμοσφαιρική πίεση το βαρύ νερό ζέει στους $101,42^{\circ}C$ και στερεοποιείται στους $3,82^{\circ}C$. Οι χημικές ιδιότητες του D_2O είναι ανάλογες με αυτές του συνηθισμένου νερού, αν και γενικά το βαρύ νερό είναι λιγότερο δραστικό από το συνηθισμένο.

Σαν διαλύτης το βαρύ νερό παρουσιάζει επίσης διαφορές από το συνηθισμένο.

Το βαρύ νερό είναι δηλητηριώδες για τους μικροοργανισμούς.

10.6 Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ανακαλύφθηκε από τον *Thenard* (1818), ο οποίος το παρασκεύασε με επίδραση αραιού θειικού οξέος σε υπεροξείδιο του βαρίου. Σε αυτόν οφείλεται και η ονομασία με την οποία κυκλοφορεί στο εμπόριο: **οξυγονούχον ύδωρ ή οξυζενέ**.

Προέλευση. Ιχνη υπεροξειδίου του υδρογόνου απαντούν στην ατμόσφαιρα. Σε ελάχιστα ποσά απαντά επίσης στο νερό της βροχής και σε διάφορα άλλα φυσικά νερά. Σε μικρά ποσά σχηματίζεται κατά την εξάτμιση του νερού στον αέρα.

Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να παρασκευασθεί γενικά με την επίδραση οξέων σε υπεροξείδια.

Συνήθως, για την παρασκευή διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, χρησιμοποιείται υπεροξείδιο του βαρίου και θειικό οξύ:



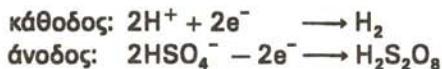
Πικνότερα διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορούν να παρασκευασθούν στο εργαστήριο, με την προσθήκη υπολογισμένης ποσότητας στερεού υπεροξειδίου του νατρίου σε διάλυμα θειικού οξέος (20%), που ψύχεται με πάγο:



Το διάλυμα, που προκύπτει, αποστάζεται με ελαττωμένη πίεση και παρέχει διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 30%.

β) **Βιομηχανικά.** Παρασκευάζεται με μεθόδους, οι οποίες περιλαμβάνουν ενδιάμεση παρασκευή υπερθειικού (υπεροξειδιθειικού, $H_2S_2O_8$) οξέος ή αλάτων του.

Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η ηλεκτρόλυση διαλύματος θειικού οξέος 50% με άνοδο από λευκόχρυσο και κάθοδο από γραφίτη, οπότε γίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Το διάλυμα του υπερθειικού οξέος, που προκύπτει από την ηλεκτρόλυση αποστάζεται με ελαττωμένη πίεση και παρέχει διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 40%:



Το διάλυμα αυτό, με παραπέρα κλασματική απόσταξη σε κενό, δίνει διάλυμα 90%.

Από το παραπάνω πυκνό διάλυμα, μπορεί να παρασκευασθεί καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου σε στερεά κατάσταση, με κλασματική κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία.

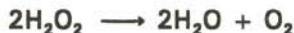
Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι διαυγές υγρό, ειδικού βάρους 1,46 στους 0°C. Σε μικρά ποσά είναι άχρουν, ενώ σε μεγαλύτερα εμφανίζει κυανή απόχρωση. Έχει οσμή, που μοιάζει με εκείνη του νιτρικού οξέος. Στερεοποιείται στους $-1,7^\circ C$ και ζέει στους $152^\circ C$. Όταν θερμανθεί εκρήγνυται στους $150^\circ C$. Τα υδατικά του διαλύματα παρουσιάζουν ασθενώς όξινη αντίδραση.

β) **Χημικές.** Το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι αρκετά σταθερό και μπορεί να διατηρηθεί σε σκοτεινές φιάλες με λεία τοιχώματα.

Όταν έρθει σε επαφή με τραχείες επιφάνειες ή με μέταλλα λεπτά διαμερισμένα, όπως ο χρυσός, ο άργυρος, ο χαλκός κ.ά. ή όταν αναταραχθεί, διασπάται.

Τα διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου διασπώνται όταν θερμανθούν:



Η διάσπαση αυτή επιτυγχάνεται καταλυτικά από πολλά σώματα, όπως κολλοειδή και μέταλλα λεπτότατα διαμερισμένα, διάφορα οξείδια και το φύραμα καταλάση, που βρίσκεται στο αίμα.

Λόγω της διασπάσεως του σε οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και τα διαλύματά του, είναι ισχυρά οξειδωτικά. Παραδείγματα οξειδωτικής τους δράσεως είναι:

1) Η οξείδωση σε όξινο περιβάλλον των ιωδιούχων αλάτων σε ιώδιο:



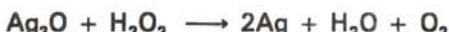
2) Η οξείδωση του μαύρου θειούχου μολύβδου σε λευκό θειικό μόλυβδο:



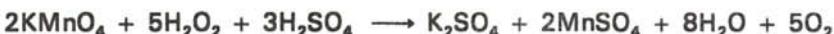
3) Η οξείδωση του υδροθείου σε θείο και του θειώδους οξέος σε θειικό οξύ:



Σε ορισμένες περιπτώσεις το υπεροξείδιο του υδρογόνου δρα και σαν αναγωγικό. Έτσι π.χ. ανάγει το οξείδιο του αργύρου σε άργυρο:



Ανάγει επίσης όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σε άλας δισθενούς μαγγάνιου:



και σε αλκαλικό περιβάλλον, ανάγει τα σιδηροκυανιούχα άλατα σε σιδηροκυανιούχα.

Όπως αναφέρθηκε, τα υδατικά διαλύματα του υπεροξείδιου του υδρογόνου παρουσιάζουν ασθενώς όξινη αντίδραση, που οφείλεται στη διάστασή του κατά το σχήμα:



Έτσι με επίδραση υπεροξείδιου του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα υδροξείδιου του βαρίου, σχηματίζεται ένυδρο κρυσταλλικό υπεροξείδιο του βαρίου $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ενώ με τα ανθρακικά άλατα των αλκαλίων, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δίνει τα αντίστοιχα υπεροξείδια και διοξείδιο του άνθρακα.

Ανάλογα, αντιδρά και με τα υπεροξείδια των αλκαλίων.

Χρήσεις. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου φέρεται συνήθως στο εμπόριο ως διάλυμα 12 ή 100 όγκων (Perhydrol). Τα διαλύματα αυτά όταν θερμανθούν, διασπώνται τελείως και δίνουν όγκο οξυγόνου (μετρημένο σε κανονικές συνθήκες) 12 φορές ή 100 φορές μεγαλύτερο από τον όγκο του αντίστοιχου διαλύματος. Το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι 475 όγκων.

Λόγω των οξειδωτικών του ιδιοτήτων, το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιείται σαν λευκαντικό ευπαθών υλικών, όπως είναι το μαλλί, το μετάξι, τα φτερά, το ελεφαντόδοντο κ.ά. Στα μαλλιά δίνει χρυσοκίτρινο χρώμα.

Χρησιμοποιείται επίσης σαν αντιχλώριο. Δηλαδή για την καταστροφή της περίσσειας του χλωρίου, όταν αυτό έχει χρησιμοποιηθεί σαν λευκαντικό:



Η οργανική χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί πολύ το υπεροξείδιο του υδρογόνου, για την παρασκευή οργανικών υπεροξείδιων, που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων και καλλυντικών.

Τα διαλύματα του υπεροξείδιου του υδρογόνου χρησιμοποιούνται στην ιατρική σαν αντισηπτικά τραυμάτων, για πλύσεις του στόματος και γαργάρες.

Τέλος, το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε σαν οξειδωτικό των καυσίμων, για την προώθηση των πυραύλων και των τορπιλών.

10.7 Ερωτήσεις.

1. Πώς παρασκευάζεται το οξυγόνο στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
2. Τι είναι ο οξύλιθος;
3. Πώς παρασκευάζονται υπολογισμένες ποσότητες O_2 ;
4. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του οξυγόνου;
5. Τι ονομάζεται «θερμοκρασία αναφλέξεως»;
6. Πώς δημιουργείται το ατομικό οξυγόνο;
7. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του οξυγόνου;
8. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα οξείδια με κριτήρια τη χημική τους συμπεριφορά και τη στοιχειομετρική τους σύσταση;
9. Σε ποιες κατηγορίες σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια υπάγονται το οξείδια Cr_2O_3 και CrO_3 ;
10. Πώς εκδηλώνεται ο επαμφοτερίζων χαρακτήρας του ZnO ;
11. Σε τι διαφέρουν τα υπεροξείδια από τα συνηθισμένα οξείδια; Αναφέρατε ένα παράδειγμα.
12. Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μικτά οξείδια;
13. Πώς δημιουργείται στη Φύση το όζον;
14. Πώς παρασκευάζεται το όζον;
15. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του όζοντος;
16. Τι είναι τα οζονίδια και ποια είναι η σημασία τους;
17. Πού χρησιμοποιείται το όζον;
18. Τι είναι το κρυσταλλικό νερό; Αναφέρατε ένα παράδειγμα.
19. Ποια είναι τα κυριότερα συστατικά των φυσικών νερών, ανάλογα με την προέλευσή τους;
20. Τι είναι τα «μεταλλικά νερά» και ποιά συστατικά περιέχουν συνήθως;
21. Τι ονομάζεται σκληρότητα του νερού; Πώς χαρακτηρίζεται αυτή ανάλογα με το είδος των αλάτων, που περιέχει το νερό; Τι είναι η ολική σκληρότητα;
22. Πώς ορίζονται οι σκληρομετρικοί βαθμοί;
23. Με ποιους τρόπους πραγματοποιείται η αποσκλήρυνση του νερού;
24. Τι είναι η αφαλάτωση του νερού και πώς μπορεί να πραγματοποιηθεί;
25. Τι είναι ο περμοστήτης; Πώς δρα και πώς άναγεννάται;
26. Πώς πραγματοποιείται η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής;
27. Τι είναι δυνατό να επιτευχθεί με παρατεταμένα βρασμό ενάς σκληρού νερού;
28. Πώς πραγματοποιείται η αποστείρωση του πόσιμου νερού;
29. Πώς πραγματοποιείται η απόσταξη του νερού;
30. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού;
31. Τι είναι ο δεσμοί υδρογόνου;
32. Τι είναι η αποσάρθρωση των ενύδρων αλάτων;
33. Ποια σώματα χαρακτηρίζονται υγροσκοπικά;
34. Τι είναι το βαρύ νερό και ποιες είναι οι κυριότερες διαφορές του από το κοινό νερό;
35. Πώς παρασκευάζεται το H_2O_2 ;
36. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του H_2O_2 ;
37. Γιατί το H_2O_2 θεωρείται ασθενές οξύ;
38. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός και πώς ο αναγωγικός χαρακτήρας του H_2O_2 ; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
39. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του H_2O_2 ;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΑΛΟΓΟΝΑ – ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ

11.1 Γενικά για τα αλογόνα.

Η έβδομη κύρια ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τα στοιχεία: **φθόριο (F)**, **χλώριο (Cl)**, **βρώμιο (Br)**, **ιώδιο (J)**, και το πολύ ασταθές **άστατο (At)**.

Τα στοιχεία αυτά, από την άποψη ομοιότητας μεταξύ τους, αποτελούν μία από τις πιο τυπικές οικογένειες στοιχείων.

Η ονομασία τους (**αλογόνα ή αλατογόνα**) οφείλεται στον *Berzelius* (1825), από την ιδιότητά τους να σχηματίζουν εύκολα άλατα, κατά την απ' ευθείας επίδρασή τους στα μέταλλα.

Στη συνήθη θερμοκρασία το φθόριο και το χλώριο είναι αέρια, το βρώμιο υγρό και το ιώδιο στερεό.

Η ένταση του χρώματός τους αυξάνεται με το άτομικό τους βάρος. Έτσι το φθόριο είναι ανοικτό κιτρινοπράσινο, το χλώριο κιτρινοπράσινο, το βρώμιο καστανόκκινο και το ιώδιο σκούρο καστανό με μεταλλική λάμψη.

Λόγω της μεγάλης τους δραστικότητας, τα αλογόνα δεν βρίσκονται ελεύθερα στη φύση. Ενωμένα, κυρίως σαν άλατα, είναι πολύ διαδομένα στον στερεό φλοιό της γής. Βρίσκονται επίσης, στους ζωικούς και τους φυτικούς ιστούς.

Σε αέρια κατάσταση, το μόριο όλων των αλογόνων είναι διατομικό. Σε υψηλές θερμοκρασίες, τα μόρια των αλογόνων χωρίζονται σε άτομα, ενώ η σταθερότητά τους μειώνεται όσο αυξάνεται το μοριακό τους βάρος, δηλαδή από το φθόριο πρός το ιώδιο.

Τα αλογόνα, από χημικής πλευράς, είναι από τα πιο δραστικά στοιχεία. Είναι όλα από τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, παρουσιάζουν δηλαδή την τάση να προσλάβουν ένα ηλεκτρόνιο, για να συμπληρώσουν την εξώτατη ηλεκτρονική τους στοιβάδα με οκτώ ηλεκτρόνια. Προσλαμβάνοντας όμως ένα ηλεκτρόνιο, μετατρέπονται σε μονοσθενή ανιόντα, π.χ.:



Η τάση αυτή των αλογόνων ελαττώνεται από το φθόριο προς το ιώδιο, καθώς δηλαδή αυξάνεται ο όγκος των ατόμων τους.

Επειδή η τάση προσλήψεως ηλεκτρονίων από τα άτομα των στοιχείων είναι συνυφασμένη με τον οξειδωτικό χαρακτήρα, έπειται ότι τα αλογόνα είναι σώματα οξειδωτικά και ότι η οξειδωτική τους ικανότητα μειώνεται από το φθόριο προς το ιώδιο. Στον κοινό αυτό χαρακτήρα των αλογόνων οφείλονται και οι κοινές ιδιότητές τους.

Τα αλογόνα αντιδρούν απ' ευθείας με τα μέταλλα και παρέχουν άλατα. Αντιδρούν επίσης με πολλά αμέταλλα στοιχεία, όπως ο φωσφόρος, το αρσενικό, το αντιμόνιο, το θείο κ.ά., και σχηματίζουν αλογονούχες ενώσεις (π.χ. PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 , SbCl_3 , S_2Cl_2).

Με το υδρογόνο σχηματίζουν τα υδραλογόνα (υδροφθόριο, υδροχλώριο, υδροβρώμιο, υδροϊώδιο). Η τάση τους να ενωθούν με το υδρογόνο ελαττώνεται από το φθόριο προς το ιώδιο.

Τα αλογόνα αντικαθιστούν τα υδρογόνα οργανικών ενώσεων και σχηματίζουν αλογονοπαράγωγα, ενώ, με ακόρεστες οργανικές και ανόργανες ενώσεις, δίνουν προϊόντα προσθήκης.

Τα αλογόνα επιδρούν σε πολλά μεταλλικά οξείδια και σχηματίζουν άλατα των μετάλλων.

Σημαντικός αριθμός από τις οξειδωτικές αντιδράσεις των αλογόνων είναι συνυφασμένος με τη συμπεριφορά τους σε υδατικά διαλύματα. Έτσι, το φθόριο διασπά το νερό σε οξυγόνο και όζον:



ένω τά δίλλα άλογόνα παρέχουν όξυγονούχα δξέα (HOX):



'Εφ' δον ή ήλεκτραρνητικότητα των άλογόνων μειώνεται άπο τό φθόριο πράξ τό ιώδιο, έπειτα δτι τό φθόριο θά άντικαθιστά τό χλώριο στά άλατά του, τό χλώριο θά άντικαθιστά τό βρώμιο καί τό βρώμιο τό ιώδιο.

Τα αλογόνα ενώνονται και με ηλεκτραρνητικά στοιχεία (κυρίως το οξυγόνο).

Στις ενώσεις τους αυτές παρουσιάζουν σθένος ηλεκτροθετικό, το οποίο συνήθως έχει τις τιμές 3,5,7.

Γενικοί τρόποι παρασκευής αλογόνων. Η παρασκευή των αλογόνων γίνεται με οξείδωση των ιόντων τους σε ελεύθερα αλογόνα:



Αυτή η οξείδωση μπορεί να γίνει είτε ηλεκτρολυτικά, είτε με επίδραση οξειδωτικών σωμάτων σε διαλύματα υδραλογόνων ή αλάτων τους.

Η ηλεκτρολυτική οξείδωση χρησιμοποιείται αποκλειστικά για το φθόριο και το χλώριο. Τόσο όμως το χλώριο όσο και το βρώμιο και το ιώδιο παρασκευάζονται με οξείδωση των διαλυμάτων των αλάτων τους.

11.2 Φθόριο (F).

Προέλευση. Το φθόριο δεν απαντά στο θαλασσινό νερό, απαντά όμως στο στερεό φλοιό της γης με τη μορφή ορυκτών. Τα σπουδαιότερα ορυκτά του φθορίου είναι ο φθορίτης ή αργυραδάμας (φθοριούχο ασβέστιο CaF_2) και ο κρυστάλλιθος (φθοριοαργιλικό νάτριο Na_3AlF_6), ο οποίος χρησιμοποιείται στη βιομηχανική εξαγωγή του αργιλίου από το βωξίτη.

Σε μικρά ποσά και με τη μορφή φθοριούχου ασβεστίου, το φθόριο απαντά στην οστά και στα δόντια. Με τη μορφή φθοριούχων αλάτων απαντά διαλυμένο σε διάφορα μεταλλικά νερά και σε νερά ποταμών και πηγών.

Παρασκευή. Παρασκευή φθορίου με ηλεκτρόλιση διαλύματος υδροφθορίου (κατά τρόπο ανάλογο με το χλώριο), είναι αδύνατη, εξαιτίας της ζωηρής διασπάσεως του νερού από το σχηματιζόμενο φθόριο.

Για πρώτη φορά το φθόριο παρασκευάσθηκε από τον *Moissan*, με ηλεκτρόλιση ανύδρου υδροφθορίου, στο οποίο είχε προστεθεί στερεό φθοριούχο κάλιο, σε συσκευή από λευκόχρυσο.

Σήμερα παρασκευάζονται μεγάλες ποσότητες φθορίου, με ηλεκτρόλιση οξίνου άλατος του τύπου $KF \cdot 2HF$ σε θερμοκρασία $100^{\circ}C$. Η ηλεκτρόλιση γίνεται σε συσκευές από ειδικό χάλυβα, με ηλεκτρόδια από άνθρακα εμπλουτισμένο σε χαλκό, που παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στο φθόριο.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το φθόριο είναι αέριο, ελαφρά κιτρινοπράσινο, έντονης οσμής, που υγροποιείται στους $-188^{\circ}C$ και στερεοποιείται στους $-223^{\circ}C$, σχηματίζοντας κιτρινωπούς κρυστάλλους. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γίνεται άχρουν.

β) Χημικές. Είναι το δραστικότερο από όλα τα στοιχεία.

Σε μίγμα με υδρογόνο εκρήγνυται ζωηρά, ακόμα και στο σκοτάδι, οπότε σχηματίζεται υδροφθόριο:



Η καύση του φθορίου με υδρογόνο σε ειδικούς λύχνους, ανάλογους με τους λύχνους της οξυαδρικής φλόγας, δίνει φλόγα, της οποίας η θερμοκρασία φθάνει τους $3400^{\circ}C$ (φλόγα φθορίου). Εν ψυχρώ, το φθόριο ενώνεται, επίσης, με το βρώμιο, το ιώδιο, το θείο, το φωσφόρο, το αρσενικό, το αντιμόνιο, το πυρίτιο και τον ξυλάνθρακα (ενώ ο γραφίτης προσβάλλεται από το φθόριο μόνο στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως και ο αδάμας πάνω από τους $700^{\circ}C$).

Διασπά το νερό σε οξυγόνο και όζον:



ενώ επιδρώντας σε υδροχλώριο, υδροβρώμιο και υδροϊώδιο, ελευθερώνει αντίστοιχα χλώριο, βρώμιο και ιώδιο. Κατά τρόπο ανάλογο, αντικαθιστά τα άλλα αλογόνα στα άλατά τους, π.χ.:



Το φθόριο προσβάλλει εν ψυχρώ τα περισσότερα μέταλλα. Ορισμένα από αυτά, όπως π.χ. ο χαλκός, προσβάλλονται μόνο επιφανειακά, γιατί, κατά την πρόσβολή σχηματίζεται προστατευτικό επιφανειακό περίβλημα. Ακόμα και τα ευγενή μέταλλα, όπως ο χρυσός και ο λευκόχρυσος, προσβάλλονται, όταν είναι ερυθροπυρωμένα, από το φθόριο.

Το φθόριο προσβάλλει το διοξείδιο του πυριτίου και τα πυριτικά άλατα και τα μετατρέπει αντίστοιχα σε τετραφθοριούχο πυρίτιο και φθοριοπυριτικά άλατα:



Για το λόγο αυτό, το φθόριο προσβάλλει το γυαλί, το οποίο αποτελείται από πυριτικά άλατα.

Το υδρόθειο και η αμμωνία καίονται σε ατμόσφαιρα φθορίου.

Το οξυγόνο και το άζωτο δεν ενώνονται απ' ευθείας με το φθόριο, ενώ το χλώριο ενώνεται με το φθόριο μόνο ύστερα από θέρμανση.

Το φθόριο αποσυνθέτει τους υδρογονάνθρακες, ενώ ορισμένες οργανικές ενώσεις όπως η αλκοόλη, το τερεβινθέλαιο και ο αιθέρας, αναφλέγονται με φθόριο.

Χρήσεις. Το φθόριο φέρεται στο εμπόριο μέσα σε φιάλες από ειδικό χάλυβα. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή των αλάτων του, πολλά από τα οποία χρησιμοποιούνται πολύ σαν πρόσθετα στα ηλεκτρολυτικά τήγματα εξαγωγής των μετάλλων για τη δημιουργία ευτηκτικών μιγμάτων. Τα τελευταία χρόνια, το φθόριο χρησιμοποιείται πολύ στην παρασκευή οργανικών φθοριούχων ενώσεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα, λόγω της μεγάλης τους αντοχής, στη θερμότητα και τα χημικά αντιδράστηρια. Οι πιο συνηθισμένες από αυτές τις ενώσεις είναι το τεφλόν, που είναι πολυμερές του τετραφθοροαιθυλενίου ($\text{CF}_2=\text{CF}_2)_n$, και διάφορα άλλα είδη φθοριωμένων πλαστικών και καουτσούκ.

11.3 Χλώριο (Cl).

Το χλώριο το ανεκάλυψε ο Scheele (1774). Στην αρχή υπέθεσαν ότι είναι οξυγονούχος ένωση, αλλά ο Davy διεπίστωσε ότι είναι στοιχείο και το ονόμασε **χλώριο** από το χρώμα του.

Προέλευση. Το χλώριο δεν απαντά ελεύθερο στη φύση, γιατί είναι πολύ δραστικό. Απαντά όμως σε μεγάλες ποσότητες με μορφή αλάτων τόσο στο ορυκτό αλάτι (NaCl), δύσις και στο θαλασσινό νερό με τη μορφή χλωριούχων αλάτων των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών και, κυρίως, σαν χλωριούχο νάτριο. Από τα κυριότερα ορυκτά του χλωρίου, εκτός από το χλωριούχο νάτριο, είναι ο καρναλίτης ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και ο συλβίνης (KCl). Το χλώριο αποτελεί το 0,19% του στερεού φλοιού της γης (συμπεριλαμβανόμενης και της θάλασσας).

Παρασκευή.

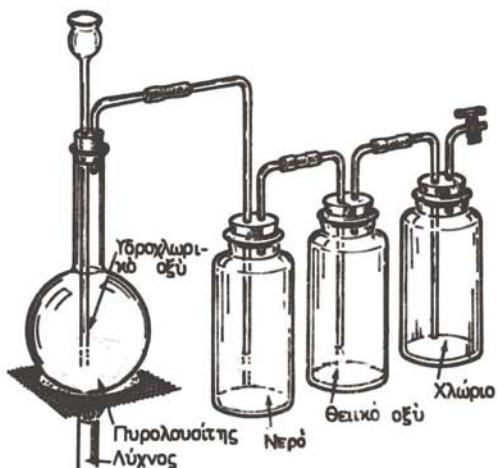
a) **Εργαστηριακά.** Συνήθως παρασκευάζεται με οξείδωση του υδροχλωρίου από διάφορα οξειδωτικά σώματα.

Με τη μέθοδο του Scheele, θερμαίνεται πυκνό διάλυμα υδροχλωρίου με πυρολουστή (σχ. 11.3):



Ελεγχόμενη ποσότητα χλωρίου μπορεί να παρασκευασθεί με την πρόσθεση κατά σταγόνες, πυκνού διαλύματος υδροχλωρίου σε κρυστάλλους υπερμαγγανικού καλίου:





Σχ. 11.3.

Παρασκευή χλωρίου με οξείδωση υδροχλωρικού οξέος από πυρολουσίτη. Το χλώριο, που σχηματίζεται, περνά μέσα από νερό, όπου πλένεται και κατόπιν από πυκνό θειικό οξύ, όπου ξηραίνεται.

Μία εύκολη εργαστηριακή παρασκευή χλωρίου, είναι η επίδραση υδροχλωρίου σε χλωράσβεστο:



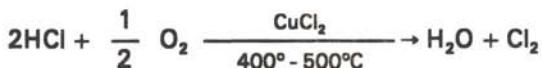
Για να καθαριστεί το χλώριο, που παρασκευάζεται από τις παραπάνω αντιδράσεις, διαβιβάζεται σε δύο διαδοχικές φιάλες, που περιέχουν νερό και πυκνό θειικό οξύ αντίστοιχα.

β) Βιομηχανικά. Παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Κατά την ηλεκτρόλυση γίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Ηλεκτρολυτικά επίσης, παρασκευάζεται το χλώριο σε μεγάλα ποσά, σαν παραπορίδων της ηλεκτρολυτικής εξαγωγής πολλών μετάλλων, όπως το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο κ.ά., από τα χλωριούχα άλατά τους.

Παλαιότερα το χλώριο παρασκευαζόταν με τη μέθοδο *Deacon*, κατά την οποία το υδροχλώριο οξειδώνεται απ' ευθείας από το οξυγόνο του αέρα στους 400 έως 500°C. Με καταλύτη χλωριούχο χαλκό (CuCl_2):



Για να απομακρυνθούν οι υδρατμοί, το παραγόμενο χλώριο διαβιβάζεται σε πυ-

κνό θειικό οξύ και υγροποιείται κατόπιν με ψύξη. Επειδή το υγρό χλώριο δεν προσβάλλει το χάλυβα, φέρεται στο εμπόριο μέσα σε χαλύβδινες φιάλες ή, αν πρόκειται για μεγάλες ποσότητες, μέσα σε χαλύβδινα τάνκερ.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το χλώριο είναι πρασινοκίτρινο αέριο, έντονης οσμής, 2,5 φορές βαρύτερο από τον αέρα. Υγροποιείται στους -34°C και στερεοποιείται στους -101°C . Η υγροποίηση του χλωρίου γίνεται εύκολα με συμπίεση (π.χ. με 6,6 Atm στους 20°C).

Το χλώριο διαλύεται λίγο στο νερό (2,3% κατ' όγκο στους 20°C). Το διάλυμα του χλωρίου στο νερό ονομάζεται **χλωριούχον ύδωρ**. Το μόριο του χλωρίου είναι διατομικό και πολύ σταθερό, διασπάται σε άτομα μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1200°C .

β) Χημικές. Το χλώριο είναι πολύ δραστικό στοιχείο, λιγότερο όμως από το φθόριο.

Με το υδρογόνο ενώνεται αργά, αν εκτεθεί στο διάχυτο φώς, και με ζωηρή έκρηξη, αν εκτεθεί στο άμεσο ηλιακό φως:

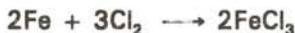


Αντιδρά απ' ευθείας με τα περισσότερα αμέταλλα και σχηματίζει χλωριούχες ενώσεις, όπως π.χ. με το θείο, το βόριο, το φωσφόρο κ.ά.



Δεν αντιδρά απ' ευθείας με τον άνθρακα, το οξυγόνο και το άζωτο αλλά σχηματίζει ενώσεις μαζί τους έμμεσα.

Ενώνεται απ' ευθείας με όλα τα μέταλλα και σχηματίζει χλωριούχα άλατα. Ορισμένα μέταλλα, που έχουν λεπτότατα διαμερισθεί, αναφλέγονται σε ατμόσφαιρα ξηρού χλωρίου. Η παρουσία υγρασίας αποτελεί σημαντικό ευνοϊκό παράγοντα στην προσβολή των μετάλλων από το χλώριο. Έτσι, ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος αν και προσβάλλονται εύκολα από το χλώριο παρουσία υγρασίας, πρέπει να θερμανθούν ζωηρά για να προσβληθούν από το ξηρό χλώριο:



Το χλώριο ενώνεται απ' ευθείας με πολλές ακόρεστες ανόργανες και οργανικές ενώσεις, όπως π.χ. το μονοξείδιο του άνθρακα, με το οποίο σχηματίζει φωσγένειο (COCl_2):



και το αιθυλένιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) με το οποίο παρέχει διχλωραιθάνιο:



Το χλώριο αντικαθιστά μερικά ή ολικά το υδρογόνο κορεσμένων οργανικών ενώσεων, όπως π.χ. οι υδρογονάθρακες, και παρέχει μόνο- ή πολυχλωριούχα παράγωγα.

Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, το χλώριο μπορεί να αποσπάσει όλο το υδρογόνο των υδρογοναθράκων με αποτέλεσμα την απανθράκωσή τους.

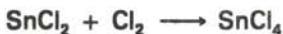
Το τερεβινθέλαιο (νέφτη, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) π.χ., αναφλέγεται σε ατμόσφαιρα χλωρίου και σχηματίζεται άνθρακας και υδροχλώριο:



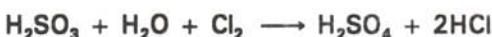
Το χλώριο οξειδώνει το υδροθειο και την αμμωνία σε θείο και άζωτο αντίστοιχα:



Οξειδώνει επίσης τα άλατα του δισθενούς κασσιτέρου και του δισθενούς σιδήρου:



τα διαλύματα του θειώδους οξέος σε θειικό οξύ:



και ελευθερώνει βρώμιο και ιώδιο από τα διαλύματα των αλάτων τους, π.χ.:



Όταν διαλύεται το χλώριο στο νερό (χλωριούχον ύδωρ), σχηματίζονται υποχλωριώδες και υδροχλωρικό οξύ κατά την αμφίδρομη αντίδραση:



Στη Θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως, το χλώριο αντιδρά με τους υδρατμούς και σχηματίζει υδροχλώριο και οξυγόνο:



Στην ίδια Θερμοκρασία επίσης, το χλώριο εκτοπίζει κατά κανόνα το οξυγόνο από τα μεταλλικά οξείδια και σχηματίζει χλωριούχα άλατα των αντίστοιχων μετάλλων.

Το χλώριο αντιδρά με αραιά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και, εν ψυχρώ, παρέχει μίγμα χλωριούχου και υποχλωριώδους άλατος, εφόσον το καυστικό αλκάλι βρίσκεται σε περίσσεια:



Αντίθετα, αν το διάλυμα του καυστικού αλκάλεως είναι πυκνό και θερμό και το χλώριο σε περίσσεια, σχηματίζεται χλωριούχο και χλωρικό άλας:



Χρήσεις. Το χλώριο χρησιμοποιείται σε μεγάλα ποσά στη σύνθεση του υδροχλωρίου και την παρασκευή των χλωρικών και χλωριούχων αλάτων, καθώς και στην παρασκευή των υποχλωριώδων αλάτων και της χλωρασβέστου, που χρησιμοποιούνται πολύ σαν λευκαντικά και αποστειρωτικά.

Μεγάλα ποσά χλωρίου χρησιμοποιούνται, επίσης, στην παρασκευή οργανικών διαλυτών, που δεν αναφλέγονται, όπως π.χ. το τριχλωροαιθυλένιο ($\text{CHCl} = \text{CCl}_2$) και ο τετραχλωράνθρακας (CCl_4), στην παρασκευή του βυνιλοχλωριδίου ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) για την κατασκευή πλαστικών (P.V.C.) και ακόμα στην παρασκευή χλωροφορμίου και άλλων αναισθητικών, αντισηπτικών και εντομοκτόνων, όπως το D.D.T. και το εξαχλωροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$).

Το χλώριο χρησιμοποιείται επίσης σαν λευκαντικό του βαμβακιού και του λινού και σαν αποστειρωτικό του νερού.

Στον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο χρησιμοποιήθηκε και σαν πολεμικό αέριο διότι έχει την ιδιότητα να προσβάλλει τα αναπνευστικά όργανα.

11.4 Βρώμιο (Br).

Το βρώμιο ανακαλύφθηκε από τον *Balard* (1826), ο οποίος το ονόμασε βρώμιο από τη χαρακτηριστική του οσμή.

Προέλευση. Απαντά, κυρίως με τη μορφή βρωμιούχων αλάτων του μαγνησίου, του καλίου και του νατρίου στο θαλάσσιο νερό και στα αλατούχα κοιτάσματα της Αλσατίας. Το βρώμιο απαντά επίσης σε πολλά θαλάσσια φυτά.

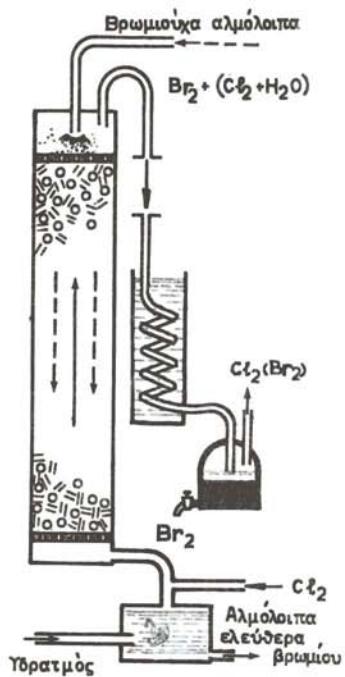
Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Μπορεί να παρασκευασθεί με οξείδωση των βρωμιούχων αλάτων, κατά τρόπο ανάλογο με το χλώριο. Συνήθως παρασκευάζεται με απόσταξη μίγματος βρωμιούχου καλίου ή νατρίου και πυρολουσίτη με μετρίως πυκνό διάλυμα θειικού οξεούς:



Οι ατμοί του βρωμίου, που παράγονται, συλλέγονται μέσα σε λίγο νερό, όπου και αποχωρίζονται σαν σκούρο ερυθρό υγρό.

β) **Βιομηχανικά.** Παρασκευάζεται (σχ. 11.4) από τα αλμόλοιπα του θαλασσινού νερού, των αλάτων της Νεκράς Θάλασσας και ορισμένων αλατορυχίων της Αμερικής, όπου συναντάται με τη μορφή βρωμιούχων αλάτων.



Σχ. 11.4.

Διάταξη βιομηχανικής παρασκευής του βρωμίου από βρωμιούχα αλμόλοιπα.

Τα αλμόλοιπα θερμαίνονται στους 60°C και καταιονίζονται σε πύργους, από τη βάση των οποίων διαβιβάζονται αέριο χλώριο και υδρατμοί, οπότε τα βρωμιούχα άλατα οξειδώνονται σε βρώμιο:



Οι ατμοί του βρωμίου, που ελευθερώνονται, παρασύρονται από το ρεύμα των υδρατμών και βγαίνουν από την κορυφή του πύργου, όπου ψύχονται και υγροποιούνται. Οι ατμοί βρωμίου, που δεν υγροποιούνται κατακρατούνται σε άλλο πύργο, γεμάτο με ρηνίσματα σιδήρου, όπου σχηματίζεται βρωμιούχος σίδηρος (FeBr_3). Ο βρωμιούχος σίδηρος, που σχηματίζεται, εισάγεται στο αρχικό αλμόλοιπο, για αποδέσμευση και πάλι του βρωμίου που περιέχει.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Είναι σκούρο ερυθρό υγρό, πυκνότητας 3,14 που ζέει στους $58,8^{\circ}\text{C}$. Έχει έντονη οσμή, προσβάλλει ζωηρά την επιδερμίδα και οι ατμοί του προσβάλλουν τα αναπνευστικά όργανα. Στερεοποιείται στους $-7,3^{\circ}\text{C}$ σε καστανόχρουν κρυσταλλικό στερεό με ασθενή μεταλλική λάμψη. Το μόριό του είναι διατομικό, σταθερό και διασπάται μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000°C .

Διαλύεται στο νερό (3,5% κατά βάρος στους 15°C) και παρέχει **βρωμιούχον ύδωρ** το οποίο, κατά τρόπο ανάλογο προς το χλωριούχον ύδωρ, δίνει υποβρωμιώ-

δες οξύ και υδροβρωμικό οξύ:



Το βρώμιο διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο, ο αιθέρας, ο τετραχλωράνθρακας κ.ά.

β) Χημικές. Οι χημικές ιδιότητες του βρωμίου είναι ανάλογες με τις ιδιότητες του χλωρίου, αλλά γενικά το βρώμιο είναι λιγότερο δραστικό από το χλώριο. Ενώνεται καταλυτικά (Pt) με το υδρογόνο στους 100°C ή χωρίς καταλύτη στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως.

Ενώνεται απ' ευθείας με πολλά αμέταλλα στοιχεία, όπως το θείο, το αρσενικό, ο φωσφόρος, το αντιμόνιο κ.ά., και με τα περισσότερα μέταλλα, με τα οποία σχηματίζει βρωμιούχα άλατα.

Το βρώμιο αντικαθιστά το ιώδιο στα άλατά του:



και σχηματίζει με τα καυστικά αλκάλια, κατά τρόπο ανάλογο με το χλώριο, υποβρωμιώδη (MBrO) και βρωμικά (MBrO_3) άλατα..

Σχηματίζει επίσης προϊόντα προσθήκης με τις ανόργανες και οργανικές ακόρεστες ενώσεις, καθώς και προϊόντα αντικαταστάσεως των υδρογόνων των οργανικών ενώσεων.

Το βρώμιο δρα οξειδωτικά όπως και το χλώριο. Οξειδώνει το υδρόθειο σε θείο, το θειώδες οξύ σε θειικό, την αμμωνία σε άζωτο κλπ.

Χρήσεις. Τα μεγαλύτερα ποσά βρωμίου χρησιμοποιούνται στην παρασκευή διβρωμοαιθανίου, το οποίο, μαζί με τον τετρααιθυλικό μόλυβδο, προστίθεται σαν αντικροτικό στις μηχανές εσωτερικής καύσεως που χρησιμοποιούν βενζίνη.

Το βρώμιο χρησιμοποιείται, επίσης, για την παρασκευή των αλάτων του, που βρίσκουν εφαρμογή στη φωτογραφική (AgBr), τη φαρμακευτική κ.ά. Τέλος, το βρώμιο αποτελεί χρήσιμο αντιδραστήριο, τόσο για την Ανόργανο, όσο και για την Οργανική Χημεία.

11.5 Ιώδιο (J).

Ανακαλύφθηκε από τον *Courtois* (1812) στη στάχτη των φυτών της θάλασσας. Η ονομασία του οφείλεται στον *Gay-Lussac* από το ιώδες χρώμα των ατμών του.

Προέλευση. Απαντά σε μικρά ποσά στο θαλασσινό νερό ($0,001\%$) και σε ορισμένα φυτά της θάλασσας με τη μορφή αλάτων του με αλκάλια και αλκαλικές γαίες.

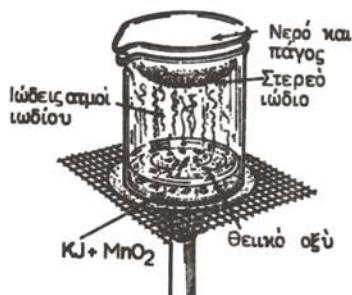
Η κυριότερη πηγή ιωδίου είναι το νίτρο της Χιλής, στο οποίο περιέχεται με τη μορφή ιωδικού νατρίου (NaJO_3).

Παρασκευή.

α) Εργαστηριακά. Παρασκευάζεται, κατά τρόπο ανάλογο με το χλώριο και το βρώμιο, με οξείδωση των ιωδιούχων αλάτων, όπως π.χ. με θέρμανση μίγματος ιωδιούχου καλίου και πυρολουσίτη με αραιό θειικό οξύ (σχ. 11.5).



β) Βιομηχανικά. Μετά από εκχύλιση με νερό της στάχτης των φυκιών και αφού κρυσταλλωθούν τα χλωριούχα και θειικά άλατα, το αλμόλοιπο, που παραμένει, υφίσταται κατεργασία με χλώριο, το οποίο οξειδώνει το ιώδιο των αλάτων σε ελεύθερο ιώδιο:



Σχ. 11.5.

Παρασκευή ιωδίου με οξείδωση ιωδιούχου καλίου από πυρολουστή.

Το ιώδιο παρασκευάζεται, επίσης, από το νίτρο της Χιλής. Μετά από διάλυση του νίτρου σε νερό και κρυστάλλωση του πιο δυσδιάλυτου νιτρικού νατρίου, το αλμόλοιπο, που παραμένει και στο οποίο περιέχονται τα ιωδικά άλατα, κατεργάζεται με υπολογισμένη ποσότητα δξινου θειώδους νατρίου (NaHSO_3), ώστε να αναχθούν τα $\frac{4}{5}$ του ιωδικού άλατος, που περιέχονται στο αλμόλοιπο, σε ιωδιούχο, κατά την αντίδραση:



Κατόπιν το διάλυμα οξινίζεται και από το ιωδικό νάτριο ελευθερώνεται ιωδικό οξύ ενώ από το ιωδιούχο νάτριο ελευθερώνεται υδροϊώδιο. Το ιωδικό οξύ και το υδροϊώδιο αντιδρούν μεταξύ τους και παρέχουν ιώδιο:



Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το ιώδιο είναι μαύρο κρυσταλλικό στερεό, με μεταλλική λάμψη. Η πυκνότητά του είναι 4,94, τήκεται στους 113°C και ζέει στους 187°C . Η τάση όμως των ατμών του είναι τόσο μεγάλη στη θερμοκρασία τήξεώς του, ώστε εξαχνώνεται απευθείας χωρίς να τακεί.

Το μόριό του, που είναι διατομικό, είναι σταθερό μέχρι τους 400°C .

Διαλύεται ελάχιστα στο νερό και σχηματίζει, όπως το χλώριο και το βρώμιο, υποϊωδιώδες οξύ (HJO) και υδροϊωδικό οξύ:



Η διαλυτότητα του ιωδίου στο νερό αυξάνεται, αν προστεθεί ιωδιούχο κάλιο, διότι σχηματίζεται τριιωδιούχο κάλιο (KJ_3).

Τό ιώδιο διαλύεται σέ πολλούς οργανικούς διαλύτες και δίνει καστανόχρωα διαλύματα με οξυγονούχους διαλύτες, όπως οι αλκοόλες, οι αιθέρες κ.ά. και ιώδη με μη οξυγονούχους διαλύτες, όπως ο τετραχλωράνθρακας, ο διθειάνθρακας, το χλωροφόρμιο κ.ά.

β) Χημικές. Οι χημικές ιδιότητες του ιωδίου μοιάζουν γενικά με τις ιδιότητες των άλλων αλογόνων, το ιώδιο όμως είναι πολύ λιγότερο δραστικό.

Με το υδρογόνο ενώνεται στους $400^{\circ}C$, αλλά και στη θερμοκρασία αυτή, η αντίδραση που γίνεται είναι αμφίδρομη:



Ενώνεται απ' ευθείας με τα περισσότερα αμέταλλα και σχηματίζει πολλές ενώσεις με τα άλλα αλογόνα όπως π.χ. το χλωριούχο ιώδιο (JCl), το βρωμιούχο ιώδιο ($JBBr$) κ.ά.

Υπό κατάλληλες συνθήκες, αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και δίνει ιωδιούχα άλατα, τα οποία, κατά κανόνα, είναι χρωματισμένα.

Σε όξινο περιβάλλον, το ιώδιο δρα οξειδωτικά. Οξειδώνει π.χ. το υδρόθειο σε θείο:



το θειώδες οξύ σε θειικό:



και τα θειοθειικά σε τετραθειονικά:



(Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται πολύ στην Αναλυτική Χημεία).

Το ιώδιο, τόσο σε μορφή ατμών, όσο και σε διάλυμα, απορροφάται εύκολα από διάφορα πορώδη ή κολλοειδή σώματα, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις και από κρυσταλλικά σώματα και τα χρωματίζει καστανά ή κυανά. Ιδιαίτερα έντονη είναι η κυανή απόχρωση, που δίνει το ιώδιο στο άμυλο.

Ο χρωματισμός του αμύλου από το ιώδιο είναι τόσο ευαίσθητος, ώστε επιτρέπει την ανίχνευση του ιωδίου, ακόμα και σε ποσότητα ίση με 10^{-7} g ανά cm^3 .

Χρήσεις. Διάλυμα ιωδίου σε οινόπνευμα (10%) ονομάζεται **βάρμα ιωδίου** και χρησιμοποιείται στην ιατρική, διότι έχει αντισηπτικές ιδιότητες. Από τις ενώσεις του ιωδίου χρησιμοποιούνται το ιωδοφόρμιο (CHJ_3) σαν αντισηπτικό, το ιωδιούχο κάλιο για τη θεραπεία παθήσεων από σπειροχέτες, ο ιωδιούχος άργυρος (AgJ) στη φωτογραφική και για την πρόκληση τεχνητής βροχής, το ιωδικό νάτριο ($NaJO_3$) στην αρτοποιία κ.ά.

Το ιώδιο, τέλος, χρησιμοποιείται στην Αναλυτική Χημεία και την Οργανική Χημεία.

11.6 Γενικά για τα υδραλογόνα.

Υδραλογόνα ονομάζονται οι ενώσεις των αλογόνων με το υδρογόνο. Το υδροχλώριο, το υδροβρώμιο και το υδροϊώδιο στη συνήθη θερμοκρασία είναι άχρωα αέρια, ενώ το υδροφθόριο είναι υγρό. Τα υδραλογόνα υγροποιούνται εύκολα και διαλύνονται ζωηρά στο νερό, οπότε παρέχουν υδροφθορικό, υδροχλωρικό, υδρο-βρωμικό και υδροϊωδικό οξύ αντίστοιχα.

Τα καθαρά υδραλογόνα, σε υγρά κατάσταση, δεν είναι ηλεκτρολύτες. Ξηρά υδραλογόνα δεν είναι πολύ δραστικά στη συνήθη θερμοκρασία.

Τα μόριά τους είναι πολύ σταθερά. Όταν θερμανθούν, διασπώνται κατά τη γενική εξίσωση:



και η διάσπαση αυτή αυξάνεται από το υδροχλώριο προς το υδροϊώδιο, ενώ το μόριο του υδροφθορίου είναι σταθερό και σε υψηλές ακόμα θερμοκρασίες.

Γενικές μέθοδοι παρασκευής των υδραλογόνων.

Οι κυριότερες μέθοδοι παρασκευής των υδραλογόνων είναι οι παρακάτω:

1) Η επίδραση θειικού οξέος στα αντίστοιχα αλογονούχα άλατα, όπως π.χ. στο φθοριούχο ασβέστιο και χλωριούχο νάτριο:



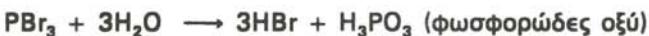
Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται μόνο για την παρασκευή υδροφθορίου και υδροχλωρίου, διότι το υδροβρώμιο και το υδροϊώδιο οξειδώνονται από το θειικό οξύ. Για την παρασκευή των δύο τελευταίων υδραλογόνων με την παραπάνω μέθοδο, πρέπει το θειικό οξύ να αντικατασταθεί από ένα άλλο μη οξειδωτικό οξύ, όπως π.χ. το φωσφορικό οξύ.

2) Η απευθείας ένωση υδρογόνου και αλογόνου:



Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως στη βιομηχανική παρασκευή του υδροχλωρίου.

3) Η προσθήκη νερού στις αλογονούχες ενώσεις του φωσφόρου, π.χ. του βρωμιούχου και ιωδιούχου φωσφόρου:



4) Η επίδραση υδροθείου σε υδατικά διαλύματα των αλογόνων, π.χ.:





Οι δύο τελευταίες μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή του υδροβρωμίου και του υδροϊώδίου.

Οι κυριότερες γενικές χημικές ιδιότητες των υδραλογόνων είναι οι παρακάτω:

Όλα οξειδώνονται από το οξυγόνο και ευκολότερα το υδροϊώδιο, του οποίου η οξείδωση σε ιώδιο γίνεται ακόμη και στη συνήθη θερμοκρασία. Η οξείδωση του υδροβρωμίου και υδροχλωρίου γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και οδηγεί σε αμφίδρομες αντιδράσεις, που γίνονται ποσοτικές, πάνω από τους 500°C. Τέλος, το υδροφθόριο, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν οξειδώνεται από το οξυγόνο.

Τα υδατικά διαλύματα των υδραλογόνων είναι, με εξαίρεση το υδροφθόριο, ισχυρά οξέα, που δίστανται πλήρως σε δλες τις συγκεντρώσεις τους.

Τα υδραλογόνα είναι πάρα πολύ δραστικά και προσβάλλουν τα περισσότερα από τα μέταλλα, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τα αντίστοιχα αλογονούχα άλατα του μικροτέρου σθένους των μετάλλων.

Τέλος, τα υδραλογόνα, με την επίδραση οξειδωτικών σωμάτων, οξειδώνονται στα αντίστοιχα αλογόνα.

11.7 Υδροφθόριο (HF).

Παρασκευή. Το υδροφθόριο μπορεί να παρασκευασθεί με απ' ευθείας ένωση των στοιχείων του. Τόσο όμως εργαστηριακά όσο και βιομηχανικά παρασκευάζεται από τα ορυκτά του και κυρίως από το φθορίτη (CaF_2) με επίδραση θειικού οξέος:



Η παρασκευή γίνεται μέσα σε δοχεία από μόλυβδο, που πολύ λίγο προσβάλλεται από το υδροφθόριο.

Ιδιότητες. Είναι ππητικό, άχρουν, δηλητηριώδες υγρό, ζέει στους 19°C και ατμίζει στον υγρό αέρα. Σε πυκνά διαλύματα το μόριό του αποδίδεται από τον τύπο H_2F_2 , ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 100°C από τον τύπο HF. Διαλύεται άφθονα στο νερό, όπου σχηματίζει το υδροφθορικό οξύ, που είναι πολύ ασθενέστερο από το υδροχλωρικό. Σχηματίζει φθοριούχα άλατα και προσβάλλει την άμμο (SiO_2) και το γυαλί, που αποτελείται από πυριτικά άλατα (NaSiO_3):



Για το λόγο αυτό το υδροφθόριο χρησιμοποιείται για τη χάραξη του γυαλιού. Διάφορα οργανικά σώματα, όπως ο φελλός, το χαρτί, το καουτσούκ κ.ά. προσβάλλονται από το υδροφθόριο. Δεν προσβάλλει όμως την παραφίνη και γι' αυτό φυλάγεται σε δοχεία από παραφίνη.

Το αέριο υδροφθόριο είναι ιδιαίτερα ερεθιστικό και προσβάλλει τα μάτια και

τους βρόγχους. Στο δέρμα προκαλεί επικίνδυνα εγκαύματα.

Χρήσεις. Το υδροφθόριο χρησιμοποιείται για τη χάραξη του γυαλιού. Το γυαλί καλύπτεται από λεπτό στρώμα παραφίνης, επάνω στην οποία χαράζονται τα διάφορα σχήματα που θέλουμε να αποτυπωθούν στο γυαλί. Κατόπιν το γυαλί εκτίθεται στην επίδραση ατμών ή διαλύματος υδροφθορίου, τα οποία διαβρώνουν τα μέρη του γυαλιού που έχουν χαραχθεί. Η επιφάνεια που προσβάλλεται είναι διαφανής, εάν χρησιμοποιηθεί διάλυμα υδροφθορίου και αδιαφανής (οραque), εάν χρησιμοποιηθεί αέριο υδροφθόριο. Το υδροφθορικό οξύ και τα φθοριούχα άλατα έχουν αντισηπτικές ιδιότητες και για το λόγο αυτό, κυρίως τα φθοριούχα άλατα των αλκαλίων, χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά των τροφίμων. Τα ίδια άλατα χρησιμοποιούνται και για την καταστροφή των ζυμομυκήτων. Το υδροφθόριο χρησιμοποιείται επίσης για τον καθαρισμό του σιδήρου από τη σκουριά του.

11.8 Υδροχλώριο (HCl).

Προέλευση. Συναντάται σε μικρά ποσά στον αέρα, στα αέρια των ηφαιστείων και στα τρεχούμενα νερά των ηφαιστειογενών περιοχών. Το υδροχλώριο βρίσκεται στο γαστρικό υγρό (1 έως 2%) και συμβάλλει σημαντικά στο μηχανισμό της πέψεως.

Παρασκευή.

a) **Εργαστηριακά.** Παρασκευάζεται εύκολα, με την προσθήκη σταγόνων πυκνού θειικού οξέος σε στερεό χλωριούχο νάτριο (σχ. 11. 8α). Η αντίδραση γίνεται εν ψυχρώ, για την κανονική δύμως έκλυση και απαγωγή του υδροχλωρίου, πρέπει να θερμανθούν τα σώματα που αντιδρούν:



Μπορούμε, επίσης, να πάρομε εύκολα υδροχλώριο, αν θερμάνουμε πυκνό διάλυμα υδροχλωρίου του εμπορίου με ταυτόχρονη προσθήκη πυκνού θειικού οξέος σε σταγόνες (σχ. 11.8β).

Το υδροχλώριο, που παρασκευάζεται με τις παραπάνω εργαστηριακές μεθόδους, ξηραίνεται διαβιβαζόμενο μέσα από πλυντρίδα με πυκνό θειικό οξύ.

b) **Βιομηχανικά.** Παρασκευάζεται με τις δύο παρακάτω μεθόδους:

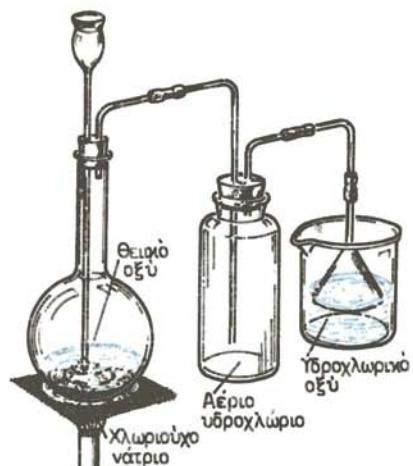
1) Με απευθείας ένωση υδρογόνου και χλωρίου. Τα δύο αέρια παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου και ενώνονται εύκολα, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο για το χλώριο:



Η συνένωσή τους επιταχύνεται στην πράξη με διοχέτευση του μίγματος των αερίων επάνω από καταλύτη, όπως ο ενεργός άνθρακας, ή με επίδραση χλωρίου σε περίσσεια υδρογόνου.

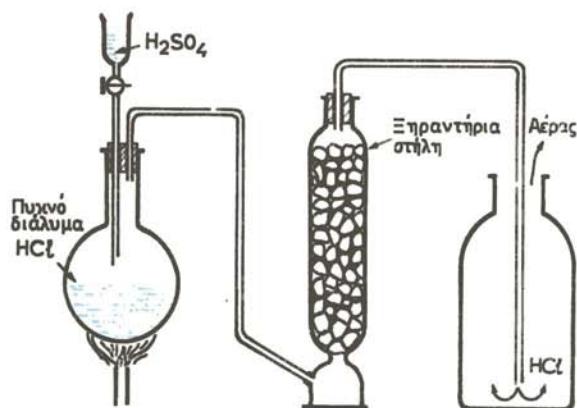
2) Με επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό χλωριούχο νάτριο. Η αντίδραση αυτή γίνεται σε δύο φάσεις.

Σε συνήθη θερμοκρασία, σχηματίζεται δέξινο θειικό νάτριο και υδροχλώριο και η μετατροπή υποβοηθάται με θέρμανση του μίγματος μέχρι 150°C. Με παραπέρα



Σχ. 11.8α.

Παρασκευή υδροχλωριούχου με επίδραση θειικού οξέος σε χλωριούχο νάτριο.



Σχ. 11.8β.

Παρασκευή υδροχλωρίου με θέρμανση πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος.

Θέρμανση, μέχρι 800°C , το δίνιο θειικό νάτριο αντιδρά με το χλωριούχο νάτριο και δίνει ουδέτερο θειικό νάτριο και υδροχλώριο:



Το υδροχλώριο, που παρασκευάζεται με τις δύο παραπάνω μεθόδους, αφού ψυχθεί, διαλύεται σε νερό και έρχεται στο εμπόριο με τη μορφή πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (πυκνότητας 1,19 και περιεκτικότητας 38% κατά βάρος).

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Είναι αέριο άχρουν. Υγροποιείται στους $-84,90^{\circ}$ σε άχρουν υγρό και στρεοποιείται στους $-114,8^{\circ}\text{C}$ σε λευκό κρυσταλλικό στερεό. Είναι πολύ διαλυτό στο νερό. Στους 0°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, ένας όγκος νερού διαλύει 500 όγκους υδροχλωρίου. Το κορεσμένο διάλυμα υδροχλωρίου στους 15°C περιέχει 42,9% κατά βάρος υδροχλώριο και έχει πυκνότητα 1,212.

Τόσο το αέριο υδροχλώριο όσο και τα πυκνά διαλύματά του (περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 20% κατά βάρος), καπνίζουν στον αέρα, όταν υπάρχει υγρασία.

β) Χημικές. Το αέριο υδροχλώριο διατίθεται σε πολλά μέταλλα και σχηματίζει χλωριούχες ενώσεις με το μικρότερο σθένος των μετάλλων, π.χ.:



[Σε αντίθεση με το χλώριο, που σχηματίζει τις χλωριούχες ενώσεις των μετάλ-

λων με το μεγαλύτερο σθένος, όπως π.χ. στην περίπτωση του σιδήρου και του κασσίτερου, τον τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl_3) και τετραχλωριούχο κασσίτερο (SnCl_4) αντίστοιχα.

Τα διαλύματα του υδροχλωρίου, δηλαδή του υδροχλωρικού οξέος, αντιδρούν ζωηρά με τα μέταλλα (εκτός του υδραργύρου, του χρυσού και των μετάλλων της ομάδας του λευκοχρύσου) και σχηματίζουν τα αντίστοιχα άλατα των μετάλλων. Ο χαλκός διαλύεται αργά από το υδροχλωρικό οξύ, ενώ ο άργυρος διαλύεται μόνο παρουσία οξυγόνου:

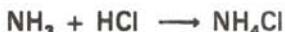


Όπως αναφέρθηκε, τα ευγενή μέταλλα δεν προσβάλλονται από το υδροχλωρικό οξύ, ενώ προσβάλλονται από το **βασιλικό νερό**, το οποίο είναι μίγμα ενός μέρους νιτρικού οξέος και τριών μερών υδροχλωρικού και παρέχει χλώριο κατά την αντίδραση:



Στην παρουσία ακριβώς του χλωρίου οφείλεται η διάλυση των ευγενών μετάλλων.

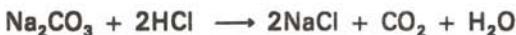
Το υδροχλώριο αντιδρά απ' ευθείας με την αμμωνία παρουσία ιχνών υγρασίας και σχηματίζει χλωριούχο αμμώνιο:



καθώς επίσης και με τα οξείδια και τα υδροξείδια των μετάλλων και δίνει χλωριούχα άλατα, όπως π.χ. με το οξείδιο του χαλκού (CuO) και το υδροξείδιο του ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$:



Ως ισχυρό οξύ, αντικαθιστά ασθενή οξέα από άλατά τους. Π.χ. διασπά τα ανθρακικά, τα θειώδη, τα νιτρώδη και πολλά θειούχα και διαλυτά πυριτικά άλατα:



Τέλος, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο σχετικά με το χλώριο, όταν στο υδροχλώριο επιδράσουν διάφορα οξειδωτικά σώματα, οξειδώνεται σε χλώριο.

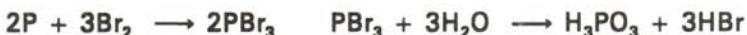
Χρήσεις. Το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται τόσο στα εργαστήρια ως αντιδραστήριο, όσο και στη βιομηχανία, για την παρασκευή χλωρίου, χλωριούχων αλάτων, βασιλικού νερού για τη διάλυση των ευγενών μετάλλων, όπως επίσης και στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, τη βιομηχανία της ζαχάρεως, της γλυκόζης, του συνθετικού καουτσούκ και τέλος στην παρασκευή διαφόρων οργανικών φαρμακευτικών προϊόντων κ.ά.

11.9 Υδροβρώμιο (HBr).

Παρασκευή. Μπορεί να παρασκευασθεί με απ' ευθείας ένωση υδρογόνου και βρωμίου με καταλύτη λευκοχρυσιούχο αμιαντο:



Ευκολότερα παρασκευάζεται με προσθήκη Br_2 κατά σταγόνες, σε μίγμα νερού και ερυθρού φωσφόρου. Η αντίδραση γίνεται ως εξής: Ο φωσφόρος ενώνεται με το Br_2 και σχηματίζει τριβρωμιούχο (PBr_3) ή πενταβρωμιούχο φωσφόρο (PBr_5) που αντιδρούν αμέσως με το νερό και παράγουν υδροβρώμιο:



Μία άλλη μέθοδος παρασκευής υδροβρωμίου είναι η διαβίβαση ρεύματος υδροθείου σε φιάλη, που περιέχει βρώμιο με λεπτό στρώμα νερού:



Το υδροβρώμιο δεν μπορεί να παρασκευασθεί ανάλογα με το υδροχλώριο από βρωμιούχα άλατα και θειικό οξύ, επειδή το υδροβρώμιο, που σχηματίζεται στην αρχή, οξειδώνεται από το θειικό οξύ σε βρώμιο:



Εάν όμως αντικατασταθεί το θειικό οξύ από άλλο οξύ, που δεν ανάγεται από το HBr, όπως π.χ. το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), είναι δυνατόν να παρασκευασθεί υδροβρώμιο:



Ιδιότητες.

Φυσικές – Χημικές. Είναι αέριο άχρουν που ατμίζει στον υγρό αέρα, έχει οσμή ερεθιστική και προσβάλλει τους βλεννογόνους ιστούς. Τα διαλύματά του στο νερό όταν εκτεθούν στον αέρα και το ηλιακό φως οξειδώνονται αργά και χρωματίζονται κίτρινα, επειδή ελευθερώνεται βρώμιο:



Το αέριο υδροβρώμιο είναι λιγότερο σταθερό από το υδροχλώριο και διασπάται με ισχυρή θέρμανση (από τους 800°C):



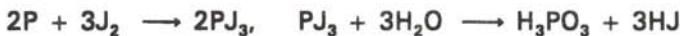
Χημικά το υδροβρώμιο μοιάζει με το υδροχλώριο. Τα διαλύματά του διαλύουν τα μέταλλα, τα μεταλλικά οξείδια, τα ανθρακικά άλατα και σχηματίζουν σταθερά

βρωμιούχα άλατα. Οξειδώνεται ευκολότερα από το υδροχλώριο. Έτσι το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το θειικό οξύ, τα οποία δεν επιδρούν στο υδροχλώριο, οξειδώνουν το υδροβρώμιο σε βρώμιο.

Χρήσεις. Το υδροβρώμιο είναι χρήσιμο αντιδραστήριο στα χημικά εργαστήρια και ειδικά στην Οργανική Χημεία.

11.10 Υδροϊώδιο (HJ).

Παρασκευή. Παρασκευάζεται όπως ακριβώς και το υδροβρώμιο με επίδραση νερού κατά σταγόνες σε μίγμα ιωδίου και ερυθρού φωσφόρου:



Το υδροϊώδιο παρασκευάζεται επίσης με απευθείας ένωση των στοιχείων του· πρέπει όμως να γίνει θέρμανση στους 440°C και απαιτείται περίσσεια υδρογόνου. Τέλος, διάλυμα υδροϊώδιου μπορεί να παρασκευασθεί με διαβίβαση υδροθείου μέσα σε υδατικό διάλυμα ιωδίου:



Ιδιότητες.

Φυσικές – Χημικές. Το υδροϊώδιο είναι αέριο άχρουν, που ατμίζει στον υγρό αέρα. Έχει ερεθιστική επίδραση στους βλεννογόνους ιστούς. Είναι πολύ διαλυτό στο νερό. Είναι ασταθέστερο από τα άλλα υδραλογόνα και διασπάται, όταν εκτεθεί στο φως ή όταν θερμανθεί στους 180°C.

Γενικά οι χημικές ιδιότητες του υδροϊώδιου είναι ανάλογες με τις ιδιότητες του υδροχλωρίου και του υδροβρωμίου. Τα διαλύματά του (υδροϊωδικό οξύ) αντιδρούν με διάφορα μέταλλα, μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια και σχηματίζουν τα αντίστοιχα ιωδιούχα άλατα. Κατά την επίδρασή του σε ορισμένα μέταλλα εμφανίζεται δραστικότερο από το υδροχλώριο και το υδροβρώμιο. Έτσι προσβάλλει γρήγορα τον άργυρο και τον υδράργυρο.

Σε μίγμα με το οξυγόνο το υδροϊώδιο αποσυντίθεται όταν εκτεθεί στο φως:



με αποτέλεσμα τα διαλύματα του υδροϊώδιου να χρωματίζονται καστανά από το ιώδιο που ελευθερώνεται.

Χρήσεις. Επειδή διασπάται πολύ εύκολα σε υδρογόνο και ιώδιο είναι ισχυρό αναγωγικό και γι' αυτό έχει ενδιαφέρουσες χρήσεις στην Οργανική Χημεία.

11.11 Οξυγονούχες ενώσεις του χλωρίου.

Γενικά.

Το χλώριο δεν ενώνεται απευθείας με το οξυγόνο, σχηματίζει όμως μία σειρά από οξυγονούχες ενώσεις: οξείδια, οξέα και άλατα, από τα οποία κυριότερα είναι τα παρακάτω:

Μονοξείδιο του χλωρίου: Cl_2O	υποχλωριώδες οξύ: HClO υποχλωριώδες νάτριο: NaClO
Διοξείδιο του χλωρίου: ClO_2	χλωριώδες οξύ: HClO_2 χλωριώδες νάτριο: NaClO_2
	χλωρικό οξύ: HClO_3 χλωρικό νάτριο: NaClO_3
Επτοξείδιο του χλωρίου: Cl_2O_7	υπερχλωρικό οξύ: HClO_4 υπερχλωρικό νάτριο: NaClO_4

Από τις παραπάνω ενώσεις οι πιο σημαντικές, είναι τα υποχλωριώδη και τα χλωρικά άλατα.

Υποχλωριώδη άλατα. Είναι τα άλατα του υποχλωριώδους οξέος. Παρασκευάζονται στη συνήθη θερμοκρασία, με επίδραση χλωρίου σε διαλύματα υδροξειδίων των μετάλλων, όπως π.χ. τα υποχλωριώδη άλατα του νατρίου και του καλίου:



Οι παραπάνω αντιδράσεις παρέχουν διαλύματα, που περιέχουν μίγμα χλωριούχου και υποχλωριώδους άλατος του μετάλλου. Ο διαχωρισμός τους είναι δύσκολος, λόγω της αστάθειας των υποχλωριώδών αλάτων και, γι' αυτό, τα υποχλωριώδη άλατα χρησιμοποιούνται συνήθως σε μίγμα με τα χλωριούχα. Εκτός από τα καυστικά αλκαλία, και τα διαλύματα των ανθρακικών αλκαλίων παρέχουν, εν ψυχρώ με χλώριο, μίγμα υποχλωριώδους και χλωριούχου άλατος..

Βιομηχανικά, τα υποχλωριώδη παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση αραιού (10%) διαλύματος χλωριούχου άλατος. Κατά την ηλεκτρόλυση, το χλώριο που ελευθερώνεται στην άνοδο, αφήνεται να αντιδράσει με το υδροξείδιο, που σχηματίζεται στην κάθοδο, οπότε σχηματίζεται υποχλωριώδες και χλωριούχο άλας. Το χλωριούχο άλας συμμετέχει και πάλι στον κύκλο της ηλεκτρολύσεως (σχ. 11.11α).

Τα υποχλωριώδη άλατα του νατρίου και του καλίου φέρονται στο εμπόριο με το όνομα *eau de Labarque* (NaClO) και *eau de Javelle* (KClO) και χρησιμοποιούνται σαν λευκαντικά και οξειδωτικά. Γενικά τα υποχλωριώδη άλατα είναι ταυτόχρονα οξειδωτικά και μέσα χλωριώσεως.

Οι οξειδωτικές τους ιδιότητες οφείλονται στη διάσπασή τους σε οξυγόνο «εν τῷ γεννάσθαι» κατά την αντίδραση:



ενώ οι χλωριωτικές ιδιότητες των υποχλωριώδών αλάτων, εκδηλώνονται παρουσία υδροχλωρικού οξέος, οπότε ελευθερώνεται χλώριο:



Τα υποχλωριώδη άλατα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 50°C μετατρέπονται σε χλωριούχα και χλωρικά:



Τα υποχλωριώδη χρησιμοποιούνται πολύ σαν λευκαντικά τόσο για οικιακή χρήση όσο και για βιομηχανική (π.χ. υφαντουργία, χαρτοποιία κ.ά.). Χρησιμοποιούνται επίσης και σαν αποστειρωτικά μέσα.



Σχ. 11.11α.

Διάταξη ηλεκτρολυτικής παρασκευής υποχλωριωδών αλάτων.

Χλωράσβεστος. Μεταξύ των υποχλωριωδών με μεγάλη πρακτική εφαρμογή, είναι και η χλωράσβεστος.

Παρασκευάζεται με διαβίβαση χλωρίου σε διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου και κατά τρόπο γενικό παριστάνεται από τον τύπο CaOCl_2 .

Η χλωράσβεστος είναι λευκή κόνις, που απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα.

Η κοινή της ονομασία είναι **βρωμούσα**, λόγω της χαρακτηριστικής της οσμής, που οφείλεται στην παραγωγή χλωρίου κατά την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας σε αυτήν:



Κατά τρόπο ανάλογο προς τα υποχλωριώδη άλατα, η χλωράσβεστος διασπάται και δίνει οξυγόνο, ενώ με υδροχλωρικό οξύ παρέχει χλώριο. Η χλωράσβεστος χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν απολυμαντικό και λευκαντικό.

Χλωρικά άλατα. Είναι τα άλατα του χλωρικού οξέος. Παρασκευάζονται με επίδραση χλωρίου σε πυκνά διαλύματα υδροξειδίων των μετάλλων σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 50°C . Κατά την αντίδραση, σχηματίζεται αρχικά υποχλωριώδες, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε χλωρικό:



Όπως και τα υποχλωριώδη, τα χλωρικά άλατα παρασκευάζονται βιομηχανικά με ηλεκτρόλυση διαλυμάτων υδροξειδίων των μετάλλων σε θερμοκρασία 60°C έως 70°C . Το χλώριο, που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση, αφήνεται να επιδράσει στο υδροξείδιο, που σχηματίζεται στην κάθοδο, οπότε, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του διαλύματος, σχηματίζονται χλωρικά και χλωριούχα άλατα. Τα χλω-

ριούχα μετέχουν και πάλι στον κύκλο της πλεκτρολύσεως.

Από τα χλωρικά άλατα χρησιμοποιείται περισσότερο το χλωρικό κάλιο σαν οξειδωτικό, στην κατασκευή εκρηκτικών, σπίρτων και πυροτεχνημάτων.

11.12 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αλογόνων;
2. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας των αλογόνων;
3. Πώς μεταβάλλεται η ηλεκτραρνητικότητα των αλογόνων και η σταθερότητα των μορίων τους σε συνάρτηση με τον ατομικό τους αριθμό;
4. Ποιοι είναι οι γενικοί τρόποι παρασκευής των αλογόνων;
5. Σε ποιες περιπτώσεις τα αλογόνα εμφανίζονται να έχουν ηλεκτροθετικά σθένη;
6. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προσελεύσεως των αλογόνων;
7. Πώς παρασκευάζεται το φθόριο; Πού χρησιμοποιείται συνήθως;
8. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του φθορίου;
9. Τι είναι το τεφλόν και πού χρησιμοποιείται;
10. Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του χλωρίου;
11. Πώς παρασκευάζεται το χλώριο στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
12. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χλωρίου;
13. Τι είναι το «χλωριούχο ύδωρ» και τι το «βρωμιούχο ύδωρ»;
14. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας του χλωρίου; Αναφέρατε παραδείγματα;
15. Πώς αντιδρά το Cl_2 με διαλύματα καυστικών αλκαλίων;
16. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του χλωρίου;
17. Τι είναι το PVC και πού χρησιμοποιείται;
18. Πώς παρασκευάζεται το βρώμιο στο εργαστήριο και τη βιομηχανία; Πού χρησιμοποιείται συνήθως;
19. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του βρωμίου;
20. Τι είναι τα αλμόλοιπα και πώς αξιοποιούνται; Τι είναι το «νίτρο της Χιλής»;
21. Πώς παρασκευάζεται το ιώδιο στο εργαστήριο και τη βιομηχανία; Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του;
22. Τι είναι το «βάθμα ιωδίου» και τι το ιωδοφόρμιο; Πού χρησιμοποιούνται αυτά;
23. Ποιες είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής και οι γενικές χημικές ιδιότητες των υδραλογόνων;
24. Πώς παρασκευάζεται το HF και πού χρησιμοποιείται συνήθως;
25. Πώς επιδρά το HF στις πυριτικές ενώσεις; Αναφέρατε παραδείγματα.
26. Πώς παρασκευάζεται το HCl στο εργαστήριο και στη βιομηχανία;
27. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προσελεύσεως του HCl και ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του;
28. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του HCl;
29. Τι είναι το «βασαλικό νέρο»; Ποια είναι η χαρακτηριστική του ιδιότητα;
30. Πώς παρασκευάζονται και πού χρησιμοποιούνται το HBr και το HI; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές τους;
31. Ποια είναι τα κυριότερα οξείδια του χλωρίου; Ποιων οξέων είναι ανυδρίτες;
32. Πώς παρασκευάζονται τα υποχλωριαδή άλατα και ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
33. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας των υποχλωριαδών αλάτων; Αναφέρατε παραδείγματα.
34. Τι είναι η χλωράσθετος και πού χρησιμοποιείται;
35. Πώς παρασκευάζονται τα χλωρικά άλατα και πού χρησιμοποιούνται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΘΕΙΟ ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

12.1 Θείο (S).

Προέλευση. Το Θείο απαντά ελεύθερο και σε μεγάλες ποσότητες στις ηφαιστειογενείς περιοχές. Στην Ευρώπη, τα πιο σημαντικά κοιτάσματα θείου βρίσκονται στη Σικελία. Μικρότερες ποσότητες θείου υπάρχουν και στην Ελλάδα (Μήλος, Σουσάκι κ.ά.). Τα σημαντικότερα όμως κοιτάσματα θείου βρίσκονται, με μορφή θειοστρωμάτων, στην Αμερική (Λουιζιάνα και Τέξας) και στην Ιαπωνία. Με τη μορφή υδροθείου και διοξειδίου του θείου βρίσκεται στα αέρια που εξέρχονται από τα ηφαίστεια.

Το αυτοφυές θείο των ηφαιστειογενών περιοχών προέρχεται από την οξείδωση του υδροθείου από το οξυγόνο του αέρα και από την επίδραση του υδροθείου στο διοξειδίο του θείου:



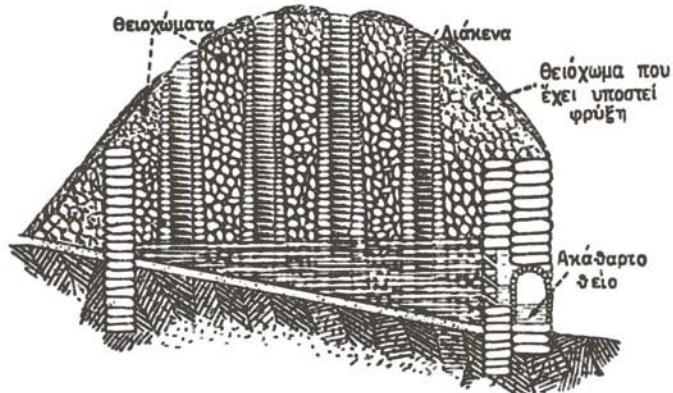
Το Θείο απαντά πολύ συχνά με τη μορφή θειούχων ενώσεων των μετάλλων, σπουδαιότερες από τις οποίες είναι ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο γαληνήτης (PbS) και ο σφαλερίτης (ZnS), όπως επίσης και με τη μορφή θειικών αλάτων, κυριότερα από τα οποία είναι το άνυδρο θειικό ασβέστιο ή ανυδρίτης (CaSO_4), ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), το θειικό βάριο ή βαρυτίτης (BaSO_4), το θειικό στρόντιο ή γλαύκινος (SrSO_4), ο θειικός μόλυβδος ή αγγλεζίτης (PbSO_4) κ.ά.

Το Θείο είναι από τα στοιχεία, που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των ζώντων οργανισμών, διότι αποτελεί συστατικό των αλβουμινών, που περιέχουν 0,8 έως 2,4% θείο. Τα φυτά παίρνουν το απαραίτητο γι' αυτά θείο από τα θειικά άλατα του εδάφους.

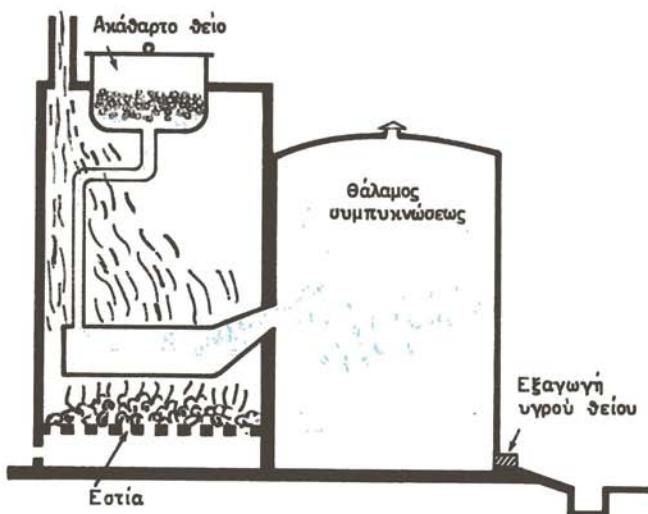
Ενώσεις του θείου περιέχονται στους γαιάνθρακες (1 έως 1,5%), στους λιγνίτες (μέχρι 5%), και στο πετρέλαιο, ενώ και φυσικά αέρια περιέχουν υδρόθειο (Γαλλία, Καναδάς).

Εξαγωγή.

a) **Από τα θειοχώματα.** Για την εξαγωγή του θείου, τα θειοχώματα τοποθετούνται σε κάθετους σωρούς, ανάμεσα στους οποίους αφήνονται διάκενα και οι οποίοι καλύπτονται στο επάνω μέρος με θειοχώματα, που έχουν υποστεί φρύξη. Κατόπιν οι σωροί αναφλέγονται και το θείο καίγεται γύρω από τα διάκενα όπου κυκλοφορεί αέρας (σχ. 12.1a).



Σχ. 12.1α.
Εξαγωγή του θείου από τα θειοχώματα.

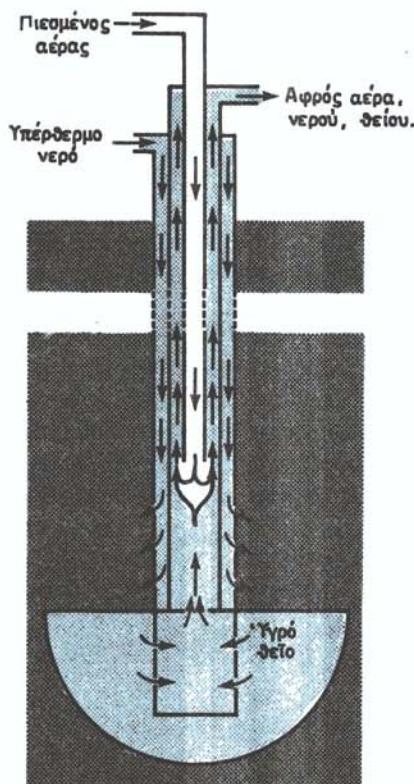


Σχ. 12.1β.
Καθαρισμός θείου με απόσταξη.

Από τη θερμότητα, που ελευθερώνεται, τήκεται το μεγαλύτερο μέρος του θείου των θειοχωμάτων, το οποίο ρέει στη βάση του σωρού, που είναι επικλινής και συλλέγεται σε δεξαμενές. Το θείο, που παράγεται έτσι, είναι καθαρότητας 90 έως 98%. Για να καθαριστεί τελείως, αποστάζεται και οι ατμοί διοχετεύονται σε πλινθόκτιστους θαλάμους, όπου συμπυκνώνονται σε λεπτότατη σκόνη (άνθη του θείου), αν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από το σημείο τήξεως του θείου (σχ. 12.1β). Αν η θερμοκρασία αυξηθεί, τότε το θείο που αποστάζει, συλλέγεται υγρό στον πυθμένα των θαλάμων και κατόπιν χύνεται σε ξύλινα καλούπια. Έτσι, παρασκευάζεται το ραβδόμορφο θείο.

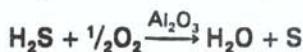
β) Από τα θειοστρώματα. Στην Αμερική το θείο βρίσκεται με τη μορφή θειοστρωμάτων (σε βάθος 180 έως 400 m), περιεκτικότητας 60 έως 70% σε θείο.

Από τα θειοστρώματα, το θείο εξάγεται με τη μέθοδο *Frash* (1891). Κατά τη μέθοδο αυτή, εισάγεται στο έδαφος μέχρι το βάθος όπου βρίσκονται τα θειοστρώματα, σύστημα από τρεις συγκεντρικούς σωλήνες (σχ. 12.1γ). Από τον εξωτερικό σωλήνα εισάγεται υπέρθερμος υδρατμός (165°C), που προκαλεί την τήξη του θείου. Από τον κεντρικό διαβιβάζεται αέρας υπό πίεση, με τη βοήθεια του οποίου το τηγμένο θείο ανεβαίνει στην επιφάνεια του εδάφους. Το θείο, που λαμβάνεται με τον τρόπο αυτό, είναι περιεκτικότητας 99,6% και δεν έχει ανάγκη από άλλο καθαρισμό.



Σχ. 12.1γ.
Εξαγωγή του θείου από τα θειοστρώματα με τη μέθοδο *Frash*.

γ) **Από τα φυσικά αέρια.** Τα φυσικά αέρια της Lacq (Γαλλία) περιέχουν 15% υδρόθειο, το οποίο, αφού διαχωρισθεί από τους υδρογονάνθρακες, οξειδώνεται από τον αέρα. Η αντίδραση καταλύνεται από οξείδιο του αργιλίου:



Το θείο, που λαμβάνεται από τα φυσικά αέρια με την παραπάνω μέθοδο, έχει καθαρότητα 99,98%.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το θείο είναι λεμονοκίτρινο στερεό, που τήκεται στους 113°C περίπου και ζέει στους $444,5^{\circ}\text{C}$, σε ατμοσφαιρική πίεση. Το θείο είναι αδιάλυτο στο νερό, πολύ λίγο διαλυτό στην αλκοόλη, τον αιθέρα, τα αιθέρια έλαια και ευδιάλυτο στο διθειούχο άνθρακα (CS_2).

Αλλοτροπικές μορφές του θείου. Το θείο συναντάται σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές τόσο ως κρυσταλλικό, όσο και ως άμορφο. Οι μορφές αυτές είναι οι παρακάτω:

1) **Κρυσταλλικό θείο:**

- α) Ορθορομβικό ή οκταεδρικό ή α-θείο.
- β) Μονοκλινές ή πρισματικό ή β-θείο.

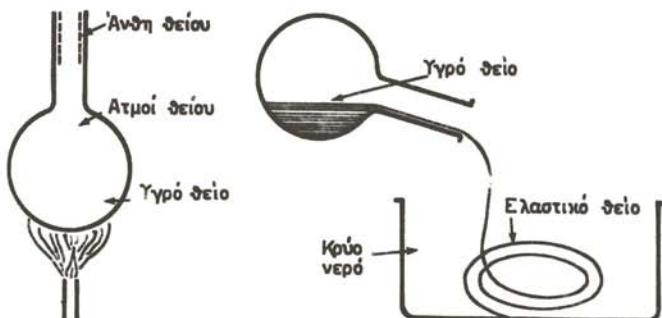
2) **Άμορφο θείο:**

- α) Ελαστικό ή πλαστικό.
- β) Λευκό ή γάλα του θείου.
- γ) Κολλοειδές θείο.

3) **Υγρό θείο.**

Το **ορθορομβικό θείο** είναι η σταθερή μορφή του θείου σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από $95,5^{\circ}\text{C}$. Παρασκευάζεται με κρυστάλλωση από διαλύματα θείου σε διθειούχο άνθρακα. Τήκεται στους 113°C περίπου, αν θερμανθεί γρήγορα. Αν θερμανθεί αργά, τότε από τους $95,5^{\circ}\text{C}$ μετατρέπεται σε **μονοκλινές θείο**, που τήκεται στους $119,25^{\circ}\text{C}$. Το μόριο και του ορθορομβικού και του μονοκλινού θείου αποτελείται από κυκλικούς δακτύλιους με οκτώ άτομα θείου (S_8).

Το **ελαστικό θείο** λαμβάνεται με απόχυση τήγματος θείου σε κρύο νερό (σχ. 12.16) και είναι καστανοκίτρινη πλαστική μάζα, η οποία, με την πάροδο του χρόνου, σκληραίνεται αργά και μετατρέπεται σε ορθορομβικό θείο.



Σχ. 12.16.
Παρασκευή ελαστικού θείου.

Το **λευκό θείο ή γάλα του θείου** σχηματίζεται, όταν αποχωρίζεται το θείο από διαλύματα με διάφορες χημικές αντιδράσεις, όπως π.χ. με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος σε διάλυμα θειούχων αλάτων ή την οξείδωση ψυχρού διαλύματος υδροθείου. Αυτή η μορφή του θείου είναι διαλυτή στο διθειούχο άνθρακα.

Το **κολλοειδές θείο** παρασκευάζεται κατά την προσθήκη αραιού οξέος σε αραιό διάλυμα θειοθειικού άλατος ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), ή με διαβίβαση υδροθείου μέσα από διάλυμα διοξειδίου του θείου.

Υγρό Θείο. Το υγρό θείο, όταν θερμαίνεται αργά υψηλότερα από τη θερμοκρασία τήξεώς του, μετατρέπεται στην αρχή σε πορτοκαλέρυθρο ευκίνητο υγρό, το οποίο βαθμιαία μεταβάλλεται σε σκοτεινό ερυθρό, που καθίσταται απότομα παχύρρευστο στους 160°C . Με παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας, το χρώμα του μεταβάλλεται σε μαύρο, ενώ το ίδιο καθίσταται και πάλι σιγά-σιγά περισσότερο ρευστό, μέχρι του σημείου ζέσεως στους $444,6^{\circ}\text{C}$, οπότε δίνει σκοτεινούς ερυθρούς καπνούς.

β) Χημικές. Το θείο καίεται στον αέρα και σχηματίζει διοξείδιο του θείου (SO_2).

Σε τήγμα, ενώνεται με το υδρογόνο και δίνει υδρόθειο (H_2S).

Ενώνεται εύκολα με τα αλογόνα και σχηματίζει αλογονούχες ενώσεις (π.χ. S_2Cl_2).

Τα διάφορα οξειδωτικά σώματα (όπως τα χλωρικά, τα νιτρικά, τα υπεροξείδια, κ.ά.) αντιδρούν εν θερμώ ζωηρά με το θείο.

Το θείο αντιδρά, επίσης εν θερμώ, με αμέταλλα στοιχεία, όπως ο φωσφόρος, το αρσενικό και ο άνθρακας και με τα περισσότερα μέταλλα, σχηματίζοντας θειούχες ενώσεις.

Τα αραιά οξέα δέν αντιδρούν με το θείο. Τα οξειδωτικά οξέα, όπως το νιτρικό και το θειικό, σε πυκνά διαλύματα, οξειδώνουν το θείο σε θειικό οξύ και διοξείδιο του θείου αντίστοιχα:



Το θείο διαλύεται εν θερμώ στα διαλύματα των καυστικών αλκαλίων.

Χρήσεις. Το θείο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του θειικού οξέος, του θειώδους ασβεστίου και θειώδους μαγνησίου (που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία του χαρτιού), του διθειούχου άνθρακα, στην κατασκευή σπίτων και πυροτεχνημάτων, μαύρης πυρίτιδας, θειοχρωμάτων καί στη θείωση τού καουτσούκ. Τό θείο χρησιμοποιείται επίσης στή θείωση τών αμπελιών.

12.2 Υδρόθειο (H_2S).

Το υδρόθειο είναι η κυριότερη από τις υδρογονούχες ενώσεις του θείου. Σε μίγμα με άλλα αέρια, περιέχεται στα αέρια των ηφαιστείων.

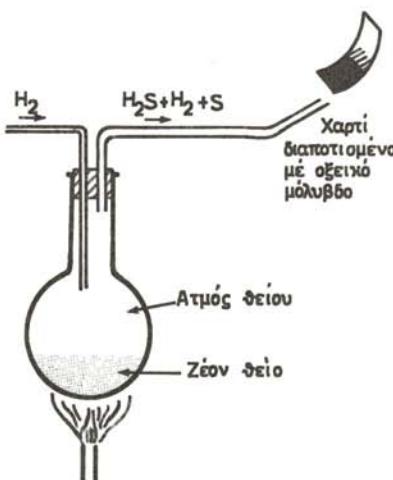
Σχηματίζεται κατά τη σήψη θειούχων οργανικών ενώσεων, όπως οι αλβουμίνες (αυγά). Ποσότητα υδροθείου είναι διαλυμένη στα μεταλλικά θειούχα νερά.

Παρασκευή. Υδρόθειο σχηματίζεται όταν μέσα σε τήγμα θείου διαβιβασθεί υδρογόνο (σχ. 12.2).

Συνήθως παρασκευάζεται με επίδραση αραιού θειικού ή υδροχλωρικού οξέος σε θειούχο σίδηρο, οπότε χρησιμοποιείται η συσκευή του *Kipp*.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το υδρόθειο είναι αέριο άχρουν, με πολύ δυσάρεστη οσμή (σάπια αυγά). Υγροποιείται σε άχρουν υγρό στους $-60,75^{\circ}\text{C}$. Διαλύεται μέτρια στο νερό (1 δύκος νερού διαλύει 2,6 δύκους υδροθείου στους 20°C).



Σχ. 12.2.

Παρασκευή υδροθείου με επίδραση υδρογόνου σε ατμούς θείου.

Το υδρόθειο είναι δηλητηριώδες σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1%. Είναι πολύ επικίνδυνο, διότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει το θάνατο μόνο με εισπνοές (για μεγάλο χρονικό διάστημα), επειδή παραλύει τα νεύρα της οσφρήσεως και έτσι δεν γίνεται αντιληπτή η οσμή του.

Το διάλυμα του υδροθείου στο νερό ονομάζεται **υδροθειούχο ύδωρ** και έχει όξινες ιδιότητες.

β) **Χημικές.** Σε περίσσεια αέρα, το υδρόθειο καίεται με κυανή φλόγα και δίνει διοξείδιο του θείου και νερό:



ενώ σε περιορισμένο ρεύμα αέρα κατακάθεται θείο:



Το υδρόθειο οξειδώνεται σε θείο αν διαβιβασθεί σε μίγμα με αέρα πάνω από οξείδιο του σιδήρου ή οξείδιο του αργιλίου, τα οποία έχουν καταλυτική δράση.

Με θέρμανση απουσία αέρα, το υδρόθειο διασπάται από τους 400°C σε υδρογόνο και θείο. Η διάσπαση αυτή καθίσταται πλήρης στους 700°C.

Ως ασθενές οξύ, διίσταται σε δύο στάδια, ως εξής:

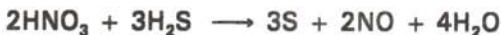


Σχηματίζει δύο σειρές αλάτων: **τα δξινα**, όπως π.χ. με το νάτριο (NaHS) και τα **κανονικά ή ουδέτερα** (Na_2S). Αντιδρά με πολλά μέταλλα εν θερμώ και σχηματίζει θειούχες ενώσεις και υδρογόνο.

Επειδή οξειδώνεται πολύ εύκολα, το υδρόθειο, έχει αναγωγικές ιδιότητες. Π.χ. ανάγει το θειικό οξύ σε διοξείδιο του θείου:



το νιτρικό οξύ σε οξείδιο του αζώτου:



το χλώριο σε υδροχλώριο:



και, κατά τρόπο ανάλογο, το βρώμιο και το ιώδιο σε υδροβρώμιο και υδροϊώδιο.

Ανάγει επίσης το διοξείδιο του θείου σε θείο:



τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου σε άλατα του δισθενούς και τέλος τα διαλύματα των υπερμαγγανικών και διχρωμικών αλάτων, σε όξινο περιβάλλον, σε άλατα του δισθενούς μαγγανίου και του τρισθενούς χρωμίου αντίστοιχα.

Χρήσεις. Επειδή τα περισσότερα μέταλλα σχηματίζουν δυσδιάλυτες θειούχες ενώσεις, το υδρόθειο χρησιμοποιείται στην Αναλυτική Χημεία, ως αντιδραστήριο, για την καταβύθιση και το διαχωρισμό των μετάλλων από τα διαλύματα των ιόντων τους.

12.3 Διοξείδιο του θείου (SO_2).

Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Μπορεί να παρασκευασθεί ή από το θειικό οξύ με αναγωγή εν θερμώ από χαλκό:



ή, ευκολότερα, με επίδραση κατά σταγόνες πυκνού θειικού οξέος σε διάλυμα οξείου θειώδους νατρίου (NaHSO_3) ή θειώδους ασβεστίου (CaSO_3) (σχ. 12.3):

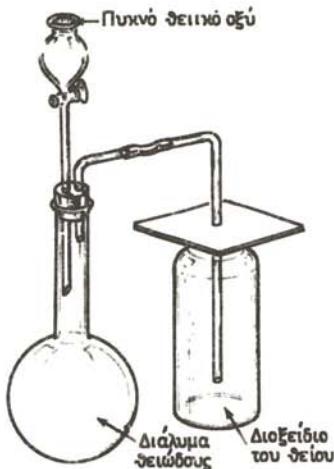


Το SO_2 , που λαμβάνεται, διαβιβάζεται μέσα από νερό, για να απαλλαχθεί από τους ατμούς του οξέος που το συνοδεύουν και κατόπιν μέσα από θειικό οξύ, για να ξηρανθεί.

β) **Βιομηχανικά.** Παρασκευάζεται με καύση θείου ή φρύξη θειούχων ορυκτών. Το θείο καίεται στον αέρα στους 250°C περίπου προς διοξείδιο του θείου και κατά την καύση, η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 300°C έως 500°C . Σε βιομηχανική κλί-

μακα, η καύση του θείου γίνεται σε κυλινδρικές περιστροφικές καμίνους, όπου το θείο φθάνει υγρό.

Τα θειούχα ορυκτά, εξάλλου, παρέχουν με φρύξη διοξείδιο του θείου και τέφρα από μεταλλικά οξείδια, όπως π.χ. ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης κ.ά.:



Σχ. 12.3.

Παρασκευή διοξειδίου του θείου με επίδραση θειικού οξέος σε θειώδες άλας.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό διοξείδιο τού θείου είναι άχρουν αέριο με έντονη οσμή, ευδιάλυτο στο νερό (ένας δύκος νερού σε 0°C διαλύει 80 δύκους διοξειδίου του θείου). Τα υδατικά διαλύματα του διοξειδίου του θείου παρουσιάζουν όξινη αντίδραση, διότι σχηματίζεται θειώδες οξύ. Το θειώδες οξύ είναι ασθενές και σχηματίζει δύο σειρές άλατα, τα οξείνα και τα κανονικά ή ουδέτερα θειώδη άλατα.

Το διοξείδιο του θείου υγροποιείται στους 18°C, με πίεση 3 ατμοσφαιρών (ή στους 0°C με πίεση 1,5 Atm) σε άχρουν υγρό, που ζέει στους -10°C, σε ατμοσφαιρική πίεση. Με γρήγορη εξάτμιση υγρού διοξειδίου του θείου, μπορεί να προκληθεί ψύξη μέχρι -60°C. Το υγρό διοξείδιο του θείου διαλύει διάφορα άλατα, όπως π.χ. το ιωδιούχο κάλιο, δίνοντας διαλύματα, τα οποία είναι ιονισμένα και, κατά συνέπεια ηλεκτρολύτες. Εκτός από άλατα, διαλύει και πολλά άλλα σώματα, όπως φωσφόρο, ιώδιο, θείο, ρητίνες κ.ά.

β) **Χημικές.** Το διοξείδιο του θείου έχει αναγωγικές και οξειδωτικές ιδιότητες, διότι μπορεί να οξειδωθεί σε τριοξείδιο του θείου, αλλά και να αναχθεί σε θείο.

Το διοξείδιο του θείου σε αέρια κατάσταση, παρουσιάζει πολύ μικρή τάση να ενωθεί με το οξυγόνο, παρουσία όμως νερού ή καυστικών αλκαλίων, οξειδώνεται αργά από τον αέρα και γρήγορα από σώματα που μπορούν να αναχθούν, όπως π.χ. το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τα αλογόνα, τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου κ.ά.:



Στις παραπάνω αντιδράσεις δηλαδή, το διοξείδιο του θείου δρα ως αναγωγικό.

Κατά τρόπο ανάλογο, το διοξείδιο του θείου ανάγει τα διχρωμικά και υπερμαγγινικά άλατα. Ανάγει επίσης πολλές ουσίες σε άχροα παράγωγά τους και, γι' αυτό, χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις σαν λευκαντικό.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες, το διοξείδιο του θείου συμπεριφέρεται σαν οξειδωτικό.

Οξειδώνει π.χ. το υδρόθειο σε θείο:



ή οξειδώνει στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα:



Το διοξείδιο του θείου παρουσιάζει ακόρεστο χαρακτήρα. Έτσι, ενώνεται απευθείας με το χλώριο σε άπλετο ηλιακό φως ή παρουσία ενεργού άνθρακα και παρέχει σουλφουρυλοχλωρίδιο (SO_2Cl_2):



Με το υπεροξείδιο του νατρίου, παρέχει θειικό νάτριο:



και, με ακόρεστες οργανικές ενώσεις, προϊόντα προσθήκης.

Χρήσεις. Το διοξείδιο του θείου χρησιμοποιείται κυρίως για τη σύνθεση του θειικού οξέος και την παρασκευή των θειωδών αλάτων. Χρησιμοποιείται επίσης, λόγω των αναγωγικών του ιδιοτήτων, σαν λευκαντικό στην υφαντουργική βιομηχανία (λεύκανση μαλλιού και μέταξας), σαν αντισηπτικό, απολυμαντικό, αντίζυμωτικό, για τη συντήρηση φρούτων, κρασιών, μπύρας, κρέατος κ.ά. Το διοξείδιο του θείου χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό στις παγοποιητικές μηχανές.

12.4 Τριοξείδιο του θείου (SO_3).

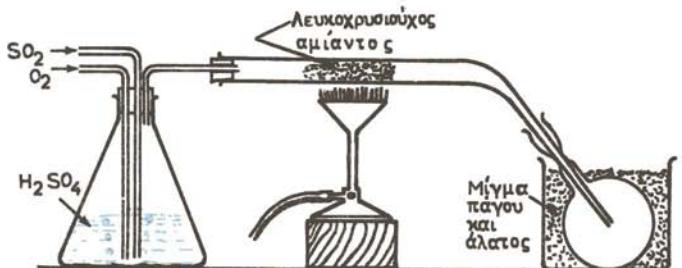
Παρασκευή.

a) **Εργαστηριακά.** Μπορεί να παρασκευασθεί με διαβίβαση μίγματος διοξειδίου του θείου και οξυγόνου μέσα από θερμαινόμενο σωλήνα, που περιέχει ως καταλύτη λευκοχρυσιούχο αρίαντο. Το σχηματιζόμενο τριοξείδιο του θείου συμπυκνώνεται μέσα σε ψυχόμενη φιάλη σε λευκό στερεό (σχ. 12.4).

Μπορεί ακόμα να παρασκευασθεί με απόσταξη άνυδρου θειικού σιδήρου [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]:



β) Βιομηχανικά. Παρασκευάζεται με τη μέθοδο της επαφής, η οποία αποτελεί τη σπουδαιότερη μέθοδο παρασκευής θειικού οξέος και είναι η, σε μεγάλη κλίμακα, καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου από το οξυγόνο (βλ. και στο θειικό οξύ).



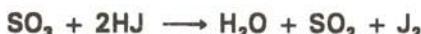
Σχ. 12.4a.

Παρασκευή τριοξειδίου του θείου με καταλυτική οξείδωση διοξειδίου του θείου από οξυγόνο.

Ιδιότητες.

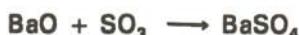
α) Φυσικές. Το τριοξείδιο του θείου είναι σώμα πολύμορφο. Απαντά σε τρεις διαφορετικές μορφές: Το α- τριοξείδιο του θείου είναι (βελονοειδείς κρύσταλλοι που μοιάζουν με τους κρυστάλλους του χιονιού και τήκονται στους $16,8^{\circ}\text{C}$), το β- τριοξείδιο του θείου (κρύσταλλοι όμοιοι με τους κρυστάλλους του αμιάντου, που τήκονται στους $32,5^{\circ}\text{C}$) και το γ- τριοξείδιο του θείου (με μορφή ανάλογη προς το β- τριοξείδιο του θείου, τήκεται στους $62,2^{\circ}\text{C}$ σε πίεση 1745 mmHg).

β) Χημικές. Θερμαινόμενο πάνω από 450°C , το τριοξείδιο του θείου διασπάται σε διοξείδιο και οξυγόνο. Η διάσπαση γίνεται πλήρης στους 900°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Σε πολλές αντιδράσεις, το τριοξείδιο του θείου δρα ως οξειδωτικό, αναγόμενο σε διοξείδιο. Έτσι, το υδροβρώμιο και το υδροϊώδιο οξειδώνονται σε βρώμιο και ιώδιο αντίστοιχα, π.χ.:



Η διάλυση του τριοξειδίου του θείου στο νερό είναι ζωηρή και ισχυρά εξώθερμη. Κατά τη διάλυσή του στο νερό σχηματίζει ένυδρες ενώσεις, μία από τις οποίες είναι το θειικό οξύ.

Πολλά βασικά οξείδια, αντιδρούν απευθείας με το τριοξείδιο του θείου και παρέχουν θειικά άλατα. Π.χ. το οξείδιο του βαρίου παρέχει θειικό βάριο:



Τέλος, το τριοξείδιο του θείου οξειδώνει εύκολα μεγάλο αριθμό οργανικών σωμάτων.

Χρήσεις. Το σύνολο της ποσότητας τριοξειδίου του θείου που παράγεται, μετατρέπεται σε θειικό οξύ.

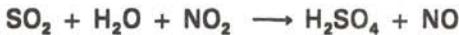
12.5 Θειικό οξύ (H_2SO_4).

Προέλευση. Τα άλατα του θειικού οξέος απαντώνται πολύ συχνά. Κυριότερα από αυτά είναι το θειικό ασβέστιο (ανυδρίτης $CaSO_4$ και γύψος $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), το θειικό βάριο ($BaSO_4$), το θειικό στρόντιο ($SrSO_4$) κ.ά.

Παρασκευή. Το θειικό οξύ παρασκευάζεται βιομηχανικά σε μεγάλη κλίμακα με δύο μεθόδους:

a) **Μέθοδος μολυβδίνων θαλάμων.** Βάση της μεθόδου αυτής είναι η μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ από αέρα, οξείδια του αζώτου και νερό, μέσα σε θαλάμους, που έχουν επένδυση μολύβδου.

Η μετατροπή αυτή μπορεί να παρασταθεί με τρόπο απλό από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Πάντως, ο ακριβής μηχανισμός της καταλυτικής δράσεως των οξειδίων του αζώτου, είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει τον ενδιάμεσο σχηματισμό νιτροζυλοθειικού οξέος ($NO \cdot HSO_4$), το οποίο τελικά υδρολύεται από το νερό σε θειικό οξύ. Οπωσδήποτε δύμας το δύο φαινόμενο μπορεί να παρουσιασθεί με τις δύο παραπάνω αντιδράσεις.

Η ολική απόδοση της μετατροπής του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ με τη μέθοδο των μολυβδίνων θαλάμων φθάνει τα 95 έως 98% της θεωρητικής. Το θειικό οξύ που παρασκευάζεται με αυτή τη μέθοδο περιέχει μικρά ποσά θειικού μολύβδου, οξειδίων του αζώτου και αρσενικού και είναι κατάλληλο για χρήση στη βιομηχανία λιπασμάτων, ενώ, για άλλες χρήσεις, πρέπει να υποστεί καθαρισμό από τα πιο πάνω στοιχεία.

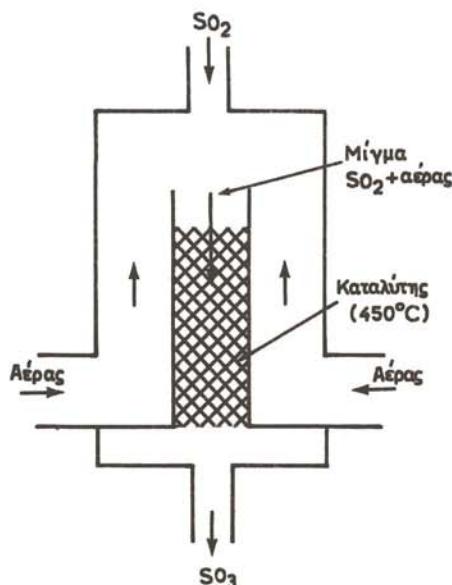
b) **Μέθοδος της επαφής.** Είναι η καταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του θείου, σε τριοξείδιο, και η ενυδάτωση του τριοξειδίου σε θειικό οξύ.

Η βιομηχανική πραγματοποίηση αυτής της παρασκευής είναι γνωστή με το όνομα μέθοδος της επαφής.

Επιτυγχάνεται με διαβίβαση μίγματος διοξειδίου του θείου και οξυγόνου μέσα από μετατροπείς, που περιέχουν στερεό καταλύτη και θερμαίνονται στους 440° έως $580^\circ C$. Οι μετατροπείς, είναι συνήθως δύο ή τρεις και αποτελούνται από κυλινδρικά χαλύβδινα δοχεία, ενώ σαν καταλύτης χρησιμοποιείται λεπτότατα διαμερισμένος λευκόχρυσος (μέλαν του λευκοχρύσου), επάνω σε αδρανή φορέα (π.χ. αμίαντο), ή πεντοξείδιο του βαναδίου, επίσης επάνω σε αδρανή φορέα (σχ. 12.5a).

Η ένωση τού διοξειδίου του θείου με το οξυγόνο είναι αντίδραση αμφίδρομη και εξώθερμη:





Σχ. 12.5α.

Διάταξη παρασκευής τριοξείδου του θείου με τη μέθοδο της επαφής.

Με κατάλληλη επιλογή της συστάσεως του μίγματος που διαβιβάζεται και της θερμοκρασίας, επιτυγχάνεται στην πράξη απόδοση της αντιδράσεως, που φθάνει στα 95 έως 98%.

Το τριοξείδιο του θείου, που σχηματίζεται, διαλύεται σε πυκνό θειικό οξύ, και το διάλυμα που προκύπτει, αραιώνεται βαθμιαία με νερό, μέχρι να παρασκευασθεί διάλυμα με την επιθυμητή περιεκτικότητα σε θειικό οξύ.

Η απευθείας διάλυση του τριοξείδου του θείου στο νερό αποφεύγεται, επειδή είναι πολύ ζωηρή και ελευθερώνει μεγάλη ποσότητα θερμότητας, με αποτέλεσμα ένα μέρος του τριοξείδου του θείου να εξαχνώνεται και να μην απορροφάται από το νερό.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το άνυδρο θειικό οξύ είναι υγρό σαν σιρόπι, πυκνότητας 1,838, που στερεοποιείται σε λευκό στερεό στους 10,5°C. Το άνυδρο θειικό οξύ δεν είναι σταθερό και διασπάται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 30°C, σε τριοξείδιο του θείου, που εκλύεται με μορφή λευκών καπνών, και νερό. Με ανύψωση της θερμοκρασίας, η διάσπαση γίνεται μεγαλύτερη:



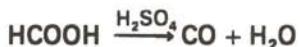
και, τέλος γίνεται πλήρης στούς 450°C. Με ψύξη, συμβαίνει το αντίστροφο φαινόμενο.

Το άνυδρο θειικό οξύ παρασκευάζεται με διάλυση της κατάλληλης ποσότητας τριοξείδου του θείου σε πυκνό θειικό οξύ.

Η διάλυση του θειικού οξέος στο νερό συνοδεύεται από έκλυση μεγάλου πο-

σού Θερμότητας. Για το λόγο αυτό, επιβάλλεται κατά την αραίωση του Θειικού οξέος σε νερό, να προστίθεται σιγά-σιγά το οξύ στο νερό και όχι αντίστροφα.

β) **Χημικές.** Επειδή έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει νερό, το Θειικό οξύ απανθρακώνει διάφορες οργανικές ενώσεις, που περιέχουν υδρογόνο και οξυγόνο με την αναλογία του νερού (υδατάνθρακες), όπως π.χ. το άμυλο, το βαμβάκι, το καλαμοσάκχαρο κ.ά. Αποσπά επίσης νερό και από άλλες οργανικές ενώσεις, όπως το μυρμηκικό οξύ (HCOOH), το οποίο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του άνθρακα:



Το ίδιο συμβαίνει και με το οξαλικό οξύ, την αιθυλική αλκοόλη κ.ά. Επιδρά, επίσης, στους ανώτερους αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τους οποίους σουλφουρώνει.

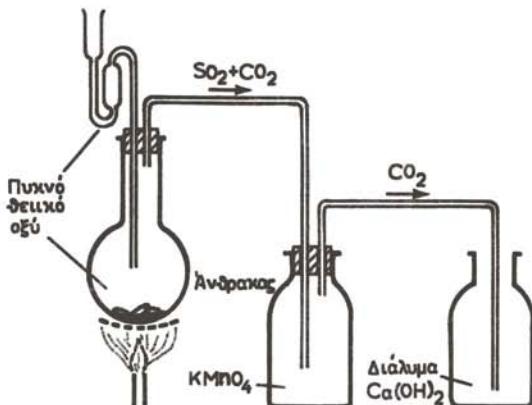
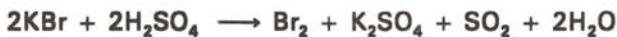
Το πυκνό Θειικό οξύ δρα οξειδωτικά και ανάγεται, ανάλογα με τις συνθήκες, σε διοξείδιο του θείου, θείο ή υδρόθειο. Π.χ. οξειδώνει τον άνθρακα (σχ. 12.5β) και το θείο σε διοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του θείου αντίστοιχα:



το φωσφόρο σε φωσφορώδες και φωσφορικό οξύ:



τα βρωμιούχα και ιωδιούχα άλατα σε βρώμιο και ιώδιο, π.χ.:



Σχ. 12.5β.

Επίδραση πυκνού ζέοντος θειικού οξέος σε άνθρακα.

(Στην περίπτωση των ιωδιούχων, ανάλογα με τις συνθήκες, το Θειικό οξύ ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, θείο ή υδρόθειο).

Τα υδατικά διαλύματα του θειικού οξέος συμπεριφέρονται σαν ισχυρά οξέα. Τα αραιά διαλύματα θειικού οξέος διαλύουν πολλά μέταλλα, οπότε σχηματίζεται θειικό άλας και ελευθερώνεται υδρογόνο. Δεν προσβάλλουν όμως τον υδράργυρο, το μόλυβδο, το χαλκό (απουσία αέρα), το βισμούθιο, το αντιμόνιο και τα ευγενή μέταλλα.

Το αργίλιο, το νικέλιο και το χρώμιο, όταν προσβληθούν, καλύπτονται από λεπτό στρώμα οξειδίων τους, το οποίο τά προστατεύει από παραπέρα προσβολή.

Εν ψυχρώ, το πυκνό θειικό οξύ πρακτικά δεν επιδρά στα μέταλλα, εκτός από τα αλκαλία και το μαγνήσιο, που διαλύονται με έκλυση υδρογόνου.

Εν θερμώ, το πυκνό θειικό οξύ επιδρά στα μέταλλα. Έτσι, διαλύει το χαλκό και σχηματίζει θειικό χαλκό:



και, κατά τρόπο ανάλογο, τον άργυρο και τον υδράργυρο, τους οποίους μετατρέπει σε θειικό άργυρο και θειικό υδράργυρο αντίστοιχα.

Το θειικό οξύ αντικαθιστά, εν θερμώ, τα πιπερικότερα οξέα, όπως το υδροχλώριο, το υδροφθρόνιο κλπ., στα άλατά τους και γιαυτό χρησιμοποιείται στην παρασκευή τους.

Χρήσεις. Το θειικό οξύ ονομαζόταν παλαιότερα και εξακολουθεί ακόμα να αναφέρεται ως *έλαιο του βιτριολίου* (βιτριόλι). Είναι το σπουδαιότερο από τα οξέα. Πυκνό διάλυμά του (πυκνότητας 1,84 και περιεκτικότητας 95,5% κατά βάρος σε H_2SO_4), χρησιμοποιείται πολύ στα χημικά εργαστήρια. Επειδή είναι ισχυρό μη πιπερικό οξύ, ισχυρά αφυδατικό και οξειδωτικό, χρησιμοποιείται πολύ στη βιομηχανία για την παρασκευή, καθαρισμό και ξήρανση πολλών ανοργάνων και οργανικών χημικών προϊόντων. Μεγάλη είναι η χρήση του θειικού οξέος στην παρασκευή λιπασμάτων. Χρησιμοποιείται επίσης στους συσσωρευτές μολύβδου.

12.6 Ερωτήσεις.

- Ποιες είναι οι σημαντικότερες πηγές προελεύσεως του S;
- Πώς θεωρείται ότι σχηματίζεται το αυτοφυές S των ηφαιστειογενών περιοχών;
- Ποια είναι τα σπουδαιότερα θειούχα ορυκτά;
- Πώς εξάγεται το S από τα θειοχώματα και πώς από τα θειοστρώματα;
- Πότε επιβάλλεται καθαρισμός του εξαγομένου S; Πώς πραγματοποιείται αυτός;
- Πώς λαμβάνεται το S από το H_2S των φυσικών αερίων;
- Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του S;
- Τι διαφέρει το «υγρό S» από το «γάλα του S»;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του S;
- Πού χρησιμοποιείται το S;
- Πώς παρασκευάζεται το H_2S και πού χρησιμοποιείται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του H_2S ;
- Τι είναι το «υδροθειούχο ύδωρ»; Γιατί έχει δύνεις ιδιότητες; Δείξτε το αναφέροντας τις σχετικές αντιδράσεις.
- Τι είδους άλατα σχηματίζει το H_2S ;
- Πώς εκδηλώνεται ο αναγωγικός χαρακτήρας του H_2S . Αναφέρατε τις αντίστοιχες αντιδράσεις.
- Πώς παρασκευάζεται το SO_2 στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του H_2S ;
- Γιατί το SO_2 σε υδατικό διάλυμα δίνει δύνη αντίδρασης;

19. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός και ο αναγωγικός χαρακτήρας του SO_2 ; Αναφέρατε παραδείγματα.
 20. Πώς εκδηλώνεται ο ακόρεστος χαρακτήρας του SO_2 ; Αναφέρατε παραδείγματα.
 21. Πού χρησιμοποιείται το SO_2 ;
 22. Πώς παρασκευάζεται το SO_3 στο εργαστήριο και στη βιομηχανία; Πού κυρίως χρησιμοποιείται;
 23. Πώς παρουσιάζεται το φαινόμενο του πολυμορφισμού στο SO_3 ;
 24. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες χημικές ιδιότητες του SO_3 ;
 25. Πώς παρασκευάζεται το H_2SO_4 ; Πού χρησιμοποιείται;
 26. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του H_2SO_4 ;
 27. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας του H_2SO_4 ; Αναφέρατε παραδείγματα.
 28. Σε τι διαφέρει η συμπεριφορά του πυκνού από το αραιό H_2SO_4 κατά την επίδρασή του στα διάφορα μέταλλα;
 29. Γιατί το H_2SO_4 χρησιμοποιείται συνήθως για την παρασκευή άλλων οξέων (π.χ. HCl , HNO_3);
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΑΖΩΤΟ – ΦΩΣΦΟΡΟΣ – ΑΡΣΕΝΙΚΟ – ANTIMONIO – ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ

13.1 Γενικά για τα στοιχεία της ομάδας του αζώτου.

Η πέμπτη ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τα στοιχεία αζώτο, φωσφόρο, αρσενικό, αντιμόνιο και βισμούθιο. Στο σύνολό τους τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν ενώσεις ως τρισθενή και ως πεντασθενή.

Από τα στοιχεία αυτά το αζώτο και ο φωσφόρος παρουσιάζουν σαφώς αμέταλλο χαρακτήρα και έχουν μεταξύ τους πολλές ομοιότητες. Και τα δύο αποτελούν βασικά συστατικά των ζωικών και φυτικών οργανισμών.

Το αρσενικό, το αντιμόνιο και το βισμούθιο είναι στοιχεία επαμφοτερίζοντα, στα οποία ο μεταλλικός χαρακτήρας γίνεται όλο και περισσότερο φανερός από το αρσενικό προς το βισμούθιο.

Όλα τα στοιχεία της ομάδας σχηματίζουν όχινα οξείδια, των οποίων ο όξινος χαρακτήρας μειώνεται από το αζώτο προς το βισμούθιο, και όλα σχηματίζουν υδρογονούχες ενώσεις του γενικού τύπου RH_3 . Οι ενώσεις του αρσενικού, του αντιμονίου και του βισμουθίου είναι ενδιάμεσου χαρακτήρα, μεταξύ των αλάτων των μετάλλων και των ομοιοπολικών ενώσεων των αμετάλλων στοιχείων.

13.2 Άζωτο (N_2).

Προέλευση. Το αζώτο είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία. Στη φύση απαντάται μεγάλος αριθμός, τόσο οργανικών όσο και ανοργάνων ενώσεων του αζώτου, πολλές από τις οποίες είναι μεγάλης σημασίας. Ελεύθερο, υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα, του οποίου αποτελεί το 78% κατά όγκο και το 75,5% κατά βάρος. Από τις ανδργανες ενώσεις του, που υπάρχουν στη φύση, σημαντικότερες είναι τα νιτρικά άλατα και κυρίως το νιτρικό νάτριο (νίτρο: $NaNO_3$), ενώ από τις οργανικές είναι τα λευκώματα (πρωτεΐνες) των οποίων αποτελεί βασικό συστατικό.

Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Άζωτο, απαλλαγμένο από αργό, που το συνοδεύει στον ατμοσφαιρικό αέρα, μπορεί να παρασκευασθεί στο εργαστήριο, με θέρμανση μίγματος, που προέρχεται από ανάμιξη ισομοριακών διαλυμάτων νιτρώδους νατρίου ($NaNO_2$) και χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), οπότε, αρχικά σχηματίζεται ασταθές νιτρώδες αμμώνιο:



το οποίο διασπάται σε άζωτο:

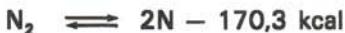


β) Βιομηχανικά. Σε μεγάλα ποσά, το άζωτο λαμβάνεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα με υγροποίηση και κατόπιν κλασματική απόσταξη, οπότε αρχικά εξαερώνεται το άζωτο, που ζέει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (σημείο ζέσεως -196°C), ενώ παραμένει ακόμα υγρό το οξυγόνο (σημείο ζέσεως -183,1°C). Η υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα γίνεται με τη μέθοδο Lindt, που, όπως αναφέρεται λεπτομερέστερα στο σχετικό κεφάλαιο για τον ατμοσφαιρικό αέρα, στηρίζεται στη συνεχή συμπίεση και εκτόνωση του αέρα, αφού προηγουμένως έχουν απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα και οι υδρατμοί που περιέχει. Το άζωτο, που παρασκευάζεται με αυτή τη μέθοδο, περιέχει και τα ευγενή αέρια, που περιέχονται στον αέρα (κυρίως αργό).

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το άζωτο είναι αέριο άχρουν, άοσμο, άγευστο, που υγροποιείται στους -196°C και στερεοποιείται στους -211°C σε μάζα, που μοιάζει με χιόνι. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό (2% κατά όγκο στους 8°C), ενώ είναι περισσότερο διαλυτό στην αλκοόλη και πολλούς άλλους διαλύτες και ιδίως στο πετρέλαιο.

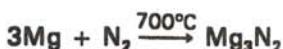
β) Χημικές. Το άζωτο χαρακτηρίζεται από τη μεγάλη του χημική αδράνεια. Σε κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας, δεν αντιδρά με κανένα στοιχείο. Το μόριο του αζώτου, διατομικό σε συνήθεις συνθήκες, καθίσταται μονοατομικό σε υψηλές θερμοκρασίες:



Το ποσό της θερμότητας, που απορροφάται στην παραπάνω αντίδραση, δείχνει τη μεγάλη σταθερότητα του μορίου του αζώτου. Στην πραγματικότητα, η παραπάνω διάσταση στους 3500°C δεν γίνεται, παρά μόνο σε ποσοστό 5%.

Με θέρμανση, το άζωτο ενώνεται απ' ευθείας με πολλά στοιχεία, όπως το υδρογόνο, το οξυγόνο, τον άνθρακα, το πυρίτιο, το βόριο και διάφορα μέταλλα. Με το οξυγόνο σχηματίζει, σε υψηλές θερμοκρασίες, μονοξείδιο (NO) και διοξείδιο του αζώτου (NO₂). Με υδρογόνο ενώνεται καταλυτικά και δίνει αμμωνία (NH₃).

Πολλά μέταλλα και μέταλλα, όπως το πυρίτιο, το βόριο, ο άνθρακας, το μαγνήσιο, το ασβέστιο, το βάριο, το αργίλιο, το τιτάνιο, το βολφράμιο κ.ά, αντιδρούν στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως και σχηματίζουν αζωτούχες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται **νιτρίδια**:



Τα νιτρίδια αποσυντίθενται από το νερό και δίνουν αμμωνία, π.χ.:



Με σχηματισμό ηλεκτρικών εκκενώσεων σε ατμόσφαιρα αζώτου σε ελαττωμένη πίεση λαμβάνεται **ενεργός άζωτο**, το οποίο είναι πολύ δραστικότερο από το συνηθισμένο και παρέχει σειρά από αντιδράσεις, στις οποίες ενώνεται με πολλά μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία στη συνήθη θερμοκρασία.

Χρήσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό του αζώτου χρησιμοποιείται για την παρασκευή αμμωνίας, νιτρικού οξέος και αζωτούχων λιπασμάτων.

Σε ελεύθερη κατάσταση, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, π.χ. στους ηλεκτρικούς λαμπτήρες, στα θερμόμετρα, στους ηλεκτρικούς κλιβάνους κ.ά.

13.3 Ατμοσφαιρικός αέρας.

Σύσταση. Εκτός από το άζωτο και το οξυγόνο που είναι τα κύρια συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα και καλύπτουν το 99% της κατ' όγκο συστάσεώς του, περιέχει ακόμα αργό και άλλα ευγενή αέρια, όπως επίσης και διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς.

Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα στον αέρα είναι 0,03%, μπορεί όμως να ανεβεί μέχρι 0,14% σε κακά αεριζόμενους χώρους. Το ποσοστό των υδρατμών εξάλλου, μεταβάλλεται αισθητά και κυμαίνεται γύρω στο 1%, μπορεί όμως, σε υγρές περιοχές, να φθάσει μέχρι 4%.

Η μέση κατ' όγκο σύσταση του ξηρού αέρα είναι:

άζωτο	78%
οξυγόνο	21%
διοξείδιο του άνθρακα	0,3%
υδρογόνο	0,0001%
αργό	0,94%
νέο	0,0018%
ήλιο	0,0005%
κρυπτό	0,0001%
ξένο	0,000009%.

Εκτός από τα παραπάνω μόνιμα συστατικά, ο ατμοσφαιρικός αέρας μπορεί να περιέχει και μικρά ποσά αμμωνίας, οξειδίων του αζώτου, διοξειδίου του θείου και ζόντος. Αυτές οι προσμίξεις προέρχονται από χημικές αντιδράσεις, που γίνονται στην ατμόσφαιρα, όπως π.χ. η αποσύνθεση οργανικών ουσιών και η καύση λιθανθράκων και άλλων καυσίμων, που περιέχουν θείο.

Εκτός από τα αέρια, που αναφέρθηκαν παραπάνω, ο ατμοσφαιρικός αέρας περιέχει και κονιορτό (περίπου 50.000 τεμαχίδια στερεών ουσιών ανά cm^3 αέρα), που αποτελείται από άνθρακα, διοξείδιο του πυριτίου, διάφορα άλατα (κυρίως χλωριούχα) και βακτήρια.

Προσδιορισμός της συστάσεως του αέρα. Η κατ' όγκο αναλογία των βασικών συστατικών του αέρα (οξυγόνου, αζώτου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών) μπορεί να γίνει ως εξής: Ορισμένος όγκος αέρα διαβιβάζεται μέσα σε διάλυμα πυρογαλλόλης και καυστικού καλίου, το οποίο απορροφά το οξυγόνο και το διοξείδιο

του άνθρακα. Η μείωση, επομένως, του δύκου του αέρα, αντιπροσωπεύει τον δύκο του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα. Ίσος δύκος αέρα διαβιβάζεται μέσα σε διάλυμα καυστικού καλίου, το οποίο απορροφά μόνο το διοξείδιο του άνθρακα. Κατά συνέπεια, η μείωση του δύκου αντιπροσωπεύει τον δύκο του διοξειδίου του άνθρακα. Η διαφορά των δύο δύκων δίνει τον δύκο του οξυγόνου.

Τέλος, ίσος δύκος ατμοσφαιρικού αέρα διαβιβάζεται μέσα από αφυδατικό σώμα, που κατακρατεί τους υδρατμούς. Η μείωση του δύκου, που παρατηρείται, αντιπροσωπεύει τον δύκο των υδρατμών στον αέρα.

Μετά την αφαίρεση του δύκου του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και των υδρατμών παραμένει το υπόλοιπο, που είναι ο δύκος του αζώτου και των ευγενών αερίων.

Η κατά βάρος σύσταση του αέρα υπολογίζεται ως εξής: Ορισμένη ποσότητα αέρα διαβιβάζεται αρχικά μέσα σε σωλήνα γνωστού βάρους, που περιέχει μικρά κομμάτια χαλκού σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως (οπότε το οξυγόνο κατακρατείται, διότι σχηματίζει οξείδια του χαλκού), κατόπιν διαβιβάζεται σε υοειδή σωλήνα γνωστού επίσης βάρους, που περιέχει πυκνό θειικό οξύ, το οποίο κατακρατεί τους υδρατμούς και τελικά σε υοειδή σωλήνα που περιέχει καυστικό κάλιο, το οποίο κατακρατεί το διοξείδιο του άνθρακα. Η διαφορά βάρους, που προκύπτει μετά από τη διαβίβαση από τους παραπάνω σωλήνες, αντιπροσωπεύει το βάρος του οξυγόνου, των υδρατμών και του διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα.

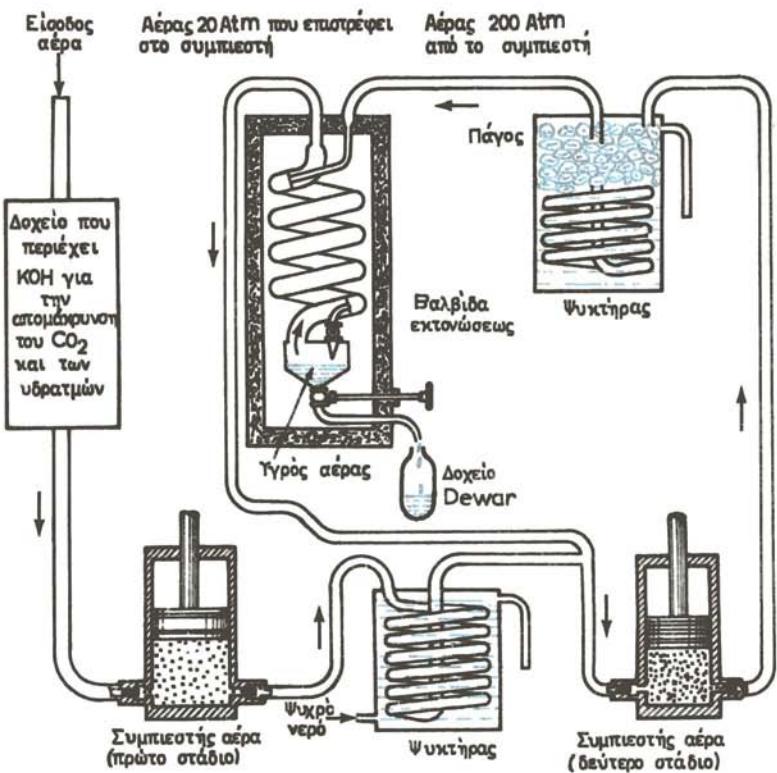
Η διαφορά αυτών των βαρών από το αρχικό βάρος του αέρα, αντιπροσωπεύει το βάρος του αζώτου και των ευγενών αερίων. Το βάρος των ευγενών αερίων μπορεί να υπολογισθεί με επανειλημμένη διαβίβαση του μίγματος αζώτου-ευγενών αερίων επάνω από διάπυρο μαγνήσιο, το οποίο απορροφά άζωτο και σχηματίζει οζωτούχο μαγνήσιο (Mg_3N_2), ενώ παραμένουν τα ευγενή αέρια, τα οποία δεν αντιδρούν. Έτσι, υπολογίζεται το βάρος του αζώτου και των ευγενών αερίων χωριστά.

Υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα. Ο αέρας υγροποιείται σήμερα σε μεγάλα ποσά με τη μέθοδο των *Linde* και *Hampson*. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι, όταν ένα αέριο, που βρίσκεται σε υψηλή πίεση, εκτονωθεί μέσα από μικρή οπή, ένα μέρος της θερμικής ενέργειας των αερίων χρησιμοποιείται για να υπερνικηθούν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα την ψύξη του αερίου, που εκτονώνεται.

Στην πράξη, η υγροποίηση του αέρα με βάση την παραπάνω αρχή, πραγματοποιείται με τον εξής τρόπο (σχ. 13.3):

Αρχικά ο αέρας, που θα υγροποιηθεί, απαλλάσσεται από την υγρασία, το διοξείδιο του άνθρακα και τη σκόνη που περιέχει. Κατόπιν, ο αέρας συμπιέζεται σε 200 ατμόσφαιρες και διαβιβάζεται στον κεντρικό σωλήνα ενός συστήματος δύο συγκεντρικών χαλκίνων σωλήνων, που βρίσκονται σε θερμικά μονωμένο δοχείο. Στην άκρη του σωλήνα, ο αέρας εκτονώνεται μέσα από μικρή στρόφιγγα, οπότε ψύχεται και επιστρέφει στο συμπιεστή από τον εξωτερικό σωλήνα των συγκεντρικών σωλήνων. Στη συνέχεια ο αέρας ξανασυμπιέζεται και οδηγείται σε νέα εκτόνωση, όπου ψύχεται περισσότερο. Με τις συνεχείς συμπιέσεις και εκτονώσεις, η θερμοκρασία κατεβαίνει συνεχώς, μέχρι την υγροποίηση του αέρα.

Επειδή ο υγρός αέρας εξαερώνεται πολύ έγκολα, φυλάγεται μέσα σε ειδικά δο-



Σχ. 13.3.

Διάταξη υγροποίησεως του ατμοσφαιρικού αέρα με τη μέθοδο *Linde - Hampson*.

χεία, τα οποία ονομάζονται δοχεία *Dewar* και αποτελούνται από διπλά γυάλινα τοιχώματα, που είναι εσωτερικά επαργυρωμένα και μεταξύ τους υπάρχει χώρος τελείως κενός, γιά νά επιτυγχάνεται πλήρης θερμική μόνωση. Στην ίδια αρχή στηρίζεται και η κατασκευή των δοχείων *Thermos*, μέσα στα οποία φυλάγονται θερμά και ψυχρά υγρά.

Ιδιότητες του υγρού ατμοσφαιρικού αέρα. Ο υγρός ατμοσφαιρικός αέρας είναι υγρό διαυγές που μοιδζει με νερό, εκτός από το ότι έχει απόχρωση που κυανίζει και γίνεται εντονότερη, όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του αέρα σε οξυγόνο. Η πυκνότητα υγρού αέρα, που παρασκευάσθηκε πρόσφατα είναι 0,91 περίπου, και το σημείο ζέσεώς του κυμαίνεται μεταξύ –195°C και –185°C, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε άζωτο. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας του υγρού ατμοσφαιρικού αέρα, πολλά συνηθισμένα σώματα, όταν βυθισθούν σε αυτόν, μεταβάλλουν τελείως τις ιδιότητές τους. Π.χ. το καουτσούκ σκληραίνει και γίνεται εύθραυστο σαν γυαλί. Φρούτα, λαχανικά και γενικά τρόφιμα γίνονται τόσο σκληρά, ώστε μπορούν να κονιοποιηθούν. Τα φύλλα των λουλουδιών σκληραίνουν και γίνονται εύθραυστα σαν λεπτό γυαλί. Ο μεταλλικός μόλυβδος γίνεται ελαστικός και πχητικός.

Από την κλασματική απόσταξη του υγρού αέρα λαμβάνονται σήμερα μεγάλα ποσά οξυγόνου και αζώτου.

13.4 Κύκλος του αζώτου.

Όπως αναφέρθηκε, το άζωτο αποτελεί βασικό συστατικό των ζωικών και φυτικών ιστών. Πολύ λίγα φυτά, τα Leguminosae (διστρια: φασόλια, μπιζέλια κλπ.) μπορούν να αφομοιώσουν απ' ευθείας το ελεύθερο άζωτο της ατμόσφαιρας με τη βοήθεια ειδικών βακτηρίων που βρίσκονται στις ρίζες τους. Τα άλλα φυτά δύνανται, παίρνοντας το άζωτο από το έδαφος με τη μορφή νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων και συνθέτουν κατόπιν τις πρωτεΐνες τους. Τα ζώα εξάλλου, λαμβάνουν άζωτο με τη μορφή πρωτεΐνων, όταν τρέφονται με φυτά ή φυτοφάγα ζώα. Με το θάνατο των φυτών και των ζώων και τη σήψη τους και με τη βοήθεια ειδικών βακτηρίων, οι σύνθετες πρωτεΐνες διασπώνται σε αμμωνία και ενώσεις του αμμωνίου, που παραμένουν στο έδαφος. Τα αζωβακτηρίδια επιδρούν σε αυτές τις ενώσεις και τις μετατρέπουν αρχικά σε νιτρώδη και κατόπιν σε νιτρικά άλατα.

Εκτός από τις μεταβολές, που αναφέρθηκαν παραπάνω, άλλα βακτήρια, που ονομάζονται απονιτρωτικά, αφαιρούν άζωτο από το έδαφος με οξείδωση των αμμωνιακών αλάτων σε ελεύθερο άζωτο, το οποίο επιστρέφει στην ατμόσφαιρα. Εξ άλλου μία σημαντική ποσότητα ατμοσφαιρικού αζώτου, μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών εκκενώσεων στην ατμόσφαιρα (αστραπές, κεραυνοί) και με το νερό της βροχής μεταφέρεται στο έδαφος, όπου σχηματίζει νιτρικά άλατα. Υπολογίζεται ότι περισσότεροι από 200.000 τόννοι νιτρικού οξέος σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό καθημερινά.

Τέλος, η χημική βιομηχανία δεσμεύει από τον αέρα σημαντικά ποσά αζώτου σε αμμωνιακά και νιτρικά άλατα, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη λίπανση των εδαφών.

Με τους μηχανισμούς, που αναφέρθηκαν παραπάνω, συμπληρώνεται ο κύκλος του αζώτου στη φύση, που είναι η δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων και την επαναφορά του και πάλι, μετά το θάνατό τους, σαν ελεύθερου αζώτου στην ατμόσφαιρα.

13.5 Ευγενή αέρια.

Γενικά. Η μηδενική ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τα στοιχεία: **ήλιο** (He), **νέο** (Ne), **αργό** (Ar), **κρυπτό** (Kr), **ξένο** (Xe) και **ραδόνιο** (Rn).

Στο σύνολό τους τα στοιχεία αυτά είναι αέρια, χαρακτηρίζονται από μεγάλη χημική αδράνεια, και ονομάζονται **σπάνια ή ευγενή αέρια**.

Με εξαίρεση το ήλιο, στο οποίο η εξώτατη στοιβάδα είναι η K και έχει δύο ηλεκτρόνια, η εξώτατη στοιβάδα των ατόμων όλων των υπολοίπων ευγενών αερίων είναι συμπληρωμένη με οκτώ ηλεκτρόνια. Στο γεγονός αυτό οφείλεται και η μεγάλη χημική αδράνεια των στοιχείων αυτών.

Ανακάλυψη των ευγενών αερίων. Το 1892 ο Lord Rayleigh παρετήρησε μία συστηματική διαφορά της πυκνότητας μεταξύ του αζώτου, που παρασκευάζεται με θέρμανση αμμωνιακών αλάτων και του αζώτου, που λαμβάνεται από τον ατμο-

σφαιρικό αέρα. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα του δευτέρου βρίσκεται πάντοτε κατά 0,47% μεγαλύτερη από την πυκνότητα του πρώτου. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στη σκέψη ότι ενδεχομένως το άζωτο του αέρα συνοδεύεται από ένα αέριο μεγαλύτερης πυκνότητας από αυτό. Για να αποδείξει την υπόθεση αυτή ο Ramsay το 1894 διεβίβασε το ατμοσφαιρικό άζωτο επάνω από διάπυρο μαγνήσιο, οπότε το άζωτο κατακρατήθηκε σαν αζωτούχο μαγνήσιο (Mg_3N_2) και παρέμεινε ένα χημικά αδρανές αέριο, που το ονόμασε αργό (από την ελληνική λέξη *αργός* δηλ. αδρανής).

Λίγα χρόνια αργότερα, ο Rayleigh και ο Ramsay πέτυχαν να απομονώσουν σημαντικά ποσά αργού, με κλασματική απόσταξη του υγρού αέρα, γεγονός που επέτρεψε την ανακάλυψη νέων στοιχείων, που μοιάζουν με το αργό και συνυπάρχουν μαζί του στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Τα στοιχεία αυτά είναι το νέο, το κρυπτό και το ξένο, που ονομάσθηκαν έτσι από τις ελληνικές λέξεις νέος, κρυπτός και ξένος αντίστοιχα. Αργότερα, ο Ramsay βρήκε το ήλιο στα αέρια, που είναι έγκλειστα στο ραδιενεργό ορυκτό κλεβίτης. Το ήλιο είχε προγενέστερα ανακαλυφθεί φασματοσκοπικά από τον Janssen στο φάσμα του ήλιου, κατά την έκλειψή του στις 18 Αυγούστου του 1868, από όπου και πήρε το όνομά του. Το ήλιο συνυπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα με τα άλλα ευγενή αέρια.

Γενικές ιδιότητες των ευγενών αερίων. Τα ευγενή αέρια είναι στο σύνολό τους μονοατομικά και άχροα. Διαλύονται ελάχιστα στο νερό και υγροποιούνται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως αναφέρθηκε, επειδή η εξωτερική ηλεκτρονική στοιβάδα των ατόμων τους είναι συμπληρωμένη, τα στοιχεία αυτά είναι χημικά αδρανή.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες όμως μπορούν να σχηματισθούν ενώσεις ευγενών αερίων, όπως π.χ. του ήλιου με το βολφράμιο (WHe_2) και τον υδράργυρο ($HgHe$), φθοριούχες και οξυγονούχες ενώσεις του ξένου (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , $XeOF_2$, $XeOF_4$), οξείδια του ξένου (XeO_2 και XeO_4) κ.ά., καθώς επίσης και κρυσταλλικά ένυδρα, όπως π.χ. του κρυπτού ($Kr \cdot 5H_2O$) και του ξένου ($Xe \cdot 6H_2O$ και $Xe \cdot 7H_2O$).

Παρασκευή των ευγενών αερίων. Τα ευγενή αέρια λαμβάνονται με αποχωρισμό από τον ατμοσφαιρικό αέρα· κυρίως παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται το αργό, το ήλιο και το νέο.

Το αργό παρασκευάζεται με διαβίβαση αέρα μέσα από μίγμα, που αποτελείται από εννέα μέρη βάρους ανθρακασβεστίου (CaC_2) και ένα χλωριούχου βαρίου ($BaCl_2$), που θερμαίνεται στους $800^{\circ}C$ σε σιδερένια δοχεία. Κατά τη διαβίβαση, το άζωτο με το ανθρακασβέστιο σχηματίζει κυαναμίδη του ασβεστίου ($CaCN_2$) και αποχωρίζεται, το δε οξυγόνο μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα, που κατόπιν κατακρατείται από διάλυμα καυστικού καλίου. Το προϊόν, που παραμένει, αποτελείται από αργό και άλλα ευγενή αέρια, που υγροποιείται και εξατμίζεται στη θερμοκρασία του υγρού αέρα. Στην αρχή εξατμίζονται το ήλιο και το νέο και κατόπιν το αργό, ενώ το κρυπτό και το ξένο παραμένουν.

Το αργό παρασκευάζεται, επίσης, από το υγρό οξυγόνο, το οποίο περιέχει 3% περίπου αργό.

Το ήλιο, εξάλλου, εκτός από τον ατμοσφαιρικό αέρα, βρίσκεται και στα διάφορα είδη φυσικών αερίων (σε αναλογία 0,01% έως 8%), κυρίως στα φυσικά αέρια του Texas και του Kansas των Η.Π.Α., από τα οποία και παρασκευάζεται βιομηχανικά.

Για την παρασκευή του ηλίου, αφαιρέται πρώτα το διοξείδιο του άνθρακα και το υπόλοιπο διαβιβάζεται σε ψυκτική στήλη, όπου υγροποιούνται όλα τα αέρια, εκτός από το άζωτο, το ήλιο και το μεθάνιο. Κατόπιν, με επανειλημμένες συμπιέσεις του μίγματος σε 100 ατμόσφαιρες και εκτονώσεις, λαμβάνεται το ήλιο στους -200°C , που είναι καθαρότητας 99%. Το ήλιο μπορεί να καθαρισθεί ακόμα περισσότερο με ενεργό άνθρακα ο οποίος απορροφά όλα τα ευγενή αέρια, εκτός από το ήλιο.

Χρήσεις των ευγενών αερίων. Το αργό χρησιμοποιείται για το γέμισμα των ηλεκτρικών λαμπτήρων, των οποίων το νήμα πυρακτώσεως είναι από βολφράμιο. Χρησιμοποιείται επίσης για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στην αυτογενή συγκόλληση των μετάλλων.

Το ήλιος επειδή είναι πολύ ελαφρό και δεν αναφλέγεται, χρησιμοποιείται για την πλήρωση των αεροστάτων. Επίσης, επειδή η θερμοκρασία του υγρού ηλίου είναι πολύ χαμηλή, το υγρό ήλιο χρησιμοποιείται στα εργαστήρια, για να επιτυγχάνονται πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Το ήλιο χρησιμοποιείται στα νοσοκομεία με αναισθητικά για τη θεραπεία του άσθματος και άλλων πνευμονικών παθήσειν. Χρησιμοποιείται επίσης, αντί του αζώτου, για την παρασκευή τεχνητού αέρα για τους δύτες, επειδή δεν διαλύεται στο αίμα. Το ήλιο, τέλος, χρησιμοποιείται για την ψύξη γεννητριών και σαν ατμόσφαιρα για την ψύξη μετάλλων, λόγω της μικρής διαλυτότητάς του σε αυτά.

Το νέο χρησιμοποιείται στους φωτεινούς λαμπτήρες των διαφημίσεων, διότι, δύταν βρίσκεται με χαμηλή πίεση μέσα σε σωλήνες όπου συμβαίνουν ηλεκτρικές εκκενώσεις, δίνει ωραίο πορτοκαλέρυθρο χρώμα. Για την ίδια χρήση επιτυγχάνονται διάφοροι χρωματισμοί, με τη χρησιμοποίηση μιγμάτων ευγενών αερίων και συνήθως υδραργύρου. Έτσι λευκό λαμπτρό χρώμα επιτυγχάνεται με μίγμα νέου, αργού και υδραργύρου, βαθύ κυανό με μίγμα αργού και υδραργύρου, πράσινο με αργό μέσα σε σωλήνα από ήλεκτρο, χρυσό με ήλιο μέσα σε κίτρινο σωλήνα κ.ά.

13.6 Φωσφόρος (P).

Προέλευση. Ο φωσφόρος δεν απαντά ελεύθερος. Στο στερεό φλοιό της γης, απαντά με τη μορφή ορυκτών, σπουδαιότερα από τα οποία είναι ο απατήτης $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$, ο χλωριοπατίτης $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2]$ και ο φωσφορίτης $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$.

Ο φωσφόρος απαντά στους ζωικούς και τους φυτικούς ιστούς. Με τη μορφή λεκυθινών, απαντά στον εγκέφαλο, το αίμα, τα νεύρα, το κίτρινο του αυγού κ.ά. Τα οστά περιέχουν 58% περίπου φωσφορικό ασβέστιο $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$.

Παρασκευή. Βιομηχανικά, ο φωσφόρος παρασκευάζεται με θέρμανση μίγματος φωσφορικών ορυκτών (π.χ. φωσφορίτη ή απατίτη) με κωκ και άμμο, σε ηλεκτρικές καμίνους που θερμαίνονται με βολταϊκό τόξο μεταξύ ηλεκτροδίων από άνθρακα (ρεύμα 5000 έως 3000 Amp και τάση 150 έως 300 Volts αναπτύσσουν θερμοκρασία 1500°C περίπου) απότελος σχηματίζεται πενταξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5), του οποίου η δομή ανταποκρίνεται στον τύπο P_4O_{10} :



Κατόπιν, ο άνθρακας ανάγει το πεντοξείδιο του φωσφόρου σε φωσφόρο, ο οποίος αποστάζει:



Οι ατμοί του φωσφόρου (που ανταποκρίνονται στον τύπο P_4) μετά την απομάκρυνση της κόνεως, την οποία παρασύρουν (με ηλεκτροστατική καθίζηση), συμπυκνώνονται, κάτω από νερό, σε λευκό φωσφόρο.

Το σύνολο σχεδόν του φωσφόρου, που λαμβάνεται με τον τρόπο αυτό, μετατρέπεται, με κάυση, σε πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_4O_{10}) και κατόπιν σε άλλες ενώσεις του φωσφόρου, όπως τα φωσφορικά άλατα, που είναι και η μορφή με την οποία συνήθως χρησιμοποιείται.

Για ειδικές χρήσεις, όπου απαιτείται καθαρός φωσφόρος, ο λευκός φωσφόρος, που παρασκευάζεται βιομηχανικά, μπορεί να καθαρισθεί σε εργαστήριο, με τήξη σε διάλυμα διχρωμικού καλίου και θειικού οξέος ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$), οπότε οξειδώνονται όλες οι προσμίξεις που περιέχονται στο φωσφόρο.

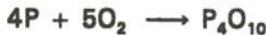
Ιδιότητες.

Φυσικές – Χημικές. Ο φωσφόρος μπορεί να παρσκευασθεί σε πολλές αλλοτροπικές μορφές, από τις οποίες ο λευκός (ή κίτρινος) και ο ερυθρός φωσφόρος είναι οι περισσότερο γνωστές. Σε κατάσταση ατμών και στα διαλύματά του στο διθειούχο άνθρακα το μέριο του φωσφόρου είναι P_4 με τα άτομα του φωσφόρου ενωμένα με απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς σε τετραεδρική δομή.

α) Λευκός ή κίτρινος φωσφόρος. Είναι η μορφή του φωσφόρου, που λαμβάνεται από τη βιομηχανική του παρασκευή.

Είναι στερεό, υποκίτρινο, διαφανές, κρυσταλλικό σώμα. Έχει πυκνότητα 1,83, τήκεται στους 44°C και ζέει στους 287°C . Αναφλέγεται στον αέρα στους 30°C και, για το λόγο αυτό, φυλάγεται κάτω από το νερό. Ο λευκός φωσφόρος είναι αδιάλυτος στο νερό, διαλύεται όμως στο διθειούχο άνθρακα (CS_2), το βενζόλιο, το νέφτι κ.ά.

Όταν εκτεθεί στον αέρα, ή το οξυγόνο σε συνήθη θερμοκρασία, οξειδώνεται με σχηματισμό λευκών ατμών και πρασινωπής φλόγας, που είναι ορατή στο σκοτάδι (φωσφορισμός). Όταν θερμανθεί στον αέρα στους 30°C , καίγεται σε πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_4O_{10}).



Αντιδρά ζωηρά μέ τά αλογόνα καί δίνει τρί- και πεντα- αλογονούχες ενώσεις του φωσφόρου. Ενώνεται ζωηρά με το θείο και σχηματίζει θειούχες ενώσεις του φωσφόρου, καθώς και με πολλά μέταλλα, σχηματίζοντας φωσφορούχες ενώσεις των μετάλλων.

Επειδή οξειδώνεται πολύ εύκολα, συμπεριφέρεται σαν αναγωγικό. Ανάγει το νιτρικό οξύ και τα διαλύματα των αλάτων του χαλκού, του αργύρου και των χρυσού στα αντίστοιχα μέταλλα. Αντιδρά επίσης με θερμά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και σχηματίζει φωσφίνη (PH_3).

Ο λευκός φωσφόρος και οι ατμοί του είναι πολύ δηλητηριώδεις. Η θανατηφόρος δόση είναι 0,15 g. Σε περιπτώσεις δηλητηριάσεως από φωσφόρο, δίνεται αρ-

χικά θειικός χαλκός σάν εμετικό, και κατόπιν υπεροξείδιο του υδρογόνου ή υπερμαγγανικό κάλιο.

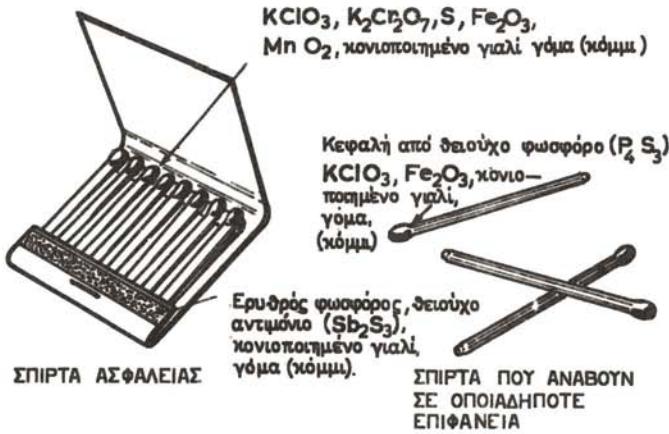
β) Ερυθρός φωσφόρος. Όταν ο λευκός φωσφόρος θερμανθεί απουσία αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, στους 230°C έως 250°C, κυρίως παρουσία καταλύτη (ίχνη ιωδίου), μετατρέπεται σε ερυθρά μάζα, τον ερυθρό φωσφόρο. Ο ερυθρός φωσφόρος είναι η σταθερότερη μορφή του φωσφόρου.

Με θέρμανση στον αέρα, ο ερυθρός φωσφόρος αναφλέγεται στους 260°C. Έχει πυκνότητα 2,15 έως 2,35 και εξαχνώνεται στους 450°C. Είναι αδιάλυτος στο διθειούχο άνθρακα, την αλκοόλη και το βενζόλιο. Είναι επίσης πολύ λιγότερο δραστικός χημικά από το λευκό φωσφόρο.

Χρήσεις του φωσφόρου. Η κυριότερη χρήση του φωσφόρου είναι η βιομηχανική παρασκευή του φωσφορικού οξέος και των φωσφορικών αλάτων που χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα. Τα φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται ακόμα ως πρόσθετα στα τρόφιμα, ως απορρυπαντικά ή μέσα αποσκληρύνσεως του νερού, στη βαφική και την υφαντουργία, την κατεργασία των μετάλλων και την παρασκευή κραμάτων. Ο φωσφόρος χρησιμοποιήθηκε επίσης σε πολεμικούς σκοπούς για τη δημιουργία προπετάσματος καπνού και κατασκευή εμπρηστικών βομβών.

Σπίρτα (πυρεία).

Κατά τον περασμένο αιώνα ο φωσφόρος χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά σχεδόν για την παρασκευή σπίρτων.



Σχ. 13.6.
Σύσταση των σπίρτων.

Από το 1840 παρασκεύαζαν σπίρτα, με κεφαλή από μίγμα λευκού φωσφόρου, χλωρικού καλίου, θείου και γόμας. Επειδή όμως ο λευκός φωσφόρος είναι δηλητηριώδης, κατεβλήθη προσπάθεια να αντικατασταθεί. Τα σπίρτα ασφαλείας (Safety matches), τα οποία αντικατάστησαν τα αρχικά σπίρτα, δεν περιέχουν φωσφόρο (σχ. 13.6). Η κεφαλή τους αποτελείται από μίγμα χλωρικού καλίου, διχρωμικού καλίου, θείου, τριοξειδίου του σιδήρου, υπεροξειδίου του μαγγανίου, κόνεως γυαλιού και γόμας (κόμμι). Τα σπίρτα αυτά αναφλέγονται με τρίψιμο σε επιφάνεια, που απο-

τελείται από μίγμα ερυθρού φωσφόρου, θειούχου αντιμονίου, κόνεως γυαλιού και γόμας. Τα σπίρτα, που αναφλέγονται αν τριφθούν σε οποιαδήποτε ανώμαλη επιφάνεια, αποτελούνται από μίγμα θειούχου φωσφόρου (P_4S_3) και χλωρικού καλίου ή πυρολουσίτη, οξειδίου του σιδήρου, κόνεως γυαλιού και γόμας.

13.7 Αρσενικό (As).

Προέλευση. Το αρσενικό απαντά ελεύθερο σε μικρά ποσά. Τα κυριότερα ορυκτά του είναι η ερυθρή σανδαράχη (As_2S_2), η κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3) και ο αρσενοπυρίτης ($FeAsS$). Απαντά επίσης ενωμένο με το κοβάλτιο, το νικέλιο και το μόλυβδο.

Παρασκευή. Το αρσενικό παρασκευάζεται με φρύξη των αρσενοπυριτών και άλλων πλουσίων σε αρσενικό ορυκτών, οπότε το αρσενικό μετατρέπεται σε οξείδιο (As_4O_6), το οποίο ανάγεται σε αρσενικό από άνθρακα:



Μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με απόσταξη του αρσενοπυρίτη απουσία αέρα:



οπότε το αρσενικό αποστάζει και συλλέγεται με συμπύκνωση των ατμών του.

Ιδιότητες.

a) **Φυσικές.** Το αρσενικό συναντάται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές.

- 1) Το φαιό ή γ- αρσενικό, που είναι η κοινή μορφή του αρσενικού.
- 2) Το μαύρο ή β- αρσενικό.
- 3) Το κίτρινο ή α- αρσενικό.

Το αρσενικό αποστάζει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους $450^{\circ}C$, χωρίς να τακεί. Τήκεται όμως με πίεση στους $814^{\circ}C$. Οι ατμοί του αρσενικού αντιστοιχούν στον τύπο As_4 , ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες στον τύπο As_2 .

b) **Χημικές.** Το αρσενικό είναι σταθερό στον αέρα στη συνήθη θερμοκρασία. Όταν θερμανθεί όμως καίγεται σε τριοξείδιο (As_4O_6). Προσβάλλεται εύκολα από το φθόριο και το χλώριο και σχηματίζει τριφθοριούχο (AsF_3) και τριχλωριούχο αρσενικό ($AsCl_3$) αντίστοιχα. Εν θερμώ προσβάλλεται και από το βράμιο. Όταν τακεί μαζί με διάφορα μέταλλα, σχηματίζει αρσενικούχα παράγωγα.

Σέ επαφή μέ υδρογόνο κατά τή στιγμή τής παρασκευής του τόσο τό αρσενικό όσο καί οι ενώσεις του, μετατρέπονται σε αρσίνη (AsH_3).

Με τα οξέα συμπεριφέρεται σαν αμέταλλο και προσβάλλεται μόνο από τα οξειδωτικά οξέα (νιτρικό, πυκνό θειικό), σχηματίζοντας το αρσενικώδες (H_3AsO_3) και το αρσενικό οξύ (H_3AsO_4), τα άλατα των οποίων, αρσενικώδη (Na_3AsO_3) και αρσενικικά (Na_3AsO_4), είναι σταθερά.

Το αρσενικό είναι αδιάλυτο στα διαλύματα καυστικών αλκαλίων αντιδρά όμως με τήγματα καυστικών αλκαλίων και σχηματίζει αρσενικώδη άλατα και υδρογόνο:



Χρήσεις. Το αρσενικό χρησιμοποιείται στην κατασκευή κραμάτων, επειδή σε μικρά ποσά δίνει λάμψη, αντοχή και σκληρότητα. Σε αναλογία 0,5% στο μόλυβδο σχηματίζει σκληρό κράμα, από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα σκάγια.

Οι ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των χρωμάτων και τη βιρσοδεψία, την υαλουργία και την παρασκευή σμάλτων, καθώς και τη συντήρηση των ξύλων κ.ά.

Οι ενώσεις του αρσενικού είναι πολύ δηλητηριώδεις, μικρές όμως δόσεις αρσενικού χρησιμοποιούνται ως τονωτικά φάρμακα του οργανισμού. Ενώσεις του αρσενικού, χρησιμοποιούνται ως φάρμακα, επίσης στη γεωργία για την καταστροφή βλαβερών ζιζανίων, εντόμων και σκουλικιών.

13.8 Αντιμόνιο (Sb).

Προέλευση. Το αντιμόνιο απαντά ελεύθερο σέ μικρά ποσά στη Βόρνεο, Σιβηρία κ.ά. Το κυριότερο ορυκτό του είναι ο στιβνίτης ή αντιμονίτης (Sb_2S_3), μαύρος με μεταλλική λάμψη, που βρίσκεται κυρίως στη Βόρνεο, Ιαπωνία, Καναδά και Καλιφόρνια. Συναντάται ακόμα με τη μορφή βαλεντινίτη (Sb_2O_3) και σπανιότερα ως σερβανίτης (Sb_2O_4), πυραργυρίτης (Ag_3SbS_3) κ.ά.

Παρασκευή. Το αντιμόνιο εξάγεται κυρίως από τον αντιμονίτη. Με τήξη του ορυκτού (σ.ζ. 590°C), ο αντιμονίτης αποχωρίζεται από τις γαιώδεις προσμίξεις του. Κατόπιν θερμαίνεται με σίδηρο:



οπότε σχηματίζεται αντιμόνιο και θειούχος σίδηρος, ο οποίος επιπλέει του αντιμονίου στο τήγμα και αποχωρίζεται.

Άλλη μέθοδος εξαγωγής αντιμονίου, που εφαρμόζεται κυρίως σε αντιμόνιο ορυκτά, είναι η φρύξη και στη συνέχεια η αναγωγή. Κατά τη φρύξη, το αντιμόνιο μετατρέπεται σε οξείδιο (Sb_4O_6 ή Sb_2O_4) και παραμένει λίγο θειούχο αντιμόνιο (Sb_2S_3):



Το προϊόν της φρύξεως αναμιγνύεται με άνθρακα και ανθρακικό νάτριο και θερμαίνεται σε χωνευτήρια, οπότε ανάγονται τα οξείδια και το θειούχο αντιμόνιο, σε αντιμόνιο:



Το αντιμόνιο, που παρασκευάζεται με τις παραπάνω μεθόδους, καθαρίζεται με επανειλημμένες τήξεις με νιτρικό κάλιο, για να οξειδωθούν οι προσμίξεις προς

σκωρία που αποχωρίζεται εύκολα.

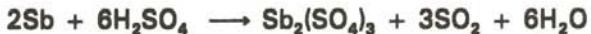
Απόλυτα καθαρό αντιμόνιο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση.

Ιδότητες.

α) **Φυσικές.** Το αντιμόνιο είναι αργυρόλευκο, σκληρό εύθραυστο μέταλλο που κονιοποιείται εύκολα. Η πυκνότητά του είναι 6,68, τήκεται στους 630°C και ζέει στους 1440°C . Η πυκνότητά των ατμών του αντιστοιχεί στον τύπο Sb_2 . Εκτός από αυτή τη μορφή αντιμονίου, που είναι γνωστή ως **κρυσταλλικό** ή **ρομβοεδρικό** ή **β-αντιμόνιο**, υπάρχουν και άλλες αλλοτροπικές μορφές του αντιμονίου. Αυτές είναι το **κήτρινο** ή **α-αντιμόνιο**, που είναι άμορφο, διαλυτό στο διθειούχο άνθρακα και σταθερό στις χαμηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από -90°C , μετατρέπεται σε μέλαν **αντιμόνιο** που είναι άμορφη μαύρη κόνις. Υπάρχει ακόμα και το **εκρηκτικό αντιμόνιο**, πολύ ασταθής αλλοτροπική μορφή του αντιμονίου, το οποίο παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση διαλύματος τριχλωριούχου αντιμονίου σε υδροχλώριο, και το οποίο εκρήγνυται στους 200°C .

β) **Χημικές.** Το αντιμόνιο ενώνεται με πολλά σώματα, όπως το θείο, ο φωσφόρος, το αρσενικό. Στη συνήθη θερμοκρασία δεν οξειδώνεται στον αέρα και διατηρεί τη μεταλλική του λάμψη. Με θέρμανση δύναται καίεται με κυανή φλόγα σε τριοξείδιο του αντιμονίου (Sb_4O_6).

Το αραιό υδροχλωρικό και το θειικό οξύ ελάχιστα επιδρούν στο αντιμόνιο, ενώ τα πυκνά διαλύματά τους το μετατρέπουν στα αντίστοιχα άλατά του:



Λιγότερο πυκνά διαλύματα θειικού οξέος, σχηματίζουν άλατα του αντιμονίου (δηλαδή της ρίζας — SbO). Το άλας πού σχηματίζεται είναι το θειικό αντιμονύλιο ($\text{SbO})_2\text{SO}_4$ στο οποίο η ρίζα — SbO είναι μονοσθενής. Το αντιμονύλιο σχηματίζει άλατα καί μέ άλλα οξέα. Μεταξύ αυτών των αλάτων είναι και το τρυγικό καλιοαντιμονύλιο, γνωστό ως **εμετική τρύγα**, το οποίο χρησιμοποιούσαν άλλοτε σαν εμετικό.

Το νιτρικό οξύ οξειδώνει το αντιμόνιο σε αδιάλυτα οξείδια (Sb_4O_6 και Sb_4O_{10}). Το αντιμόνιο μετατρέπεται επίσης σε τριοξείδιο από τους υδρατμούς σε υψηλή θερμοκρασία.

Χρήσεις. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή κραμάτων, κυριότερο από τα οποία είναι το κράμα των τυπογραφικών στοιχείων, που αποτελείται από 60% μόλυβδο, 20 έως 30% αντιμόνιο και 10 έως 20% κασσίτερο. Άλλα κράματα είναι ο σκληρός ή αντιμονιούχος μόλυβδος, περιεκτικότητας 15 έως 25% σε αντιμόνιο και τα κράματα αντιτριβής που αποτελούνται από κασσίτερο, αντιμόνιο και χαλκό, και χρησιμοποιούνται σε μηχανικές κατασκευές. Η παρουσία του αντιμονίου στα κράματα, τους δίνει σκληρότητα.

Το μεταλλικό αντιμόνιο χρησιμοποιείται και για την κατασκευή θερμοηλεκτρικών στηλών.

Το θειούχο αντιμόνιο (Sb_2S_3) χρησιμοποιείται στην παρασκευή σπίρτων. Το πενταθειούχο αντιμόνιο (Sb_2S_5) χρησιμοποιείται για το βουλκανισμό και τη βαφή

του καουτσούκ. Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή χρωμάτων, όπως το λευκό του αντιμονίου και το μέλαν του αντιμονίου, που χρησιμοποιούνται για την επίστρωση μετάλλων και γύψων.

Τέλος, ενώσεις του αντιμονίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σμάλτων και στο χρωματισμό της πορσελάνης.

13.9 Βισμούθιο (Bi).

Προέλευση. Σε ορισμένα μέρη, όπως στη Βολιβία, το βισμούθιο απαντά πολύ καθαρό και σε ελεύθερη κατάσταση. Απαντά επίσης και με τη μορφή ορυκτών, σπουδαιότερα από τα οποία είναι ο βισμουθίνης (Bi_2S_3), η ώχρα του βισμουθίου (Bi_2O_3) και ο βισμουθίτης (ανθρακικό βισμούθιο).

Παρασκευή. Παρασκευάζεται από τα ορυκτά του με θέρμανση μέσα σε κλειστούς σωλήνες, οπότε το βισμούθιο, που έχει χαμηλό σημείο τήξεως (268°C), αποχωρίζεται ως υγρό.

Από τα θειούχα και ανθρακικά ορυκτά του, το βισμούθιο λαμβάνεται και με φρύξη, οπότε τα άλατα του βισμουθίου μετατρέπονται σε οξείδιο (Bi_2O_3), το οποίο ανάγεται κατόπιν από άνθρακα σε μεταλλικό βισμούθιο:



Ιδιότητες. Είναι σκληρό, λαμπρό μέταλλο, ανοικτού φαιού χρώματος. Έχει σαφέστερα μεταλλικό χαρακτήρα από το αρσενικό και το αντιμόνιο. Στη συνήθη θερμοκρασία δεν προσβάλλεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Με θέρμανση όμως οξειδώνεται αργά και τελικά καίεται, σχηματίζοντας ταυτοχρόνως καπνούς οξειδίου (Bi_2O_3). Ενώνεται με τα αλογόνα και το θείο και αντιδρά αργά με τους υδρατμούς. Τα αραιά οξέα (εκτός από το HNO_3), έχουν μικρή επίδραση στο βισμούθιο. Τόσο το πυκνό όσο και το αραιό νιτρικό οξύ, το μετατρέπουν σε νιτρικό άλας, ενώ το πυκνό θειικό οξύ το μετατρέπει σε θειικό άλας.

Χρήσεις. Το βισμούθιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή κραμάτων, κυρίως ευτηκτικών, πολλά από τα οποία τήκονται και από το ζεστό νερό. Τα σπουδαιότερα από αυτά είναι το κράμα Wood (βισμούθιο - μόλυβδος - κασσίτερος - κάδμιο) με σημείο τήξεως 71°C το κράμα Newton κ.ά.

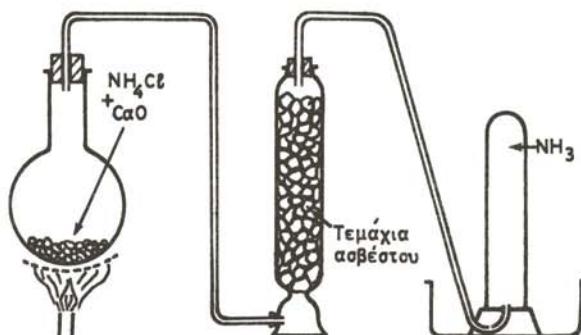
Τα ευτηκτικά κράματα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή δικλείδων ασφάλειας στους ατμολέβητες και σε διάφορες άλλες μηχανές αυτόματης λειτουργίας. Το βισμούθιο χρησιμοποιείται επίσης στις συγκολλήσεις χαμηλού σημείου τήξεως. Το οξείδιο του βισμουθίου και το νιτρικό βισμούθιο χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ειδικών γυαλιών. Μερικές ενώσεις του βισμουθίου χρησιμοποιούνται στην ιατρική.

13.10 Αμμωνία (NH_3).

Προέλευση. Ιχνη αμμωνίας υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα και προέρχονται από την αποσύνθεση αζωτούχων οργανικών ενώσεων από βακτήρια. Η οσμή της γίνεται έντονα αισθητή σε χώρους όπου συγκεντρώνονται περιπτώματα ζώων, διότι, σχηματίζεται αμμωνία από τη διάσπαση της ουρίας $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$:

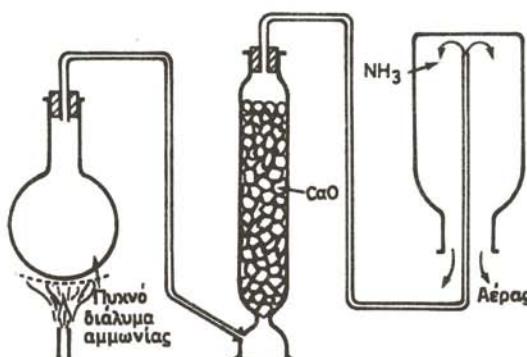


Από τα άλατά της, το χλωριούχο και θειικό αμμώνιο, υπάρχουν σε ηφαιστειώδη μέρη, ενώ το δίξινο ανθρακικό αμμώνιο (NH_4HCO_3) περιέχεται στο γουανό, που είναι προϊόν ζυμώσεως περιπτωμάτων θαλασσινών πουλιών και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα παράλια της Νότιας Αμερικής.



Σχ. 13.10α.

Παρασκευή αμμωνίας με θέρμανση χλωριούχου αμμωνίου και ασβέστου.

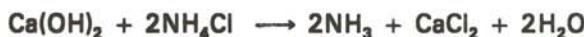


Σχ. 13.10β.

Παρασκευή αμμωνίας με θέρμανση πυκνού διαλύματος αμμωνίας.

Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Αμμωνία μπορεί να παρασκευασθεί εργαστηριακά με θέρμανση αμμωνιακού άλατος με άλκαλι. Συνήθως χρησιμοποιείται χλωριούχο αμμώνιο και υδροξείδιο του ασβεστίου (σχ. 13.10α):



Η αμμωνία που σχηματίζεται, διαβιβάζεται σε ξηραντήρια στήλη, που περιέχει κομμάτια οξειδίου του ασβεστίου, για να ξηρανθεί (το πυκνό θειικό οξύ ή το χλωριούχο ασβέστιο, που συνήθως χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά μέσα αερίων, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση της αμμωνίας διότι αντιδρούν μαζί της). Εργαστηριακά επίσης, η αμμωνία μπορεί να παρασκευασθεί εύκολα με θέρμανση πυκνού διαλύματος αμμωνίας (σχ. 13.10β).

β) Βιομηχανικά. Η αμμωνία παράσκευάζεται σε μεγάλα ποσά αποκλειστικά με άμεση σύνθεση από υδρογόνο και άζωτο με τη μέθοδο Haber - Bosch (1905):



Η σύνθεση αυτή γίνεται με διαβίβαση μίγματος αζώτου-υδρογόνου σε αναλογία όγκου 1:3, επάνω από καταλύτη που θερμαίνεται.

Ως καταλύτης, χρησιμοποιείται σίδηρος σε πολύ λεπτό διαμερισμό σε μίγμα με άλλα σώματα, όπως π.χ. οξείδιο του αργιλίου, που αυξάνουν την αποτελεσματικότητα και τη διάρκεια της ζωής του καταλύτη.

Παλαιότερα, πριν την ανάπτυξη της μέθοδου Haber - Bosch, η αμμωνία παρασκευαζόταν έμμεσα, με τη μέθοδο της κυαναμίδης. Με θέρμανση ασβεστολίθων και κωκ σε ηλεκτρική κάμινο, λαμβάνεται στην αρχή ανθρακασβέστιο:



Κατόπιν, με διαβίβαση ρεύματος αζώτου επάνω από το ανθρακασβέστιο, στη θερμοκρασία πάντοτε της ηλεκτρικής καμίνου (1000°C), σχηματίζεται κυαναμίδη του ασβεστίου:



Αν η κυαναμίδη του ασβεστίου υποβληθεί σε κατεργασία με υδρατμό υπό πίεση, υδρολύεται σε αμμωνία και ανθρακικό ασβέστιο:



Η παραπάνω μέθοδος περιορίζεται σήμερα μέχρι την παρασκευή της κυαναμίδης του ασβεστίου, η οποία χρησιμοποιείται ως αζωτούχο λίπασμα ή ως ύλη για την παρασκευή άλλων αζωτούχων ενώσεων.

Σημαντικά ποσά αμμωνίας (με τη μορφή θειικού αμμωνίου) λαμβάνονται ως παραπροϊόν της βιομηχανικής αποστάξεως των λιθανθράκων, για την παρασκευή κωκ και φωταερίου. Το άζωτο που περιέχεται στους λιθάνθρακες (περίπου 1 έως 2%), μετατρέπεται μερικά σε αμμωνία, η οποία κατακρατείται με μορφή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, αν διαβιβασθεί σε διάλυμα θειικού οξέος:



Το θειικό αμμώνιο που σχηματίζεται, αποχωρίζεται με κρυστάλλωση και χρησιμοποιείται ως λίπασμα.

Υπολογίζεται ότι για κάθε τόννο λιθανθράκων, που αποστάζονται, παρασκευά-

ζονται 10 kg περίπου θειικού αμμωνίου.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Η αμμωνία είναι αέριο άχρουν με χαρακτηριστική έντονη οσμή. Σε ατμοσφαιρική πίεση υγροποιείται στους $-33,3^{\circ}\text{C}$ και στερεοποιείται στους $-77,7^{\circ}\text{C}$. Είναι ελαφρότερη από τον αέρα (1 lt αμμωνίας σε 0°C ζυγίζει 0,771 g). Διαλύεται στο νερό περισσότερο από κάθε άλλο αέριο. Στους 0°C , ένας όγκος νερού διαλύει 1300 δύκους αμμωνίας και σχηματίζεται διάλυμα περιεκτικότητας 50% κατά βάρος.

Τα εμπορικά διαλύματα της αμμωνίας είναι πυκνότητας 0,88 και περιεκτικότητας 36% κατά βάρος σε αμμωνία. Η μεγάλη διαλυτότητα της αμμωνίας στο νερό, μπορεί να αποδειχθεί πειραματικά ως εξής (σχ. 13.10γ): Στην κάτω φιάλη του σχή-

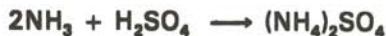


Σχ. 13.10γ.

Σχηματισμός πίδακα λόγω της μεγάλης διαλυτότητας της αμμωνίας στο νερό.

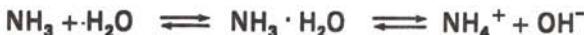
ματος υπάρχει νερό με δείκτη, ενώ στην επάνω σφαιρική φιάλη υπάρχει αέρια αμμωνία. Αν με το ελαστικό σταγονόμετρο εισαχθεί μικρή ποσότητα νερού στην επάνω φιάλη, διαλύεται τόσο μεγάλη ποσότητα αμμωνίας στο νερό, ώστε η πίεση μειώνεται απότομα και το νερό της κάτω φιάλης ανεβαίνει με τη μορφή πίδακα, χρωματισμένο βέβαια, λόγω αλλαγής χρώματος του δείκτη από την αμμωνία.

β) **Χημικές.** Η πιο σημαντική ιδιότητα της αμμωνίας είναι η αντίδρασή της με τα οξέα για το σχηματισμό αλάτων του αμμωνίου. Ενώνεται απευθείας με το υδροχλωρικό και θειικό οξύ και σχηματίζει χλωριούχο και θειικό αμμώνιο αντίστοιχα:



Όταν η αμμωνία διαλύεται στο νερό, σχηματίζεται ένυδρη αμμωνία, που διίστα-

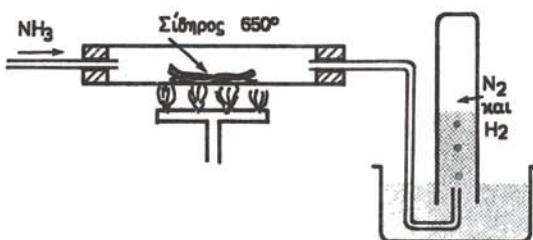
ται μερικά σε ιόντα αμμωνίου και ιόντα υδροξευλίου:



Το διάλυμα περιέχει ελεύθερη αμμωνία, η οποία μπορεί να αναγνωρισθεί από την έντονη οσμή της και μπορεί επίσης να εκχυλισθεί από το διάλυμα με χλωροφόρμιο. Η παρουσία ελευθέρων ιόντων υδροξευλίου φαίνεται από τις βασικές ιδιότητες του διαλύματος, την αγωγιμότητά του και την ικανότητά του να καταβυθίζει ιόντα μετάλλων (π.χ. σιδήρου, αργιλίου) με τη μορφή υδροξειδίων.

Η ένυδρη αμμωνία λαμβάνεται σε κρυσταλλική κατάσταση με ψύξη στους -75°C .

Η αμμωνία διασπάται καταλυτικά σε άζωτο και υδρογόνο. Με διαβίβαση ρεύματος αμμωνίας επάνω από σίδηρο θερμαινόμενο στους 650°C , η αμμωνία διασπάται πλήρως (σχ. 13.10δ).



Σχ. 13.10δ.

Καταλυτική διάσπαση της αμμωνίας σε άζωτο και υδρογόνο.

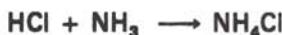
Η αμμωνία αντιδρά εν θερμώ με πολλά μέταλλα και δίνει προϊόντα αντικαταστάσεως των υδρογόνων της. Στην περίπτωση του νατρίου και του καλίου γίνεται αντικατάσταση ενός υδρογόνου και σχηματίζονται αμίδια, όπως το νατραμίδιο (NaNH_2), ενώ σε άλλες περιπτώσεις, όπως με το μαγγήσιο, το σίδηρο κ.ά., γίνεται αντικατάσταση όλων των υδρογόνων και σχηματίζονται νιτρίδια:



Η αμμωνία αναφλέγεται σε ατμόσφαιρα χλωρίου και σχηματίζονται άζωτο και υδροχλώριο:

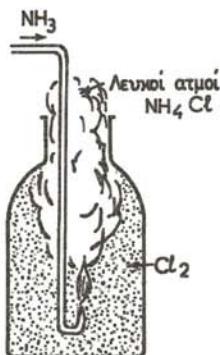


Το υδροχλώριο όμως, που σχηματίζεται, ενώνεται με την αμμωνία σε λευκούς ατμούς χλωριούχου αμμωνίου (σχ. 13.10ε):

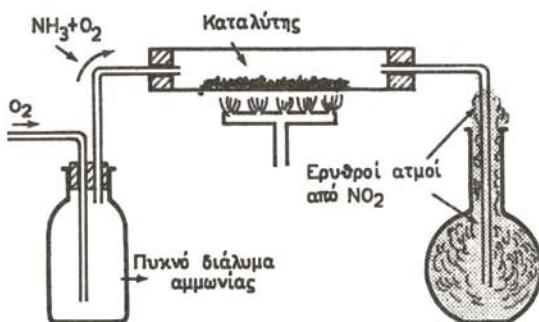


Έτσι, η συνολική αντίδραση γίνεται:





Σχ. 13.10ε.
Καύση της αμμωνίας μέσα σε χλώριο.



Σχ. 13.10στ.
Καταλυτική οξείδωση της αμμωνίας.

Ανάλογη αντίδραση λαμβάνει χώρα και μεταξύ υδατικών διαλυμάτων χλωρίου και αμμωνίας. Το ιώδιο αντιδρά με την αμμωνία και σχηματίζεται η ένωση $\text{NH}_3 \cdot \text{N} \text{I}_3$ που είναι μαύρο στερεό σώμα, ιδιαίτερα εκρηκτικό.

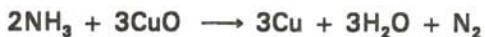
Η αμμωνία δεν καίγεται στον αέρα, διαν θερμανθεί δύμας σε ατμόσφαιρα οξυγόνου καίγεται σε άζωτο και νερό:



Παρουσία καταλύτη (λευκοχρύσου) η αμμωνία οξειδώνεται σε μονοξείδιο του άζωτου το οποίο οξειδώνεται από τον αέρα σε διοξείδιο του άζωτου (NO_2) (σχ. 13.10στ):



Η αμμωνία παρουσιάζει ήπιες αναγωγικές ιδιότητες και ανάγει εν θερμώ διάφορα μεταλλικά οξείδια. Έτσι στους 450°C ανάγει το οξείδιο του χαλκού σε χαλκό:



Χρήσεις. Η αμμωνία χρησιμοποιείται σε μεγάλα ποσά για την παρασκευή αζώτουχων λιπασμάτων, δημιουργίας του θειικού αμμώνιου $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, του νιτρικού αμμώνιου (NH_4NO_3) , του φωσφορικού αμμώνιου, η ουρία και η ασβεστούχος νιτρική αμμωνία (που αποτελείται από ένα μέρος CaCO_3 και ένα μέρος NH_4NO_3 κατά βάρος). Χρησιμοποιείται επίσης σε μεγάλα ποσά, για την παρασκευή του νιτρικού οξείου, εκρηκτικών υλών και στην παρασκευή πολλών οργανικών σωμάτων, δημιουργίας φάρμακα και πλαστικά.

Επειδή υγροποιείται εύκολα και έχει μεγάλη θερμότητα εξατμίσεως, χρησιμοποιείται ως ψυκτικό στην παρασκευή του πάγου.

13.11 Οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου.

Το άζωτο σχηματίζει μία σειρά από οξείδια και οξυγονούχες ενώσεις.

α) Οξείδια.

Υποξείδιο (πρωτοξείδιο) του αζώτου	N_2O
Μονοξείδιο του αζώτου	NO
Τριοξείδιο του αζώτου	N_2O_3
Διοξείδιο του αζώτου (NO_2) και τετροξείδιο του αζώτου (N_2O_4), που είναι η διμερής μορφή του διοξειδίου.	

Πεντοξείδιο του αζώτου N_2O_5 .

β) Οξέα. Από τα οξέα, που σχηματίζει το άζωτο, τα σπουδαιότερα είναι:

Νιτρώδες οξύ	HNO_2
Νιτρικό οξύ	HNO_3

13.12 Οξείδια του αζώτου.

Υποξείδιο (πρωτοξείδιο) του αζώτου (N_2O). Είναι το πρώτο από τα σύγχρονα αναισθητικά. Παρασκευάζεται με θέρμανση του νιτρικού αμμώνιου (NH_4NO_3) στους $200^\circ - 220^\circ\text{C}$:



Είναι αέριο άχρουν, άστρο, με γλυκεία γεύση, λίγο διαλυτό στο νερό και βαρύτερο από τον αέρα. Όταν θερμαίνεται, διασπάται σε N_2 και O_2 .

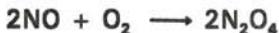
Χρησιμοποιείται ως γενικό αναισθητικό. Φαίνεται ότι είναι καλύτερο από τον αιθέρα, κυρίως για οδοντιατρικές και άλλες μικρές χειρουργικές επεμβάσεις.

Στο εμπόριο φέρεται υγροποιημένο μέσα σε χαλύβδινες φιάλες. Χρησιμοποιείται ακόμα για τη δημιουργία χαμηλών θερμοκρασιών (-130°C).

Μονοξείδιο του αζώτου (NO). Είναι άχρουν αέριο, ουδέτερο οξείδιο, που γενικά παρασκευάζεται με επίδραση HNO_3 σε μέταλλα. Π.χ. σε χαλκό:



Ενώνεται εύκολα με το οξυγόνο και σχηματίζει τετροξείδιο του αζώτου:



Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο για το νιτρικό οξύ, το NO παρασκευάζεται συνθετικά, με διαβίβαση ατμοσφαιρικού αέρα σε βολταϊκό τόξο. Μία από τις πιο χαρακτηριστικές του ιδιότητες είναι η τάση να σχηματίζει προϊόντα προσθήκης με διάφορα άλλα σώματα.

Τριοξείδιο του αζώτου (N_2O_3). Το τριοξείδιο του αζώτου είναι ο ανυδρίτης του νιτρώδους οξέος (HNO_2). Είναι σκούρο κυανό υγρό και παρασκευάζεται με ψύξη μίγματος NO και N_2O_4 κάτω από τους $-21^{\circ}C$:



Είναι πολύ ασταθές και διασπάται πάνω από τους $-21^{\circ}C$. Με νερό, σχηματίζει νιτρώδες οξύ.

Τετροξείδιο (N_2O_4) και διοξείδιο (NO_2) του αζώτου. Το τετροξείδιο του αζώτου είναι μικτός ανυδρίτης και σχηματίζει με νερό νιτρώδες και νιτρικό οξύ.

Σχηματίζεται με απ' ευθείας ένωση NO και O_2 :



Εργαστηριακά, παρασκευάζεται με θέρμανση νιτρικών αλάτων, π.χ. νιτρικού μολύβδου [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$].



Στη συνήθη θερμοκρασία, είναι καστανόχρουν αέριο. Υγρό, είναι κίτρινο, ενώ στερεό, άχρουν. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $140^{\circ}C$, ο μοριακός του τύπος αντιστοιχεί στο διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Έχει έντονη οσμή και είναι δηλητηριώδες. Διαλύματα N_2O_4 σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. βενζόλιο, νέφτι, διθειούχο άνθρακα κλπ.) είναι υγρά εκρηκτικά.

Πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5). Είναι ο ανυδρίτης του νιτρικού οξέος. Επειδή είναι ασταθές, παρασκευάζεται δύσκολα, με επίδραση πεντοξειδίου του φωσφόρου σε ατμίζον νιτρικό οξύ:



Είναι λευκό, κρυσταλλικό σώμα, σταθερό γύρω στους $0^{\circ}C$. Διαλύεται στο νερό και σχηματίζει νιτρικό οξύ:



Επειδή ελευθερώνει πολύ εύκολα οξυγόνο, είναι σώμα οξειδωτικό:



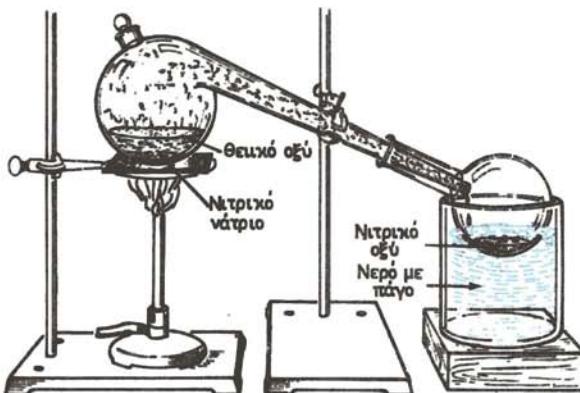
13.13 Νιτρικό οξύ (HNO_3).

Προέλευση. Το νιτρικό οξύ δεν απαντά ελεύθερο. Σημαντικά ποσά νιτρικού οξέος σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών έκκενώσεων στην ατμό-

σφαιρα (αστραπές, κεραυνοί). Το οξύ, που σχηματίζεται, διαλύεται στο νερό της βροχής και πέφτει στο έδαφος, όπου σχηματίζει νιτρικά άλατα. Νιτρικά άλατα επίσης σχηματίζονται στη φύση, από την οξείδωση της αμμωνίας και άλλων αζωτούχων ουσιών, με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Ορισμένα νιτρικά άλατα αποτελούν σημαντικά κοιτάσματα, των οποίων γίνεται κανονική εκμετάλλευση, όπως το νίτρο της Χιλής (NaNO_3) και το νίτρο των Ινδιών (KNO_3).

Παρασκευή.

α) Εργαστηριακά. Παρασκευάζεται με απόσταξη νιτρικού καλίου ή νιτρικού νατρίου με πυκνό θειικό οξύ (σχ. 13.13α):



Σχ. 13.13α.

Εργαστηριακή παρασκευή νιτρικού οξέος, με επίδραση θειικού οξέος σε νιτρικό νάτριο.

Το νιτρικό οξύ που λαμβάνεται, περιέχει και οξείδια του αζώτου, που του δίνουν κίτρινο χρώμα. Για να καθαρισθεί και συμπυκνωθεί (μέχρι περιεκτικότητας 98%), αναμιγνύεται με διπλάσιο βάρος πυκνού θειικού οξέος και αποστάζεται πάλι. Για την πλήρη απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου, διαβιβάζεται ρεύμα ξηρού αέρα μέσα από το απόσταγμα, που λαμβάνεται.

β) Βιομηχανικά. Παλαιότερα, το νιτρικό οξύ παρασκευαζόταν βιομηχανικά με την εργαστηριακή μέθοδο, που προαναφέρθηκε με πρώτη ύλη το νίτρο της Χιλής (NaNO_3).

Σήμερα, παρασκευάζεται από την αμμωνία, με τη μέθοδο του Ostwald. Στο πρώτο στάδιο, η αμμωνία οξειδώνεται καταλυτικά σε μονοξείδιο του αζώτου (NO), με διαβίβαση μίγματος αμμωνίας και αέρα μέσα από δοχείο, που περιέχει ερυθροπυρούμενο πλέγμα λευκοχρύσου:



Τα αέρια, που εξέρχονται από το δοχείο, ψύχονται, ώστε σε δεύτερο στάδιο να γίνει η οξείδωση του μονοξειδίου σε διοξείδιο:



Η οξείδωση αυτή αρχίζει στους 620°C και γίνεται πλήρης στους 150°, παρουσία περίσσειας αέρα.

Το αέριο, που λαμβάνεται, απορροφάται από νερό σε κατάλληλους πύργους και σχηματίζεται νιτρικό οξύ:



και μονοξείδιο του αζώτου, το οποίο ξαναοξειδώνεται σε διοξείδιο, από την περίσσεια του αέρα.

Πρίν από τη γενίκευση της μεθόδου Ostwald, το νιτρικό οξύ παρασκευαζόταν βιομηχανικά με τη μέθοδο Birkeland και Byde (1903). Κατά τη μέθοδο αυτή, το άζωτο του ατμοσφαιρικού αέρα, οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα αρχικά σε μονοξείδιο του αζώτου και στη συνέχεια σε διοξείδιο του αζώτου το οποίο τελικά απορροφάται από το νερό και σχηματίζει νιτρικό οξύ, όπως και στην προηγούμενη μέθοδο. Για να γίνει η οξείδωση του αζώτου σε μονοξείδιο του αζώτου, ο ατμοσφαιρικός αέρας διοχετεύεται σε θάλαμο, όπου δημιουργείται βολταϊκό τόξο που διαπλατύνεται από ισχυρό ηλεκτρομαγνήτη. Στις συνθήκες αυτές, ένα μέρος του αζώτου (περίπου 5% σε 3000°C) μετατρέπεται σε οξείδιο του αζώτου:



το οποίο οξειδώνεται από ρεύμα ψυχρού αέρα, σε διοξείδιο του αζώτου, που, όταν διαλυθεί στο νερό, δίνει νιτρικό οξύ. Η μέθοδος αυτή έχει υψηλό κόστος, επειδή καταναλώνει μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Απαλλαγμένο από νερό και οξείδια του αζώτου, το νιτρικό οξύ είναι υγρό άχρουν, το οποίο ζέει στους 86°C με μερική διάσπαση.

Η πυκνότητά του στους 15°C, είναι 1,52. Όταν διαλύεται στο νερό, σχηματίζει ένυδρες ενώσεις του τύπου $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Κατά την απόσταξη αραιών διαλυμάτων νιτρικού οξέος, στην αρχή αποστάζει νερό, μέχρις ότου το διάλυμα αποκτήσει περιεκτικότητα 68% κατά βάρος, οπότε αποστάζει σαν αζεοτροπικό μίγμα στους 121°C. Το διάλυμα αυτό έχει πυκνότητα 1,414 και είναι το συνηθισμένο εμπορικό διάλυμα του νιτρικού οξέος.

Το ατμίζον νιτρικό οξύ πυκνότητας 1,52, παρασκευάζεται με απόσταξη νιτρικού οξέος με θειικό οξύ.

β) **Χημικές.** Το νιτρικό οξύ είναι ένα από τα πιο ισχυρά οξέα και δίσταται πλήρως σε όλα τα υδατικά του διαλύματα.

Με θέρμανση, το νιτρικό οξύ διασπάται σε διοξείδιο του αζώτου, οξυγόνο και νερό:



και για το λόγο αυτό είναι ισχυρό οξειδωτικό σώμα.

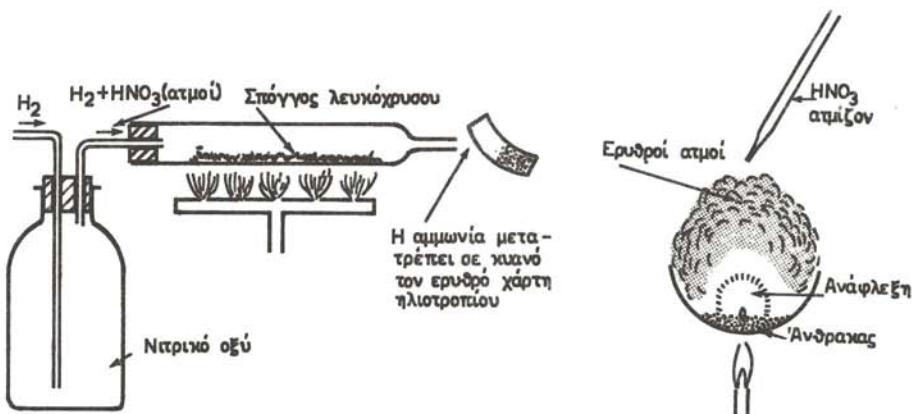
Τα αραιά διαλύματα νιτρικού οξέος παρουσία αναγωγικών διασπώνται σε NO:



Το υδρογόνο αντιδρά εν θερμώ με τους ατμούς του νιτρικού οξέος και οξειδώνεται σε νερό, ενώ το νιτρικό οξύ ανάγεται σε άζωτο:



Αν το μίγμα των ατμών του νιτρικού οξέος και του υδρογόνου διαβιβασθεί εν θερμώ μέσα από λευκόχρυσο, που δρα καταλυτικά, γίνεται παραπέρα αναγωγή του άζωτου και σχηματίζεται αμμωνία (σχ. 13.13β).



Σχ. 13.13β.

Καταλυτική αναγωγή του νιτρικού οξέος από υδρογόνο προς αμμωνία.

Σχ. 13.13γ.

Ανάφλεξη του άνθρακα από πυκνό νιτρικό οξύ.

Πολλά αιμέταλλα στοιχεία, οξειδώνονται ζωηρά από το νιτρικό οξύ: ο άνθρακας αναφλέγεται σε διοξείδιο του άνθρακα (σχ. 13.13γ), το θείο, ο φωσφόρος και το ιώδιο οξειδώνονται σε θειικό, φωσφορικό και ιωδικό οξύ αντίστοιχα και σε όλες τις περιπτώσεις σχηματίζεται διοξείδιο του άζωτου (ερυθροί ατμοί):



Το χλώριο, το βρώμιο και το άζωτο δεν προσβάλλονται από το νιτρικό οξύ.

Επίσης, πολλές ενώσεις οξειδώνονται από το νιτρικό οξύ, όπως π.χ. το διοξείδιο του θείου σε θειικό οξύ, το υδρόθειο σε θείο, τα ιωδιούχα και βρωμιούχα άλατα σε ιώδιο και βρώμιο αντίστοιχα κ.ά., π.χ.:



Το νιτρικό οξύ αντιδρά με όλα τα μέταλλα, εκτός από το χρυσό, το λευκόχρυσο, το ταντάλιο και το τιτάνιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζονται νιτρικά άλατα των μετάλλων.

Το αντιμόνιο, ο κασσίτερος, το μολυβδανίο και το βολφράμιο μετατρέπονται σε οξείδια, ενώ ο σίδηρος, το χρώμιο, κ.ά. μεταπίπτουν, με επίδραση νιτρικού οξέος, σε παθητική κατάσταση, δηλαδή το μέταλλο καλύπτεται από λεπτό στρώμα οξειδίου, που εμποδίζει την παραπέρα προσβολή του.

Με επίδραση νιτρικού οξέος σε μέταλλα, μόνο στην περίπτωση του μαγνησίου εκλύεται υδρογόνο, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το νιτρικό οξύ ανάγεται σε οξείδια του αζώτου, νιτρώδες οξύ, άζωτο, υδροξυλαμίνη (NH_2OH) ή νιτρικό αμμώνιο, ανάλογα με τη φύση του μετάλλου, την πυκνότητα του διαλύματος και τη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση του χαλκού π.χ. η προσβολή του, από πυκνό νιτρικό οξύ, γίνεται κατά την αντίδραση:



ενώ από αραιό διάλυμα, κατά την αντίδραση:



Ανάλογη είναι και η προσβολή του αργύρου και του υδραργύρου από το νιτρικό οξύ.

Ο ψευδάργυρος δύναται, που είναι περισσότερο ηλεκτροθετικός ανάγει το αραιό νιτρικό οξύ σε υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και το πυκνό σε νιτρικό αμμώνιο.

Ο κασσίτερος στο αραιό οξύ διαλύεται και σχηματίζει νιτρικό κασσίτερο [$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$] και νιτρικό αμμώνιο, ενώ το πυκνό νιτρικό οξύ τον μετατρέπει σε ένυδρο διοξείδιο του κασσιτέρου (β-κασσίτερικό οξύ).

Η επίδραση του νιτρικού οξέος στις οργανικές ενώσεις εξαρτάται από το είδος της ενώσεως και την πυκνότητα των διαλυμάτων του οξέος.

Πάντως πολλές οργανικές ενώσεις διασπώνται ή οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι αρωματικές ενώσεις με επίδραση νιτρικού οξέος, μετατρέπονται σε νιτροενώσεις. Η μετατροπή αυτή είναι μία από τις βασικές αντιδράσεις της οργανικής χημείας και ονομάζεται *νίτρωση*.

Χρήσεις. Μεγάλα ποσά νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται στην παρασκευή αζωτούχων λιπασμάτων και κυρίως νιτρικού αμμωνίου και ασβεστούχου νιτρικής αμμωνίας. Μεγάλες ποσότητες νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται επίσης στην οργανική χημική βιομηχανία, για την παρασκευή νιτροενώσεων, συνθετικών χρωμάτων, εκρηκτικών (νιτροτολουδή, νιτρογλυκερίνη) κλπ.

Επειδή το νιτρικό οξύ έχει οξειδωτικές ιδιότητες, χρησιμοποιείται για τη διάλυση των μετάλλων, που δεν διαλύονται στα άλλα οξέα. Χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή βασιλικού νερού και τον καθαρισμό των μετάλλων, πριν επιμεταλλευθούν. Το απόλυτα καθαρό νιτρικό οξύ (100%) χρησιμοποιείται και ως οξειδωτικό των καυσίμων για την προώθηση αεριωθουμένων πυραύλων και σκαφών.

13.14 Φωσφορικό οξύ (H_3PO_4).

Το φωσφορικό οξύ μπορεί να παρασκευασθεί εργαστηριακά κατά τη θέρμανση ερυθρού φωσφόρου με πυκνό νιτρικό οξύ:



Βιομηχανικά, παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες κατά την καύση φωσφόρου σε περίσσεια αέρα και διάλυση του πεντοξειδίου, που σχηματίζεται, σε νερό:



Παρασκευάζεται επίσης, κατά την επίδραση θειικού οξέος σε φωσφορικό ασβέστιο:



Σε καθαρή άνυδρη κατάσταση, το φωσφορικό οξύ είναι διαφανές, κρυσταλλικό στερεό, που τήκεται στους 42°C.

Σχηματίζει τρεις σειρές αλάτων, τα μονόξινα, τα δισόξινα και τα κανονικά άλατα.

13.15 Φωσφορικά άλατα.

Από τα άλατα του φωσφορικού οξέος, τα κυριότερα είναι τα άλατα του νατρίου, που παρασκευάζονται σε μεγάλη κλίμακα τόσο για βιομηχανική, όσο και για οικιακή χρήση.

Από αυτά, το **κανονικό φωσφορικό νάτριο** (Na_3PO_4) παρασκευάζεται κατά την πλήρη εξουδετέρωση φωσφορικού οξέος από καυστικό νάτριο.

Τα διαλύματά του παρουσιάζουν ισχυρές βασικές ιδιότητες, γιατί υδρολύεται. Χρησιμοποιείται για την αποσκλήρυνση του νερού (καταβυθίζει το ασβέστιο και το μαγνήσιο), ή ως απορρυπαντικό (με το όνομα «τρινάλ») για τον καθαρισμό του γυαλιού, της περσελάνης και των μεταλλικών επιφανειών. Ως απορρυπαντικό, χρησιμοποιείται επίσης το πολυφωσφορικό νάτριο ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), που λαμβάνεται με εξάτμιση διαλύματος μονοξίνου και δισοξίνου φωσφορικού νατρίου:



Το **μονόξινο φωσφορικό νάτριο** ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) είναι το φωσφορικό νάτριο που συνήθως φέρεται στο εμπόριο. Λαμβάνεται με προσθήκη καυστικού νατρίου σε φωσφορικό οξύ μέχρι εξουδετερώσεως παρουσία δείκτου φαινοφθαλεΐνης. Κρυσταλλώνεται με δώδεκα μόρια νερού και χρησιμοποιείται στην υφαντουργία, τη χρωματουργία και ως λίπασμα.

13.16 Λιπάσματα.

Γενικά, λιπάσματα ονομάζονται τα σώματα, που αναμιγνύονται με το έδαφος για να αυξηθεί η γονιμότητά του και χρησιμεύουν στη θρέψη των φυτών. Τα στοιχεία εκείνα, που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών και με τα οποία εμπλουτίζεται το έδαφος, είναι τρία: 1) ενώσεις του αζώτου, 2) ευδιάλυτα φωσφορικά άλατα και 3) ενώσεις του καλίου. Τα λιπάσματα, που κυκλοφορούν στο εμπόριο, είναι μίγματα από σώματα, που ανήκουν στις τρεις παραπάνω κατηγορίες.

Τα λιπάσματα χαρακτηρίζονται είτε ως **φυσικά**, είτε ως **τεχνητά**. Το κυριότερο από τα φυσικά λιπάσματα είναι η κοπριά των ζώων, που περιέχει ως βασικά συ-

στατικά, άζωτο, φωσφόρο, κάλιο και νάτριο. Σημαντικό φυσικό λίπασμα (αζωτοφωσφορούχο) είναι και το γουανδό, το οποίο, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, συναντάται σε μεγάλα αποθέματα στις ακτές της Β. και Ν. Αμερικής, της Αυστραλίας, της Ινδίας και των νησιών του Ειρηνικού και αποτελείται από την κοπριά θαλασσινών πτηνών μαζί με φτερά, οστά και υπολείμματα της τροφής τους.

Από τα τεχνητά ή χημικά λιπάσματα κυριότερα είναι τα αζωτούχα, τα φωσφορούχα και τα καλιούχα. Από τα αζωτούχα, έχουν μεγαλύτερη χρήση το νίτρο της Χιλής (NaNO_3) και το θειικό αμμώνιο ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Από τα φωσφορούχα, σπουδαιότερο είναι η υπερφωσφορική άσβεστος, η οποία αποτελείται από μίγμα θειικού ασβεστίου και δισοξίνου φωσφορικού ασβεστίου $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ και παρασκευάζεται με επίδραση θειικού οξέος σε φωσφορίτη $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$:



Είναι λίπασμα διαλυτό και, επομένως, ενεργεί γρήγορα. Από τα καλιούχα, τέλος, λιπάσματα, συνηθέστερα χρησιμοποιούνται το θειικό κάλιο και το χλωριούχο κάλιο.

13.17 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα κοινά χαρακτηριστικά των χημικών στοιχείων της ίνης ομάδας του περιοδικού Συστήματος;
- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του αζώτου;
- Πώς παράγεται το N_2 στο εργαστήριο και τη βιομηχανία; Πού κυρίως χρησιμοποιείται;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του αζώτου;
- Τι είναι τα νιτρίδια, πώς παρασκευάζονται και ποιά επίδραση έχει το νερό σ' αυτά;
- Τι είναι το ενεργό άζωτο, πώς παράγεται και ποιες είναι οι ιδιότητές του;
- Ποια είναι κατά προσέγγιση η μέση σύνσταση του ατμοσφαιρικού αέρα;
- Με ποιο τρόπο προσδιορίζεται η σύνσταση του ατμοσφαιρικού αέρα;
- Με ποια τεχνική πραγματοποιείται η υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα;
- Ποιες είναι οι ιδιότητες του υγρού ατμοσφαιρικού αέρα και ποιες οι κυριότερες εφαρμογές του;
- Τι είναι τα δοχεία Dewar και σε τι χρησιμεύουν;
- Πώς πραγματοποιείται ο κύκλος του αζώτου στη φύση;
- Ποια είναι τα ευγενή αέρια και σε ποιο γεγονός οφείλεται η ονομασία τους;
- Πώς είναι η εξωτερική πλεκτρονική δομή των ευγενών αερίων;
- Πώς πραγματοποιήθηκε η ανακάλυψη των ευγενών αερίων;
- Ποιες είναι οι γενικές ιδιότητες των ευγενών αερίων;
- Πώς πραγματοποιείται ο αποχωρισμός των ευγενών αερίων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές των ευγενών αερίων;
- Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του P;
- Πώς παρασκευάζεται ο P;
- Ποιες είναι οι κυριότερες αλλοτροπικές μορφές του P και σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;
- Ποιες είναι οι σημαντικότερες εφαρμογές του P;
- Τι είναι η φωσφίνη και πώς σχηματίζεται;
- Πώς κατασκευάζονται τα σπίρτα; Τί είναι τα «σπίρτα ασφαλείας»; Από τι συστατικά αποτελείται η κεφαλή τους; Ποιος είναι ο μηχανισμός αναφλέξεώς τους;
- Ποια είναι τα κυριότερα ορυκτά του As;
- Με ποιους τρόπους παρασκευάζεται το As;

27. Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του As;
28. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του As;
29. Πού χρησιμοποιούνται το As και οι ενώσεις του;
30. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του Sb;
31. Πώς παρασκευάζεται το Sb;
32. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του Sb;
33. Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του Sb;
34. Τι είναι το «εκρηκτικό αντιμόνιο» και τί η «εμετική τρύγα»;
35. Πού χρησιμοποιούνται το Sb και οι ενώσεις του;
36. Ποιες είναι οι κύριες πηγές προελεύσεως του Bi;
37. Πώς παρασκευάζεται το Bi;
38. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του Bi;
39. Πού χρησιμοποιούνται το Bi και οι ενώσεις του;
40. Πού οφείλεται η παρουσία της NH₃ σε ίχνη στον ατμοσφαιρικό αέρα;
41. Τι είναι το «γουανόν»;
42. Πώς παρασκευάζεται η αμμωνία στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
43. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες της NH₃;
44. Πώς εκδηλώνεται ο αλκαλικός χαρακτήρας της NH₃; Αναφέρατε τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις.
45. Πώς αντιδρά η NH₃ με το χλώριο και το ιώδιο; Αναφέρατε τις αντίστοιχες αντιδράσεις.
46. Πώς εκδηλώνεται ο αναγωγικός χαρακτήρας της NH₃; Αναφέρατε ένα παράδειγμα;
47. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές της NH₃ και των αλάτων της;
48. Ποια είναι τα οξείδια του αζώτου; Πώς παρασκευάζονται και πού χρησιμοποιούνται;
49. Ποια από τα οξείδια του αζώτου είναι ανυδρίτες οξέων; Αναφέρατε τις σχετικές αντιδράσεις.
50. Πώς σχηματίζονται το HNO₃ και τα άλατα του στη φύση;
51. Πώς παρασκευάζεται το HNO₃ στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
52. Γιατί προτιμάται η μέθοδος Ostwald για τη βιομηχανική παραγωγή του HNO₃;
53. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του HNO₃;
54. Πώς εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας του HNO₃; Αναφέρατε παραδείγματα.
55. Τι ονομάζεται παθητική κατάσταση των μετάλλων; Ποια μέταλλα παθητικοποιούνται από την επίδραση του HNO₃;
56. Ποια είναι τα κυριότερα προϊόντα από την επίδραση διαλυμάτων HNO₃ σε διάφορα μέταλλα; Αναφέρατε παραδείγματα.
57. Τι είναι η νίτρωση;
58. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του HNO₃;
59. Πώς παρασκευάζεται το H₃PO₄ στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
60. Πόσα είδη αλάτων σχηματίζει το H₃PO₄ και ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
61. Ποια είναι τα απαραίτητα συστατικά για την ανάπτυξη των φυτών;
62. Τι είναι τα λιπάσματα και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
63. Ποια είναι τα σπουδαιότερα χημικά λιπάσματα;
64. Τι είναι η υπερφωσφορική άσβεστος και πώς παρασκευάζεται;
65. Ποια είναι τα κυριότερα καλιούχα λιπάσματα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΑΝΘΡΑΚΑΣ – ΠΥΡΙΤΙΟ

14.1 Γενικά για τα στοιχεία της τέταρτης ομάδας.

Η τέταρτη ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τον άνθρακα, το πυρίτιο, το γερμάνιο, τον κασσίτερο και το μόλυβδο.

Όλα τα στοιχεία της ομάδας είναι τετρασθενή, εκτός από τον κασσίτερο και το μόλυβδο, που εμφανίζονται και σαν δισθενή.

Όλα είναι στοιχεία αλλότροπα. Σχηματίζουν οξείδια του γενικού τύπου XO_2 , των οποίων ο δίξινος χαρακτήρας μειώνεται από τον άνθρακα προς το μόλυβδο, κατά τρόπο, ώστε τα οξείδια των τριών τελευταίων στοιχείων (γερμανίου, κασσίτερου, μολύβδου) είναι επαμφοτερίζοντα. Επίσης, δύλα τα στοιχεία τής ομάδας σχηματίζουν υδρογονούχες ενώσεις του γενικού τύπου XH_4 , των οποίων η σταθερότητα ελαττώνεται, δύσι αυξάνει το ατομικό τους βάρος.

Γενικά, ως προς το σύνολο των ιδιοτήτων τους, ο άνθρακας και το πυρίτιο είναι αμέταλλα, ενώ το γερμάνιο, ο κασσίτερος και ο μόλυβδος έχουν φυσικές ιδιότητες μετάλλων.

Μεταξύ του άνθρακα και του πυρίτιου, δύπως και μεταξύ των ενώσεων τους, υπάρχουν περισσότερες αναλογίες. Έτσι, έχουν και τα δύο πολύ υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως και δεν διαλύονται, παρά μόνο σε τίγματα μετάλλων. Επίσης, παρουσιάζουν μεγάλη τάση να ενώνονται μέσα το άζωτο, οπότε ο άνθρακας σχηματίζει κυανιούχα, και το πυρίτιο νιτρίδια.

14.2 Άνθρακας (C).

Προέλευση. Ο άνθρακας απαντά στη φύση τόσο σε ελεύθερη κατάσταση, δύσι και με μορφή ενώσεων. Όλες οι οργανικές ενώσεις είναι ενώσεις του άνθρακα. Στην ατμόσφαιρα, απαντά ως διοξείδιο του άνθρακα με αναλογία 0,03% κατ' όγκο. Ενωμένος στο στερεό φλοιό της γης, απαντά με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου (ασβεστόλιθος, μαγνησίτης, δολομίτης) καθώς και με τη μορφή μιγμάτων υγρών υδρογονανθράκων, που αποτελούν το πετρέλαιο. Στο υπέδαφος, εκτός από τις καθαρές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα (αδάμας και γραφίτης), απαντούν και ορυκτοί άνθρακες σε μεγάλες ποσότητες, που είναι προϊόντα βαθμιαίας απανθρακώσεως φυτικών υλών.

Παρασκευή καθαρού άνθρακα. Χημικά καθαρός άνθρακας επιτυγχάνεται με πυρογενή διάσπαση αερίων υδρογονανθράκων, π.χ. μεθανίου, αιθανίου:



ή με καταλυτική διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα στους 450°C:

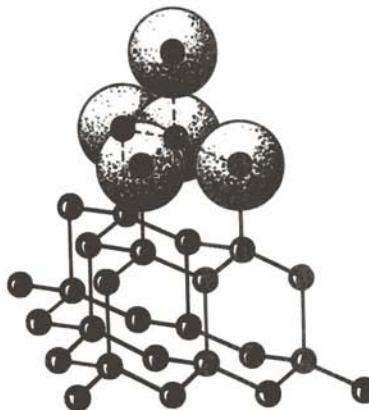


Ο άνθρακας, που παρασκευάζεται στην πρώτη διάσπαση, έχει μορφή γραφίτη, ενώ στη δεύτερη είναι άμορφος.

Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Ο άνθρακας απαντά ως κρυσταλλικός και ως άμορφος.

Ως κρυσταλλικός, εμφανίζεται μέ δύο διαφορετικές καθορισμένες μορφές, **αδάμας** καί **γραφίτης**. Ως άμορφος απαντά σε πολλές μορφές. Από αυτές άλλες είναι φυσικές (οι γαιάνθρακες: ανθρακίτης, λιθάνθρακας, λιγνίτης, τύρφη) και άλλες παρασκευάζονται τεχνητά (κωκ, ξυλάνθρακας, αιθάλη, ζωικός άνθρακας).

Αδάμας. Απαντά κυρίως στη Ν. Αφρική, τη Βραζιλία, την Άυστραλία, την Ινδία, τα Ουράλια και τη Γουϊάνα. Είναι στερεό, εξαιρετικά διαυγές, που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα (σχ. 14.2a). Συνήθως ο αδάμας είναι άχρους, πολλές φορές διώνες είναι χρωματισμένος κίτρινος, ρόδινος, κυανός και πιο συχνά μαύρος. Είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Έχει πυκνότητα 3,5, υψηλό δείκτη διαθλάσεως (2,42) και είναι το περισσότερο σκληρό από όλα τα γνωστά σώματα (σκληρότητα 10 στην κλίμακα mohs).



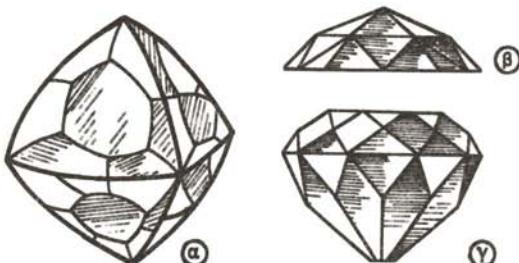
Σχ. 14.2a.
Κρυσταλλικό πλέγμα του αδάμαντα.

Τήκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 3500°C και είναι πιθανώς το πιο δύστηκτο στοιχείο.

Χημικά, ο αδάμας είναι πολύ αδρανής. Είναι αδιάλυτος σε όλα τα υγρά. Στους 200°C οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα, από μίγμα διχρωμικού καλίου και θειικού οξέος. Στη θερμοκρασία του βολταϊκού τόξου, μετατρέπεται σε γραφίτη. Όταν πυρωθεί στον αέρα, ή σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στους 700° έως 900°C,

καίγεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Στους 700°C προσβάλλεται επίσης από το φθόριο σε τετραφθοριούχο άνθρακα (CF_4).

Λόγω των φυσικών του ιδιοτήτων (υψηλός δείκτης διαθλάσεως, μεγάλη σκληρότητα, μεγάλη διαύγεια, μεγάλη χημική αδράνεια), ο αδάμας, που ονομάζεται κοινώς διαμάντι, είναι ο ακριβότερος πολύτιμος λίθος. Τα διαμάντια, τα κατεργάζονται κατά τρόπο που να δημιουργούνται στην επιφάνειά τους έδρες, σε τέτοιες θέσεις, ώστε νά προκαλούν έντονο σκεδασμό του φωτός. Η κατεργασία αυξάνει πολύ την εμπορική τους αξία. Οι πολύεδροι αυτοί αδάμαντες ονομάζονται brillants (σχ. 14.2β). Η αξία τους υπολογίζεται σε καράτια (0,20 g).



Σχ. 14.2β.

Αδάμαντας: α) ακατέργαστος, β) ροζέττα, γ) brilliant.

Επειδή έχουν μεγάλη σκληρότητα, οι αδάμαντες χρησιμοποιούνται για το κόψιμο του γυαλιού και την κατασκευή διατρητικών εργαλείων για τη διάτρηση σκληρών πετρωμάτων (γεωτρήσεις). Τοποθετούνται επίσης στα σημεία στηρίξεως των αξόνων χρονομέτρων ακριβείας και των φαλάγγων χημικών ζυγών μεγάλης ευαισθησίας.

Ο *Moissan* (1893) πέτυχε να παρασκευάσει τεχνητούς αδάμαντες με διάλυση άνθρακα, που προερχόταν από καλαμοσάκχαρο, σε τήγμα σιδήρου στους 4000°C και απότομη ψύξη με απόχυση σε τήγμα μολύβδου (327°C). Μετά τη διάλυση του σιδήρου, μέ υδροχλωρικό οξύ, παρέμειναν μικροσκοπικοί (διάμετρος μικρότερης από 0,5 mm) διαφανείς κρύσταλλοι αδάμαντα.

Γραφίτης. Απαντά κυρίως στη Σιβηρία, Κεϋλάνη, Βοημία κ.ά. Είναι μαύρο στερεό με αφή λιπώδη, το οποίο κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα (σχ. 14.2γ) και έχει πυκνότητα 2,25. Σε αντίθεση με τον αδάμαντα, ο γραφίτης είναι πολύ μαλακός και οι κρύσταλλοι του σχίζονται εύκολα και αποσπώνται σε μικρά μαλακά λέπια. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

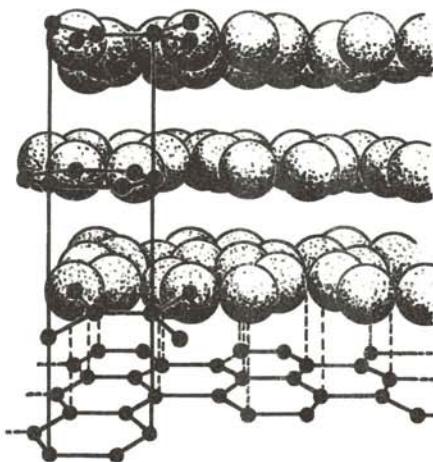
Ο γραφίτης απαντά στη φύση, αλλά σήμερα παρασκευάζεται και τεχνητά.

Μια ποικιλία τεχνητού γραφίτη (γραφιτοειδής άνθρακας) είναι ο γραφίτης *Acheson* που πάντα παρασκευάζεται με θέρμανση άμορφου άνθρακα και άμμου (SiO_2) σε ηλεκτρικές καμίνους. Πιθανώς κατά τη θέρμανση, σχηματίζεται σε πρώτο στάδιο, ανθρακοπυρίτιο (SiC), το οποίο στη συνέχεια διασπάται σε πυρίτιο και άνθρακα με μορφή γραφίτη:



και





Σχ. 14.2γ.
Κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη.

Τεχνητός γραφίτης παρασκευάζεται σήμερα σε μεγάλα ποσά, με θέρμανση ανθρακίτη, πίσσας και άλλων υλικών, μέσα σε ηλεκτρικές καμίνους. Γενικά, όλα τα είδη του άνθρακα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (3500°C), είναι πιπτικά και συμπυκνώνονται με τη μορφή γραφίτη.

Χημικά, ο γραφίτης είναι πολύ αδρανής. Καίγεται στους 700°C στον αέρα ή το οξυγόνο και δίνει διοξείδιο του άνθρακα. Δεν προσβάλλεται από το χλώριο, τα οξέα και τα τήγματα των καυστικών αλκαλίων. Μίγμα υπερμαγγανικού καλίου και θειικού οξέος τον οξειδώνει αργά σε διοξείδιο του άνθρακα, ενώ μίγμα νιτρικού οξέος και χλωρικού καλίου τον οξειδώνει σε μελιλιθικό οξεύ $[\text{C}_6(\text{COOH})_5]$.

Ο γραφίτης χρησιμοποιείται (σε μίγμα με άργιλο) στην κατασκευή χωνευτηρίων για τη μεταλλουργία, στην κατασκευή ηλεκτροδίων για ηλεκτρολύσεις, στις ηλεκτρικές καμίνους και για τη δημιουργία βολταϊκού τόξου σε ισχυρά φωτιστικά σώματα (προβολείς). Επειδή είναι ευθερμαγωγός, χρησιμοποιείται για τη «στίλβωση» της πυρίτιδας, ώστε να περιορίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την τριβή των κόκκων και να αποφεύγεται η αυτανάφλεξη της. Σε μίγμα με βαριά ορυκτέλαια, χρησιμοποιείται για τη λίπανση μηχανών, κυρίως στα σημεία που αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία. Τέλος, ο γραφίτης, σε μίγμα με άργιλο, χρησιμοποιείται για την παρασκευή μολυβιών, η σκληρότητα γραφίτης των οποίων εξαρτάται από την αναλογία του γραφίτη στο μίγμα και τη θερμοκρασία που πυρώθηκε.

Άμορφοι άνθρακες.

α) **Φυσικοί άμορφοι άνθρακες.** Είναι γνωστό ότι όταν θερμανθούν διάφορες οργανικές ουσίες, απουσία αέρα, απανθρακώνονται βαθμιαία. Δηλαδή απομακρύνεται το υδρογόνο και το οξυγόνο που περιέχουν, είτε σε στοιχειακή μορφή, είτε με τη μορφή νερού. Με τρόπο ανάλογο, έγινε βαθμιαία απανθράκωση φυτικών υλών, που χώθηκαν στο έδαφος σε παλαιές γεωλογικές εποχές. Οι φυτικές αυτές ύλες απανθρακώθηκαν με την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, πιέσεως και

αναεροβίων οργανισμών μέσα στο έδαφος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, να δημιουργηθούν τα διάφορα είδη γαιανθράκων. Οι γαιάνθρακες διακρίνονται μεταξύ τους, ανάλογα με το ποσό του άνθρακα που περιέχουν, σε **ανθρακίτη, λιθάνθρακες, λιγνίτες και τύρφη**.

Ανθρακίτης. Είναι το πιο πλούσιο σε άνθρακα είδος γαιανθράκων. Περιέχει 93 έως 99% άνθρακα. Έχει ζωηρό μαύρο χρώμα. Χρησιμοποιείται κυρίως σε οικιακές θερμάνσεις και χυτήρια μετάλλων και κραμάτων. Όταν καίγεται, αποδίδει 8000 έως 9000 kcal/kg.

Λιθάνθρακες. Περιέχουν πολύ λιγότερο άνθρακα (75 έως 90%). Έχουν μαύρο χρώμα και μεταλλική λάμψη. Διακρίνονται σε ισχνούς και παχείς λιθάνθρακες. Οι ισχνοί καίγονται με μικρή φλόγα και όταν θερμανθούν απουσία αέρα, παράγουν μικρή ποσότητα αερίων και αφήνουν σαν υπόλειμμα κωκ με αιμούδη σύσταση, ακατάλληλο για τη μεταλλουργία. Οι παχείς καίονται με μεγάλη σχετικά φλόγα και, όταν θερμανθούν απουσία αέρα, παράγουν σημαντική ποσότητα αερίων και συμπαγές κωκ, κατάλληλο για τη μεταλλουργία και πολλές άλλες χρήσεις. Οι λιθάνθρακες, όταν καίγονται, αποδίδουν 7000 έως 8000 kcal/kg.

Οι λιθάνθρακες απαντούν σε σημαντικά ποσά στις Η.Π.Α., Ρωσία, Γερμανία, Καναδά, Κίνα και Μ. Βρετανία.

Λιγνίτες. Περιέχουν 45 έως 70% άνθρακα. Η σύστασή τους ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με την πρόλευσή τους, και συνήθως περιέχουν σημαντικά ποσά από ανδργανες ύλες, οι οποίες μετά την καύση, εγκαταλείπονται ως τέφρα.

Οι λιγνίτες αποτελούν προϊόντα νεώτερης γεωλογικής περιόδου και, πολλές φορές, διατηρούν την υφή του ξύλου, από το οποίο προέρχονται. Το χρώμα τους είναι από βαθύ καστανό μέχρι μαύρο και περιέχουν σημαντικά ποσά ενδιαμέσων προϊόντων απανθρακώσεως των φυτικών υλών. Οι λιγνίτες, όταν καίγονται, αποδίδουν 1300 έως 3000 kcal/kg. Με απόσταξη και εξαερίωση των λιγνιτών, λαμβάνονται προϊόντα (CO_2 , H_2 κ.ά.) πολύ χρήσιμα για τη χημική βιομηχανία. Στην Ελλάδα υπάρχουν σημαντικά ποσά λιγνιτών, των οποίων γίνεται κανονική εκμετάλλευση στην Πτολεμαΐδα, Αλιβέρι, Μεγαλόπολη κ.ά. Οι λιγνίτες χρησιμοποιούνται κυρίως σαν πηγή θερμικής ενέργειας (θερμικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας). Τα σημαντικότερα κοιτάσματα λιγνιτών απαντούν στις Η.Π.Α., τον Καναδά, και τη Γερμανία.

Τύρφη (ή ποάνθρακας). Είναι προϊόν σύγχρονης γεωλογικής εποχής και προέρχεται από αποσύνθεση φυτών των λιμνών και των ελών, με επίδραση μικροοργανισμών.

Περιέχει 50% περίπου άνθρακα καί, πολλές φορές, ακόμα λιγότερο. Επειδή έχει μικρή θερμαντική ικανότητα (2000 έως 3000 kcal/kg), χρησιμοποιείται ελάχιστα σαν καύσιμο. Σημαντικά κοιτάσματα τύρφης υπάρχουν στους Φιλίππους της Μακεδονίας.

β) Τεχνητοί άμορφοι άνθρακες. Παρασκευάζονται από διάφορες οργανικές ύλες και από φυσικούς άνθρακες, με θέρμανση απουσία αέρα (ξηρή απόσταξη). Οι κυριότεροι από τους τεχνητούς άνθρακες είναι ο άνθρακας των αποστακτήρων, το κωκ, ο ξυλάνθρακας, ο ζωικός άνθρακας και η αιθάλη.

Άνθρακας των αποστακτήρων. Λαμβάνεται από τα τοιχώματα των δοχείων, μέσα στα οποία θερμαίνονται οι λιθάνθρακες για την παρασκευή του φωταερίου.

Σχηματίζεται από τη διάσπαση των υδρογονανθράκων, που περιέχονται στα αέρια της αποστάξεως των λιθανθράκων, όταν έρχονται σε επαφή με τα υπέρθερμα τοιχώματα των δοχείων αποστάξεως. Είναι σκληρή, συμπαγής μάζα, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Μοιάζει με το γραφίτη και χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή ηλεκτροδίων.

Κωκ. Είναι το υπόλειμμα της ξηρής αποστάξεως των λιθανθράκων και η ποιότητά του εξαρτάται από τη σύσταση του λιθάνθρακα, που αποστάζεται. Περιέχει 85 έως 90% άνθρακα καί χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία του σιδήρου, του μολύβδου, του χαλκού, του κασσιτέρου, του νικελίου και άλλων μετάλλων. Χρησιμοποιείται επίσης στις καμίνους των διαφόρων βιομηχανιών κ.ά. Διακρίνεται σε δύο ποικιλίες, το *μαλακό κωκ*, που είναι πορώδες, μαύρο και εύθραυστο και το *σκληρό*, που είναι τεφρόμαυρο, συμπαγές και χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία.

Ξυλάνθρακας. Παρασκευάζεται με θέρμανση των ξύλων απουσία αέρα, είτε με την παλαιά πρωτόγονη μέθοδο των σωρών (καμίνια), είτε με ξηρή απόσταξη τών ξύλων. Κατά την πρώτη μέθοδο τα ξύλα συγκεντρώνονται σε σωρούς και καλύπτονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να αφήνονται μικρές τρύπες, για να κυκλοφορεί περιορισμένο ρεύμα αέρα. Τα ξύλα αναφλέγονται και καίγεται μικρό μόνο μέρος από αυτά, ενώ τα υπόλοιπα απανθρακώνονται. Κατά τη μέθοδο της ξηρής αποστάξεως, εκτός από τον ξυλάνθρακα, λαμβάνονται και υγρά προϊόντα (ξύλοξος) στα οποία περιέχεται μεθυλική αλκοόλη, ακετόνη κ.ά. Ο ξυλάνθρακας είναι ιδιαίτερα πορώδης και διατηρεί την υφή του ξύλου. Επιπλέει στο νερό, επειδή οι πόροι του συγκρατούν αέρα. Η πυκνότητά του είναι 1,5. Αντέχει στην επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα και της υγρασίας και είναι χημικά αδρανής.

Ο ξυλάνθρακας χρησιμοποιείται και ως καύσιμο, σήμερα όμως η χρήση του οφείλεται κυρίως στις προσροφητικές ιδιότητές του. Προσροφά αέρια, κολλοειδείς χρωστικές ουσίες, και διαλυμένες ουσίες.

Ειδικά με το όνομα **ενεργοί άνθρακες**, αναφέρονται διάφορες ποικιλίες άνθρακα, κυρίως ξυλάνθρακα, που παρασκευάζονται με πυρογενή διάσπαση σε συγκριμένη θερμοκρασία, παρουσία οξειδωτικών ή αφυδατικών μέσων (Θειικό οξύ, φωσφορικό οξύ, χλωριούχος ψευδάργυρος). Οι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν μεγάλη απορροφητική ικανότητα και καταλυτική δράση, κυρίως σε αντιδράσεις μεταξύ αερίων. Οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, όπως π.χ. για τον αποχρωματισμό των χυμού των ζαχαροτεύτλων, του κρασιού και άλλων υγρών.

Ζωκός άνθρακας. Παρασκευάζεται μέσα σε κλειστά δοχεία με απανθράκωση οστών (οστεάνθρακας) ή αίματος (αιματάνθρακας). Περιέχει μεγάλο ποσοστό ανόργανης τέφρας (φωσφορικό και ανθρακικό ασβέστιο) και η περιεκτικότητά του σε άνθρακα είναι 10%.

Με διάλυση των ανοργάνων συστατικών σε υδροχλωρικό οξύ και έκπλυση με νερό, απομένει άνθρακας ιδιαίτερα πορώδης, που χρησιμοποιείται ως ενεργός άνθρακας, κυρίως για τον αποχρωματισμό των υγρών.

Αιθάλη. Είναι προϊόν ατελούς καύσεως οργανικών ουσιών, πού είναι πλούσιες σε άνθρακα, όπως π.χ. οι υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο, βενζόλιο, πίσσα, νέφτι κλπ.). Είναι σκόνη με ζωηρό μαύρο χρώμα, σταθερή στο φώς και στον αέρα. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή τυπογραφικής μελάνης, διαφόρων βερνικιών και

σινικής μελάνης, καθώς και στη βιομηχανία του ελαστικού, την κατασκευή δίσκων γραμμοφώνου κ.ά.

Χημικές ιδιότητες του άμορφου άνθρακα. Όλες οι μορφές του άνθρακα είναι χημικά αδρανείς σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες αντιδρά με ορισμένα στοιχεία, όπως το φθόριο, το οξυγόνο, το άζωτο, το θείο, το πυρίτιο κ.ά.

Σε αντίθεση με τον αδάμαντα και το γραφίτη, που καίγονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 650°C, οι άμορφοι άνθρακες καίγονται σε 300°C έως 500°C προς CO και CO₂.

Ο άνθρακας σε υψηλή θερμοκρασία, ανάγει πολλά μεταλλικά οξείδια σε μέταλλα, όπως π.χ. του σιδήρου, του μολύβδου, του χαλκού κ.ά.



Ανάγει το πυκνό νιτρικό και θειικό οξύ:



όπως επίσης και τους υδρατμούς σε υψηλή θερμοκρασία:

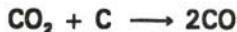


Σε υψηλή θερμοκρασία επίσης, σχηματίζει με τα μέταλλα καρβίδια, όπως π.χ. του ασβεστίου CaC₂, του βαρίου BaC₂, του αργιλίου Al₄C₃, του σιδήρου Fe₃C, του χαλκού Cu₂C₂.

Χρήσεις του άνθρακα. Από όσα αναφέρθηκαν, συμπεραίνεται ότι ο άνθρακας είναι στοιχείο μεγάλης βιομηχανικής σημασίας. Εκτός από τις ειδικές εφαρμογές των διαφόρων μορφών του (αδάμας, γραφίτης, ζωικοί άνθρακες) ο άνθρακας χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ως αναγωγικό μέσο στη μεταλλουργία και ως βιομηχανική πρώτη ύλη. Με έντρη απόσταξη του άνθρακα, παρασκευάζονται προϊόντα, που χρησιμεύουν σαν αφετηρία στην παρασκευή μεγάλου αριθμού βιομηχανικών προϊόντων (πετροχημικές βιομηχανίες).

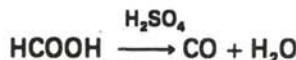
14.3 Μονοξείδιο τού άνθρακα (CO).

Προέλευση. Σχηματίζεται κατά την ατέλη καύση άνθρακα ή οργανικών ουσιών σε περιορισμένο ρεύμα αέρα. Απαντά, επομένως, στα αέρια των καπνοδόχων, στα καισαέρια των μηχανών εσωτερικής καύσεως και στα αέρια των ηφαιστείων. Υπάρχει ακόμα στα αέρια των μεταλλουργικών καμίνων, στις οποίες, σαν αναγωγικό, χρησιμοποιείται ο άνθρακας, γιατί το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται, ανάγεται από τον άνθρακα σε μονοξείδιο:

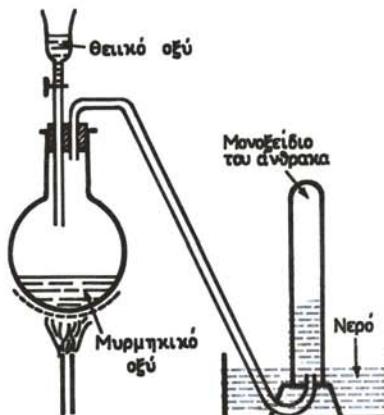
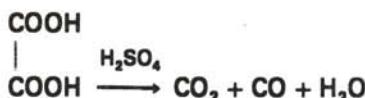


Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακή.** Καθαρό μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να παρασκευασθεί σε μικρά ποσά στο εργαστήριο, με επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε μυρμηκικό οξύ (σχ. 14.3α):



ή σε οξαλικό οξύ:



Σχ. 14.3α.

Παρασκευή μονοξειδίου του άνθρακα με επίδραση θειικού οξέος σε μυρμηκικό οξύ.

Το μίγμα διοξειδίου και μονοξειδίου, που λαμβάνεται στη δεύτερη παρασκευή, διαβιβάζεται σε διάλυμα καυστικού αλκάλεως, που κατακρατά το διοξείδιο του άνθρακα:



β) **Βιομηχανικά.** Το μονοξείδιο του άνθρακα παρασκευάζεται και σε μεγάλα ποσά, γιατί χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε μίγμα με άλλα αέρια.

Όταν διαβιβασθεί ρεύμα υδρατμών μέσα από διάπυρο άνθρακα (κωκ), παρασκευάζεται ισομοριακό μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, που ονομάζεται **υδραέριο**:



Το υδραέριο είναι αέριο καύσιμο με μεγάλη θερμογόνο δύναμη. Εκτός από καύσιμο, χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παραγωγή υδρογόνου και τη σύνθεση άλλων σωμάτων.

Βιομηχανικά παρασκευάζεται μονοξείδιο του άνθρακα σε μίγμα με άζωτο, όταν διαβιβασθεί ρεύμα αέρα μέσα από αεριογόνο, που περιέχει άνθρακα (κώκ) σε ερυθροπύρωση. Αρχικά ο άνθρακας καίγεται και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο κατόπιν ανάγεται από τον άνθρακα σε μονοξείδιο:



Η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα, του αερίου, που εξάγεται από το αεριογόνο, είναι 15 έως 30%. Το μίγμα άζωτου-μονοξειδίου του άνθρακα, που παρασκευάζεται με τον παραπάνω τρόπο, ονομάζεται **ανθρακαέριο ή πτωχό αέριο**, επειδή έχει σχετικά μικρή θερμογόνο δύναμη.

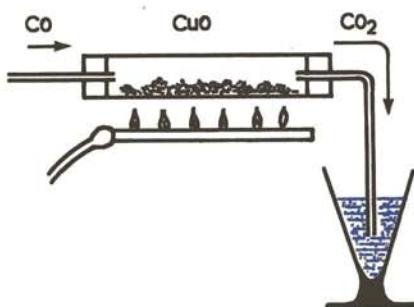
Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι αέριο άχροο, άγευστο και άσσμο. Υγροποιείται στους -190°C και στερεοποιείται στους -207°C . Είναι δυσδιάλυτο στο νερό, τα δε διαλύματά του είναι ουδέτερα.

β) **Χημικές.** Το μονοξείδιο του άνθρακα καίγεται στον αέρα με κυανή φλόγα και δίνει διοξείδιο.

Είναι ισχυρό αναγωγικό. Εν ψυχρώ, ανάγει δξινα διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου και διάφορα άλατα, όπως του χρυσού, του αργύρου κ.ά.

Στη θερμοκρασία της ερυθροπυρώσεως ανάγει πολλά μεταλλικά οξείδια, όπως π.χ. του σιδήρου, του χαλκού κ.ά. (σχ. 14.3β):



Σχ. 14.3β.

Αναγωγή του οξειδίου του χαλκού σε μεταλλικό χαλκό από το μονοξείδιο του άνθρακα.

Δεν ανάγονται από το μονοξείδιο του άνθρακα τα πολύ εξώθερμα οξείδια, όπως του αργιλίου, του μαγνησίου, του πυριτίου κ.ά.

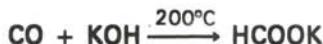
Το μονοξείδιο του άνθρακα παρουσιάζει ακόρεστο χαρακτήρα. Ενώνεται απ'

ευθείας με το χλώριο, όταν εκτεθεί μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και χλωρίου στο ηλιακό φως, οπότε σχηματίζεται φωσγένιο, το οποίο είναι ισχυρότατο δηλητήριο:



Ενώνεται επίσης με το θείο και σχηματίζει οξυθειούχο άνθρακα (COS).

Το μονοξείδιο του άνθρακα απορροφάται από τα στερεά καυστικά αλκάλια υπό πίεση στους 200°C και σχηματίζει μυρμηκικά άλατα:



Όταν διαβιβασθεί μονοξείδιο του άνθρακα επάνω από μέταλλα λεπτότατα διαμερισμένα ή με πίεση σε υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζονται καρβονυλικές ενώσεις των μετάλλων, (μεταλλοκαρβονύλια), όπως π.χ. του σιδήρου $[\text{Fe}(\text{CO})_6]$ και του νικελίου $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

γ) Φυσιολογικές ιδιότητες. Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ισχυρό δηλητήριο. Ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα στον αέρα σε αναλογία 1:1500, που εισπνέεται για χρονικό διάστημα μικρότερο από μία ώρα, μπορεί να προκαλέσει το θάνατο. Η θανατηφόρα δόση είναι περίπου 10 cm^3 μονοξειδίου του άνθρακα ανά χιλιόγραμμο βάρους του σώματος. Η δηλητηριώδης δράση του μονοξειδίου οφείλεται στο ότι ενώνεται με την αιμοσφαιρίνη και σχηματίζει σταθερή ένωση, την ανθρακοξυαιμοσφαιρίνη. Αυτή παρεμποδίζει τη μεταφορά από το αίμα του οξυγόνου, που είναι απαραίτητο για τις καύσεις του οργανισμού. Οι συχνές δηλητηριάσεις με μονοξείδιο του άνθρακα οφείλονται στις φυσικές του ιδιότητες (άοσμο, άγευστο, δάχροο), που δεν επιτρέπουν να γίνει αντιληπτό στην ατμόσφαιρα, καθώς και στο ότι δεν προκαλεί προειδοποιητικά συμπτώματα. Η δηλητηρίαση με μονοξείδιο του άνθρακα εκδηλώνεται με ζαλάδα, πονοκέφαλο, εμετό και τέλος αναισθησία. Η θεραπεία των δηλητηριάσεων από μονοξείδιο του άνθρακα επιτυγχάνεται με τεχνητές αναπνοές, που ακολουθούνται από εισπνοές μίγματος που αποτελείται από 93% οξυγόνο και 7% διοξείδιο του άνθρακα.

Χρήσεις. Το μονοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ως αναγωγικό, κυρίως στη μεταλλουργία, και ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων, όπως π.χ. τη μεθυλική αλκοόλη, τα μυρμηκικά άλατα, το φωσγένιο κ.ά.

14.4 Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

Προέλευση. Αποτελεί μόνιμο συστατικό του ατμοσφαιρικού αέρα (0,03%). Εκλύεται από το έδαφος σε ορισμένες ηφαιστειογενείς περιοχές, όπως π.χ. η σπηλιά του σκύλου κοντά στη Νεάπολη, η κοιλάδα του θανάτου στην Ιάβα, και το Σουσάκι της Κορινθίας.

Το διοξείδιο του άνθρακα απαντά επίσης διαλυμένο σε πολλά μεταλλικά νερά και περιέχεται σε μικρή αναλογία στο πόσιμο νερό.

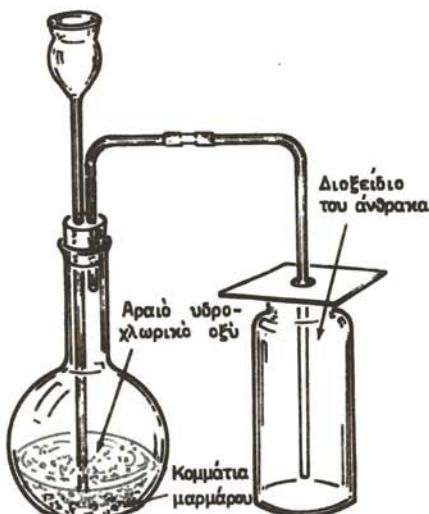
Απαντά με μορφή ανθρακικών αλάτων στα ανθρακικά ορυκτά, τα οποία είναι

πάρα πολύ διαδεδομένα. Ανθρακικά ορυκτά είναι οι διάφορες ποικιλίες του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3 : μάρμαρο, ασβεστόλιθος, ισλανδική κρύσταλλος κ.ά.), ο δολομίτης (διπλό ανθρακικό άλας του ασβεστίου και του μαγνησίου $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), ο σιδηρίτης (FeCO_3) κ.ά.

Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν της αναπνοής, της καύσεως και της αποσυνθέσεως των οργανικών ουσιών.

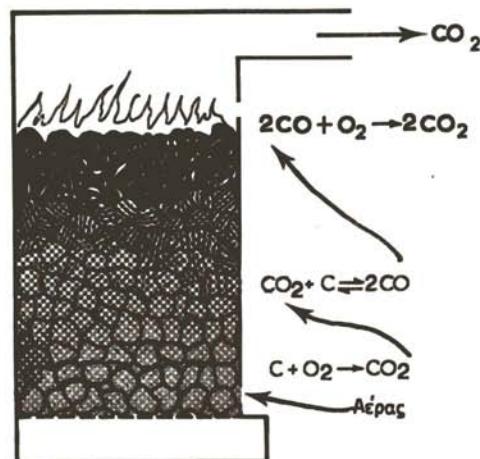
Παρασκευή.

α) **Εργαστηριακά.** Το διοξείδιο του άνθρακα παρασκευάζεται εύκολα στο εργαστήριο, με επίδραση υδροχλωρικού οξέος σε ανθρακικά άλατα, όπως π.χ. ανθρακικό ασβέστιο (μάρμαρο) (σχ. 14.4α):



Σχ. 14.4α.

Παρασκευή διοξειδίου του άνθρακα με επίδραση αραιού υδροχλωρικού οξέος σε μάρμαρο.



Σχ. 14.4β.

Παρασκευή διοξειδίου του άνθρακα από την καύση ανθράκων.

β) **Βιομηχανικά.** Μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα παρασκευάζονται με καύση του άνθρακα (σχ. 14.4β), καθώς και με πύρωση ασβεστολίθου και μαγνησίτη στους 700° έως 800°C :



Σημαντικά επίσης ποσά διοξειδίου του άνθρακα λαμβάνονται σαν παραπροϊόν της αλκοολικής ζυμώσεως κατά την αντίδραση:



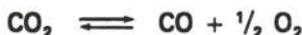
Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι αέριο άχροο, με χαρακτηριστική υπόξινη γεύση, βαρύτερο από τον αέρα (πυκνότητα 1,529). Υγροποιείται εύκολα στη συνήθη θερμοκρασία με απλή συμπίεση ή με ισχυρή ψύξη υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας στους -78°C . Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα φέρεται στο εμπόριο μέσα σε κυλίνδρους από χάλυβα. Όταν εκτονωθεί απότομα, ένα μέρος του εξατμίζεται και ψύχει το υπόλοιπο, που στρεοποιείται και μοιάζει με χιόνι. Το τελευταίο είναι γνωστό με το όνομα *ξηρός πάγος*, επειδή, όταν χρησιμοποιείται, δεν τήκεται, αλλά εξαχνώνεται, χωρίς να αφήνει υγρό όπως ο συνηθισμένος πάγος.

Το υγρό ή στρεοδ διοξείδιο του άνθρακα, όταν αναμιχθεί με τον αιθέρα αποτελεί ψυκτικό μίγμα, του οποίου η θερμοκρασία φθάνει μέχρι -100°C .

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ ευδιάλυτο στο νερό, στο οποίο δίνει γεύση αναψυκτική και, για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες αναψυκτικών.

β) Χημικές. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ σταθερή ένωση. Με ισχυρή όμως θέρμανση (υψηλότερη από 1300°C) διασπάται μερικά σε μονοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο:



Η διάσπαση αυτή φθάνει μόνο το 2% στους 2000°C . Με κατάλληλες συνθήκες, ανάγεται σε μονοξείδιο, από τον άνθρακα (σχ. 14.4γ), το σίδηρο, τον ψευδάργυρο



Σχ. 14.4γ.

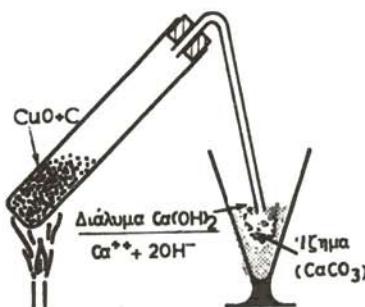
Αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα σε μονοξείδιο από διάπυρους άνθρακες.

κ.ά. και σε άνθρακα, από το μαγνήσιο, το κάλιο και το νάτριο, π.χ.:



Τα τελευταία αυτά μέταλλα, αν αναφλεγούν, εξακολουθούν να καίγονται σε ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα.

Όταν διαβιβασθεί μέσα σε διαλύματα καυστικών αλκαλίων, το διοξείδιο του άν-



Σχ. 14.45.

Σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου με διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα, μέσα σε διάλυμα υδροξείδου του ασβεστίου.

Θρακα απορροφάται και σχηματίζει ανθρακικά άλατα (σχ. 14.46).

Το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι δηλητηριώδες. Στους χώρους όμως, όπου παράγεται σε σηματικές ποσότητες (χώροι ζυμώσεων, ασβεστοκάμινοι κλπ.), είναι δυνατόν να προκαλέσει, μετά από πολλή ώρα εισπνοής, πονοκέφαλο και απώλεια των αισθήσεων. Τα συμπτώματα αυτά παρέρχονται με τη μεταφορά των προσβληθέντων στον καθαρό αέρα, διαφορετικά είναι δυνατό να προκληθεί θάνατος από ασφυξία.

Τα διαλύματα του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό παρουσιάζουν ελαφρά δξινες ιδιότητες, οι οποίες αποδίδονται στο σχηματισμό, σε μικρά ποσά, του πολύ ασθενούς ανθρακικού οξέος (H_2CO_3), το οποίο δίσταται σε ιόντα υδρογόνου:



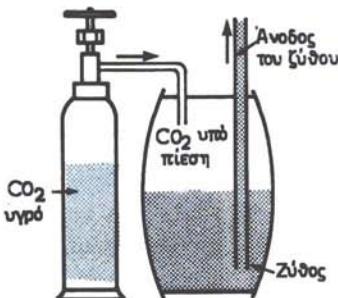
Το ποσοστό πάντως του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα που ενυδατώνεται σε ανθρακικό οξύ δεν υπερβαίνει το 1%.

Χρήσεις. Χρησιμοποιείται στή βιομηχανική παρασκευή πολλών ανθρακικών άλατων, όπως του νατρίου, του μολύβδου κ.ά. Χρησιμοποιείται ακόμα για την παρασκευή τεχνητών ανθρακικών νερών και, σε ορισμένες περιπτώσεις, για τη δημιουργία πιέσεως για ανύψωση των υγρών, όπως π.χ. της μπύρας (σχ. 14.46).

Το στερεό διοξείδιο του άνθρακα (ξηρός πάγος) βρίσκεται πολλές εφαρμογές, σαν ψυκτικό μέσο.

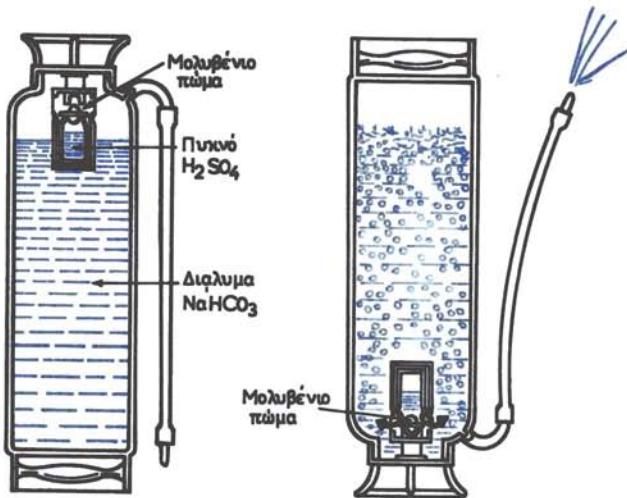
Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία του χάλυβα και της ζάχαρης, καθώς και στη συντήρηση των φρούτων. Το υγρό διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται στην αυτόματη κίνηση τορπιλών.

Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται στους πυροσβεστήρες. Οι πυροσβεστήρες συνήθως περιέχουν πυκνό διάλυμα δξινού ανθρακικού νατρίου και φιάλη που περιέχει πυκνό θειικό οξύ. Κατά το άνοιγμα του πυροσβεστήρα, προκα-



Σχ. 14.4ε.

Ανύψωση της μπύρας με τη βοήθεια διοξειδίου του άνθρακα.



Σχ. 14.4στ.

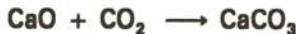
Συσκευή κατασβέσεως πυρκαϊάς με διοξείδιο του άνθρακα.

λείται θραύση της φιάλης και το θειικό οξύ αντιδρά με το όξινο ανθρακικό νάτριο. Έτσι, σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (σχ. 14.4στ). Μπορεί επίσης οι πυροσβεστήρες να περιέχουν θειικό αργίλιο $[Al_2(SO_4)_3]$ και όξινο ανθρακικό νάτριο, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν σταθερό αφρό, που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα.

14.5 Ανθρακικά άλατα.

Το ανθρακικό οξύ παρέχει δύο σειρές αλάτων, τα όξινα ανθρακικά και τα κανονικά ανθρακικά άλατα.

Τα **κανονικά ανθρακικά άλατα** παρασκευάζονται με επίδραση διοξειδίου του άνθρακα ή σε βασικά οξείδια παρουσία υγρασίας, ή σε υδροξείδια, όπως π.χ.:

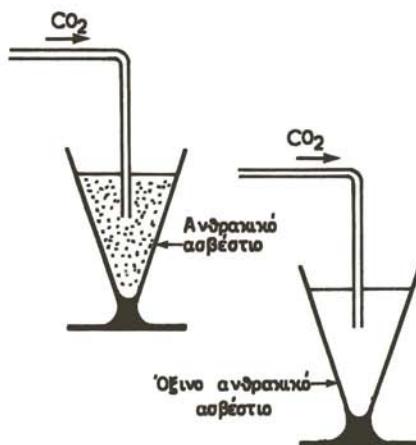


Μέ αυτές τίς συνθήκες, ορισμένα μέταλλα, όπως τό μαγνήσιο, ο μόλυβδος και ο χαλκός, δίνουν βασικά ανθρακικά άλατα. Από τα κανονικά ανθρακικά άλατα, ευδιάλυτα είναι τα άλατα των αλκαλίων, τα οποία είναι και σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες. Όλα τα άλλα ανθρακικά άλατα ή είναι αδιάλυτα ή ελάχιστα διαλυτά στο νερό και, με θέρμανση, διασπώνται σε οξείδια και διοξείδιο του άνθρακα.

Από τα **δέινα ανθρακικά άλατα**, σταθερά είναι τα άλατα των αλκαλίων, τα οποία σχηματίζονται, όταν διαβιβασθεί διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε πυκνά διαλύματα κανονικών ανθρακικών αλάτων, π.χ.:



Τα δέινα ανθρακικά άλατα των άλλων μετάλλων είναι ασταθή σε στερεά κατάσταση, μπορούν όμως να παρασκευασθούν σε διάλυμα, με επίδραση διοξειδίου του άνθρακα σε διαλύματα των υδροξειδίων ή των ανθρακικών αλάτων τους. Π.χ. με διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα σε αιώρημα ανθρακικού ασβεστίου, το ανθρακικό ασβέστιο διαλύεται, γιατί μετατρέπεται στο ευδιάλυτο δέινο ανθρακικό ασβέστιο $\text{Ca(HCO}_3\text{)}_2$ (σχ. 14.5).



Σχ. 14.5.

Μετατροπή αδιάλυτου ανθρακικού ασβέστιου σε ευδιάλυτο δέινο ανθρακικό ασβέστιο, με την επίδραση διοξειδίου του άνθρακα.

Ορισμένα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, προσβάλλονται από το ανθρακικό οξύ και δίνουν δέινα ανθρακικά άλατα:



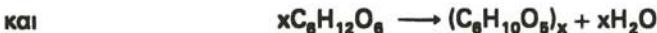
Τόσο τα κανονικά, όσο και τα δίξινα ανθρακικά άλατα σε διαλύματα, δίνουν αλκαλική αντίδραση, λόγω υδρολύσεως.

Όλα τα δίξινα ανθρακικά άλατα, με θέρμανση μετατρέπονται σε κανονικά. Στα δίξινα ανθρακικά άλατα (κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου) οφείλεται η παροδική σκληρότητα του νερού και ο σχηματισμός σταλακτίτων και σταλαγμιτών.

14.6 Κύκλος του άνθρακα στη φύση.

Το ποσό του διοξείδιου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (0,03%) παραμένει πρακτικά σταθερό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με ορισμένες χημικές μεταβολές που γίνονται στη φύση, από τη μια μεριά αφαιρείται διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και από την άλλη παράγεται διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο επανέρχεται στην ατμόσφαιρα.

Η κύρια αντίδραση, με την οποία αφαιρείται διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα είναι η φωτοσύνθεση, από την οποία εξαρτάται η ζωή. Στα πράσινα μέρη των φυτών, πραγματοποιείται, με απορρόφηση ηλιακής ενέργειας, αντίδραση μεταξύ διοξείδιου του άνθρακα και νερού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό υδατανθράκων, όπως η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$) και το άμυλο ($C_6H_{10}O_5$)_x, και οξυγόνο, κατά τις αντιδράσεις:



Με τον τρόπο αυτό, τα φυτά σχηματίζουν τις ενώσεις του άνθρακα, που είναι απαραίτητες για την ανάπτυξή τους. Εξάλλου, οι ενώσεις του άνθρακα, από τις οποίες αποτελούνται τα σώματα των ζώων, προέρχονται από την τροφή τους, που είναι τα φυτά ή άλλα ζώα φυτοφάγα. Τελικά, δηλαδή, το σύνολο του άνθρακα των φυτών και των ζώων προέρχεται από το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

Το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα και με το νερό της βροχής, που το μεταφέρει στο έδαφος ή τη θάλασσα, όπου σχηματίζει δίξινα ανθρακικά άλατα. Τα ανθρακικά άλατα της θάλασσας χρησιμοποιούνται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, οι οποίοι, μετά το θάνατό τους, σχηματίζουν στρώματα ασβεστολίθων και κοραλίων.

Οι αντιδράσεις, που χορηγούν διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, είναι: Η *αναπνοή*, κατά την οποία, στους ζωντανούς οργανισμούς, πραγματοποιείται καύση των ενώσεων του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα, που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με την εκπνοή. Η *αποσύνθεση* των υπολειμμάτων των ζωικών και φυτικών οργανισμών, κατά την οποία επίσης ο άνθρακας των ενώσεων των οργανισμών αυτών μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος η *καύση* των διαφόρων ανθράκων και καυσίμων υλών.

Με την αντιστάθμιση των παραπάνω μεταβολών συμπληρώνεται ο κύκλος του άνθρακα στη φύση, που, μαζί με τον κύκλο του αζώτου, αποτελούν τους δύο βασικούς βιολογικούς κύκλους.

14.7 Πυρόπιο (Si).

Προέλευση. Το πυρόπιο είναι το δεύτερο περισσότερο διαδεδομένο στοιχείο

στη φύση μετά το οξυγόνο.

Αποτελεί το 27% περίπου του στερεού φλοιού της γης. Δεν απαντά ελεύθερο, αλλά κυρίως με τη μορφή του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και των πυριτικών αλάτων, που αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των πετρωμάτων του στερεού φλοιού της γης. Το διοξείδιο του πυριτίου απαντά συνήθως σαν άμμος, ενώ καθαρή κρυσταλλική μορφή του είναι ο χαλαζίας, ο τριδυμίτης και ο κριστοβαλίτης. Από τα πυριτικά πετρώματα, κυριότερα είναι ο γρανίτης, ο γνεύσιος, ο μαρμαρυγίας, ο βασάλτης και ο σχιστόλιθος, που αποτελούνται από πυριτικά άλατα του καλίου ή του νατρίου με αργίλιο, ασβέστιο, ή μαγνήσιο. Με την επίδραση του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα, τα πετρώματα αυτά αποσαθρώνονται αργά και τα ελαφρά μέταλλα παρασύρονται σιγά-σιγά προς τις πεδιάδες και τη θάλασσα. Έτσι, παραμένει ένυδρο πυριτικό αργίλιο με τη μορφή της αργίλου, του καολίνη ή του πηλού, από τον οποίο, μετά την απομάκρυνση του αργίλου, παραμένει αδιάλυτο και απρόσβλητο διοξείδιο του πυριτίου σαν άμμος.

Το διοξείδιο του πυριτίου απαντά σε πολλά φυτά, τα οποία το αφομοιώνουν και το αποταμιεύουν σε διάφορα μέρη του ιστού τους. Τα στάχια και τα καλάμια περιέχουν σημαντικό ποσό διοξειδίου του πυριτίου, στο οποίο οφείλεται η τραχιά αφή τους. Η τέφρα τους αποτελείται από 50% περίπου διοξείδιο του πυριτίου.

Διοξείδιο του πυριτίου αφομοιώνουν επίσης και ορισμένα ζώα, όπως τα εγχυματικά. Οι σκελετοί των ζώων αυτών, που αποτελούνται από διοξείδιο του πυριτίου, σχηματίζουν με μορφή γεωλογικών στρωμάτων, μετά το θάνατό τους, τη λεγόμενη *γη διατόμων*.

Τα φτερά των πουλιών και οι τρίχες περιέχουν επίσης διοξείδιο του πυριτίου.

Παρασκευή. Το άμορφο πυρίτιο παρασκευάζεται με αναγωγή, σε υψηλές θερμοκρασίες, του διοξειδίου του πυριτίου ή του τετραφθοριούχου πυριτίου (SiF_4) από μεταλλικό νάτριο, μαγνήσιο, κάλιο ή αργίλιο, π.χ.:



Το κρυσταλλικό πυρίτιο μπορεί να παρασκευασθεί με πύρωση διοξειδίου του πυριτίου με άνθρακα (κωκ) ή ανθρακασβέστιο, σε ηλεκτρικές καμίνους:



Κατά την παρασκευή αυτή, χρησιμοποιείται πάντοτε περίσσεια διοξειδίου του πυριτίου για να μη σχηματισθεί ανθρακοπυρίτιο SiC (Carborundum).

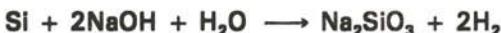
Με διάλυση του άμορφου πυριτίου σε τήγμα μετάλλου και ψύξη, μέρος του πυριτίου αποχωρίζεται με κρυσταλλική μορφή.

Ιδιότητες.

α) Φυσικές. Το άμορφο πυρίτιο είναι σκόνη καστανόχρωμη ειδ. βάρους 2,35, που τήκεται στους 1440°C . Το κρυσταλλικό πυρίτιο είναι τεφρό, με μεταλλική λάμ-

ψη. Είναι σκληρό (χαράζει το γυαλί), ειδ. βάρους 2,42 και τήκεται στους 1427°C . Παρουσιάζει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

β) Χημικές. Το πυρίτιο είναι αδρανές στοιχείο. Καίγεται σε υψηλή μόνο θερμοκρασία σε διοξείδιο του πυριτίου. Είναι αδιάλυτο στα οξέα, με εξαίρεση το μίγμα νιτρικού οξέος και υδροφθορίου. Διαλύεται εν θερμώ στα καυστικά αλκάλια, με έκλιση υδρογόνου και παρέχει πυριτικά άλατα, όπως π.χ.:



Πυκνό διάλυμα πυριτικού νατρίου ή πυριτικού καλίου ονομάζεται **υδρύαλος**. Το πυρίτιο διαλύεται επίσης στα ανθρακικά αλκάλια, π.χ.:



Με το χλώριο αντιδρά στους 450°C και σχηματίζει τετραχλωριούχο πυρίτιο (SiCl_4). Στη θερμοκρασία της ηλεκτρικής καμίνου, ενώνεται με το άζωτο και σχηματίζει αιωνιόχρο πυρίτιο (Si_3N_4), ενώ με πολλά μέταλλα δίνει πυριτιούχες ενώσεις των μετάλλων. Στις ίδιες συνθήκες, ενώνεται με τον άνθρακα και σχηματίζει ανθρακοπυρίτιο (SiC), που είναι σώμα πολύ σκληρό και χρησιμοποιείται ως λειαντική σκόνη με το όνομα *Carborundum*.

Χρήσεις. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή κραμάτων, όπως το σιδηροπυρίτιο που είναι πολύ ανθεκτικό στα οξέα και χρησιμοποιείται στην κατασκευή συσκευών αποστάξεως οξέων. Χάλυβας με περιεκτικότητα 4 έως 5% πυρίτιο χρησιμοποιείται στην ηλεκτροβιομηχανία για την κατασκευή μετασχηματιστών.

Κράμα χαλκού-κασσιτέρου, που περιέχει πυρίτιο (μπρούντζος πυριτίου), χρησιμοποιείται για την κατασκευή συρμάτων τηλεπικοινωνιών.

Μεγάλη εφαρμογή έχουν και πολλές οργανικές ενώσεις του πυριτίου (σιλικόνες) οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

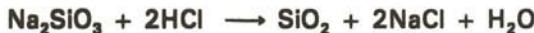
14.8 Διοξείδιο του πυριτίου.

Προέλευση. Το διοξείδιο του πυριτίου είναι πολύ διαδεδομένο και απαντά, όπως είδαμε, με τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές: το χαλαζία, τον κριστοβαλίτη και τον τριδυμίτη. Όταν αυτές οι κρυσταλλικές μορφές θερμανθούν στους 1700°C , τήκονται και, μετά την ψύξη τους, μετατρέπονται σε άμορφο διοξείδιο του πυριτίου.

Πολλές φορές, στη φύση απαντούν μεγάλοι κρύσταλλοι διοξειδίου του πυριτίου, οι οποίοι ονομάζονται **ορεία κρύσταλλος**. Τα διάφορα πολύτιμα ορυκτά, από τα οποία κατασκευάζονται πολύτιμοι λίθοι, όπως το τοπάζι, ο όνυχας, ο αχάτης, ο χαλκηδόνιος, τό ηλιοτρόπιο, ο οπάλιος, ο αμέθυστος, ο καπνίας κ.ά. αποτελούνται από διοξείδιο τού πυριτίου με ίχνη ξένων προσμίξεων, από τις οποίες παίρνουν το χρώμα τους. Από αυτά, ο αχάτης, που είναι πολύ σκληρός, χρησιμοποιείται για την κατασκευή γουδιών.

Η κοινή άμμος αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου χρωματισμένο, λόγω προσμίξεως οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3).

Παρασκευή. Το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να παρασκευασθεί σε καθαρή κατάσταση από τα πυριτικά άλατα των αλκαλίων, με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος:



Σχηματίζεται επίσης με διάσταση τετραφθοριούχου πυριτίου, από νερό και θέρμανση του ένυδρου διοξείδιου του πυριτίου, που σχηματίζεται ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



Ιδιότητες. Το κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζίας) είναι πολύ σκληρό και χαράζει το γυαλί. Έχει ειδικό βάρος 2,65. Σε συνήθεις θερμοκρασίες, το διοξείδιο του πυριτίου είναι χημικά αδρανές. Από τα οξέα, το προσβάλλει μόνο το υδροφθόριο:



Διαλύεται στα καυστικά και ανθρακικά αλκάλια και παρέχει πυριτικά άλατα, π.χ.:



Πυριτικά άλατα σχηματίζει επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες, με διάφορα μεταλλικά οξείδια, όπως π.χ. του μολύβδου, του σιδήρου κ.ά.

Είναι γνωστά πυριτικά άλατα, που αντιστοιχούν σε διάφορα πυριτικά οξέα και μπορούν να θεωρηθούν ότι προέρχονται από το διοξείδιο του πυριτίου, με διάφορο βαθμό ενυδατώσεώς του. Τέτοια είναι π.χ. το μεταπυριτικό οξύ (H_2SiO_3 ή $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), το ορθοπυριτικό (H_4SiO_4 ή $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και γενικά τα πολυπυριτικά οξέα του γενικού τύπου $\mu\text{H}_4\text{SiO}_4 - v\text{H}_2\text{O}$ (που προέρχονται δηλαδή από το ορθοπυριτικό οξύ με συμπύκνωση και ταυτόχρονη αποβολή μορίων νερού), όπως το διπυριτικό ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) και το τριπυριτικό ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$).

Το ένυδρο διοξείδιο του πυριτίου, από το οποίο έχει αφαιρεθεί μεγάλο μέρος του νερού του, έχει μεγάλη απορροφητική ικανότητα και χρησιμοποιείται με το όνομα Silica gel ως αφυδατικό μέσο.

Όπως αναφέρθηκε, όλες οι μορφές του καθαρού διοξείδιου του πυριτίου, τήκονται στους 1700°C και καθίστανται, πριν από την τήξη τους, πλαστικές και ευκατέργαστες, όπως το γυαλί. Αυτό επιτρέπει την κατασκευή διαφόρων χημικών οργάνων από διοξείδιο του πυριτίου, που τήκονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1200°C) και αντέχουν στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας. Το υλικό αυτό ονομάζεται συνήθως Quartz.

Χρήσεις. Το διοξείδιο του πυριτίου, σε καθαρή κρυσταλλική κατάσταση (χαλαζίες), χρησιμοποιείται για την κατασκευή οπτικών οργάνων, επειδή προκαλεί διπλή διάθλαση του φωτός και είναι διαπερατό από τις υπεριώδεις ακτίνες. Επίσης, χρησιμοποιείται σε μήγμα με άλλα οξείδια (αργιλίου, ασβεστίου, μαγνησίου) στην κατα-

σκευή τούβλων, που αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες (πυρότουβλα) και είναι απαραίτητα στην κατασκευή βιομηχανικών καμίνων.

Η πυριτιούχος άμμος αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παρασκευή του γυαλιού, των κεραμευτικών των συνθετικών λίθων, των κονιαμάτων κ.ά. Με τη μορφή της γης διατόμων, χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίας, ως απορροφητικό μέσο, καθώς και στην παρασκευή της δυναμίτδας.

Τέλος, όπως αναφέρθηκαν, οι διάφορες ωραίες φυσικές ποικιλίες του διοξειδίου του πυρίτου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυτίμων λίθων.

14.9 Γυαλί.

Το γυαλί αποτελείται από μίγμα πυριτικών αλάτων, κυρίως νατρίου ή καλίου και ασβεστίου.

Το συνηθισμένο γυαλί (φιάλες, παράθυρα κλπ.) παρασκευάζεται με σύντηξη σε ειδικές καμίνους, στους 1400°C , καθαρής λευκής άμμου, ανθρακικού καλίου ή νατρίου και ασβεστολίθου ή οξειδίου του ασβεστίου. Το γυαλί που παρασκευάζεται, έχει κατά προσέγγιση τη σύσταση $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ και χρώμα πράσινο, που οφείλεται στην παρουσία οξειδίων του σιδήρου, από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν. Για τον αποχρωματισμό του γυαλιού, προστίθεται στην τηγμένη μάζα πυρολουστίτης, ο οποίος οξειδώνει το πράσινο οξείδιο σε κίτρινο τριοξείδιο του σιδήρου. Ταυτόχρονα, σχηματίζεται ροδόχροο πυριτικό μαγγάνιο, του οποίου το χρώμα είναι συμπληρωματικό της χροιάς του οξειδίου του σιδήρου και έτσι επιτυγχάνεται πλήρης αποχρωματισμός του γυαλιού. Για τον ίδιο λόγο, χρησιμοποιείται και το σελήνιο.

Τα διάφορα είδη γυαλιού γίνονται με αντικατάσταση του οξειδίου του νατρίου από οξείδιο του καλίου και του οξειδίου του ασβεστίου από οξείδια αργιλίου, βορίου, μολύβδου, βαρίου, ψευδαργύρου κ.ά.

Έτσι, το γυαλί *Βοημίας*, που είναι σκληρότερο, μεγαλύτερης αντοχής στα χημικά αντιδραστήρια και περισσότερο δύστηκτο από το κοινό γυαλί, περιέχει οξείδιο του καλίου αντί οξειδίου του νατρίου. Για την κατασκευή χημικών οργάνων και οικιακών σκευών, χρησιμοποιείται το γυαλί *Jena*, που είναι μεγάλης ανθεκτικότητας στα χημικά αντιδραστήρια και, επίσης, περισσότερο σκληρό και δύστηκτο. Το γυαλί *Jena* περιέχει λίγο αλκάλι και μεγάλη ποσότητα οξειδίου του αργιλίου, όπως επίσης και οξείδια του βαρίου, του ψευδαργύρου και του βορίου.

Για τους ίδιους λόγους, χρησιμοποιείται σήμερα το γυαλί *Ryrex*, που είναι μικρής περιεκτικότητας σε οξείδιο του αργιλίου και περιέχει περισσότερο οξείδιο του βορίου. Τα γυαλιά, που έχουν μεγάλο δείκτη διαθλάσεως, περιέχουν οξείδιο του μολύβδου αντί οξειδίου τού ασβεστίου. Παρόμοιο γυαλί, με μεγάλο δείκτη διαθλάσεως, που περιέχει οξείδια του βαρίου και του καλίου, χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτικών ειδών.

Ο χρωματισμός του γυαλιού γίνεται με προσθήκη διαφόρων μεταλλικών οξειδίων στην τηγμένη μάζα του γυαλιού. Έτσι, το οξείδιο του κοβαλτίου δίνει στο γυαλί χρώμα βαθύ κυανό (σμάλτο), το οξείδιο χαλκού ανοικτό κυανό, το οξείδιο του χρωμίου πράσινο, το διοξείδιο του μαγγανίου ιώδες. Εκτός από τα οξείδια, για το χρωματισμό του γυαλιού, χρησιμοποιούνται διάφορα στοιχεία και ενώσεις τους,

όπως π.χ. το σελήνιο, που του δίνει κίτρινο χρώμα, ο μεταλλικός χρυσός που του δίνει ζωηρό ερυθρό, το θειούχο κάδμιο που του δίνει κίτρινο χρώμα κ.ά.

Με προσθήκη διοξειδίου του κασσιτέρου, κρυολίθου ή φθορίτη και αστρίου σε μορφή λεπτής σκόνης ή σκόνης οστών, παρασκευάζεται γαλακτώδες αδιαφανές γυαλί, που χρησιμοποιείται με το όνομα email για την επικάλυψη σιδερένιων σκευών.

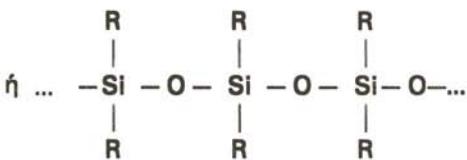
Το γυαλί, που χρησιμοποιείται για κατασκευή οπτικών και απορροφά τις υπεριώδεις ακτίνες του ήλιου, περιέχει συνήθως θάλιο και σπάνιες γαίες.

Το γυαλί, τέλος, που χρησιμοποιείται με το όνομα Strass, για την απομίμηση των πολυτίμων λίθων, είναι αυξημένης περιεκτικότητας σε οξείδιο του μολύβδου (PbO) και οξείδιο του βορίου (B_2O_3).

14.10 Οργανικές ενώσεις του πυριτίου (σιλικόνες).

Η αναλογία, που παρουσιάζουν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων ο άνθρακας και το πυρίτιο, οδήγησε στην παρασκευή ενώσεων του πυριτίου αναλόγων προς τις οργανικές ενώσεις του άνθρακα. Έτσι, εκτός από τις οργανοπυριτικές ενώσεις (σιλάνια), όπως το $Si(CH_3)_4$, το $Si(C_2H_5)_4$, το $Si(C_6H_5)_4$ κ.ά., παρασκευάσθηκαν και ενώσεις του πυριτίου ανάλογες προς τα αλογονίδια, τις αλκοόλες, τις αλδεύδες, τις κετόνες κ.ά., στις οποίες τα άτομα του άνθρακα των χαρακτηριστικών ομάδων έχουν αντικατασταθεί από άτομα πυριτίου.

Οι σπουδαιότερες από τις ενώσεις αυτές είναι οι σιλικόνες, που παρασκευάζονται από τα χλωροπαράγωγα των οργανοπυριτικών ενώσεων, τα χλωροσιλάνια, όπως τα $RSiCl_3$, R_2SiCl_2 και R_3SiCl , με αντιδράσεις υδρολύσεως και πολυμερισμού, κατά το σχήμα:



Ο πολυμερισμός αυτός μπορεί να καταλήξει και σε μόρια με διακλαδισμένες αλύσεις ή και κυκλικά μόρια, με ένα ή περισσότερους δακτύλιους.

Σιλικόνες παρασκευάσθηκαν σε αέρια, σε υγρή και σε στερεά κατάσταση. Οι σιλικόνες, λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Από σιλικόνες κατασκευάζεται καουτσούκ (Silastex), που είναι ανθεκτικό σε μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών και διατηρεί την ελαστικότητά του από $-20^{\circ}C$ έως $200^{\circ}C$. Το Silastex έχει επίσης πολύ καλές μονωτικές ιδιότητες και είναι πολύ σταθερό απέναντι στο ύζον, τις υπεριώδεις ακτίνες, τα έλαια και τα χημικά αντιδραστήρια.

Παρασκευάζονται επίσης και πλαστικά πολύ σταθερά στη θερμότητα και τα χη-

μικά αντιδραστήρια. Εκτός από στερεά, παρασκευάζονται και διάφορα λιπαντικά, που χαρακτηρίζονται από την ασήμαντη μεταβολή του ιξώδους τους σε μεγάλη περιοχή μεταβολής της θερμοκρασίας (από -100°C έως 200°C), καθώς επίσης και από μεγάλη αντοχή στην οξείδωση και τη θερμότητα. Τα λιπαντικά αυτά έχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τα κοινά λιπαντικά.

Με διάλυση σιλικονών σε ξηραινόμενα έλαια, παρασκευάζονται βερνίκια πολύ σταθερά στη θερμότητα.

Πολλές εφαρμογές βρίσκουν επίσης οι οργανικές ενώσεις του πυριτίου και σε αέρια κατάσταση. Έτσι, διάφορα είδη (υφάσματα, ρούχα, χαρτοσακούλες, τσιγάρα, κ.ά.) όταν εκτεθούν σε ατμός τών ενώσεων αυτών, καλύπτονται από ένα αόρατο προστατευτικό στρώμα, πού τά καθιστά αδιάβροχα. Ανάλογη χρήση βρίσκουν και οι υγρές σιλικόνες, οι οποίες, όταν διαποτίσουν διάφορες επιφάνειες, (ξύλινες, λίθινες, μεταλλικές), τις καθιστούν επίσης αδιάβροχες και τις προστατεύουν από τις ατμοσφαιρικές επιδράσεις.

Με την πάροδο του χρόνου, οι οργανικές ενώσεις του πυριτίου βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές στην τεχνολογία.

14.11 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι τα γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 4ης ομάδας του Περιοδικού Συστήματος;
- Ποιες είναι οι κυριότερες αναλογίες ανάμεσα στον άνθρακα και το πυρίτιο και ανάμεσα στις ενώσεις τους;
- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του άνθρακα;
- Πώς παρασκευάζεται χημικά καθαρός άνθρακας;
- Ποιες είναι οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα;
- Ποιες είναι οι ιδιότητες του αδάμαντα;
- Πώς μπορούν να παραχθούν τεχνητοί αδάμαντες;
- Σε τι διαφέρει το κρυσταλλικό πλέγμα του αδάμαντα από εκείνο του γραφίτη;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του γραφίτη;
- Πώς παρασκευάζεται ο τεχνητός γραφίτης;
- Ποια είναι τα είδη των αμόρφων ανθράκων;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι φυσικοί άμορφοι άνθρακες;
- Ποιες είναι οι κυριότερες κατηγορίες των τεχνητών αμόρφων ανθράκων;
- Τι είναι το κωκ; Σε ποια είδη διακρίνεται; Πώς παράγεται και ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά του;
- Πώς προκύπτει ο ενεργός άνθρακας; Ποια είναι τα χαρακτηριστικά του; Πού χρησιμοποιείται;
- Πώς παράγονται και πού χρησιμοποιούνται ο ζωικός άνθρακας και η αιθάλη;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του άνθρακα;
- Ποιες είναι οι κύριες πηγές προελεύσεως του CO;
- Πώς παρασκευάζεται το CO στο εργαστήριο και τη βιομηχανία; Πού χρησιμοποιείται;
- Τι είναι το υδραέριο και πού χρησιμοποιείται; Σε τι διαφέρει από το ανθρακαέριο;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του CO;
- Ποια είναι η δράση του CO στον ανθρώπινο οργανισμό;
- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του CO₂;
- Πώς παρασκευάζεται το CO₂ στο εργαστήριο και τη βιομηχανία;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του CO₂;
- Τι είναι ο ξηρός πάγος και πού χρησιμοποιείται;
- Πώς εκδηλώνεται ο δύνιος χαρακτήρας του CO₂; Αναφέρατε τις σχετικές αντιδράσεις.
- Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του CO₂;
- Ποια είναι η λειτουργία των πυρασθετήρων διοξειδίου του άνθρακα;
- Ποιες είναι οι κατηγορίες των ανθρακικών αλάτων και ποιες οι κυριότερες ιδιότητές τους;

31. Πώς πραγματοποιείται ο κύκλος του άνθρακα στη φύση;
 32. Πώς γίνεται η φωτοσύνθεση και ποια είναι η σημασία της για τη ζωή;
 33. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του Si; Τι είναι η «γη διατόμων»;
 34. Πώς παρασκευάζεται το Si; Πού χρησιμοποιείται;
 35. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του Si;
 36. Τι είναι το «carborundum» και πού χρησιμοποιείται;
 37. Ποια είναι τα σημαντικότερα ορυκτά, που έχουν σαν βάση το SiO_2 ;
 38. Ποια είναι τα κύρια συστατικά της άμμου;
 39. Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται το SiO_2 ;
 40. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του SiO_2 ;
 41. Τι είναι ο χαλαζίας (quartz) και πού χρησιμοποιείται;
 42. Ποια είναι τα κυριότερα πυριτικά οξέα, που θεωρείται ότι προέρχονται από το SiO_2 ;
 43. Ποια είναι η σύσταση του κοινού γυαλιού και πώς παρασκευάζεται αυτό;
 44. Ποια είναι τα κυριότερα είδη γυαλιών, πού χρησιμοποιούνται και ποια είναι τα χαρακτηριστικά τους;
 45. Ποιες είναι οι κυριότερες οργανικές ενώσεις του Si; Πού βρίσκουν εφαρμογές;
 46. Τι είναι οι σιλικόνες και πού χρησιμοποιούνται;
 47. Τι είναι η υδρύαλος και τι η Silica gel;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΒΟΡΙΟ ΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ

15.1 Βόριο (B).

Προέλευση. Το βόριο δεν απαντά ελεύθερο. Απαντά πάντοτε με μορφή οξυγονούχων ενώσεων και κυρίως ως βορικό οξύ (H_3BO_3) στα αέρια των ηφαιστείων και το θαλασσινό νερό. Απαντά επίσης με τη μορφή βόρακα (ένυδρο τετραβορικό νάτριο $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) στο Θιβέτ, την Καλιφόρνια κ.ά. Άλλα ορυκτά του βορίου, είναι ο βορακίτης ($2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$) και ο κολεμανίτης ($Ca_2B_8O_{11} \cdot 5H_2O$).

Παρασκευή. Το βόριο παρασκευάζεται με θέρμανση τριοξειδίου του βορίου (B_2O_3) με μεταλλικό νάτριο, κάλιο, μαγνήσιο ή αργίλιο, π.χ.:



Το βόριο, που παρασκευάζεται με τον τρόπο αυτό, είναι άμορφο (καστανόχρους έως μαύρη κόνις).

Με διάλυση του άμορφου βορίου σε τήγμα αργίλιου, αποβάλλεται κατά την ψύξη το κρυσταλλικό ή αδαμαντοειδές βόριο.

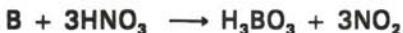
Καθαρό κρυσταλλικό βόριο, παρασκευάζεται με σχηματισμό ηλεκτρικού τόξου μεταξύ ηλεκτροδίων από χαλκό (που ψύχονται με νερό), σε ατμόσφαιρα χλωριούχου βορίου (BCl_3) και υδρογόνου:



Ιδιότητες. Το καθαρό βόριο είναι μαύρο, κρυσταλλικό στερεό, πυκνότητας 2,45 και πολύ σκληρό (σχεδόν σαν τον αδάμαντα). Τίκεται στους 2100°C και ζέει στους 2550°C. Από χημική άποψη, είναι πολύ αδρανές και προσβάλλεται αργά μόνο από το θερμό νιτρικό οξύ.

Το άμορφο βόριο είναι κόνις, καστανόχρους έως μαύρη, περισσότερο δραστική από το κρυσταλλικό βόριο. Όταν θερμανθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα, καίγεται σε τριοξείδιο του βορίου και βοριούχο άζωτο (BN).

Από το πυκνό νιτρικό οξύ, το θειικό οξύ και άλλα οξειδωτικά σώματα οξειδώνεται σε βορικό οξύ (H_3BO_3), π.χ.:



Διαλύεται σε καυστικά αλκάλια και δίνει μεταβορικά άλατα και υδρογόνο:



Με τα περισσότερα από τα μέταλλα ενώνεται απ' ευθείας εν θερμώ και σχηματίζει βορίδια (βοριούχες ενώσεις των μετάλλων). Με τον άνθρακα, στη θερμοκρασία του βολταϊκού τόξου, σχηματίζει καρβίδιο (B_6C).

Χρήσεις. Το βόριο χρησιμοποιείται κυρίως με τη μορφή των ενώσεών του, βορικού οξέος, βόρακα και άλλων βορικών αλάτων.

15.2 Βορικό οξύ (H_3BO_3).

Το βόριο σχηματίζει τρία οξέα:

- το ορθοβορικό (ή βορικό οξύ) H_3BO_3 ή $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- το μεταβορικό οξύ HBO_2 ή $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και
- το τετραβορικό οξύ $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ή $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Το βορικό οξύ (H_3BO_3), που όπως αναφέρθηκε απαντά και ελεύθερο στη φύση, παρασκευάζεται με προσθήκη πυκνού υδροχλωρικού οξέος σε θερμό κορεσμένο διάλυμα βόρακα ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$):



Με ψύξη του διαλύματος, αποχωρίζονται κρύσταλλοι του βορικού οξέος.

Μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με διάλυση τριοξειδίου του βορίου σε νερό:



Το βορικό οξύ αποτελείται από λευκούς, μαλακούς, στιλπνούς, λεπιδοειδείς κρυστάλλους, με λιπώδη αφή. Διαλύεται στο νερό μέχρι 4% στη συνήθη θερμοκρασία και τα διαλύματά του παρουσιάζουν ελαφρά όξινες ιδιότητες.

'Όταν θερμαίνεται, το βορικό οξύ μετατρέπεται στην αρχή σε μεταβορικό οξύ και κατόπιν σε τετραβορικό (ή πυροβορικό) οξύ:



και



Με παραπέρα θέρμανση (μέχρι ερυθροπύρωση), παρέχει τον ανυδρίτη του, το τριοξείδιο του βορίου.

Τα διαλύματα του βορικού οξέος χρησιμοποιούνται στην ιατρική ως ήπια αντισηπτικά και αντιφλογωτικά. Άλοιφές βορικού οξέος με βαζελίνη χρησιμοποιούνται στη θεραπεία εγκαυμάτων και εκζεμάτων.

15.3 Βόρακας ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Απαντά στη φύση ως ορυκτό, από το οποίο παρασκευάζεται καθαρός βόρακας με ανακρυστάλλωση.

Παρασκευάζεται επίσης με συνθέρμανση βορικού οξέος με ανθρακικό νάτριο:



Ο κρυσταλλικός βόρακας, με θέρμανση αποβάλλει το κρυσταλλικό του νερό, διογκώνεται και μετατρέπεται σε άνυδρο βόρακα, που είναι διαφανής υαλώδης μάζα.

Όταν διαλυθεί στο νερό, δίνει διαλύματα με αλκαλική αντίδραση, λόγω υδρολύσεως. Για την ιδιότητά του αυτή και λόγω της μικρής διαλυτότητας των βορικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου, ο βόρακας χρησιμοποιείται για την αποσκλήρυνση του νερού.

Ο βόρακας χρησιμοποιείται στην υαλουργία. Όταν τήκεται, έχει την ικανότητα να διαλύει πολλά οξείδια μετάλλων και να σχηματίζει, μετά την ψύξη του, υαλώδη, διαυγή, χαρακτηριστικά χρωματισμένα μεταβορικά άλατα (μαργαρίτες του βόρακα). Το χρώμα των αλάτων αυτών χρησιμοποιείται στην ποιοτική ανάλυση, για την πυροχημική ανίχνευση των μετάλλων.

Επειδή ο βόρακας έχει την ιδιότητα να διαλύει τα οξείδια των μετάλλων, χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία ως συλλίπασμα και στις συγκολλήσεις των μετάλλων, για τον καθαρισμό από τα οξείδια των επιφανειών που συγκολλώνται.

15.4 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του B;
 2. Πώς παρασκευάζεται το B; Πού χρησιμοποιείται;
 3. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του B;
 4. Ποια οξέα σχηματίζει το B;
 5. Πώς παρασκευάζεται το βορικό οξύ; Τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται;
 6. Πώς παρασκευάζεται ο βόρακας; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές του;
-

ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός	Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός
Άζωτο	N	14,008	7	Μολυβδαίνιο	Mo	95,95	42
Αϊνσταΐνιο	Es	254	99	Μόλυβδος	Pb	207,21	82
Ακτίνιο	Ac	227	89	Μπερκέλιο	Bk	243	97
Αμερίκιο	Am	241	95	Νάτριο	Na	22,997	11
Άνθραξ	C	12,01	6	Νέο	Ne	20,183	10
Αντιμόνιο	Sb	121,76	51	Νεοδύμιο	Nd	144,27	60
Αργίλιο	Al	26,97	13	Νεππούνιο	Np	239	93
Αργό	Ar	39,994	18	Νικέλιο	Ni	58,69	28
Άργυρος	Ag	107,880	47	Νιόβιο	Nb	92,91	41
Αρσενικό	As	74,91	33	Νομπέλιο	No	253	102
Ασβέστιο	Ca	40,08	20	Ξένο	Xe	131,3	54
Άστατο	At	210	85	Όλμιο	Ho	164,94	67
Άφνιο	Hf	178,6	72	Οξυγόνο	O	16,000	8
Βανάδιο	V	50,95	23	Όσμιο	Os	190,2	76
Βάριον	Ba	137,36	56	Ουράνιο	U	238,07	92
Βηρύλλιο	Be	9,013	4	Παλλάδιο	Pd	106,7	46
Βισμούθιο	Bi	209,00	83	Πολώνιο	Po	210	84
Βολφράμιο	W	183,92	74	Πλουτώνιο	Pu	239	94
Βόριο	B	10,82	5	Πρασεοδύμιο	Pr	140,92	59
Βρώμιο	Br	79,916	35	Προμηθείο	Pm	145	61
Γαδολίνιο	Gd	156,9	64	Πρωτακτίνιο	Pa	231	91
Γάλλιο	Ga	69,72	31	Πυρίτιο	Si	28,09	14
Γερμάνιο	Ge	72,60	32	Ράδιο	Ra	226,05	88
Δημήτριο	Ce	140,13	58	Ραδόνιο	Rn	222	86
Δυσπρόσιο	Dy	162,46	66	Ρήνιο	Re	186,31	75
Έρβιο	Er	167,2	68	Ρόδιο	Rh	102,91	45
Ευρώπιο	Eu	152,0	63	Ρουβίδιο	Rb	85,48	37
Ζιρκόνιο	Zr	91,22	40	Ρουθήνιο	Ru	101,7	44
Ήλιο	He	4,003	2	Σαμάριο	Sm	150,43	62
Θάλιο	Tl	204,39	81	Σελήνιο	Se	78,96	34
Θείο	S	32,08	16	Σίδηρος	Fe	55,85	26
Θόριο	Th	232,12	90	Σκάνδιο	Sc	44,96	21
Θούλιο	Tm	169,4	69	Στρόντιο	Sr	87,63	38
Ίνδιο	In	114,76	49	Ταντάλιο	Ta	180,88	73
Ιρίδιο	Ir	193,1	77	Τελλούριο	Te	127,61	52
Ιώδιο	I	126,91	53	Τέρβιο	Tb	159,20	65
Κάδμιο	Cd	112,41	48	Τεχνήτιο	Te	98,91	43
Καίσιο	Cs	132,91	55	Τιτάνιο	Ti	47,90	22
Κάλιο	K	39,100	19	Υδράργυρος	Hg	200,61	80
Καλιφόρνιο	Cf	244	98	Υδρογόνο	H	1,008	1
Κασσίτερος	Sn	118,70	50	Υπτέρβιο	Yb	173,04	70
Κιούριο	Cm	242	96	Ύττριο	Y	88,92	39
Κοβάλτιο	Co	58,94	27	Φθόριο	F	19,000	9
Κρυπτό	Kr	83,80	36	Φράγκιο	Fr	221	87
Λανθάνιο	La	136,92	57	Φωσφόρος	P	30,97	15
Λευκόχρυσος	Pt	195,23	78	Χαλκός	Cu	63,542	29
Λιθιο	Li	6,940	3	Χλώριο	Cl	35,457	17
Λουτέτσιο	Lw	175,00	71	Χρυσός	Au	197,2	79
Λωρέντσιο	Lw	257	103	Χρώμιο	Cr	52,01	24
Μαγγάνιο	Mn	54,93	25	Ψευδάργυρος	Zn	65,38	30
Μαγνήσιο	Mg	24,32	12				
Μοντελέβιο	Md	256	101				

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Κατά τη λύση των ασκήσεων, όπου απαιτούνται ατομικά βάρη, να χρησιμοποιούνται τα ατομικά βάρη των στοιχείων που αναγράφονται στον Πίνακα των στοιχείων (με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού ψηφίου). Επίσης εάν απαιτούνται άλλες σταθερές όπως ο αριθμός *Anogradro*, η σταθερά των αερίων R κ.ά., να χρησιμοποιούνται οι τιμές που δίνονται σε αυτές στα αντίστοιχα κεφάλαια όπου αναφέρονται:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

1. Από δύο οξείδια του σιδήρου, το πρώτο περιέχει 22% κ.β. οξυγόνο και το δεύτερο 30% κ.β. οξυγόνο. Νά αποδειχθεί ότι ισχύει ο νόμος των απλών πολλαπλασίων.
2. Προζυγισμένες ποσότητες τριών οξειδίων του μολύβδου, ανάγονται και έχομε τα παρακάτω αποτέλεσματα:

1ο οξείδιο: 6,88g σχηματίζουν 6,39g μολύβδου
2ο οξείδιο: 7,20g σχηματίζουν 6,53g μολύβδου
3ο οξείδιο: 5,01g σχηματίζουν 4,34g μολύβδου

Να διαπιστωθεί, αν τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με το νόμο των απλών πολλαπλασίων.

3. Ένα στοιχείο σχηματίζει δύο χλωριούχες ενώσεις, η πρώτη περιέχει 36% κ.β. και η δεύτερη 53% κ.β. χλώριο. Να αποδειχθεί ότι ισχύει ο νόμος των απλών πολλαπλασίων.
4. Στο εργαστήριο δύο φοιτητές, πειραματίζουν τη μετατροπή του Ag σε AgCl, βρήκαν τα παρακάτω αποτέλεσματα:

ο πρώτος από 5,60g Ag πήρε 7,95g AgCl
ο δεύτερος από 3,91g Ag πήρε 5,20g AgCl

Να αποδειχθεί, αν τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με το νόμο των σταθερών λόγων (*Proust*).

5. Τρία οξείδια του σιδήρου περιέχουν αντίστοιχα 77%, 78,70% και 72,40% κ.β. σίδηρο. Να ευρεθεί αν τα οξείδια αυτά ακολουθούν το νόμο του *Dalton*.
6. 1,020g οξειδίου του βαρίου, αντιδράν με υδροχλωρικό οξύ και δίνουν 1,387g χλωριούχου βαρίου. Να ευρεθεί το χημικό ισοδύναμο του βαρίου (χημικό ισοδύναμο O=8, Cl=35,46).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

1. Ο άνθρακας στη φυσική του κατάσταση περιέχει δύο ισότοπα, ^{12}C και ^{13}C των οποίων το ατομικό βάρος είναι 12 και 13 αντίστοιχα. Δοθέντος ότι το ατομικό βάρος του φυσικού άνθρακα είναι 12,01112 ζητείται η αναλογία των δύο ισοτόπων στο φυσικό άνθρακα.
2. a) Πόσα γραμμάρια H_2S υπάρχουν σε 0,4 moles H_2S ;
β) Πόσα γραμμάρια υδρογόνου και πόσα γραμμάρια θείου υπάρχουν σε 0,4 moles υδροθείου;
γ) Πόσα γραμμούδομα υδρογόνου και πόσα θείου υπάρχουν σε 0,4 moles υδροθείου;
δ) Πόσα μόρια υδροθείου υπάρχουν σε 0,4 moles υδροθείου;
ε) Πόσα άτομα υδρογόνου και πόσα άτομα θείου υπάρχουν σε 0,4 moles υδροθείου;
ζ) Πόσα συνολικά μόλες αποτελούν 105g H_2SO_4 και 27g HNO_3 ;
η) Πόσα γραμμομόρια είναι: α) 9,54g SO_2 , β) 85,16g NH_3 ;

3. Κατά τη χημική ανάλυση βρέθηκε ότι $3,77\text{g}$ τετραχλωριούχου κασσιτέρου (SnCl_4) περιέχουν $1,72\text{g}$ κασσιτέρου. Δοθέντος ότι το ατομικό βάρος του χλωρίου είναι $35,5$, ζητείται το ατομικό βάρος του κασσιτέρου.
4. Πόσα γραμμάρια και πόσα δόσμα περιέχονται από κάθε στοιχείο τους σε ένα mole των ενώσεων: α) CH_4 , β) Fe_2O_3 , γ) Ca_3P_2 ;
5. Ποια είναι η μάζα του μορίου των παρακάτω ενώσεων: α) CH_3OH , β) $\text{C}_{80}\text{H}_{122}$;
6. Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος ενός αερίου εάν 560 cm^3 , του αερίου αυτού σε κανονικές συνθήκες έχουν μάζα $1,56\text{g}$.
7. Να υπολογισθεί ο όγκος που καταλαμβάνουν 4g οξυγόνου σε κανονικές συνθήκες.
8. Η χημική ανάλυση έδειξε ότι σε $11,2\text{ L}$ σε κανονικές συνθήκες οποιασδήποτε αερίου ενώσεως του φωσφόρου, περιέχονται τουλάχιστον $15,5\text{g}$ φωσφόρου. Εξάλλου, ο ίδιος όγκος ατμών φωσφόρου σε κανονικές συνθήκες έχει μάζα 62g . Ζητείται το ατομικό βάρος, ο μοριακός τύπος και το μοριακό βάρος του φωσφόρου.
9. Δοχείο περιέχει 4 g οξυγόνου σε κανονικές συνθήκες. Πόσα γραμμάρια υδρογόνου, σε κανονικές συνθήκες, μπορούν να εισαχθούν στο ίδιο δοχείο;
10. Το αργό που ελευθερώθηκε από ένα μετεωρίτη, που έπεσε στη γη, δεν είχε την ίδια σύσταση ιστούπιν με το ατμοσφαιρικό αργό. Βρέθηκε ότι η πυκνότητα του αργού, που ελευθερώθηκε από το μετεωρίτη ήταν $1,481 \text{ g/l}$ σε κανονικές συνθήκες. Ζητείται το μοριακό του βάρος.
11. Μίγμα βάρους $0,688\text{g}$, αποτελείται από $1,65 \times 10^{21}$ μόρια ενώσεως A και $1,85 \times 10^{21}$ μόρια ενώσεως B. Το μοριακό βάρος της A είναι 42. Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος της ενώσεως B.
12. Δύο στοιχεία, A και B, σχηματίζουν τις ενώσεις A_2B_3 και AB_2 . Αν $0,15 \text{ moles}$ της A_2B_3 ζυγίζουν $15,9\text{g}$ και $0,15 \text{ moles}$ της AB_2 ζυγίζουν $9,3\text{g}$, να ευρεθούν τα ατομικά βάρη των A και B.
13. Βρέθηκε ότι 120 cm^3 υδρατμών, που μετρήθηκαν σε 180°C και 740 mmHg πίεση, ζυγίζουν $0,0566\text{g}$. Πώς με αυτά τα δεδομένα βγαίνει το συμπέρασμα ότι το μοριακό βάρος των υδρατμών είναι $18,016$;
14. Ένα οξείδιο του αζώτου περιέχει $4,0185\text{g}$ N_2 ενωμένα με $11,4815\text{g}$ O_2 . Το μοριακό βάρος του οξειδίου είναι 108. Να ευρεθεί ο μοριακός του τύπος.
15. Ένα οξείδιο του αζώτου περιέχει $30,44\%$ κ.β. N και $69,56\%$ κ.β. O_2 . Σε κανονικές συνθήκες, 250 cm^3 του οξειδίου ζυγίζουν $1,0268\text{g}$. Να ευρεθεί ο μοριακός του τύπος.
16. Για τον προσδιορισμό του ατομικού βάρους του άνθρακα κάρκαν $16,192\text{g}$ καθαρού άνθρακα. Το βάρος του διοξειδίου του άνθρακα, που προέκυψε ήταν $59,3765\text{g}$. Ποιο το ατομικό βάρος του άνθρακα;
17. Ποιο είναι το ατομικό βάρος του αργιλίου, όταν με πύρωση 10g θειικού αργιλίου [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] παίρνομε $2,9934\text{g}$ τριοξείδιου του αργιλίου (Al_2O_3);
18. Για τη μετατροπή $85,0312\text{g}$ χλωριούχου νατρίου σε χλωριούχο άργυρο, απαιτούνται $156,821\text{g}$ αργύρου από διάλυμα άλατος αργύρου. Ποιο είναι το ατομικό βάρος του νατρίου;
19. Ποιο είναι το χημικό ισοδύναμο του Pb, όταν 5g αποβάλλουν από διάλυμα άλατος του μολύβδου 16g Pb και το χημικό ισοδύναμο του Zn = $32,7$;
20. Να ευρεθεί το χημικό ισοδύναμο του αργιλίου, όταν $2,5\text{g}$ αυτού επιδρούν σε αραιό διάλυμα καυστικού καλίου και ελευθερώνουν $3,39 \text{ l}$ H_2 μετρημένα σε 20°C και 747 mmHg .
21. 4g ενός μετάλλου M, διαλύνονται σε θειικό οξύ και ελευθερώνουν $900 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ σε 20°C και πίεση 752 mmHg . Να ευρεθεί το γραμμοϊσοδύναμο του M.
22. Το γραμμοϊσοδύναμο του ψευδαργύρου είναι $32,7\text{g}$. Να ευρεθεί ο όγκος του υδρογόνου, σε $26,5^\circ\text{C}$ και πίεση 1 Atm , που θα ελευθερώθει κατά τη διάλυση $0,2023\text{g}$ Zn σε περίσσεια υδροχλωρίου.
23. Κατά τη διάλυση $0,1\text{g}$ ενός μετάλλου σε υδροχλωρικό οξύ, ελευθερώνονται $138,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$, σε 15°C και πίεση 720 mmHg . Να υπολογισθεί το χημικό ισοδύναμο του μετάλλου. 1 l της χλωριούχου ενώσεως του μετάλλου ζυγίζει $66,6$ φορές περισσότερο από 1 l H_2 στις ίδιες συνθήκες και περιέχει $79,8\%$ χλώριο. Να ευρεθεί το ατομικό βάρος και το σθένος του μετάλλου.
24. Το οξείδιο ενός στοιχείου περιέχει 53% κ.β. από το στοιχείο. 1 l οξειδίου είναι 66 φορές βαρύτερο από 1 l H_2 στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Να υπολογισθεί: α) το ατομικό βάρος του στοιχείου και β) το σθένος του.
25. Η χλωριούχη ένωση στοιχείου M περιέχει $37,82\%$ κ.β. χλώριο, και το μόριό της είναι 190 φο-

- ρές βαρύτερο από το μέριο του υδρογόνου. Η ειδική θερμότητα του στοιχείου M είναι 0,0276. Να ευρεθεί το ατομικό βάρος του M και ο τύπος της χλωριούχου ενώσεως του.
26. Με πύρωση 2,5g θειικού σιδήρου προκύπτουν 1,3146g τριοξείδιου του σιδήρου. Να ευρεθεί το ατομικό βάρος του σιδήρου.
 27. Η σχετική πυκνότητα χλωριούχου ενώσεως ενάς στοιχείου ως προς το υδρογόνο είναι 66. Το οξείδιο του στοιχείου περιέχει 53% κ.β. από το στοιχείο. Να ευρεθεί το σθένος και το πιθανό ατομικό βάρος του στοιχείου.
 28. Το χημικό ισοδύναμο ππητικού μετάλλου είναι 100,3. Η ειδική του θερμότητα 0,033. Τα 0,25g του μετάλλου σε 500°C και πίεση 760 mmHg καταλαμβάνουν 79,5 cm³. Να ευρεθεί το ατομικό βάρος του μετάλλου και το μοριακό βάρος των ατμών του.
 29. Οι ειδικές θερμότητες του Cu και του Fe είναι αντίστοιχα 0,095 και 0,114. Τα χημικά ισοδύναμα είναι του Cu = 31,8 και του Fe = 28. Να ευρεθούν τα ακριβή ατομικά βάρη και τα σθένη των στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Μάζα οξυγόνου καταλαμβάνει δύκο 5 lt σε πίεση 740 mmHg. Να υπολογισθεί ο όγκος που καταλαμβάνει σε κανονική πίεση όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.
2. Μάζα νέου καταλαμβάνει δύκο 200 cm³ στους 100°C. Να υπολογισθεί ο όγκος της στους 0°C όταν η πίεση παραμένει σταθερή.
3. Ένα δοχείο περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε θερμοκρασία 27°C και πίεση 12 Atm. Να υπολογισθεί η πίεση στους 100°C.
4. Ο όγκος μιας ποσότητας διοξείδιου του θείου είναι 5 lt στους 18°C και σε πίεση 1500 mmHg. Να υπολογισθεί ο όγκος της παραπάνω ποσότητας σε κανονικές συνθήκες.
5. Πόση πίεση πρέπει να ασκηθεί σε 1 lt αερίου που μετρήθηκε σε πίεση 1 Atm και -20°C, ώστε στους 40°C να καταλαμβάνει δύκο 0,5 lt;
6. Η πυκνότητα του οξυγόνου σε κανονικές συνθήκες είναι 1,43 g/lt. Να υπολογισθεί η πυκνότητα του οξυγόνου στους 17° C και σε πίεση 700 mmHg.
7. Ένα δοχείο 200 cm³ περιέχει οξυγόνο σε πίεση 200 mmHg και ένα άλλο δοχείο 300 cm³ περιέχει άζωτο σε πίεση 100 mmHg. Τα δύο δοχεία συνδέονται. Υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει μεταβολή της θερμοκρασίας, να υπολογισθεί η μερική πίεση κάθε αερίου και η συνολική πίεση του μίγματος.
8. a) Ποια πίεση πρέπει να ασκηθεί σε ένα τοίχο οξυγόνου ώστε να καταλαμβάνει δύκο 5 lt σε 100°C; b) Μέχρι ποια θερμοκρασία μπορεί να θερμανθεί η παραπάνω ποσότητα οξυγόνου διατηρώντας τον δύκο των 5 lt, χωρίς να ξεπεράσει την πίεση των 3 Atm; γ) Ποιος όγκος δοχείου είναι απαραίτητος για να περιλαβεί ένα τοίχο οξυγόνου στους 100°C και σε πίεση 3 Atm;
9. Ένας κύλινδρος που συμπληρώθηκε με ήλιο σε μία ορισμένη πίεση, έχει μία μικρή τρύπα από την οποία το ήλιο διαφεύγει με ταχύτητα 3,4 millimoles/h. Πόσο χρόνο χρειάζεται για να διαφύγουν από την ίδια τρύπα και με την ίδια πίεση 10 millimoles μονοξείδιου του άνθρακα (CO);
10. Το μοριακό βάρος μιας αερίου ενώσεως είναι 78,018. Να υπολογισθεί ο όγκος που καταλαμβάνεται από 0,1g της ενώσεως αυτής στους 100°C και πίεση 750 mmHg.
11. Το οξυγόνο διαχέεται μέσα από ένα πορώδες διάφραγμα με ταχύτητα 8,8 cm³/sec. Να υπολογισθεί η ταχύτητα διαχύσεως του διοξείδιου του θείου κάτω από τις ίδιες συνθήκες.
12. Ορισμένος όγκος υδρογόνου διαχέεται μέσα από ένα πορώδες διάφραγμα σε 19 sec. Να υπολογισθεί ο χρόνος που χρειάζεται για τη διάχυση του ίδιου όγκου υδροχλωρίου (HCl) κάτω από τις ίδιες συνθήκες.
13. Το αέριο φωσγένιο (COCl₂) σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία διασπάται μερικά στα αέρια μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και χλώριο (Cl₂). Όταν σε ένα δοχείο όγκου 0,472 lt εισάγονται 0,631g φωσγένιου σε θερμοκρασία 900°C αναπτύνεται πίεση 1,872 Atm. Να υπολογισθεί η ποσότητα του φωσγένιου που διασπάτηκε.
14. Δίνονται τα δοχεία A, B και Γ, διά στην ίδια θερμοκρασία, των οποίων ο όγκος είναι αντίστοιχα 1,20 lt, 2,63 lt και 3,05 lt. Το δοχείο A περιέχει άζωτο σε πίεση 742 mmHg, το δοχείο B περιέχει επίσης άζωτο σε πίεση 383 mmHg. Να υπολογισθεί η πίεση στο δοχείο Γ, που αρχικά ήταν άδειο, όταν μεταφερθεί σε αυτό το αέριο που περιέχεται στα δύο άλλα.

15. Να υπολογισθεί η θερμοκρασία στην οποία 8g οξυγόνου σε πίεση 200 mmHg καταλαμβάνουν όγκο 7 lt.
16. 1g υγρού βενζολίου (C_6H_6) τοποθετείται στον πυθμένα ενός κενού δοχείου όγκου 250 cm³. Το δοχείο θερμαίνεται στους 100°C όπότε το βενζόλιο εξαπλίζεται. Να υπολογισθεί η πίεση που αναπτύσσεται μέσα στο δοχείο.
17. Ποσότητα καθαρού αερίου στους 27°C και σε πίεση 0,380 Atm καταλαμβάνει όγκο 492 cm³. Πόσα μέρια αερίου περιέχονται στην παραπάνω ποσότητα;
18. Ορισμένος όγκος αερίου ζυγίζει 10g σε 148°C και πίεση 400 mmHg. Το αέριο θερμαίνεται στους 300°C με πίεση 300 mmHg. Βρέθηκε ότι τα 500 cm³ του αερίου στις νέες συνθήκες ζυγίζουν 1g. Να ευρεθεί ο αρχικός όγκος του αερίου και η αρχική πυκνότητά του.

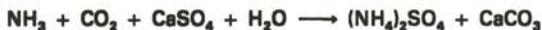
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

1. Σε πόσα γραμμάρια διαλύματος χλωριούχου νατρίου 5% κ.β. περιέχονται 3,2g χλωριούχου νατρίου;
2. Να υπολογισθεί ποσότητα καθαρού υδροχλωρίου που περιέχεται σε 5 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος πυκνότητας 1,19 g/cm³ και περιεκτικότητας 37,23% κ.β.
3. Να υπολογισθεί ο όγκος πυκνού θειικού οξέος, πυκνότητας 1,84 g/cm³ και περιεκτικότητας 98% κ.β., που περιέχει 40g καθαρού θειικού οξέος.
4. Πόσα γραμμάρια νιτρικού μολύβδου [$Pb(NO_3)_2$] απαιτούνται για την παρασκευή ενός λίτρου διαλύματος 1M;
5. Ποια είναι η μοριακότητα κατ' όγκο (molarity) ενός διαλύματος που περιέχει 16g μεθυλικής αλκοόλης (CH_3OH) σε 200 ml;
6. Να υπολογισθεί η μοριακότητα κ.ο. (molarity) και η μοριακότητα κ.β. (molality), ενός διαλύματος θειικού οξέος πυκνότητας 1,98 g/cm³ και περιεκτικότητας 27% κ.β.
7. Πόσα χιλιόγραμμα καυστικού νατρίου (NaOH) που περιέχει υγρασία 12% κ.β. απαιτούνται για την παρασκευή 80 lt διαλύματος 0,5 M;
8. Πόσα ml διαλύματος θειικού οξέος πυκνότητας 1,84 g/cm³ και περιεκτικότητας 98% κ.β., απαιτούνται για την παρασκευή 100 ml διαλύματος θειικού οξέος περιεκτικότητας 20% κ.β. και του οποίου η πυκνότητα είναι 1,14 g/cm³;
9. Η πυκνότητα του γάλατος είναι 1,032 g/cm³ και η περιεκτικότητά του σε λίπος 4% κ.β. Η πυκνότητα του λίπους είναι 0,885 g/cm³. Να υπολογισθεί η πυκνότητα του αποβούτυρωμένου γάλατος.
10. Διάλυμα 13,5% κ.ο. σακχαρόδης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) έχει πυκνότητα 1,050 g/cm³. Να υπολογισθεί η μοριακότητα κατ' όγκο (molarity) και η μοριακότητα κατά βάρος (molality) του διαλύματος.
11. Να υπολογισθεί ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 250 ml διαλύματος 1,25 M ώστε να προκύψει διάλυμα 0,5 M.
12. Η επί τοις εκατό κατά βάρος διαλυτότητα του χλωριούχου νατρίου είναι 39,8g στους 100°C και 35,9g στους 15°C. Ένα κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου που περιέχει 80 g νερό και βρίσκεται στους 100°C ψύχεται στους 15°C. Να υπολογισθεί η ποσότητα του χλωριούχου νατρίου που θα αποβληθεί.
13. Η διαλυτότητα του θειικού σιδήρου είναι 15,65% κ.β. στους 20°C. Να υπολογισθεί η ελάχιστη ποσότητα νερού που απαιτείται για τη διάλυση 3g θειικού σιδήρου στους 20°C.
14. Αναμιγνύονται 3,85 lt διαλύματος H_2SO_4 0,105 M με 5,11 lt διαλύματος H_2SO_4 0,162 M. Να υπολογισθεί η κατ' όγκον μοριακότητα (molarity) του διαλύματος που προκύπτει.
15. Σε ποια αναλογία πρέπει να αναμιχθούν διάλυμα 0,150 M H_2SO_4 και 0,250 M H_2SO_4 ώστε να προκύψει διάλυμα 0,169 M;
16. Πόσα γραμμάρια θειικού αργιλίου [$Al_2(SO_4)_3$] απαιτούνται για την παρασκευή 87,62g διαλύματος 0,0162 M;
17. Νιτρικό οξύ περιεκτικότητας 73,5% κ.β. σε άνυδρο HNO_3 , πρόκειται να μετατραπεί σε οξύ περιεκτικότητας 27,5% κ.β. Με ποια ποσότητα νερού πρέπει να αναμιχθούν 200 μέρη βάρους του πυκνού νιτρικού οξέος;
18. Πόσα γραμμάρια HNO_3 περιεκτικότητας 73,5% κ.β., πρέπει να αραιωθούν για την παρασκευή 500g HNO_3 27,5% κ.β. και πόσο νερό πρέπει να προστεθεί;

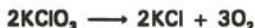
19. Πόσο νερό πρέπει να προστεθεί σε 5 lt υδροχλωρικού οξέος πυκνότητας 1,1 g/cm³ και περιεκτικότητας 20% κ.β., για να προκύψει οξύ 10% κ.β.; (Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι ίσος με τον όγκο του αρχικού διαλύματος και του νερού που θα προστεθεί).
20. Με πόσο νερό πρέπει να αραιωθεί 1 lt διαλύματος NaOH πυκνότητας 1,33 g/cm³ και περιεκτικότητας 29,9% κ.β., για να προκύψει διάλυμα πυκνότητας 1,09 g/cm³ και περιεκτικότητας 8% κ.β. σε καθαρό NaOH;
21. 1 kg διαλύματος H₂SO₄ περιεκτικότητας 70% κ.β. πρόκειται να μετατραπεί σε οξύ περιεκτικότητας 90% κ.β. Πόσο νερό πρέπει να εξατμισθεί;
22. 5 lt διαλύματος KOH πυκνότητας 1,1 g/cm³ και περιεκτικότητας 12% κ.β., πρόκειται να μετατραπούν σε διάλυμα πυκνότητας 1,32 g/cm³ και περιεκτικότητας 32,7%. Πόσο νερό θα εξατμισθεί και πόσο διάλυμα θα προκύψει;
23. Πόσα kg διαλύματος HNO₃ περιεκτικότητας 94% κ.β. πρέπει να προστεθούν σε 5 kg διαλύματος HNO₃ περιεκτικότητας 70% κ.β., για να προκύψει οξύ περιεκτικότητας 84% κ.β.;
24. Πόσο διάλυμα H₂SO₄ περιεκτικότητας 15% κ.β. πρέπει να αναμιχθεί με διάλυμα H₂SO₄ περιεκτικότητας 62% κ.β. για την παρασκευή 20 kg διαλύματος H₂SO₄ 40% κ.β.;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

1. Η στοιχειακή ανάλυση μιας ενώσεως έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα: K = 26,70%, Cr = 35,36%, O = 38,07% κ.β. Να ευρεθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.
2. Δείγμα ενός θειούχου ορυκτού περιέχει 42,34% κ.β. ψευδάργυρο. Να ευρεθεί πόσο επί τοις εκατό θειούχο ψευδάργυρο περιέχει το ορυκτό.
3. Το μοριακό βάρος μιας ενώσεως είναι 238 και η εκατοστιαία σύστασή της είναι: Na = 19,3%, S = 26,9% και O = 53,8% κ.β. Να ευρεθεί ο μοριακός της τύπος.
4. Ένα ορυκτό περιέχει 35% κ.β. μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου και το υπόλοιπο είναι πυριτικές προσμίξεις. Πόσοι τόννοι ορυκτού χρειάζονται για την παρασκευή ενός τόννου μεταλλικού σιδήρου;
5. Να υπολογισθούν οι συντελεστές των παρακάτω εξισώσεων:



6. Η στοιχειακή ανάλυση μιας οργανικής ενώσεως δίνει τα παρακάτω αποτελέσματα: C = 55,8%, H = 7,03%, O = 37,2% κ.β. 1,5g αυτής της ενώσεως εξατμίστηκαν και κατέλαβαν όγκο 530 cm³ στους 100°C και σε πίεση 740 mmHg. Να ευρεθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως.
7. Πόσα lt οξυγόνου σε κανονικές συνθήκες παρασκευάζονται από 100g χλωρικού καλίου κατά την αντίδραση;



8. 100 μέρη βάρους οξικού μολύβδου περιέχουν 14,8 μέρη βάρους άνθρακα, 1,8 υδρογόνου, 63,7 μολύβδου και 19,7 οξυγόνου. Ποιος ο εμπειρικός τύπος του οξικού μολύβδου;
9. Κατά την ανάλυση χαλκοπερίτη, βρέθηκε ότι αποτελείται από 34,87% S, 34,36% Cu και 30,47% Fe. Να ευρεθεί ο εμπειρικός του τύπος. Με ανάλογο τρόπο να ευρεθεί ο τύπος του σφαλερίτη που έχει σύσταση: 33,73% S, 51,95% Zn, και 14,32% Fe.

10. Μία ένωση θείου και οξυγόνου έχει μοριακό βάρος περίπου 84. Αποτελείται από 50% κ.β. από κάθε ένα από τα δύο συστατικά της. Ποιος θα πρέπει να είναι ο μοριακός της τύπος;
11. Μία αέρια ένωση βρέθηκε ότι αποτελείται από 87,44% N_2 και 12,56% H_2 κ.β. 500 cm^3 αυτής της ενώσεως έχουν, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, το ίδιο βάρος με $500 \text{ cm}^3 O_2$. Να ευρεθεί ο μοριακός της τύπος.
12. Σε μία ορισμένη θερμοκρασία και πίεση, 250 cm^3 αερίου ενώσεως που περιέχει 90,28% κ.β. Si και 9,72% κ.β. H_2 έχουν το ίδιο βάρος με 7,75 lt H_2 στην ίδια θερμοκρασία και πίεση. Να ευρεθεί ο μοριακός της τύπος.
13. Η ανάλυση ενός ορυκτού έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα: $H_2O = 4,35\%$, $CaO = 27,15\%$, $Al_2O_3 = 24,85\%$, $SiO_2 = 43,74\%$ κ.β. Να ευρεθεί ο εμπειρικός τύπος του ορυκτού.
14. Ο ένυδρος θειικός ψευδάργυρος βρέθηκε ότι περιέχει 43,9% κ.β. κρυσταλλικό νερό. Να ευρεθούν τα μόρια του νερού, που είναι ενωμένα με ένα μόριο ανύδρου άλατος.
15. $2,928g$ ενύδρου άλατος θερμαίνονται μέχρι την πλήρη απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού, τότε παρουσιάζεται ελάττωση βάρους $0,43g$. Το γραμμομόριο του ενύδρου άλατος είναι $208g$. Να ευρεθεί ο αριθμός των κρυσταλλικών νερών, που είναι ενωμένα με ένα μόριο ανύδρου άλατος.
16. Ένα στοιχείο σχηματίζει τρεις χλωριούχες ενώσεις, που περιέχουν αντίστοιχα $53,6$, $68,9$ και $81,6\%$ κ.β. χλώριο. Η πικνότητα της ελαφρότερης από αυτές ως προς το υδρογόνο είναι 87 . Να ευρεθούν τα σθένη του στοιχείου και οι τύποι των χλωριούχων ενώσεων.
17. Η χλωριούχος ένωση ενός μετάλλου M περιέχει $20,2\%$ κ.β. από το μέταλλο. Η ειδική θερμότητα του M είναι $0,224$. Ποιο το πιθανό ατομικό βάρος του M, αν η πικνότητα της χλωριούχου ενώσεως προς το υδρογόνο είναι 133 ; Να ευρεθεί ο μοριακός της τύπος.
18. Ο φωσφόρος σχηματίζει δύο χλωριούχες ενώσεις. Στην πρώτη από αυτές $1g P$ είναι ενωμένο με $3,43g Cl$ ενώ στη δεύτερη $0,175g P$ ενώνονται με $1g Cl$. Να ευρεθούν οι εμπειρικοί τύποι των ενώσεων.
19. Κρυσταλλικό άλας του νατρίου περιέχει $39,72\%$ κ.β. κρυσταλλικό νερό ενώ το γραμμομόριο του είναι $136,072g$, η δε εκατοστασία κ.β. σύστασή του είναι η εξής: Na = $16,90\%$, C = $17,64\%$, H = $6,66\%$, O = $58,80\%$. Να ευρεθεί ο τύπος του κρυσταλλικού άλατος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ENATO

1. Σε περίστεια νερού προστίθεται $1g$ ακάθαρτου μεταλλικού ασβεστίου οπότε παράγονται 300 cm^3 αερίου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί το ποσόν του καθαρού ασβεστίου που περιέχεται στο $1g$ του ακάθαρτου ασβεστίου.
2. Σε σωλήνα πού περιέχει σύρμα ερυθροπυρωμένου σιδήρου διαβιβάζεται ρεύμα υδρατμών. Μετά την ψήξη διασπώνται ότι το βάρος του σύρματος αυξήθηκε κατά $2,8g$. Ζητείται η μάζα των υδρατμών που διασπάσθηκε και ο όγκος σε κανονικές συνθήκες του αερίου που παρήχθη.
3. Πόσα γραμμομόρια θειικού οξέος και καθαρού ψευδάργυρου πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή 14 lt υδρογόνου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες;
4. Πάνω από $20g$ ερυθροπυρωμένου καθαρού οξειδίου του χαλκού, διαβιβάζεται ρεύμα υδρογόνου. Ζητούνται: 1) Το βάρος σε γραμμάριο του χαλκού που παράγεται. 2) $Ta \text{ cm}^3$, σε κανονικές συνθήκες του υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε και 3) η μάζα σε γραμμομόρια του νερού που σχηματίσθηκε.
5. Πόσα γραμμάρια άνθρακα και πόσα γραμμάρια νερού απαιτούνται για την παρασκευή $20g$ υδρογόνου;
6. Ποια ποσότητα υδρογόνου παράγεται κατά την επίδραση θειικού οξέος: 1) σε $15g$ καθαρού ψευδάργυρου, 2) σε $15g$ καθαρού σιδήρου και ποια ποσότητα απαιτείται σε κάθε περίπτωση;
7. Σε περίστεια νερού προστίθενται διαδοχικά $1g$ καλίου και $1g$ νατρίου. Ποιος ο όγκος σε κανονικές συνθήκες του αερίου που παράγεται;
8. Κατά την επίδραση περίστειας θειικού οξέος σε $52g$ καθαρό ψευδάργυρο παράγεται υδρογόνο, που χρησιμοποιείται για την πλήρη αναγωγή $25g$ μαγνητικού οξειδίου του σιδήρου. Ποιος ο όγκος σε κανονικές συνθήκες του υδρογόνου πού παρήχθη επί πλέον του απαιτούμενου για την αναγωγή του μαγνητικού οξειδίου;
9. Μίγμα $10g Cu$ και CuO πυρώνται σε ρεύμα υδρογόνου και το βάρος μειώνεται κατά $1,6g$. Ποια

η σύσταση του αρχικού μίγματος;

10. 26,2g σκόνης ψευδαργύρου αντιδρούν σε κατάλληλες συνθήκες με περίσσεια καυστικού νατρίου. Το αέριο που εκλύεται διαβιβάζεται πάνω από θερμαινόμενο μίγμα CuO και PbO βάρους 13,32g. Μετά το τέλος της αντιδράσεως απέμεινε αέριο 6,72 l t μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Να βρεθεί η σύσταση του μίγματος των δύο οξειδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

1. Από ένα χλιδύγραμμα υπεροξειδίου του νατρίου του εμπορίου, παράγονται 84 l t οξυγόνου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Ποια είναι η περιεκτικότητά του;
2. Ποιος ο όγκος του οξυγόνου σε κανονικές συνθήκες που παράγεται κατά την αποσύνθεση 50g χλωρικού καλίου;
3. Πόσα γραμμάρια χλωρικού καλίου απαιτούνται για την παραγωγή 11,2 l t οξυγόνου, μετρημένα σε 30°C και 2 Atm πίεση;
4. Διαβιβάζεται ρεύμα οξυγόνου, πάνω από 0,1013g κασσιτέρου που βρίσκεται σε λεπτό διαμερισμό. Αν από το διαβιβαζόμενο οξυγόνο αντιδράσουν 13,5 cm³ πόσο τοις εκατό του κασσιτέρου αντέδρασε;
5. Σε 2 kg ερυθροπυρωμένου χαλκού, διαβιβάζεται 1 m³ αέρας (80% N₂ και 20% O₂ κατ' όγκο) σε κανονικές συνθήκες. Ζητείται η κατά βάρος σύσταση του στερεού μετά την αντίδραση.
6. Μίγμα 80 cm³ υδρογόνου και οξυγόνου εισάγεται σε δοχείο και αναφλέγεται. Μετά την ανάφλεξη παραμένουν 10 cm³ οξυγόνου. Ζητείται η κατ' όγκον αναλογία του αρχικού μίγματος. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως.
7. Μίγμα, 20 cm³ αέρα (80% N₂, 20% O₂ κατ' όγκο) και 20 cm³ υδρογόνου, εισάγεται σε ευδίόμετρο. (Οι όγκοι μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας). Μετά από ανάφλεξη και ψώξη η θερμοκρασία και η πίεση παίρνουν και πάλι τις αρχικές τους τιμές. Ζητείται, ο όγκος των αερίων, που παραμένουν και η σύνθεση του αερίου μίγματος.
8. Να υπολογισθεί η μάζα του θείου, που μπορεί να καεί σε φιάλη 1 l t, που περιέχει καθαρό οξυγόνο. Η πυκνότητα του οξυγόνου στις συνθήκες, που επικρατούν στη φιάλη είναι 1,4 kg/m³.
9. Μετά την καταλυτική διάσπαση, 25 ml διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, παράγονται 73,2 cm³ αέριου, μετρηθέντα σε πίεση 743 mmHg και θερμοκρασία 25°C. Να υπολογισθεί η μοριακότητα του διαλύματος του υπεροξειδίου του υδρογόνου.
10. Πόσα γραμμάρια οξυγόνου παράγονται κατά την αντίδραση $1,5 \times 10^{-3}$ g υπεροξειδίου του υδρογόνου με περίσσεια υπερμαγγανικού καλίου σε διάλυμα, που έχει οξυνισθεί με θειικό οξύ;
11. 30 cm³ ζυόντος θερμαινόμενα μετατρέπονται πλήρως σε οξυγόνο. Να υπολογισθεί ο όγκος του οξυγόνου, που σχηματίζεται μετρημένος στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως.
12. 200 cm³ οζονισμένου ατμοσφαιρικού αέρα θερμαίνονται μέχρι την πλήρη διάσπαση του ζυόντος. Ο όγκος του αέρα, μετά την επαναφορά του στην αρχική θερμοκρασία και πίεση, είναι 210 cm³. Να υπολογισθεί η κατ' όγκον περιεκτικότητα του οζονισμένου ατμοσφαιρικού αέρα σε δ-ζον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

1. Με καύση νατρίου, σε ατμόσφαιρα χλωρίου, παράγονται 5,85 g χλωριούχου νατρίου. Να υπολογισθεί η μάζα του νατρίου και ο όγκος του χλωρίου, που αντέδρασαν σε κανονικές συνθήκες.
2. Κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου νατρίου συλλέγονται στην άνοδο 120 cm³ χλωρίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθούν οι μάζες του νατρίου που παρήχθη και του άλατος που διασπάστηκε.
3. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος του εμπορίου περιέχει 39% κ.β. υδροχλώριο. Να υπολογισθεί ο όγκος υδροχλωρίου, σε κανονικές συνθήκες, που πρέπει να διαλυθεί για την παρασκευή 1 kg αυτού του διαλύματος.
4. Για τη βιομηχανική παρασκευή υδροχλωρίου, αντιδρά θειικό οξύ σε χλωριούχο νάτριο. Η αντίδραση γίνεται στην αρχή, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και συμπληρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία. Να γραφούν, οι δύο διαδοχικές αντιδράσεις και να υπολογισθεί ο όγκος του υδροχλωρίου, που παράγεται, σε κανονικές συνθήκες όταν αντιδρούν 585 kg χλωριούχου νατρίου.

5. Σε 10 ml ενός διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, προστίθεται περίσσεια νιτρικού αργύρου. Το ίζημα που προκύπτει, μετά από πλύσιμο και ξήρανση, ζυγίζει 14,35g. Να υπολογισθεί, η μοριακότητα κατ' δύκο του διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος.
6. Κατά την αντίδραση 1 lt υδροθείου σε κανονικές συνθήκες με χλώριο, παράγεται θείο. Ζητείται: α) Ο δύκος του χλωρίου που αντέδρασε και β) η μάζα του θείου που παράγεται. (Η πίεση και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές).
7. 10g χλωριούχου άλατος ενός δισθενούς μετάλλου X διαλύονται σε νερό. Στο διάλυμα προστίθεται περίσσεια νιτρικού αργύρου και συλλέγεται ίζημα, που μετά από ξήρανση ζυγίζει 25,86g. Να προσδιορισθεί η εκατοστιαία σύσταση του χλωριούχου άλατος και το ατομικό βάρος του μετάλλου X.
8. Πόσα λίτρα χλωρίου, σε κανονικές συνθήκες, παράγονται κατά την αντίδραση 342g διοξειδίου του μαγγανίου με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος;
9. Πόσα kg υδροφθορίου παράγονται από 156 kg φθορίτη;
10. Σε θερμό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, διαβιβάζεται ρεύμα χλωρίου. Μετά την πλήρη αντίδραση του υδροξειδίου του καλίου, το διάλυμα εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα θερμαίνεται, οπότε παράγονται 2,24 lt αερίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί, το ποσό του υδροξειδίου του καλίου που αντέδρασε.
11. 32,4g μαρμάρου κατεργάζονται, με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος, οπότε παράγονται 7,01 lt αερίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί, η επί τοις εκατό κ.β. περιεκτικότητα του μαρμάρου σε ανθρακικό ασβέστιο.
12. Με διαβιβάση ρεύματος χλωρίου σε διάλυμα καυστικού καλίου παρασκευάζεται υποχλωριώδες κάλιο. Δοθέντος ότι το χλώριο παρασκευάζεται με επίδραση υδροχλωρίου σε διοξειδίο του μαγγανίου, ζητείται η απαραίτητη ποσότητα διοξειδίου του μαγγανίου για την παρασκευή 25g υποχλωριώδους καλίου.
13. Μίγμα χλωριούχου και ιωδιούχου αργύρου ζυγίζει x g. Το μίγμα θερμαίνεται σε ρεύμα χλωρίου οπότε τα άλατα μετατρέπονται πλήρως σε χλωριούχα και το βάρος του μίγματος είναι y g. Να ευρεθεί σε συνάρτηση με τα x και y η εκατοστιαία κ.β. αναλογία του βρωμίου και ιωδίου στο μίγμα.
14. Μίγμα AgCl AgBr ζυγίζει 0,8132g. Με θέρμανση σε ρεύμα χλωρίου ο AgBr μετατρέπεται σε AgCl και το μίγμα ζυγίζει 0,145g λιγότερο. Να ευρεθεί η % κ.β. αναλογία του Cl₂ και Br₂ στο αρχικό μίγμα.
15. Πόσα moles είναι τα 57242 cm³ HBr που μετρήθηκαν σε 10°C και 10 Atm; Ποιο βάρος βρωμιούχου αργύρου μπορεί να προκύψει από την ποσότητα αυτή του HBr;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

1. Πόσα λίτρα διοξειδίου του θείου, σε κανονικές συνθήκες, παράγονται κατά την επίδραση πυκνού θειικού σε 490g χαλκού;
2. Θερμαίνεται 1g άνθρακα με πυκνό θειικό οξύ μέχρι να αντιδράσει πλήρως ο άνθρακας. Ζητείται ο δύκος (σε κανονικές συνθήκες) και η επί τοις εκατό κατ' δύκο σύσταση του εκλυομένου αερίου.
3. Μέσα σε μία φιάλη θερμαίνονται 10g κράματος αργύρου και χαλκού με περίσσεια πυκνού θειικού οξέος. Το αέριο το οποίο εκλύεται, ξηραίνεται και διαβιβάζεται σε περίσσεια διαλύματος καυστικού νατρίου. Μετά το τέλος του πειράματος διαπιστώνεται ότι το βάρος του διαλύματος καυστικού νατρίου αυξήθηκε κατά 4,3g. Να υπολογισθεί η σύσταση του κράματος.
4. Ποια ποσότητα τριαθενούς θειούχου σιδήρου απαιτείται για την παρασκευή 6 lt υδροθείου σε κανονικές συνθήκες;
5. Ζητείται η μάζα του θείου που πρέπει να αντιδράσει με πυκνό και θερμό θειικό οξύ ώστε να παρασκευασθούν 5 lt υγρού διοξειδίου του θείου. Η πυκνότητα του υγρού διοξειδίου του θείου είναι 1,43 kg/lt.
6. Να ευρεθεί η μοριακός τύπος του θείου στους 450°C και 800°C, αν η πυκνότητα των ατμών του είναι 6,6 g/lt και 2,2 g/lt αντίστοιχα στις θερμοκρασίες αυτές.
7. Καλύγονται 60 cm³ υδροθείου σε κανονικές συνθήκες με 200 cm³ ατμοσφαιρικού αέρα (80% N₂,

- 20% O₂ κατ' άγκο). Ποια θα είναι η σύσταση του αερίου μίγματος που θα προκύψει;
8. Πόσο βάρος τριοξείδιου του θείου χρειάζεται για το σχηματισμό 4,9g καθαρού θειικού οξέος;
 9. Να υπολογισθεί ο άγκος του υδροθείου, σε κανονικές συνθήκες, που παράγεται όταν αντιδράσουν 22g δισθενούς θειούχου σιδήρου με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος.
 10. Αναμιγνύονται 100 cm³ υδροθείου και 80 cm³ χλωρίου. Να υπολογισθεί η κατ' άγκον σύσταση των αερίων μετά τη συμπλήρωση της αντιδράσεως.
 11. Δείγμα βάρους 1g, που αποτελείται από θειούχο ψευδάργυρο και δισθενή θειούχο σιδήρο, κατεργάζεται με περίσσεια οξέος και παράγονται 0,336g υδροθείου. Ζητείται η κατά βάρος σύσταση του δείγματος.
 12. 1,023g ακάθαρτου θειικού άλατος κατεργάζονται με περίσσεια διαλύματος χλωριούχου βαρίου και παρέχουν 1,509g θειικού βαρίου. Να ευρεθεί η εκατοστιαία αναλογία του θείου στο ακάθαρτο θειικό άλας.
 13. Περίσσεια νιτρικού νατρίου κατεργάζεται με 25 kg διαλύματος θειικού οξέος περιεκτικότητας 93,2% κ.β. σε καθαρό θειικό οξύ. Να ευρεθούν τα βάρη του νιτρικού οξέος και του θειικού νατρίου που θα σχηματισθούν.
 14. Πόσα cm³ διαλύματος υδροχλωρίου πυκνότητας 1,30 g/cm³ περιεκτικότητας 39,1% κ.β. απαιτούνται για την παρασκευήν 10 lt υδροθείου, σε 21°C και 745 mmHg, με επίδραση σε θειούχο σιδήρο και πόσα με επίδραση σε θειούχο αντιμόνιο;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

1. Εμπορικό διάλυμα αμμωνίας περιέχει 20% κ.β. αμμωνία και η πυκνότητά του είναι 0,93 g/cm³. Να υπολογισθεί ο άγκος αμμωνίας σε κανονικές συνθήκες που περιέχεται σε 1 lt αυτού του διαλύματος.
2. Να υπολογισθεί ο απαραίτητος άγκος οξυγόνου, σε κανονικές συνθήκες, για την οξείδωση 1,02g αερίου αμμωνίας: α) Σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και β) παρουσία λευκοχρύσου. Ποιος ο άγκος σε κανονικές συνθήκες του παραγόμενου αερίου σε κάθε περίπτωση μετά τη συμπύκνωση των υδρατμών;
3. 1,2 lt καθαρού χλωρίου σε κανονικές συνθήκες αντιδρούν με αέριο αμμωνία. Να υπολογισθεί η μάζα του σχηματίζομενου στερεού που αποτελεί τους εμφανιζόμενους λευκούς ατμούς.
4. Να υπολογισθεί ο άγκος της αερίου αμμωνίας, σε κανονικές συνθήκες, που αντιδρά με θειικό οξύ και παράγει 1 τόννο θειικού αμμωνίου.
5. Να υπολογισθεί ο άγκος της αερίου αμμωνίας, σε κανονικές συνθήκες, που παράγεται κατά την επίδραση 10,7g χλωριούχου αμμωνίου σε περίσσεια υδροξείδιου του ασβεστίου.
6. Ποσότητα θείου αντιδρά σε θερμώ με πυκνό νιτρικό οξύ. Μετά την πλήρη εξαφάνιση του θείου προστίθεται χλωριούχο βάριο και σχηματίζεται λευκό ίζημα μάζας 11,65g. Να υπολογισθεί η ποσότητα του θείου που αντέδρασε.
7. Κατά την παρασκευή 1 lt μονοξείδιου του αζώτου από χαλκό και αραιό νιτρικό οξύ σχηματίζεται κυανό διάλυμα. Να υπολογισθεί η μάζα σε g του στερεού που παραμένει μετά την εξάπνιση του διαλύματος.
8. Πόσα χιλιόγραμμα φωσφορικού ασβεστίου, άνθρακα και διοξειδίου του πυριτίου απαιτούνται για την παρασκευή 31 kg φωσφόρου;
9. Ποιες μάζες χλωριούχου αμμωνίου και νιτρικού νατρίου, πρέπει να συνθερμανθούν για την παρασκευή 5 lt καθαρού αζώτου, σε κανονικές συνθήκες;
10. 100 kg κυαναμίδης του ασβεστίου, που κυκλοφορεί στο εμπόριο και περιέχει 15% κ.β. άζωτο, κατεργάζονται έτσι, ώστε όλο το άζωτο της κυαναμίδης να μετατραπεί σε αμμωνία. Η λαμβάνομενη αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρικό οξύ, που στη συνέχεια σχηματίζει το μετά ασβεστίου άλας του. Ζητείται η μάζα, σε γραμμάρια, του άλατος που σχηματίζεται.
11. Θερμαίνεται μίγμα 100g νιτρικού καλίου και νιτρικού νατρίου με θειικό οξύ και λαμβάνονται 68g καθαρού νιτρικού οξέος. Να υπολογισθεί η σύσταση του μίγματος.
12. Λαμβάνονται 10g νιτρικού οξέος του εμπορίου και αραιώνονται με νερό μέχρις άγκου 100 cm³. Από το διάλυμα που παρασκευάσθηκε λαμβάνονται 10 ml στα οποία προστίθεται διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου 1 M. Για την πλήρη εξουδετέρωση του οξέος πρέπει να προστεθούν 10,8 ml διαλύματος υδροξείδιου του νατρίου. Να υπολογισθεί η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτι-

- κότητα του οξέος του εμπορίου σε καθαρό νιτρικό οξύ.
13. Ένα χιλιόγραμμα φωσφόρου περιεκτικότητας 93% κ.β. σε καθαρό φωσφόρο καίγεται πλήρως. Το οξειδίο του φωσφόρου που σχηματίζεται διαλύεται σε νερό και δίνει φωσφορικό οξύ. Να ευρεθεί ο δύκος διαλύματος φωσφορικού οξέος, πυκνότητας 1,43 g/cm³ και περιεκτικότητας 60% κ.β. σε φωσφορικό οξύ, που προκύπτει από 1 kg φωσφόρου.
 14. Να ευρεθεί το βάρος σε χιλιόγραμμα του μονόξινου φωσφορικού νατρίου, που μπορεί να ληφθεί από ένα τόννο ορυκτού φωσφορίτη περιεκτικότητας 30,35% κ.β. σε πεντοξείδιο του φωσφόρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

1. Ποια η ελάττωση της μάζας που υφίσταται ποσότητα άνθρακα που αναφλέγεται και καίγεται προς CO₂ μέσα σε μία φίδλη 1 lt, που περιέχει οξυγόνο σε κανονικές συνθήκες; Δίνεται ακόμα ότι όταν σταμάτησε η καύση η φιάλη περιέχει 10% ελεύθερο οξυγόνο.
2. Ποια είναι η μάζα άνθρακα σε γραμμάρια, που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή 25g οξειδίου του χαλκού; Να υπολογισθεί ο δύκος του εκλυόμενου αερίου.
3. Κατά την καύση 5g ανθρακίτη με περίσσεια οξυγόνου το παραγόμενο αέριο ξηραίνεται και διαβιβάζεται σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Η αύξηση της μάζας του υδροξειδίου του νατρίου είναι 17g. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του ανθρακίτη σε καθαρό άνθρακα.
4. Η σύσταση ενός ξυλάνθρακα είναι: άνθρακας 88%, υδρογόνο 3% και άκαυστες ύλες 9% κ.β. Ποια η μάζα σε γραμμάρια καθενός από τα προϊόντα που παράγονται κατά την πλήρη καύση 25g ξυλάνθρακα;
5. Για την παραγωγή 10 lt διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες, αντιδρά υδροχλωρικό οξύ του εμπορίου περιεκτικότητας 35% κ.β. σε καθαρό οξύ με περίσσεια ανθρακικού ασβεστίου. Να υπολογισθεί η μάζα του διαλύματος που οξείσεις πρέπει να χρησιμοποιηθεί.
6. Κατά την κατεργασία 20g εδάφους με υδροχλωρικό οξύ εκλύονται 0,54 lt CO₂, σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του εδάφους σε ασβεστόλιθο.
7. Σε ερυθροπυρωμένα άνθρακα διαβιβάζεται το αέριο, που προκύπτει από την επίδραση υδροχλωρικού οξέος σε 30g μαρμάρου που περιέχει 5% κ.β. μη ανθρακικές ακαθαρσίες. Ποιος είναι ο δύκος του συλλεγόμενου αερίου σε κανονικές συνθήκες;
8. Κατά την παρασκευή μοναξειδίου του άνθρακα από οδαλικό οξύ τα παραγόμενα αέρια διαβιβάζονται σε διάλυμα καυστικού νατρίου, αφού απαλλαγόντα από το νερό. Η αύξηση του βάρους του διαλύματος του καυστικού νατρίου είναι 5,72g. Ποιος είναι ο λαμβανόμενος δύκος του μονοξειδίου του άνθρακα, σε κανονικές συνθήκες;
9. Για την παρασκευή διθειούχου άνθρακα, διαβιβάζονται ατμοί θείου σε ερυθροπυρωμένο άνθρακα. Να υπολογισθεί η μάζα του θείου σε g, που απαιτείται για την παρασκευή 100 kg CS₂.
10. Υπολογείστε τον δύκο σε cm³ του διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες που προκύπτει από την εξάγωση 1 kg ξηρού πάγου.
11. Ποιος δύκος διοξειδίου του άνθρακα σε κανονικές συνθήκες πρέπει να υγροποιηθεί, για την παρασκευή 50 lt υγρού διοξειδίου του άνθρακα, του οποίου η πυκνότητα είναι 1 g/cm³;
12. Σε 20 ml διαλύματος, που περιέχει 1,2 g/lt υδροξειδίου του ασβεστίου, διαβιβάζεται διοξείδιο του άνθρακα, μέχρι την πλήρη εξαφάνιση του ιζήματος, που αρχικά σχηματίζεται. Να υπολογισθεί ο δύκος του διοξειδίου του άνθρακα, σε κανονικές συνθήκες, που κατακρατήθηκε από το διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου και η μάζα του άλατος, που βρίσκεται στο διάλυμα στο τέλος του παραπάνω πειράματος.
13. Πυροσβεστήρας αφράν, περιέχει 100 ml υδατικού διαλύματος θειικού οξέος πυκνότητας 1,7 g/cm³ και περιεκτικότητας 78% κ.β. σε καθαρό οξύ. Αναστρέφοντας τη συσκευή, φέρνομε το όξινο αυτό διάλυμα σε επαφή με ένα διάλυμα δξινού ανθρακικού νατρίου. Να υπολογισθεί η μάζα του δξινού ανθρακικού νατρίου που απαιτείται για την πλήρη χρησιμοποίηση του θειικού οξέος, και ο δύκος, σε κανονικές συνθήκες, του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται.
14. Ποια ποσότητα ανθρακικού νατρίου, οξειδίου του ασβεστίου και άμμου απαιτείται για την παρασκευή 20 kg κοινού γυαλιού;
15. Πόση ποσότητα χλωριούχου νατρίου προκύπτει από την αναγωγή 15,6g τετραχλωριούχου πυρίου με νάτριο;

16. Πόσα molες διοξειδίου του πυρίτιου πρέπει να συντηχθούν με ανθρακασβέστιο ώστε το παραγόμενο πυρίτιο όταν αντιδράσει με περίσσεια χλωρίου να παράγει 1,42g τετραχλωριούχου πυρίτου;
17. Να ευρεθεί το βάρος της άμμου, που περιέχει 99,5% κ.β. SiO_2 , και το βάρος του άνυδρου Na_2CO_3 , τα οποία με σύντηξη δίνουν το απαιτούμενο πυριτικό νάτριο για την παρασκευή 100 lt υδρύαλου (πυκνότητας 1,394 g/cm³ και περιεκτικότητας 37,9% κ.β. σε Na_2SiO_3).
18. Να ευρεθεί ο δύκος διαλύματος υδροφθορίου (πυκνότητας 1,15 g/cm³ και περιεκτικότητας 48% κ.β.), που απαιτείται για να αντιδράσει πλήρως με 0,965g SiO_2 και το βάρος του τετραφθοριούχου πυρίτου, που θα σχηματισθεί.
19. Πόσα γραμμάρια ανθρακικού βαρίου πρέπει να προστεθούν σε 2,4g ανθρακικού μαγνησίου ώστε το μήγμα που θα προκύψει να περιέχει το ίδιο επί τοις εκατό ποσό διοξειδίου του άνθρακα με το καθαρό ανθρακικό ασβέστιο;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Κατά την αντίδραση υδρογόνου με τριχλωριούχο βόριο παράγεται αέριο που διαβιβάζεται σε νερό. Για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος που προέκυψε απαιτούνται 100 ml διαλύματος 0,5 M υδροξειδίου του νατρίου. Να υπολογισθεί η ποσότητα του τριχλωριούχου βαρίου, που αντέδρασε.
 2. Οξείδιο του βορίου αντιδρά με περίσσεια αργιλίου. Το παραγόμενο βόριο αντιδρά με νιτρικό οξύ και παράγονται 11,2 lt αερίου σε κανονικές συνθήκες. Να υπολογισθεί η ποσότητα του οξειδίου του βορίου που αντέδρασε.
 3. Πόσα lt διαλύματος θειικού οξέος, πυκνότητας 1,83 g/cm³ και περιεκτικότητας 93% κ.β. κατά βάρος, απαιτούνται για την πλήρη αντίδραση με 100g βόρακα για την παρασκευή βορικού οξέος; Να υπολογισθεί το βάρος του βορικού οξέος, που θα προκύψει.
-



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Φυσικά και χημικά φαινόμενα

1.1 Αντικείμενο της Χημείας	1
1.2 Νόμος — Υπόθεση — Θεωρία	1
1.3 Ύλη — Ενέργεια — Διατήρηση μάζας και ενέργειας	2
1.4 Φυσικά και χημικά φαινόμενα	3
1.5 Ιδιότητες των σωμάτων	3
1.6 Ερωτήσεις	4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Σύσταση της ύλης

2.1 Καθορισμένα σώματα	5
2.2 Διαχωρισμός των μηγμάτων στα συστατικά τους	6
2.3 Χημικές ενώσεις. Στοιχεία	14
2.4 Αμέταλλα — Μέταλλα — Επαφοτερίζοντα στοιχεία	14
2.5 Κατανομή των στοιχείων στη φύση	15
2.6 Ερωτήσεις	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Νόμοι της Χημείας

3.1 Νόμος διατηρήσεως της μάζας (<i>Lavoisier 1775</i>)	17
3.2 Νόμος των σταθερών λόγων (<i>Proust 1802</i>)	18
3.3 Νόμος των απλών πολλαπλασίων ή πολλαπλών αναλογιών (<i>Dalton 1803</i>)	18
3.4 Νόμος των όγκων σύμφωνα με τους οποίους ενώνονται τα αέρια σώματα (<i>Gay-Lussac 1808</i>)	19
3.5 Νόμος των ισοδυνάμων βαρών (<i>Richter 1791-1801</i>)	20
3.6 Ισοδύναμα βάρη. Χημικά ισοδύναμα των στοιχείων	20
3.7 Ερωτήσεις	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Ατομική και μοριακή θεωρία

4.1 Ατομική θεωρία του <i>Dalton</i> — 'Άτομα και μόρια	22
4.2 Ατομικά και μοριακά βάρη (ατομικές και μοριακές μάζες)	23
4.3 Γραμμούτομο, γραμμομόριο, γραμμοίσοδύναμο	24
4.4 Υπόθεση <i>Anogadro</i> . Μοριακός όγκος των αερίων	25
4.5 Προσδιορισμός μοριακών βαρών	26

4.6 Προσδιορισμός ατομικών βαρών	27
4.7 Ερωτήσεις	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Οι τρεις φυσικές καταστάσεις της ύλης

5.1 Γενικά	31
5.2 Ιδιότητες των αερίων. Νόμοι των αερίων	31
5.3 Καταστατική εξίσωση των αερίων	34
5.4 Νόμος των μερικών πιέσεων του Dalton	34
5.5 Διάχυση-Διαπίδυση των αερίων	35
5.6 Η κινητική θεωρία των αερίων	35
5.7 Υγρά κατάσταση	36
5.8 Στερεά κατάσταση	37
5.9 Άλλοτροπία. Πολυμορφισμός. Ισομορφισμός	40
5.10 Ερωτήσεις	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Διαλύματα

6.1 Γενικά για τα διαλύματα	41
6.2 Έκφραση της περιεκτικότητας και της διαλυτότητας. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα	42
6.3 Ερωτήσεις	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Σύμβολα των στοιχείων – Χημικοί τύποι – Χημικές εξισώσεις

7.1 Σύμβολα των στοιχείων	45
7.2 Χημικοί τύποι	46
7.3 Χημικές εξισώσεις	47
7.4 Καθορισμός των χημικών τύπων	48
7.5 Υπολογισμός των χημικών εξισώσεων	50
7.6 Ερωτήσεις	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Χημική συγγένεια – Σθένος – Ρίζες

8.1 Χημική συγγένεια	52
8.2 Σθένος	53
8.3 Ρίζες	53
8.4 Ερωτήσεις	54

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Υδρογόνο

9.1 Προέλευση	55
---------------------	----

9.2 Παρασκευή	55
9.3 Ιδιότητες	59
9.4 Ατομικό υδρογόνο	61
9.5 Ισότοπα του υδρογόνου	61
9.6 Χρήσεις	62
9.7 Ερωτήσεις	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Οξυγόνο – Όζον – Νερό (ύδωρ) – Υπεροξείδιο του υδρογόνου

10.1 Οξυγόνο (O)	63
10.2 Οξείδια	66
10.3 Όζον (O ₃)	67
10.4 Νερό (ύδωρ - H ₂ O)	69
10.5 Βαρύ νερό	75
10.6 Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	75
10.7 Ερωτήσεις	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Αλογόνα – Υδραλογόνα

11.1 Γενικά για τα αλογόνα	79
11.2 Φθόριο (F)	80
11.3 Χλώριο(Cl)	82
11.4 Βρόμιο (Br)	86
11.5 Ιώδιο (J)	88
11.6 Γενικά για τα υδραλογόνα	91
11.7 Υδροφθόριο (HF)	92
11.8 Υδροχλώριο (HCl)	93
11.9 Υδροβράμιο (HBr)	96
11.10 Υδροϊώδιο (HI)	97
11.11 Οξυγονούχες ενώσεις του χλωρίου	97
11.12 Ερωτήσεις	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Θείο και ενώσεις του θείου

12.1 Θείο (S)	101
12.2 Υδρόθειο (H ₂ S)	105
12.3 Διοξείδιο του θείου (SO ₂)	107
12.4 Τριοξείδιο του θείου (SO ₃)	109
12.5 Θειικό οξύ (H ₂ SO ₄)	111
12.6 Ερωτήσεις	114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Άζωτο – Φωσφόρος – Αρσενικό – Αντιμόνιο – Βισμούθιο

13.1 Γενικά για τα στοιχεία της ομάδας του αζώτου	116
---	-----

13.2	Αζωτο (N ₂)	116
13.3	Ατμοσφαιρικός αέρας	118
13.4	Κύκλος του αζώτου	121
13.5	Ευγενή αέρια	121
13.6	Φωσφόρος (P)	123
13.7	Αρσενικό (As)	126
13.8	Αντιμόνιο (Sb)	127
13.9	Βισμούθιο (Bi)	129
13.10	Αμμωνία (NH ₃)	129
13.11	Οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου	135
13.12	Οξείδια του αζώτου	135
13.13	Νιτρικό οξύ (HNO ₃)	136
13.14	Φωσφορικό οξύ (H ₃ PO ₄)	140
13.15	Φωσφορικά άλατα	141
13.16	Λιπάσματα	141
13.17	Ερωτήσεις	142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Άνθρακας – Πυρίτιο

14.1	Γενικά για τα στοιχεία της τέταρτης ομάδας	144
14.2	Άνθρακας (C)	144
14.3	Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	150
14.4	Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	153
14.5	Άνθρακικά άλατα	157
14.6	Κύκλος του άνθρακα στη φύση	159
14.7	Πυρίτιο (Si)	159
14.8	Διοξείδιο του πυριτίου	161
14.9	Γναλί	163
14.10	Οργανικές ενώσεις του πυριτίου (σιλικόνες)	164
14.11	Ερωτήσεις	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Βόριο και ενώσεις του Βορίου

15.1	Βόριο (B)	167
15.2	Βορικό οξύ (H ₃ BO ₃)	168
15.3	Βόρακας (Na ₂ B ₄ O ₇ . 10H ₂ O)	168
15.4	Ερωτήσεις	169
	Πίνακας των Στοιχείων	170
	Ασκήσεις	171

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΕΚΤΥΠΩΣΗ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΞΑΝΘΑΚΗΣ Τηλ. 28.14.355

