

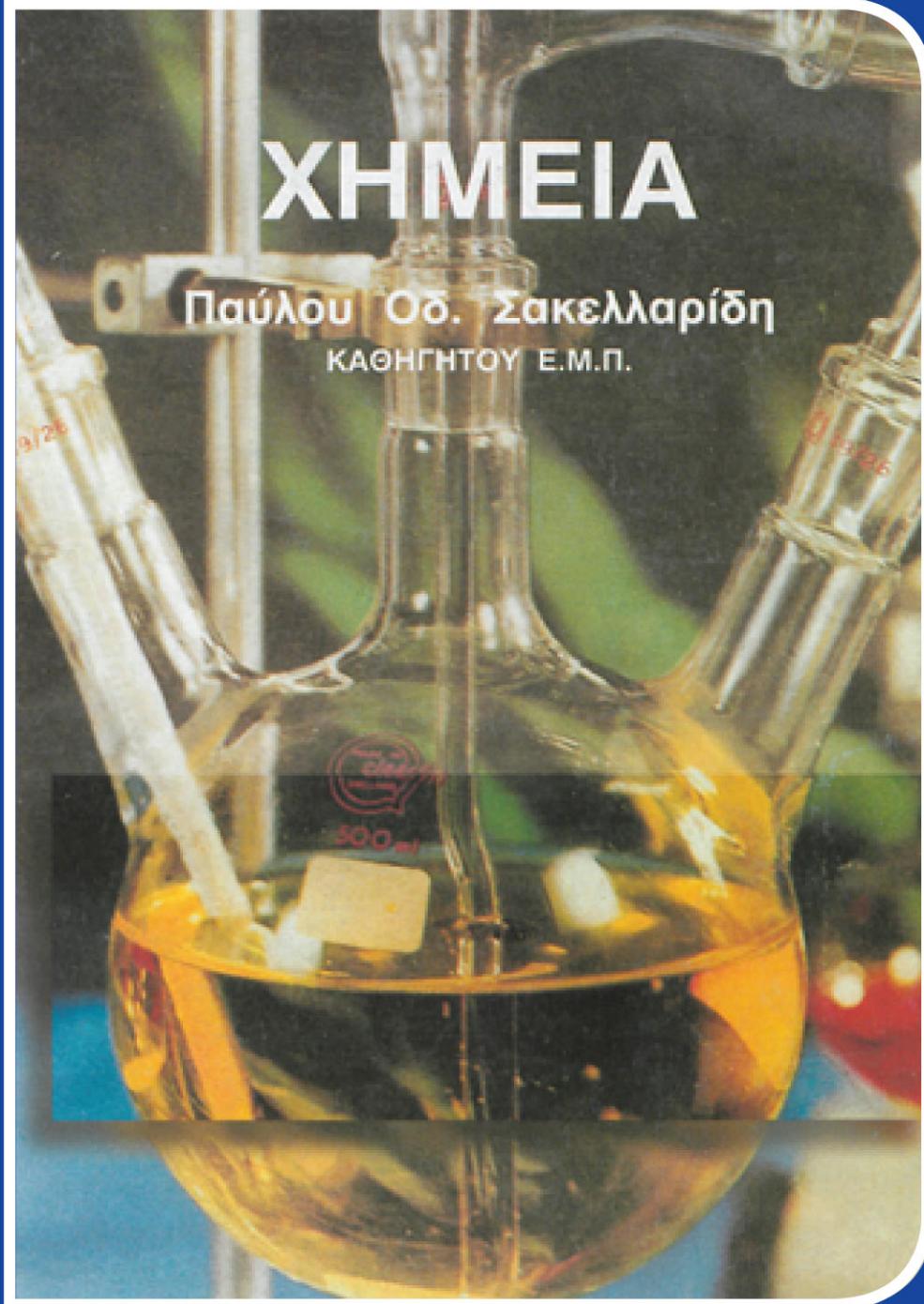


Β' Τεχνικού Λυκείου

ΧΗΜΕΙΑ

Παύλου Οδ. Σακελλαρίδη

ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ο Ευγένιος Ευγενίδης, ο ιδρυτής και χορηγός του «Ιδρύματος Ευγενίδου», πολύ νωρίς προέβλεψε και σχημάτισε την πεποίθηση ότι η άρτια κατάρτιση των τεχνικών μας, σε συνδυασμό με την εθνική αγωγή, θα ήταν αναγκαίος και αποφασιστικός παράγων για την πρόοδο του Έθνους μας.

Την πεποίθησή του αυτή ο Ευγενίδης εκδήλωσε με τη γενναιόφρονα πράξη ευεργεσίας, να κληροδοτήσει σεβαστό ποσό για τη σύσταση Ιδρύματος, που θα είχε ως σκοπό να συμβάλλει στην τεχνική εκπαίδευση των νέων της Ελλάδας.

Έτσι το Φεβρουάριο του 1956 συστήθηκε το «Ίδρυμα Ευγενίδου», του οποίου τη διοίκηση ανέλαβε η αδελφή του Μαρ. Σίμου, σύμφωνα με την επιθυμία του διαθέτη. Το έργο του Ιδρύματος συνεχίζει από το 1981 ο κ. Νικόλαος Βερνίκος - Ευγενίδης.

Από το 1956 έως σήμερα η συμβολή του Ιδρύματος στην τεχνική εκπαίδευση πραγματοποιείται με διάφορες δραστηριότητες. Όμως απ' αυτές η σημαντικότερη, που κρίθηκε από την αρχή ως πρώτης ανάγκης, είναι η έκδοση βιβλίων για τους μαθητές των Τεχνικών και Επαγγελματικών Σχολών και Λυκείων.

Μέχρι σήμερα, με τη συνεργασία με τα Υπουργεία Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων και Εμπορικής Ναυτιλίας, εκδόθηκαν εκατοντάδες τόμοι βιβλίων, που έχουν διατεθεί σε πολλά εκατομμύρια αντίτυπα. Τα βιβλία αυτά κάλυπταν ή καλύπτουν ανάγκες των Κατώτερων και Μέσων Τεχνικών Σχολών του Υπ. Παιδείας, των Σχολών του Οργανισμού Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ), των Τεχνικών και Επαγγελματικών Λυκείων, των Τεχνικών Σχολών και των Δημοσίων Σχολών Εμπορικού Ναυτικού.

Μοναδική φροντίδα του Ιδρύματος σ' αυτή την εκδοτική του προσπάθεια ήταν και είναι η συγγραφή και έκδοση βιβλίων ποιότητας, από άποψη όχι μόνον επιστημονική, παιδαγωγική και γλωσσική, αλλά και ως προς την εμφάνιση, ώστε το βιβλίο να αγαπηθεί από τους μαθητές.

Για την επιστημονική και παιδαγωγική αρτιότητα των βιβλίων τα κείμενα υποβάλλονται σε πολλές επεξεργασίες και βελτιώνονται πριν από κάθε έκδοση συμπληρούμενα καταλλήλως.

Ιδιαίτερη σημασία απέδωσε το Ίδρυμα από την αρχή στη γλωσσική διατύπωση των βιβλίων, γιατί πιστεύει ότι και τα τεχνικά βιβλία, όταν είναι γραμμένα σε γλώσσα σωστή και ομοιόμορφη αλλά και κατάλληλη για τη στάθμη των μαθητών, μπορούν να συμβάλλουν στη γλωσσική κατάρτιση των μαθητών.

Έτσι, με απόφαση που ίσχυσε ήδη από το 1956, όλα τα βιβλία της Βιβλιοθήκης του Τεχνίτη, δηλαδή τα βιβλία για τις τότε Κατώτερες Τεχνικές Σχολές, όπως αργότερα και για τις Σχολές του ΟΑΕΔ, ήταν γραμμένα σε γλώσσα δημοτική, με βάση τη γραμματική του Τριανταφυλλίδη, ενώ όλα τα άλλα βιβλία ήταν γραμμένα στην απλή καθαρεύουσα. Σήμερα ακολουθείται η γραμματική

που διδάσκεται στα σχολεία της δευτεροβάθμιας εκπαίδεύσεως. Η γλωσσική επεξεργασία των βιβλίων ανατίθεται σε φιλολόγους του Ιδρύματος και έτσι εξασφαλίζεται η ενιαία σύνταξη και ορολογία κάθε κατηγορίας βιβλίων.

Η ποιότητα του χαρτιού, το είδος των τυπογραφικών στοιχείων, τα σωστά σχήματα, η καλαίσθητη σελιδοποίηση, το εξώφυλλο και το μέγεθος του βιβλίου, περιλαμβάνονται και αυτά στις φροντίδες του Ιδρύματος και συμβάλλουν στη σωστή «λειτουργικότητα» των βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Αγγελόπουλος, ομ. καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, ομ. καθηγητής Πανεπιστημίου Πειραιώς, Αντιπρόεδρος.

Ιωάννης Τεγόπουλος, καθηγητής ΕΜΠ.

Σταμάτης Παλαιοκρασάς, Ηλεκτρολόγος Μηχανικός, Σύμβουλος Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

Χρήστος Σιγάλας, Δ/ντης Σπ. Δευτ. Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.

Σύμβουλος εκδόσεων του Ιδρύματος Κ. Α. 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 (1958-1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960-1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968-1976) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Παναγιώτης Χατζηιωάννου (1977-1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Αλέξανδρος Ι. Παππάς (1955-1983) Καθηγητής ΕΜΠ, Χρυσόστομος Καβουνίδης (1955-1984) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Γεώργιος Ρούσσος (1970-1987) Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ, Δρ. Θεοδόσιος Παπαθεοδοσίου (1982-1984) Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Ιγνάτιος Χατζηευστρατάρης (1985-1988) Μηχανολόγος, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Γεώργιος Σταματίου (1988-1990) Ηλεκτρολόγος ΕΜΠ, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Σωτ. Γκλαβάς (1989-1993), Φιλόλογος, Δ/ντης Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.





ΧΗΜΕΙΑ

(ΑΝΟΡΓΑΝΗ)

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ
1998





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 πρόοδο 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 δύναται 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 ακούραστο και φωτισμένο «Δάσκαλο». Όμως το πρώτο παιδαγωγικό μέσο μετά το «Δάσκαλο» είναι το βιβλίο. Και όσο 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 όσο το δυνατό περισσότερο το τέλειο.

Ιδιαίτερη σημασία αποκτά ο ρόλος του βιβλίου, όταν αυτό καλείται να ανταποκριθεί 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 Εκπαίδευτικά Ιδρύματα της χώρας.

Τα βιβλία χημείας των τάξεων του Λυκείου, που διαδοχικά συμπληρώνουν το περιεχόμενο του μαθήματος της Χημείας, θα πρέπει με βάση το εγκεκριμένο πρόγραμμα και αυστηρά μέσα στα πλαίσιά 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.

Ευχαριστώ τους συνεργάτες μου Χημικούς κ. Ζ. Λοΐζο και κα Αικατερίνη - Ιωάννα Χαραλάμπους - Σπυρίδη για την πρόθυμη συμβολή τους στην άρτια παρουσίαση του κειμένου.

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

Ο συγγραφέας



Νά θυμάσαι πάντα ότι τά θαυμαστά πράγματα πού μαθαίνεις στό σχολείο σου είναι τό άποτέλεσμα τής προσπάθειας πολλών γενεών άπό κάθε χώρα τής γῆς πού έγινε μέ ένθουσιασμό καί ἀπειρο κόπο.
"Όλα αύτά σοῦ προσφέρονται σάν μιά κληρονομιά πού θά τή δεχθεῖς γιά νά τήν τιμήσεις, νά τήν πλούτισεις καί μιά μέρα μέ πιστη νά τήν παραδώσεις στά παιδιά σου.

Άλβέρτος Άινστάιν



ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

1.1 Γενικά.

Μη ηλεκτρολυτικά (ή **μη ιοντικά**) διαλύματα ονομάζονται εκείνα, στα οποία η διαλυμένη ουσία δεν έχει υποστεί καμιά μοριακή μεταβολή κατά τη διάλυσή της, δηλαδή τα μόρια της δεν διίστανται και δεν πολυμερίζονται κατά τη διάλυσή τους.

Οι ιδιότητες των διαλυμάτων αυτών μπορούν να καταταγούν σε δύο κατηγορίες:

1) Σε εκείνες τις ιδιότητες, των οποίων οι τιμές εξαρτώνται από τη φύση των μορίων των διαλυμένων σωμάτων, όπως π.χ. η πυκνότητα, η ειδική θερμότητα, η επιφανειακή τάση, το ίξωδες κ.ά.

2) Σε εκείνες τις ιδιότητες των οποίων οι τιμές δεν εξαρτώνται από τη φύση των μορίων των διαλυμένων σωμάτων.

Οι ιδιότητες της δεύτερης κατηγορίας εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο διαλύματος. Η τιμή λοιπόν, κάθε ιδιότητας της κατηγορίας αυτής είναι η ίδια για όλα τα διαλύματα της ίδιας συγκεντρώσεως στον ίδιο βέβαια διαλύτη. Επομένως είναι δυνατό να υπολογισθεί η τιμή της ιδιότητας, εάν είναι γνωστή μόνο η συγκέντρωση του διαλύματος. Αντίστροφα, είναι δυνατό να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος από την τιμή μιας ιδιότητας της κατηγορίας αυτής. Τέλος είναι δυνατόν, εάν γνωρίζουμε την τιμή μιας τέτοιας ιδιότητας του διαλύματος, να υπολογίσουμε την τιμή μιας άλλης ιδιότητας της ίδιας κατηγορίας. Οι ιδιότητες αυτές ονομάζονται **προσθετικές ιδιότητες** των διαλυμάτων. Οι σπουδαιότερες από αυτές είναι η πτώση τάσεως των ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η ωσμωτική πίεση.

1.2 Τάση των ατμών. Νόμος Raoult.

Τάση ατμών ενός υγρού ή στερεού σώματος είναι η πίεση των ατμών του υγρού ή του στερεού όταν ο ατμός και το υγρό ή το στερεό βρίσκονται σε ισορροπία.

Κατά τη διάλυση στο νερό μιας στερεάς ουσίας (της οποίας, όπως είναι γνωστό, η τάση ατμών είναι αμελητέα) το διάλυμα, που προκύπτει, παρουσιάζει μικρότερη τάση ατμών από εκείνη του νερού στην ίδια θερμοκρασία. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται μόνο στο νερό, αλλά είναι γενικό. Δηλαδή κατά τη διάλυση σε ένα διαλύτη μιας ουσίας με αμελητέα τάση ατμών πραγματοποιείται μείωση της τά-

σεως των άτμων του διαλύματος σε σχέση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη.

Η μείωση της τάσεως των ατμών, σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του διαλύματος, καθορίζεται από το νόμο του *Raoult*, σύμφωνα με τον οποίο:

Ο λόγος της τάσεως των ατμών του διαλύματος προς την τάση των ατμών του καθαρού διαλύτη, στην ίδια θερμοκρασία, είναι ίσος προς το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη στο διάλυμα,

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N}{n + N}$$

όπου P και P_0 η τάση των ατμών του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα ενώ N και n τα moles του διαλύτη και του διαλυμένου σώματος αντίστοιχα.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

Το πρώτο μέλος της εξισώσεως, που εκφράζει το λόγο της μειώσεως της τάσεως των ατμών ($P_0 - P$) προς την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη (P_0), αποτελεί τη σχετική μείωση της τάσεως των ατμών του καθαρού διαλύτη (ΔP)_{σχ}. Κατά συνέπεια η σχετική μείωση της τάσεως των ατμών του διαλύτη (ΔP)_{σχ} είναι ίση με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλυμένου σώματος στο διάλυμα. Η διατύπωση αυτή αποτελεί μια άλλη έκφραση του νόμου του *Raoult*.

Στα αραιά διαλύματα η τιμή του n είναι πολύ μικρή σε σχέση με την τιμή του N . Επομένως ο παρονομαστής $n + N$ μπορεί να θεωρηθεί περίπου ίσος με το N χωρίς σημαντικό σφάλμα, διότε ο νόμος του *Raoult* παίρνει τη μορφή:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N} \quad \text{ή} \quad (\Delta P)_{\sigma\chi} = \frac{n}{N}$$

Δηλαδή σε αραιά διαλύματα η σχετική μείωση της τάσεως των ατμών είναι ανάλογη με τη μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση (molality) του διαλυμένου σώματος.

Από τη σχετική μείωση της τάσεως των ατμών και με βάση τους παραπάνω τύπους είναι δυνατό να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος στερεών ή υγρών μη πιπτητικών σωμάτων, εφ' όσον βέβαια κατά τη διάλυσή τους δεν διίστανται ούτε πολυμερίζονται.

Πραγματικά, αν M είναι το μοριακό βάρος και m τα γραμμάρια του διαλυμένου σώματος ενώ M_1 , και m_1 , αντίστοιχα το μοριακό βάρος και τα γραμμάρια του διαλύτη, τότε θα είναι:

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{καί} \quad N = \frac{m_1}{M_1}$$

Με αντικατάσταση των παραπάνω τιμών στο τύπο του νόμου του *Raoult* μπορούμε να υπολογίσουμε το M από τα P_0 , P , M_1 , m_1 , και m .

Ειδικά στην περίπτωση των αραιών διαλυμάτων η αντικατάσταση οδηγεί στον τύπο:

$$M = \frac{m \cdot M_1}{m_1 \cdot (\Delta P)_{\text{ox}}}$$

Παράδειγμα 1.

5 g ουρίας $[CO(NH_2)_2]$ διαλύονται σε 100 g νερού στους 70°C. Να βρεθεί η τάση ατμών του διαλύματος, αν η τάση ατμών του νερού στους 70°C είναι 233,3 mm Hg καὶ το μοριακό βάρος της ουρίας είναι 60.

Λύση.

$$\text{Εάν στον τύπο } \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N}$$

$$\text{αντικατασταθούν οι τιμές } P_0 = 233,3 \text{ mm Hg}, n = \frac{5}{60} \text{ mole}, N = \frac{100}{18} \text{ moles,}$$

$$\text{προκύπτει: } \frac{233,3 - P}{233,3} = \frac{5 \cdot 18}{60 \cdot 100} = \frac{90}{6000}$$

$$\text{από όπου: } P = 229,8 \text{ mm Hg.}$$

Εάν αντί για των απλουστευμένο τύπο για τα αραιά διαλύματα χρησιμοποιηθεί ο αρχικός τύπος:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

τότε η τιμή του P είναι: $P = 229,9 \text{ mm Hg.}$ Μπορούμε δηλαδή προκειμένου για αραιά ηλεκτρολυτικά διαλύματα να χρησιμοποιούμε τον απλουστευμένο τύπο χωρίς να κάνομε σημαντικό σφάλμα (αφού $229,8 \approx 229,9$).

Παράδειγμα 2.

Αν διαλυθούν 106,3 g από μια ένωση X , που δὲν είναι ηλεκτρολύτης, σε 863,5g βενζολίου (C_6H_6) επέρχεται έλάττωση της τάσεως ατμών του βενζολίου από 98,6 σε 86,7 mm Hg. Αν το μοριακό βάρος του βενζολίου είναι 78,1, να βρεθεί το μοριακό βάρος της ενώσεως X .

Λύση. Η σχετική μείωση της τάσεως των ατμών είναι:

$$(\Delta P)_{\text{ox}} = \frac{P_0 - P}{P} = \frac{98,6 - 86,7}{98,6} = 0,121$$

Από το νόμο του Raoult $(\Delta P)_{\text{ox}} = \frac{n}{n + N}$ και με άντικατάσταση των τιμών

$$(\Delta P)_{\text{ox}} = 0,121 \quad \text{και} \quad N = \frac{863,5}{78,1} = 11,05 \text{ moles},$$

Θα είναι $0,121 = \frac{n}{n + 11,05}$ από όπου προκύπτει: $n = 1,52 \text{ moles}$

$$\text{Επειδή όμως } n = \frac{m}{M} \quad \text{Θα είναι και}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{106,3}{1,52} = 69,9$$

Στην περίπτωση αυτή, επειδή δεν πρόκειται περί αραιού διαλύματος, δεν είναι δυνατή η χρησιμοποίηση του απλουστευμένου τύπου $(\Delta P)_{\text{ox}} = n/N$, που ισχύει μόνο στα αραιά διαλύματα. Πράγματι από τον τύπο αυτό προκύπτει $M = 79,5$ και η διαφορά από την πραγματική τιμή του M είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να μη επιτρέπει τη χρησιμοποίησή του.

1.3 Ζεσεοσκοπία και κρυοσκοπία.

Η ελάττωση της τάσεως των ατμών, που προκαλείται σε ένα διαλύτη από τη διάλυση σε αυτόν στερεών ή γενικά σωμάτων με αμελητέα τάση ατμών, έχει τα παρακάτω αποτελέσματα:

- α) Την ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύματος σε σχέση με το σημείο ζέσεως τού καθαρού διαλύτη και
- β) την ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύματος σε σχέση με το σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτη.

Και ο δύο παραπάνω ιδιότητες είναι προσθετικές και οι τιμές τους εξαρτώνται από τη μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση του διαλύματος. Δηλαδή διαλύματα με την ίδια μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση και τον ίδιο διαλύτη παρουσιάζουν την ίδια ανύψωση στο σημείο ζέσεως και την ίδια ταπείνωση στό σημείο πήξεως.

Σε σχετικά αραιά διαλύματα, τόσο η ανύψωση του σημείου ζέσεως ($\Delta\theta_b$) όσο, και η ταπείνωση του σημείου πήξεως ($\Delta\theta_f$) είναι ανάλογες με τη μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση (molality), είναι δηλαδή:

$$\Delta\theta_b = K_b \cdot \text{molality} \quad \text{και}$$

$$\Delta\theta_f = K_f \cdot \text{molality}$$

Η σταθερά K_b ονομάζεται **μοριακή ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύτη** ή **ζεσεοσκοπή σταθερά του διαλύτη** και αντιστοιχεί στην ανύψωση του σημείου ζέσεως (σ.ζ.) που προκαλείται από τη διάλυση 1 mole ενός σώματος σε 1000 g διαλύτη.

Η σταθερά K_f ονομάζεται **μοριακή ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη** ή **κρυοσκοπή σταθερά του διαλύτη** και αντιστοιχεί στην ταπείνωση του σημείου πήξεως (σ.π.) που προκαλείται από τη διάλυση 1 mole ενός σώματος σε 1000 g διαλύτη.

Τόσο η K_b όσο και η K_f εξαρτώνται μόνο από το διαλύτη και για το νερό έχουν την τιμή $0,52^\circ\text{C}$ και $1,86^\circ\text{C}$ αντίστοιχα.

Από τόν ορισμό τής μοριακής κατά βάρος συγκεντρώσεως (molality) προκύπτει ότι:

$$\text{molality} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

όπου m και m_1 τα γραμμάρια του διαλυμένου σώματος και του διαλύτη αντίστοιχα, ενώ M είναι το μοριακό βάρος του διαλυμένου σώματός.

Μέ αντικατάσταση αυτής της έκφράσεως της molality στούς παραπάνω τύπους, προκύπτει:

$$\Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \quad \text{και}$$

$$\Delta\theta_f = K_f \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι είναι δυνατό να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος ενός σώματος, που μπορεί να διαλυθεί και να δώσει μή ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αν είναι γνωστή η ανύψωση του σ.ζ. ($\Delta\theta_b$) ή η ταπείνωση του σ.π. ($\Delta\theta_f$), διότι θα είναι:

$$M = K_f \frac{m \cdot 1000}{\Delta\theta_f \cdot m_1} \quad \text{και}$$

$$M = K_b \frac{m \cdot 1000}{\Delta\theta_b \cdot m_1}$$

όπου, υπενθυμίζεται ότι, m είναι τα γραμμάρια του διαλυμένου σώματος, που έχουν διαλυθεί σε m_1 γραμμάρια του διαλύτη.

Η μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους με μετρήσεις της ανυψώσεως του σημείου ζέσεως ονομάζεται **ζεσεοσκοπία**, ενώ αν μετρέίται η ταπείνωση του σημείου πήξεως, τότε η μέθοδος ονομάζεται **κρυοσκοπία**.

Παράδειγμα 1.

Ποσότητα 60 g σώματος μή ηλεκτρολύτη διαλύεται σε 1000 g νερού και προκαλεί ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύματος κατά $1,02^\circ\text{C}$. Η μοριακή ταπείνωση του σημείου πήξεως του νερού K_f είναι $1,86^\circ\text{C}$. Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος του σώματος.

Λύση.

1 mole του σώματος, αν διαλυθεί σε 1000 g νερού προκαλεί ταπείνωση του

σημείου πήξεως κατά $1,86^{\circ}\text{C}$. Εφ' όσον κατά τη διάλυση 60 g του σώματος σε 1000 g νερού προκαλέται ταπείνωση του σημείου πήξεως κατά $1,02^{\circ}\text{C}$, έπειτα ότι

στο διάλυμα θα περιέχονται $\frac{1,02}{1,86}$ mole διαλυμένου σώματος.

Άρα τα $\frac{1,02}{1,86}$ mole διαλυμένου σώματος αντιστοιχούν σε 60 g , οπότε το

1 mole αντιστοιχεί σε $\frac{1,86}{1,02} \cdot 60 = 109\text{ g}$. Επομένως το μοριακό βάρος του διαλυμένου σώματος θα είναι 109 .

Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει αν στον τύπο:

$$M = K_f \frac{m \cdot 1000}{\Delta\theta_f \cdot m_1}$$

γίνουν οι αντικαταστάσεις $K_f = 1,86^{\circ}\text{C}$, $m = 60\text{ g}$, $m_1 = 1000\text{ g}$ και $\Delta\theta_f = 1,02^{\circ}\text{C}$.

$$M = 1,86 \cdot \frac{60 \cdot 1000}{1,02 \cdot 1000} = 109$$

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί το σημείο ζέσεως του διαλύματος, που προκύπτει από τη διάλυση $0,5\text{ g}$ ανθρακενίου ($C_{14}H_{10}$) σε $42,0\text{ g}$ βενζολίου, αν είναι γνωστά το σημείο ζέσεως του βενζολίου ($80,1^{\circ}\text{C}$) και η μοριακή ανύψωση του σημείου ζέσεως του βενζολίου ($2,53^{\circ}\text{C}$). Δίνονται τα ατομικά βάρη $C = 12$, $H = 1$.

Λύση.

Κατ' αρχήν υπολογίζομε την ανύψωση ($\Delta\theta_b$) του σημείου ζέσεως του διαλύματος σε σχέση με το σημείο ζέσεως του διαλύτη από το γνωστό τύπο:

$$\Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

όπου $K_b = 2,53^{\circ}\text{C}$, $m = 0,5\text{ g}$, $m_1 = 42,0\text{ g}$

και M το μοριακό βάρος του ανθρακενίου: $M = 12 \cdot 14 + 1 \cdot 10 = 178$
οπότε ο παραπάνω τύπος δίνει:

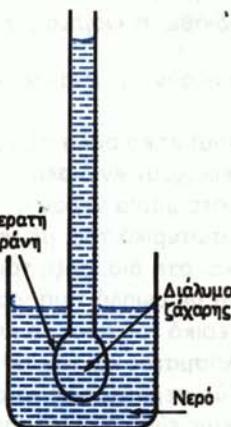
$$\Delta\theta_b = 2,53 \cdot \frac{0,5 \cdot 1000}{178 \cdot 42,0} = 0,17^{\circ}\text{C}$$

Άρα το σημείο ζέσεως του διαλύματος θα είναι: $80,1 + 0,17 = 80,27^{\circ}\text{C}$.

1.4 Ωσμωτική πίεση.

Κατά τη διάλυση ενός σώματος στο νερό (ή σε οποιοδήποτε άλλο διαλύτη) πραγματοποιείται τόσο διάχυση των μορίων του διαλυμένου σώματος ανάμεσα στα μόρια του νερού, δύση και των μορίων του νερού ανάμεσα στα μόρια του διαλυμένου σώματος, μέχρι να σχηματισθεί ομογενές διάλυμα. Τη διάχυση των μορίων του διαλυμένου σώματος μπορούμε να την παρατηρήσομε, αν τα μόριά του είναι έγχρωμα, όπως π.χ. του *ιωδίου* κ.ά. Αντίθετα η διάχυση των μορίων του νερού δεν γίνεται αμέσως αντιληπτή, επειδή αυτά είναι χρώμα. Μπορούμε όμως να την παρατηρήσομε έμμεσα με το παρακάτω πείραμα.

Στην άκρη ενός σωλήνα δένεται ένας σάκκος από περγαμηνή, ο οποίος γεμίζεται με πυκνό διάλυμα καλαμοσακχάρου (ζάχαρης). Στη συνέχεια ο σάκκος βυθίζεται μέσα στο νερό, ώστε να καλυφθεί εντελώς (σχ. 1.4a). Η περγαμηνή είναι ημιπερατή μεμβράνη, επιτρέπει δηλαδή τη δίοδο των μορίων του νερού όχι όμως και



Σχ. 1.4a.
Πειραματική διάταξη επιδείξεως της ωσμωτικής πίεσεως.

των μορίων της ζάχαρης. Επειδή η συγκέντρωση των μορίων του νερού έξω από τον σάκκο είναι μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση μέσα στο σάκκο, το νερό περνά μέσα από τους πόρους της περγαμηνής στο εσωτερικό του σάκκου τείνοντας να εξισώσει τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Αποτέλεσμα αυτής της κινήσεως των μορίων του νερού είναι η αύξηση του όγκου του διαλύματος μέσα στο σάκκο, υπό τη παρατηρείται ανύψωση της ελεύθερης επιφάνειας του διαλύματος μέσα στο σωλήνα, στον οποίο έχει προσαρμοσθεί ο σάκκος. Η διάχυση αυτή των μορίων του νερού γίνεται όχι μόνο μεταξύ καθαρού νερού και διαλύματος, αλλά και μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικής συγκεντρώσεως και φυσικά από το διάλυμα της μικρότερης συγκεντρώσεως σε διαλυμένη ουσία (*υποτονικό*) προς το διάλυμα της μεγαλύτερης συγκεντρώσεως σε διαλυμένη ουσία (*υπερτονικό*).

Το φαινόμενο της διαχύσεως των μορίων του διαλύτη (π.χ. νερού) διά μέσου ημιπερατής μεμβράνης από διάλυμα μικρότερης συγκεντρώσεως προς διάλυμα μεγαλύτερης συγκεντρώσεως ονομάζεται **ώσμωση**.

Έάν, βέβαια, τα διαλύματα που διαχωρίζονται από την ημιπερατή μεμβράνη έχουν την ίδια συγκέντρωση στην ίδια θερμοκρασία, τότε η διάχυση τών μορίων του νερού είναι ή ίδια και προς τις δύο κατευθύνσεις, όπότε δέν γίνεται ώσμωση.

Η ώσμωση μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικής συγκεντρώσεως συνεχίζεται, μέχρι να έξισωθούν οι συγκεντρώσεις και από τις δύο πλευρές της μεμβράνης. Στο σημείο αυτό λαμβάνει χώρα αποκατάσταση της ισορροπίας, δηλαδή στη μονάδα του χρόνου διάστημα αριθμός μορίων νερού περνά μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη και από τις δύο διευθύνσεις. Στο πείραμα του σχήματος 1.4a έπειδή έχουμε καθαρό νερό και διάλυμα δέν θα γίνει ποτέ έξισωση των δύο συγκεντρώσεων. Η ώσμωση δύναται σταματήσει όταν η στήλη του υγρού μέσα στο σωλήνα ανέβει αρκετά, ώστε η υδροστατική πίεση τής στήλης να ξέναγκασει τα μόρια του νερού να εξέρχονται από το σάκκο με την ίδια ταχύτητα με την οποία είσερχονται.

Ονομάζομε **ωσμωτική πίεση διαλύματος διαχωριζόμενου με ημιπερατή μεμβράνη από τον καθαρό διαλύτη, πην πίεση η οποία πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδισθεί η ώσμωση χωρίς να μεταβληθεί ο δύγκος του διαλύματος.**

Τα διαλύματα που παρουσιάζουν την ίδια ωσμωτική πίεση ονομάζονται **ισοτονικά**.

Η ώσμωση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε ορισμένα βιολογικά φαινόμενα. Είναι γνωστό ότι τά κύτταρα περιέχουν εν διαλύσει διάφορα άλατα. Αν ένα κύτταρο βυθισθεί σε καθαρό νερό, τότε μόρια νερού διαπερνούν την κυτταρική του μεμβράνη και εισέρχονται στο εσωτερικό του, μέ αποτέλεσμα τη διόγκωσή του, που μπορεί να οδηγήσει τελικά και στη διάρρηξη τού κυττάρου. Αν, αντίστροφα, ένα κύτταρο βυθισθεί σε διάλυμα με υψηλή τιμή ωσμωτικής πίεσεως, τότε μόρια νερού έξερχονται από το εσωτερικό του προς τό πικνότερο διάλυμα με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του πρωτοπλάσματος και την τελική αποκάλλησή του από την κυτταρική μεμβράνη. Και στις δύο περιπτώσεις το φαινόμενο ονομάζεται **πλασμόλυση**. Παράδειγμα πλασμολύσεως είναι η αιμόδιυση τών έρυθρών αιμοσφαιρίων, όταν αυτά βυθισθούν σε καθαρό νερό, όπότε διογκώνονται και διαρρηγούνται, ενώ διαχέεται στο υδατικό περιβάλλον η αιμοσφαιρίνη (έρυθρά χρωστική) που περιέχουν. Στο σχήμα 1.4b φαίνεται η συρρίκνωση του πρωτοπλάσματος λόγω πλασμολύσεως στα κύτταρα του φυκιού *Elodea*, όταν βυθισθεί σε διάλυμα υψηλής ωσμωτικής πίεσεως.



Σχ. 1.4.β.
Πλασμόλυση των κυττάρων της *Elodea*.

Ο Pfeffer πρώτος παρατίρησε (1877) στι η ωσμωτική πίεση (Π) είναι ανάλογη προς τη μοριακή κατ' δύκον συγκέντρωση (C), όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή:

$$\Pi = k_1 C$$

και ανάλογη προς την απόλυτη θερμοκρασία (T), δταν η συγκέντρωση είναι σταθερή:

$$\Pi = k_2 T$$

Αργότερα (1888) ο Van't Hoff παράτηρε ότι υπάρχουν ορισμένες αναλογίες ανάμεσα στους νόμους που ισχύουν στα αέρια και στα αραιά διαλύματα, οπότε συνδύασε τις παραπάνω εκφράσεις σε μια γενικότερη διατύπωση:

$$\Pi = RCT$$

η οποία με αντικατάσταση της μοριακής κατ' όγκον συγκεντρώσεως (C) με το λόγο n/V παίρνει τήν τελική της μορφή:

$$\Pi V = nRT$$

όπου Π η ωσμωτική πίεση διαλύματος όγκου V, που περιέχει n moles διαλυμένου σώματος σε θερμοκρασία T βαθμών Kelvin. To R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Είναι φανερή η αναλογία ανάμεσα στην τελευταία σχέση, που είναι γνωστή ως νόμος του Van't Hoff, και στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Η αναλογία αυτή διατυπώθηκε από τον Van't Hoff ως εξής:

Η ωσμωτική πίεση αραιού διαλύματος είναι ίση με την πίεση, την οποία θα έχασκούσε το διαλυμένο σώμα, αν αυτό βρισκόταν σε αέρια κατάσταση και κατείχε όγκο ίσο με τον όγκο του διαλύματος στην ίδια θερμοκρασία.

Με ανάλογο τρόπο πρός την υπόθεση Avogardo, ίσοι δύκοι διαλυμάτων τής ίδιας ωσμωτικής πίεσεως και στην ίδια θερμοκρασία περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων διαλυμένου σώματος.

Επομένως 22.4 lt διαλύματος, που περιέχει 1 mole διαλυμένου σώματος σε θερμοκρασία 0°C , θα παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με 1 Atm.

Τέλος με μετρήσεις της ωσμωτικής πίεσεως ενός διαλύματος μπορούμε να προσδιορίσουμε το μοριακό βάρος (M) του διαλυμένου σώματος, το οποίο δύναται, και αυτό πρέπει να τονισθεί, όπως και στην περίπτωση της ζεστοσκοπίας και κρυοσκοπίας, δεν πρέπει να μεταβάλλει μοριακή κατάσταση κατά τη διάλυσή του. Έτσι από την τελική έκφραση του νόμου του Van't Hoff και με αντικατάσταση του π από τόν λόγο m/M προκύπτει ότι:

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{\Pi}$$

όπου m και M τα γραμμάρια και το μοριακό βάρος του διαλυμένου σώματος, αντίστοιχα, και V, Π, T ο όγκος, η ωσμωτική πίεση και η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος αντίστοιχα και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η ωσμωτική πίεση διαλύματος γλυκόζης 2% κατ' όγκο στους 15°C , αν δίνεται ο μοριακός τύπος της γλυκόζης $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ και τα στομικά βάρη: C = 12, H = 1 και O = 16.

Λύση.

Το μοριακό βάρος της γλυκόζης είναι:

$$M = 6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16 = 180$$

Η μοριακή κατ' ύγκον συγκέντρωση του διαλύματος υπολογίζεται ως εξής:
Στα 100 ml διαλύματος περιέχονται 2 g γλυκόζης

Στα 1000 ml διαλύματος περιέχονται $2 \cdot 10$ g ή $\frac{2 \cdot 10}{180}$ mole γλυκόζης.

Άρα η μοριακή κατ' ύγκον συγκέντρωση του διαλύματος είναι $\frac{1}{9}$ mole/lit.

Από τον γνωστό τύπο:

$$\Pi = CRT$$

και με αντικατάσταση των τιμών $C = \frac{1}{9}$ mole/lit,

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ Atm . lt/mole . } ^\circ\text{K},$$

$$T = 273 + 15 = 288 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\text{Προκύπτει: } \Pi = \frac{1}{9} \cdot 0,082 \cdot 288 = 2,62 \text{ Atm.}$$

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος ενός σώματος, που δεν είναι ηλεκτρολύτης, αν είναι γνωστό ότι κατά τη διάλυση 0,5 g αυτού σε 850 g νερού προκύπτει διάλυμα με ωσμωτική πίεση $7,98 \cdot 10^{-2}$ Atm στους 25°C .

Λύση.

Στο γνωστό τύπο:

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{\Pi}$$

γίνεται αντικατάσταση ως εξής:

$$m = 0,5 \text{ g}, \quad R = 0,082 \text{ Atm . lt/mole . } ^\circ\text{K}, \quad T = 273 + 25 = 298 \text{ } ^\circ\text{K}, \\ \Pi = 7,98 \cdot 10^{-2} \text{ Atm} \quad \text{και} \quad V = 850 \text{ ml} = 0,850 \text{ lt},$$

διότι γίνεται αποδεκτό ότι η αυξηση του όγκου των 850 ml νερού μετά την προσθήκη των 0,5 g του σώματος είναι αμελητέα.

Είναι λοιπόν:

$$M = \frac{0,5}{0,850} \cdot \frac{0,082 \cdot 298}{7,98 \cdot 10^{-2}} = 180$$

1.5 Κολλοειδή.

Η ονομασία **κολλοειδής** προέρχεται από τη λέξη κόλλα και οφείλεται στον Graham (1861). Αυτός τη χρησιμοποίησε για να χαρακτηρίσει σώματα, τα οποία, όταν είναι διαλυμένα, δεν μπορούν να περάσουν μέσα από ζωικές μεμβράνες.

Η μελέτη της ιδιότητας αυτής γρήγορα οδήγησε στη διαπίστωση ότι η κολλοειδής κατάσταση είναι γενική ιδιότητα της ύλης και όχι χαρακτηριστική ορισμένων μόνο σωμάτων. Όλα δηλαδή τα σώματα, ανεξάρτητα από την άμορφη ή κρυσταλλική φύση τους, μπορούν κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις να σχηματίσουν κολλοειδή διαλύματα.

Γενικά ως κολλοειδή χαρακτηρίζονται σήμερα όλα τα συστήματα διασποράς μέσα σε οποιοδήποτε μέσο (αέριο, υγρό ή στερεό), σωμάτων των οποίων τα διασπαρμένα τεμαχίδια είναι μεγέθους από 10^{-7} μέχρι 10^{-4} cm.

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του μέσου, μέσα στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η διασπορά, τα κολλοειδή συστήματα διακρίνονται σε **αερολύματα, υδρολύματα και στερεολύματα**.

Παράδειγμα αερολύματος είναι ο καπνός, ο οποίος προέρχεται από τη διασπορά μέσα στον αέρα αιθάλης και τέφρας. Τα υδρολύματα είναι περισσότερο συνήθη και προέρχονται από τη διασπορά στερεών, υγρών (γαλακτώματα) ή αερίων σωμάτων (π.χ. αφρός) μέσα σε υγρά.

Τα διασπαρμένα τεμαχίδια του κολλοειδούς συστήματος μπορούν να είναι είτε συσσωματώματα μορίων, οπότε ονομάζονται **μικύλια**, είτε μικροκρύσταλλοι, είτε μεμονωμένα μεγαλομόρια αρκετά μεγάλων διαστάσεων, ώστε να μπορούν να χαρακτηρισθούν ως κολλοειδή. Ανάλογα με το αν τα διασπαρμένα τεμαχίδια παρουσιάζουν ή όχι την ιδιότητα να προσροφούν μόρια από το μέσο της διασποράς, τα κολλοειδή διακρίνονται σε:

α) Λιθφίλα (ή **υδρόφιλα**, εφ' όσον το μέσο διασποράς είναι το νερό). Είναι τα κολλοειδή που έχουν την ιδιότητα να προσροφούν μόρια από το μέσο της διασποράς, οπότε διογκώνονται και αυξάνουν το ίεώδες του συστήματος.

β) Λιυφοβία (ή **υδρόφοβα**, εφ' όσον το μέσον διασποράς είναι το νερό). Είναι τα κολλοειδή, των οποίων τα διασπαρμένα τεμαχίδια δεν παρουσιάζουν τάση προσροφήσεως μορίων από το μέσο της διασποράς.

Χαρακτηριστική ιδιότητα των κολλοειδών είναι ότι τα διασπαρμένα τεμαχίδια δεν καταβυθίζονται, αλλά διατηρούνται αιωρούμενα μέσα στο μέσο διασποράς. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα τεμαχίδια αυτά έχουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία με αποτέλεσμα να απωθούνται αμοιβαία και να παρεμποδίζεται έτσι η συσσωμάτωσή τους προς τα μεγαλύτερα και βαρύτερα τεμαχίδια.

Η συσσωμάτωση και καθίζηση των τεμαχιδίων των κολλοειδών ονομάζεται **κροκίδωση** ή **θρόμβωση**. Η κροκίδωση γίνεται με διάφορες μεθόδους, οι οποίες αποβλέπουν στην εξουδετέρωση του ηλεκτρικού φορτίου των τεμαχιδίων.

Εφ' όσον τα τεμαχίδια των κολλοειδών έχουν όλα ομώνυμα φορτία κατά τη διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω κολλοειδούς συστήματος, τα τεμαχίδιά του κινούνται όλα προς τον ίδιο πόλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ηλεκτροφόρηση**.

Η τεχνολογική αλλά και η βιολογική σημασία των κολλοειδών είναι πολύ μεγάλη. Για παράδειγμα, πάρα πολλές χημικές διεργασίες, όπως η επεξεργασία των δερμάτων, η βαφή των υφασμάτων, η πήξη των κονιαμάτων κ.ά. οφείλονται στην κροκίδωση κολλοειδών συστημάτων.

Επίσης πολλά βιολογικά φαινόμενα συνδέονται με κολλοειδή συστήματα. Όπως είναι γνωστό, τα κύτταρα (ζωικά και φυτικά) περιέχουν κολλοειδή, στη βαθμιαία κροκίδωση των οποίων οφείλεται η γήρανση των κυττάρων.

Τέλος σημαντική είναι και η σημασία των κολλοειδών συστημάτων στη γεωρ-

γία, διότι τό κατά πόσο είναι εύφορο ή άγονο ένα έδαφος, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία μέσα σε αυτό κολλοειδών, τα οποία συγκρατούν το νερό και τό άποδίδουν στά φυτά κατά τίς περιόδους ξηρασίας.

1.8 Ερωτήσεις:

1. Ποια διαλύματα ονομάζονται μη ηλεκτρολυτικά ή μη ιοντικά;
2. Τι ονομάζομε προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων και ποιες είναι οι κυριότερες από αυτές;
3. Έχουν προσθετικές ιδιότητες τά ηλεκτρολυτικά διαλύματα;
4. Πώς επηρεάζεται η τάση των ατμών ενός υγρού από τη διάλυση μιας στερεάς ενώσεως μέσα σ' αυτό;
5. Ποιος νόμος καθορίζει τη μεταβολή της τάσεως των ατμών ενός διαλύματος σε σχέση με την τάση των ατμών του διαλύτη και πώς διατυπώνεται ο Νόμος αυτός;
6. Πώς επηρεάζεται τό σημείο ζέσεως και το σημείο πήξεως ενός υγρού από τη διάλυση ενός στρεού σ' αυτό;
7. Τι καλείται ζεσεοσκοπική σταθερά και τί κρυοσκοπική σταθερά ενός διαλύτη; Τι είναι η ζεσεοσκοπία και τί η κρυοσκοπία;
8. Τι είναι ημιπερατή μεμβράνη;
9. Τι καλείται ωσμωση και τί ωσμωτική πίεση;
10. Τι είναι υποτονικό και τί υπερτονικό διάλυμα;
11. Ποια διαλύματα ονομάζονται ιστονικά;
12. Ποιος είναι ο βιολογικός ρόλος της ωσμώσεως και τί είναι η πλασμόλυση;
13. Από τί εξαρτάται η ωσμωτική πίεση και ποιος νόμος καθορίζει την τιμή της;
14. Τι είναι κολλοειδή και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται ανάλογα με τή φύση του μέσου διασποράς;
15. Τι είναι μικκύλια και ποια είναι η φύση τους;
16. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τά κολλοειδή ανάλογα με τό αν προσφαφούν ή όχι το μέσο διασποράς;
17. Άν η κολλοειδής διασπορά μιας ουσίας στο νερό αυξάνει το ιξώδες του σέ ποιά κατηγορία θα κατατάσσαμε τό κολλοειδές και γιατί;
18. Γιατί τά μικκύλιατων κολλοειδών δέν παρουσιάζουν αυθόρμητη τάση για συσσωμάτωση;
19. Τι είναι η θρόμβωση ή κροκίδωση τών κολλοειδών;
20. Τι είναι η ηλεκτροφόρηση;
21. Ποια είναι η τεχνολογική και βιολογική σημασία τών κολλοειδών;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ – ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΤΗΝ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

2.1 Η χημική αντίδραση.

Κάθε χημικό φαινόμενο χαρακτηρίζεται, όπως είναι γνωστό, ως χημική αντίδραση. Για λόγους συστηματικής οι αντιδράσεις ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Μεταθετικές αντιδράσεις.

Είναι εκείνες στις οποίες δεν μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδώσεως των στοιχείων, που συμμετέχουν σ' αυτές. Το κυριότερο είδος αυτής της κατηγορίας είναι το παρακάτω:

Διπλή αντικατάσταση. Περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες πραγματοποιείται μεταξύ δύο χημικών ενώσεων ανταλλαγή των κατιόντων και τών ανιόντων, όπως π.χ. κατά την επίδραση του θειικού οξέος σε χλωριούχο νάτριο και του νιτρικού αργύρου σε διάλυμα ιωδιούχου καλίου:



Σ' αυτό το είδος των αντιδράσεων ανήκει και η **εξουδετέρωση**, κατά την οποία αντιδρά ένα οξύ με μια βάση προς σχηματισμό άλατος και νερού, όπως π.χ. κατά την επίδραση υδροχλωρικού οξέος σε καυστικό νάτριο:



β) Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

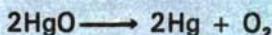
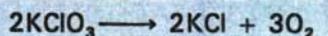
Είναι εκείνες στις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδώσεως ορισμένων από τα στοιχεία που συμμετέχουν σε αυτές. Τα κυριότερα είδη αυτής της κατηγορίας είναι τα παρακάτω:

1) Σύνθεση. Περιλαμβάνει αντιδράσεις κατά τις οποίες δύο ή περισσότερα στοιχεία ενώνονται προς σχηματισμό μιας χημικής ενώσεως, όπως π.χ. η αντίδραση συνθέσεως του νερού από υδρογόνο και οξυγόνο καθώς και της αιμωνίας από άζωτο και υδρογόνο:





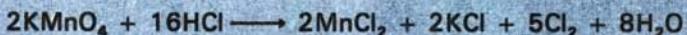
2) Αποσύνθεση ή διάσπαση. Περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες μία χημική ένωση διασπάται σε απλούστερες ενώσεις ή στα στοιχεία, από τα οποία αποτελείται, όπως π.χ. η διάσπαση του χλωρικού καλίου κατά τη θέρμανσή του προς χλωριούχο κάλιο και οξυγόνο καθώς και η θερμική διάσπαση του οξειδίου του υδραργύρου προς υδράργυρο και οξυγόνο:



3) Απλή αντικατάσταση. Περιλαμβάνει αντιδράσεις, κατά τις οποίες ένα στοιχείο αντικαθιστά ένα άλλο στην ένωσή του, όπως π.χ. η αντικατάσταση του υδρογόνου στο νερό από μεταλλικό νάτριο καθώς και του ιωδίου στο ιωδιούχο κάλιο από χλώριο:



4) Πολύπλοκης μορφής. Περιλαμβάνονται όλες οι υπόλοιπες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που δεν μπορούν να ταξινομηθούν σε ένα από τα παραπάνω είδη, όπως π.χ. η αντίδραση που γίνεται κατά την επίδραση αραιού νιτρικού οξέος σε χαλκό καθώς και υπερμαγγανικού καλίου σε υδροχλωρικό οξύ:



Τέλος όλες οι παραπάνω αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με το είδος των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτές:

- **Μοριακές αντιδράσεις**, στις οποίες τα σώματα που αντιδρούν είναι σε μορφή μορίων.
- **Ιοντικές αντιδράσεις**, στις οποίες τα αντιδρώντα σώματα είναι σε μορφή ιόντων.

2.2 Ταχύτητα της χημικής αντιδράσεως.

Πολλές αντιδράσεις, ιδιαίτερα στην Ανόργανη Χημεία, λαμβάνουν χώρα πολύ γρήγορα ώστε είναι αδύνατο να παρακολουθήσουμε την πορεία τους, όπως π.χ. η καύση ενός αερίου, η έκρηξη της πυρίτιδας κ.ά.

Υπάρχουν όμως άλλες αντιδράσεις, οι οποίες γίνονται τόσο αργά, ώστε να θεωρούνται πρακτικά απραγματοποίητες. Εκτός από τις δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις, πολλές αντιδράσεις, τόσο στην Ανόργανη Χημεία (όπως π.χ. το σκούριασμα του σιδήρου, η σύνθεση του υδροϊωδίου από υδρογόνο και ιώδιο κ.ά.) όσο και στην Οργανική Χημεία (όπως π.χ. η εστεροποίηση αλκοόλης και οξέος ή η υδρόλυση των σακχάρων), γίνονται σχετικά αργά, δηλαδή με μία ταχύτητα, η οποία είναι δυνατό να μελετηθεί.

Ταχύτητα αντιδράσεως ονομάζεται η μεταβολή της συγκεντρώσεως ενός από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα της αντιδράσεως στη μονάδα του χρόνου.

Εάν δηλαδή υποθέσουμε ότι σε δεδομένη στιγμή η συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα σώματα είναι 2 moles/lit και ότι μετά παρέλευση 1sec η συγκέντρωση μεταβλήθηκε σε 1,8 moles/lit, δηλαδή ελαστώθηκε κατά 0,2 mole/lit, έπειτα ότι η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι ίση με 0,2 mole/lit · sec.

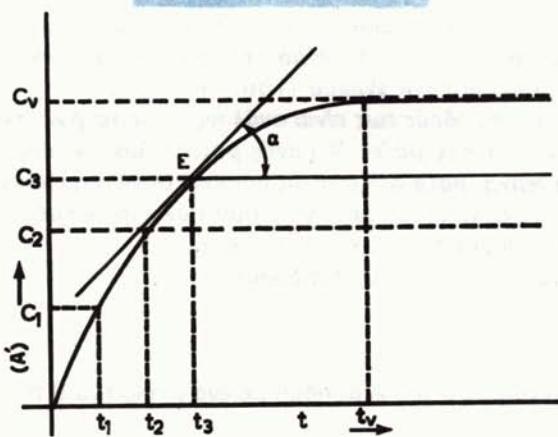
Ο υπολογισμός της ταχύτητας της αντιδράσεως γίνεται συνήθως με φυσικές μεθόδους, οι οποίες πλεονεκτούν από τη χημική μέθοδο.

Οι φυσικές μέθοδοι στηρίζονται στη μέτρηση κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως μιας φυσικής ιδιότητας, που έχει κατάλληλα επιλεγεί (όπως π.χ. η πυκνότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, η απορρόφηση φωτός, ο δείκτης διαθλάσεως κ.ά.). Η τιμή αυτής της φυσικής ιδιότητας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντιδράσεως. Οι φυσικές μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα ότι επιτρέπουν, χωρίς μεταβολή του αντιδρώντος συστήματος, τη συνεχή μέτρηση της συγκεκριμένης φυσικής ιδιότητας και την καταγραφή της τιμής της με τη βοήθεια ειδικών οργάνων.

Κατά τη χημική μέθοδο εξ άλλου λαμβάνεται σε ορισμένα διαστήματα μια πολύ μικρή ποσότητα (σε σχέση με το συνολικό ποσό των αντιδρώντων σωμάτων) και στη συνέχεια προσδιορίζεται ποσοτικά ένα από τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος.

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων αυτών, δηλαδή της μεταβολής της συγκέντρωσεως ενός των συστατικών του μίγματος σε συνάρτηση με το χρόνο, παρέχει την **καμπύλη της αντιδράσεως**.

Έστω π.χ. η αντίδραση:



Σχ. 2.2.

Καμπύλη μεταβολής της συγκέντρωσεως του προϊόντος της αντιδράσεως A' συναρτήσει του χρόνου (καμπύλη της αντιδράσεως).

η οποία γίνεται σχετικά αργά, ώστε να είναι δυνατό να παρακολουθηθεί, και έστω ότι υπολογίζομε τις τιμές $C_1, C_2, C_3, \dots, C_v$ της συγκέντρωσεως ενός από τα προϊόντα της αντιδράσεως, π.χ. του A', στους χρόνους $t_1, t_2, t_3, \dots, t_v$ αντίστοιχα. Η

καμπύλη της αντιδράσεως που προκύπτει, δηλαδή η καμπύλη μεταβολής της συγκεντρώσεως του A' σε συνάρτηση με το χρόνο, έχει τη μορφή της καμπύλης του σχήματος 2.2.

Η ταχύτητα της αντιδράσεως σε κάθε χρονική στιγμή, έστω π.χ. τη στιγμή t_3 , είναι ίση με την εφαπτομένη της γωνίας α (εφα). Τη γωνία α σχηματίζουν η εφαπτομένη της καμπύλης στο σημείο E αυτής, που αντιστοιχεί στη δεδομένη χρονική στιγμή t_3 , και η παράλληλη προς τον άξονα του χρόνου ευθεία, που διέρχεται από το E.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.2 αρχικά (για $t=0$), η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι μεγάλη, ελαττώνεται ούμως προοδευτικά για να μηδενισθεί από τη χρονική τιμή t_v και μετά. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις τόσο των αντιδρώντων σωμάτων όσο και των προϊόντων της αντιδράσεως δεν μεταβάλλονται μετά τη χρονική στιγμή t_v .

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως.

Οι παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως είναι:

- Η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων.
- Η θερμοκρασία.
- Οι ακτινοβολίες.
- Η πίεση.
- Οι καταλύτες.

Παρακάτω περιγράφεται η επίδραση που έχει καθένας από τους παράγοντες αυτούς στην ταχύτητα της αντιδράσεως:

a) Συγκέντρωση.

Η επίδραση της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων στην ταχύτητα της αντιδράσεως συνοψίζεται στο νόμο δράσεως των μάζων, ο οποίος διατυπώθηκε από τους Guldberg και Waage (1863) ως εξής:

Η ταχύτητα μιας αντιδράσεως είναι ανάλογη προς το γινόμενο, του οποίου παράγοντες είναι οι δρωσεις μάζες [ενεργές μάζες] των αντιδρώντων σωμάτων.

Η δρώσα ή ενεργή μάζα ορίζεται ως μοριακή συγκέντρωση του σώματος (moles/l) υψηλόν σε δύναμη ίση με τον αριθμό των διακεκριμένων μορίων του σώματος, τα οποία συμμετέχουν στην αντίδραση.

Για παράδειγμα έστω η απλή αντίδραση:



κατά την οποία ένα μόριο του A αντιδρά με ένα μόριο του B προς σχηματισμό του προϊόντος Γ .

Εάν $[A]$ και $[B]$ είναι αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις (σε moles/l) των A και B, τότε με βάση τον παραπάνω νόμο, η ταχύτητα ν της αντιδράσεως μεταξύ των A και B θα είναι:

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

όπου k είναι μια σταθερά που ονομάζεται σταθερά της ταχύτητας της αντιδράσεως

και εξαρτάται από όλους τους άλλους παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα, εκτός από τη συγκέντρωση. Είναι φανέρο ότι αν στην παραπάνω αντίδραση οι συγκεντρώσεις των A και B είναι ίσες προς τη μονάδα (δηλαδή $[A] = [B] = 1 \text{ mole/lit}$), τότε:

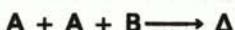
$$v = k$$

Δηλαδή σε κάθε θερμοκρασία η σταθερά k της ταχύτητας της αντιδράσεως είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα, με την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, αν η συγκέντρωση καθενός από τα αντιδρώντα σώματα είναι ίση με 1 mole/lit.

Η παραπάνω έκφραση της ταχύτητας της αντιδράσεως ($v = k[A][B]$) παίρνει διαφορετική μορφή, αν ο αριθμός των αντιδρώντων μορίων του A ή του B είναι μεγαλύτερος, όπως π.χ. στην αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να γραφεί:



πράγμα που σημαίνει ότι η συγκέντρωση του A πρέπει να υπεισέρχεται δύο φορές στον τύπο της ταχύτητας της αντιδράσεως, δηλαδή:

$$v = k[A][A][B] \quad \text{ή} \quad v = k[A]^2[B]$$

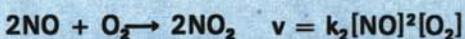
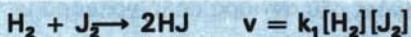
Με ανάλογο τρόπο, στη γενική περίπτωση κατά την οποία αντιδρούν τη μόρια από το A και n μόρια από το B για το σχηματισμό του προϊόντος, η ταχύτητα της αντιδράσεως θα εκφράζεται από τον τύπο:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

όπου $[A]^m$ και $[B]^n$ αντιπροσωπεύουν τις αναφερόμενες από το νόμο των Guldberg και Waage δράσες ή ενεργές μάζες των σωμάτων A και B αντίστοιχα.

Η μαθηματική αυτή εξίσωση, η οποία δίνει την ταχύτητα μιας αντιδράσεως σε συνάρτηση με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων (σε ορισμένη θερμοκρασία) υπομάζεται νόμος της ταχύτητας της αντιδράσεως, ενώ το άθροισμα των εκθετών ($m + n$) υπομάζεται τάξη της αντιδράσεως.

Με βάση τα παραπάνω η ταχύτητα της αντιδράσεως στην περίπτωση της συνθέσεως του υδροϊώδιου και στην περίπτωση οξειδώσεως του μονοξειδίου του αζώτου θα είναι αντίστοιχα:



και επομένως η σύνθεση του υδροϊώδιου είναι αντίδραση δευτέρας τάξεως, ενώ η οξειδώση του μονοξειδίου του αζώτου τρίτης τάξεως.

Πρέπει να τονισθεί ότι τα στερεά σώματα παραλείπονται από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας αντιδράσεως, γιατί αντιδρούν μόνο κατά την επιφάνειά τους

και η ταχύτητα αντιδράσεώς τους εξαρτάται από το μέγεθος της επιφάνειάς τους και όχι από τη συνολική τους μάζα. Έτσι, αν σε μία αντίδραση υπάρχουν στερεά, που αντιδρούν με αέρια ή με διαλυμένα σώματα, η ταχύτητα της αντιδράσεως (για καθορισμένο βαθμό κατατμήσεως του στερεού) εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αερίου ή του διαλυμένου σώματος. Για παράδειγμα η ταχύτητα καύσεως του άνθρακα:



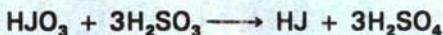
είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση μόνο του οξυγόνου, δηλαδή:

$$v = k[\text{O}_2]$$

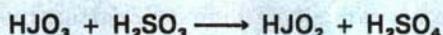
Στην πράξη κατά τη μέτρηση της ταχύτητας διαφόρων αντιδράσεων παρατηρούνται σε πολλές περιπτώσεις αποκλίσεις από το νόμο της ταχύτητας αντιδράσεως. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται σε περισσότερα ενδιάμεσα στάδια. Δηλαδή ο συνολικός μηχανισμός τους μπορεί να υποδιαιρεθεί σε περισσότερους απλούστερους διαδοχικούς μηχανισμούς. Ο νόμος της ταχύτητας αντιδράσεως στην περίπτωση αυτή ισχύει για κάθε ένα από τους απλούστερους αυτούς μηχανισμούς, δηλαδή για κάθε μία από τις επί μέρους απλούστερες ενδιάμεσες αντιδράσεις, αλλά όχι και για τη συνολική αντίδραση.

Οι επί μέρους απλούστερες ενδιάμεσες αντιδράσεις, που συνιστούν το συνολικό μηχανισμό της γενικής αντιδράσεως, ονομάζονται **στοιχειώδεις αντιδράσεις** και η βραδύτερη από αυτές καθορίζει το νόμο της ταχύτητας για τη συνολική αντίδραση. -

Για παράδειγμα, η αντίδραση μεταξύ του ιωδικού οξέος (HJO_3) και του θειώδους οξέος (H_2SO_3) εκφράζεται από τη συνολική εξίσωση:



Η μέτρηση της ταχύτητας της αντιδράσεως αυτής αποδεικνύει ότι η ταχύτητα δεν είναι ανάλογη προς την τρίτη δύναμη της συγκεντρώσεως του θειώδους οξέος, αλλά προς την πρώτη δύναμη αυτής, γεγονός που σε μία πρώτη ματιά φαίνεται αντίθετο προς το νόμο δράσεως των μαζών. Αυτό όμως οφείλεται στο ότι η παραπάνω αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο το ιωδικό οξύ ανάγεται με πολύ αργό ρυθμό προς ιωδιώδες οξύ (HJO_2) κατά την εξίσωση:



και στη συνέχεια το ιωδιώδες οξύ αντιδρά πολύ γρήγορα με το θειώδες οξύ προς υδροϊώδιο (HJ) και θειικό οξύ:



Στην περίπτωση λοιπόν αυτή, ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντιδράσεως καθορίζεται αποκλειστικά από την πρώτη βραδεία αντίδραση και όχι από τη δεύτερη, που είναι πρακτικά ακαριαία. Με βάση δε το νόμο δράσεως των μαζών η ταχύ-

τητα της πρώτης αντιδράσεως είναι ανάλογη προς την πρώτη δύναμη της συγκεντρώσεως του θειώδους οξέος, όπως και πειραματικά διαπιστώνεται για το νόμο ταχύτητας της συνολικής αντιδράσεως.

Τούτο δηλαδή οφείλεται στο γεγονός ότι η γενική εξίσωση, που περιγράφει το χημικό φαινόμενο, δεν αναφέρεται στα ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία πιθανόν να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της μεταβολής, ούτε στο γεγονός ότι το γενικό φαινόμενο που παριστάνει μπορεί να είναι το αποτέλεσμα περισσότερων απλούστερων αντιδράσεων, οι οποίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα ή και διαδοχικά. Εάν όμως η αντίδραση έχει πραγματικά απλό μηχανισμό, όπως τον περιγράφει η στοιχειομετρική εξίσωση, τότε η τάξη της καθορίζεται από τον κανόνα του *Van't Hoff*, σύμφωνα με τον οποίο *η τάξη μιας απλής αντιδράσεως είναι ίση προς το διθροισμα των συντελεστών, με τους οποίους τα αντιδρώντα σώματα μετέχουν στη στοιχειομετρική εξίσωση που εκφράζει την απλή αντίδραση*.

β) Θερμοκρασία.

Γενικά, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η ταχύτητα της αντιδράσεως. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυξήση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί αυξήση της ταχύτητας της αντιδράσεως κατά ένα συντελεστή μεταξύ 2 και 3. Αυτό σημαίνει ότι, αν η ταχύτητα της αντιδράσεως διπλασιάζεται κάθε 10°C και η θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, αυξηθεί κατά 200°C , η ταχύτητά της, γίνεται περίπου 1.000.000 φορές μεγαλύτερη. Γι' αυτό το λόγο τα σώματα που πρόκειται να αντιδράσουν συνήθως θερμαίνονται, και στη βιομηχανία πολύ συχνά οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες.

Η αυξήση της ταχύτητας μιας αντιδράσεως, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, οφείλεται στο ότι κατά την προσφορά θερμότητας αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια και συνεπώς η ταχύτητα των αντιδρώντων μορίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αυξήση του ποσοστού των συγκρούσεων, που οδηγούν σε αντίδραση (*ενέργεις συγκρούσεις*) και κατά συνέπεια την αυξήση της ταχύτητας.

γ) Ακτινοβολίες.

Πολλές χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση του φωτός και των διαφόρων ακτινοβολιών και πραγματοποιούνται ταχύτερα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια των αντιδρώντων σωμάτων απορροφούν την ακτινοβολούμενη ενέργεια και γίνονται περισσότερο ενεργά. Έτσι είναι ικανά να αντιδράσουν μεταξύ τους με μεγαλύτερη ταχύτητα. Η μελέτη των επιδράσεων του φωτός στις χημικές ενώσεις και τις χημικές αντιδράσεις ονομάζεται *φωτοχημεία*. Εξάλλου η μελέτη των χημικών μεταβολών, που πραγματοποιούνται από την επίδραση στην ύλη ακτινοβολιών, που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) από το φως, ονομάζεται *ακτινοχημεία*.

δ) Πίεση.

Η μεταβολή της πιέσεως επιδρά στην ταχύτητα μιας αντιδράσεως, μόνο εφ' όσον περιλαμβάνονται αέρια σώματα μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές η αυξήση της πιέσεως έχει ως αποτέλεσμα κατά κανόνα την αυξήση της ταχύτητας αντιδράσεως. Πρακτικά η αυξήση της πιέσεως αντιστοιχεί, λόγω ελαπτώσεως του όγκου των αντιδρώντων αερίων, σε αυξήση της συγκεντρώσεώς τους.

e) Καταλύτες.

Σε πολλές περιπτώσεις η ταχύτητα των αντιδράσεων επηρεάζεται από την παρουσία ξένων σωμάτων σε μικρά συνήθως ποσά. Τα σώματα αυτά συμμετέχουν κατά κάποιο τρόπο στο μηχανισμό των αντιδράσεων και επηρεάζουν την ταχύτητα ενώ στο τέλος της αντιδράσεως παραμένουν αμετάβλητα τόσο κατά τη χημική τους σύσταση όσο και κατά τη μάζα τους. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **καταλύτες** και το φαινόμενο **κατάλυση**. Λόγω της μεγάλης σημασίας της η κατάλυση αναπτύσσεται λεπτομερέστερα παρακάτω.

2.4 Θερμοχημεία.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κάθε χημικό φαινόμενο συνοδεύεται πάντοτε από μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας των αντιδρώντων σωμάτων, που μπορεί να εκδηλωθεί με οποιαδήποτε από τις γνωστές μορφές ενέργειας. Συνήθως όμως εμφανίζεται με τη μορφή της θερμότητας, με αποτέλεσμα, στις περισσότερες περιπτώσεις, οι χημικές αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα με έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας.

Ο ειδικός κλάδος της Χημείας, ο οποίος ασχολείται με τον υπολογισμό του ποσού θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τις χημικές μεταβολές, ονομάζεται **Θερμοχημεία**. Η Θερμοχημεία χρησιμοποιεί ορισμένες βασικές έννοιες και στηρίζεται σε ορισμένες θεμελιώδεις αρχές.

Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις - Θερμοχημικές εξισώσεις. Κάθε χημική αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας, ονομάζεται **εξώθερμη**, ενώ κάθε χημική αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται με απορρόφηση θερμότητας, ονομάζεται **ενδόθερμη**. Οι χημικές εξισώσεις, στο δεξιό σκέλος των οποίων αναγράφεται και το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση, όπως οι παρακάτω:



ονομάζονται **θερμοχημικές εξισώσεις** (τα ποσά της θερμότητας εκφράζονται συνήθως σε μικρές ή μεγάλες θερμίδες).

Νόμος Lavoisier - Laplace. Υπάρχει βασική σχέση μεταξύ των βαρών των σωμάτων, που πάρουν μέρος σε μία χημική αντίδραση και του ποσού της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση. Η σχέση αυτή, που είναι συνέπεια του αξιώματος διατηρήσεως της ενέργειας, μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: Το ποσό της θερμότητας, το οποίο εκλύεται ή απορροφάται κάθε φορά, που πραγματοποιείται μία χημική αντίδραση υπό καθορισμένες συνθήκες, είναι πάντοτε το ίδιο, εάν τα βάρη των σωμάτων που μετέχουν στην αντίδραση είναι τα ίδια. Αν τα βάρη αυτά μεταβληθούν, τότε το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται, είναι πάντοτε ανάλογο προς τα βάρη, με τα οποία τα σώματα μετέχουν στη χημική αντίδραση.

Συνέπεια του αξιώματος διατηρήσεως της ενέργειας είναι και η αρχή, η οποία διατυπώθηκε από τους *Lavoisier - Laplace* και σύμφωνα με την οποία: *To ποσό της*

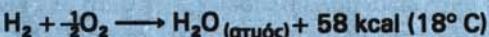
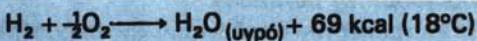
Θερμότητας, το οποίο εκλύεται ή απορροφάται κατά την σύνθεση 1 mole μιας χημικής ενώσεως από τα συστατικά της, είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mole της ίδιας χημικής ενώσεως στα συστατικά της.

Θερμότητα αντιδράσεως: Εάν δύο σώματα, π.χ. A και B, αντιδρούν μεταξύ τους κατά την αντίδραση:



τότε θερμότητα αντιδράσεως (σε μία καθορισμένη θερμοκρασία) ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την πλήρη μετατροπή μ moles του A και v moles του B (που ελήφθησαν σε μία ορισμένη θερμοκρασία Θ) σε μ , moles του A, και v , moles του B, της ίδιας επίσης θερμοκρασίας Θ. Ο ορισμός δε αυτός δεν σημαίνει ότι η θερμοκρασία πρέπει να παραμένει σε όλη τη διάρκεια της αντιδράσεως σταθερή, αλλά ότι κατά τον υπολογισμό της θερμότητας της αντιδράσεως, τα προϊόντα της πρέπει να ανάγονται στη θερμοκρασία, που ελήφθησαν τα αρχικά σώματα.

Εξ άλλου, επειδή οι θερμότητες μεταβολής των φυσικών καταστάσεων (π.χ. θερμότητες τήξεως, εξατμίσεως, διαλύσεως κλπ.) προστίθενται αλγεβρικά στο ποσό μεταβολής της θερμότητας της αντιδράσεως, πρέπει, κατά τον υπολογισμό της θερμότητας μιας αντιδράσεως, να καθορίζεται η φυσική κατάσταση των σωμάτων, που μετέχουν στην αντίδραση. Π.χ. η θερμότητα αντιδράσεως σχηματισμού του νερού θα είναι διαφορετική, αν το νερό, που θα σχηματισθεί, θεωρηθεί υγρό ή ατμός π.χ.



Θερμότητα σχηματισμού μιας ενώσεως ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται, όταν 1 mole της ενώσεως σχηματίζεται από τα συστατικά της στοιχεία.

Θερμότητα καύσεως ενός στοιχείου ή μιας χημικής ενώσεως ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά την πλήρη καύση 1 mole του στοιχείου ή της χημικής ενώσεως.

Θερμότητα διαλύσεως μιας ενώσεως σε ορισμένο διαλύτη ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά τη διάλυση 1 mole της ενώσεως σε πάρα πολύ μεγάλη περίσσεια του διαλύτη.

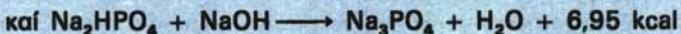
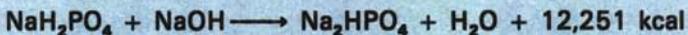
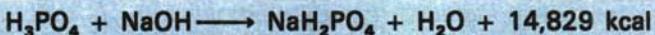
Θερμότητα εξουδετερώσεως ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά την εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) ενός γραμμοϊσοδυνάμου οξέος από ένα γραμμοϊσοδύναμο βάσεως, προς σχηματισμό άλατος.

Nόμος του Hess (Αξίωμα της αρχικής και τελικής καταστάσεως). Από υπολογισμούς των ποσών της θερμότητας, τα οποία εκλύονται ή απορροφώνται σε διάφορες αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται με ενδιάμεσα στάδια, ο Hess διετύπωσε το 1840 τον εξής νόμο: *To ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση, είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια. Κατά την πλήρη εξουδετέρωση π.χ. 1 mole φωσφορικού*

οξέος από διάλυμα καυστικού νατρίου, εκλύεται ποσό θερμότητας ίσο με 34,03 kcal:



Η αντίδραση όμως αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί και με τα παρακάτω ενδιάμεσα στάδια, σε καθένα από τα οποία εκλύεται επίσης ορισμένο ποσό θερμότητας:



Αν αθροίσομε τις τρεις αυτές ενδιάμεσες αντιδράσεις, προκύπτει η αρχική αντίδραση και το άθροισμα των ποσών θερμότητας των τριών αντιδράσεων ισούται με το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά την αρχική αντίδραση.

$$\text{Πράγματι: } 14,829 + 12,251 + 6,95 = 34,03 \text{ kcal.}$$

Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής καταστάσεως, που μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: *Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση χημικού συστήματος από μία καθορισμένη αρχική κατάσταση σε μία επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, τα οποία μπορούμε να ακολουθήσουμε προκειμένου να πραγματοποιήσουμε τη μεταβολή.*

Ο Νόμος του Hess επιτρέπει τον υπολογισμό της θερμότητας πολλών αντιδράσεων, οι οποίες είτε διότι είναι πολύ βραδείες, είτε διότι δεν είναι πλήρεις, είτε διότι συνοδεύονται ταυτόχρονα με δευτερεύουσες αντιδράσεις δεν επιτρέπουν τον άμεσο προσδιορισμό της θερμότητάς τους.

Παράδειγμα 1.

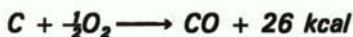
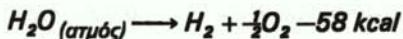
Να υπολογισθεί η θερμότητα της αντιδράσεως σχηματισμού του υδραερίου, αν η θερμότητα σχηματισμού του υδρατμού είναι 58 kcal και η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα 26 kcal.

Λύση.

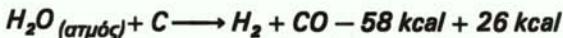
Η αντίδραση σχηματισμού του υδραερίου είναι:



Υπάρχει ένας άλλος τρόπος, ο οποίος επιτρέπει την μετάβαση από την αρχική κατάσταση στην τελική (ο τρόπος αυτός μπορεί και να μην είναι πραγματοποιήσιμος πρακτικά). Αρχικά, αποσυντίθεται ο ατμός του νερού στα συστατικά του. Αφού η θερμότητα σχηματισμού του ατμού είναι 58 kcal, έπειτα ότι (σύμφωνα με την αρχή των Lavoisier - Laplace) η θερμότητα διασπάσεως 1 mole ατμού θα είναι -58 kcal. Στη συνέχεια, ενώνεται 1 γραμμού ατόμο διάθρακα με 0,5 mole οξυγόνου σε 1 mole μονοξειδίου του διάθρακα. Η θερμότητα, που θα εκλυθεί, είναι ίση με τη θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του διάθρακα (26 kcal):



Αν προστεθούν οι δύο αυτές εξισώσεις, προκύπτει η αρχική εξισωση σχηματισμού του υδραιρίου:



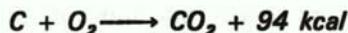
κατά συνέπεια, η ζητούμενη θερμότητα της αντιδράσεως σχηματισμού του υδραιρίου θα είναι $x = -58 \text{ kcal} + 26 \text{ kcal} = -32 \text{ kcal}$.

Παράδειγμα 2.

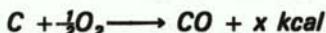
Να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα, αν η θερμότητα καύσεώς του είναι 68 kcal, η δε θερμότητα σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα 94 kcal.

Λύση.

Έστω ότι είναι $x \text{ kcal}$ η ζητούμενη θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα:



μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια:



Σύμφωνα δύμας με το Νόμο του Hess, θα πρέπει να είναι:

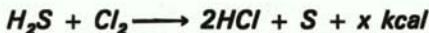
$$x \text{ kcal} + 68 \text{ kcal} = 94 \text{ kcal} \text{ ή } x = 26 \text{ kcal}$$

Παράδειγμα 3.

Να ευρεθεί αν η αντίδραση οξειδώσεως του αερίου υδροθείου από αέριο χλώριο είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Δίνεται η θερμότητα σχηματισμού του υδροθείου 2,7 kcal και η θερμότητα σχηματισμού του υδρωχλαρίου 22 kcal.

Λύση.

Η οξειδωση του αερίου υδροθείου από το αέριο χλώριο οδηγεί στο σχηματισμό υδροχλαρίου και θείου κατά την εξισωση:



Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τα δύο στάδια:

1) Διάσπαση 1 mole υδροθείου σε υδρογόνο και θείο. Εφ' όσον η θερμότητα σχηματισμού του υδροθείου είναι 2,7 kcal:



2) Ένωση 1 mole υδρογόνου και 1 mole χλωρίου προς 2 moles υδροχλωρίου:



Σύμφωνα όμως με το Νόμο του Hess, το σύνολο της θερμότητας, που απορροφάται και εκλύεται κατά τα δύο αυτά στάδια, πρέπει να ισούται με το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την ολική αντίδραση. Δηλαδή:

$$x \text{ kcal} = -2,7 \text{ kcal} + 2 \cdot 22 \text{ kcal}$$

$$\text{ή } x = 44 \text{ kcal} - 2,7 \text{ kcal} = 41,3 \text{ kcal}$$

Επομένως η αντίδραση οξειδώσεως του αερίου υδροθείου από αέριο χλώριο είναι παρά πολύ εξώθερμη.

2.5 Κατάλυση.

Οπως αναφέρθηκε, σε πολλές περιπτώσεις η ταχύτητα των αντιδράσεων επηρεάζεται από την παρουσία ξένων σωμάτων σε μικρά συνήθως ποσά. Τα σώματα αυτά μετέχουν, κατά κάποιο τρόπο, στο μηχανισμό της αντιδράσεως, με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την ταχύτητά της, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως παραμένουν αμετάβλητα τόσο κατά τη χημική τους σύσταση, όσο και κατά τη μάζα τους. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **καταλύτες** και το φαινόμενο **κατάλυση**.

Π.χ. σύρμα λευκόχρυσου, που έχει προθερμανθεί, μπορεί να διατηρήσει απεριόριστα και χωρίς καμιά μεταβολή την καύση ατμών αιθυλικής ή μεθυλικής αλκοόλης. Αν ο λευκόχρυσος είναι λεπτότατα διαμερισμένος ή είναι σε μορφή σπόγγου, έχει ακόμα δραστικότερες καταλυτικές ιδιότητες. Μικρή ποσότητα σπόγγου λευκόχρυσου, που έχει προθερμανθεί, μπορεί να προκαλέσει άμεση ένωση, με έκρηξη, μεγάλης ποσότητας μίγματος υδρογόνου και οξυγόνου ($2H_2 + O_2$). Με τρόπο ανάλογο, κάκκος διοξειδίου του μαγγανίου, όταν προστεθεί σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, προκαλεί ζωηρή διάσπαση του σε νερό και οξυγόνο.

Τέλος, διάλυμα καλαμοσακχάρου, παρουσία οξέος, πρέπει να θερμανθεί μέχρι βρασμού για πολύ χρόνο, για να υδρολυθεί, ενώ παρουσία ελάχιστης ποσότητας οξέος (ίοντων υδρογόνου) η υδρόλυση πραγματοποιείται σε λίγα λεπτά.

Τόσο το οξύ, στο τελευταίο παράδειγμα, όσο και το διοξείδιο του μαγγανίου και ο λευκόχρυσος, στα προηγούμενα παραδείγματα, παραμένουν αμετάβλητα μετά το τέλος των αντιδράσεων, τις οποίες επιτάχυναν.

Σε όλα τα παραπάνω παραδείγματα, η παρουσία των καταλυτών είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων. Γι' αυτό, οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται **θετικοί κατάλυση**. Αντίθετα, υπάρχουν περιπτώσεις, κατά τις οποίες, η παρουσία ενός σώματος έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας της αντιδράσεως. Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται **αρνητικοί κατάλυση**. Παραδείγματα αρνητικής καταλύσεως είναι η ελάττωση της ταχύτητας οξειδώσεως του θειώδους νατρίου σε θειικό από το οξυγόνο, κατά την προσθήκη στο διάλυμα του θειώδους νατρίου μικρής ποσότητας γλυκερίνης, σακχάρου ή αλκοόλης. Άλλο παράδειγμα αρνητικής καταλύσεως είναι η επιβράδυνση της διαλύσεως του θειώδους οξέος στο νερό, κατά την προσ-

Θήκη μικρής ποσότητας τετραχλωριούχου κασσιτέρου.

Η μελέτη μεγάλου αριθμού αντιδράσεων απέδειξε ότι δεν υπάρχουν σώματα, που να καταλύουν όλες τις αντιδράσεις, αλλά ότι το φαινόμενο της καταλύσεως είναι εξαιρετικά ειδικό.

Υπάρχουν περιπτώσεις αντιδράσεων, που καταλύονται από σώματα τελείως διαφορετικά. Η οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε τριοξείδιο επιπαχύνεται, τόσο από μεταλλικό λευκόχρυσο, όσο και από πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5), που είναι σώματα τελείως διαφορετικά μεταξύ τους.

Οι καταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται συνήθως σε δύο κατηγορίες: τις ομογενείς και τις ετερογενείς.

Ως **ομογενής** χαρακτηρίζεται μια καταλυτική αντίδραση, όταν, τόσο ο καταλύτης, όσο και το καταλυόμενο σύστημα, είναι στην ίδια φάση, δηλαδή στην ίδια φυσική κατάσταση. Π.χ. η υδρόλιση σακχάρου σε διάλυμα παρουσία οξεός είναι ομογενής κατάλυση, όπως επίσης και η καταλυτική δράση των υδρατμών στην οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα από το οξυγόνο προς διοξείδιο του άνθρακα. Στο πρώτο παράδειγμα, τόσο το διάλυμα του σακχάρου, όσο και το οξύ, βρίσκονται στην ίδια υγρή φάση, ενώ στο δεύτερο παράδειγμα και τα τέσσερα σώματα (υδρατμοί, μονοξείδιο, οξυγόνο και διοξείδιο) βρίσκονται στην αέρια κατάσταση.

Ως **ετερογενής** χαρακτηρίζεται η καταλυτική αντίδραση, κατά την οποία ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα δεν είναι στην ίδια φάση, δηλαδή δεν είναι στην ίδια φυσική κατάσταση. Περιπτώσεις ετερογενούς καταλύσεως είναι τα παραδείγματα, που προαγαφέρθηκαν, δηλαδή η ένωση υδρογόνου - οξυγόνου παρουσία σπόγγου, λευκόχρυσου και η διάσπαση υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία διοξειδίου του μαγγανίου. Τόσο στο ένα, όσο και στο άλλο παράδειγμα, ο καταλύτης είναι σε διαφορετική φυσική κατάσταση από το καταλυόμενο σύστημα.

Υπάρχουν αντιδράσεις, οι οποίες, κατά τη διάρκεια της πορείας τους, επιπαχύνονται, επειδή ένα από τα προϊόντα της αντιδράσεως είναι και καταλύτης τους.

Η περίπτωση αυτή της καταλύσεως ονομάζεται **αυτοκατάλυση**. Παράδειγμα αυτοκαταλύσεως είναι η αναγωγή (αποχρωματισμός) διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου από οξαλικό οξύ. Στην αντίδραση αυτή, το ίον του δισθενούς μαγγανίου, που σχηματίζεται από την αναγωγή του υπερμαγγανικού ίοντος, είναι καταλύτης της αντιδράσεως. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι, όταν προστεθεί οξαλικό οξύ, ο αποχρωματισμός του υπερμαγγανικού καλίου στην αρχή γίνεται πολύ αργά, ενώ με την πάροδο του χρόνου καθίσταται ταχύτατος. Αυτό, οφείλεται στο ότι αυξάνει η συγκέντρωση του ίοντος του δισθενούς μαγγανίου, που δρα καταλυτικά.

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου της καταλύσεως απέδειξε ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις, καταλυτικές ιδιότητες παρουσιάζουν ενώσεις, οι οποίες μπορούν εύκολα να οξειδωθούν και κατόπιν να αναχθούν όπως, τα μέταλλα σε λεπτότατο διαμερισμό, το νερό, τα ίοντα υδρογόνου και τα ίοντα υδροξυλίου.

Το φαινόμενο της καταλύσεως είναι επίσης πολύ συνηθισμένο στην Οργανική Χημεία. Οι οργανικές αντιδράσεις καταλύονται από τους **βιοχημικούς καταλύτες** (**βιοκαταλύτες**) ή **ένζυμα** (**φυράματα**). Τα ένζυμα είναι οργανικά σώματα με πολύτιλοκη σύνταξη και έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν την ταχύτητα των οργανικών αντιδράσεων. Τα σώματα αυτά διαφέρουν από τους ανόργανους καταλύτες, διότι αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 50°C και παρουσιάζουν πάρα πολύ μεγάλη ειδίκευση. Παραδείγματα ένζυματικών αντιδράσεων είναι η *u-*

δρόλυση του καλαμοσακχάρου σε γλυκόζη και φρουκτόζη από το ένζυμο *ιμβερτάση* και των λιπών σε οργανικά οξέα και γλυκερίνη από το ένζυμο *λιπάση*.

Για την ερμηνεία του φαινομένου της καταλύσεως διατυπώθηκαν ορισμένες θεωρίες, όπως η θεωρία του σχηματισμού ενδιαμέσων προϊόντων, η θεωρία των αλισωτών αντιδράσεων, και η θεωρία της προσροφήσεως. Οι θεωρίες αυτές, σε πολλές περιπτώσεις, παρέχουν ικανοποιητική εξήγηση της δράσεως των καταλυτών. Η θεωρία της προσροφήσεως, ερμηνεύει με τρόπο γενικό την καταλυτική δράση των στερεών και ιδιαίτερα των μετάλλων, σε λεπτότατο διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα αντιδρώντα σώματα, που συνίθωσ, είναι αέρια, προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, με αποτέλεσμα να παρατηρείται πολύ μεγάλη συγκέντρωσή τους στα σημεία προσροφήσεως. Είναι γνωστό ότι η ταχύτητα μιας αντιδράσεως αυξάνει με την αύξηση της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων. Επομένως, η προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντιδράσεως.

Η σημασία της καταλύσεως είναι πολύ μεγάλη, ιδιαίτερα στην πραγματοποίηση αντιδράσεων σε βιομηχανική κλίμακα. Πολύ σημαντικό είναι επίσης το φαινόμενο της καταλύσεως στα βιολογικά φαινόμενα, διότι το σύνολο σχεδόν των αντιδράσεων, που γίνονται στους ζωντανούς οργανισμούς, είναι καταλυτικής φύσεως.

Ιδιαίτερη επίσης σημασία έχει το γεγονός ότι, σε πολλές περιπτώσεις, με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων καταλυτών, είναι δυνατό, να κατευθυνθεί η αντίδραση δύο σωμάτων προς μια ορισμένη κατεύθυνση. Έτσι, από το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο, με τη χρήση συγκεκριμένων καταλυτών, είναι δυνατό να παρασκευασθούν μεθυλική αλκοόλη, μεθάνιο, ή ανώτεροι υδρογονάνθρακες.

2.6 Ερωτήσεις.

- Τι είναι οι μεταθετικές αντιδράσεις και ποιο είναι το κυριότερο είδος μεταθετικών αντιδράσεων; Να αναφέρετε δύο παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων.
- Τι καλείται εξουδετέρωση; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα εξουδετερώσεως.
- Ποια είναι τα κυριότερα είδη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων; Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι χημικές αντιδράσεις ανάλογα με το είδος των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτές;
- Τι ονομάζομε ταχύτητα μιας αντιδράσεως και με ποιες μεθόδους μπορεί να υπολογισθεί;
- Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντιδράσεως;
- Πώς διατυπώνεται ο Νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg και Waage;
- Τι είναι σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται;
- Τι ονομάζεται δρώσα ή ενεργός μάζα ενός σώματος που μετέχει σε μια αντίδραση;
- Τι ονομάζεται νόμος της ταχύτητας της αντιδράσεως και τι τάξη της αντιδράσεως;
- Πώς καθορίζεται η τάξη μιας απλής αντιδράσεως σύμφωνα με τον κανόνα του Van't Hoff;
- Πώς μεταβάλλεται, συνήθως, η ταχύτητα μιας αντιδράσεως, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και γιατί;
- Τι είναι η Φωτοχημεία;
- Πότε επιδρά η πίεση στην ταχύτητα μιας αντιδράσεως και γιατί;
- Με τι ασχολείται η θερμοχημεία;
- Τι ένταση εξύθερμη και τι ενδόθερμη αντίδραση; Τι είναι οι θερμοχημικές εξισώσεις;
- Πώς διατυπώνεται η αρχή των Lavoisier - Laplace.
- Τι είναι η θερμότητα μιας αντιδράσεως και τι πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη κατά τον υπολογισμό της;

19. Πώς διατυπώνεται ο Νόμος του Hess και ποια είναι η χρησιμότητά του;
 20. Κατά τη σύνθεση του νερού, πότε έχουμε μεγαλύτερη θερμότητα αντιδράσεως σχηματισμού, όταν το νερό θεωρήθει ατμός, υγρό, η πάνος και γιατί;
 21. Τι είναι καταλύτες και σε τι κατηγορίες διακρίνονται ανάλογα με το πώς μεταβάλλουν την ταχύτητα μιας αντιδράσεως;
 22. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνομε τις καταλυτικές αντιδράσεις και σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;
 23. Τι είναι η αυτοκατάλυση;
 24. Τι είναι οι βιοκαταλύτες και σε τι διαφέρουν από τους ανόργανους καταλύτες;
 25. Ποιες θεωρίες διατυπώθηκαν για την ερμηνεία του φαινομένου της καταλύσεως;
 26. Πώς ερμηνεύεται η καταλυτική δράση σύμφωνα με τη θεωρία της προστροφήσεως;
 27. Ποια είναι η σημασία της καταλύσεως;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

3.1 Αμφίδρομες αντιδράσεις — Χημική ισορροπία.

Μέχρι τώρα, αναφερθήκαμε σε χημικές μεταβολές, χωρίς όμως να λάβομε υπ' όψη την ταχύτητα, με την οποία γίνονται. Εξ άλλου, υποθέσαμε ότι τα αντιδρώντα σώματα μιας χημικής αντιδράσεως καταλήγουν τελικά στην πλήρη μετατροπή τους σε προϊόντα της αντιδράσεως.

Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις σταματούν, όταν ένα μέρος μόνο των αντιδρώντων σωμάτων έχει μετατραπεί σε προϊόντα της αντιδράσεως.

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύονται ίσοι δύκοι υδρογόνου και χλωρίου. Τα στοιχεία αυτά, παρουσία ηλιακού φωτός, αντιδρούν ζωηρά και σχηματίζουν υδροχλώριο:



Αποτέλεσμα αυτής της αντιδράσεως είναι η σχεδόν πλήρης μετατροπή του υδρογόνου και του χλωρίου σε υδροχλώριο. Το υδροχλώριο είναι το μόνο προϊόν, που πρακτικά ανιχνεύεται μετά το τέλος της αντιδράσεως.

Επαναλαμβάνεται το ίδιο πείραμα, με μήγα ίσων δύκων υδρογόνου και ατμών ιωδίου, το οποίο θερμαίνεται σταθερά στους 440°C . Παρατηρείται ότι τότε σχηματίζεται υδροϊώδιο:



Μετά την πάροδο όμως μικρού χρονικού διαστήματος, σταματά ο σχηματισμός υδροϊώδιου, ενώ μέσα στη φιάλη, όπου γίνεται η αντίδραση, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικές ποσότητες υδρογόνου και ατμών ιωδίου. Το υδρογόνο, το ιώδιο και το υδροϊώδιο δηλαδή, βρίσκονται μέσα στη φιάλη σε κατάσταση ισορροπίας. Η σχετική αναλογία κάθε συστατικού παραμένει αμετάβλητη, όσο οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές.

Αν πάλι θερμανθούν στους 440°C μέσα σε μία φιάλη ατμοί υδροϊώδιου, διαπιστώνεται ότι το υδροϊώδιο διασπάται μερικώς σε υδρογόνο και ιώδιο και αποκαθίσταται ισορροπία ανάλογη με του προηγουμένου πειράματος μεταξύ του υδρογόνου, του ιωδίου και του υδροϊώδιου.



Η αποκατάσταση της ισορροπίας και στις δύο περιπτώσεις, οφείλεται στο γεγονός ότι στις συνθήκες του πειράματος, η αντίδραση πραγματοποιείται ταυτόχρονα και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Οι αντιδράσεις αυτές, που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις και οδηγούν σε κατάσταση ισορροπίας, ονομάζονται **αμφίδρομες αντιδράσεις**. Αυτές συμβολίζονται με δύο βέλη με αντίθετη κατεύθυνση μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντιδράσεως. Π.χ.



Ανάλογο παράδειγμα αμφίδρομης αντιδράσεως, είναι η διαβίβαση υδρατμών επάνω από ερυθροπυρωμένο σίδηρο, οπότε σχηματίζεται μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4) και υδρογόνο, κατά την αντίδραση:



Αν, αντίθετα διαβίβασθεί υδρογόνο επάνω από θερμαινόμενο μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4), σχηματίζεται μεταλλικός σίδηρος και υδρατμοί, κατά την αντίδραση:



Κατά συνέπεια, αν θερμανθούν μέσα σε ένα κλειστό δοχείο σίδηρος και υδρατμοί, θα συνυπάρχουν και τα τέσσερα σώματα, δηλαδή: μεταλλικός σίδηρος, υδρατμοί, μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου και υδρογόνο. Ύστερα από ένα χρονικό διάστημα και εφ' όσον οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές, το μήμα των παραπάνω τεσσάρων συστατικών αποκτά μία καθορισμένη σύσταση, που δεν μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό σημαίνει ότι όσα γραμμομόρια από τα προϊόντα της αντιδράσεως σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου, τόσα αντιδρούν μεταξύ τους, για να ξανασχηματίσουν τα αρχικά σώματα. Στο σημείο δηλαδή αυτό, αποκαθίσταται μια κατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντιδράσεως, η οποία παριστάνεται από την παρακάτω αντίδραση:



Στην κατάσταση της ισορροπίας, οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων (αριστερά προς τα δεξιά και από δεξιά προς αριστερά) είναι μεταξύ τους ίσες.

Η χημική ισορροπία μπορεί να είναι ομογενής και ετερογενής.

Ομογενής ονομάζεται η ισορροπία, κατά την οποία το σύνολο των σωμάτων, που συμμετέχουν, είναι στην ίδια φάση, δηλαδή στην ίδια φυσική κατάσταση. Παράδειγμα ομογενούς ισορροπίας είναι η σύνθεση υδροϊώδου από υδρογόνο και ιώδιο, στην οποία όλα τα σώματα είναι σε αέρια κατάσταση. **Ετερογενής** ονομάζεται η ισορροπία, κατά την οποία τα σώματα, που συμμετέχουν, είναι σε περισσότερες από μία φάσεις. Παράδειγμα ετερογενούς ισορροπίας είναι η επίδραση υδρατμών σε διάπιρο σίδηρο.

3.2 Παράγοντες, που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία.

Η θέση της χημικής ισορροπίας, δηλαδή η σχετική αναλογία των σωμάτων, που συμμετέχουν στην ισορροπία, εξαρτάται από τους παρακάτω τρεις παράγοντες:

1) τη **θερμοκρασία**,

2) την **πίεση** και

3) τη **συγκέντρωση** των σωμάτων που μετέχουν στην ισορροπία.

Οι παράγοντες αυτοί ονομάζονται και **συντελεστές της χημικής ισορροπίας**.

Ο τρόπος, με τον οποίο οι παραπάνω συντελεστές επιδρούν στη θέση της χημικής ισορροπίας, δηλαδή στην ποσοτική σύσταση του αντιδρώντος συστήματος, καθορίζεται: γενικά από την αρχή των *Le Chatelier – Van't Hoff*.

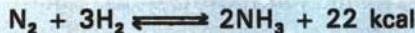
Σύμφωνα με την αρχή αυτή:

Κάθε μεταβολή ενός από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας (θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση) προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας του συστήματος προς εκείνη την κατεύθυνση, η οποία τελεί να αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή.

Με βάση την παραπάνω αρχή, μπορούμε να προβλέψουμε την επίδραση καθενός των συντελεστών στη θέση της ισορροπίας.

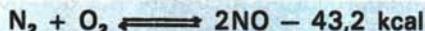
1) Θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση της αντιδράσεως, κατά την οποία απορροφάται θερμότητα. Αντίθετα, όταν ελαττώνεται η θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση της αντιδράσεως, κατά την οποία εκλύεται θερμότητα. Δηλαδή, αύξηση της θερμοκρασίας, ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, ενώ η μείωσή της ευνοεί την εξώθερμη.

Κατά τη σύνθεση της αμμωνίας, αποκαθίσταται χημική ισορροπία. Ο σχηματισμός της αμμωνίας συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας.



Με βάση την αρχή *Le Chatelier – Van't Hoff*, αν αυξηθεί η θερμοκρασία μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος, η θέση της ισορροπίας θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά, δηλαδή ένα μέρος της αμμωνίας θα διασπασθεί σε υδρογόνο και άζωτο. Το αντίθετο θα συμβεί, αν ελαττωθεί η θερμοκρασία.

Η αντίδραση συνθέσεως του μονοξειδίου του άζωτου, η οποία συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι ενδόθερμη:



Στην περίπτωση αυτή, αύξηση της θερμοκρασίας μετά την αποκατάσταση ισορροπίας, θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, δηλαδή τον σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας μονοξειδίου του άζωτου.

Αντίθετα, αν η θερμοκρασία του συστήματος που ισορροπεί μειωθεί, η θέση της ισορροπίας θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά, δηλαδή μέρος του οξειδίου του άζωτου θα διασπασθεί σε άζωτο και οξυγόνο.

2) Πίεση. Η μεταβολή της πίεσεως επιδρά στη θέση της ισορροπίας, μόνο όταν

μεταξύ των σωμάτων, που μετέχουν στην ισορροπία, υπάρχουν αέρια και εφ' όσοι η μετατροπή των αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα της αντιδράσεως και αντίστροφα συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού όγκου των αερίων του συστήματος.

Με βάση την αρχή *Le Chatelier – Van't Hoff*, αύξηση της πιέσεως, έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς την κατεύθυνση της αντιδράσεως, η οποία οδηγείται σε μείωση του όγκου του συστήματος. Αντίθετα, μείωση της πιέσεως έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς την κατεύθυνση της αντιδράσεως, η οποία οδηγεί σε αύξηση του όγκου του συστήματος.

Στο παράδειγμα, που προαναφέρθηκε, η σύνθεση της αμμωνίας γίνεται με ταυτόχρονη μείωση του όγκου του συστήματος (4 όγκοι μίγματος υδρογόνου και αζώτου παρέχουν 2 όγκους αμμωνίας). Μεταβολή της πιέσεως θα έχει τα παρακάτω αποτελέσματα:

Αν αυξηθεί η πίεση, η οποία ασκείται στο σύστημα που ισορροπεί, θα συμβεί παραπέρα σύνθεση υδρογόνου και αζώτου σε αμμωνία. Αντίθετα, αν ελαττωθεί η πίεση, μέρος της αμμωνίας θα διασπασθεί σε άζωτο και υδρογόνο.

Στην περίπτωση όμως της συνθέσεως μονοξειδίου του αζώτου και οξυγόνου, η αντίδραση γίνεται χωρίς μεταβολή του συνολικού όγκου των αερίων του συστήματος (μήγιμα 2 όγκων αζώτου και οξυγόνου παρέχει 2 όγκους μονοξειδίου του αζώτου). Έτσι, μεταβολή της πιέσεως δεν έχει καμία επίδραση στη θέση ισορροπίας του συστήματος.

3) Συγκέντρωση. Με βάση την αρχή *Le Chatelier – Van't Hoff*, η μεταβολή της συγκέντρωσεως ενός ή περισσότερων σωμάτων, που μετέχουν στην ισορροπία, θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας του συστήματος προς την κατεύθυνση, κατά την οποία εξαφανίζονται τα σώματα, των οποίων αυξάνεται η συγκέντρωση ή προς την κατεύθυνση, κατά την οποία σχηματίζονται τα σώματα, των οποίων μειώνεται η συγκέντρωση. Έστω π.χ. ότι η αμφίδρομη αντίδραση της γενικής μορφής:



είναι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Με βάση τα παραπάνω, αύξηση της συγκέντρωσεως του σώματος A ή B ή ελάττωση της συγκέντρωσεως A' ή B', θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς τα δεξιά, δηλαδή σχηματισμό νέων ποσοτήτων των προϊόντων A' και B'. Αντίθετα, μείωση της συγκέντρωσεως του A ή B ή αύξηση της συγκέντρωσεως του A' ή B', θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς τα αριστερά, δηλαδή τη διάσπαση μέρους των προϊόντων A' και B' σε A και B.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της μεταβολής της συγκέντρωσεως των συστατικών του συστήματος και της μετατόπισης της θέσεως ισορροπίας, καθορίζεται με την εφαρμογή του νόμου της δράσεως των μαζών των *Guldberg* και *Waage*.

Εάν v_1 και v_2 είναι αντίστοιχα οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων του συστήματος (δηλαδή v_1 η ταχύτητα της αντιδράσεως από αριστερά προς τα δεξιά και v_2 από δεξιά προς τα αριστερά) και k_1 και k_2 αντίστοιχα σταθερές της τα-

χύτητας των αντιδράσεων αυτών, τότε, σύμφωνα με το νόμο της δράσεως των μιαζών, θα ισχύει:

$$v_1 = k_1(A)^m \cdot (B)^n \dots$$

$$\text{και} \quad v_2 = k_2(A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots$$

Επειδή όμως στη θέση ισορροπίας οι δύο αντίθετες αντιδράσεις γίνονται με την ίδια ταχύτητα, έπειτα ότι, όταν το σύστημα ισορροπεί, θα ισχύει:

$$v_1 = v_2$$

$$\text{ή} \quad k_1(A)^m \cdot (B)^n \dots = k_2(A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots$$

$$\text{ή} \quad K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots}{(A)^m \cdot (B)^n \dots}$$

Η σχέση αυτή μεταξύ των συγκεντρώσεων των προϊόντων της αντιδράσεως και των αντιδρώντων σωμάτων, αποτελεί το **νόμο της χημικής ισορροπίας**. Η σταθερά K_c ονομάζεται **σταθερά της χημικής ισορροπίας** σχετική με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Εάν τα A, B, A', B' που μετέχουν στην ισορροπία είναι αέρια, τότε ο νόμος της χημικής ισορροπίας μπορεί να εκφρασθεί σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις $P_{(A)}, P_{(B)}, P_{(A')},$ και $P_{(B')}$ που, όπως είναι γνωστό, είναι ανάλογες με τις συγκεντρώσεις των A, B, A' και B' αντίστοιχα. Θα είναι δηλαδή:

$$K_p = \frac{P^{m'}_{(A')} \cdot P^{n'}_{(B')}}{P^m_{(A)} \cdot P^n_{(B)}}$$

όπου η K_p είναι η σταθερά της χημικής ισορροπίας ($mA + nB \rightleftharpoons m'A' + n'B'$) η σχετική με τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

Παράδειγμα 1.

Ο πενταχλωριούχος φωσφόρος (PCl_5) διασπάται στους $760^\circ K$ κατά την ισορροπία.



όπου ο δείκτης (g) δηλώνει ότι τα σώματα βρίσκονται σε αέρια φάση. Αν σε δοχείο δύκου $36,3 ml$ εισαχθούν αρχικά $1,5 g$ πενταχλωριούχου φωσφόρου, ποια θα είναι η συγκέντρωση καθενός από τα σώματα PCl_5 , PCl_3 και Cl_2 στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας στους $760^\circ K$; Δίνονται η σταθερά χημικής ισορροπίας $K_c = 33,3$ και το μοριακό βάρος του PCl_5 ίσο με $208,24$.

Λύση.

Υπολογίζεται η αρχική συγκέντρωση του PCl_5 :

$$\text{Τα } 1,5g \text{ του } PCl_5 \text{ είναι} \quad \frac{1,5}{208,24} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole } PCl_5$$

Άρα η αρχική συγκέντρωση του PCl_5 θα είναι:

$$(PCl_5)_{\text{αρχ.}} = \frac{7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole}}{36,3 \cdot 10^{-3} \text{ lt}} = 0,198 \text{ mole /lt}$$

Αν υποτεθεί ότι από αυτά διασπώνται x moles/lit, τότε από τον πενταχλωριούχο φωσφόρο, με βάση την αντίδραση της ισορροπίας, θα παραχθούν x moles/lit τριχλωριούχου φωσφόρου και x moles/lit χλωρίου. Κατά συνέπεια, στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις των τριών σωμάτων θα είναι:

$$(PCl_5) = (0,198 - x) \text{ moles/lit}, \quad (PCl_3) = x \text{ moles/lit} \text{ και } (Cl_2) = x \text{ moles/lit}$$

Η παραπάνω ισορροπία περιγράφεται από την ακόλουθη έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας:

$$K_c = \frac{(PCl_3)(Cl_2)}{(PCl_5)} = 33,3$$

Με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων, η σχέση αυτή γίνεται:

$$\frac{x \cdot x}{0,198 - x} = 33,3 \quad \text{ή} \quad x^2 + 33,3x - 6,593 = 0$$

από όπου $x = 0,197$, διόπι η άλλη τιμή του x είναι αρνητική και δεν έχει φυσική έννοια. Άρα οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι:

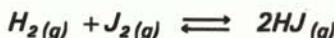
$$(PCl_5) = 0,198 - 0,197 = 0,001 \text{ mole /lt},$$

$$(PCl_3) = 0,197 \text{ mole /lt} \text{ και}$$

$$(Cl_2) = 0,197 \text{ mole /lt}$$

Παράδειγμα 2.

Σε δοχείο δύκου 10 lit εισάγονται 0,5 mole υδρογόνου και 0,5 mole ιωδίου, τα οποία στους $448^\circ C$ αντιδρούν κατά την ισορροπία:



η σταθερά της οποίας είναι $K_c = 50$ στους $448^\circ C$. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Λύση.

Εστω ότι από τα 0,5 mole υδρογόνου αντιδρούν x moles υδρογόνου. Σύμφωνα με την παραπάνω ισορροπία θα αντιδράσουν επίσης x moles ιωδίου και θα σχηματισθούν $2x$ moles υδροϊωδίου. Έτσι, οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση χημικής ισορροπίας θα είναι:

$$(H_2) = \frac{0,5 - x}{10} \text{ moles/lit}, \quad (I_2) = \frac{0,5 - x}{10} \text{ moles/lit} \text{ και } (HI) = \frac{2x}{10} \text{ moles/lit}$$

Από την έκφραση της σταθεράς χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$K_c = \frac{(HJ)^2}{(H_2)(J_2)} = 50$$

και με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων:

$$\frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{0,5-x}{10} \cdot \frac{0,5-x}{10}} = 50 \quad \text{ή} \quad \frac{2x}{0,5-x} = \sqrt{50}$$

και όπου $x = 0,39$. Άρα οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση χημικής ισορροπίας θα είναι:

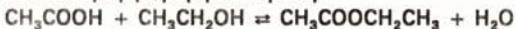
$$(H_2) = \frac{0,5 - 0,39}{10} = 0,011 \text{ mole/l},$$

$$(J_2) = \frac{0,5 - 0,39}{10} = 0,011 \text{ mole/l} \text{ και}$$

$$(HJ) = \frac{2 \cdot 0,39}{10} = 0,078 \text{ mole/l}$$

3.3 Ερωτήσεις.

- Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αμφίδρομες; Να αναφέρετε δύο παραδείγματα αμφίδρυμων αντιδράσεων;
- Τι είναι χημική ισορροπία;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι χημικές ισορροπίες; Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα.
- Τι ονομάζονται συντελεστές της χημικής ισορροπίας;
- Τι καθορίζει η αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff;
- Πώς επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας η μεταβολή της θερμοκρασίας και πώς η μεταβολή της πιέσεως.
- Πώς επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας η μεταβολή της συγκεντρώσεως ενός ή περισσότερων σωμάτων που μετέχουν σε μια χημική αντίδραση;
- Πώς εφαρμόζεται ο Νόμος δράσεως των μαζών Guldberg και Waage στην περίπτωση της χημικής ισορροπίας;
- Πώς ορίζεται η σταθερά χημικής ισορροπίας μιας αντιδράσεως;
- Δίνεται η αμφίδρομη αντίδραση:



Ποια πιστεύετε ότι θα ήταν η επίδραση μιας αφυδατικής ουσίας (π.χ. άνυδρο CaCl_2) στο σύστημα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ – ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

4.1 Ηλεκτρονική θεωρία του σθένους.

Όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο της σύγχρονης ατομικής θεωρίας, η περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων οφείλεται στην ανάλογη περιοδικότητα, που χαρακτηρίζει την κατανομή των ηλεκτρονίων στις περιφερειακές στοιβάδες γύρω από τον πυρήνα. Τα στοιχεία της πρώτης ομάδας του περιοδικού συστήματος, περιέχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο στην εξώτατη στοιβάδα, της δεύτερης δύο, της τρίτης τρία κ.ο.κ. μέχρι τη μηδενική ομάδα των ευγενών αερίων, των οποίων η εξωτερική στοιβάδα περιλαμβάνει οκτώ ηλεκτρόνια. Αυτός είναι ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να περιλαμβάνει η στοιβάδα, που είναι κάθε φορά εξωτερική, εκτός βέβαια από το ήλιο, του οποίου η εξωτερική στοιβάδα είναι η Κ με δύο ηλεκτρόνια. Η παραπάνω συμπλήρωση της εξωτερικής στοιβάδας με οκτώ ηλεκτρόνια (ή με δύο, αν πρόκειται για τη στοιβάδα Κ) αποτελεί τη σταθερότερη ηλεκτρονική δομή των ατόμων και σε αυτή οφείλεται η χημική αδράνεια των ευγενών αερίων.

Στην αρχή αυτή, στηρίχθηκε η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους, η οποία αρχικά διατυπώθηκε από τους *Ramsay, Kossel* και *Lewis*. Η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους εξηγεί ικανοποιητικά τον τρόπο, με τον οποίο ενώνονται τα άτομα των στοιχείων και σχηματίζουν χημικές ενώσεις.

Η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους, σκοπό έχει να ερμηνεύσει τη φύση των ελεκτρικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων μέσα στα μόρια, που αποτελούν την αιτία των χημικών δεσμών.

Εκτός όμως από τα απλά μόρια, στα οποία οι δυνάμεις εξασκούνται μεταξύ των ατόμων τους, σε πολλές περιπτώσεις χημικών ενώσεων και κυρίως στα στερεά σώματα, οι ελεκτρικές δυνάμεις είναι δυνατό να εξασκούνται και μεταξύ ιόντων ή και μεταξύ μορίων. Οι ελεκτρικές αυτές δυνάμεις δημιουργούν τους χημικούς δεσμούς μεταξύ ατόμων, ιόντων ή μορίων και έτσι σχηματίζονται οι χημικές ενώσεις.

Γενικά, μπορεί να λεχθεί ότι μεταξύ ατόμων, ιόντων και μορίων σχηματίζεται χημικός δεσμός, όταν οι δυνάμεις, που ασκούνται μεταξύ τους, είναι ικανές να οδηγήσουν στο σχηματισμό ενός σταθερού και καθορισμένου σώματος.

Οι βασικές αρχές της ηλεκτρονικής θεωρίας του σθένους είναι οι παρακάτω:

Οι ιδιότητες των στοιχείων, οι οποίες εκδηλώνονται στις χημικές αντιδράσεις, οφείλονται στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων τους. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας είναι εκείνα, τα οποία συμμετέχουν στο σχημα-

τισμό των χημικών δεσμών. Για το λόγο αυτό, η εξωτερική στοιβάδα του ατόμου ονομάζεται **στοιβάδα σθένους** και τα ηλεκτρόνια της **ηλεκτρόνια σθένους**.

Με βάση το γεγονός ότι η σταθερότητα των ευγενών αερίων οφείλεται στη συμπληρωμένη εξωτερική τους στοιβάδα, η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους δέχεται ότι τα άτομα, που συμμετέχουν στο σχηματισμό χημικών δεσμών, τείνουν να αποκτήσουν, στην εξωτερική τους στοιβάδα, δομή ανάλογη με τη δομή των ευγενών αερίων. Τείνουν δηλαδή να αποκτήσουν εξωτερική ηλεκτρονική στοιβάδα συμπληρωμένη με οκτώ ηλεκτρόνια, εκτός από το υδρογόνο, του οποίου η εξωτερική στοιβάδα είναι η Κ και συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.

Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που διαθέτουν τα άτομα στην εξωτερική τους στοιβάδα, όταν είναι σε ελεύθερη κατάσταση, αποβάλλουν, προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, προκειμένου να αποκτήσουν τη δομή των ευγενών αερίων. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που αποβάλλουν, προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν τα άτομα των στοιχείων, καθορίζει τη φύση και την τιμή του ηλεκτρονικού σθένους των στοιχείων.

Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων, η οποία βέβαια εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των ατόμων τους, τα στοιχεία κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1) **Στα αδρανή στοιχεία**, των οποίων η εξωτερική στοιβάδα είναι συμπληρωμένη με οκτώ ηλεκτρόνια (ή με δύο, όταν πρόκειται για τη στοιβάδα Κ). Τα στοιχεία αυτά δεν παρουσιάζουν τάση να σχηματίσουν χημικούς δεσμούς με άλλα στοιχεία, δηλαδή δεν μετέχουν σε χημικές αντιδράσεις, και τα μόρια τους αποτελούνται από ένα άτομο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ευγενή αέρια.

2) Στα στοιχεία που παρουσιάζουν την τάση να αποβάλλουν ηλεκτρόνια. Αυτά ονομάζονται **ηλεκτροθετικά στοιχεία**, διότι, όταν αποβάλλουν ηλεκτρόνια, φορτίζονται θετικά και μετατρέπονται σε θετικά ίόντα.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα στοιχεία των τριών πρώτων ομάδων του περιοδικού συστήματος και γενικά όλα τα μέταλλα. Ηλεκτροθετικά είναι κυρίως τα στοιχεία, που έχουν έως 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα. Τα παραπάνω στοιχεία είναι τόσο περισσότερο ηλεκτροθετικά, όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας και όσο μακρύτερα είναι η στοιβάδα αυτή από τον πυρήνα. Κατά συνέπεια, τα περισσότερο ηλεκτροθετικά στοιχεία είναι τα αλκάλια και ιδιαίτερα το φράνκιο, γιατί έχει το μεγαλύτερο άτομο.

3) Στα στοιχεία, που παρουσιάζουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και ονομάζονται **ηλεκτραρνητικά στοιχεία**, διότι, με την πρόσληψη ηλεκτρονίων, φορτίζονται αρνητικά και μετατρέπονται σε αρνητικά ίόντα.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κυρίως τα στοιχεία των τελευταίων ομάδων του περιοδικού συστήματος, δηλαδή της πέμπτης, έκτης και έβδομης ομάδας, που περιλαμβάνουν αντίστοιχα πέντε, έξι και επτά ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα. Τα παραπάνω στοιχεία είναι τόσο περισσότερο ηλεκτραρνητικά, όσο μικρότερος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που πρέπει να προσλάβουν, για να συμπληρώσουν την εξωτερική τους στοιβάδα και όσο πιο κοντά στον πυρήνα του ατόμου είναι η στοιβάδα αυτή. Με βάση τα παραπάνω, τα περισσότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία θα είναι τα αλογόνα, που έχουν εππά ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και ιδιαίτερα το φθόριο, που έχει το μικρότερο άτομο.

4.2 Χημικοί δεσμοί.

Η θεωρία του ηλεκτρονικού σθένους και η συστηματική μελέτη του σχηματισμού χημικών ενώσεων και της φύσεως του χημικού δεσμού, επέτρεψε τον καθορισμό των παρακάτω τεσσάρων διαφορετικών τύπων χημικού δεσμού:

1) Του ιοντικού ή ετεροπολικού, 2)-του ομοιοπολικού, 3) του ημιπολικού και 4) του μεταλλικού.

α) Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός – Ετεροπολικό σθένος.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χημικοί δεσμοί των οποίων η σταθερότητα οφείλεται σε δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι δεσμοί αυτοί αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ στοιχείων, που έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ή να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται αντίστοιχα σε αρνητικά ή θετικά ιόντα. Τα ιόντα που προκύπτουν, έχουν ηλεκτραρνητικό ή ηλεκτροθετικό φορτίο, το οποίο είναι αντίστοιχα (στο με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που προσλαμβάνουν ή αποβάλλουν. Κατά συνέπεια, το ετεροπολικό σθένος των στοιχείων (αρνητικό ή θετικό) καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που προσέλαβε ή απέβαλε το άτομο, προκειμένου να αποκτήσει τη σταθερή δομή ευγενούς αερίου στη στοιβάδα σθένους.

Κάθε φορά, που δύο αντίθετα φορτισμένα ιόντα θα βρεθούν σε επαφή, έλκονται μεταξύ τους, λόγω του αντιθέτου φορτίου τους, με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως (*Coulomb*). Στην περίπτωση αυτή, τα δύο ιόντα συγκρατούνται με χημικό δεσμό, ο οποίος ονομάζεται **ιοντικός ή ετεροπολικός**.

Παραδείγματα ετεροπολικών δεσμών υπάρχουν στα άλατα, όπως π.χ. στο χλωριούχο νάτριο (NaCl).

Το άτομο του νατρίου έχει στη στοιβάδα Κ δύο ηλεκτρόνια, στην Λ οκτώ και στην Μ ένα ηλεκτρόνιο (2 - 8 - 1).

Το άτομο του χλωρίου έχει στη στοιβάδα Κ δύο ηλεκτρόνια, στην Λ οκτώ και στην Μ επτά (2 - 8 - 7).

Με αποβολή ενός ηλεκτρονίου, το άτομο του νατρίου αποκτά τη δομή (2 - 8), δηλαδή έχει οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και αντιστοιχεί στο ευγενές αέριο νέο (Ne). Ταυτόχρονα, αποκτά ένα θετικό φορτίο, (διότι τα πρωτόνια του πυρήνα είναι περισσότερα κατά ένα, από τα ηλεκτρόνια που απέμειναν) και μετατρέπεται στο ιόν Na+.

Το άτομο του χλωρίου, με πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου, αποκτά τη δομή (2 - 8 - 8), δηλαδή έχει οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα και αντιστοιχεί στο ευγενές αέριο αργό (Ar). Ταυτόχρονα, αποκτά ένα αρνητικό φορτίο (διότι τα περιφερειακά ηλεκτρόνια είναι κατά ένα περισσότερα από τα πρωτόνια του πυρήνα) και μετατρέπεται στο ιόν Cl-.

Ο παραπάνω μηχανισμός αποβολής και πρόσληψεώς ηλεκτρονίων πραγματοποιείται, όταν τα άτομα του νατρίου και του χλωρίου έλθουν σε επαφή. Μόλις σχηματισθούν τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα Na+ και Cl-, έλκονται μεταξύ τους και έτσι σχηματίζεται το χλωριούχο νάτριο (NaCl). Όπως αναφέρθηκε, ο ετεροπολικός δεσμός απαντά στα άλατα σε στερεά κατάσταση, στα οξείδια και υδροξείδια των μεταλλών.

Οι ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται με ετεροπολικό δεσμό, ονομάζονται **ετερο-**

πολικές ενώσεις. Στις ενώσεις αυτές, επειδή οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων ασκούνται προς όλες τις κατευθύνσεις, δεν υπάρχει η έννοια του μορίου. Ο χημικός τύπος των ενώσεων αυτών, όπως π.χ. του χλωριούχου νατρίου, δεν συμβολίζει το μόριο της ενώσεως, αλλά μόνο την αναλογία ιόντων νατρίου και χλωρίου στην κατασκευή του κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου.

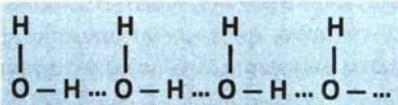
Εκτός από τις περιπτώσεις, κατά τις οποίες σχηματίζεται ηλεκτροστατικής φύσεως δεσμός μεταξύ ιόντων, είναι δυνατό να σχηματισθεί παρόμοιος δεσμός μεταξύ ιόντων και μορίων, όπως επίσης και μεταξύ μορίων.

Πολλά ουδέτερα μόρια, λόγω ανομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρικών τους φορτίων, είναι δυνατό να υποστούν πόλωση και να συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρικά δίπολα. Τα δίπολα αυτά μόρια είναι ικανά να έλκουν ιόντα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμού ιηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ μορίου και ιόντος. Δεσμοί αυτής της μορφής απαντώνται συνήθως στα ένυδρα σύμπλοκα, όπως π.χ. του σιδήρου $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Τα μόρια του νερού, που είναι δίπολα λόγω ανομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρικών τους φορτίων, έλκονται από το ίον του σιδήρου. Δεσμοί αυτής της μορφής απαντώνται επίσης και στα αμμωνιακά και σε άλλα σύμπλοκα, τόσο σε στερεά κατάσταση, όσο και σε διαλύματα.

Δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως σχηματίζονται επίσης και μεταξύ δίπολων μορίων. Κατά κανόνα, οι δεσμοί αυτοί είναι ασθενείς και ονομάζονται **δεσμοί Van der Waals**, γιατί πρώτος ο *Van der Waals* διετύπωσε την άποψη ότι υπάρχουν ελεκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Υπάρχουν πάντως και περιπτώσεις, που οι δεσμοί μεταξύ δίπολων μορίων είναι πολύ σταθεροί.

Μία άλλη περίπτωση σχηματισμού δεσμού ηλεκτροστατικής φύσεως είναι ο **δεσμός υδρογόνου**. Σε πολλές περιπτώσεις, μεταξύ μορίων υγρών σωμάτων (όπως π.χ. το νερό, το υδροφθόριο, οι αλκοόλες κ.ά.) παρουσιάζονται πολύ σταθεροί δεσμοί, που δεν είναι δυνατό να εξηγηθούν με την παραδοχή των δεσμών *Van der Waals*.

Αποτέλεσμα των δεσμών αυτών είναι τα παραπάνω υγρά να παρουσιάζουν ανώμαλες ιδιότητες, όπως π.χ. υψηλά σημεία ζέσεως. Η συστηματική μελέτη των παραπάνω υγρών απέδειχε ότι η σταθερή αυτή σύνδεση μεταξύ των μορίων τους, γίνεται με χημικό δεσμό μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου του ενός μορίου και ενός ισχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου του άλλου μορίου (κατά σειρά φθορίου, οξυγόνου, αζώτου). Π.χ. στην περίπτωση του νερού, η συνένωση των μορίων γίνεται κατά το σχήμα:



Ο παραπάνω δεσμός ονομάζεται **δεσμός υδρογόνου** και παριστάνεται με τρεις τελείες (...).

Σε πολλές περιπτώσεις οι δεσμοί υδρογόνου έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των σωμάτων. Π.χ. η μεγάλη αντοχή του νάυλον οφείλεται στο σχηματισμό πολλαπλών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολυμερούς (πολυα-

μιδίου), που αποτελεί το νάυλον. Πολλές επίσης από τις ιδιότητες των πρωτεΐνών ερμηνεύονται από την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στο μόριό τους.

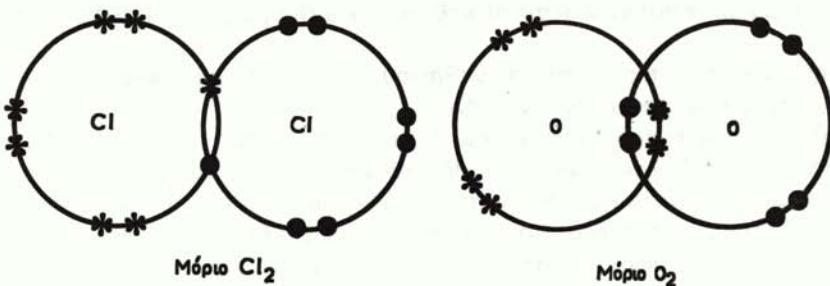
β) Ομοιοπολικός δεσμός – Ομοιοπολικό σθένος.

Υπάρχουν περιπτώσεις σχηματισμού μορίων, στις οποίες δεν είναι δυνατό τα άτομα που ενώνονται, να αποκτήσουν τη δομή των ευγενών αερίων, με αποβολή της πρόσληψης ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της περιπτώσεως είναι η ένωση ατόμων του ίδιου στοιχείου, για σχηματισμό μορίων, στα οποία και τα δύο άτομα έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων. Για την ερμηνεία του σχηματισμού αυτών των δεσμών διατυπώθηκε από τους Lewis - Langmuir η θεωρία του ομοιοπολικού σθένους και του ομοιοπολικού δεσμού.

Με βάση τη θεωρία αυτή, άτομα στοιχείων (όμοια ή διαφορετικά) είναι δυνατό να ενωθούν μεταξύ τους με αμοιβαία συνεισφορά ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων, οπότε σχηματίζονται ένα ή περισσότερα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων και για τα δύο άτομα. Και στην περίπτωση αυτή, η αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με τέτοιο τρόπο, ώστε και τα δύο άτομα, που ενώνονται με κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων, να αποκτήσουν τη δομή ευγενούς αερίου.

Παράδειγμα ομοιοπολικών δεσμών, αποτελούν τα μόρια του χλωρίου, του οξυγόνου, του αζώτου και του μεθανίου.

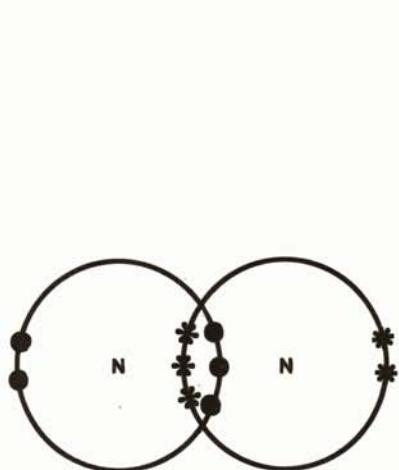
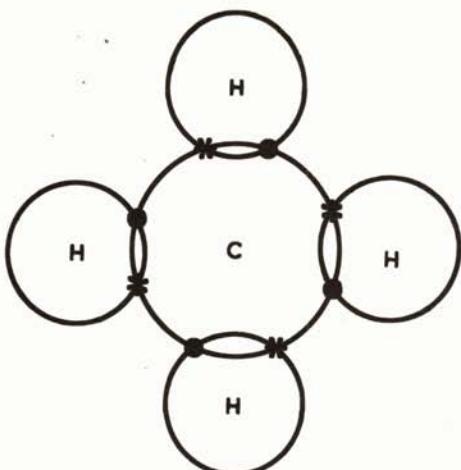
Στην περίπτωση του μορίου του χλωρίου (Cl_2), το άτομο του οποίου έχει στην εξωτερική στοιβάδα επτά ηλεκτρόνια, ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου και από τα δύο άτομα χλωρίου. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται ένα κοινό και για τα δύο άτομα ζεύγος ηλεκτρονίων, με το οποίο συμπληρώνεται η εξωτερική στοιβάδα και των δύο ατόμων χλωρίου με οκτώ ηλεκτρόνια (σχ. 4.2α). Με ανάλογο τρόπο, στο μόριο του οξυγόνου, που απο-



Σχ. 4.2α.
Μόριο χλωρίου

Σχ. 4.2β.
Μόριο οξυγόνου

τελείται από δύο άτομα τα οποία στην εξωτερική στοιβάδα έχουν έξι ηλεκτρόνια, ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά δύο ηλεκτρονίων και από τα δύο άτομα οξυγόνου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο κοινών ζευγών ηλεκτρονίων και τη συμπλήρωση της εξώτατης στοιβάδας και των δύο ατόμων οξυγόνου με οκτώ ηλεκτρόνια (σχ. 4.2β). Στην περίπτωση του μορίου του αζώτου ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά τριών ηλεκτρονίων, οπότε σχηματίζονται τρία κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων (σχ. 4.2γ).

Μόριο N_2 Μόριο CH_4 Σχ. 4.2γ.
Μόριο αζώτουΣχ. 4.2δ.
Μόριο μεθανίου

Τέλος, στο μόριο του μεθανίου υπάρχουν τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ του άνθρακα και καθενός των τεσσάρων ατόμων υδρογόνου (σχ. 4.2δ).

Οι δεσμοί αυτοί προέρχονται από την αμοιβαία συνεισφορά των ηλεκτρονίων των τεσσάρων ατόμων υδρογόνου και των τεσσάρων ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας του ατόμου του άνθρακα. Από τα παραπάνω, φαίνεται ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας που συνεισφέρει το άτομο, για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, καθορίζει και το ομοιοπολικό σθένος του ατόμου.

Στην παραπάνω περίπτωση του μεθανίου, το ομοιοπολικό σθένος του άνθρακα είναι τέσσερα και του υδρογόνου ένα.

Κατά το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού, άτομα που έχουν στην εξωτερική στοιβάδα 1 έως 4 ηλεκτρόνια, εμφανίζονται να έχουν όλα τα εξωτερικά τους ηλεκτρόνια, με παράλληλο spin. Λόγω του παραλλήλου spin, τα ηλεκτρόνια απωθούνται μεταξύ τους και εμφανίζονται μονήρη και όχι κατά ζεύγη. Αντίθετα, αν το άτομο έχει στην εξωτερική στοιβάδα του περισσότερα από τέσσερα ηλεκτρόνια, τότε τα spin τους μετά το τέταρτο ηλεκτρόνιο (δηλαδή του πέμπτου, έκτου, έβδομου και όγδου) είναι αντιπαράλληλα προς τα spin των τεσσάρων πρώτων ηλεκτρονίων, με τα οποία σχηματίζουν ζεύγη. Με βάση τα παραπάνω, η ηλεκτρονική δομή της εξωτερικής στοιβάδας των στοιχείων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού συστήματος, κατά το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού, θα είναι:

Li *	*Be *	*B *	*C *	*N *	*O *	*F *	*Ne *
		*	*	*	**	**	**

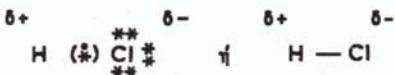
Ο ομοιοπολικός δεσμός πραγματοποιείται με τη σύζευξη δύο μονήρων ηλε-

τρονίων αντίθετου spin, τα οποία ανήκουν σε δύο άτομα του ίδιου ή διαφορετικού στοιχείου.

Η σύζευξη πραγματοποιείται, επειδή, από την αντίθετη περιστροφή των ηλεκτρονίων με διαφορετικό spin, δημιουργούνται γύρω από αυτά μαγνητικά πεδία με αντίθετη φορά. Κατά συνέπεια, ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως σε αντιπαράθεση με τον ετεροπολικό δεσμό, που είναι ηλεκτροστατικής φύσεως.

Παρά την παραπάνω διαφορά, μεταξύ του ετεροπολικού και του ομοιοπολικού δεσμού, υπάρχουν πολλοί δεσμοί ενδιάμεσου χαρακτήρα. Υπάρχουν δηλαδή ορισμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί, που παρουσιάζουν σε κάποιο ποσοστό και ετεροπολικό χαρακτήρα. Οι δεσμοί αυτοί ονομάζονται *πολωμένοι ομοιοπολικοί*, σχηματίζονται μεταξύ στοιχείων με διαφορετική τιμή ηλεκτραρνητικότητας και σε αυτούς οφείλεται η πολικότητα, που παρουσιάζουν ορισμένα μόρια.

Ηλεκτραρνητικότητα είναι η τάση, που παρουσιάζουν τα άτομα των στοιχείων να έλκουν και να συγκρατούν ηλεκτρόνια μέσα στις ενώσεις τους. Άρα το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο θα έλκει περισσότερο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού. Έτσι, θα δημιουργείται κάποια περίσσεια ηλεκτρονιακού φορτίου ($\delta-$) προς την πλευρά του, ενώ προς την πλευρά του λιγότερο ηλεκτραρνητικού ατόμου θα δημιουργείται ένα έλλειμμα ηλεκτρονιακού φορτίου ($\delta+$). Στο μόριο π.χ. του υδροχλωρίου υπάρχει ένας ομοιοπολικός δεσμός, που σχηματίζεται από την αμοιβαία συνεισφορά ενάς ηλεκτρονίου από το υδρογόνο και ενάς άλλου ηλεκτρονίου από το χλώριο. Ο ομοιοπολικός αυτός δεσμός είναι πολωμένος, διότι το χλώριο είναι κατά πολύ πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο. Επομένως, έλκει το κοινό ζεύγος περισσότερο, με αποτέλεσμα να υπάρχει κάποια περίσσεια ηλεκτρονιακού φορτίου ($\delta-$) προς την πλευρά του, ενώ προς την πλευρά του υδρογόνου υπάρχει έλλειμμα ηλεκτρονιακού φορτίου ($\delta+$). Η ασυμμετρία του ηλεκτρονιακού φορτίου στο μόριο του υδροχλωρίου, συμβολίζεται ως εξής:



Το μόριο δηλαδή του υδροχλωρίου συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρικό δίπολο.

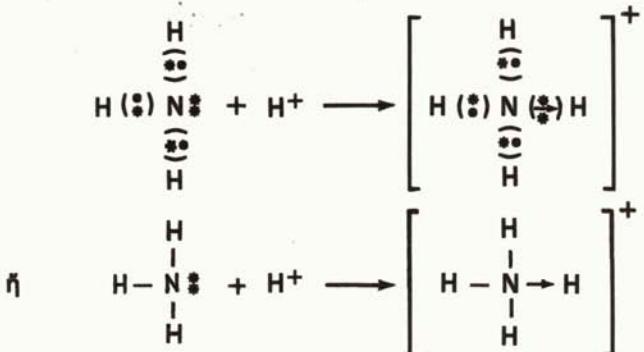
γ) Ημιπολικός δεσμός.

Σε πολλές περιπτώσεις το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων, που συγκρατεί δύο άτομα, το προσφέρει εξ ολοκλήρου το ένα από τα δύο άτομα. Στις περιπτώσεις αυτές, ο δεσμός ονομάζεται *ημιπολικός* και συμβολίζεται με ένα βέλος (\rightarrow) μεταξύ των δύο ατόμων και με κατεύθυνση προς το άτομο το οποίο δέχεται το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων.

Είναι φανερό ότι, για να δράσει ένα στοιχείο ως δότης ζεύγους ηλεκτρονίων, θα πρέπει να έχει στην εξώτατη στοιβάδα τουλάχιστον ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, δηλαδή τουλάχιστον δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin. Επειδή όμως τα ηλεκτρόνια της εξώτατης στοιβάδας αποκτούν παράλληλα spin, εφ' όσον είναι μέχρι τέσσερα, συνεπάγεται ότι ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων θα μπορούν να δράσουν

τα στοιχεία της πέμπτης, έκτης και έβδομης ομάδας. Βέβαια, οι δέκτες ζεύγους η-λεκτρονίων θα είναι άτομα ή ιόντα, που χρειάζονται δύο ηλεκτρόνια, για να συμπληρώσουν την εξώτατη στοιβάδα τους.

Το άζωτο π.χ., που έχει πέντε ηλεκτρόνια στην εξώτατη στοιβάδα του, τη συμπληρώνει με τρία ηλεκτρόνια, που συνεισφέρονται από τρία διαφορετικά άτομα υδρογόνου και σχηματίζεται έτσι το μόριο της αμμωνίας, στο οποίο υπάρχουν τρεις ομοιοπολικοί δεσμοί. Στο μόριο όμως αυτό το άζωτο διατηρεί ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο μπορεί να προσφέρει, για τη δημιουργία ημιπολικού δεσμού. Το κατιόν υδρογόνου (H^+), αφετέρου, χρειάζεται δύο ηλεκτρόνια, για να συμπληρώσει την εξώτατη στοιβάδα του K. Έτσι, το μόριο της αμμωνίας ενώνεται με το κατιόν υδρογόνου με ένα ημιπολικό δεσμό και σχηματίζεται το κατιόν αμμώνιου:



Πρέπει να τονισθεί εδώ ότι ως προς τη φύση τους οι δύο δεσμοί, ομοιοπολικός και ημιπολικός, είναι απόλυτα όμοιοι. Η μόνη διαφορά τους βρίσκεται στην καταγωγή των ηλεκτρονίων του κοινού ζεύγους. Έτσι, από τη στιγμή που θα σχηματισθουν οι τέσσερις δεσμοί στο κατιόν αμμωνίου, δεν είναι δυνατό να διακριθεί ποιος από τους τέσσερις είναι ημιπολικός. Επίσης δεν υπάρχουν «ημιπολικές ενώσεις», απλώς οι ομοιοπολικές ενώσεις ενδέχεται να περιέχουν και ημιπολικούς δεσμούς. Κατά ανάλογο τρόπο, δεν έχει έννοια το «ημιπολικό σθένος», διότι τα ηλεκτρόνια των ημιπολικών δεσμών προσμετρώνται στα ηλεκτρόνια των ομοιοπολικών δεσμών, όταν πρόκειται να καθοριστεί το ομοιοπολικό σθένος ενός στοιχείου.

Παραδείγματα μορίων με 1 ημιπολικό δεσμό είναι του χλωριώδους οξέος ($HClO_2$), του νιτρικού οξέος (HNO_3), του φωσφορικού οξέος (H_3PO_4), του διοξειδίου του θείου (SO_2) κ.ά. με 2 ημιπολικούς δεσμούς, του χλωρικού οξέος ($HClO_3$), του θειικού οξέος (H_2SO_4), του τριοξειδίου του θείου (SO_3) κ.ά. Τέλος, με 3 ημιπολικούς δεσμούς, του υπερχλωρικού οξέος ($HClO_4$).

δ) Μεταλλικός δεσμός.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αρχική διάκριση των στοιχείων σε αμέταλλα και μέταλλα στηρίζεται στο γεγονός ότι τα μέταλλα παρουσιάζουν σειρά χαρακτηριστικών φυσικών ιδιοτήτων, όπως η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μεταλλική λάμψη, η ικανότητά τους να μετατρέπονται εύκολα σε σύρματα και φύλλα κ.ά. Το σύνολο των ιδιοτήτων αυτών εκφράζει το μεταλλικό χαρακτήρα, ο οποίος συνδέεται και με τον ηλεκτροθετικό χαρακτήρα των μετάλλων. Είναι φανερό ότι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων οφείλονται στη φύση του χημικού δεσμού

μεταξύ των ατόμων των μετάλλων, στο κρυσταλλικό πλέγμα τους.

Η φύση του δεσμού αυτού, ο οποίος ονομάζεται **μεταλλικός δεσμός**, υπήρξε αντικείμενο μελέτης από τις αρχές του αιώνα. Η ερμηνεία του στηρίζεται στη **θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων**, η οποία πρώτα διατυπώθηκε από τον Drude (1900) και αργότερα επεκτάθηκε με τη χρησιμοποίηση των αρχών της κβαντομηχανικής.

Σύμφωνα με τη θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων, στο κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, σε μορφή ηλεκτρονικού νέφους. Το ηλεκτρονικό νέφος διαχέεται ελεύθερα μέσα στο πλέγμα, το οποίο αποτελείται από θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα. Ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων, που αποτελούν το ηλεκτρονικό νέφος, είναι ίσος με τον αριθμό των θετικών φορτίων των μεταλλικών ιόντων, που συγκροτούν το κρυσταλλικό πλέγμα. Κατά συνέπεια, ο κρύσταλλος του μετάλλου μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα γιγαντιαίο μόριο, στο οποίο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ανήκουν από κοινού στο σύνολο των μεταλλικών ιόντων του μετάλλου, τα οποία αποτελούν τον κρύσταλλο. Οι μεταλλικοί δεσμοί, οι οποίοι εξασφαλίζουν τη σταθερότητα της κατασκευής του μεταλλικού στερεού, οφείλονται στις ελεκτρικές δυνάμεις, που ασκούνται μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των θετικών μεταλλικών ιόντων του πλέγματος. Όπως αναφέρθηκε, η εξέλιξη της αρχικής θεωρίας των ελεύθερων ηλεκτρονίων του Drude οφείλεται στη χρησιμοποίηση των αρχών της κβαντομηχανικής, με αποτέλεσμα τη **θεωρία των ζωνών**, με την οποία ερμηνεύονται ικανοποιητικά οι κυριότερες ιδιότητες, τόσο των μετάλλων όσο και των μη μεταλλικών κρυσταλλικών σωμάτων.

4.3 Ερωτήσεις.

- Ποιες είναι οι βασικές αρχές της ηλεκτρονικής θεωρίας του σθένους;
- Σε ποιες κατηγορίες κατατάσσονται τα στοιχεία ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο σχηματισμό χημικών ενώσεων;
- Πού οφείλεται η σταθερότητα των ενώσεων ετεροπολικού δεσμού και ποια είναι η φύση του δεσμού αυτού;
- Περιγράψτε το μηχανισμό σχηματισμού χημικού δεσμού στην ένωση CaF_2 (ατομ. αριθ.: Ca = 20, F = 9).
- Τι πληροφορίες μας δίνει ο χημικός τύπος των ετεροπολικών ενώσεων;
- Να αναφέρετε περιπτώσεις δεσμών μεταξύ ιόντων και διπόλων μορίων ή δεσμών μεταξύ διπόλων μορίων.
- Τι είναι ο δεσμός υδρογόνου; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
- Ποιες είναι οι βασικές αρχές της θεωρίας του ομοιοπολικού σθένους και του ομοιοπολικού δεσμού των Lewis - Langmuir;
- Περιγράψτε τους δεσμούς στις ενώσεις: NH_3 , C_2H_6 , CO_2 .
- Ποια είναι η κυριότερη διαφορά μεταξύ του ετεροπολικού δεσμού και του ομοιοπολικού δεσμού;
- Τι είναι ο πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
- Τι είναι ημιπολικός δεσμός και σε τι διαφέρει από τον ομοιοπολικό δεσμό; Ποια στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν ημιπολικούς δεσμούς;
- Περιγράψτε τους δεσμούς στις ενώσεις: SO_2 , SO_3 , Na_2SO_4 , HClO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ χρησιμοποιώντας τους ηλεκτρονικούς τύπους.
- Ποια είναι η φύση του μεταλλικού δεσμού και με ποια θεωρία ερμηνεύεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

5.1 Ισχύς των οξέων και των βάσεων — Βαθμός διαστάσεως ή ιοντισμού — Σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα οξέα και οι βάσεις παρουσιάζουν τάση να διστανται κατά τη διάλυσή τους στο νερό. Από τα σώματα αυτά, δόλλα παρουσιάζουν μεγάλη τάση για διάσταση και χαρακτηρίζονται σαν ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις, ενώ άλλα παρουσιάζουν μικρή τάση για διάσταση και χαρακτηρίζονται σαν ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις.

Μέτρο της ισχύος των οξέων και των βάσεων είναι ο **βαθμός διαστάσεως ή ιοντισμού** που ορίζεται σαν το κλάσμα του πολε του οξέος ή της βάσεως, το οποίο βρίσκεται στο διάλυμα με μορφή ιόντων. Όπως όμως έχει επίσης αναφερθεί, ο βαθμός ιοντισμού, εκτός από τη θερμοκρασία, εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Έτσι, προκειμένου να συγκριθούν δύο οξέα ή δύο βάσεις ως προς την ισχύ τους, θα πρέπει οι βαθμοί ιοντισμού τους να αναφέρονται στην ίδια θερμοκρασία και στην ίδια συγκέντρωση.

Ένα άλλο μέτρο της ισχύος των οξέων και των βάσεων είναι η **σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού**, η οποία δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αλλά μόνο από τη θερμοκρασία του διαλύματος. Πρόκειται για τη σταθερά, που προκύπτει αν εφαρμοσθεί ο νόμος της χημικής ισορροπίας στις αμφίδρομες αντιδράσεις της διαστάσεως των ασθενών οξέων και βάσεων, οι οποίες παρίστανται γενικά ως εξής:



Από την εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στις παραπάνω αντιδράσεις, προκύπτουν ποσοτικές σχέσεις, που συνδέουν τη μεταβολή της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη με το βαθμό ιοντισμού του.

Έστω ένα ασθενές μονοβασικό οξύ, όπως π.χ. το οξικό οξύ (CH_3COOH). Κατά τη διάλυσή του στο νερό δίσταται κατά ένα μικρό μέρος, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



Σύμφωνα με το νόμο της χημικής ισορροπίας, θα πρέπει ο λόγος του γινομένοι

των συγκεντρώσεων των ιόντων του ηλεκτρολύτη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των μορίων του διαλύματος να είναι σταθερός, δηλαδή:

$$K = \frac{(H_3O^+) (CH_3COO^-)}{(CH_3COOH) (H_2O)}$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων εκφράζονται σε γραμμοϊόντα ανά λίτρο (gram - ions/l), ενώ οι συγκεντρώσεις των μορίων σε γραμμομόρια ανά λίτρο (moles/l). Επειδή όμως σε αραιά υδατικά διαλύματα η συγκέντρωση του νερού παραμένει πρακτικά σταθερή και ίση με $1000/18 = 55,5$ moles/l, η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$K_a = K \cdot 55,5 = \frac{(H_3O^+) (CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)}$$

Η K_a είναι η σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού του οξέος, που δεν εξαρτάται, φυσικά, από τη συγκέντρωση του οξέος αλλά μόνο από τη θερμοκρασία. Η K_a λοιπόν, ενός οξέος, εκφράζει το σταθερό λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του οξέος προς τη συγκέντρωση των αδιάστατων μορίων του.

Με ανάλογο τρόπο, η διάσταση μιας ασθενούς μονάξινης βάσεως, π.χ. της αμμωνίας (NH_3) στο νερό, περιγράφεται από την αντίδραση:



και η σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού της βάσεως (K_b) δίνεται από τη σχέση

$$K_b = \frac{(NH_4^+) (OH^-)}{(NH_3)}$$

Και αυτή, βέβαια, εκφράζει το λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων της βάσεως προς τη συγκέντρωση των μορίων της και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Οι σταθερές K_a και K_b μπορούν να εκφρασθούν σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση C του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα και το βαθμό ιοντισμού του. Έτσι, αν είναι C η αρχική συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος, π.χ. του CH_3COOH και a ο βαθμός ιοντισμού του, τότε θα είναι μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$(CH_3COO^-) = aC, \quad (H_3O^+) = aC \quad \text{και} \quad (CH_3COOH) = C - aC$$

οπότε η έκφραση της σταθεράς διαστάσεως γίνεται:

$$K_a = \frac{aC \cdot aC}{C(1-a)} = \frac{a^2}{1-a} C$$

Με ανάλογο τρόπο, αν C είναι η αρχική συγκέντρωση μιας ασθενούς μονόξινης βάσεως και a ο βαθμός ιονισμού της, θα ισχύει:

$$K_b = \frac{a^2}{1-a} C$$

Στις περιπτώσεις που η τιμή του λόγου K_a/C ή K_b/C είναι της τάξεως του 10^{-4} ή μικρότερη, οπότε ο βαθμός ιονισμού a είναι πάρα πολύ μικρός, είναι δυνατόν ο παρανομαστής των προηγουμένων τύπων $(1-a)$ να θεωρηθεί ίσος με 1, και θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$K_a = a^2 C \quad \text{ή} \quad a = \sqrt{K_a/C} \quad \text{και} \quad K_b = a^2 C \quad \text{ή} \quad a = \sqrt{K_b/C} \quad \text{αντίστοιχα.}$$

Οι παραπάνω εκφράσεις των K_a και K_b είναι γνωστές σαν *νόμος Ostwald*, που καθορίζει τη μεταβολή του βαθμού διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη σε συνάρτηση της συγκεντρώσεως του στο διάλυμά του.

Από τη σχέση αυτή, προκύπτει, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα του ελαπτώνει το βαθμό ιονισμού του, δηλαδή περιορίζει τη διάστασή του.

Στις περιπτώσεις των διαλυμάτων πολυβασικών οξέων ή πολυοξίνων βάσεων, η διάστασή τους λαμβάνει χώρα κατά στάδια. Έτσι, κατά τη διάλυση στο νερό ενός ασθενούς διβασικού οξέος, π.χ. του υδροθείου (H_2S), λαμβάνει χώρα η διάστασή του σε δύο στάδια, ως εξής:



Για κάθε μία από τις παραπάνω ισορροπίες αντιστοιχεί και μία σταθερά διαστάσεως:

$$K_1 = \frac{(H_3O^+)(HS^-)}{(H_2S)} = 10^{-7} \quad K_2 = \frac{(H_3O^+)(S=)}{(HS^-)} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

Οι αριθμητικές τιμές των K_1 και K_2 δείχνουν ότι κατά κανόνα η σταθερά της δεύτερης διαστάσεως (K_2) είναι κατά πολύ μικρότερη από τη σταθερά της πρώτης διαστάσεως (K_1). Η ολική διάσταση ενός διβασικού οξέος προέρχεται από την άθροιση των δύο επί μέρους ισορροπιών και είναι στην περίπτωση του υδροθείου:



Η σταθερά της παραπάνω ισορροπίας K_a , που είναι και η σταθερά διαστάσεως του οξέος, είναι ίση με το γινόμενο των δύο επί μέρους σταθερών K_1 και K_2 :

$$K_a = K_1 \cdot K_2 = \frac{(H_3O^+)^2 (S^-)}{(H_2S)} = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Με τρόπο ανάλογο, κατά τη διάλυση στο νερό τριβασικού οξέος, θα λάβει χώρα διάσταση σε τρία στάδια με τρεις διαφορετικές σταθερές διαστάσεως K_1 , K_2 και K_3 , μία για κάθε στάδιο. Η σταθερά K_a του οξέος θα είναι ίση με το γινόμενο των τριών επιμέρους σταθερών διαστάσεως:

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η ολική συγκέντρωση διαλύματος υδροκυανικού οξέος (HCN), αν δίνονται ο βαθμός διαστάσεως $\alpha = 0,001$ και η σταθερά διαστάσεώς του $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$.

Λύση.

Η ισορροπία, που λαμβάνει χώρα κατά τη διάλυση του υδροκυανίου στο νερό είναι:



και η έκφραση της σταθεράς διαστάσεως του οξέος:

$$K_a = \frac{(H_3O^+) (CN^-)}{(HCN)}$$

ή, σύμφωνα με το νόμο αραιώσεως του Ostwald:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$

Επειδή ο βαθμός διαστάσεως είναι πολύ μικρός, ο παρονομαστής μπορεί να θεωρηθεί ίσος με τη μονάδα, χωρίς να γίνει σημαντικό σφάλμα, οπότε:

$$K_a = \alpha^2 C \quad \text{και} \quad C = \frac{K_a}{\alpha^2} = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{(0,001)^2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mole/lit}$$

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί ο βαθμός διαστάσεως του υποχλωριούδους οξέος ($HClO$) σε διάλυμα συγκεντρώσεως $0,01 M$, καθώς και η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Δίνεται ότι η K_a του υποχλωριώδους οξέος είναι $3,2 \cdot 10^{-8}$.

Λύση.

Η ισορροπία στο διάλυμα του υποχλωριώδους οξέος έχει ως εξής:



και η σταθερά διαστάσεως είναι:

$$K_a = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{ClO}^-)}{(\text{HClO})} \quad \text{ή} \quad K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

σύμφωνα με το νόμο αραιώσεως του Ostwald.

Από την τελευταία σχέση προκύπτει μετά από τις αντικαταστάσεις:

$$\alpha^2 + 3,2 \cdot 10^{-6} \alpha - 3,2 \cdot 10^{-6} = 0$$

Η δευτεροβάθμια αυτή εξίσωση έχει μία μόνο παραδεκτή λύση: $\alpha = 1,79 \cdot 10^{-3}$, διότι η άλλη είναι αρνητική και απορρίπτεται. Ο βαθμός, λοιπόν, διαστάσεως του HClO σε διάλυμά του συγκεντρώσεως $0,01 \text{ M}$ είναι $1,79 \cdot 10^{-3}$.

Είναι φανερό ότι η συγκέντρωση των καπίδων υδρογόνου θα είναι:

$$(\text{H}^+) = (\text{H}_3\text{O}^+) = \alpha C = 1,79 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ gram-ions/lt}$$

Το ίδιο περίπου αποτέλεσμα ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-3}$) προκύπτει, αν στη σχέση:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

θεωρηθεί ο παρονομαστής ίσος με τη μονάδα.

5.2 Επίδραση κοινού ιόντος.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη ισορροπιών σε διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών, στα οποία έχει προστεθεί ένας δεύτερος ηλεκτρολύτης, που έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Αν π.χ. προστεθεί χλωριούχο αμμώνιο (NH_4^+Cl^-) σε διάλυμα αμμωνίας, της οποίας η διάσταση περιγράφεται από την αντίδραση:



ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας θα ελαττωθεί.

Γενικά, αν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προστεθεί ισχυρός ηλεκτρολύ-

της, που έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη, τότε ο βαθμός διαστάσεως του δεύτερου θα ελαπτωθεί.

Τούτο συμβαίνει, γιατί η αύξηση της συγκεντρώσεως των ιόντων στο δεύτερο μέλος της αντιδράσεως, έχει σαν αποτέλεσμα, σύμφωνα με την αρχή του *Le Chatelier*, τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά και το σχηματισμό νέων αδιάστατων μορίων του ηλεκτρολύτη. Αποτέλεσμα της επιδράσεως του κοινού ιόντος είναι το ότι, κατά την προσθήκη ισχυρών οξέων σε διαλύματα ασθενών οξέων, επιπυγχάνεται ο περιορισμός των συγκεντρώσεων των χαρακτηριστικών ιόντων των ασθενών οξέων, λόγω επιδράσεως του κοινού ιόντος H^+ . Με τον τρόπο αυτό, αν προστεθεί υδροχλωρικό οξύ (HCl , ισχυρό οξύ) σε διάλυμα υδροθείου (H_2S) ή φωσφορικού οξέος (H_3PO_4), οι συγκεντρώσεις των ιόντων S^- και PO_4^{3-} θα ελαπτωθούν.

Παράδειγμα.

Να υπολογισθούν η συγκέντρωση υδροξυλιόντων και ο βαθμός διαστάσεως:

- Υδατικού διαλύματος αμμωνίας $0,01 \text{ M}$ και
- διαλύματος αμμωνίας $0,01$, που περιέχει χλωριούχο αμμώνιο σε συγκέντρωση $0,05 \text{ M}$.

Δίνεται η σταθερά διαστάσεως της αμμωνίας: $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση.

Η ισορροπία στο διάλυμα της αμμωνίας περιγράφεται από την αντίδραση:



και η σταθερά διαστάσεως έχει την έκφραση:

$$K_\beta = \frac{(NH_4^+) (OH^-)}{(NH_3)}$$

- Στο υδατικό διάλυμα της αμμωνίας είναι:

$(OH^-) = x$, $(NH_4^+) = x$ και $(NH_3) = 0,01 - x$. Άρα:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x} \quad \text{ή} \quad x^2 + 1,8 \cdot 10^{-5}x - 1,8 \cdot 10^{-7} = 0$$

Η παραδεκτή λύση της δευτεροβάθμιας εξισώσεως είναι $x = 4,15 \cdot 10^{-4}$. Άρα:

$(OH^-) = 4,15 \cdot 10^{-4}$, οπότε:

$$\alpha = \frac{4,15 \cdot 10^{-4}}{0,01} = 4,15 \cdot 10^{-2}$$

β) Στην περίπτωση που υπάρχει στο διάλυμα και NH_4Cl σε συγκέντρωση $0,05 \text{ M}$, θα είναι:

$$(OH^-) = y, (NH_4^+) = y + 0,05 \text{ και } (NH_3) = 0,01 - y, \text{ δηλαδή:}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(y + 0,05)y}{0,01 - y}$$

$$\text{ή } y^2 + (0,05 + 1,8 \cdot 10^{-5})y - 1,8 \cdot 10^{-7} = 0$$

Η παραδεκτή λύση της δευτεροβάθμιας εξισώσεως είναι $y = 3,6 \cdot 10^{-6}$. Άρα: $(OH^-) = 3,6 \cdot 10^{-6}$, απότελος:

$$\alpha' = \frac{3,6 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

Στα ίδια περίπου αποτελέσματα θα καταλήξουμε, αν στην περίπτωση α θεωρούσαμε τον παρονομαστή $0,01 - x$ περίπου ίσο με $0,01$ και στην περίπτωση β τον παράγοντα $0,05 + y$ του αριθμητή περίπου ίσο με $0,05$ και τον παρονομαστή $0,01 - y$ περίπου ίσο με $0,01$.

5.3 Γινόμενο διαλυτότητας.

Τα άλατα είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, διότι είναι ετεροπολικές ένώσεις και, κατά τη διάλυσή τους στο νερό, καταστρέφεται το κρυσταλλικό τους πλέγμα και απελευθερώνονται τα ιόντα, που άλλωστε προϋπήρχαν στόν κρύσταλλο, αλλά δεν μπορούσαν να κινηθούν ελεύθερα. Έτσι, η διάσταση των αλάτων στο νερό είναι πλήρης.

Έστω ότι προστίθεται στο νερό ένα δυσδιάλυτο άλας, όπως π.χ. ο χλωριούχος άργυρος ($AgCl$). Το διάλυμα γρήγορα θα καταστεί κορεσμένο και ο χλωριούχος άργυρος, που θα προστεθεί στη συνέχεια, θα παραμένει στο διάλυμα αδιάλυτος στερεός χλωριούχος άργυρος. Επειδή όλη η διαλυμένη ποσότητα του άλατος είναι σε μορφή ιόντων (Ag^+ και Cl^-), θα αποκατασταθεί κάποια χημική ισορροπία ανάμεσα στα ιόντα αυτά και το στερεό χλωριούχο άργυρο:



όπου ο δείκτης (s) σημαίνει ότι το σώμα βρίσκεται σε στερεή κατάσταση. Η παραπάνω ισορροπία έχει την έννοια ότι όσα ιόντα Ag^+ και Cl^- εγκαταλείπουν στη μονάδα του χρόνου το κρυσταλλικό πλέγμα του χλωριούχου άργυρου, μεταφερόμενα στο διάλυμα, άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- από το διάλυμα αποτίθενται στο κρυσταλλικό πλέγμα του χλωριούχου άργυρου στη μονάδα του χρόνου.

Από την εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στην παραπάνω περίπτωση, προκύπτει:

$$K = \frac{(Ag^+) (Cl^-)}{(AgCl_{(s)})}$$

όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων Ag^+ και Cl^- έχουν εκφρασθεί σε γραμμοϊόντα ανά λίτρο (gram-ions/lit). Επειδή όμως η συγκέντρωση του στερεού άλατος θεωρείται σταθερή, η τελευταία σχέση γράφεται:

$$K_{sp} = K(\text{AgCl}_{(s)}) = (\text{Ag}^+) (\text{Cl}^-)$$

και εξάγεται από αυτή το συμπέρασμα ότι το γινόμενο των δράσων μαζών των ιόντων ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, σε κορεσμένο διάλυμα του, είναι σταθερό.

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται **σταθερά του γινομένου διαλυτότητας** του άλατος και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Είναι φανερό ότι από την τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας ενός άλατος σε ορισμένη θερμοκρασία είναι δυνατό να υπολογισθεί η διαλυτότητα του άλατος στην ίδια θερμοκρασία και αντίστροφα, από την τιμή της διαλυτότητας του άλατος μπορεί να προσδιορισθεί η σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του.

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του φωσφορικού ασβεστίου, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, στους 25°C , αν είναι γνωστή στη θερμοκρασία αυτή η τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας $K_{sp} = 1,3 \cdot 10^{-32}$.

Λύση.

Η ισορροπία, που αποκαθίσταται μεταξύ του στερεού $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ και των ιόντων του στο διάλυμα περιγράφεται από την αντίδραση:



Αν τώρα θεωρηθεί ότι η διαλυτότητα του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ είναι x moles/lit στους 25°C , αυτό σημαίνει ότι έχουν διαλυθεί x moles του άλατος σε ένα λίτρο διαλύματος, προκειμένου το διάλυμα να καταστεί κορεσμένο. Επειδή δηλητή διαλυμένη ποσότητα του άλατος είναι σε μορφή ιόντων στο διάλυμα, τα x moles/lit του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ θα δώσουν, σύμφωνα με την παραπάνω διάσταση, $3x$ gram-ions/lit ιόντα Ca^{++} και $2x$ gram-ions/lit ιόντα $\text{PO}_4^{=}$. Θα είναι δηλαδή:

$$(\text{Ca}^{++}) = 3x \quad \text{και} \quad (\text{PO}_4^{=}) = 2x$$

Από την έκφραση της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας για την παραπάνω ισορροπία:

$$K_{sp} = (\text{Ca}^{++})^3 \cdot (\text{PO}_4^{=})^2$$

και με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων των ιόντων με τις τιμές συναρτήσει του x , προκύπτει:

$$K_{sp} = (3x)^3 \cdot (2x)^2 \quad \text{ή} \quad 1,3 \cdot 10^{-32} = 108x^5, \text{ οπότε } x = 1,64 \cdot 10^{-7}$$

Άρα η διαλυτότητα του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στους 25°C βαθμούς είναι $1,64 \cdot 10^{-7}$ mole /lit ή $1,64 \cdot 10^{-7} \cdot 310,19 = 5,08 \cdot 10^{-5}$ g/lit, όπου $310,19$ g το mole του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Παράδειγμα 2.

Η διαλυτότητα του χρωμικού βαρίου, $BaCrO_4$, στο νερό είναι $2,33 \cdot 10^{-4}$ g ανά 100 ml διαλύματος σε θερμοκρασία 25°C. Να βρεθεί η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του άλατος στην ίδια θερμοκρασία, αν δίνεται το μοριακό βάρος του ίσο με 253,37.

Λύση.

Η ισορροπία μεταξύ του στερεού άλατος και των ιόντων του έχει ως εξής:



και η σταθερά γινομένου διαλυτότητας, κατά συνέπεια, θα είναι:

$$K_{sp} = (Ba^{++}) \cdot (CrO_4^-)$$

Στα 100 ml διαλύματος διαλύονται $2,33 \cdot 10^{-4}$ g άλατος

Στα 1000 ml διαλύματος διαλύονται $2,33 \cdot 10^{-3}$ g

$$\text{ή } \frac{2,33 \cdot 10^{-3}}{253,37} = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ mole άλατος}$$

Αφού, λοιπόν, διαλύονται από το άλας $9,2 \cdot 10^{-6}$ mole /lt, θα δίνουν $9,2 \cdot 10^{-6}$ gram-ions/lit ιόντα Ba^{++} και $9,2 \cdot 10^{-6}$ gram-ions/lit ιόντα CrO_4^- σύμφωνα με την παραπάνω διάσταση. Θα είναι δηλαδή:

$$(Ba^{++}) = (CrO_4^-) = 9,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{άρα } K_{sp} = (Ba^{++}) \cdot (CrO_4^-) = (9,2 \cdot 10^{-6})^2 = 8,46 \cdot 10^{-11}$$

5.4 Διάσταση του νερού. pH.

Το εντελώς καθαρό νερό πάρουσιάζει μία πολύ μικρή αγωγιμότητα, γεγονός που υποδηλώνει ότι πρέπει να υπάρχουν σε πολύ μικρό ποσοστό κάποιου είδους ιόντα, εκτός από τα μόρια του νερού. Τα ιόντα αυτά προέρχονται από τη διάσταση των μορίων του νερού, η οποία λαμβάνει χώρα σε έξαιρετικά μικρό ποσοστό (στα 500 περίπου εκατομμύρια μορίων δίσταται μόλις ένα) και περιγράφεται από την αντίδραση:



ή απλούστερα:



Από την εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στην τελευταία αντίδραση, προκύπτει η σχέση:

$$K = \frac{(H^+) (OH^-)}{(H_2O)}$$

όπου (H^+) η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και (OH^-) η συγκέντρωση

των ανιόντων υδροξυλίου, εκφρασμένες σε γραμμοϊόντα ανά λίτρο (gram-ions/lit), ενώ (H_2O) είναι η συγκέντρωση των αδιάστατων μορίων του νερού σε γραμμομόρφια ανά λίτρο (moles/lit).

Λόγω του εξαιρετικά μικρού βαθμού διαστάσεως των μορίων του νερού, η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή και ίση με:

$$(H_2O) = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ moles/lit}$$

Έτσι, από τη σχέση που εκφράζει την ισορροπία διαστάσεως του νερού, προκύπτει:

$$K \cdot (H_2O) = K \cdot 55,55 = (H^+) \cdot (OH^-)$$

$$\therefore K_w = (H^+) \cdot (OH^-)$$

Η K_w ονομάζεται *σταθερά του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού* και, στη θερμοκρασία των $25^\circ C$, έχει την τιμή $K_w = 10^{-14}$. Για τη θερμοκρασία, δηλαδή, αυτή είναι:

$$(H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-14}$$

Από την αντίδραση διαστάσεως του νερού, προκύπτει ότι, για το εντελώς καθαρό νερό, οι συγκεντρώσεις (H^+) και (OH^-) πρέπει να είναι ίσες. Άρα θα είναι:

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7} \text{ gram-ion /lit}$$

Το γεγονός ότι το γινόμενο της συγκεντρώσεως των ιόντων του νερού είναι σταθερό, έχει τις παρακάτω συνέπειες:

Αν προστεθεί οξύ στο νερό, η συγκέντρωση των H^+ αυξάνεται, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των OH^- να ελαττώνεται, ώστε το γινόμενο $(H^+) \cdot (OH^-)$ να παραμένει σταθερό και ίσο με 10^{-14} στους $25^\circ C$.

Αντίθετα, αν προστεθεί κάποια βάση στο νερό, τότε αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων OH^- , όπότε ελαττώνεται η συγκέντρωση των H^+ , ώστε το γινόμενο $(H^+) \cdot (OH^-)$ πάλι να παραμένει σταθερό, ίσο με 10^{-14} στους $25^\circ C$.

Από τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα οξέος, βάσεως ή άλατος οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- μεταβάλλονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το γινόμενό τους να είναι πάντοτε ίσο με 10^{-14} στους $25^\circ C$.

Επειδή οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- είναι συνήθως πολύ μικρές και έκφραζονται με κάποια αρνητική δύναμη του δέκα, δηλαδή:

$$(H^+) = 10^{-p} \text{ και } (OH^-) = 10^{-p}$$

διατυπώθηκε από τον Sörensen η άποψη να έκφραζονται οι συγκεντρώσεις αυτές με τον αντίθετο δεκαδικό λαγάριθμό τους. Ο Sörensen έδωσε στον αριθμό αυτό το σύμβολο pH από τα αρχικά γράμματα της έκφρασεως Puissance Hydrogène

(δύναμη που είναι υψωμένο το 10 στην τιμή που εκφράζει τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου) και pOH αντίστοιχα για τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου. Κατά συνέπεια:

pH είναι ο αντίθετος δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσεως των ιόντων υδρογόνου, δηλαδή:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

και

pOH είναι ο αντίθετος δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσεως των ιόντων υδροξυλίου, δηλαδή:

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

Επειδή στους 25°C είναι πάντοτε $(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 10^{-14}$, συνεπάγεται ότι θα είναι και $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, δηλαδή:

Το άθροισμα του pH και του pOH οποιουδήποτε υδατικού διαλύματος είναι ίσο με 14 στους 25°C .

Αν πρόκειται για εντελώς καθαρό νερό, είναι:

$$(\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7}, \text{ από όπου συνεπάγεται } \text{pH} = \text{pOH} = 7, \text{ δηλαδή:}$$

Το pH και το pOH του καθαρού νερού είναι ίσα με 7 στους 25°C .

Στον πίνακα 5.4.1 αναγράφονται οι τιμές του pH και του pOH διαλυμάτων ισχυρών οξέων και βάσεων (που, ως γνωστό, υφίστανται πλήρη διάσταση) σε διάφορες κανονικότητες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1

Διάλυμα	(H^+)	pH	(OH^-)	pOH
1 N ισχυρού οξέος	10^0	0	10^{-14}	14
0,1 N ισχυρού οξέος	10^{-1}	1	10^{-13}	13
0,01 N ισχυρού οξέος	10^{-2}	2	10^{-12}	12
0,001 N ισχυρού οξέος	10^{-3}	3	10^{-11}	11
0,0001 N ισχυρού οξέος	10^{-4}	4	10^{-10}	10
...
Καθαρό νερό	10^{-7}	7	10^{-7}	7
...
0,0001 N ισχυρής βάσεως	10^{-10}	10	10^{-4}	4
0,001 N ισχυρής βάσεως	10^{-11}	11	10^{-3}	3
0,01 N ισχυρής βάσεως	10^{-12}	12	10^{-2}	2
0,1 N ισχυρής βάσεως	10^{-13}	13	10^{-1}	1
1 N ισχυρής βάσεως	10^{-14}	14	10^0	0

Από τον πίνακα, προκύπτει ότι κάθε διάλυμα του οποίου το pH είναι μικρότερο από 7, είναι όξινο, ενώ, αν είναι μεγαλύτερο από 7 είναι αλκαλικό (βασικό).

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος νιτρικού οξέος, HNO_3 , περιεκτικότητας

0,063% κατ' όγκον. Δίνεται το μοριακό βάρος του οξέος ίσο με 63

Λύση.

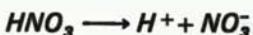
Για να υπολογισθεί το pH, πρέπει πρώτα να βρεθεί η συγκέντρωση των H^+

Στα 100 ml διαλύματος περιέχονται 0,063 g οξέος.

Στα 1000 ml διαλύματος περιέχονται 0,63 g

$$\text{ή } \frac{0,63}{63} = 10^{-2} \text{ mole οξέος}$$

Άρα η συγκέντρωση του οξέος είναι $10^{-2} M (= 10^{-2} \text{ mole /lt})$. Επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ δίσταται πλήρως στο νερό:



Θα πρέπει τα 10^{-2} mole /lt του οξέος να δώσουν $10^{-2} \text{ gram-ion /lt}$ ιόντα H^+ . Άρα, θα είναι:

$$(H^+) = 10^{-2} \text{ gram-ion /lt} \quad \text{και}$$

$$pH = -\log (H^+) = -\log 10^{-2} = -(-2) = 2$$

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος αμμωνίας $0,01 M$, αν δίνεται η $K_w = 10^{-14}$ και ότι η διάσταση της αμμωνίας στη συγκέντρωση αυτή είναι 4,15%.

Λύση.

Η αμμωνία είναι ασθενής βάση και δίσταται στο νερό, σύμφωνα με την αμφιδρομή αντίδρασης:



Από τον ορισμό του βαθμού διαστάσεως (a) προκύπτει ότι:

$$(NH_4^+) = (OH^-) = aC$$

όπου C είναι η συνολική συγκέντρωση των αδιάστατων και εν διαστάσει μορίων της αμμωνίας στο διάλυμα, δηλαδή $C = 0,01 M (= 0,01 \text{ mole /lt})$. Άρα θα είναι:

$$(OH^-) = \frac{4,15}{100} 0,01 = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ gram-ion /lt}$$

Είναι όμως γνωστό ότι για κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει:

$$(H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-14} \quad \text{στη θερμοκρασία των } 25^\circ C.$$

Από την τελευταία σχέση, προκύπτει:

$$(H^+) = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} = \frac{10^{-14}}{4,15 \cdot 10^{-4}} = 2,41 \cdot 10^{-11} \text{ και}$$

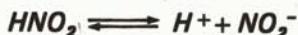
$$\rho H = -\log(H^+) = -\log(2,41 \cdot 10^{-11}) = -\log 2,41 - \log 10^{-11} = -0,38 + 11 \\ = 10,62$$

Παράδειγμα 3.

Να υπολογισθεί το ρH διαλύματος νιτρώδους οξέος, HNO_3 , περιεκτικότητας $0,15 M$, αν δίνεται η σταθερά διαστάσεως του οξέος $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Λύση.

Το HNO_3 ως ασθενές οξύ διίσταται, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



Έστω ότι από τα συνολικά $moles/l$ του οξέος (δηλ. τα $0,15 moles/l$) διίστανται $x moles/l$. Από την παραπάνω αντίδραση είναι φανέρο ότι τα $x moles/l$ του οξέος, που θα διασταθούν, θα δώσουν $x gram\text{-ions}/l$ H^+ και $x gram\text{-ions}/l$ NO_3^- . Άρα θα περισσέψουν $(0,15 - x) moles/l$ αδιάστατου νιτρώδους οξέος. Θα είναι, δηλαδή, μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$(HNO_3) = (0,15 - x) moles/l, (H^+) = (NO_3^-) = x gram\text{-ions}/l.$$

Από την έκφραση της σταθεράς διαστάσεως του νιτρώδους οξέος:

$$K_a = \frac{(H^+) (NO_3^-)}{(HNO_3)}$$

και με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων και της K_a από τις πινές τους, προκύπτει:

$$4,5 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,15 - x}$$

$$\text{από όπου } x = 8 \cdot 10^{-3} = (H^+) \text{ και κατά συνέπεια } \rho H = -\log(H^+) = -\log(8 \cdot 10^{-3}) \\ = -\log 8 - \log 10^{-3} = -0,9 + 3 = 2,1.$$

5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα.

Ορισμένα διαλύματα έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το ρH τους πρακτικά σταθερό, όταν προστεθούν σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων.

Τα διαλύματα αυτά ονομάζονται **ρυθμιστικά διαλύματα** και είναι συνήθως προϊόντα μερικής εξουδετερώσεως ασθενών οξέων από ισχυρές βάσεις ή ασθενών βάσεων από ισχυρά οξέα. Πρόκειται δηλαδή για διαλύματα, στα οποία η διαλυμένη ουσία είναι μίγμα ασθενούς οξέος και άλατός του, όπως π.χ. το μίγμα οξικού οξέος και οξικού νατρίου, ή μίγμα ασθενούς βάσεως και άλατός της, όπως π.χ. το μίγμα αμμωνίας και χλωριούχου αμμωνίου.

5.6 Δείκτες.

Δείκτες ονομάζονται οι ενώσεις, οι οποίες έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν

το χρώμα τους μέσα σε αυστηρά καθορισμένα όρια του pH.

Οι ενώσεις αυτές είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων τα αδιάστατα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα, στα οποία διίστανται τα μόρια αυτά κατά τη διάλυσή τους στο νερό.

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό της τιμής του pH κατά προσέγγιση, καθώς και στον ποσοτικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων, με την ογκομετρική μέθοδο. Κατά τη μέθοδο αυτή μετράται ο όγκος πρότυπου διαλύματος οξέος ή βάσεως γνωστής περιεκτικότητας, που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση ορισμένου όγκου διαλύματος βάσεως ή οξέος αντίστοιχα άγνωστης περιεκτικότητας. Ο δείκτης στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του τελικού σημείου, δηλαδή του σημείου στο οποίο η εξουδετέρωση έχει ολοκληρωθεί.

5.7 Υδρόλυση.

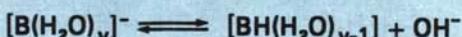
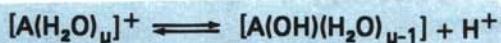
Κατά τη διάλυση των αλάτων στο νερό, τα ιόντα τους προσλαμβάνουν μόρια νερού και εφυδατώνονται.

Έτσι, κατά τη διάλυση του άλατος AB στο νερό, τα ιόντα του A⁺ και B⁻ βρίσκονται με τη μορφή [A(H₂O)_μ]⁺ και [B(H₂O)_ν]⁻ αντίστοιχα, όπου μ και ν φυσικοί αριθμοί, που εξαρτώνται από το μέγεθος και το φορτίο του ιόντος. Τα πολικά μόρια του νερού, που βρίσκονται προσκολλημένα στα ιόντα, κάτω από την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου του ιόντος πολώνονται ακόμα περισσότερο με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση να αποδώσουν H⁺ ή OH⁻. Από τα εφυδατωμένα ιόντα, εκείνα που διευκολύνουν περισσότερο την απόσπαση ιόντων H⁺ ή OH⁻ από τα μόρια νερού της εφυδατώσεως, είναι όσα έχουν μικρό όγκο και μεγάλο φορτίο.

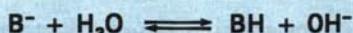
Η αντίδραση, λοιπόν, του νερού με ένα τουλάχιστον από τα ιόντα ενός άλατος, η οποία οδηγεί στη μεταβολή της συγκεντρώσεως των H⁺ του διαλύματος, ονομάζεται **υδρόλυση**.

Άμεση συνέπεια της υδρολύσεως είναι το γεγονός ότι τα διαλύματα ορισμένων κανονικών αλάτων παρουσιάζουν όξινο ή αλκαλικό χαρακτήρα.

Η υδρόλυση, επομένως, στη περίπτωση ενός άλατος AB, μπορεί γενικά να περιγραφεί από τις αντιδράσεις:



ή αν, για λόγους απλότητας παραλειφθούν τα μόρια νερού της εφυδατώσεως, που δεν διίστανται:



Στην πραγματικότητα και με βάση τις αντιλήψεις Brönsted και Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, η υδρόλυση είναι αντίδραση του νερού με θετικά φορτισμένα οξέα (A⁺), προς σχηματισμό ασθενούς βάσεως (AOH) και ιόντων H⁺ ή με αρνητικά

φορτισμένες βάσεις (B^-), προς σχηματισμό ασθενούς οξέος (BH) και ιόντων OH^- .

Αν θεωρήσουμε το φαινόμενο της υδρολύσεως σε σχέση με το είδος του ιόντος που υδρολύεται στο άλας, διάκρινομε τις παρακάτω τέσσερις περιπτώσεις:

1) Άλατα, των οποίων το κατίον υδρολύεται ισχυρά, ενώ το ανιόν αμελητέα. Τα άλατα αυτά προέρχονται από εξουδετέρωση ασθενών βάσεων από ισχυρά οξέα και τα διαλύματά τους παρουσιάζουν δξινο χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι το χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), το νιτρικό αμμώνιο (NH_4NO_3) και γενικά τα άλατα του αμμωνίου με ισχυρά ανόργανα οξέα.

2) Άλατα, των οποίων το ανιόν υδρολύεται ισχυρά, ενώ το κατίον αμελητέα. Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ασθενών οξέων από ισχυρές βάσεις και τα διαλύματά τους παρουσιάζουν βασικό χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τα κυανιούχα, θειούχα, ανθρακικά, φωσφορικά κ.ά. άλατα των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών.

3) Άλατα, των οποίων και το κατίον και το ανιόν υδρολύονται ισχυρά. Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ασθενών οξέων από ασθενείς βάσεις και τα διαλύματά τους παρουσιάζουν δξινο, βασικό ή ουδέτερο χαρακτήρα, ανάλογα με το σχετικό βαθμό υδρολύσεως του κατίοντος και του ανιόντος.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τα κυανιούχα, θειούχα, ανθρακικά και φωσφορικά άλατα του αμμωνίου.

4) Άλατα, των οποίων δεν υδρολύεται ούτε το κατίον ούτε το ανιόν. Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων από ισχυρές βάσεις και τα διαλύματά τους παρουσιάζουν ουδέτερο χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τα χλωριούχα, νιτρικά, χλωρικά κ.ά. άλατα των αλκαλίων.

Βαθμός υδρολύσεως ονομάζεται το κλάσμα του πολε του άλατος που έχει υποστεί υδρόλυση.

Δηλαδή ο βαθμός υδρολύσεως α είναι ίσος με το λόγο της συγκεντρώσεως (σε molles ανά λίτρο) του άλατος, που υδρολύθηκε, προς τη συνολική συγκέντρωση του άλατος, που έχει διαλυθεί στο νερό. Παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν και ένα ($0 < a < 1$) κατά τρόπο ανάλογο προς το βαθμό διαστάσεως.

Έστω η ισορροπία υδρολύσεως στην περίπτωση άλατος AB , του οποίου μόνο το κατίον A^+ υδρολύεται:



Αυτή περιγράφεται από τη σχέση:

$$K = \frac{(AOH) \cdot (H^+)}{(A^+) (H_2O)}$$

Επειδή όμως, όπως έχει αναφερθεί, η συγκέντρωση του νερού είναι περίπου σταθερή και ίση με 55,55 molles/lit, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$K_h = K \cdot 55,55 = \frac{(AOH) (H^+)}{(A^+)}$$

Η νέα σταθερά K_h ονομάζεται **σταθερά υδρολύσεως** του ιόντος A^+ και, κατ' επέκταση, του άλατος AB . Η σταθερά αυτή μπορεί να εκφρασθεί σε συνάρτηση με τη σταθερά του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού K_w και τη σταθερά διαστάσεως της ασθενούς βάσεως, που σχηματίζεται κατά την υδρόλυση:

$$K_h = \frac{K_w}{K_\beta}$$

Με ανάλογο τρόπο, αν πρόκειται για άλας AB , του οποίου υδρολύεται μόνο το ανιόν B^- , η σταθερά υδρολύσεως εκφράζεται από τη σχέση:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{(BH)(OH^-)}{(B^-)}$$

όπου K_a είναι η σταθερά διαστάσεως του ασθενούς οξέος BH , που σχηματίζεται κατά την υδρόλυση του ανιόντος B^- .

Τέλος, στην περίπτωση άλατος AB , του οποίου τόσο το κατιόν A^+ όσο και το ανιόν B^- υδρολύονται, η υδρόλυση θα εκφράζεται με την ισορροπία:



και η σταθερά υδρολύσεως του άλατος με τη σχέση:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_\beta} = \frac{(AOH)(BH)}{(A^+)(B^-)}$$

Με τρόπο ανάλογο προς τη σταθερά διαστάσεως, η σταθερά υδρολύσεως εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Ο βαθμός υδρολύσεως εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του άλατος και την προσθήκη κοινού ιόντος, όπως ακριβώς ο βαθμός διαστάσεως.

Παράδειγμα 1.

Να βρεθεί το pH διαλύματος κυανιούχου καλίου (KCN) $0,1\text{ M}$. Δίνεται ο βαθμός υδρολύσεως του άλατος στη συγκέντρωση αυτή $1,55 \cdot 10^{-2}$ και $K_w = 10^{-14}$.

Λύση.

Από τό άλας KCN υδρολύεται μόνο το ανιόν CN^- κατά την ισορροπία:



Σύμφωνα με τον ορισμό του βαθμού υδρολύσεως α θὰ είναι:

$$(HCN) = (OH^-) = aC$$

όπου $C = 0,1\text{ M}$, δηλαδή η συνολική συγκέντρωση του άλατος, που διαλύθηκε στο νερό. Άρα:

$$(OH^-) = 1,55 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ gram-ions/lit} \text{ και}$$

$$(H^+) = \frac{K_w}{(OH^-)} = \frac{10^{-14}}{1,55 \cdot 10^{-3}} = 6,45 \cdot 10^{-12} \text{ gram-ions/lit.} \quad \text{Άρα:}$$

$$pH = -\log(H^+) = -\log(6,45 \cdot 10^{-12}) = -\log 6,45 - \log 10^{-12} = -0,81 + 12 = 11,19.$$

Παράδειγμα 2.

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) 1 M, αν δίνεται η σταθερά διαστάσεως της αμμωνίας (NH_3) $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ και η $K_w = 10^{-14}$.

Λύση.

Από το άλας NH_4Cl υδρολύεται μόνο το καπόν NH_4^+ , κατά την ισορροπία:



η οποία περιγράφεται από τη σχέση:

$$K_h = \frac{K_w}{K_\beta} = \frac{(NH_3)(H_3O^+)}{(NH_4^+)}$$

Έστω ότι από το 1 mole/lit του NH_4Cl έχει υδρολυθεί το κλάσμα του x mole/lit, οπότε θα είναι μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$(NH_4^+) = (1 - x) \text{ gram-ions/lit} \quad (NH_3) = x \text{ moles/lit} \text{ και} \quad (H_3O^+) = x \text{ gram-ion/lit.}$$

Η σχέση, λοιπόν, της σταθεράς υδρολύσεως γράφεται:

$$\frac{K_w}{K_\beta} = \frac{x \cdot x}{1 - x} \quad \text{ή} \quad \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{1 - x}$$

από όπου προκύπτει $x = 2,35 \cdot 10^{-5}$, αν θεωρήσουμε ότι το x είναι πολύ μικρό. σε σχέση με το 1, οπότε ο παρονομαστής του δεύτερου μέλους λαμβάνεται ίσος περίπου με 1. Είναι λοιπόν:

$$(H_3O^+) = (H^+) = x = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ gram-ions/lit} \quad \text{και}$$

$$pH = -\log(H^+) = -\log(2,35 \cdot 10^{-5}) = -\log 2,35 - \log 10^{-5} = -0,37 + 5 = 4,63.$$

5.8 Ερωτήσεις.

- Τι ονομάζεται βαθμός ιονισμού ή διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη και από ποιους παράγοντες εξαρτάται;
- Τι είναι η σταθερά ιονισμού ή διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη και από ποιους παράγοντες εξαρτάται;
- Πώς διαπιπώνεται ο Νόμος αραιώσεως του Ostwald;
- Τι καλείται «επίδραση κοινού ιόντος» και ποια η επίδρασή του στο βαθμό διαστάσεως των ασθενών ηλεκτρολυτών;

5. Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση των H^+ , όταν σ' ένα διάλυμα οξικού οξέος προστεθεί μικρή ποσότητα οξικού νατρίου (CH_3COONa) και γιατί;
 6. Τι ονομάζεται σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ενός δυσδιάλυτου άλατος και από ποιους παράγοντες εξαρτάται;
 7. Πώς ορίζονται η K_w και το pH;
 8. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα ρυθμιστικού διαλύματος.
 9. Τι καλείται «υδρόλυση»; Ποιο είναι το άμεσο αποτέλεσμά της;
 0. Με ποιες γενικές αντιδράσεις μπορεί να περιγραφεί το φαινόμενο της υδρολύσεως;
 11. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα άλατα ανάλογα με τον τρόπο υδρολύσεως τους;
 12. Τι είναι βαθμός υδρολύσεως και τι σταθερά υδρολύσεως;
 13. Πώς θα επηρεασθεί ο βαθμός υδρολύσεως διαλύματος KCN αν προστεθεί σ' αυτό διάλυμα KOH ;
 14. Πού αποδίδετε το γεγονός ότι κατά τη διάλυση του Na_2CO_3 στο νερό ο βαθμός υδρολύσεως των $CO_3^{=}$ κατά το πρώτο στάδιο είναι πολύ μεγαλύτερος από το βαθμό υδρολύσεως των HCO_3^- κατά το δεύτερο στάδιο;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΟΞΕΙΔΩΣΗ – ΑΝΑΓΩΓΗ

6.1 Γενικά περί της οξειδώσεως και της αναγωγής – Αριθμός οξειδώσεως.

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται γενικά σε δύο κατηγορίες:

- 1) Σε αντιδράσεις, κατά τις οποίες δεν μεταβάλλεται η κατάσταση του σθένους των στοιχείων, που μετέχουν σε αυτές.
- 2) Σε αντιδράσεις, κατά τις οποίες μεταβάλλεται η κατάσταση του σθένους των στοιχείων, που μετέχουν σε αυτές.

Όλες π.χ. οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες αναφέρονται στο κεφάλαιο των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ανήκουν στην πρώτη κατηγορία των αντιδράσεων. Οι ελεκτικές δυνάμεις, οι οποίες προκαλούν τις αντιδράσεις αυτές, είναι δυνάμεις, που εξασκούνται μεταξύ ιόντων με αντίθετο φορτίο. Οι αντιδράσεις αυτές (π.χ. εξουδετερώσεις, καταβυθίσεις δυσδιάλυτων αλάτων, υδρόλυση ιόντων κλπ.) πραγματοποιούνται, μόνο αν οι δυνάμεις, που εξασκούνται μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ιόντων, είναι ικανές να υπερνικήσουν τις δυνάμεις, τις οποίες εξασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα αυτά, εμποδίζοντας την εκδήλωση των ελεκτικών δυνάμεων μεταξύ τους. Επίσης, όλες οι διαστάσεις των οξέων, βάσεων και αλάτων, που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα, οφείλονται στην πολική δομή του νερού. Πάντως, όπως αναφέρθηκε, σε όλες τις αντιδράσεις αυτές δεν λαμβάνει χώρα μεταβολή της καταστάσεως του σθένους των στοιχείων που μετείχαν σε αυτές.

Αντίθετα, υπάρχει σημαντικός αριθμός χημικών αντιδράσεων, που διαφέρουν από τις προηγούμενες στο ότι τα στοιχεία, που μετέχουν σε αυτές, μεταβάλλουν την κατάσταση του σθένους των.

Τις αντιδράσεις της κατηγορίας αυτής τις διακρίνομε σε αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής.

Αρχικά και πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονική δομή των ατόμων, είχαν διθεί στην οξείδωση και την αναγωγή οι εξής ορισμοί:

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

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

Έστω π.χ. η αντίδραση της ενώσεως του μεταλλικού χαλκού με το οξυγόνο:



η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση μεταλλικού χαλκού σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και κατά την οποία στην επιφάνεια του μεταλλικού χαλκού σχηματίζεται

μαύρο οξείδιο του χαλκού. Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, κατά την αντίδραση ο χαλκός οξειδώνεται, επειδή ενώνεται με το οξυγόνο. Όπως όμως διαπιστώνεται εύκολα, ενώ πριν από την αντίδραση τόσο ο μεταλλικός χαλκός όσο και το αέριο οξυγόνο έχουν φορτίο μηδέν, στο σχηματιζόμενο οξείδιο του χαλκού, ο χαλκός έχει φορτίο 2+ το δε οξυγόνο 2-.

Το φαινόμενο αυτό της αυξήσεως του θετικού φορτίου του στοιχείου (δηλαδή του χαλκού) ονομάζεται οξείδωση, ενώ το φαινόμενο της μειώσεως του θετικού φορτίου ή της αυξήσεως του αρνητικού φορτίου (δηλαδή του οξυγόνου) ονομάζεται αναγωγή.

Αν εξετάσουμε τη μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής του χαλκού και του οξυγόνου πριν και μετά από την αντίδραση, παρατηρούμε ότι σε αυτήν ο μεν χαλκός αποβάλλει δύο ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε ιόν Cu^{++} , το δε οξυγόνο προσλαμβάνει τα δύο ηλεκτρόνια του χαλκού και μετατρέπεται σε O^{--} . Επειδή μάλιστα το οξυγόνο είναι πάρα πολύ ηλεκτραρνητικό στοιχείο, κατά την ένωσή του με τα στοιχεία (εκτός το φθόριο) αφαιρεί πάντοτε αυτά τα ηλεκτρόνια.

Τα αντίθετα συμβαίνουν κατά την αναγωγή, η οποία, όπως αναφέρθηκε, είχε ορισθεί αρχικά σαν ένωση των στοιχείων με το υδρογόνο. Το υδρογόνο δηλαδή, κάθε φορά που αντιδρά με τα στοιχεία (εκτός από τα μέταλλα), έχει την τάση να προσφέρει το μοναδικό του ηλεκτρόνιο στο στοιχείο με το οποίο ενώνεται και το οποίο ανάγεται. Η αναγωγή δηλαδή του στοιχείου, κατά την ένωσή του με το υδρογόνο, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού του σθένους, που συνοδεύει την πρόσληψη του ηλεκτρονίου από το υδρογόνο.

Με βάση τα παραπάνω:

Οξείδωση ενός στοιχείου είναι η αποβολή ηλεκτρονίων από αυτό, ενώ αναγωγή ενός στοιχείου είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από αυτό.

Από τα παραπάνω όμως είναι φανερό ότι, για να γίνει οξείδωση, δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο, που έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια, όπως π.χ. τα αλογόνα. Προφανώς δε, τόσο περισσότερο οξειδωτικό είναι ένα στοιχείο, όσο περισσότερο ηλεκτραρνητικό είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερη τάση έχει να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Επομένως, τα περισσότερο οξειδωτικά στοιχεία είναι το φθόριο, οξυγόνο και χλώριο, τα οποία είναι και τα περισσότερο ηλεκτραρνητικά.

Κατά τρόπο ανάλογο, για να γίνει μία αναγωγή, δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το υδρογόνο αλλά οποιοδήποτε ηλεκτροθετικό στοιχείο, που έχει μεγάλη τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια, όπως π.χ. τα μέταλλα των αλκαλίων. Τόσο δε περισσότερο αναγωγικό είναι ένα στοιχείο, όσο περισσότερο ηλεκτροθετικό είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει ηλεκτρόνια. Έτσι, εκτός από τα μέταλλα των αλκαλίων, πολύ αναγωγικά είναι το ασβέστιο, μαγνήσιο, αργίιο κ.ά.

Με βάση τα παραπάνω:

Οξειδωτικά σώματα, δηλαδή σώματα, που μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση, είναι τα στοιχεία τα οποία έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ή οι χημικές ενώσεις, που περιέχουν οξειδωτικά στοιχεία.

Αναγωγικά σώματα, δηλαδή σώματα, που μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή, είναι τα στοιχεία, τα οποία έχουν την τάση να αποβάλλουν ηλεκτρόνια ή οι χημικές ενώσεις, που περιέχουν αναγωγικά στοιχεία.

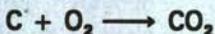
Όπως αναφέρθηκε κατά την οξείδωση, το στοιχείο που οξειδώνεται αποβάλλει

ηλεκτρόνια. Αυτά προσλαμβάνονται από το στοιχείο που προκαλεί την οξείδωση, το οποίο και ανάγεται. Επίσης, κατά την αναγωγή, το στοιχείο που ανάγεται προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Αυτά του τα παρέχει το στοιχείο που προκαλεί την αναγωγή, το οπόιο και οξειδώνεται.

Επομένως, οι αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής αλληλοσυνδέονται και λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, αντισταθμίζοντας η μία την άλλη στην πρόσληψη και αποβολή ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής ονομάζονται αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

6.2 Αριθμός οξειδώσεως.

Εκτός από τις αντιδράσεις οξειδώσεως και αναγωγής, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα αποβολή και πρόσληψη ηλεκτρονίων, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, στις οποίες δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως π.χ. η καύση του άνθρακα:



Το διοξείδιο του άνθρακα, που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση, είναι ομοιοπολική ένωση, έχει δηλαδή σχηματισθεί από αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων. Άρα, στην περίπτωση αυτή δεν έχει λάβει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, ώστε να σχηματισθούν ιόντα, όπως γίνεται στις ετεροπολικές ενώσεις.

Στις οξειδοαναγωγικές, λοιπόν, αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν μόνο ομοιοπολικές ενώσεις, η οξείδωση και η αναγωγή δεν καλύπτονται από τον παραπάνω ορισμό, διότι δεν λαμβάνει χώρα ούτε αποβολή ούτε πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Για την παρακολούθηση ακριβώς του μηχανισμού του συνόλου των αντιδράσεων οξειδώσεως και αναγωγής, έχει εισαχθεί ο όρος του αριθμού οξειδώσεως.

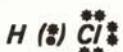
Έτσι, για τις ετεροπολικές ενώσεις, αριθμός οξειδώσεως είναι το πραγματικό φορτίο, που έχει κάθε ίον. Για τις ομοιοπολικές έξι άλλου ενώσεις, αριθμός οξειδώσεως είναι το φαινομενικό φορτίο, που αποκτούν τα δτομα αν τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο από τα δτομα που ενώνονται.

Παράδειγμα 1.

Εστία η ετεροπολική ένωση χλωριούχο νάτριο ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$), η οποία, όπως είναι γνωστό αποτελείται από ιόντα Na^+ και ιόντα Cl^- . Στην ένωση αυτή, ο αριθμός οξειδώσεως του Na είναι +1 ενώ του χλωρίου -1.

Παράδειγμα 2.

Εστία η ομοιοπολική ένωση υδροχλώριο (HCl). Τα δύο δτομα εδώ συγκρατούνται με ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο έχει προκύψει από την αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε δτομα:

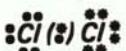


Αν τώρα θεωρηθεί ότι το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων ανήκει εξ ολοκλήρου στο χλώριο, που είναι ηλεκτραρνητικότερο από το υδρογόνο, τότε αυτό θα αποκτήσει ένα φαινομενικό φορτίο -1, ενώ το υδρογόνο θα αποκτήσει ένα επίσης

Φαινομενικό φορτίο +1. Άρα, στην παραπάνω ένωση ο αριθμός οξειδώσεως του χλωρίου είναι -1 ενώ του υδρογόνου +1.

Παράδειγμα 3.

Έστω το μόριο του χλωρίου (Cl_2). Και εδώ τα δύο άτομα συνδέονται με ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων:



Επειδή δύμας τα δύο άτομα έχουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα, δεν είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων ανήκει σε κάποιο από τα δύο. Έτσι, αποδίδεται από ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους σε καθένα από τα δύο άτομα, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι φορτίζεται κάποιο από αυτά. Κατά συνέπεια, ο αριθμός οξειδώσεως σε κάθε ένα από τα άτομα του χλωρίου είναι μηδέν.

Από τα παραπάνω παραδείγματα έγινε φανερό ότι, για να βρεθεί ο αριθμός οξειδώσεως ενός στοιχείου σε κάποια ένωσή του, θα πρέπει να είναι γνωστή η τιμή της ηλεκτραρνητικότητας όλων των ατόμων που συγκροτούν την ένωση αυτή. Ανάλογα πάντως με τη φύση της χημικής ένώσεως, στην οποία μετέχει ένα στοιχείο, ο αριθμός οξειδώσεως του καθορίζεται με βάση τους παρακάτω συμβατικούς κανόνες:

1) Όλα τα στοιχεία σε ελεύθερη κατάσταση, έχουν αριθμό οξειδώσεως ίσο με το μηδέν.

2) Στις ετεροπολικές ένώσεις:

α) Τα θετικά ιόντα των στοιχείων έχουν θετικό αριθμό αξειδώσεως και αριθμητικά ίσο προς το φορτίο τους.

β) Τα αρνητικά ιόντα των στοιχείων έχουν αρνητικό αριθμό οξειδώσεως και αριθμητικά ίσο προς το φορτίο τους.

γ) Στα πολυατομικά και γενικά σύμπλοκα ιόντα, το δθροισμα των αριθμών οξειδώσεως των ατόμων, τα οποία αποτελούν το ίον, είναι αριθμητικά ίσο με το φορτίο του ιόντος.

3) Στις ομοιοπολικές ένώσεις:

α) Το περισσότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο έχει αρνητικό αριθμό οξειδώσεως, ενώ το περισσότερο ηλεκτροθετικό έχει θετικό.

Στην περίπτωση π.χ. του CO_2 , το άτομο του άνθρακα συνεισέφερε τέσσερα ηλεκτρόνια, για το σχηματισμό χημικών δεσμών με το οξυγόνο. Κατά συνέπεια, ο αριθμός οξειδώσεως του μεν ατόμου του άνθρακα είναι +4, του δε κάθε ατόμου του οξυγόνου -2. Εξ αλλού, επειδή το μεν υδρογόνο είναι περισσότερο ηλεκτροθετικό από τον άνθρακα το δε χλώριο περισσότερο ηλεκτραρνητικό, κατά τη μετατροπή του μεθανίου (CH_4) με χλωρίωση σε χλωρομεθάνιο (CH_3Cl), διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), χλωροφέρμιο ($CHCl_3$) και τελικά τετραχλωράνθρακα (CCl_4), ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα μεταβάλλεται διαδοχικά από -4 (στο CH_4) σε -2 (στο CH_3Cl), σε 0 (στο CH_2Cl_2), σε +2 (στο $CHCl_3$) και σε +4 (στον CCl_4).

Τέλος, ενώ στο CH_4 ο αριθμός οξειδώσεως του άνθρακα είναι -4 , στο αιθάνιο (CH_3CH_3) είναι -3 (διότι ενώνεται μόνο με 3 άτομα H), στο αιθυλένιο ($CH_2=CH_2$) είναι -2 (διότι ενώνεται μόνο με 2 άτομα H) και στο ακετυλένιο ($CH \equiv CH$) είναι -1 (διότι ενώνεται μόνο με 1 άτομο H).

β) Στοιχεία, όπως ο άνθρακας, το πυρίτιο, το άζωτο, ο φωσφόρος, το χλώριο και άλλα αμέταλλα, καθώς επίσης και ορισμένα μέταλλα, όπως π.χ. το μαγγάνιο, το χρώμιο κ.ά., όταν αποτελούν κεντρικά άτομα ομοιοπολικής κατασκευής μορίων ή ιόντων, όπως π.χ. στα ανθρακικά, πυριτικά, νιτρικά, θειικά, χλωρικά, υπερμαγγανικά και διχρωμικά αντίστοιχα, έχουν κατά κανόνα θετικό αριθμό οξειδώσεως.

γ) Το φθόριο έχει πάντοτε αριθμό οξειδώσεως -1 , το σιγκόνο -2 (εκτός από την ένωσή του με το φθόριο OF_2 , όπου έχει $+2$ και τα υπεροξείδια $[-O-O-]$, όπου έχει -1). Το υδρογόνο έχει πάντοτε αριθμό οξειδώσεως $+1$, εκτός από τις υδρογονούχες ενώσεις των μετάλλων (υδρίδια π.χ. NaH , CaH_2), όπου έχει -1 .

δ) Τέλος, στις ουδέτερες μοριακές ενώσεις, το δύθροισμα των αριθμών οξειδώσεως των ατόμων, που τις αποτελούν, είναι ίσο με το μηδέν.

Παράδειγμα 4.

Να βρεθεί ο αριθμός οξειδώσεως του φωσφόρου στο πυροφωσφορικό οξύ ($H_4P_2O_7$).

Έστω x ο αριθμός οξειδώσεως του φωσφόρου στο πυροφωσφορικό οξύ. Σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες, θα είναι:

$$(+1) \cdot 4 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0, \text{ από όπου } x = +5$$

Άρα, ο αριθμός οξειδώσεως του φωσφόρου στο πυροφωσφορικό οξύ είναι $+5$.

Παράδειγμα 5.

Να βρεθεί ο αριθμός οξειδώσεως του χρωμίου στο διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$).

Αν είναι x ο αριθμός οξειδώσεως του χρωμίου στο διχρωμικό ιόν, τότε, σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες, θα είναι:

$$x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = -2, \text{ από όπου } x = +6$$

Άρα ο αριθμός οξειδώσεως του χρωμίου εδώ είναι $+6$.

Με τη βοήθεια του αριθμού οξειδώσεως, είναι δυνατό να δοθεί ο παρακάτω πλήρης ορισμός για την οξείδωση και την αναγωγή, ώστε να περιλαμβάνονται τόσο οι ετεροπολικές, όσο και οι ομοιοπολικές ενώσεις:

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξειδώσεως ενός στοιχείου.

Αναγωγή είναι η μείωση του αριθμού οξειδώσεως ενός στοιχείου.

6.3 Γραμμοϊσοδύναμα οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων.

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς της οξειδώσεως και αναγωγής, καθορίζονται ως εξής τα γραμμοϊσοδύναμα των οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:

Το γραμμοϊσοδύναμο οξειδωτικού στοιχείου είναι ίσο με το γραμμοάτομο του

οξειδωτικού στοιχείου, διά του αριθμού, ο οποίος εκφράζει τη μείωση του αριθμού οξειδώσεως του στοιχείου κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Το γραμμοϊσοδύναμο αναγωγικού στοιχείου είναι ίσο με το γραμμοόπτομο του αναγωγικού στοιχείου, διά του αριθμού, ο οποίος εκφράζει την αύξηση του αριθμού οξειδώσεως του στοιχείου κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Κατά προέκταση, προκειμένου για οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα χημικές ενώσεις, ισχύει ο ορισμός:

Γραμμοϊσοδύναμο οξειδωτικής ή αναγωγικής χημικής ενώσεως είναι ποσότητα της ενώσεως σε γραμμάρια, η οποία περιέχει ένα γραμμοϊσοδύναμο του οξειδωτικού ή του αναγωγικού της στοιχείου αντίστοιχα.

Έτσι π.χ. το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) δρα οξειδωτικά, διότι ο αριθμός οξειδώσεως του μαγγανίου του μπορεί να μειωθεί από Mn^{+7} , που είναι στο υπερμαγγανικό ιόν του, σε Mn^{+2} , δηλαδή κατά 5 μονάδες. Επομένως, στο υπερμαγγανικό ιόν, το γραμμοϊσοδύναμο του μαγγανίου, ως οξειδωτικό, θα είναι το 1/5 του γραμμοαπότομου του. Η ποσότητα δε αυτή του μαγγανίου περιέχεται στο 1/5 του τοίχη του υπερμαγγανικού καλίου. Κατά συνέπεια:

γραμμοϊσοδύναμο $KMnO_4$ ως οξειδωτικό =

$$= \frac{\text{mole } KMnO_4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{g } KMnO_4$$

Κατά τρόπο ανάλογο, το θειώδες οξύ (H_2SO_3) δρα αναγωγικά, διότι ο αριθμός οξειδώσεως του θείου του μπορεί να αυξηθεί από S^{+4} , που είναι στο θειώδες ιόν, σε S^{+6} , που είναι στο θειικό ιόν, δηλαδή κατά 2 μονάδες. Επομένως, στο θειώδες ιόν, το γραμμοϊσοδύναμο του θείου, ως αναγωγικού, θα είναι το 1/2 του γραμμοαπότομου του. Η ποσότητα δε αυτή του θείου περιέχεται στο 1/2 του τοίχη του θειώδους οξέος. Κατά συνέπεια:

γραμμοϊσοδύναμο H_2SO_3 ως αναγωγικού =

$$= \frac{\text{mole } H_2SO_3}{2} = \frac{82}{2} = 41 \text{g } H_2SO_3$$

Τέλος, όπως στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών, όπου η κανονικότητα αποτελεί το συνήθη τρόπο εκφράσεως της περιεκτικότητάς τους, έτσι και στα διαλύματα οξειδωτικών ή αναγωγικών σωμάτων:

Κανονικό ονομάζεται το διάλυμα του οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος, το οποίο περιέχει ένα γραμμοϊσοδύναμο του οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος αντίστοιχα σε ένα λίτρο του διαλύματος.

Κανονικότητα ενός διαλύματος οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος, ονομάζεται ο αριθμός των γραμμοϊσοδυνάμων του οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος αντίστοιχα, που περιέχονται σε ένα λίτρο διαλύματος.

6.4 Τα κυριότερα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα. Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

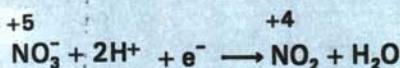
Παρακάτω αναγράφονται τα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα, που χρησιμο-

ποιούνται συνηθέστερα, καθώς και οι αντιδράσεις, μὲ βάση τις οποίες δρουν οξειδωτικά ή αναγωγικά. Επίσης σημειώνονται και οι αριθμοί οξειδώσεως των ατόμων, που υφίστανται οξειδωση ή αναγωγή.

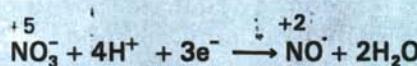
A: Οξειδωτικά σώματα.

1) Το νιτρικό οξύ (HNO_3)

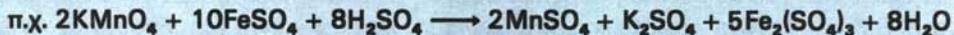
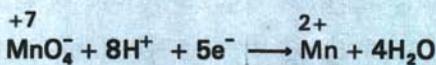
α) Πυκνό διάλυμα:



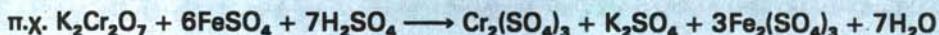
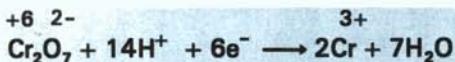
β) Αραιό διάλυμα:



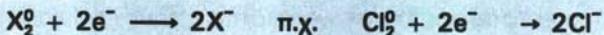
2) Το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) σε δξίνο περιβάλλον:



3) Το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) σε δξίνο περιβάλλον:



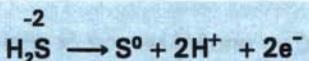
4) Τα αλογόνα (X_2):



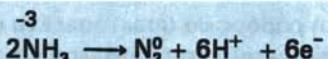
Εκτός από τα παραπάνω, χρησιμοποιούνται επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ορισμένα οξείδια μετάλλων, όπως το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και του μολύβδου (PbO_2), τα υποχλωριώδη, χλωρικά και υπερχλωρικά άλατα των αλκαλίων, η χλωράσβεστος κ.ά.

B: Αναγωγικά σώματα.

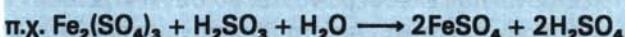
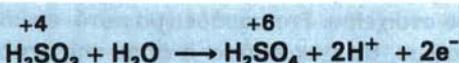
1) Το υδρόθειο (H_2S):



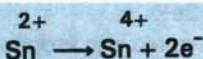
2) Η αμμωνία (NH_3):



3) Το θειώδες οξύ (H_2SO_3) και τα θειώδη άλατα:



4) Ο δισθενής χλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2):



Εκτός από τα παραπάνω, σαν αναγωγικά χρησιμοποιούνται συνήθως και τα ηλεκτροθετικότερα από τα μέταλλα, το υδρογόνο, το υδροϊώδιο κ.ά.

Ο υπολογισμός των συντελεστών στις παραπάνω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, στηρίζεται στο γεγονός ότι η συνολική ελάττωση του αριθμού οξειδώσεως στα δτομα του οξειδωτικού στοιχείου, είναι ίση με τη συνολική αύξηση του αριθμού οξειδώσεως στα δτομα του αναγωγικού στοιχείου.

6.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής.

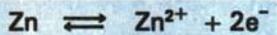
Έχει αναφερθεί ότι κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να θεωρηθεί σαν το αποτέλεσμα δύο αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, μιας οξειδώσεως και μιας αναγωγής. Επομένως, αν θεωρήσουμε ένα διάλυμα, μέσα στο οποίο περιέχεται τόσο η οξειδωμένη όσο και η ανάγμενη μορφή ενός σώματος, τότε μεταξύ των δύο μορφών και των ηλεκτρονίων τα οποία αποβάλλονται και προσλαμβάνονται κατά την οξείδωση και την αναγωγή, θα υπάρχει η ισορροπία:



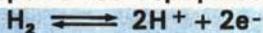
όπου η είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που αποβάλλονται, κατά τη μετάπτωση του σώματος από την αναγωγική του μορφή στην οξειδωτική του μορφή. Επομένως, η θέση της ισορροπίας μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως καθορίζεται από

τις σχετικές τάσεις του μεν αναγωγικού να αποβάλλει του δε οξειδωτικού να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Εφ' όσον όμως οι τάσεις αυτές εκδηλώνονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, δηλαδή με τη δημιουργία ηλεκτρικής ενέργειας, έπειτα ότι μπορούν να εκφρασθούν σε ηλεκτρικά δυναμικά και να μετρηθούν σε μονάδες Volt.

Εάν π.χ. βυθίσουμε μία ράβδο μετάλλου σε ένα διάλυμα που περιέχει ιόντα του, δηλαδή σε ένα διάλυμα αλατός του, η ράβδος θα αποκτήσει ένα ορισμένο δυναμικό που θα αντιστοιχεί στην ισορροπία μεταξύ του μετάλλου και του ιόντος. Έτσι, εάν το μέταλλο είναι ο ψευδάργυρος, το δυναμικό της ράβδου θα καθορίζεται από την ισορροπία:



στην οποία ο μεταλλικός ψευδάργυρος αποτελεί την αναγωγική και το ιόν Zn^{2+} την οξειδωτική μορφή του στοιχείου. Στο παράδειγμα αυτό, επειδή ο ψευδάργυρος είναι ισχυρό αναγωγικό σώμα, θα επικρατήσει η φορά της αντιδράσεως από αριστερά προς τα δεξιά και τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται θα συγκεντρωθούν επάνω στη ράβδο και θα τη φορτίσουν αρνητικά. Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η μέτρηση του δυναμικού, το οποίο αποκτά το ηλεκτρόδιο, παρέχει το μέτρο της οξειδωτικής ή αναγωγικής δυνάμεως του οξειδοαναγωγικού συστήματος. Η μέτρηση αυτή επίτυχάνεται με τη σύγκριση του δυναμικού αυτού προς το δυναμικό, το οποίο αντιστοιχεί στην ισορροπία του υδρογόνου προς τα ιόντα του:



υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Στο δυναμικό της ισορροπίας του υδρογόνου έχει δοθεί συμβατικά η τιμή μηδέν, η δε διαφορά μεταξύ του δυναμικού που εκδηλώνεται κατά μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, όπως αυτή του ψευδάργυρου που είδαμε παραπάνω, και του δυναμικού της ισορροπίας του υδρογόνου ονομάζεται **κανονικό δυναμικό** της οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως (E°).

Με την κατάταξη των μετάλλων και αμέταλλων στοιχείων, με βάση το κανονικό δυναμικό της οξειδοαναγωγής τους, προκύπτει η **ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων**, η οποία, για τα κυριότερα στοιχεία, είναι η αναγραφόμενη στον πίνακα 6.5.1.

Γενικά δύο μικρότερη τιμή έχει το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός μετάλλου, τόσο περισσότερο αναγωγικό είναι τούτο και επομένως τόσο ευκολότερα οξειδώνεται. Αντίστροφα, δύο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός μετάλλου, τόσο δυσκολότερα οξειδώνεται τούτο. Κατ' ανάλογο τρόπο, **ένα αμέταλλο είναι τόσο περισσότερο οξειδωτικό, δύο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής του.** Π.χ. στον πίνακα 6.5.1 βλέπομε ότι το λίθιο είναι περισσότερο αναγωγικό από όλα τα μέταλλα, ότι ο χρυσός οξειδώνεται δυσκολότερα από όλα τα μέταλλα και ότι το φθόριο είναι περισσότερο οξειδωτικό από όλα τα στοιχεία.

Θεωρητικά, ένα στοιχείο μπορεί να ανάγεται από οποιοδήποτε άλλο, που έχει μικρότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από αυτό, σε μία ορισμένη αντίδραση, η δε ζωηρότητα της αναγωγής είναι τόσο μεγαλύτερη, δύο μεγαλύτερη είναι η αλγεβρική διαφορά των κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής των δύο στοιχείων. Π.χ. για το μεταλλικό ψευδάργυρο και το μεταλλικό χαλκό, όπως προκύπτει από τον πίνακα 6.5.1, ισχύουν οι επί μέρους οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις:



επομένως, ο μεταλλικός ψευδάργυρος μπορεί να οξειδωθεί από τα ιόντα Cu^{++} με ταυτόχρονη αναγωγή, από το μεταλλικό ψευδάργυρο των ιόντων του Cu^{++} σε μεταλλικό χαλκό. Δηλαδή η ισορροπία:



ευνοείται κατά τη φορά από αριστερά προς τα δεξιά.

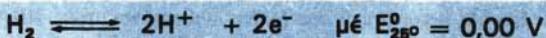
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1.

KANONIKA ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ*

οξειδοαναγωγική αντίδραση	$E_{25^\circ}^0$ (volts)
$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$	-3,03
$K \longrightarrow K^+ + e^-$	-2,92
$Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	-2,87
$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$	-2,71
$Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2,38
$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1,67
$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76
$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0,14
$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0,13
$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H^+ + e^-$	0,00
$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0,34
$J^- \longrightarrow \frac{1}{2}J_2 + e^-$	+0,54
$Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	+0,79
$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$	+0,80
$Pd \longrightarrow Pd^{2+} + 2e^-$	+0,83
$Br^- \longrightarrow \frac{1}{2}Br_2 + e^-$	+1,07
$Pt \longrightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1,20
$Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$	+1,36
$Au \longrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1,50
$F^- \longrightarrow \frac{1}{2}F_2 + e^-$	+2,84

Τα ηλεκτρόνια, τα οποία, στην οξειδοαναγωγική αυτή αντίδραση, κινούνται από αριστερά προς τα δεξιά, αποτελούν το ηλεκτρικό ρεύμα στο ηλεκτρικό στοιχείο Daniel (σχ. 6.5).

Κατά τρόπο ανάλογο, από το συνδυασμό των επιμέρους οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και των δυναμικών τους:



προκύπτει ότι η ισορροπία:

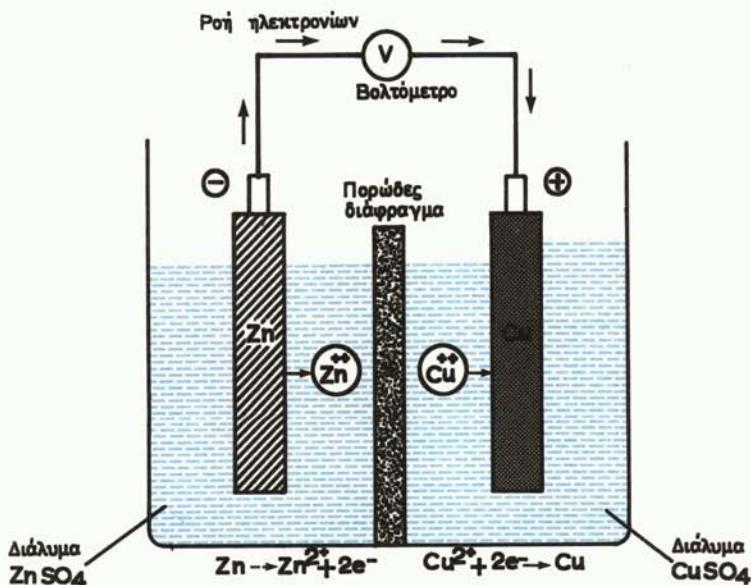


ευνοείται πάρα πολύ προς την κατεύθυνση από αριστερά προς τα δεξιά. Δηλαδή ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει μεγάλη τάση να διαλύεται στα οξέα με έκλυση αε-

*Το πρόσημο των τιμών των δυναμικών οξειδοαναγωγής του πίνακα είναι σύμφωνο με την πρόταση της Διεθνούς Ενώσεως Χημείας (1953). Εξακολουθεί όμως να χρησιμοποιείται επίσης και το αντίθετο πρόσημο.

ρίου υδρογόνου, διότι αυτός παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση αποβολής ηλεκτρονίων από όση παρουσιάζει το υδρογόνο.

Επομένως, η γνώση των επιμέρους κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής των στοιχείων, μας επιτρέπει να γνωρίζουμε ποιά κατεύθυνση ευνοείται κάθε φορά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, μεταξύ οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων.



**Σχ. 6.5.
Ηλεκτρικό στοιχείο Daniel.**

6.6 Ερωτήσεις.

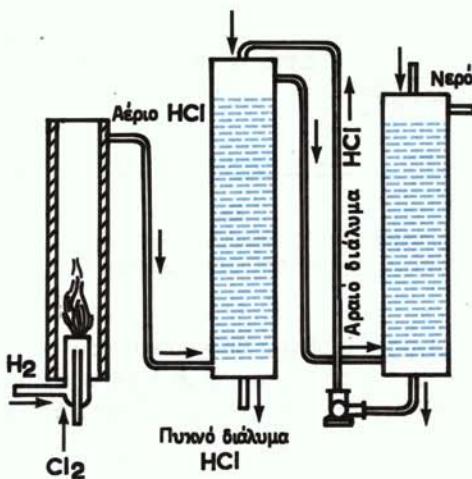
- Πώς είχαν ορισθεί αρχικά η οξειδωση και η αναγωγή, πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονική δομή των ατόμων και διατυπωθεί η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους;
- Πώς ορίζονται σήμερα η οξειδωση και η αναγωγή;
- Ποια σώματα ονομάζονται οξειδωτικά και ποια αναγωγικά;
- Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα οξειδωτικής δράσεως του νιτρικού οξέος και του διχρωμικού καλίου και ένα παράδειγμα αναγωγικής δράσεως του θειώδους οξέος.
- Τι είναι αριθμός οξειδώσεως; Με βάση ποιους κανόνες υπολογίζεται ο αριθμός οξειδώσεως ενός ατόμου σε μια ένωσή του;
- Ποιος είναι ο αριθμός οξειδώσεως του N στις ένωσεις του: NH₃, HNO₃, N₂O, NO₂, HNO₂, NO; (Ο αριθ. οξειδ. του H = +1 και του O = -2).
- Ποιος είναι ο αριθμός οξειδώσεως του C στις ένωσεις του: CH₄, CH₃OH, HCHO, HCOOH, CO₂ και ποιο είναι αντίστοιχα το (ομοιοπολικό) σθένος του;
- Πώς ορίζονται τα γραμμοϊσοδύναμα των οξειδωτικών και αναγωγικών στοιχείων ή ένωσεων;
- Τι καλείται κανονικό διάλυμα οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος, και τι καλείται κανονικότητα διαλύματος οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος;
- Δείξτε χρησιμοποιώντας τις σχετικές αντιδράσεις, τον οξειδωτικό χαρακτήρα των σωμάτων: δι-νιο διάλυμα KMnO₄, Br₂, H₂O₂, MnO₂, SO₂, H₂SO₄, FeCl₃.
- Δείξτε χρησιμοποιώντας τις σχετικές αντιδράσεις, τον αναγωγικό χαρακτήρα των σωμάτων: H₂S, NH₃, SO₂, H₂O₂, SnCl₂, FeCl₂, HJ, H₂, Al, Zn.
- Πώς ορίζεται το κανονικό δυναμικό μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως;
- Τι είναι η ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων και τι πληροφορίες μπορεί να μας δώσει ως προς την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά ενός στοιχείου;
- Να περιγράψετε το ηλεκτρικό στοιχείο Daniel.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

7.1 Υδροχλώριο (HCl).

Βιομηχανική παρασκευή. Σημαντικά ποσά υδροχλωρίου παρασκευάζονται με απ' ευθείας ένωση υδρογόνου και χλωρίου ($H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$), η οποία πραγματοποιείται ή με καύση χλωρίου σε περίσσεια υδρογόνου, ή με διοχέτευση του μίγματος υδρογόνου-χλωρίου μέσα από καταλύτη, όπως ο ενεργός άνθρακας. Το σχήμα 7.1α παριστάνει διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής υδροχλωρίου με καύση χλωρίου σε περίσσεια υδρογόνου. Το σχηματιζόμενο υδροχλώριο διαλύεται σε πύργους, όπου καταιονίζεται νερό και λαμβάνεται πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.



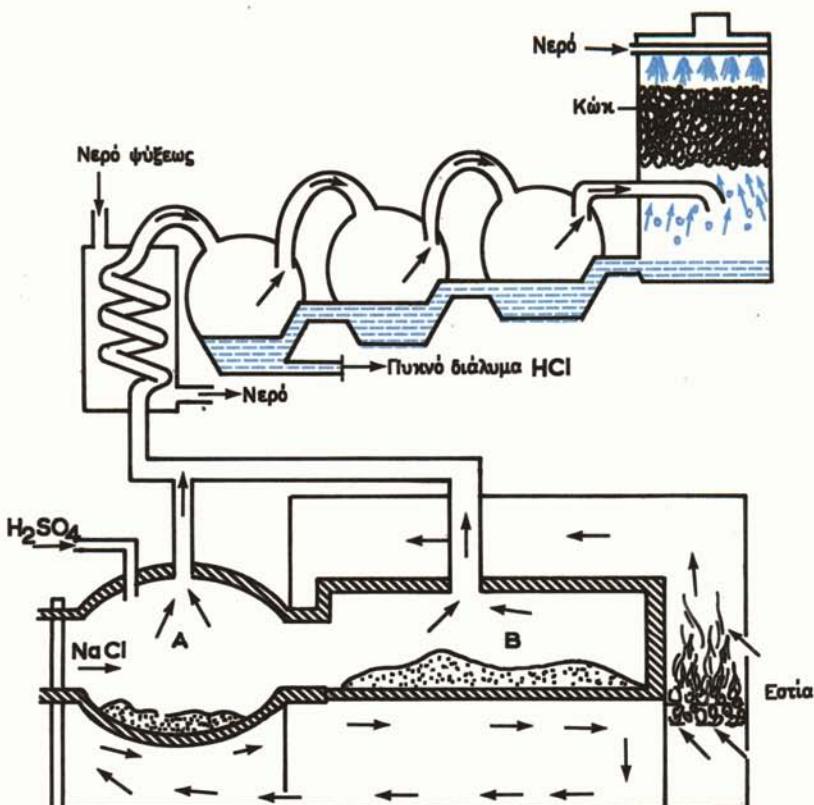
Σχ. 7.1α.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του υδροχλωρίου συνθετικά από υδρογόνο και χλώριο.

Παλαιότερα το υδροχλώριο λαμβανόταν από την επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε στερεό χλωριούχο νάτριο. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε δύο στάδια.

Αρχικά το χλωριούχο νάτριο τοποθετείται στο χώρο Α (σχ. 7.1β) της καμίνου, όπου προστίθεται και το θειικό οξύ. Εκεί λαμβάνει χώρα το πρώτο στάδιο της αντιδράσεως:





Σχ. 7.1β.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του υδροχλωρίου από χλωριούχο νάτριο και θειικό οξύ και διαλύσεως του σχηματιζόμενου υδροχλωρίου στο νερό.

Στη συνέχεια το μήγμα του δξινου θειικού νατρίου, που σχηματίσθηκε, μεταφέρεται μαζί με χλωριούχο νάτριο στον πλησιέστερο της εστίας χώρο Β, ο οποίος θερμαίνεται στους 500°C . Εκεί πραγματοποιείται το δεύτερο στάδιο της αντιδράσεως:



Το υδροχλώριο, που σχηματίζεται κατά τα δύο αυτά στάδια, διαλύεται στο νερό διαβιβαζόμενο μέσα από κατάλληλο σύστημα απορροφήσεως σε πύρgo διαλύσεως. Το σχήμα 7.1β παριστάνει διάγραμμα παρασκευής και διαλύσεως του υδροχλωρίου. Το πυκνό διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος, το οποίο φέρεται στο εμπόριο, έχει πυκνότητα $1,19 \text{ g/cm}^3$ και έχει περιεκτικότητα 38% κατά βάρος.

Ιδιότητες. Το υδροχλώριο είναι αέριο άχρουν δηκτικής οσμής. Είναι πάρα πολύ ευδιάλυτο στο νερό (στους 0°C και ατμοσφαιρική πίεση ένας όγκος νερού διαλύει 500 όγκους υδροχλωρίου), στο οποίο διαλύεται με έκλυση θερμότητας ($17,4 \text{ kcal/mole}$). Τόσο το υδροχλώριο όσο και τα πυκνά διαλύματά του καπνίζουν στον αέρα. Κατά τη θέρμανση των διαλυμάτων του στους 110°C αποστάζει αζεοτροπικό

μίγμα, που περιέχει 20,24% κατά βάρος υδροχλώριο. Το αέριο υδροχλώριο αντιδρά με πολλά μέταλλα, οξείδια, υδροξείδια και ανθρακικά άλατα των μετάλλων. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα πάντοτε παρουσία υγρασίας. Το τελείως ξηρό υδροχλώριο είναι πάρα πολύ περιορισμένης δραστικότητας. Το άνυδρο υγρό υδροχλώριο δεν επιδρά στα διάφορα μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος κ.ά. Επίσης δεν αντιδρά και με διάφορα μεταλλικά οξείδια, όπως π.χ. το οξείδιο του ασβεστίου, καθώς επίσης και με ορισμένα ανθρακικά άλατα.

Αντίθετα τα υδατικά διαλύματα του υδροχλωρίου, δηλαδή τα διαλύματα του υδροχλωρικού οξέος, έχουν τις ιδιότητες του πάρα πολύ ισχυρού οξέος. Διαλύουν πολλά μέταλλα με έκλυση υδρογόνου, όπως ο σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγνήσιο κ.ά. π.χ.:



Μεταξύ των μετάλλων, που δεν διαλύονται από το υδροχλωρικό οξύ, είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο λευκόχρυσος και ο χρυσός. Το θερμό πυκνό υδροχλωρικό οξύ προσβάλλει το χαλκό και το μετατρέπει σε χαλκοχλωριούχο οξύ:



Παρουσία οξυγόνου προσβάλλει τον άργυρο:



Το υδροχλωρικό οξύ αντιδρά επίσης με μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια, κυρίως εν θερμώ, σχηματίζοντας χλωριούχα άλατα των μετάλλων. του κατώτερου σθένους τους, π.χ.:

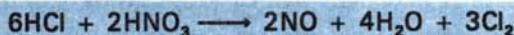


Κατά τη θέρμανση του υδροχλωρικού οξέος με μεταλλικά διοξείδια σχηματίζεται χλώριο, π.χ.:



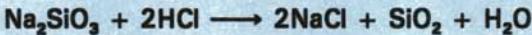
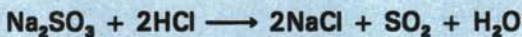
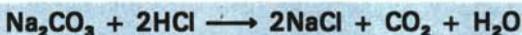
Επίσης χλώριο ελευθερώνεται κατά την επίδραση του υδροχλωρικού οξέος και σε διάφορα άλλα οξειδωτικά σώματα, όπως π.χ. τα υπερμαγγανικά, χρωμικά-διχρωμικά, νιτρικά, χλωρικά-υπερχλωρικά, οξυγόνο παρουσία αλάτων του χαλκού, ως καταλύτη, φθόριο κ.ά.

Στην οξείδωση του υδροχλωρίου και ελευθέρωση του χλωρίου οφείλεται η μεγάλη διαλυτική ικανότητα του μίγματος διαλύματος υδροχλωρικού οξέος και νιτρικού οξέος (βασιλικού νερού), το οποίο προσβάλλει τα ευγενή μέταλλα:



Το υδροχλωρικό οξύ τέλος σαν ισχυρό οξύ διασπά πολλά άλατα ασθενών οξέων, όπως τα ανθρακικά, θειώδη, θειούχα, πυριτικά, νιτρώδη κ.ά. οπότε σχηματί-

Ζεταί το χλωριούχο άλας του μετάλλου και ελευθερώνεται το αντίστοιχο ασθενές οξύ ή το οξείδιο, που είναι ανυδρίτης του οξέος, π.χ.:



Χρήσεις. Το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται ευρύτατα στα εργαστήρια για την παρασκευή διαφόρων αερίων, όπως π.χ. το διοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο κ.ά. και την παρασκευή γνωστής κανονικότητας διαλυμάτων για την εξουδετέρωση και προσδιορισμό της περιεκτικότητας διαλυμάτων βάσεων (ογκομετρική ανάλυση). Το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται και σαν χλωριωτικό μέσο σε αντιδράσεις με διάφορες ανόργανες και οργανικές ενώσεις (π.χ. ακόρεστους υδρογονάνθρακες) καθώς επίσης και σε αντιδράσεις με μέταλλα και οξείδιά τους, κατά τις οποίες σχηματίζονται σύμπλοκα χλωριούχα ιόντα (όπως του χαλκού CuCl_4^- - που αναφέρθηκε, του λευκοχρύσου PtCl_6^- - κ.ά.). Οι τελευταίες αυτές αντιδράσεις δικαιολογούν την ευκολία με την οποία ορισμένα μέταλλα και ενώσεις τους διαλύνονται στο υδροχλωρικό οξύ, αν και είναι ελάχιστα διαλυτά σε άλλα εξ ίσου ισχυρά οξέα, όπως το θειικό και νιτρικό οξύ. Για τους λόγους δε ακριβώς αυτούς το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία.

Το υδροχλωρικό οξύ περιέχεται στο υγρό του στομάχου. Εάν όμως η περιεκτικότητά του αυξηθεί πάρα πολύ, μπορεί να προκαλέσει έλκος του στομάχου. Αντίθετα η μειωμένη περιεκτικότητά του δυσχεραίνει το μηχανισμό της πέψεως και αποτελεί μερικές φορές την αρχική αιτία περιορισμένης αναιμίας. Το πυκνό υδροχλωρικό οξύ προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα, ενώ έκθεση σε ατμόσφαιρα, που περιέχει 0,1% κατ' όγκο αέριο υδροχλώριο, μπορεί να προκαλέσει θάνατο μέσα σε μερικά λεπτά.

Στη βιομηχανία το υδροχλωρικό οξύ είναι το περισσότερο μετά το νιτρικό και το θειικό οξύ χρησιμοποιούμενο οξύ. Χρησιμοποιείται στη παρασκευή χρωμάτων, χημικών αντιδραστηρίων, χλωριούχων αλάτων, στην παρασκευή του βασιλικού νερού για τη διάλυση των ευγενών μετάλλων, στη βιομηχανία του σιδήρου και του χάλυβα, για τον καθαρισμό των μετάλλων, στη βιομηχανία της ζάχαρης, της γλυκόζης, του συνθετικού καουτσούκ, στην υφαντουργία, στην παρασκευή διαφόρων οργανικών φαρμακευτικών προϊόντων και γενικά στη βαριά βιομηχανία.

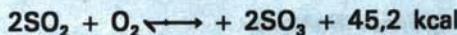
7.2 Θειικό οξύ (H_2SO_4).

Βιομηχανική παρασκευή. Το θειικό οξύ παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά κατά δύο μεθόδους:

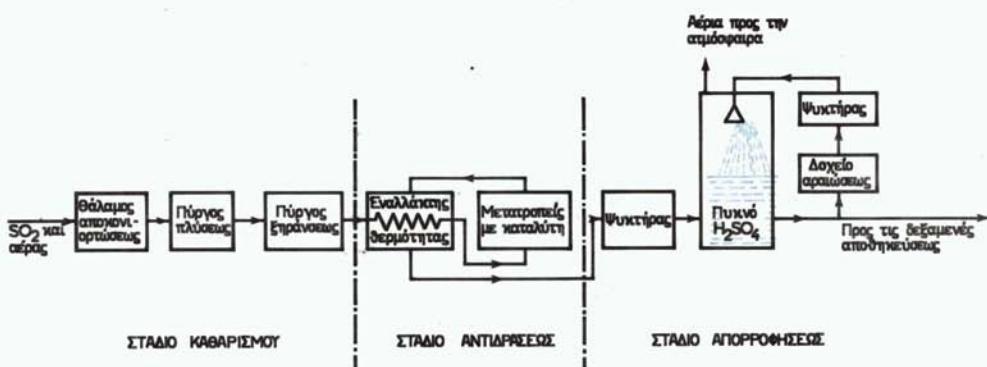
Τη μέθοδο της επαφής και τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων.

a) **Μέθοδος της επαφής.**

Στηρίζεται στην αμφίδρομη αντίδραση οξειδώσεως του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο:



Σύμφωνα με την αρχή του *Le Chatelier* οι καλύτερες συνθήκες για μέγιστη απόδοση της αντιδράσεως θα είναι υψηλή πίεση και χαμηλή θερμοκρασία. Στην πράξη όμως εφαρμόζεται ατμοσφαιρική πίεση, γιατί το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης απόδοσεως με την εφαρμογή υψηλής πίεσεως δεν αντισταθμίζει το μεγάλο κόστος των ειδικών εγκαταστάσεων, που απαιτούνται για τη λειτουργία σε υψηλές πίεσεις. Επίσης, επειδή στις χαμηλές θερμοκρασίες (όπου είναι μεγαλύτερη η απόδοση) η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι μικρή, χρησιμοποιείται καταλύτης. Με ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία 500°C περίπου, παρουσία του καταλύτη, η απόδοση της αντιδράσεως είναι 95%. Το χρησιμοποιούμενο διοξείδιο του θείου προέρχεται ή από φρύξη θειούχων ορυκτών ή καύση θείου, πρέπει δε να είναι πάρα πολύ καθαρό, γιατί οι ακαθαρσίες, που μπορεί να περιέχονται σε αυτό, δηλητηριάζουν τον καταλύτη και καταστρέφουν την καταλυτική δραστηριότητά του. Το σταθερό καθαρό διοξείδιο του θείου με περίσσεια άερα διαβιβάζεται σε σειρά μετατροπέων, όπου περιέχεται ο καταλύτης, με τρόπο που να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια για τα αντιδρώντα αέρια. Σαν καταλληλότερος καταλύτης για την αντίδραση είναι ο λευκόχρυσος, στην πράξη όμως χρησιμοποιείται πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) πάνω σε αδρανή φορέα, το οποίο παρά τη μικρότερη καταλυτική του απόδοση έχει πολύ μικρότερο κόστος και δηλητηριάζεται δυσκολότερα. Μετά τον καταλύτη τα αέρια ψύχονται και φέρονται σε πύργο απορροφήσεως, όπου το τριοξείδιο του θείου διαλύεται σε πυκνό θειικό οξύ. Απ' ευθείας διάλυση του τριοξειδίου του θείου στο νερό είναι πρακτικά αδύνατη, γιατί το μεγάλο ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά τη διάλυση, προκαλεί βρασμό του διαλύματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέφους από πολύ μικρές σταγόνες που συμπυκνώνεται πάρα πολύ δύσκολα. Τελικά από τον πύργο απορροφήσεως λαμβάνεται θειικό οξύ 100%. Σήμερα περισσότερο από τα 2/3 του παραγόμενου θειικού οξέος προέρχονται από τη μέθοδο της επαφής. Το σχήμα 7.2α παριστάνει διάγραμμα της βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο επαφής.

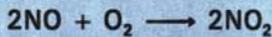
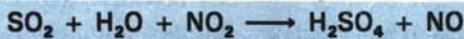


Σχ. 7.2α.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο της επαφής.

β) Μέθοδος μολύβδινων θαλάμων.

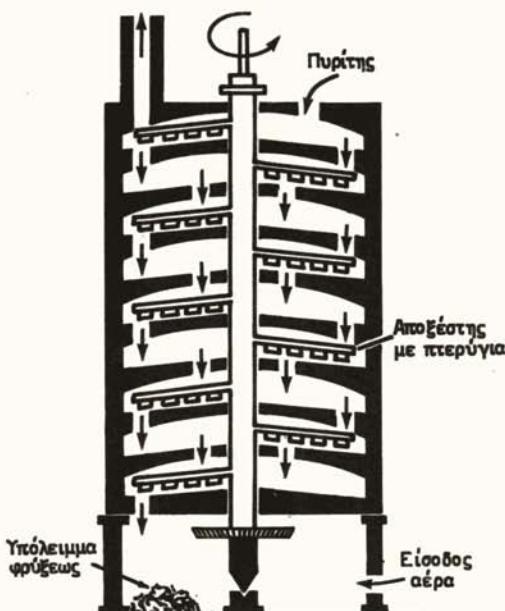
Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μετατροπή του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ από το οξυγόνο του αέρα, οξειδίων του αζώτου και νερού μέσα σε θαλάμους με επένδυση από μόλυβδο. Η μετατροπή αυτή μπορεί να παρασταθεί πολύ συνοπτικά από τις αντιδράσεις:



Τα οξείδια δηλαδή του αζώτου δρουν σαν φορείς του οξυγόνου. Ο ακριβής πάντως μηχανισμός της καταλυτικής δράσεως των οξειδίων του αζώτου είναι πολύπλοκος και περιλαμβάνει το σχηματισμό ενδιάμεσα νιτροζυλοθειικού οξέος ($\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$), το οποίο υδρολύεται τελικά από το νερό σε θειικό οξύ.

Από τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν προκύπτει ότι μικρά ποσά οξειδίων του αζώτου μπορούν να οξειδώσουν απεριόριστες ποσότητες διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ. Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει στη πράξη λόγω απωλειών, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη συνεχή προσθήκη οξειδίων του αζώτου στον κύκλο της αντιδράσεως.

Έξοδος αερίων



Σχ. 7.2β.

Κάμινος φρύξεως πυριτών για την παρασκευή διοξειδίου του θείου.

Πρώτο στάδιο της βιομηχανικής πραγματοποίησεως της μεθόδου αποτελεί η παραγωγή του διοξειδίου με καύση σιδηροπυρίτη (FeS_2) ή άλλων θειούχων ορυκτών, όπως ο σφαλερίτης (ZnS) ή με καύση θείου. (Το σχήμα 7.2β παριστάνει κά-

μινο φρύξεως πυριτών). Τα αέρια της καύσεως, τα οποία αποτελούνται από το διοξείδιο του Θείου, το άζωτο του αέρα και οξυγόνο, διέρχονται μέσα από θάλαμο αποκονιορτώσεως, στον οποίο αποτίθεται μηχανικά ο κονιορτός που παρασύρεται μέσα από την εστία. Στη συνέχεια τα αέρια έρχονται στον πύργο *Glover*, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από πλάκες λάβας με επένδυση από μόλυβδο και είναι γεμάτες από οξύμαχο υλικό, για να αυξάνεται η επιφάνεια των αερίων καθώς αυτά ανέρχονται. Από τη κορυφή του πύργου καταιονίζεται αραιό θειικό οξύ (65%), το οποίο προέρχεται από τη βάση των μολύβδινων θαλάμων και το πυκνό θειικό οξύ, που περιέχει το νιτροζυλοθειικό οξύ ($\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$) και προέρχεται από τη βάση του πύργου *Gay-Lussac* που περιγράφεται παρακάτω.

Στον πύργο του *Glover* τα αέρια ψύχονται. Η αρχική δηλαδή θερμοκρασία τους, που είναι 200°C περίπου, κατεβαίνει στους 90°C , στις συνθήκες δε αυτές γίνεται συμπύκνωση του καταιονιζόμενου θειικού οξέος μέχρι 78% και υδρόλυση του νιτροζυλοθειικού οξέος:



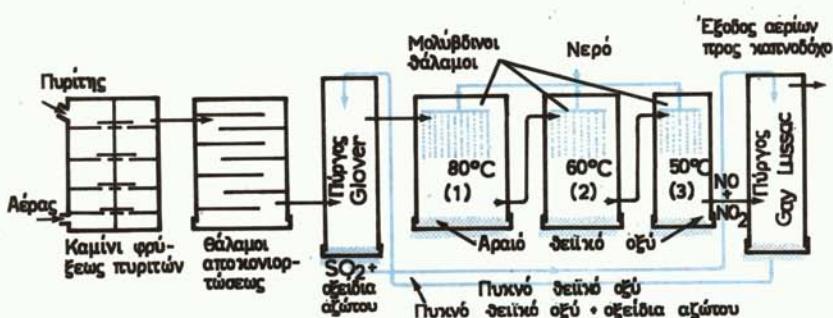
με ταυτόχρονη ελευθέρωση των οξειδίων του αζώτου, τα οποία μαζί με τα εισερχόμενα στον πύργο αρχικά αέρια (διοξείδιο του Θείου, άζωτο, οξυγόνο) και τους υδρατμούς, που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση του καταιονιζόμενου θειικού οξέος, εισέρχονται στους μολύβδινους θαλάμους, οι οποίοι είναι τρεις μεγάλοι θάλαμοι με επένδυση από μόλυβδο. Στον πρώτο θάλαμο μαζί με τα αέρια εισάγεται και μίγμα οξειδίων του αζώτου (NO και NO_2), που προέρχονται από καταλυτική οξειδώση αμμωνίας, για να συμπληρώσουν τις απώλειες σε οξείδια αζώτου κατά τον κύκλο της αντιδράσεως. Από την κορυφή των μολύβδινων θαλάμων καταιονίζεται νερό και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις καταλυτικής οξειδώσεως του διοξείδιου του Θείου σε θειικό οξύ, το οποίο συλλέγεται στη βάση των μολύβδινων θαλάμων και έχει περιεκτικότητα 65% κατά βάρος. Η ποσότητα του καταιονιζόμενου νερού στους μολύβδινους θαλάμους πρέπει να ελέγχεται, επειδή, εάν μέν είναι ανεπαρκής και σχηματισθεί θειικό οξύ περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 70% τούτο σχηματίζει με τα οξείδια του αζώτου νιτροζυλοθειικό οξύ, το οποίο προσβάλλει τα μολύβδινα τοιχώματα των θαλάμων, ενώ εάν το νερό είναι σε περίσσεια, τότε διαλύει τα οξείδια του αζώτου και σχηματίζεται νιτρώδες οξύ (HNO_2).

Τα αέρια, που εγκαταλείπουν τους μολύβδινους θαλάμους, αποτελούνται από άζωτο και οξείδια του αζώτου. Για την επανάκτηση των οξειδίων του αζώτου τα αέρια φέρονται στον πύργο *Gay-Lussac*, ο οποίος είναι γεμάτος από κωκ και από τη κορυφή του καταιονίζεται πυκνό θειικό οξύ (78%) που προέρχεται από τη βάση του πύργου *Glover*. Το θειικό οξύ με τα ανερχόμενα στον πύργο οξείδια του αζώτου σχηματίζει νιτροζυλοθειικό οξύ:



το οποίο φέρεται στη κορυφή του πύργου *Glover*, μέσα στον οποίο, όπως αναφέρθηκε, καταιονίζεται. Επομένως ο ρόλος του πύργου *Gay-Lussac* είναι η ανάκτηση των οξειδίων του αζώτου, του δε πύργου *Glover* η επιστροφή των οξειδίων του αζώτου στους μολύβδινους θαλάμους, η ψύξη των αερίων, που προέρχονται από τη κάμινο φρύξεως πυριτών ή καύσεως Θείου, και η εξάπμιση του νερού από το αραιό

Θειικό οξύ (που προέρχεται από τους μολύβδινους θαλάμους) δηλαδή τη συμπύκνωσή του (μέχρι 78%). Η ολική απόδοση της μετατροπής του διοξειδίου του Θείου σε Θειικό οξύ κατά τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων ανέρχεται σε 95 - 98% της θεωρητικής. Σε αντίθεση με το Θειικό οξύ, που παρέχει η μέθοδος της επιφής και το οποίο είναι καθαρό, το Θειικό οξύ της μεθόδου των μολύβδινων θαλάμων περιέχει μικρά ποσά θειικού μολύβδου, οξειδίων του αζώτου, και αρσενικού και είναι κατάλληλο για τη χρησιμοποίηση στη βιομηχανία παρασκευής λιπασμάτων, ενώ για άλλες χρήσεις πρέπει να απομακρυνθούν οι προσμίξεις αυτές. Το σχήμα 7.2γ παριστάνει διάγραμμα της μεθόδου των μολύβδινων θαλάμων.

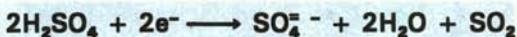


Σχ. 7.2γ.

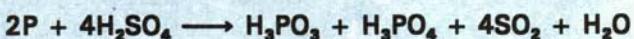
Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων.

Ιδιότητες. Το Θειικό οξύ είναι ελαιώδες υγρό (έλαιο βιτριολού). Έχει πάρα πολλές σημαντικές ιδιότητες, οι κυριότερες από τις οποίες οφείλονται στον οξείνο, οξειδωτικό και αφιδατικό του χαρακτήρα καθώς επίσης στις αντιδράσεις σουλφουρώσεως που παρέχει.

Το Θειικό οξύ είναι ισχυρό οξύ. Σαν διβασικό οξύ παρέχει δύο σειρές αλάτων, οίνα και κανονικά. Αντιδρά με τα υδροξείδια, οξείδια και ανθρακικά άλατα των μετάλλων, οπότε σχηματίζονται τα αντίστοιχα θειικά άλατά τους. Όπως δλα τα οξειδωτικά σώματα έτσι και το θερμό πυκνό θειικό οξύ, που δρα οξειδωτικά, είναι δέκτης ηλεκτρονίων κατά την αντίδραση:

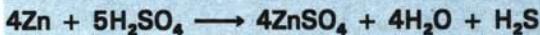
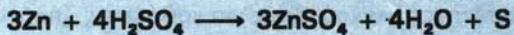
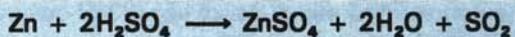


ηλεκτρόνια, τα οποία αφαιρούνται από τα οξειδούμενα σώματα. Έτσι πολλά αιμέταλλα και μέταλλα οξειδώνονται από το θειικό οξύ, όπως π.χ. ο άνθρακας, το Θείο, ο φωσφόρος:



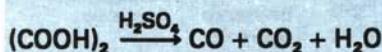
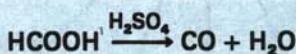
Τα βρωμιούχα και ιωδιούχα άλατα οξειδώνονται σε βρώμιο και ιώδιο αντίστοιχα, στην περίπτωση δε των βρωμιούχων το θειικό οξύ ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, ενώ στην περίπτωση των ιωδιούχων, ανάλογα με τις συνθήκες, ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, σε θείο και σε υδρόθειο. Το υδρογόνο «έν τώ γεννᾶσθαι» ανάγει το θειικό οξύ σε υδρόθειο. Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται συχνά σαν οξειδωτικό και στην οργανική χημεία, όπως π.χ. για την οξείδωση της ναφθαλίνης ($C_{10}H_8$) σε φθαλικό οξύ [$C_6H_4(COOH)_2$].

Τα αραία διαλύματα του θειικού οξέος διαλύουν πολλά μέταλλα με έκλυση υδρογόνου και σχηματισμό θειικών αλάτων, ενώ δεν προσβάλλουν τον υδράργυρο, το μόλυβδο, το χαλκό (απουσία αέρα), το βισμούθιο, το αντιμόνιο και τα ευγενή μέταλλα. Το αργίλιο, το νικέλιο και το χρώμιο προσβάλλονται και καλύπτονται από λεπτό στρώμα του οξειδίου τους. Το πυκνό θειικό οξύ, εν ψυχρώ, δεν επιδρά πρακτικά στα μέταλλα εκτός από τα αλκάλια και το μαγνήσιο, τα οποία διαλύονται σε αυτό με έκλυση υδρογόνου. Εν θερμώ το πυκνό θειικό οξύ επιδρά στα μέταλλα. Έτσι διαλύει τον ψευδάργυρο προς θειικό ψευδάργυρο, ενώ ανάλογα με την πυκότητα του διαλύματος το θειικό οξύ ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, θείο ή υδρόθειο:

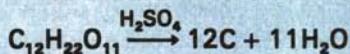
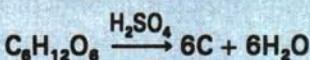


Επίσης διαλύει το χαλκό, τον άργυρο και τον υδράργυρο με σχηματισμό του αντίστοιχου θειικού άλατος και διοξειδίου του θείου.

Το θειικό οξύ έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει νερό με έκλυση μεγάλης ποσότητας θερμότητας. Έτσι, αν αναμιχθούν ίσοι δύκοι νερού και θειικού οξέος στη συνήθη θερμοκρασία, το προερχόμενο διάλυμα μπορεί να έχει θερμοκρασία $120^{\circ}C$. Για το λόγο αυτό πρέπει πάντοτε η αραίωση του θειικού οξέος να γίνεται με προσθήκη του θειικού οξέος σιγά - σιγά και κατά μικρά ποσά σε μεγάλη ποσότητα νερού, με συνεχές ανακάτεμα. Λόγω αυτής της μεγάλης τάσεώς του να ενώνεται με το νερό το θειικό οξύ χρησιμοποιείται ως ξηραντίκο μέσο διαφόρων αερίων, εκτός βέβαια εκείνων που αντιδρούν μαζί του, όπως π.χ. η αμμωνία, το υδρόθειο κ.ά. Για τον ίδιο λόγο, δηλαδή τη μεγάλη τάση του να ενώνεται με το νερό, το πυκνό θειικό οξύ αποσπά νερό από διάφορες ενώσεις, όπως το μυρμηκικό και το οξαλικό οξύ:



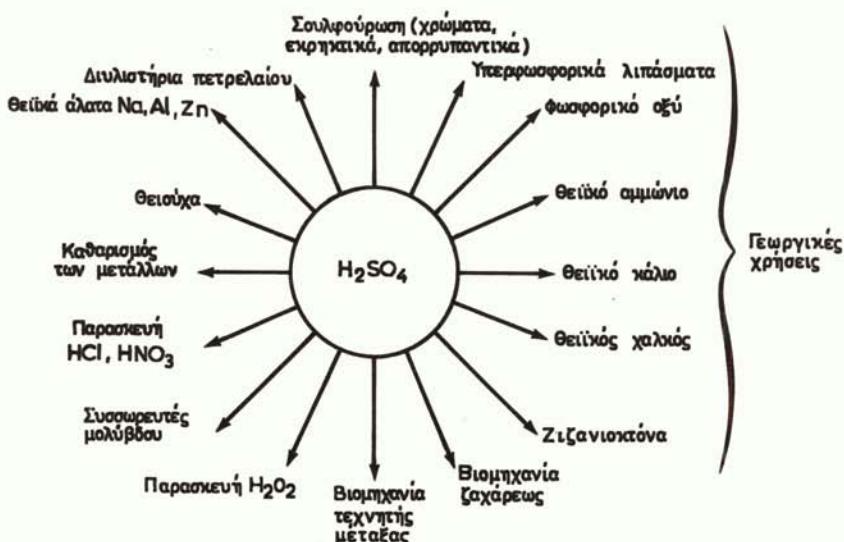
και απανθρακώνει διάφορες οργανικές ενώσεις, που περιέχουν το υδρογόνο και οξυγόνο στην αναλογία του νερού (υδατάνθρακες), όπως π.χ. η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$), το καλαμοσάκχαρο ($C_{12}H_{22}O_{11}$), το άμυλο, η κυτταρίνη κ.ά. Π.χ.:



Τέλος το θειικό οξύ επιδρά στους αλειφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, τους οποίους σουλφουρώνει σε σουλφονικά οξέα, όπως π.χ. το βενζόλιο (C_6H_6) σε βενζοσουλφονικό οξύ:



Χρήσεις. Το θειικό οξύ είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο οξύ από τα ανόργανα οξέα, τόσο στα εργαστήρια όσο και στους διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Η εκτεταμένη χρήση του οφείλεται σε πέντε σπουδαίες ιδιότητές του: είναι υγροσκοπικό, είναι ισχυρό οξύ, είναι οξειδωτικό μέσο, έχει χαμηλό κόστος και χαμηλή πιπτικότητα. Την ιδιότητά του σαν αφιδατικού τη χρησιμοποιούν οι βιομηχανίες για τη συμπύκνωση του νιτρικού οξέος, για τις νιτρώσεις κ.ά. Οι πετροχημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν το πυκνό θειικό οξύ (93%) σαν αφιδατικό και οξειδωτικό ταυτόχρονα. Τα διυλιστήρια πετρελαίου και οι χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες θειικού οξέος για καθάρσεις, ξηράνσεις και αλκυλιώσεις. Το αραιό θειικό οξύ χρησιμοποιείται για τη κάθαρση των μετάλλων. Λόγω της



Σχ. 7.26.

Οι κυριότερες χρήσεις του θειικού οξέος.

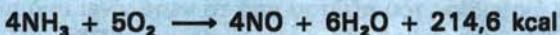
χαμηλής πτητικότητάς του χρησιμοποιείται στην παρασκευή των περισσότερο από αυτό πτητικών οξέων από τα άλατά τους, όπως π.χ. το υδροχλώριο και το υδροφθόριο, το νιτρικό οξύ κ.ά.

Σε πάρα πολύ μεγάλα ποσά το θειικό οξύ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των λιπασμάτων και κυρίως για την παρασκευή θειικού αμμωνίου και τη μετατροπή των αδιάλυτων φωσφορικών αλάτων σε διαλυτά. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή πολλών άλλων θειικών αλάτων, όπως ο θειικός χαλκός κ.ά. στην παρασκευή του υπεροξειδίου του υδρογόνου, στην παρασκευή εστέρων, αιθέρων, χρωμάτων, εκρηκτικών, υφάνσιμων υλών, στους συσσωρευτές μολύβδου, στην παρασκευή περγαμηνών χάρτου κ.ά. Στο σχήμα 7.2δ αναφέρονται οι κυριότερες από τις χρήσεις του θειικού οξέος.

7.3 Νιτρικό οξύ (HNO_3).

Βιομηχανική παρασκευή. Σήμερα το νιτρικό οξύ παρασκευάζεται κυρίως από την οξείδωση της αμμωνίας με τη μέθοδο του *Ostwald*. Η μέθοδος αυτή λόγω του χαμηλού της κόστους και της αποδόσεώς της, έχει εκτοπίσει τόσο τη μέθοδο παρασκευής του νιτρικού οξέος από την επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε νιτρικό νάτριο, όσο και τη μέθοδο των *Birkeland* και *Eyde* που συνίσταται στη δέσμευση του ατμοσφαιρικού αζώτου σε μονοξείδιο του αζώτου (σε βολταϊκό τόξο στους 3000°C) και την οξείδωση του σε διοξείδιο του αζώτου που με διάλυσή του σε νερό μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ.

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου του *Ostwald* περιλαμβάνει την καταλυτική οξείδωση της αμμωνίας σε μονοξείδιο του αζώτου:



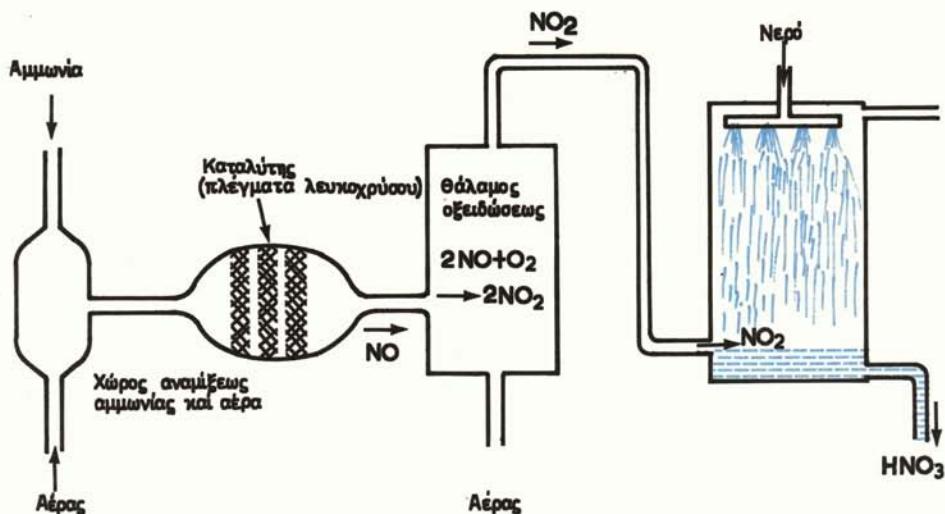
Για το σκοπό αυτό η αμμωνία αναμιγνύεται με δεκαπλάσιο περίπου όγκο αέρα και διαβιβάζεται σε δοχείο που περιέχει ως καταλύτη πλέγματα από κράμα λευκοχρύσου-ροδίου ($90\% \text{ Pt} - 10\% \text{ Rh}$). Στις συνθήκες αυτές το $98\% - 98\%$ της διαβιβαζόμενης αμμωνίας οξειδώνεται σε μονοξείδιο του αζώτου. Επειδή η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη, αφού αρχίζει, προχωρεί μόνη της και η θερμοκρασία διατηρείται συνεχώς στους 900°C γιατί ένα μέρος της θερμότητας της αντιδράσεως απομακρύνεται με τα αέρια της αντιδράσεως (μονοξείδιο του αζώτου, άζωτο και περίσσεια του οξυγόνου, υδρατμοί), τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του αρχικού μίγματος αμμωνίας και αέρα.

Μετά την έξοδό τους από τον καταλύτη, τα αέρια της αντιδράσεως ψύχονται και αραιώνονται με αέρα, οπότε το μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται από το οξυγόνο του αέρα σε διοξείδιο του αζώτου (σχ. 7.3α):



με οξείδωση η οποία αρχίζει στους 620°C περίπου και γίνεται πλήρης στους 150°C .

Μετά την οξείδωση του μονοξείδιου του αζώτου τα αέρια οδηγούνται σε πύρgo απορροφήσεως, κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, από την κορυφή του ο-



Σχ. 7.3a.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος με τη μέθοδο του Ostwald.

ποίου καταιονίζεται νερό, που μετατρέπει το διοξείδιο του αζώτου σε νιτρικό οξύ περιεκτικότητας περίπου 50%:



και μογοξείδιο του αζώτου που επαναφέρεται στον κύκλο της αντιδράσεως. Εάν η απορρόφηση του διοξείδου του αζώτου από το νερό γίνει υπό πίεση μερικών ατμοσφαιρών, λαμβάνεται νιτρικό οξύ περιεκτικότητας 60%.

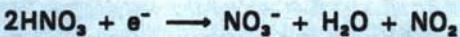
Το λαμβανόμενο νιτρικό οξύ μπορεί στη συνέχεια να συμπυκνωθεί με απόσταξη μέχρι περιεκτικότητας 68%, που αποτελεί τη σύσταση του αζεοτροπικού του μίγματος. Εάν στο διάλυμα αυτό του νιτρικού οξέος προστεθεί πυκνό θειικό οξύ και αποσταχθεί, λαμβάνεται νιτρικό οξύ μεγαλύτερης περιεκτικότητας.

Ιδιότητες. Καθαρό άνυδρο νιτρικό οξύ δεν υπάρχει, γιατί διασπάται σε μικρό βαθμό σε πεντοξείδιο του αζώτου και νερό ακόμα και στις συνήθεις θερμοκρασίες. Το καθαρότερο νιτρικό οξύ που λαμβάνεται εάν απομακρυνθεί το πεντοξείδιο του αζώτου με ρεύμα αέρα, είναι περιεκτικότητας 98,6%. Το πυκνό αυτό νιτρικό οξύ είναι γνωστό σαν «ατμίζον νιτρικό οξύ» και ζέει στους 86°C με μικρή διάσπαση.

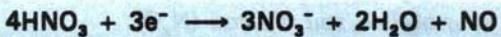
Οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του νιτρικού οξέος οφείλονται στον ισχυρά άξινο και οξειδωτικό του χαρακτήρα, τα δε διαλύματά του, τόσο τα αραιά όσο και τα πυκνά, έχουν πάρα πολλές εργαστηριακές χρήσεις. Αντιδρούν με τα μέταλλα, μεταλλικά οξείδια και ανθρακικά ύλατα με σχηματισμό των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων, σε πολλές περιπτώσεις δε οι αντιδράσεις αυτές συνοδεύονται και από δευτερεύουσες αντιδράσεις που οφείλονται στην οξειδωτική δράση του νιτρικού οξέος.

Όπως όλα τα οξειδωτικά σώματα έτσι και το νιτρικό οξύ όταν δρα οξειδωτικά είναι δέκτης ηλεκτρονίων τα οποία αφαιρούνται από τα οξειδούμενα σώματα. Κατά

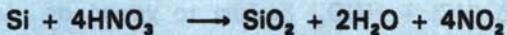
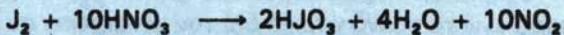
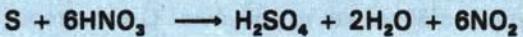
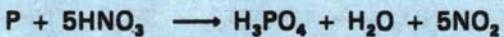
την οξειδωτική τους δράση, τα μεν πυκνά διαλύματα του νιτρικού οξέος διασπώνται σέ διοξείδιο του άζωτου:



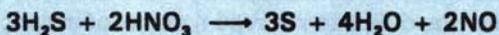
τα δε αραιά διαλύματά του σε μονοξείδιο του αζώτου:



Πολλά αμέταλλα στοιχεία, όπως π.χ. ο φωσφόρος, το θείο, το ιώδιο, το αρσενικό, ο δάνθρακας και το πυρίτιο, οξειδώνονται από το πυκνό νιτρικό οξύ στα ανώτερα οξυγονούχα οξέα ή οξειδιά τους:

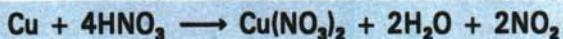


Πολλές επίσης ενώσεις οξειδώνονται από το νιτρικό οξύ, όπως π.χ. το διοξείδιο του θείου σε θειικό οξύ, το υδρόθειο σε θείο, τα ιωδιούχα άλατα σε ιώδιο κ.ά.:

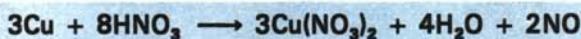


Το νιτρικό οξύ αντιδρά με όλα τα μέταλλα εκτός από το χρυσό, λευκόχρυσο, ταντάλιο και τιτάνιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζονται νιτρικά άλατα. Το αντιμόνιο, ο κασσίτερος, το μολυβδανίο και το βολφράμιο μετατρέπονται στα οξειδιά τους, ενώ ο σίδηρος, το χρώμιο, ο ανοξείδωτος χάλυβας, μεταπίπτουν από το πυκνό νιτρικό οξύ σε «παθητική κατάσταση», με αποτέλεσμα την κάλυψη της επιφάνειάς τους από λεπτό στρώμα του οξειδίου τους, που εμποδίζει την παραπέρα προσβολή του μετάλλου. Κατά την επίδραση του νιτρικού οξέος στα μέταλλα, μόνο στην περίπτωση του μαγνησίου εκλύεται υδρογόνο, ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις το σχηματίζόμενο υδρογόνο έπιδρά στο νιτρικό οξύ και το ανάγει σε νιτρώδες οξύ, οξείδια του αζώτου, υδροξυλαμίνη ή αμμωνία, ανάλογα με τη φύση του μετάλλου, την πυκνότητα του διαλύματος του νιτρικού οξέος και τη θερμοκρασία.

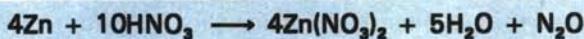
Έτσι στην περίπτωση του χαλκού, εάν μεν το διάλυμα του νιτρικού οξέος είναι πυκνό, λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



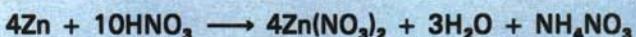
ενώ εάν το διάλυμα είναι αραιό η αντίδραση:



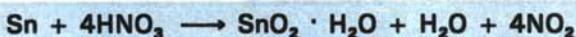
Ο ψευδάργυρος, ο οποίος είναι περισσότερο ηλεκτροθετικός, ανάγει το μεν αραιό νιτρικό οξύ σε πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O):



το δε πικνό σε νιτρικό αμμώνιο:



Ανάλογα αντιδρούν ο σίδηρος και το μαγγάνιο. Ο κασσίτερος διαλύεται στο αραιό νιτρικό οξύ και σχηματίζει νιτρικό κασσίτερο [$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$] και νιτρικό αμμώνιο, όπως ο ψευδάργυρος, ενώ το πικνό νιτρικό οξύ τον μετατρέπει σε ένυδρο οξείδιο $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (μετακασσίτερικό οξύ):



Το βασιλικό νερό ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) διαλύει το χρυσό σε χλωριοχρυσικό οξύ (HAuCl_4):



Η επίδραση του νιτρικού οξέος στις οργανικές ενώσεις εξαρτάται από την οργανική ένωση και την πικνότητα του διαλύματός του. Πολλές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό ή σε απλούστερες οργανικές ενώσεις. Το πικνό νιτρικό οξύ ιδιαίτερα, παρουσία και πικνού θειικού οξέος μπορεί να αντικαταστήσει υδρογόνα ορισμένων οργανικών ενώσεων (π.χ. υδρογονανθράκων) με τη νίτρο-ομάδα ($-\text{NO}_2$), όπως π.χ. του βενζολίου, το οποίο μετατρέπεται σε νιτροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$):



Η μετατροπή αυτή των οργανικών ενώσεων σε νιτροενώσεις είναι μία από τις βασικότερες αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας και ονομάζεται **νίτρωση**. Όπως δε αναφέρθηκε, η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με την επίδραση μίγματος πικνού νιτρικού και πικνού θειικού οξέος, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και παρέχουν ίόν νιτρονίου (NO_2^+).

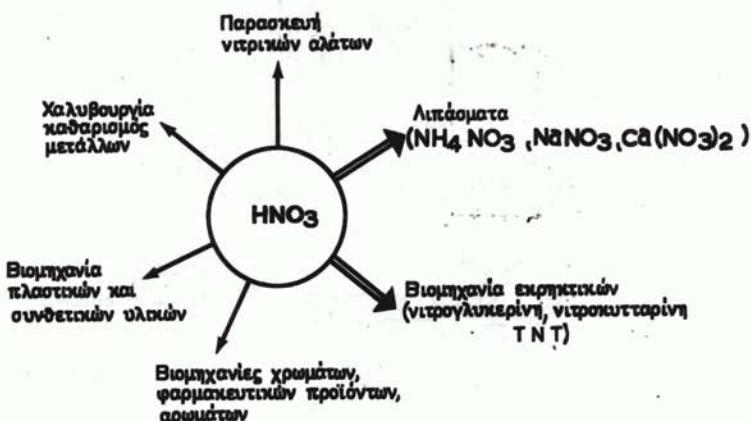


το οποίο είναι και το δραστικό μέσο της νίτρωσεως.

Χρήσεις. Τα μεγαλύτερα ποσά του νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των νιτρικών αλάτων, και ιδίως του νιτρικού αμμώνιου (NH_4NO_3), που είναι

περισσότερο γνωστό σανεντρική αμμωνία του νιτρικού ασβεστίου, νιτρικού καλίου και νιτρικού νατρίου, που χρησιμοποιούνται σαν λιπάσματα. Μεγάλα ποσά νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται επίσης στην παρασκευή εκρηκτικών [νιτρογλυκερίνη, νιτροκυπταρίνη, TNT (τρινιτροτολούδιο)] οργανικών χρωμάτων, φαρμακευτικών και αρωματικών προϊόντων, πλαστικών και συνθετικών υλών, στην κατεργασία ορισμένων ανοξείδωτων χαλύβων και γενικά τον εξευγενισμό του χάλυβα, στον καθαρισμό των μετάλλων πριν από την επιμετάλλωσή τους, στη βιομηχανία του φωσφορικού οξέος και του οξαλικού οξέος κ.ά. Το πολύ καθαρό νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται και σαν οξειδωτικό των καυσίμων για την προώθηση αεριωθούμενων πυραύλων και σκαφών. Στα εργαστήρια το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται σαν οξειδωτικό τόσο για ανόργανες όσο και οργανικές αντιδράσεις, για τη διάλυση των μετάλλων που είναι αδιάλυτα στα άλλα οξέα και τη διάλυση των θειούχων ενώσεων των μετάλλων κατά την ποιοτική ανάλυση, την παρασκευή βασιλικού νερού κ.ά.

Το σχήμα 7.3β παριστάνει τις κυριότερες χρήσεις του νιτρικού οξέος.



Σχ. 7.3β.
Οι κυριότερες χρήσεις του νιτρικού οξέος.

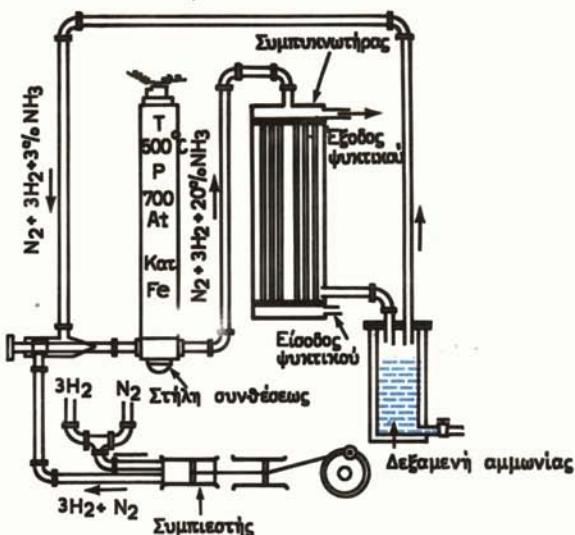
7.4 Αμμωνία (NH₃).

Βιομηχανική παρασκευή. Η αμμωνία παρασκευάζεται σήμερα κατά μεγάλα ποσά, κυρίως με τη μέθοδο της αμέσου συνθέσεως από τα συστατικά της (μέθοδος Haber-Bosch):



η οποία είναι μια αμφίδρομη αντίδραση. Σύμφωνα με την αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff, εφ' όσο η σύνθεση της αμμωνίας γίνεται με μείωση του όγκου και έκλιση θερμότητας, θα πρέπει ο σχηματισμός της αμμωνίας να ευνοείται από υψηλή πίεση και όσο το δυνατό χαμηλή θερμοκρασία. Η συστηματική μελέτη της αντιδράσεως με σκοπό την καλύτερη απόδοση κυρίως από τους Chaudie και Casale οδήγησαν σε βιομηχανικές πραγματοποιήσεις της αντιδράσεως οι οποίες στηρίζον-

ται στην αρχή της μεθόδου *Haber-Bosch*, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται υψηλότερες πίεσεις. Στην πράξη σήμερα για τη σύνθεση της αμμωνίας χρησιμοποιούνται πίεσεις από 200 Atm έως 1000 Atm σε θερμοκρασία 500°C περίπου διότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι μικρή. Για την αύξηση ακριβώς της ταχύτητας της αντιδράσεως και επομένως και της βιομηχανικής παραγωγής, χρησιμοποιείται σαν καταλύτης λεπτά διαμερισμένος μεταλλικός σίδηρος, ο οποίος περιέχει οξείδια των αλκαλίων και οξείδιο του αργιλίου ή οξείδιο του πυριτίου, τα οποία αυξάνουν την καταλυτική αποτελεσματικότητα και διάρκεια ζωής του καταλύτη. Το σχήμα 7.4a παριστάνει διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής της αμμωνίας συνθετικά.



Σχ. 7.4a.
Διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής της αμμωνίας συνθετικά.

Εκτός από τη συνθετική μέθοδο, η αμμωνία λαμβάνεται, στη μορφή του θειικού αμμωνίου, σαν παραπροϊόν της αποστάξεως των λιθανθράκων. Οι λιθανθράκες περιέχουν 1 - 2% δίζωτο, το οποίο, όταν οι λιθανθράκες αποστάζονται απουσία αέρα για την παρασκευή μεταλλουργικού κωκ ή φωταερίου, μεταβάλλεται μερικά προς αέριο δίζωτο, κυάνιο και αμμωνία. Στις βιομηχανίες αυτές το αέριο της αποστάξεως καθαρίζεται με έκπλυση σε θειικό οξύ με αποτέλεσμα τη μετατροπή της αμμωνίας σε θειικό αμμώνιο $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, το οποίο είναι δυσδιάλυτο στο δέινο περιβάλλον του θειικού οξέος και κρυσταλλώνεται. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται περίπου 10 kg θειικού αμμωνίου από κάθε τόνο αποσταζόμενων λιθανθράκων. Περίπου δε το 10% της παραγόμενης αμμωνίας προέρχεται σαν παραπροϊόν από τις βιομηχανίες αποστάξεως των λιθανθράκων για την παρασκευή αερίων και μεταλλουργικού κωκ.

Τέλος, την αμμωνία την έπαιρναν παλαιότερα από την υδρόλυση της κυαναμίδης του ασβεστίου (CaCN_2), η οποία παρασκευάζεται κατά τη Θέρμανση του αν-

θρακασβεστίου με άζωτο σε θερμοκρασία 1100°C:



Στη συνέχεια εάν η κυαναμίδη του ασβεστίου υποστεί κατεργασία με υδρατμούς μέσα σε αυτόκλειστα στους 140°C μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο και αμμωνία:



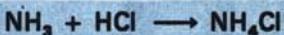
Πάντως η κυαναμίδη του ασβεστίου λόγω της υδρολύσεώς της αυτής σε αμμωνία, η οποία γίνεται επίσης και στη συνήθη θερμοκρασία βραδύτατα, αποτελεί σημαντικό άζωτουχο λίπασμα.

Ιδιότητες. Είναι αέριο άχρουν, χαρακτηριστικής δριμείας (έντονης) οσμής. Υγροποιείται εύκολα (στους -33,3°C σε ατμοσφαιρική πίεση) και έχει τη μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό από οποιοδήποτε άλλο αέριο (1 όγκος νερού στους 0°C διαλύει 1300 όγκους αμμωνίας). Τα εμπορικά της διαλύματα έχουν περιεκτικότητα 36% κατά βάρος και πυκνότητα 0,88 g/mole.

Η αμμωνία έχει βασικές ιδιότητες που οφείλονται στο ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της. Δηλαδή, η αμμωνία σαν βάση τύπου Lewis έχει την τάση να προσλαμβάνει πρωτόνιο με σχηματισμό ιόντος αμμωνίου:



με αποτέλεσμα την εξουδετέρωσή της από τα οξέα για σχηματισμό αλάτων του αμμωνίου, π.χ.:



και



Η αέρια αμμωνία απορροφάται και από ορισμένα άλατα μετάλλων με σχηματισμό στερεών ενώσεων, που είναι ανάλογες με τα ένυδρα άλατα, όπως π.χ. η ένωσή της με το χλωριούχο ασβέστιο $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, οι οποίες με θέρμανση ελευθερώνουν την αμμωνία. Η αέρια αμμωνία αντιδρά επίσης σε θερμώ με πολλά μέταλλα και παρέχει προϊόντα αντικαταστάσεως των υδρογόνων της από τα μέταλλα. Έτσι στην περίπτωση των μετάλλων των αλκαλίων σχηματίζονται αμίδια, π.χ. το νατραμίδιο (NaNH_2), ενώ προκειμένου περί μαγνησίου, σιδήρου κ.ά. γίνεται αντικατάσταση όλων των ατόμων υδρογόνου του μορίου της από άτομα του μετάλλου της:



και



Εάν η αμμωνία θερμανθεί με διοξείδιο του άνθρακα υπό υψηλή πίεση παρέχει σαν τελικό προϊόν ουρία $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$:



Η αέρια αμμωνία δεν καίγεται συνήθως στον αέρα. Επίσης δεν διατηρεί την καύση. Θερμαινόμενη όμως καίγεται στο οξυγόνο προς άζωτο και νερό:



Μήγα αμμωνίας και οξυγόνου κατά το σχηματισμό σε αυτό ηλεκτρικών εκκενώσεων εκρήγνυται. Παρουσία σπόγγου λευκοχρύσου και άλλων καταλυτών σχηματίζονται οξείδια του αζώτου και νιτρικό αμμώνιο.

Η αέρια αμμωνία με ισχυρή θέρμανση ή με σχηματισμό ηλεκτρικών εκκενώσεων διασπάται στα συστατικά της:



Παρουσιάζει ήπιες αναγωγικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μπορεί να ανάγει διάφορα οξείδια μετάλλων. Έτσι, π.χ. στους 450°C ανάγει το οξείδιο του χαλκού (CuO) και το οξείδιο του σιδήρου (FeO) με σχηματισμό μετάλλου και καθαρού αζώτου. Π.χ.:

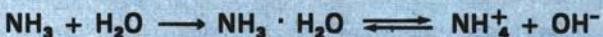


Η αμμωνία οξειδώνεται επίσης σε άζωτο, από το χλώριο και το βρώμιο. Π.χ.:



ενώ όταν το αλογόνο είναι σε μεγάλη περίσσεια, σχηματίζονται τριαλογονούχες ενώσεις του αζώτου που είναι πάρα πολύ εκρηκτικές.

Κατά τη διάλυση της αμμωνίας στο νερό σχηματίζεται ενυδατωμένη μορφή της αμμωνίας ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), στην οποία το μόριο του ύδατος είναι ενωμένο με την αμμωνία με δεσμό υδρογόνου και η οποία διίσταται σε μικρό βαθμό σε ίοντα αμμωνίου και ιόντα υδροξεδίου:



γεγονός που επιτρέπει την καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων από τα διαλύματα των αλάτων τους κατά την προσθήκη σε αυτά διαλύματος αμμωνίας.

Η σταθερά διαστάσεως της αμμωνίας:

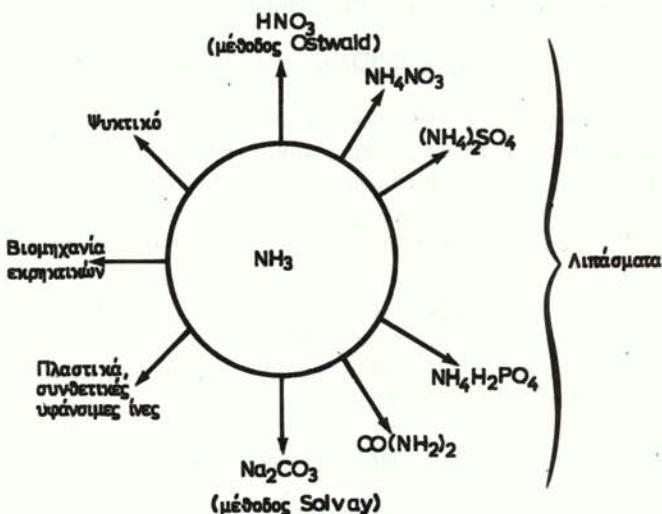
$$K_\beta = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

στους 25°C είναι ίση με $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$, με αποτέλεσμα το διάλυμα αμμωνίας, συγκεντρώσεως 0,1 M, να διίσταται σε ποσοστό μόλις 1,3%. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αδιάστατα μόρια της αμμωνίας, στην παραπάνω έκφραση της σταθεράς διαστάσεως, είναι τα ενυδατωμένα μόρια της αμμωνίας και ότι η αδιάστατη ένωση NH_4OH δεν υφίσταται στο διάλυμα.

Χρήσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης αμμωνίας χρησιμοποιείται για τη παρασκευή αζωτούχων λιπασμάτων (Θειική αμμωνία, νιτρική αμμωνία, φωσφορική αμμωνία, ουρία κ.ά.), καθώς επίσης για την παρασκευή νιτρικού οξέος, το οποίο όπως αναφέρθηκε παρασκευάζεται αποκλειστικά από την οξείδωση της αμμωνίας. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία των εκρηκτικών υλών, στην παρασκευή συνθετικών υφάνσιμων ινών (όπως π.χ. το Nylon), στη βιομηχανία των πλαστικών, στη βιομηχανία χάρτου, στη βιομηχανία ελαστικού και στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, εντομοκτόνων, απορρυπαντικών, κ.ά.

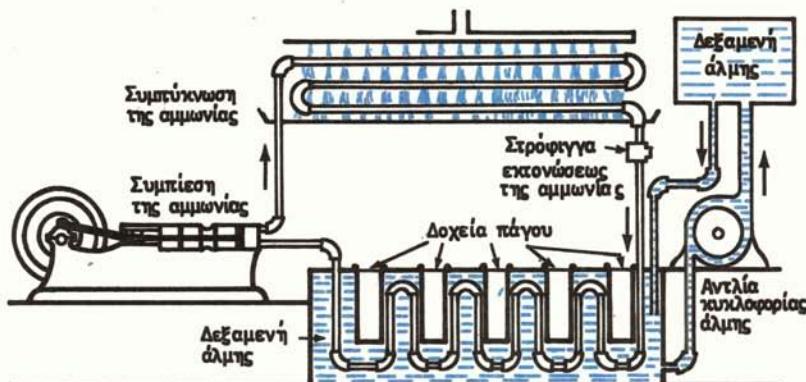
Μεγάλα ποσά αμμωνίας χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ανθρακικού νατρίου με τη μέθοδο Solvay. Η αμμωνία χρησιμοποιείται επίσης στη μεταλλουργία σαν αδρανής ή αναγωγική ατμόσφαιρα, κατά τη θερμική κατεργασία των μετάλλων, επειδή όπως αναφέρθηκε κατά τη θέρμανσή της η αμμωνία διασπάται σε αδρανές άζωτο και σε υδρογόνο, το οποίο εμποδίζει την οξείδωση του μετάλλου από το οξυγόνο. Λόγω της ευκολίας με την οποία υγροποιείται η αμμωνία χρησιμοποιείται σαν ψυκτικό στην παρασκευή πάγου και στα μεγάλα βιομηχανικά ψυγεία.

Στα εργαστήρια η αμμωνία χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν αντιδραστήριο της Αναλυτικής Χημείας. Τέλος, η αμμωνία χρησιμοποιείται εμπειρικά στην καυτηρίαση δηγμάτων των εντόμων και εσωτερικά σαν διεγερτικό του νευρικού συστήματος (π.χ. σε λιποθυμίες και μέθη).



Σχ. 7.48.
Οι κυριότερες χρήσεις της αμμωνίας.

Στο σχήμα 7.48 αναφέρονται οι κυριότερες χρήσεις της αμμωνίας, ενώ το σχήμα 7.4γ παριστάνει διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής πάγου.



Σχ. 7.4γ.
Διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής πάγου.

7.5 Υδροξείδιο του νατρίου (καυστικό νάτριο NaOH).

Βιομηχανική παρασκευή. Το υδροξείδιο του νατρίου παρασκευάζεται με τις παρακάτω μεθόδους.

α) **Καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου.** Είναι η παλαιότερη και η λιγότερο χρησιμοποιούμενη σήμερα μέθοδος. Στηρίζεται στην αντίδραση:



και πραγματοποιείται ως εξής: Υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου θερμαίνεται με γάλα ασβέστου μέσα σε χυτοσιδηρούς λέβητες ή υπό πίεση σε αυτόκλειστα στους 140°C . Με συμπύκνωση του διαλύματος που προκύπτει με ελαττωμένη πίεση λαμβάνεται τελικά στερεό υδροξείδιο του νατρίου, το οποίο περιέχει μικρά ποσά ανθρακικού νατρίου, τα οποία δεν αποτελούν μειονέκτημα για τις περισσότερες χρήσεις του υδροξειδίου του νατρίου.

β) **Ηλεκτρολυτική μέθοδος.** Η κυριότερη μέθοδος παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου στηρίζεται στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος του χλωριούχου νατρίου κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις: Το διάλυμα περιέχει ιόντα Na^+ , Cl^- , H^+ και OH^- :



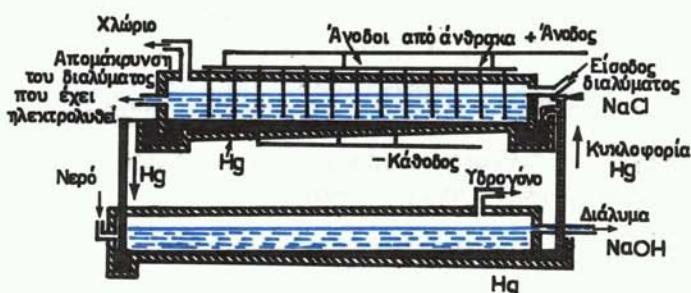
Τα ιόντα χλωρίου, αποφορτίζονται στην άνοδο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίου χλωρίου. Στην κάθοδο αποφορτίζονται τα ιόντα H^+ σαν λιγότερο ηλεκτροθετικά από τα ιόντα Na^+ , με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίου υδρογόνου. Με την απομάκρυνση δύμας των ιόντων H^+ συνεχίζεται η διάσταση του ύδατος προς νέα ιόντα H^+ για να παραμείνει στο διάλυμα σταθερό το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων του ύδατος (H^+) (OH^-). Με τον τρόπο αυτό συνεχίζεται η ηλεκτρόλυση με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ιόντων Cl^- και

H^+ του διαλύματος και την αύξηση της συγκεντρώσεως του διαλύματος σε ιόντα Na^+ και OH^- , δηλαδή το σχηματισμό υδροξείδου του νατρίου. Με τη συνέχιση όμως της ηλεκτρολύσεως, το χλώριο, που εκλύεται στην άνοδο και που σε κάποιο βαθμό διαλύεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα γύρω από την άνοδο, αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου του διαλύματος (δηλαδή με το διάλυμα του υδροξείδου του νατρίου) και σχηματίζει υποχλωριώδες ή χλωρικό νάτριο ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Για να αποφευχθούν οι δευτερεύουσες αυτές αντιδράσεις, η άνοδος χωρίζεται από την κάθοδο με πορώδες διάφραγμα, ώστε να μην έρχονται σε επαφή τα προϊόντα της ηλεκτρολύσεως που αποβάλλονται στην άνοδο και κάθοδο, δηλαδή το χλώριο με τα ιόντα υδροξυλίου. Μία άλλη παραλλαγή της ηλεκτρολυτικής μεθόδου είναι η χρησιμοποίηση καθόδου από μεταλλικό υδράργυρο (σχ. 7.5), ο οποίος δεν παρουσιάζει τάση να αποφορτίζει τα H^+ του διαλύματος με αποτέλεσμα να είναι στην περίπτωση αυτή τα ιόντα Na^+ , τα οποία αποφορτίζονται και παρέχουν μεταλλικό νάτριο το οποίο σχηματίζει με τον υδράργυρο της καθόδου υγρό αμάλγαμα:



και



Σχ. 7.5.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής υδροξείδου του νατρίου από ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου με κάθοδο υδράργυρο.

Το ρευστό αμάλγαμα του νατρίου αντλείται έξω από την ηλεκτρολυτική συσκευή και κατεργάζεται με νερό, οπότε παράγεται υδροξείδιο του νατρίου και υδρογόνο:



ενώ ο υδράργυρος επανακτάται και επαναφέρεται στο χώρο της καθόδου.

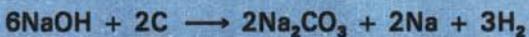
Ιδιότητες. Το υδροξείδιο του νατρίου είναι πάρα πολύ υγροσκοπικό στερεό τηκόμενο στους $318^\circ C$. Το στερεό υδροξείδιο του νατρίου απορροφά από την άτμοσφαιρα υγρασία και διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζει πυκνό διάλυμα υδροξείδιου του νατρίου και ανθρακικού νατρίου. Λόγω της καυστικότητας των διαλυμά-

των του, τα οποία προκαλούν ισχυρές αλλοιώσεις στην επιδερμίδα και γενικά στις πρωτεΐνες, το υδροξείδιο του νατρίου ονομάζεται και **καυστικό νάτριο**.

Το υδροξείδιο του νατρίου είναι ισχυρή βάση. Αντιδρά με τα οξέα και σχηματίζει τα αντίστοιχα άλατα του νατρίου. Μετατρέπει επίσης τα επαμφοτερίζοντα και δξινα οξείδια σε άλατα του νατρίου. Π.χ.:



Θερμαινόμενο με άνθρακα ή διοξείδιο του πυριτίου, παρέχει ανθρακικό και πυριτικό νάτριο αντίστοιχα:



Τα πυκνά επίσης διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου προσβάλλουν βραδύτατα το γυαλί με σχηματισμό πυριτικού νατρίου.

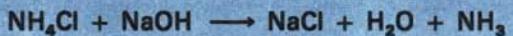
Σε τηγμένη κατάσταση, το υδροξείδιο του νατρίου προσβάλλει πολλά μέταλλα. Τα διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου καταβυθίζουν πολλά μέταλλα από τα διαλύματα των αλάτων τους σε αδιάλυτα υδροξείδια π.χ.:



Το μονοξείδιο του άνθρακα θερμαινόμενο με το υδροξείδιο του νατρίου στους 150°C υπό πίεση παρέχει μυρμηκικό νάτριο (HCOONa):



Τα διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου θερμαινόμενα με άλατα του αμμωνίου ελευθερώνουν αμμωνία:



Χρήσεις. Το υδροξείδιο του νατρίου είναι προϊόν μεγάλης βιομηχανικής σημασίας με πάρα πολλές και ποικίλες χρήσεις. Σημαντικά ποσά του χρησιμοποιούνται στην κατεργασία των βωξιτών για την παρασκευή του αργιλίου, στη σαπωνοποίηση, στη βιομηχανία χάρτου, στη βιομηχανία παρασκευής τεχνητής μέταξας, στην υφαντουργία, στα διυλιστήρια πετρελαίου, στις ελαιουργικές βιομηχανίες, στην παρασκευή απορρυπαντικών, κ.ά. Τέλος, στα εργαστήρια, τα διαλύματα του υδροξειδίου του νατρίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα σαν αντιδραστήριο Αναλυτικής Χημείας.

7.6 Ερωτήσεις.

1. Να περιγράψετε τις δύο μεθόδους βιομηχανικής παρασκευής του υδροχλωρίου.
2. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των διαλυμάτων του υδροχλωρίου;

3. Τι είναι το βασιλικό νερό και πώς οφείλεται η δραστικότητά του στα ευγενή μέταλλα;
 4. Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα επιδράσεως διαλύματος υδροχλωρίου σε μέταλλο, οξείδιο μετάλλου, και ανθρακικού άλατος.
 5. Ποια είναι η σημασία της παρουσίας υδροχλωρικού οξέος στο υγρό του στομάχου;
 6. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του υδροχλωρίου;
 7. Να αναφέρετε τα κυριότερα στάδια της βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων και με τη μέθοδο της επαφής.
 8. Σε τι διαφέρει το θειικό οξύ που λαμβάνεται από τις δύο βιομηχανικές μεθόδους παρασκευής του; Ποια από τις δύο αυτές μεθόδους χρησιμοποιείται σήμερα σε μεγαλύτερη κλίμακα;
 9. Να αναφέρετε παραδείγματα που να δείχνουν ότι το θειικό οξύ είναι οξειδωτικό, ισχυρό οξύ και αφυδατικό.
 10. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του θειικού οξέος;
 11. Να αναφέρετε τα στάδια της βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος με τη μέθοδο του Ostwald.
 12. Να αναφέρετε τρία παραδείγματα οξειδώσεως στοιχείων από το νιτρικό οξύ, και τρία παραδείγματα οξειδώσεως χημικών ενώσεων από το νιτρικό οξύ.
 13. Τι είναι η παθητική κατάσταση που προσδίδει το νιτρικό οξύ στους ανοξειδωτους χάλυβες;
 14. Ποια είναι η επίδραση του νιτρικού οξέος στις οργανικές ενώσεις;
 15. Να αναφέρετε τις κυριότερες χρήσεις του νιτρικού οξέος.
 16. Ποια είναι η συγένεια της αρχής Le Chatelier - Van't Hoff στη σύνθεση της αμμωνίας από υδρογόνο και δίζωτο;
 17. Ποιες άλλες μέθοδοι, εκτός από τη συνθετική, παρέχουν βιομηχανικά αμμωνία;
 18. Πού οφείλονται οι βασικές ιδιότητες της αμμωνίας;
 19. Τι είναι τα οξείδια των μετάλλων και πώς σχηματίζονται;
 20. Πώς αντιδρά η αέρια αμμωνία με το οξυγόνο;
 21. Να αναφέρετε δύο παραδείγματα αναγωγικής δράσεως της αμμωνίας.
 22. Να αναφέρετε τις κυριότερες χρήσεις της αμμωνίας.
 23. Ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την πλεκτρολυτική μέθοδο παρασκευής του υδροξείδου του νατρίου;
 24. Τι είναι η καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου;
 25. Να αναφέρετε παραδείγματα αντιδράσεων του διαλύματος NaOH με επαμφοτερίζοντα οξείδια και με άξινα οξείδια.
 26. Πώς αντιδρά το CO με το NaOH και τι παρέχει;
 27. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του NaOH;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

8.1 Γενικά περί των κραμάτων.

Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό σώμα που προέρχεται από τη σύντηξη δύο ή περισσότερων στοιχείων από τα οποία τουλάχιστο το ένα είναι μέταλλο. Συνήθως τα κράματα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μέταλλα, ενώ σε πολλές περιπτώσεις στην κατασκευή του κράματος συμμετέχουν και αιμέταλλα στοιχεία όπως π.χ. ο άνθρακας, το πυρίτιο, το δζωτό, το αρσενικό κ.ά. Τα κράματα έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τις ιδιότητες των μετάλλων που τα αποτελούν.

Η παρασκευή και η χρησιμοποίησή τους σὲ μεγάλη κλίμακα οφείλεται στο γεγονός ότι τα καθαρά μέταλλα δεν έχουν ιδιότητες που ικανοποιούν πάντοτε τις απαιτήσεις της τεχνικής. Τα κράματα παρασκευάζονται συνήθως με σύντηξη των συστατικών τους και κατάλληλη θερμική κατεργασία μετά τη στρεοποίησή τους.

Στη συνήθη θερμοκρασία τα κράματα αποτελούνται από μια ή περισσότερες φάσεις ανάλογα με τη σύστασή τους. Η φύση και η κρυσταλλική δομή των στερεών αυτών φάσεων μελετούνται με ιδιαίτερες μεθόδους, από τις οποίες σπουδαιότερες είναι η θερμική ανάλυση, η μικροσκοπική εξέταση και η έρευνα με ακτίνες X. Οι βασικές αρχές των μεθόδων αυτών έχουν ήδη αναφερθεί στα γενικά περί μετάλλων (Χημεία Β', Ιδρύματος Ευγενίδου, σελ. 33, παράγρ. 5.3). Εκτός όμως από τις βασικές αυτές μεθόδους, η μεταλλογνωσία χρησιμοποιεί και πολλές άλλες μεθόδους για τη μελέτη των κραμάτων, όπως π.χ. η συμπεριφορά τους στο μαγνητικό πεδίο, η μέτρηση της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, η μέτρηση των διαφόρων μηχανικών τους ιδιοτήτων, η επίδραση σε αυτά διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων κ.ά.

Η συστηματική μελέτη των κραμάτων με τις παραπάνω μεθόδους άπειδειξε ότι οι στερεές φάσεις τους μπορεί να έχουν την ακόλουθη σύσταση: α) *Μίγμα στερεών φάσεων*. β) *Στερεό διάλυμα και γ) χημική ένωση καθορισμένης συστάσεως (διαμεταλλική ένωση)*.

Ένα κράμα μπορεί να παρουσιάζει μια ή και περισσότερες από τις συστάσεις αυτές.

α) *Μίγμα στερεών φάσεων*. Τα κράματα αυτού του τύπου είναι μηχανικά μίγματα φάσεων οι οποίες μπορούν να είναι καθαρό μέταλλο, στερεό διάλυμα ή διαμεταλλική ένωση. Στην περίπτωση π.χ. του κράματος χαλκού - μολύβδου, καθαρός μόλυβδος είναι διασκορπισμένος σε μορφή μικρών σφαιριδίων μέσα σε χαλκό. Τα κράματα αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι υπάρχει σε αυτά μια αναλογία αναμίξεως των συστατικών του κράματος στην οποία το κράμα πα-

ρουσάζει το ταπεινότερο σημείο τήξεως το οποίο ονομάζεται **ευηκτικό σημείο**. Το κράμα δε που αντιστοιχεί στην αναλογία αυτή ονομάζεται **ευηκτικό**.

β) Στερεό διάλυμα. Το στερεό διάλυμα είναι ομογενής κρυσταλλική φάση δύο ή περισσότερων στοιχείων. Όπως στα υγρά διαλύματα, έτσι και στην περίπτωση αυτή, η σύσταση του στερεού διαλύματος είναι μεταβλητή, υπάρχει δε επίσης και βαθμός κορεσμού, ο οποίος, όπως και στα υγρά διαλύματα, εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Έτσι π.χ. ο χαλκός διαλύει 0 - 5% άργυρο ενώ ο χαλκός και το νικέλιο διαλύονται μεταξύ τους σε οποιαδήποτε αναλογία. Στα κράματα της κατηγορίας αυτής, εάν θεωρήσουμε το μέταλλο που βρίσκεται στη μεγαλύτερη αναλογία σαν το διαλυτικό μέσο, το δε άλλο μέταλλο ή άλλα μέταλλα σαν το διαλυμένο σώμα, τότε τα άτομα του διαλυμένου σώματος αντικαθιστούν τυχαία άτομα του διαλυτικού μέσου. Στην κρυσταλλική δομή δηλαδή του στερεού διαλύματος έχουμε αντικατάσταση των ατόμων της μιας κρυσταλλικής δομής από άτομα της άλλης. Οι ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων είναι όμοιες με τις ιδιότητες του διαλυτικού μετάλλου με τη διαφορά ότι συνήθως έχουν μικρότερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι σκληρότερα και λιγότερο ελατά από το καθαρό μέταλλο.

Ένας άλλος τύπος στερεών διαλυμάτων είναι τα καρβίδια, τα υδρίδια, τα βορίδια και τα νιτρίδια. Στα στερεά αυτά διαλύματα τα άτομα του διαλυμένου αμετάλλου στοιχείου βρίσκονται στα διάκενα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου.

Επειδή δε τα διαστήματα μεταξύ των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων είναι μικρά, ο τύπος αυτός των στερεών διαλυμάτων περιορίζεται στη διάλυση στα μέταλλα αμετάλλων στοιχείων, των οποίων τα άτομα έχουν πάρα πολύ μικρό όπως το υδρογόνο, ο άνθρακας, το άζωτο και το βόριο.

γ) Χημική ένωση. Στη περίπτωση αυτή μεταξύ των μετάλλων που αποτελούν το κράμα σχηματίζεται καθορισμένης αναλογίας χημική ένωση η οποία ονομάζεται **διαμεταλλική ένωση**. Η πρώτη ανάλυση της συντάξεως διαμεταλλικής ένώσεως (Mg_2Sn) έγινε από τον *Pauling* το 1923. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στις διαμεταλλικές ένώσεις είναι μεταλλικοί και επομένως στις ένώσεις αυτές η αναλογία ατόμων δεν ανταποκρίνεται αναγκαστικά στο σθένος τους. Έτσι ενώ ορισμένες έχουν τύπους που ανταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Mg_2Sn , $CuBe$, Mg_2Pb , οι περισσότερες από τις διαμεταλλικές ένώσεις έχουν τύπους που δεν ανταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Cu_6Sn , $CoZn_3$, Cu_5Al_4 κ.ά. Πολλές διαμεταλλικές ένώσεις χαρακτηρίζονται από την ικανότητα την οποία έχουν να διαλύουν σε περίσσεια ένα από τα συστατικά τους.

8.2 Διαγράμματα των κραμάτων — Θερμική ανάλυση.

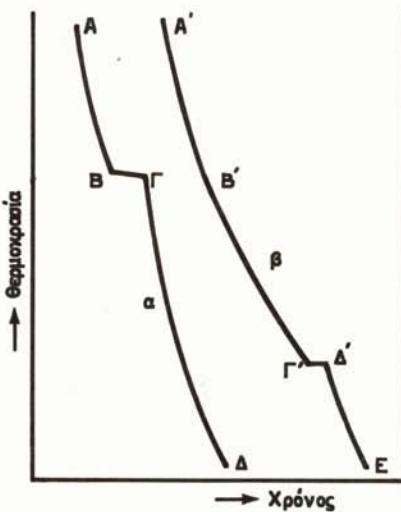
Όπως είναι γνωστό, όταν στη χημεία πρόκειται να καθορίσουμε την σύνθεση ενός κρυστάλλου, καταφεύγομε στη χημική του ανάλυση. Η μέθοδος όμως της χημικής ανάλυσεως δεν μπορεί στην περίπτωση των κραμάτων να καθορίσει την κρυσταλλική τους δομή, αλλά μόνο την αναλογία των συστατικών τους. Αν υποθετεί π.χ. ότι γίνεται χημική ανάλυση σε σίδηρο ο οποίος τη μια φορά ετάκη και αφέθη να ψυχθεί μόνος του ενώ την άλλη φορά εψύχθη απότομα από τους $900^{\circ}C$, η

χημική ανάλυση και των δύο αυτών δειγμάτων, με τις συνηθισμένες αναλυτικές μεθόδους, θα οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για τον ίδιο σίδηρο. Στην πραγματικότητα όμως ο σίδηρος που έχει ψυχθεί απότομα από τους $900^{\circ}C$ έχει

διαφορετική κρυσταλλική δομή και διαφορετικές ιδιότητες. Στα κράματα είναι ακόμα πιο χαρακτηριστική η ανεπάρκεια της χημικής αναλύσεως. Έτσι π.χ. στο κράμα χρυσού - χαλκού ο χαλκός διαλύεται στο χρυσό και παραμένει διαλυμένος και μετά τη στρεοποίηση. Η χημική ανάλυση του κράματος αυτού μας οδηγεί μόνο στο συμπέρασμα ότι το κράμα αποτελείται από 30% χαλκό και 70% χρυσό, χωρίς να μπορεί να μας καθορίσει εάν ο χρυσός και ο χαλκός αποτελούν ενιαίο κρυσταλλικό είδος, εάν δηλαδή είναι διαμεταλλική ένωση, μίγμα στρεών φάσεων ή στρεό διάλυμα. Για το λόγο αυτό ακριβώς τα κράματα εξετάζονται με τις μεθόδους που αναφέρονται παραπάνω, και από τις οποίες σπουδαιότερη είναι η θερμική ανάλυση.

Θα αναφέρομε σαν παράδειγμα την εφαρμογή της μεθόδου της θερμικής ανάλυσης στη μελέτη του κράματος ψευδαργύρου - καδμίου, το οποίο είναι τυπικό παράδειγμα μίγματος με ευτηκτικό σημείο.

Προς τον σκοπό αυτό παρακολουθούμε το διάγραμμα ψύξεως, δηλαδή τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο, τόσο του καθαρού μετάλλου όσο και του κράματος. Εάν συγκρίνουμε τα δύο διαγράμματα μεταξύ τους διαπιστώνομε τις εξής διαφορές:



Σχ. 8.2a.
Καμπύλες ψύξεως καθαρού μετάλλου (a) και κράματος (b).

Τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο, στο καθαρό μέταλλο παρουσιάζει η καμπύλη α του σχήματος 8.2a. Στην αρχή η πτώση της θερμοκρασίας του τηγμένου μετάλλου είναι ομαλή και παριστάνεται από το τμήμα AB της καμπύλης α. Στο σημείο δύμας B, που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξεως του μετάλλου, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή διότι το μέταλλο αρχίζει να στρεοποιείται. Η θερμοκρασία φυσικά θα παραμείνει σταθερή μέχρις ότου στρεο-

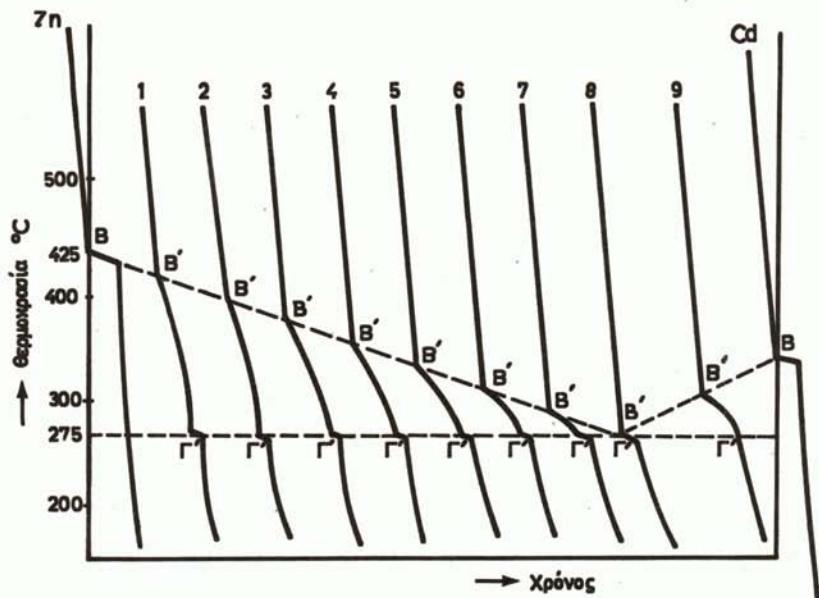
ποιηθεί όλο το μέταλλο, η δε μετατροπή αυτή παριστάνεται από το ευθύγραμμο τμήμα ΒΓ της καμπύλης α. Στο σημείο Γ έχει ολοκληρωθεί η στρεοποίηση του μετάλλου και αρχίζει πάλι η ψύξη του στρεού πα μετάλλου, με κανονική πτώση της θερμοκρασίας. Η τελευταία αυτή μεταβολή παριστάνεται από το τμήμα ΓΔ της καμπύλης α. Η μορφή δε της καμπύλης α, που παρέχει η θερμική ανάλυση για το καθαρό μέταλλο είναι η ίδια για κάθε καθαρό μέταλλο. Συνεπώς κάθε φορά που η θερμική ανάλυση ενός μεταλλικού σώματος παρέχει καμπύλη της μορφής α, είναι βέβαιο ότι το μεταλλικό σώμα είναι καθαρό μέταλλο.

Η καμπύλη β του σχήματος 8.2α παριστάνει τη μεταβλητή της θερμοκρασίας, σε συνάρτηση με τον χρόνο, κατά τη ψύξη ενός τηγμένου κράματος. Και στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται αρχικά κανονική πτώση της θερμοκρασίας του υγρού κράματος, η οποία παριστάνεται από το τμήμα Α'Β' της καμπύλης β. Από το Β' όμως αρχίζει καθυστέρηση στη πτώση της θερμοκρασίας, διότι εμφανίζεται η στρειρά φάση. Στην πραγματικότητα δηλαδή από το Β' αρχίζει η στρεοποίηση ενός από τα καθαρά συστατικά του κράματος, προφανώς εκείνου το οποίο έχει το υψηλότερο σημείο τήξεως. Πάντως το σημείο Β' είναι χαμηλότερο από το σημείο τήξεως του συστατικού που αρχίζει να στρεοποιείται. Η καθυστέρηση δε της πτώσεως της θερμοκρασίας παριστάνεται από το τμήμα Β' Γ' της καμπύλης β. Στο σημείο Γ' η θερμοκρασία παραμένει για λίγο χρονικό διάστημα σταθερή μέχρι να ολοκληρωθεί η στρεοποίηση του κράματος. Ο λόγος είναι ότι στη θερμοκρασία αυτή έχομε ταυτόχρονα τρεις φάσεις: τη στρειρά φάση του πρώτου μετάλλου, τη στρειρά φάση του δευτέρου μετάλλου που αρχίζει να στρεοποιείται και την υγρή φάση του τρίτου κράματος. Η μεταβολή δε αυτή παριστάνεται από το τμήμα Γ'Δ' της καμπύλης β. Το σημείο Γ' είναι χαμηλότερα από το σημείο τήξεως του δευτέρου μετάλλου.

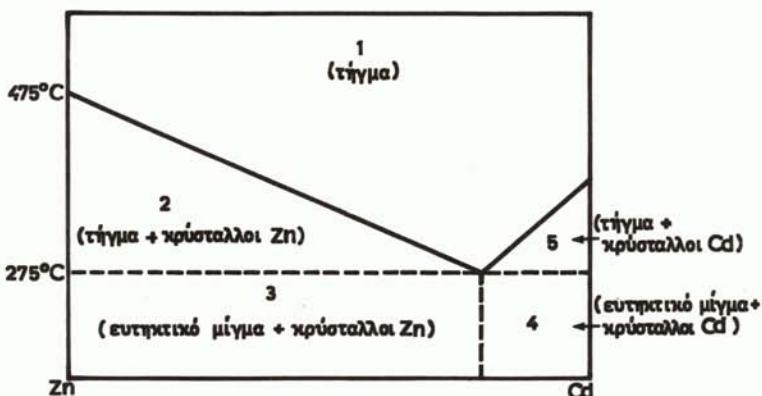
Από το σημείο όμως Δ', όπου έχει ολοκληρωθεί η στρεοποίηση του κράματος, ακολουθεί κανονική πτώση της θερμοκρασίας η δε τελευταία αυτή μεταβολή παριστάνεται από το τμήμα Δ'Ε της καμπύλης β. Τα σημεία Β', Γ', Δ' τα οποία είναι σημεία μετατροπής της καμπύλης εξαρτώνται από τη σύνθεση του κράματος. Για μια ορισμένη πάντως αναλογία του κράματος η καμπύλη ψύξεώς του είναι όμοια με τη καμπύλη που αντιστοιχεί στο καθαρό μέταλλο. Δηλαδή παρουσιάζει μια μόνο στασιμότητα της θερμοκρασίας, σε ένα σημείο, όπου στρεοποιούνται ταυτόχρονα και τα δύο μέταλλα.

Η καμπύλη επομένως του κράματος αυτού θα είναι ομαλή χωρίς το τμήμα Β'Γ', το οποίο αντιπροσωπεύει την καθυστέρηση της πτώσεως της θερμοκρασίας. Τό μήγα της αναλογίας αυτής είναι το ευτηκτικό κράμα των δύο μετάλλων που αποτελούν το κράμα.

Για να έχομε το πλήρες διάγραμμα ενός κράματος δύο μετάλλων, σχηματίζομε κράματα από τα δύο μέταλλα με διάφορες εκατοσταίες αναλογίες, χαράσσομε τη καμπύλη της μεταβολής της ψύξεως του καθενός, σε συνάρτηση με το χρόνο και ενώνομε μεταξύ τους τα σημεία Β', τα οποία παριστάνουν την αρχή στρεοποίησεως των διαφόρων κραμάτων, καθώς και τα σημεία Γ', τα οποία είναι τα σημεία στασιμότητας της θερμοκρασίας. Βέβαια στο ευτηκτικό κράμα τα σημεία Β' και Γ' συμπίπτουν. Το σχήμα 8.2β παριστάνει ένα τέτοιο πλήρες διάγραμμα του κράματος ψευδαργύρου - καδμίου. Οι καμπύλες 1 - 9 που είναι μεταξύ της καμπύλης Zn (η οποία αντιστοιχεί στον καθαρό ψευδάργυρο) και της καμπύλης Cd (η οποία αντι-



Σχ. 8.2β.
Διάγραμμα κράματος ψευδαργύρου-καδμίου.



Σχ. 8.2γ.
Φάσεις του κράματος ψευδαργύρου-καδμίου.

στοιχεί στο καθαρό κάδμιο) αντιστοιχούν σε κράματα αυξανόμενης περιεκτικότητας σε κάδμιο. Η καμπύλη 8 αντιστοιχεί στο ευτηκτικό κράμα ψευδαργύρου - καδμίου. Αφ' ετέρου στο σχήμα 8.2γ παριστάνονται οι περιοχές Θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τη σύσταση του κράματος των διαφόρων φάσεων του κράματος ψευδαργύρου. Ειδικά η περιοχή 1 περιλαμβάνει το τήγμα, η περιοχή 2 το τήγμα με

κρυστάλλους ψευδαργύρου, η περιοχή 3 το ευτηκτικό μίγμα με κρυστάλλους ψευδαργύρου, η περιοχή 4 το ευτηκτικό μίγμα με κρυστάλλους καδμίου και η περιοχή 5 το τίγμα με κρυστάλλους καδμίου.

Τα παραπάνω διαγράμματα αφορούν στην περίπτωση κατά την οποία δύο μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος και το κάδμιο, σχηματίζουν κράμα της πρώτης κατηγορίας δηλαδή μίγμα. Τα διαγράμματα δε αυτά είναι χαρακτηριστικά για όλα τα κράματα της κατηγορίας αυτής. Εφ' όσον δηλαδή, η μελέτη ενός μεταλλικού κράματος με τη θερμική ανάλυση οδηγήσει σε διαγράμματα αυτής της μορφής, σημαίνει ότι το κράμα ανήκει στη κατηγορία του μίγματος.

Κατά τρόπο ανάλογο, η μελέτη με τη θερμική ανάλυση κραμάτων τα οποία ανήκουν στις άλλες δύο κατηγορίες κραμάτων, οδηγεί σε διαγράμματα χαρακτηριστικά για τα κράματα των κατηγοριών αυτών.

8.3 Ερωτήσεις.

1. Τι ονομάζεται κράμα;
 2. Ποιος είναι ο βασικός λόγος παρασκευής των κραμάτων;
 3. Πώς παρασκευάζονται συνήθως τα κράματα;
 4. Με ποιες μεθόδους μελετώνται συνήθως η φύση και η κρυσταλλική δομή των κραμάτων;
 5. Ποιες είναι οι δυνατές συστάσεις των στερεών φάσεων που αποτελούν τα κράματα; Να αναπτύξετε σύντομα την κάθε μια από αυτές.
 6. Τι είναι το ευτηκτικό σημείο;
 7. Τι είναι η θερμική ανάλυση;
 8. Να δείξετε σχηματικά πώς μπορούμε με τη βοήθεια της θερμικής αναλύσεως να παρακολουθήσουμε τις μεταβολές φάσεων ενός κράματος, π.χ. Zn – Cd;
-



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

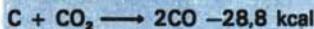
1. Μία σταγόνα νερού όγκου 0,050 ml εισάγεται σε δοχείο όγκου 1 lt, το οποίο είναι εντελώς κενό. Εάν η θερμοκρασία διατηρείται στους 27°C, πόσο νέρο θα παραμείνει σε υγρή φάση; Η πυκνότητα του νερού στους 27°C είναι 0,9965 g/ml και η τάση ατμών του 26,7 mm Hg.
2. Να βρεθεί η τάση ατμών διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 43,68 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_11$) σε 245 ml νερού στους 25°C. Στη θερμοκρασία αυτή η πυκνότητα του νερού είναι 0,9971 g/ml και η τάση των ατμών του 23,756 mmHg.
3. Να υπολογισθεί η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 10% κ.β. στους 30°C. Η τάση ατμών του νερού στους 30°C είναι 31,8 mmHg.
4. Όταν διαλυθούν 2,182g μιας ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) σε 100g τετραχλωράνθρακα (CCl_4) η τάση ατμών του τετραχλωράνθρακα μειώνεται από 85,513 mmHg σε 83,932 mmHg. Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος της ενώσεως.
5. Ποιο είναι το σημείο ζέσεως του διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 4,26g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) σε 87,9g νερού; Η ζεσεοσκοπική σταθερά για το νέρο δίνεται ίση με 0,52°C.
6. Ποιο είναι το σημείο πήξεως διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 17,9g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_11$) σε 47,6g νερού; Η κρυοσκοπική σταθερά για το νέρο δίνεται ίση με 1,86°C.
7. Πόσα τοίβα ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) πρέπει να διαλυθούν σε 890g οξικού οξεός ώστε το διάλυμα να ζέει στους 120,2°C; Αν το μοριακό βάρος της ενώσεως που θα διαλυθεί είναι 45, πόσα g από αυτή θα απαιτηθούν; Το σημείο ζέσεως του οξικού οξεός είναι 118,5°C Και η ζεσεοσκοπική του σταθερά 3,07°C.
8. Πόσα g λεμονένιου ($C_{10}H_{18}$) πρέπει να διαλυθουν σε 50g βενζολίου ώστε το διάλυμα να ζέει στους 83,51°C; Το σημείο ζέσεως του καθαρού βενζολίου είναι 80,15°C και η ζεσεοσκοπική του σταθερά 2,53°C.
9. Υδατικό διάλυμα 60g, που περιέχει 6 g ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη), ζέει στους 100,41°C. Ποιο είναι το μοριακό βάρος της ενώσεως; Δίνεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού ίση με 0,52°C.
10. Υδατικό διάλυμα ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) περιεκτικότητας 10% κ.β. έχει σημείο πήξεως -0,93°C. Ποιο το μοριακό βάρος της ενώσεως; Η κρυοσκοπική σταθερά του νερου είναι 1,86°C.
11. Όταν διαλυθούν 13g ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) σε 650g νερού, το διάλυμα στερεοποιείται στους -0,80°C. Να υπολογισθεί το ακριβές μοριακό βάρος της διαλυμένης ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι περιέχει 52,17% C, 34,78% O και 13,05% H. Δίνονται η κρυοσκοπική σταθερά του νερου 1,86°C και τα ατομικά βάρη C = 12,011, H = 1,008 και O = 15,999.
12. α) Ποια είναι η ωσμωτική πίεση διαλύματος (μη ηλεκτρολύτη), του οποίου η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση είναι 1 M στους 0°C;
β) Ποια είναι η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση διαλύματος (μη ηλεκτρολύτη), του οποίου η ωσμωτική πίεση είναι 1 atm στους 0°C; Ποιος όγκος του διαλύματος αυτού θα περιέχει 1 mole διαλυμένης ουσίας;
13. Υδατικό διάλυμα μιας υδατοδιαλυτής πρωτείνης 1%. κ.ό. παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 1 mmHg στους 25°C. Ποιο είναι το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος της πρωτεΐνης;
14. Υδατικό διάλυμα ενός πολυμερούς υλικού παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 0,40 mmHg όταν η περιεκτικότητά του είναι 5 mg ανά g νερου σε θερμοκρασία 25°C. Ποιο το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος του πολυμερούς; (Δεχόμαστε ότι η πυκνότητα του διαλύματος είναι ίση με 1 g/ml γιατί το διάλυμα είναι πολύ αραιό).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

- Η θερμότητα πλήρους καύσεως του μεθανίου είναι 212 kcal/mole. Να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μεθανίου, αν δίνονται η θερμότητα καύσεως του άνθρακα 94 kcal/mole και του υδρογόνου 69 kcal/mole.
- Από τα παρακάτω δεδομένα να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μυρμηκικού οξέος (HCOOH):
 Θερμότητα καύσεως του άνθρακα: 94 kcal/mole
 Θερμότητα καύσεως του υδρογόνου: 69 kcal/mole
 Θερμότητα καύσεως του μυρμηκικού οξέος: 65,9 kcal/mole
- Στους 920°C ο άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:

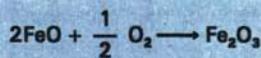


Στην ίδια θερμοκρασία ο άνθρακας αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα κατά την ενδόθερμη αντίδραση:



Ποια η αναλογία moles μίγματος οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα ώστε κατά την αντίδραση του μίγματος με άνθρακα στους 920°C να μη παραπηρθεί θερμική μεταβολή;

- Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του σιδήρου είναι 64,04 kcal/mole και του τριοξείδιου του σιδήρου 196,5 kcal/mole. Να υπολογισθεί η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



- Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του αζώτου (NO) είναι -720 cal/g και του διοξειδίου του αζώτου -176 cal/g . Να υπολογισθεί η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την αντίδραση:



- Να υπολογισθεί η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



Δίνεται ότι οι θερμότητες σχηματισμού για τα H_2S , MnCl_2 , MnS και HCl είναι αντίστοιχα 2,7, 132, 48,8 και 22 kcal/mole.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

- Στους $8,2^{\circ}\text{C}$ διάλυμα χλωροφορμίου (CHCl_3) όγκου 10 lt περιέχει 1,29 moles τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4) και $1.17 \cdot 10^{-2}$ moles διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε ισορροπία. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του τετροξειδίου του αζώτου στις παραπάνω συνθήκες.
- Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του υδροϊωδίου στους $730,8^{\circ}\text{K}$, αν είναι γνωστό ότι στη θερμοκρασία αυτή το υδροϊώδιο δίσταται κατά 22,3%, όταν η συγκέντρωσή του είναι 1 mole/lit.
- Στους 1108°C βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας υδροβρώμιο, βρώμιο και υδρογόνο μέσα σε κλειστό δοχείο. Οι μερικές πέσεις τους είναι $0,998 \text{ atm}$, $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ και $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ αντίστοιχα. Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας του συστήματος (K_p).
- Να υπολογισθεί το επί τοις εκατό ποσοστό της διαστάσεως του πενταχλωριούχου φωσφόρου

- στους 160°C αν δίνεται ότι η σταθερά ισορροπίας για τη διάστασή του στη θερμοκρασία αυτή είναι ίση με $2,11 \cdot 10^{-2}$. Αρχική συγκέντρωση πενταχλωριούχου φωσφόρου 1 mole/lit.
5. Σε κλειστό δοχείο και στους 730°K βρίσκονται σε ισορροπία υδρογόνιο συγκέντρωσεως $1,27 \cdot 10^{-2}$ moles/lit, υδρογόνο συγκέντρωσεως $5,62 \cdot 10^{-3}$ moles/lit και ιώδιο. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του ιωδίου αν η σταθερά ισορροπίας για τη διάσταση του υδροϊωδίου στους 730°K είναι $2,06 \cdot 10^{-2}$.
6. Δοχείο περιέχει 0,8 mole διοξειδίου του θείου, 0,1 mole διοξειδίου του αζώτου, 0,6 mole τριοξειδίου του θείου και 0,4 mole μονοξειδίου του αζώτου σε ισορροπία:



Πόσα moles μονοξειδίου του αζώτου πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του διοξειδίου του αζώτου κατά 0,2 mole;

7. Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση:



- είναι 4 σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Εισάγονται 0,4 mole μονοξειδίου του άνθρακα και 0,6 mole υδρατμών σε δοχείο ενός λίτρου στην παραπάνω θερμοκρασία. Πόσα moles διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;
8. Στους 27°C και σε πίεση 1 atm το τετροξείδιο του αζώτου (N_2O_4) δίσταται κατά 20% σε διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Να υπολογισθούν:
- α) Η K_p και το ποσοστό της διαστάσεως στους 27°C και σε ολική πίεση 0,1 atm.
 - β) Σε ποιο ποσοστό θα υποστούν διάσταση 69g τετροξείδιο του αζώτου αν εισαχθούν σε δοχείο 20 lit στους 27°C ;
 - 9. Στους 817°C η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από περίσσεια γραφήτη (C) προς μονοξείδιο του άνθρακα έχει $K_p = 10$.
 - α) Πόσα moles από κάθε αέριο υπάρχουν σε ισορροπία στους 817°C , αν η ολική πίεση είναι 4 atm και η αρχική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα έχει 1 mole;
 - β) Ποια είναι η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;
 - γ) Για ποια τιμή της ολικής πίεσεως το αέριο μήγα μπριέχει 6% κατ' όγκο διοξείδιο του άνθρακα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

- Το οξύκο οξύ (CH_3COOH) δίσταται κατά 4,17% σε διάλυμα συγκέντρωσεως 0,01 M. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του οξικού οξέος.
- Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου καθώς και ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας σε διάλυμα της 0,01 M. Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Διάλυμα περιέχει μυρμηκικό οξύ (HCOOH) 5 g/lit που ιονίζεται κατά 4,5%. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του μυρμηκικού οξέος.
- Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ο βαθμός διαστάσεως του υποχλωριώδους οξέος σε διάλυμα που περιέχει 0,1 mole /lit υποχλωριώδες οξύ και 0,2 mole /lit υποχλωριώδες νάτριο. Δίνεται $K_a = 3,2 \cdot 10^{-5}$. (Δεν λαμβάνεται υπ' όψη η διάσταση του νερού).
- Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου (OH^-) σε διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη 25 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1 M με 30 ml διαλύματος αμμωνίας 1 M. Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
- Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ανιόντων θείου (S^{2-}) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,01 M που έχει κορεσθεί σε υδρόθειο. Η διαλυτότητα του υδροθείου στο παραπάνω διάλυμα είναι 0,1 mole /lit. Δίνεται για το υδρόθειο $K_a = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

7. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου (H^+) καθώς και ο βαθμός διαστάσεως του οξικού οξέος:
 α) σε 500 ml διαλύματος που περιέχει 5 g οξικού οξέος και
 β) σε 500 ml του παραπάνω διαλύματος που περιέχει επιπλέον και 5 g τριένυδρου οξικού νατρίου ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$). Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
8. Παρασκευάσθηκε ρυθμιστικό διάλυμα με ανάμεξη 10 ml οξικού οξέος 6 M και 20 ml οξικού καλίου 6 M. Να υπολογισθεύν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων υδρογόνου:
 α) Σε διάλυμα που προκύπτει από την αραίωση 10 ml του παραπάνω διαλύματος μέχρι όγκου 100 ml.
 β) Σε διάλυμα που προκύπτει από την προσθήκη 1 ml υδροχλωρικού οξέος 6 M σε 10 ml από παραπάνω διάλυμα και αραίωση μέχρις όγκου 100 ml. Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
9. Η διαλυτότητα του φωσφορικού αργύρου (Ag_3PO_4) στο νερό είναι $6,5 \cdot 10^{-3}$ g/lt στους 20°C. Να υπολογισθεί η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_{sp}) για το φωσφορικό άργυρο στους 20°C.
10. Σε διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου 0,01 M προστίθεται υδροξείδιο του νατρίου. Ποια είναι η μεγιστηριανή επιπρεπή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα ώστε να μην καταβυθίζεται ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου; Η σταθερά του γινομένου του υδροξειδίου του μαγνησίου είναι $K_{sp} = 8,9 \cdot 10^{-12}$.
11. Δίνεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας του χρωμικού αργύρου (Ag_2CrO_4) $K_{sp} = 1,9 \cdot 10^{-12}$.
 Να υπολογισθούν:
 α) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου.
 β) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία χρωμικού καλίου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 γ) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία νιτρικού αργύρου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 δ) Ποια είναι η επίδραση του κοινού ιόντος στη διαλυτότητα ενός άλατος; Στο παραπάνω παραδειγματού το ίον αργύρου ή το χρωμικό ίον επηρεάζουν περισσότερο τη διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου και γιατί;

12. Να υπολογισθεί το pH και το pOH:
 α) Διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας $3,65 \cdot 10^{-4}$ % κ.δ.
 β) Διαλύματος νιτρικού οξέος 0,05 N.
13. Σε 250 ml διαλύματος υπερχλωρικού οξέος ($HClO_4$) συγκέντρωσεως 0,15 M προστίθεται 5,15 g καθαρού υπερχλωρικού οξέος. Να υπολογισθεί το pH του τελικού διαλύματος, αν θεωρηθεί ότι ο όγκος δεν μεταβλήθηκε. Το υπερχλωρικό οξύ είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης.
14. Αναμιγνύονται 47,6 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,0562 M με 23,2 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,1 M. Στο διάλυμα προστίθενται και 1,65g καθαρού υδροξειδίου του βαρίου και η αυξήση του όγκου θεωρείται αμελητέα. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος; Το υδροξείδιο του βαρίου είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης.
15. Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος νιτρώδους οξέος (HNO_3) του οποίου το pH είναι 2,5; Δίνεται $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.
16. Ποιο είναι το pH διαλύματος θειικού οξέος περιεκτικότητας 0,0049% κ.δ.; Το θειικό οξύ να θεωρηθεί ισχυρός ηλεκτρολύτης και στα δύο στάδια διαστάσεως.
17. Να υπολογισθούν τα pH των διαλυμάτων (α) και (β) της ασκήσεως 8. Τι συμπεράσματα εξάγονται από τη σύγκριση των δύο τιμών του pH;
18. Διαλύονται 1g αμμωνίας και 1g νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) σε νερό όγκου 250 ml. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνεται $K_B = 1,8 \cdot 10^{-8}$.
19. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει από την ανάμεξη 100 ml διαλύματος θειικού οξέος 0,15 M με 300 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,2 M;
20. Ποιο είναι το pH διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa) συγκέντρωσεως 1M; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
21. Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa), στο οποίο το άλας έχει υδρολυθεί κατά 0,015%; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
22. Πόσα g χλωριούχου αμμωνίου πρέπει να διαλυθούν σε 200 ml νερού ώστε να δώσουν διάλυμα με pH = 4,75; Δίνεται $K_B = 1,8 \cdot 10^{-8}$.
23. Ποιο είναι το pH διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4) συγκέντρωσεως 0,15 M; Δίνονται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_B = 1,8 \cdot 10^{-8}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

1. Πόσα g διχρωμικού καλίου απαιτούνται για την οξείδωση 35,4 lt αερίου διοξειδίου του θείου σε κανονικές συνθήκες και σε όχινο περιβάλλον;
2. Πόσα ml διαλύματος θειικού δισθενούς σιδήρου συγκεντρώσεως 0,5 M απαιτούνται για τον πλήρη αποχρωματισμό 850 ml διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου συγκεντρώσεως 0,2 M σε όχινο περιβάλλον;
3. Για την πλήρη οξείδωση 150 ml διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου συγκεντρώσεως x M απαιτούνται 350 ml διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου συγκεντρώσεως y M. Η ίδια ποσότητα τριχλωριούχου σιδήρου οξειδώνει 5,1 g υδροθείου. Να υπολογισθούν τα x και y.
4. Να υπολογισθεί ο όγκος του χλωρίου που λαμβάνεται σε κανονικές συνθήκες από την επίδραση περίσσειας υπερμαγγανικού καλίου σε 100 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας 39,8% κ.β. και πυκνότητας 1,2 g/ml.
5. Πόσα ml υπεροξειδίου του υδρογόνου περιεκτικότητας 30% κ.δ. μπορούν να οξειδωθούν από 750 ml διαλύματος διχρωμικού καλίου που περιέχει 1 mg διχρωμικού ιόντος ανά ml διαλύματος;
6. Πόσα lt διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε κανονικές συνθήκες παράγονται από την επίδραση πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος σε 7,5 g χαλκού;
7. 150 g μετάλλου A το οποίο έχει σθένη 2 και 3 διαλύεται πλήρως σε υδροχλωρικό οξύ και το διάλυμα που προκύπτει απαιτεί για την πλήρη οξείδωσή του 1,34 lt διαλύματος διχρωμικού καλίου συγκεντρώσεως 0,333 M. Ποιο το ατομικό βάρος του μετάλλου A;
8. Σε διάλυμα που περιέχει 5g υπερμαγγανικού καλίου προστίθεται διάλυμα διοξειδίου του θείου, μέχρι πλήρους αποχρωματισμού. Γ' αυτό το σκοπό καταναλώθηκαν 150 ml από το διάλυμα του διοξειδίου του θείου. Ζητείται η κατ' όγκο περιεκτικότητα του διαλύματος σε διοξείδιο του θείου.
9. Ποιος είναι ο όγκος σε ml διαλύματος νιτρικού οξέος (πυκ. 1,20 g/ml και περιεκτικότητας 33,3% κ.β. σε καθαρό νιτρικό οξύ), που απαιτείται: α) για να αντιδράσει πλήρως με 10g φωσφόρου, β) 100g ιωδίου, γ) 50g θείου και δ) 25 lt διαλύματος υδροθείου περιεκτικότητας 0,342 g/lt σε υδροθείο;
10. Μίγμα βρωμιούχου καλίου και διχρωμικού καλίου υφίσταται κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ. Να ευρεθεί το βάρος σε g του διχρωμικού καλίου που απαιτείται για την οξείδωση 25g βρωμιούχου καλίου. Αν το βρώμιο που ελευθερώνεται αντιδράσει με φωσφόρο ποιο είναι το βάρος του τριβρωμιούχου φωσφόρου που θα προκύψει;
11. Μίγμα χλωριούχου καλίου και υπερμαγγανικού καλίου υφίσταται κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ. Να υπολογισθεί: α) το βάρος του υπερμαγγανικού καλίου που απαιτείται για την οξείδωση 10g χλωριούχου καλίου και β) ο όγκος του ελευθερούμενου χλωρίου σε κανονικές συνθήκες.
12. Να υπολογισθεί το βάρος του διχρωμικού καλίου που απαιτείται για την πλήρη αντιδραση με 20 ml διαλύματος υδροϊωδίου πυκνότητας 1,7 g/ml και περιεκτικότητας 57% κ.β. σε καθαρό υδροϊώδιο και το βάρος του ιωδίου που θα σχηματισθεί.
13. Να υπολογισθεί ο όγκος του υδροθείου, σε κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την αναγύρι 1g διχρωμικού καλίου προς χλωριούχο χρώμιο σε διάλυμα που οξινίσθηκε με υδροχλωρικό οξύ.

ΜΕΡΟΣ ΙΓΡΩΤΟ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΓΡΩΤΟ

Ιδέατες μη φλεγμονώσικών διαιλυμάτων

1.1 Γενικά	1
1.2 Τάση των επιών. Νόμος Raoult	1
1.3 Ζεσοσκοτία και κρυοσκοτία	4
1.4 Οιμική πίεση	7
1.5 Κολλοειδή	10
1.6 Ερωτήσεις	12

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Χημική αντίδραση. Ταχύτητα αντιδράσεως και παράγοντες που την επηρεάζουν

2.1 Η χημική αντίδραση	13
2.2 Ταχύτητα της χημικής αντιδράσεως	14
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως	16
2.4 Θερμοχημεία	20
2.5 Κατάλυση	24
2.6 Ερωτήσεις	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Χημική ισορροπία

3.1 Αμφιδρομες αντιδράσεις — Χημική ισορροπία	28
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική ισορροπία	30
3.3 Ερωτήσεις	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Ηλεκτρονική θεωρία του σθένους — Χημικοί δεσμοί

4.1 Ηλεκτρονική θεωρία του σθένους	35
4.2 Χημικοί δεσμοί	37
4.3 Ερωτήσεις	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Ιδέατες των φλεγμονώσικών διαιλυμάτων

5.1 Ισχύς των οξέων και των βάσεων — Βαθμός διαστάσεως ή ιοντισμού Σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού	44
5.2 Επίδραση κοινού λόντος	48
5.3 Γινόμενα διαλυτότητας	50.
5.4 Διάσταση του νερού. pH	52

5 Ρυθμιστικά διαλέμματα	56
6 Δείκτες	56
7 Υδρόλυση	57
8 Ερωτήσεις	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Ορθίωση – Αναγραφή

1 Γενικά περί της οξιδούσεως και της αναγεννήσης. Αριθμός οξιδούσεως	62
2 Αριθμός οξιδούσεως	64
3 Γραμμούσιοδόναμα οξιδοειδών και αναγεννημάτων συμάτων	66
4 Τα κερυκότερα οξιδοειδών και αναγεννημάτων σύματα.	
Περισσότερα οξιδοειδώναγωγικάνταν αντιδράσεων	67
5 Δυναμικό οξιδοειδώναγωγής	69
6 Ερωτήσεις	72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΒΔΟΜΟ

Τα καρβίδια τηρηματικής αποτίναξης αιθρίου οξείας και βίνακας

1 Υδροχλώριο (HCl)	73
2 Θειικό οξύ (H ₂ SO ₄)	76
3 Νιτρικό οξύ (HNO ₃)	83
4 Αμμωνία (NH ₃)	87
5 Υδροξεδίο του νιτρίου (καυστικό νιτριού NaOH)	92
6 Ερωτήσεις	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Μελέτη της παπανικολίδης των κραρίδων

1 Γενικές περί των κραρίδων	96
2 Διαγράμματα των κραρίδων – Θερμική ανάλιψη	97
3 Ερωτήσεις	101
Ασκήσεις :	108

