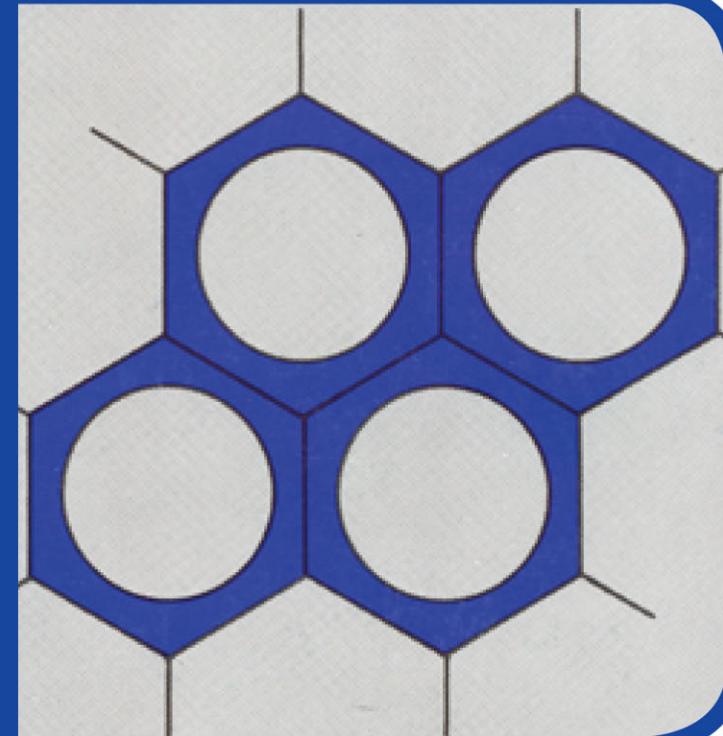




ΧΗΜΕΙΑ

Παύλου Οδ. Σακελλαρίδη

Καθηγητή 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 ή αρτια 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 γεωραιόφρονα 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 Κατωτέρων και Μέσων Τεχνικών Σχολών του Υπ. Παιδείας, των Σχολών του Οργανισμού Απασχολήσεως Εργατικού Δυναμικού (ΟΑΕΔ), των Τεχνικών και Επαγγελματικών Λυκείων, των Τεχνικών Επαγγελματικών 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 νέα 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 εκπαίδευσεως. Η γλωσσική επεξεργασία των βιβλίων ανατίθε-

ται 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.

Το Ίδρυμα θεώρησε ότι είναι υποχρέωσή του, σύμφωνα με το πνεύμα του ιδρυτή του, να θέσῃ στη διάθεση του Κράτους όλη αυτή την πείρα του των 20 ετών, αναλαμβάνοντας το 1978 και την έκδοση των βιβλίων για τις νέες Τεχνικές Επαγγελματικές Σχολές και τα Τεχνικά και Επαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα πάντοτε με τα σγκεκριμένα Αναλυτικά Προγράμματα του Π.Ι. και του ΥΠΕΠΘ.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Αγγελόπουλος, ομ. καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, ομ. καθηγητής Πανεπιστημίου Πειραιώς, Αντιπρόεδρος.

Ιωάννης Τεγάπουλος, καθηγητής ΕΜΠ.

Σταμάτης Παλαιοκρασάς, Ηλεκτρολόγος Μηχανικός, Σύμβουλος Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

Χρήστος Σιγάλας, Διντής Σπ. Δευτ. Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.

Συμβουλος εκδόσεων του Ιδρύματος Κ. Α. Μανάφης, καθηγ. Φιλ. Σχολής Παν/μίου Αθηνών.

Γραμματέας της Επιτροπής, Γεώργιος Ανδρέακος.

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής (1955-1959) Καθηγητής ΕΜΠ, Αγγελος Καλογεράς (1957-1970) Καθηγητής ΕΜΠ, Δημήτριος Νίδινας (1957-1965) Καθηγητής ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956-1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960-1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968-1976) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Παναγιώτης Χατζηιωάννου (1977-1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Αλέξανδρος Ι. Παππάς (1955-1983) Καθηγητής ΕΜΠ, Χριστόφορος Καβουνίδης (1955-1984) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, Γεώργιος Ρούσσος (1970-1987) Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ, Δρ. Θεοδόσιος Παπαθεοδοσίου (1982-1984) Διντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Ιγνάτιος Χατζηευστρατίου (1985-1988) Μηχανολόγος, Διντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Γεώργιος Σταματίου (1988-1990) Ηλεκτρολόγος ΕΜΠ, Διντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, Σωτ. Γκλαβάς (1989-1993), Φιλόλογος, Διντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.



ΧΗΜΕΙΑ

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 πρόσδοτη ενός πλήθους επιστημών και προπαντός των θετικών, αποτελεί επαρκή δικαιολογία του γιατί είναι απαραίτητη η με κάποια πληρότητα μόρφωση στη Χημεία των μαθητών που θάθελαν να ακολουθήσουν τις επιστήμες αυτές. Πέρα δώμας απ' όλα αυτά η σύγχρονη Χημεία αποτελεί ένα θαυμάσιο παράδειγμα του πόσο μακριά μπορεί να φθάσει η ανθρώπινη διάνοια εξετάζοντας τον κόσμο που βρίσκεται πέρα από τις ανθρώπινες αισθήσεις με τη βοήθεια οργάνων μεγάλης ακρίβειας.

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

Η εκπλήρωση της αποστολής αυτής στηρίζεται βασικά στον 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 Εκπαιδευτικά Ιδρύματα της χώρας.

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

Με το πνεύμα ακριβώς αυτό έγινε η συγγραφή του βιβλίου ΧΗΜΕΙΑ Γ', που ανταποκρίνεται στο Πρόγραμμα της τρίτης τάξεως του Λυκείου.

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 άρτιότερη έκδοση του βιβλίου.

Ο συγγραφέας



*Νόθια θυμάσαι πάντα δτί τά θαυμαστά πράγματα πού μαθαίνεις στό σχολείο σου είναι τό δποτέλεσμα τής προσπάθειας πολλών γενεῶν ἀπό κάθε χώρα τῆς γῆς πού ἔγινε μέ ένθουσιασμό καί ἀπειρο κόπο.
Όλα αὐτά σου προσφέρονται σάν μιά κληρονομιά πού θά τη δεχθεῖς γιά νά τήν τιμήσεις, νά τήν πλουτίσεις καί μιά μέρα μέ πίστη 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 μόριά 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 ιζώδες 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 υπολογίσομε τη συγκέντρωση του διαλύματος από την τιμή μιας ιδιότητας της κατηγορίας αυτής. Τέλος είναι δυνατόν, εάν γνωρίζομε την τιμή μιας τέτοιας ιδιότητας του διαλύματος, να υπολογίσομε 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 δλλη έκφραση του νόμου του *Raoult*.

Στά 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, οπότε 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 πηγητικών σωμάτων, εφ' όσον βέβαια κατά τη διάλυσή τους δεν δίστανται 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 γνητικατάσταση των παραπάνω τιμών στο τύπο του νόμου του *Raoult* μπορούμε να υπολογίσουμε το M από τα P_0 , P , M_1 , m , και m_1 .

Είδικά 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 και το μοριακό βάρος της ουρίας είναι 60.

Λύση.

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

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

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

από όπου: $P = 229,8 \text{ mm Hg}$.

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

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

ότε 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 κάνουμε σημαντικό σφάλμα (αφού $229,8 \approx 229,9$).

Παράδειγμα 2.

Αν διαλυθούν 106,3 g από μια ένωση X , που δεν είναι ηλεκτρολύτης, σε 863,5g βενζολίου (C_6H_6) επέρχεται έλάτωση 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 τό νόμο του Raoult $(\Delta P)_{\text{ox}} = \frac{n}{n + N}$ και με αντικατάσταση 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 του καθαρού διαλύτη και

β) την ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύματος σε σχέση με το σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτη.

Και οι 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 **ζεσεοσκοπική 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 **κρυοσκοπική 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 της 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 τού 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 ανύψωσεως του σημείου ζέσεως ονομάζεται **ζεσεοσκοπία**, ενώ αν μετρείται η ταπείνωση του σημείου πήξεως, τότε η μέθοδος ονομάζεται **κριοσκοπία**.

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, σε 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 προκαλείται ταπείνωση του σημείου πήξεως κατά $1,02^{\circ}\text{C}$, έπειτα ότι

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

Άρα τα $\frac{1,02}{1,86} \text{ mole}$ 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 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) 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:

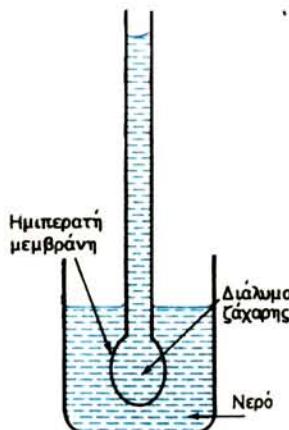
$$\Delta\theta_b = 2,53 \cdot \frac{0,5 \cdot 1000}{178 \cdot 42,0} = 0,17^{\circ}\text{C}$$

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, όσο 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 παρατηρήσουμε, αν τα μόριά του είναι έγχρωμα, όπως π.χ. του *ιαδίου* κ.ά. Αντίθετα η διάχυση των μορίων του νερού δεν γίνεται αμέσως αντιληπτή, επειδή αυτά είναι άχροα. Μπορούμε όμως να την παρατηρήσουμε 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 τε 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**.

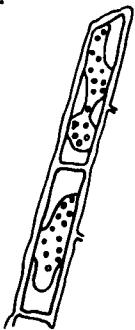
Εάν, βέβαια, τα διαλύματα που διαχωρίζονται από την ημιπερατή μεμβράνη έχουν την ίδια συγκέντρωση στην ίδια θερμοκρασία, τότε η διάχυση των μορίων του νερού είναι η ίδια και προς τις δύο κατευθύνσεις, όπότε δεν γίνεται ώσμωση.

Η ώσμωση μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικής συγκεντρώσεως συνεχίζεται, μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις και από τις δύο πλευρές της μεμβράνης. Στο σημείο αυτό λαμβάνει χώρα αποκατάσταση της ισορροπίας, δηλαδή στη μονάδα του χρόνου ο ίδιος αριθμός μορίων νερού περνά μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη και από τις δύο διευθύνσεις. Στο πείραμα του σχήματος 1.4α έπειδη έχομε καθαρό νερό και διάλυμα δεν θα γίνει ποτέ εξισωση των δύο συγκεντρώσεων. Η ώσμωση δύμας θα σταματήσει όταν η στήλη του υγρού μέσα στο σωλήνα ανέβει αρκετά, ώστε η υδροστατική πίεση της στήλης να έσαναγκάσει τα μόρια του νερού νά εξέρχονται από το σάκκο με την οποία είσέρχονται.

Ονομάζομε ωσμωτική πίεση διαλύματος διαχωριζόμενου με ημιπερατή μεμβράνη από τον καθαρό διαλύτη, την πίεση η οποία πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδισθεί η ώσμωση χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος 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 διαρρηγή του κυττάρου. Αν, αντίστροφα, ένα κύτταρο βυθισθεί σε διάλυμα με υψηλή τιμή ωσμωτικής πίεσεως, τότε μόρια νερού εξέρχονται από το εσωτερικό του προς τό πυκνότερο διάλυμα με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του πρωτοπλάσματος και την τελική αποκόλλησή του από την κυτταρική μεμβράνη. Και στις δύο περιπτώσεις το φαινόμενο ονομάζεται **πλασμόλυση**. Παράδειγμα πλασμολύσεως είναι η αιμόλυση των έρυθρών αιμοσφαιρίων, όταν αύτά βυθισθούν σε καθαρό νερό, όπότε διογκώνονται και διαρρηγούνται, ενώ διαχέεται στο υδατικό περιβάλλον η αιμοσφαιρίνη (έρυθρά χρωστική) που περιέχουν. Στό σχήμα 1.4β 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 παρατήρησε (1877) ότι η ωσμωτική πίεση (Π) είναι ανάλογη προς τη μοριακή κατ' όγκον συγκέντρωση (C), όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή:

$$\Pi = k_1 C$$

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

$$\Pi = k_2 T$$

Αργότερα (1888) ο Van't Hoff παρατήρησε 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' δύκον συγκεντρώσεως (C) με το λόγο n/V παίρνει τήν τελική της μορφή:

$$\Pi V = nRT$$

όπου Π η ωσμωτική πίεση διαλύματος δύκου V, που περιέχει n moles διαλυμένου σώματος σε θερμοκρασία T βαθμών Kelvin. Το 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 δύκο ίσο με τον δύκο του διαλύματος στην ίδια θερμοκρασία.

Με ανάλογο τρόπο προς την υπόθεση Avogardo, ίσοι δύκοι διαλυμάτων της ίδιας ωσμωτικής πέσεως 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 πέσεως 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 ζεσεοσκοπίας 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 n από τον 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 δύκος, η ωσμωτική πίεση και η απόλυτη θερμοκρασία του διαλύματος αντίστοιχα και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Παράδειγμα 1.

Νά υπολογισθεί η ωσμωτική πίεση διαλύματος γλυκόζης 2% κατ' δύκο στους 15°C, αν δίνεται ο μοριακός τύπος της γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ και τα ατομικά 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' όγκον 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' όγκον 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,

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

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

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

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:

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

διότι γίνεται αποδεκτό ότι η αύξηση 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 **μικκύλια**, 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) **Λιυδόφιλα** (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 ίξωδες του συστήματος.

β) **Λιυδόφοβα** (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 αρμοιβαία και να παρεμποδίζεται έτσι η συσσωμάτωσή τους προς τα μεγαλύτερα και βαρύτερα τεμαχίδια.

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

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 βαθμαία κροκίδωση των οποίων οφείλεται η γήρανση των κυττάρων.

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

γία, διότι το 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 αποδίδουν στά φυτά κατά τίς περιόδους ξηρασίας.

1.6 Ερωτήσεις.

1. Ποια διαλύματα ονομάζονται μη ηλεκτρολυτικά ή μη ιοντικά;
 2. Τι ονομάζομε προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων και ποιές είναι οι κυριότερες από αυτές;
 3. Έχουν προσθετικές ιδιότητες τα 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 αύτός;
 6. Πώς επηρεάζεται τό σημείο ζέσεως και το σημείο πήξεως ενός υγρού από τη διάλυση ενός στερεού 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 ισοτονικά;
 12. Ποιος είναι ο βιολογικός ρόλος της ωσμώσεως και τί είναι η πλασμόλυση;
 13. Από τι έχαρτάται η ωσμωτική πίεση και ποιος νόμος καθορίζει την τιμή της;
 14. Τι είναι κολλοειδή και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται ανάλογα με τη φύση του μέσου διασποράς;
 15. Τι είναι μικκύλια και ποια είναι η φύση τους;
 16. Σε ποιές κατηγορίες διακρίνονται τα κολλοειδή ανάλογα με τό αν προσφέρονται ή όχι το μέσο διασποράς;
 17. Άν η κολλοειδής διασπορά μιας ουσίας στό νερό αυξάνει το ίξωδες του σέ ποιά κατηγορία θα κατατάσσαμε το κολλοειδές και γιατί;
 18. Γιατί τα μικκύλια των κολλοειδών δεν παρουσιάζουν αυθόρυμη τάση για συσσωμάτωση;
 19. Τι είναι η θρόμβωση ή κροκίδωση των κολλοειδών;
 20. Τι είναι η ηλεκτροφόρηση;
 21. Ποια είναι η τεχνολογική και βιολογική σημασία των κολλοειδών;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ – ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΤΗΝ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

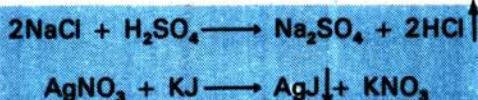
2.1 Η χημική αντίδραση.

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

α) Μεταθετικές αντίδρασεις.

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 αντίδρασεις στις οποίες πραγματοποιείται μεταξύ δύο χημικών ενώσεων ανταλλαγή των κατιόντων και των 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 αντίδρασεων 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 αντίδρασεις.

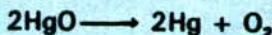
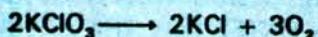
Είναι εκείνες στις οποίες μεταβάλλεται ο αριθμός οξειδώσεως ορισμένων από τα στοιχεία που συμμετέχουν σε αυτές. Τα κυριότερα είδη αυτής της κατηγορίας είναι τα παρακάτω:

1) Σύνθεση. Περιλαμβάνει αντίδρασεις 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 αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο:





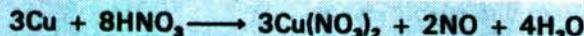
2) Αποσύνθεση ή διάσπαση. Περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες μία χημική ένωση διασπάται σε απλούστερες ενώσεις ή στα στοιχεία, από τα οποία αποτελείται, όπως π.χ. η διάσπαση του χλωρικού καλίου κατά τη θέρμανσή του προς χλωριούχο κάλιο και οξυγόνο καθώς και η θερμική διάσπαση του οξειδίου του υδραργύρου 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.
- **Iοντικές 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 αιδύνατο 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 ελαπτώθηκε κατά 0,2 mole/lit, έπειτα ότι η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι ίση με 0,2 mole/lit · sec.

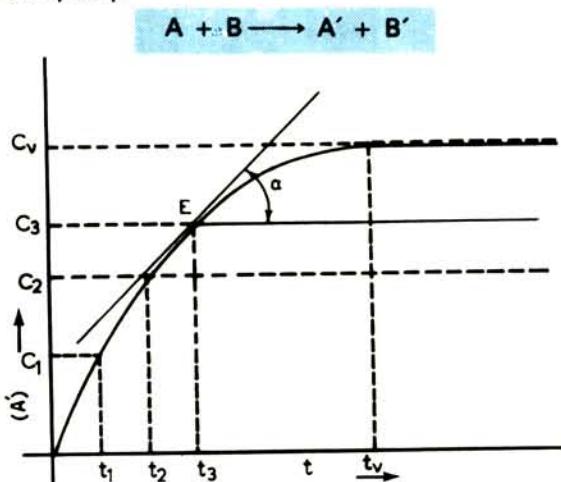
Ο υπολογισμός της ταχύτητας της αντιδράσεως γίνεται συνήθως με φυσικές μεθόδους, οι οποίες πλεονεκτούν από τη χημική μέθοδο.

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 συγκεντρώσεως 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 συγκεντρώσεως 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 συγκεντρώσεως 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 Α' 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 Ε αυτής, που αντιστοιχεί στη δεδομένη χρονική στιγμή t_3 , και η παράλληλη προς τον άξονα του χρόνου ευθεία, που διέρχεται από το Ε.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.2 αρχικά (για $t=0$), η ταχύτητα της αντιδράσεως είναι μεγάλη, ελαπτώνεται 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:

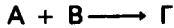
a) Συγκέντρωση.

Η επίδραση της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων στην ταχύτητα της αντιδράσεως συνοψίζεται στο **νόμο δράσεως των μαζών**, 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/lit*) υψημένη 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 Α αντιδρά με ένα μόριο του Β προς σχηματισμό του προϊόντος Γ.

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

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

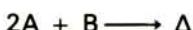
όπου k είναι μια σταθερά που ονομάζεται **σταθερά της ταχύτητας της αντιδράσεως**

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

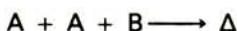
$$v = k$$

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:

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

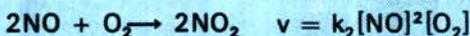
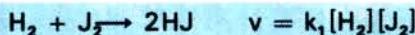
Με ανάλογο τρόπο, στη γενική περίπτωση κατά την οποία αντιδρούν m μόρια από το A και n μόρια από το B για το σχηματισμό του προϊόντος, η ταχύτητα της αντιδράσεως θα εκφράζεται από τον τύπο:

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

όπου $[A]^m$ και $[B]^n$ αντιπροσωπεύουν τις αναφερόμενες από το νόμο των Guldberg και Waage δρώσεις 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) υονομάζεται **νόμος της ταχύτητας της αντιδράσεως**, ενώ το άθροισμα των εκθετών ($m + n$) ονομάζεται **τάξη της αντιδράσεως**.

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



και επομένως η σύνθεση του υδροϊωδίου είναι αντίδραση **δευτέρας τάξεως**, ενώ η οξείδωση 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 (λγια 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 μια 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 διαπιστώνται για το νόμο ταχύτητας της συνολικής αντιδράσεως.

Τούτο δηλαδή οφείλεται στο γεγονός ότι η γενική εξίσωση, που πειργράφει 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 πειργράφει 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 άθροισμα 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 αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί αύξηση 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 αύξηση 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 αύξηση του ποσοστού των συγκρούσεων, που οδηγούν σε αντίδραση (**ενεργές συγκρούσεις**) και κατά συνέπεια την αύξηση 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 πειριλαμβάνονται αέρια σώματα μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές η αύξηση της πιέσεως έχει ως αποτέλεσμα κατά κανόνα την αύξηση της ταχύτητας αντιδράσεως. Πρακτικά η αύξηση της πιέσεως αντιστοιχεί, λόγω ελαπτώσεως του όγκου των αντιδρώντων αερίων, σε αύξηση της συγκεντρώσεώς τους.

ε) Καταλύτες.

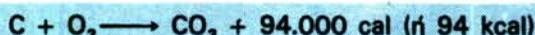
Σε πολλές περιπτώσεις η ταχύτητα των αντιδράσεων επηρεάζεται από την παρουσία ξένων σωμάτων σε μικρά συνήθως ποσά. Τα σώματα αυτά συμμετέχουν κατά κάποιο τρόπο στο μηχανισμό των αντιδράσεων και επηρεάζουν την ταχύτητα ενώ στο τέλος της αντιδράσεως παραμένουν αμετάβλητα τόσο κατά τη χημική τους σύσταση 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 έκλιση 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 έκλιση 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 παίρνουν 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: *Το ποσό της*

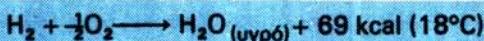
Θερμότητας, το οποίο εκλύεται ή απορροφάται κατά την σύνθεση 1 mole μιας χημικής ενώσεως από τα συστατικά της, είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mole της ίδιας χημικής ενώσεως στα συστατικά της.

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.

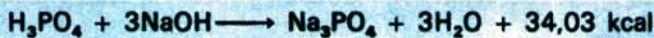
Θερμότητα καύσεως ενός στοιχείου ή μιας χημικής ενώσεως ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά την πλήρη καύση 1 mole του στοιχείου ή της χημικής ενώσεως.

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.

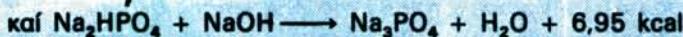
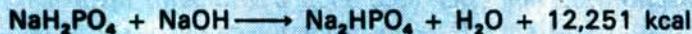
Θερμότητα εξουδετερώσεως ονομάζεται το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται κατά την εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) ενός γραμμοϊσοδυνάμου οξέος από ένα γραμμοϊσοδύναμο βάσεως, προς σχηματισμό άλατος.

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

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.*

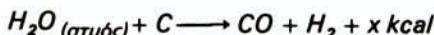
Ο Νόμος του Hess επιτρέπει τον υπολογισμό της θερμότητας πολλών αντιδράσεων, οι οποίες είτε διότι είναι πολύ βραδείες, είτε διότι δεν είναι πλήρεις, είτε διότι συνοδεύονται ταυτόχρονα με δευτερεύουσες αντιδράσεις δεν επιτρέπουν τον άμεσο προσδιορισμό της θερμότητάς τους.

Παράδειγμα 1.

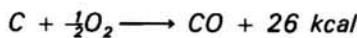
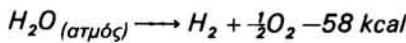
Να υπολογισθεί η θερμότητα της αντιδράσεως σχηματισμού του υδραερίου, αν η θερμότητα σχηματισμού του υδρατμού είναι 58 kcal και η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα 26 kcal.

Ιύση.

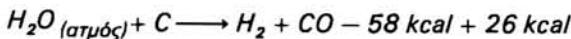
Η αντίδραση σχηματισμού του υδραερίου είναι:



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. Άφού 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 γραμμοάτομο άνθρακα με 0,5 mole οξυγόνου σε 1 mole μονοξειδίου του άνθρακα. Η θερμότητα, που θα εκλυθεί, είναι ίση με τη θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα (26 kcal):



Αν προστεθούν οι δύο αυτές εξισώσεις, προκύπτει η αρχική εξίσωση σχηματισμού του υδραερίου:



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

Παράδειγμα 2.

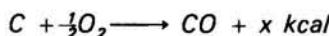
Να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα, αν η θερμότητα καύσεώς του είναι 68 kcal, η δε θερμότητα σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα 94 kcal.

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 όμως με το Νόμο του Hess, θα πρέπει να είναι:

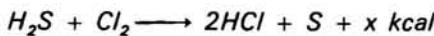
$$x \text{ kcal} + 68 \text{ kcal} = 94 \text{ kcal} \text{ ή } x = 26 \text{ kcal}$$

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 υδραχλωρίου 22 kcal.

Λύση.

Η οξείδωση του αερίου υδροθείου από το αέριο χλώριο οδηγεί στο σχηματισμό υδροχλωρίου και θείου κατά την εξίσωση:



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 σώμας 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 σώματων 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. Άν ο λευκόχρυσος είναι λεπτότατα διαμερισμένος ή είναι σε μορφή σπόργου, έχει ακόμα δραστικότερες καταλυτικές ιδιότητες. Μικρή ποσότητα σπόργου λευκόχρυσου, που έχει προθερμανθεί, μπορεί να προκαλέσει άμεση ένωση, με έκρηξη, μεγάλης ποσότητας μίγματος υδρογόνου και οξυγόνου ($2H_2 + O_2$). Με τρόπο ανάλογο, κόκκος διοξειδίου του μαγγανίου, όταν προστεθεί σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, προκαλεί ζωηρή διάσπαση του σε νερό και οξυγόνο.

Τέλος, διάλυμα καλαμοσακχάρου, απουσία οξέος, πρέπει να θερμανθεί μέχρι βρασμού για πολύ χρόνο, για να υδρολυθεί, ενώ παρουσία ελάχιστης ποσότητας οξέος (ιόντων 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.

Σέ όλα τα παραπάνω παραδείγματα, η παρουσία των καταλυτών είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων. Γι' αυτό, οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται **θετικοί** και το φαινόμενο **θετική 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** και το φαινόμενο **αρνητική 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 τήν 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 επιταχύνεται, 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 ομογενές και τις ετερογενές.

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 υδρόλυση 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 προαναφέρθηκαν, δηλαδή η ένωση υδρογόνου - οξυγόνου παρουσία σπόγγου λευκοχρύσου και η διάσπαση υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία διοξείδιου 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, επιταχύνονται, 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 ιόντος, 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 ιόντος 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 ιόντα υδρογόνου και τα ιόντα υδροξυλίου.

Το φαινόμενο της καταλύσεως είναι επίσης πολύ συνηθισμένο στην Οργανική Χημεία. Οι οργανικές αντιδράσεις καταλύονται από τους **βιοχημικούς καταλύτες (βιοκαταλύτες)** ή **ένζυμα (փորմանալիք)**. Τα ένζυμα είναι οργανικά σώματα με πολύπλοκη 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 ενζυματικών αντιδράσεων είναι η υ-

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.

1. Τι είναι οι μεταθετικές αντιδράσεις και ποιο είναι το κυριότερο είδος μεταθετικών αντιδράσεων;
Να αναφέρετε δύο παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων.
2. Τι καλείται εξουδετέρωση; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα εξουδετερώσεως.
3. Ποια είναι τα κυριότερα είδη οξειδαναγωγικών αντιδράσεων; Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα;
4. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι χημικές αντιδράσεις ανάλογα με το είδος των σωμάτων που συμμετέχουν σ' αυτές;
5. Τι ονομάζουμε ταχύτητα μιας αντιδράσεως και με ποιες μεθόδους μπορεί να υπολογισθεί;
6. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντιδράσεως;
7. Πώς διατυπώνεται ο Νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg και Waage;
8. Τι είναι σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως και από ποιους παράγοντες επηρεάζεται;
9. Τι ονομάζεται δρώσα ή ενεργός μάζα ενός σώματος που μετέχει σε μια αντίδραση;
10. Τι ονομάζεται νόμος της ταχύτητας της αντιδράσεως και τι τάξη της αντιδράσεως;
11. Πώς καθορίζεται η τάξη μιας απλής αντιδράσεως σύμφωνα με τον κανόνα του Van't Hoff;
12. Πώς μεταβάλλεται, συνήθως, η ταχύτητα μιας αντιδράσεως, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και γιατί;
13. Τι είναι η Φωτοχημεία;
14. Πότε επιδρά η πίεση στην ταχύτητα μιας αντιδράσεως και γιατί;
15. Με τι ασχολείται η Θερμοχημεία;
16. Τι είναι εξώθερμη και τι ενδόθερμη αντίδραση; Τι είναι οι θερμοχημικές εξισώσεις;
17. Πώς διατυπώνεται η αρχή των Lavoisier - Laplace.
18. 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 έχομε μεγαλύτερη θερμότητα αντιδράσεως σχηματισμού, όταν το νερό θεωρηθεί ατμός, υγρό, η πάγος 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 προσροφήσεως;
 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' ώψη 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 όγκοι 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 μίγμα ίσων όγκων 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 διαβιβασθεί υδρογόνο επάνω από θερμαινόμενο μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4), σχηματίζεται μεταλλικός σίδηρος και υδρατμοί, κατά την αντίδραση:



Κατά συνέπειά, 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 μήγμα 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 υδροϊωδίου 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 διάπυρο 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 ο 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 τίνει 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 έκλιση 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' όσον η μετατροπή των αντιδρώντων σωμάτων σε προϊόντα της αντιδράσεως και αντίστροφα συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού όγκου των αερίων του συστήματος.

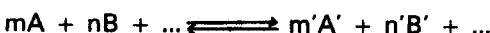
Με βάση την αρχή *Le Chatelier – Van't Hoff*, αύξηση της πιέσεως, έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς την κατεύθυνση της αντιδράσεως, η οποία οδηγείται σε μείωση του όγκου του συστήματος. Αντίθετα, μείωση της πιέσεως έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της θέσεως ισορροπίας προς 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 (μίγμα 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 συγκεντρώσεως 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 συγκεντρώσεως του σώματος A ή B ή ελάττωση της συγκεντρώσεως 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 συγκεντρώσεως του A ή B ή αύξηση της συγκεντρώσεως 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 συγκεντρώσεως των συστατικών του συστήματος και της μετατοπίσεως της θέσεως ισορροπίας, καθορίζεται με την εφαρμογή του **νόμου της δράστεως 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 μαζών, θα ισχύει:

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

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

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

$$v_1 = v_2$$

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

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

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 :

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

Άρα η αρχική συγκέντρωση του PCl_5 θα είναι:

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

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

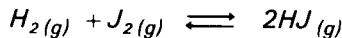
$$(PCl_5) = 0,198 - 0,197 = 0,001 \text{ mole /lt},$$

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

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

Παράδειγμα 2.

Σε δοχείο όγκου 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 αμφίδρομων 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:
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 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 περιλάβει 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 ένωνται τα άτομα των στοιχείων και σχηματίζουν χημικές ένώσεις.

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 ένώσεις.

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 σχήμα-

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 τή 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 επτά 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 ίσο 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 K δύο ηλεκτρόνια, στην L οκτώ και στην M ένα ηλεκτρόνιο (2 - 8 - 1).

Το άτομο του χλωρίου έχει στη στοιβάδα K δύο ηλεκτρόνια, στην L οκτώ και στην M 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, μέ 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 προσλήψεως 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 μετάλλων.

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.

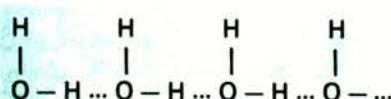
Εκτός από τις περιπτώσεις, κατά τις οποίες σχηματίζεται ηλεκτροστατικής φύσεως δεσμός μεταξύ ιόντων, είναι δυνατό να σχηματισθεί παρόμοιος δεσμός μεταξύ ιόντων και μορίων, όπως επίσης και μεταξύ μορίων.

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 ηλεκτροστατικής 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 ελκτικές 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 απέδειξε 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 πρωτεϊνών ερμηνεύονται από την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου στο μόριό τους.

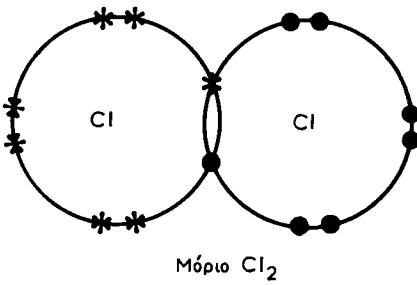
β) Ομοιοπολικός δεσμός – Ομοιοπολικό σθένος.

Υπάρχουν περιπτώσεις σχηματισμού μορίων, στις οποίες δεν είναι δυνατό τα άτομα που ενώνονται, να αποκτήσουν τη δομή των ευγενών αερίων, με αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της περιπτώσεως είναι η ένωση άτομων 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.

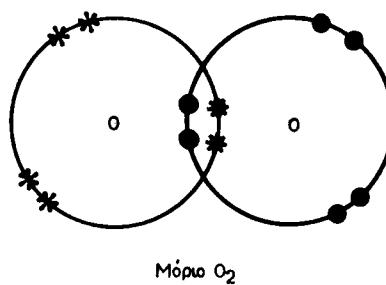
Με βάση τη θεωρία αυτή, άτομα στοιχείων (όμοια ή διαφορετικά) είναι δυνατό να ενωθούν μεταξύ τους με αμοιβαία συνεισφορά ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων, οπότε σχηματίζονται ένα ή περισσότερα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων και για τα δύο άτομα. Και στην περίπτωση αυτή, η αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται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

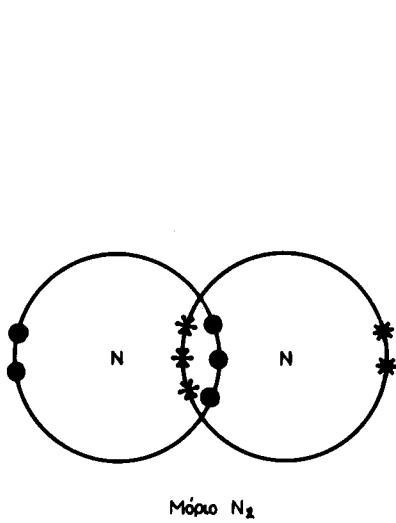


Σχ. 4.2α.
Μόριο χλωρίου

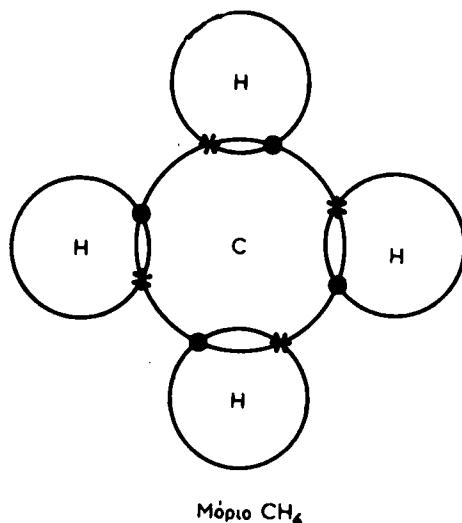


Σχ. 4.2β.
Μόριο οξυγόνου

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 ζεύγων 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).



Σχ. 4.2γ.
Μόριο αζώτου



Σχ. 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:



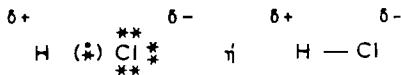
Ο ομοιοπολικός δεσμός πραγματοποιείται με τη σύζευξη δύο μονήρων ηλεκ-

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 ετέροπολικό 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 σχηματίζηται από την αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από το υδρογόνο και ενός 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.

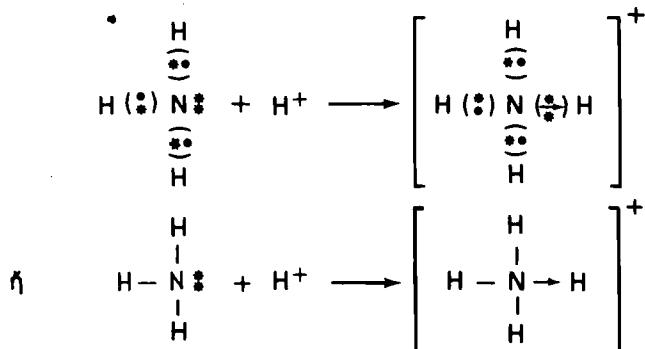
γ) Ημιπολικός δεσμός.

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 ηλεκτρονίων θα είναι άτομα ή ίόντα, 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 ελκτικές 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:

1. Ποιες είναι οι βασικές αρχές της ηλεκτρονικής θεωρίας του σθένους;
2. Σε ποιες κατηγορίες κατατάσσονται τα στοιχεία ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο σχηματισμό χημικών ενώσεων;
3. Πού οφείλεται η σταθερότητα των ενώσεων ετεροπολικού δεσμού και ποια είναι η φύση του δεσμού αυτού;
4. Περιγράψτε το μηχανισμό σχηματισμού χημικού δεσμού στην ένωση CaF_2 (στομ. αριθ.: Ca = 20, F = 9).
5. Τι πληροφορίες μας δίνει ο χημικός τύπος των ετεροπολικών ενώσεων;
6. Να αναφέρετε περιπτώσεις δεσμών μεταξύ ιόντων και διπόλων μορίων ή δεσμών μεταξύ διπόλων μορίων.
7. Τι είναι ο δεσμός υδρογόνου; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
8. Ποιες είναι οι βασικές αρχές της θεωρίας του ομοιοπολικού σθένους και του ομοιοπολικού δεσμού των Lewis - Langmuir;
9. Περιγράψτε τους δεσμούς στις ενώσεις: NH_3 , C_2H_6 , CO_2 .
10. Ποια είναι η κυριότερη διαφορά μεταξύ του ετεροπολικού δεσμού και του ομοιοπολικού δεσμού;
11. Τι είναι ο πολωμένος ομοιοπολικός δεσμός; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.
12. Τι είναι ημιπολικός δεσμός και σε τι διαφέρει από τον ομοιοπολικό δεσμό; Ποια στοιχεία μπορούν να σχηματίσουν ημιπολικούς δεσμούς;
13. 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.
14. Ποια είναι η φύση του μεταλλικού δεσμού και με ποια θεωρία ερμηνεύεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

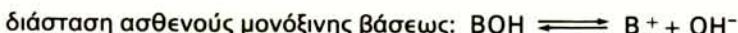
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

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 διίστανται κατά τη διάλυσή τους στο νερό. Από τα σώματα αυτά, άλλα 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 ιονισμού του.

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



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

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 μονόξινης 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:



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:

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

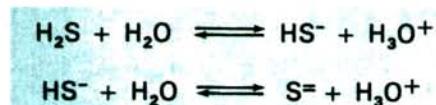
Στις περιπτώσεις που η τιμή του λόγου K_a/C ή K_b/C είναι της τάξεως του 10^{-4} ή μικρότερη, οπότε ο βαθμός ιονισμού a είναι πάρα πολύ μικρός, είναι δυνατόν ο παρονομαστής των προηγουμένων τύπων ($1-a$) να θεωρηθεί ίσος με 1, και θα ισχύουν οι σχέσεις:

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

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

Από τη σχέση αυτή, προκύπτει, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ότι η αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη στο διάλυμά του ελαττώνει 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 (H_2CN), αν δίνονται ο βαθμός διαστάσεως $a = 0,001$ 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:

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

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

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

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 υποχλωριούδους οξέος είναι $3,2 \cdot 10^{-8}$.

Λύση.

Η ισορροπία στο διάλυμα του υποχλωριώδους οξέος έχει ως εξής:



και η σταθερά διαστάσεως είναι:

$$K_a = \frac{(H_3O^+) (ClO^-)}{(HClO)} \quad \text{ή} \quad K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C$$

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 κατιόντων υδρογόνου θα είναι:

$$(H^+) = (H_3O^+) = \alpha C = 1,79 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ gram-ions/lt}$$

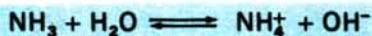
Το ίδιο περίπου αποτέλεσμα ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-3}$) προκύπτει, αν στη σχέση:

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

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, επιτυγχάνεται 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.

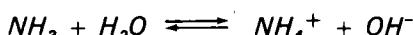
Να υπολογισθούν η συγκέντρωση υδροξυλιόντων και ο βαθμός διαστάσεως:

- Υδατικό 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:

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

a) 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:

$$[\text{OH}^-] = y, [\text{NH}_3^+] = y + 0,05 \text{ και } [\text{NH}_3] = 0,01 - y, \text{ δηλαδή:}$$

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

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

Η παραδεκτή λύση της δευτεροβάθμιας εξισώσεως είναι $y = 3,6 \cdot 10^{-6}$. Άρα: $[\text{OH}^-] = 3,6 \cdot 10^{-6}$, οπότε:

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

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 αργύρου, μεταφερόμενα στο διάλυμα, άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- από το διάλυμα αποτίθενται στο κρυσταλλικό πλέγμα του χλωριούχου αργύρου στη μονάδα του χρόνου.

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

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

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 δρώσων 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.

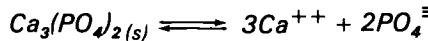
Είναι φανερό ότι από την τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας ενός άλατος σε ορισμένη θερμοκρασία είναι δυνατό να υπολογισθεί η διαλυτότητα του άλατος στην ίδια θερμοκρασία και αντίστροφα, από την τιμή της διαλυτότητας του άλατος μπορεί να προσδιορισθεί η σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του.

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 όλη η 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 PO_4^{\equiv} . Θα είναι δηλαδή:

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

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

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

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 παρουσιάζει 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 εξαιρετικά μικρό ποσοστό (στα 500 περίπου εκατομμύρια μορίων διίσταται 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 γραμμομόρ-ρια 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, προ-κύπτει:

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

$$\text{ή } K_w = (H^+) (OH^-)$$

Η K_w ονομάζεται **σταθερά του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού** και, στη θερμοκρασία των 25°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 κα-θαρό 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 πα-μένει σταθερό και ίσο με 10^{-14} στους 25°C.

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

Από τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι σε οποιοδήποτε υδατικό διά-λυμα 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°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 εκφράζονται οι συγκεντρώσεις αυτές με τον αντίθετο δεκαδικό λαγάριθμό τους. Ο Sörensen έδωσε στον αριθμό αυτό το σύμβολο pH από τα αρχικά γράμματα της εκφράσεως Puissance Hydrogène

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

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

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

και

ρOH είναι ο αντίθετος δεκαδικός λογάριθμος της συγκεντρώσεως των ιόντων υδροξυλίου, δηλαδή:

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

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

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

Αν πρόκειται για εντελώς καθαρό νερό, είναι:

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

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

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1

Διάλυμα	(H^+)	pH	(OH^-)	ρOH
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 τό pH είναι μικρότερο από 7, είναι δξινό, ενώ, αν είναι μεγαλύτερο από 7 είναι αλκαλικό (βασικό).

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος νιτρικού οξέος, HNO_3 , περιεκτικότητας

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

Λύση.

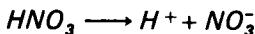
Για να υπολογισθεί το pH, πρέπει πρώτα να βρεθεί η συγκέντρωση των H^+ .

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 αμφίδρομη αντίδραση:



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:

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

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log (\text{H}^+) = -\log (2,41 \cdot 10^{-11}) = -\log 2,41 - \log 10^{-11} = -0,38 + 11 \\ &= 10,62 \end{aligned}$$

Παράδειγμα 3.

Να υπολογισθεί το pH διαλύματος νιτρώδους οξέος, HNO_2 , περιεκτικότητας $0,15 \text{ M}$, αν δίνεται η σταθερά διαστάσεως του οξέος $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Λύση.

To HNO_2 ως ασθενές οξύ διίσταται, σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



Εστω ότι από τα συνολικά moles/lit του οξέος (δηλ. τα $0,15 \text{ moles/lit}$) διίστανται $x \text{ moles/lit}$. Από την παραπάνω αντίδραση είναι φανερό ότι τα $x \text{ moles/lit}$ του οξέος, που θα διασταθούν, θα δώσουν $x \text{ gram-ions/lit H}^+$ και $x \text{ gram-ions/lit NO}_2^-$. Άρα θα περισσέψουν $(0,15 - x) \text{ moles/lit}$ αδιάστατου νιτρώδους οξέος. Θα είναι, δηλαδή, μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$(\text{HNO}_2) = (0,15 - x) \text{ moles/lit}, (\text{H}^+) = (\text{NO}_2^-) = x \text{ gram-ions/lit.}$$

Από την έκφραση της σταθεράς διαστάσεως του νιτρώδους οξέος:

$$K_a = \frac{(\text{H}^+) (\text{NO}_2^-)}{(\text{HNO}_2)}$$

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

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

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

5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα.

Ορισμένα διαλύματα έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH 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 οπίων τα αδιάστατα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα, στα οποία δίστανται 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.

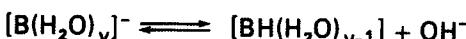
Κατά τη διάλυση των αλάτων στο νερό, τα ιόντα τους προσλαμβάνουν μόρια νερού και εφιδατώνονται.

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 εφιδατωμένα ιόντα, εκείνα που διευκολύνουν περισσότερο την απόσπαση ιόντων H⁺ ή OH⁻ από τα μόρια νερού της εφιδατώσεως, είναι όσα έχουν μικρό όγκο και μεγάλο φορτίο.

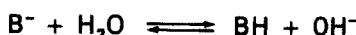
Η αντίδραση, λοιπόν, του νερού με ένα τουλάχιστον από τα ιόντα ενός άλατος, η οποία οδηγεί στη μεταβολή της συγκεντρώσεως των H⁺ του διαλύματος, ονομάζεται **υδρόλυση**.

Άμεση συνέπεια της υδρολύσεως είναι το γεγονός ότι τα διαλύματα ορισμένων κανονικών αλάτων παρουσιάζουν δίνο 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 εφιδατώσεως, που δεν δίστανται:



Στην πραγματικότητα και με βάση τις αντιλήψεις Brönsted και Lowry για τα οξεα 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, διακρίνομε 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 δίξινο 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 δίξινο, 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 moles ανά λίτρο) του άλατος, που υδρολύθηκε, προς τη συνολική συγκέντρωση του άλατος, που έχει διαλυθεί στο νερό. Παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν και ένα ($0 < \alpha < 1$) 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 moles/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 το άλας KCN υδρολύεται μόνο το ανιόν CN^- κατά την ισορροπία:



Σύμφωνα με τον ορισμό του βαθμού υδρολύσεως α θά είναι:

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

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

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

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

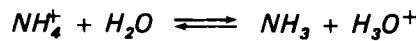
$$pH = -\log(H^+) = -\log(6,45 \cdot 10^{-12}) = -\log 6,45 - \log 10^{-12} = -0,81 + 12 = 11,19.$$

Παράδειγμα 2.

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

Λύση.

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



η οποία περιγράφεται από τη σχέση:

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

Εστω 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:

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

Η σχέση, λοιπόν, της σταθεράς υδρολύσεως γράφεται:

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

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 ασθεναίς ηλεκτρολύτη και από ποιους παράγοντες εξαρτάται;
- Τι είναι η σταθερά ιονισμού ή διαστάσεως ασθενούς ηλεκτρολύτη και από ποιους παράγοντες εξαρτάται;
- Πώς διατυπώνεται 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;
10. Με ποιες γενικές αντιδράσεις μπορεί να περιγραφεί το φαινόμενο της υδρολύσεως;
1. 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^{2-} 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 ελκτικές 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 υπερικήσουν τις δυνάμεις, τις οποίες εξασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα αυτά, εμποδίζοντας την εκδήλωση των ελκτικών 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 δοθεί 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, αργίλιο κ.λ.

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.

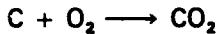
Όπως αναφέρθηκε κατά την οξείδωση, το στοιχείο που οξειδώνεται αποβάλλει

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 οποίο 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 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.

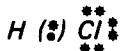
Έτσι, για τις ετεροπολικές ενώσεις, αριθμός οξειδώσεως είναι το πραγματικό φορτίο, που έχει κάθε ίόν. Για τις ομοιοπολικές εξ άλλου ενώσεις, αριθμός οξειδώσεως είναι το φαινομενικό φορτίο, που αποκτούν τα άτομα αν τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο από τα άτομα που ενώνονται.

Παράδειγμα 1.

Εστω 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.

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

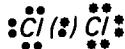


Αν τώρα θεωρηθεί ότι το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων ανήκει εξ ολοκλήρου στο χλώριο, που είναι ηλεκτραρνητικότερο από το υδρογόνο, τότε αυτό θα αποκτήσει ένα φαινομενικό φορτίο -1, ενώ το υδρογόνο θα αποκτήσει ένα επίσης

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

Παράδειγμα 3.

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



Επειδή όμως 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 ενώσεως, 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 ενώσεις:

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 δύθροισμα των αριθμών οξειδώσεως των ατόμων, τα οποία αποτελούν το ίον, είναι αριθμητικά ίσο με το φορτίο του ιόντος.

3) Στις ομοιοπολικές ενώσεις:

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 συνεισφέρει 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), χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) 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 δζωτο, ο φωσφόρος, το χλώριο και άλλα αμέταλλα, καθώς επίσης και ορισμένα μέταλλα, όπως π.χ. το μαγγάνιο, το χρώμιο κ.ά., δταν αποτελούν κεντρικά άτομα ομοιοπολικής κατασκευής μορίων ή δύντων, 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 οξυγόνο -2 (εκτός από την ένωσή του με το φθόριο OF_2 όπου έχει $+2$ και τα υπεροξείδια $[-O-O-]$, δηλαδή -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 άθροισμα 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 ίόν ($Cr_2O_7^{2-}$).

Αν είναι x ο αριθμός οξειδώσεως του χρωμίου στο διχρωμικό ίόν, 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 γραμμοάτομο 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 οξειδωτικού, θα είναι το 1/5 του γραμμοατόμου του. Η ποσότητα δε αυτή του μαγγανίου περιέχεται στο 1/5 του mole του υπερμαγγανικού καλίου. Κατά συνέπεια:

γραμμοϊσοδύναμο $KMnO_4$ ως οξειδωτικού =

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

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 γραμμοατόμου του. Η ποσότητα δε αυτή του θείου περιέχεται στο 1/2 του mole 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.

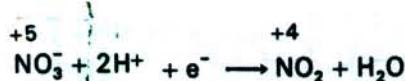
Παρακάτω αναγράφονται τα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα, που χρησιμο-

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

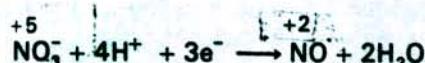
A: Οξειδωτικά σώματα.

1) Το νιτρικό οξύ (HNO_3)

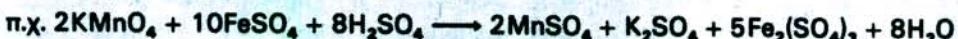
α) Πυκνό διάλυμα:



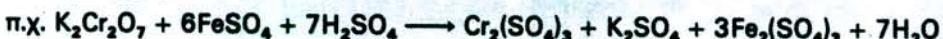
β) Αραιό διάλυμα:



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



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



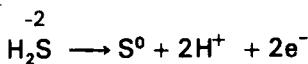
4) Τα αλογόνα (X_2):



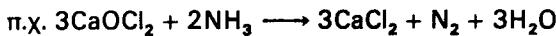
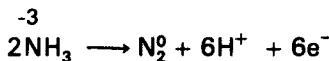
Εκτός από τα παραπάνω, χρησιμοποιούνται επίσης το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ορισμένα οξείδια μετάλλων, όπως το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και του μολύβδου (PbO_2), τα υποχλωριώδη, χλωρικά και υπερχλωρικά άλατα των αλκαλίων, η χλωράσβεστος κ.ά.

B: Αναγωγικά σώματα.

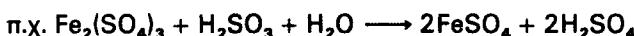
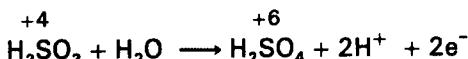
1) Το υδρόθειο (H_2S):



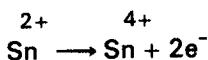
2) Η αμμωνία (NH_3):



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



4) Ο δισθενής χλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2):

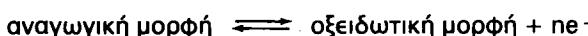


Εκτός από τα παραπάνω, σαν αναγωγικά χρησιμοποιούνται συνήθως και τα ηλεκτροθετικότερα από τα μέταλλα, το υδρογόνο, το υδροϊώδιο κ.ά.

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

6.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής.

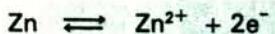
Έχει αναφερθεί ότι κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να θεωρηθεί σαν το αποτέλεσμα δύο αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, μιας οξειδώσεως και μιας αναγωγής. Επομένως, αν θεωρήσουμε ένα διάλυμα, μέσα στο οποίο περιέχεται τόσο η οξειδωμένη όσο και η αναγμένη μορφή ενός σώματος, τότε μεταξύ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



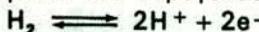
όπου η είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, που αποβάλλονται, κατά τη μετάπτωση του σώματος από την αναγωγική του μορφή στην οξειδωτική του μορφή. Επομένως, η θέση της ισορροπίας μιας οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως καθορίζεται από

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. βυθίσομε 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 ίον 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 επιτυγχάνεται με τη σύγκριση του δυναμικού αυτού προς το δυναμικό, το οποίο αντιστοιχεί στην ισορροπία του υδρογόνου προς τα ιόντα του:

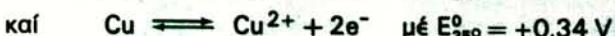
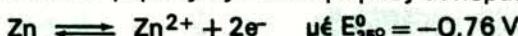


υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Στο δυναμικό της ισορροπίας του υδρογόνου έχει δοθεί συμβατικά η τιμή μηδέν, η δε διαφορά μεταξύ του δυναμικού που εκδηλώνεται κατά μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, όπως αυτή του ψευδάργυρου που είδαμε παραπάνω, και του δυναμικού της ισορροπίας του υδρογόνου ονομάζεται *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 όσο μικρότερη τιμή έχει το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός μετάλλου, τόσο περισσότερο αναγωγικό είναι τούτο και επομένως τόσο ευκολότερα οξειδώνεται. Αντίστροφα, *όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός μετάλλου, τόσο δυσκολότερα οξειδώνεται τούτο.* Κατ' ανάλογο τρόπο, *ένα αμέταλλο είναι τόσο περισσότερο οξειδωτικό, όσο 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 φθέριο 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, όσο 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:



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



ευνοείται κατά τη φορά από αριστερά προς τα δεξιά.

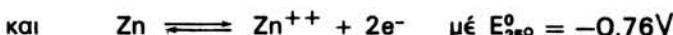
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.5.1.

ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ*

	E_{250}^0 (volts)
Li	-3,03
K	-2,92
Ca	-2,87
Na	-2,71
Mg	-2,38
Al	-1,67
Zn	-0,76
Fe	-0,44
Sn	-0,14
Pb	-0,13
$\frac{1}{2}H_2$	0,00
Cu	+0,34
J ⁻	+0,54
Hg	+0,79
Ag	+0,80
Pd	+0,83
Br ⁻	+1,07
Pt	+1,20
Cl ⁻	+1,36
Au	+1,50
F ⁻	+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:

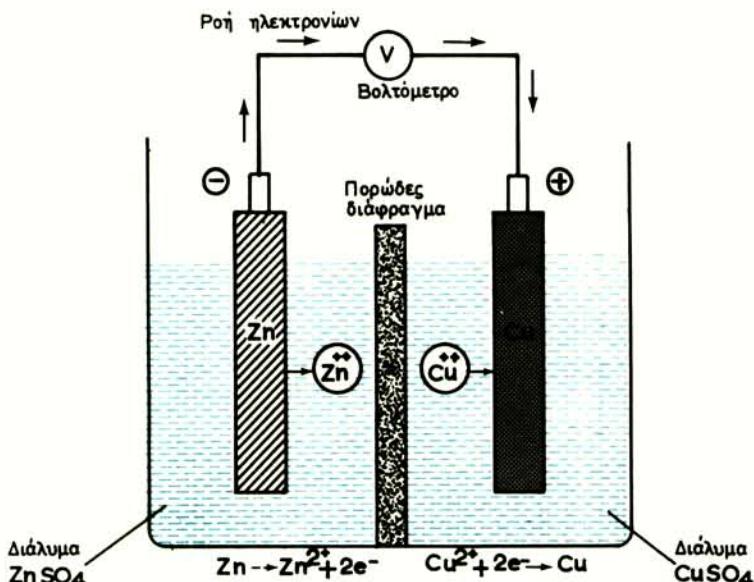


ευνοείται πάρα πολύ προς την κατεύθυνση από αριστερά προς τα δεξιά. Δηλαδή ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει μεγάλη τάση να διαλύεται στα οξέα με έκλυση αε-

* Ο 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 αντίτο 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 ποια κατεύθυνση ευνοείται κάθε φορά στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, μεταξύ οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων.



Σχ. 6.5.
Ηλεκτρικό στοιχείο Daniel.

6.6 Ερωτήσεις.

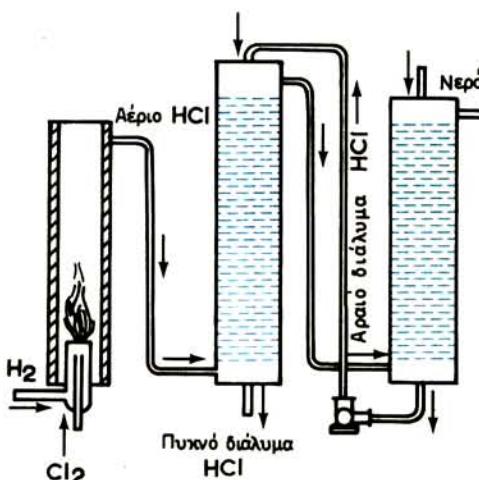
- Πώς είχαν ορισθεί αρχικά η οξειδωση και η αναγωγή, πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονική δομή των ατόμων και διατυπωθεί η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους;
- Πώς ορίζονται σήμερα η οξειδωση και η αναγωγή;
- Ποια σώματα ονομάζονται οξειδωτικά και ποια αναγωγικά;
- Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα οξειδωτικής δράσεως του νιτρικού οξέος και του διχρωμικού καλίου και ένα παράδειγμα αναγωγικής δράσεως του θειώδους οξέος.
- Τι είναι αριθμός οξειδώσεως; Με βάση ποιους κανόνες ψηφολογίζεται ο αριθμός οξειδώσεως ενός, ατόμου σε μια ένωση 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 αντίστοιχο το (ομοιοπολικό) σθένος του;
- Πώς ορίζονται τα γραμμοποιηθέντα 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: οξειδωτικό 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 κάυση 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 κάυση χλωρίου σε περίσσεια υδρογόνου. Το σχηματιζόμενο υδροχλώριο διαλύεται σε πύργους, όπου καταιονίζεται νερό και λαμβάνεται πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.



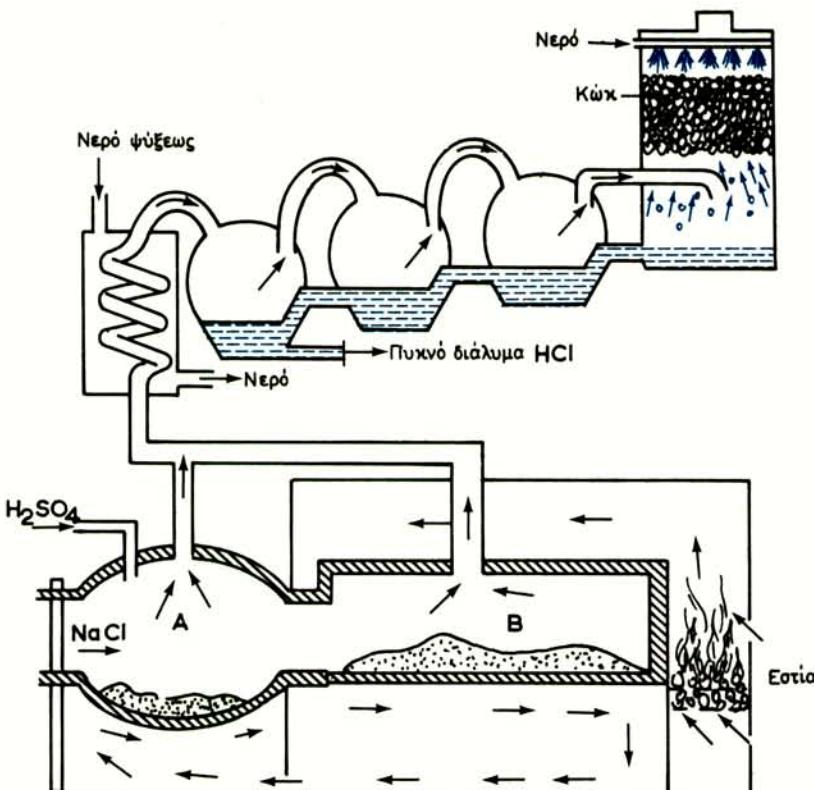
Σχ. 7.1α.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του υδροχλωρίου συνθετικά από υδρογόνο και χλώριο.

Παλαιότερα το ύδροχλώριο 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 μίγμα του όξινου 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 πύργο 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.

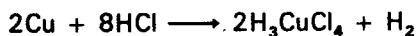
Ιδιότητες. Το υδροχλώριο είναι αέριο άχρου δηκτικής οσμής. Είναι πάρα πολύ ευδιάλυτο στο νερό (στους 0°C και ατμοσφαιρική πίεση ένας όγκος νερού διαλύει 500 όγκους υδροχλωρίου), στο οποίο διαλύεται με έκλυση θερμότητας ($17,4 \text{ kcal/mole}$). Τόσο το υδροχλώριο όσο και τα πυκνά διαλύματά του καπνίζουν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

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.:

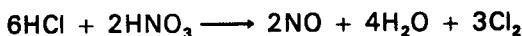


Κατά τη θέρμανση του υδροχλωρικού οξέος με μεταλλικά διοξείδια σχηματίζεται χλώριο, π.χ.:



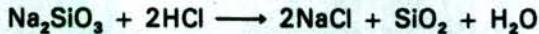
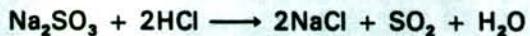
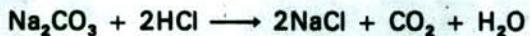
Επίσης χλώριο ελευθερώνεται κατά την επίδραση του υδροχλωρικού οξέος και σε διάφορα άλλα οξειδωτικά σώματα, όπως π.χ. τα υπερμαγγανικά, χρωμικά-διχρωμικά, νιτρικά, χλωρικά-υπερχλωρικά, οξυγόνο παρουσία αλάτων του χαλκού, ως καταλύτη, φθόριο κ.ά.

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-

ζεται 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. ακρόεστους υδρογονάνθρακες) καθώς επίσης και σε αντιδράσεις με μέταλλα και οξειδιά 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 διαλύονται 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 έγκαυματα 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 της ζάχαρης, της γλυκόζης, του συνθετικού καουτσούκ, στην υφαντουργία, στην παρασκευή διαφόρων οργανικών φαρμακευτικών προϊόντων και γενικά στη βαριά βιομηχανία.

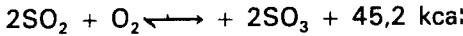
7.2 Θειικό οξύ (H_2SO_4).

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

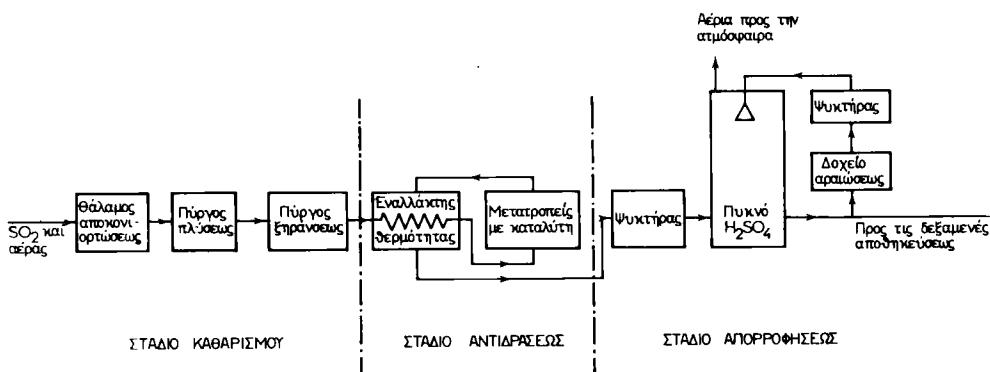
Τη μέθοδο της επαφής και τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων.

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 πιέσεως δεν αντισταθμίζει το μεγάλο κόστος των ειδικών εγκαταστάσεων, που απαιτούνται για τη λειτουργία σε υψηλές πιέσεις. 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 περισσεια αέρα διαβιβάζεται σε σειρά μετατροπέων, όπου περιέχεται ο καταλύτης, με τρόπο που να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια για τα αντιδρώντα αέρια. Σαν καταληλότερος 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 τριοξείδιου 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 7.2a παριστάνει διάγραμμα της βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο επαφής.

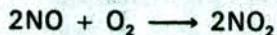
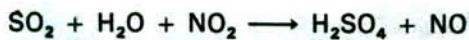


Σχ. 7.2a.

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

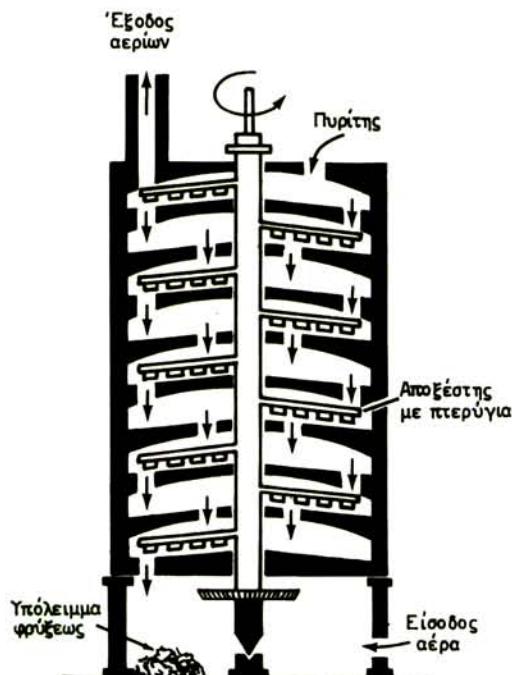
β) Μέθοδος μολύβδινων θαλάμων.

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.



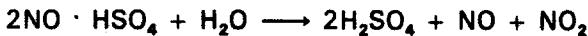
Σχ. 7.28.

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-

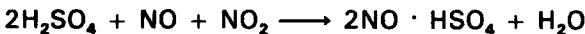
μινο φρύξεως πυριτών). Τα αέρια της καύσεως, τα οποία αποτελούνται από το διοξείδιο του θείου, το άζωτο του αέρα και οξυγόνο, διέρχονται μέσα από θάλαμο αποκονιορτώσεως, στον οποίο αποτίθεται μηχανικά ο κονιορτός που παρασύρεται μέσα από την εστία. Στη συνέχεια τα αέρια έρχονται στον πύργο *Glover*, 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:



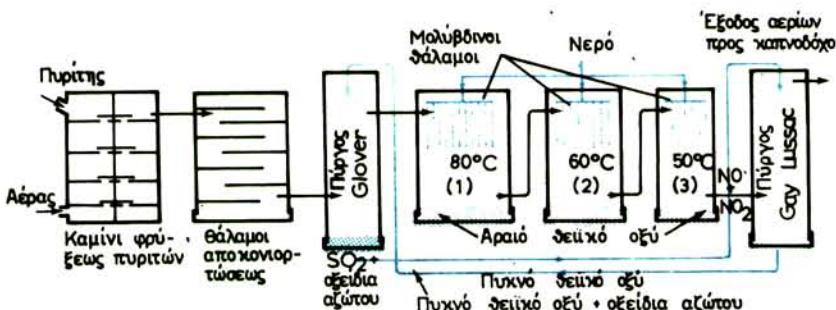
με ταυτόχρονη ελευθέρωση των οξειδίων του αζώτου, τα οποία μαζί με τα εισερχόμενα στον πύργο αρχικά αέρια (διοξείδιο του θείου, άζωτο, οξυγόνο) και τους υδρατμούς, που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση του καταιονιζόμενου θειικού οξέος, εισέρχονται στους μολύβδινους θαλάμους, οι οποίοι είναι τρεις μεγάλοι 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 οξείδωση αιμμωνίας, 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 σχειδώσεως 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 μεν 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 περίστεια, 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 κώκ 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 εξάτμιση 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 επαφής 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 βιτριολιού). Έχει πάρα πολλές σημαντικές ιδιότητες, οι κυριότερες από τις οποίες οφείλονται στον όξινο, οξειδωτικό και αφυδατικό του χαρακτήρα καθώς επίσης στις αντιδράσεις σουλφουρώσεως που παρέχει.

Το θειικό οξύ είναι ισχυρό οξύ. Σαν διβασικό οξύ παρέχει δύο σειρές αλάτων, όξινα και κανονικά. Αντιδρά με τα υδροξείδια, οξείδια και ανθρακικά άλατα των μετάλλων, οπότε σχηματίζονται τα αντίστοιχα θειικά άλατά τους. Όπως όλα 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 αμέταλλα και μέταλλα οξειδώνονται από το θειικό οξύ, όπως π.χ. ο άνθρακας, το θείο, ο φωσφόρος:



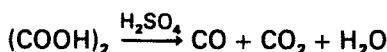
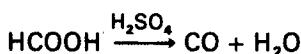
Τα βρωμιούχα και ιωδιούχα άλατα οξειδώνονται σε βρώμιο και ιώδιο αντίστοιχα, στην περίπτωση δε των βρωμιούχων το θειικό οξύ ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, ενώ στην περίπτωση των ιωδιούχων, ανάλογα με τις συνθήκες, ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, σε θείο και σε υδρόθειο. Το υδρογόνο «έν τώ γεννᾶσθαι» 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 ($C_{10}H_8$ ή φθαλικό οξύ $[C_6H_4(COOH)_2]$).

Τα αραιά 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 αλκαλία 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 πυκνότητα του διαλύματος το θειικό οξύ ανάγεται σε διοξείδιο του θείου, θείο ή υδρόθειο:

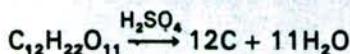
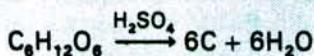


Επίσης διαλύει το χαλκό, τον άργυρο και τον υδράργυρο με σχηματισμό του αντίστοιχου θειικού άλατος και διοξειδίου του θείου.

Το θειικό οξύ έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει νερό με έκλυση μεγάλης ποσότητας θερμότητας. Έτσι, αν αναμιχθούν ίσοι όγκοι 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 ξηραντικό 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:



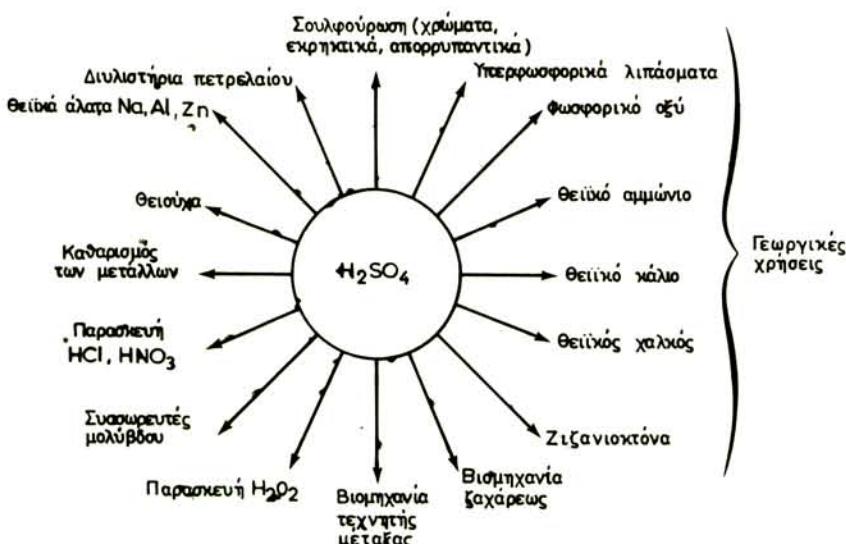
αι απανθρακώνει διάφορες οργανικές ενώσεις, που περιέχουν το υδρογόνο και ο ζυγόνο στην αναλογία του νερού (υδατάνθρακες), όπως π.χ. η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$), το καλαμοσάκχαρο ($C_{12}H_{22}O_{11}$), το άμυλο, η κυτταρίνη κ.ά. Π.χ.:



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 πτητικότητα. Την ιδιότητά του σαν αφυδατικού 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 αφυδατικό 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).

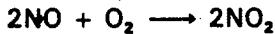
Βιομηχανική παρασκευή. Σήμερα το νιτρικό οξύ παρασκευάζεται κυρίως από την οξείδωση της αμμωνίας με τη μέθοδο του *Ostwald*. Η μέθοδος αυτή λόγω του χαμηλού της κόστους και της αποδόσεώς της, έχει εκτοπίσει τόσο τη μέθοδο παρασκευής του νιτρικού οξέος από την επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε νιτρικό 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 οξείδωσή 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:



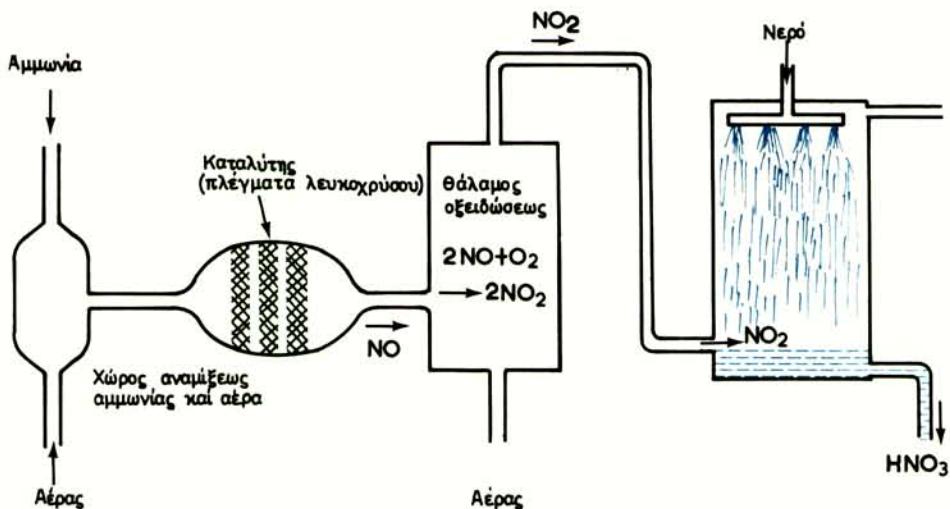
Για το σκοπό αυτό η αμμωνία αναμιγνύεται με δεκαπλάσιο περίπου όγκο αέρα και διαβιβάζεται σε δοχείο που περιέχει ως καταλύτη πλέγματα από κράμα λευκοχρύσου-ροδίου ($90\% \text{ Pt} - 10\% \text{ Rh}$). Στις συνθήκες αυτές το $96\% - 98\%$ της διαβιβαζόμενης αμμωνίας οξειδώνεται σε μονοξείδιο του αζώτου. Επειδή η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη, αφού αρχίσει, 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 ψίγματος αμμωνίας και αέρα.

Μετά την έξαδό 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. 7.3a):



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

Μετά την οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου τα αέρια οδηγούνται σε πύργο 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 διοξείδιου 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 οξειδωτικό 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 άλατα με σχηματισμό των αντιστοιχών 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

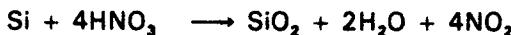
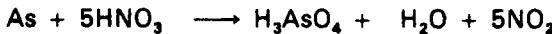
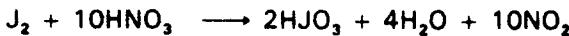
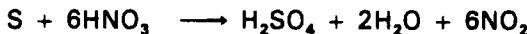
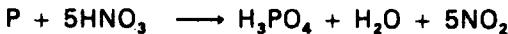
την οξειδωτική τους δράση, τα μεν πυκνά διαλύματα του νιτρικού οξέος διασπώνται σε διοξείδιο τοῦ άζωτου:



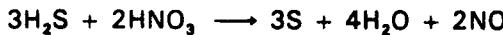
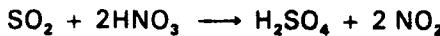
τα δε αραιά διαλύματά του σε μονοξείδιο του άζωτου:



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

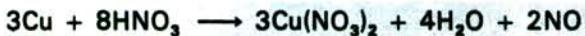


Το νιτρικό οξύ αντιδρά με όλα τα μέταλλα εκτός από το χρυσό, λευκόχρυσο, ταντάλιο και τιτάνιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζονται νιτρικά άλατα. Το αντιμόνιο, ο κασσίτερος, το μολυβδανίο και το βολφράμιο μετατρέπονται στα οξείδιά τους, ενώ ο σίδηρος, το χρώμιο, ο ανοξείδωτος χάλυβας, μεταπίπτουν από το πυκνό νιτρικό οξύ σε «παθητική κατάσταση», με αποτέλεσμα την κάλυψη της επιφάνειάς τους από λεπτό στρωμα 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 σχηματιζόμενο υδρογόνο επιδρά στο νιτρικό οξύ και το ανάγει σε νιτρώδεις οξύ, οξείδια του άζωτου, 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:



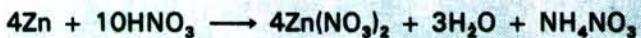
ενώ εάν το διάλυμα είναι αραιό η αντίδραση:



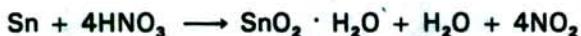
Ο ψευδάργυρος, ο οποίος είναι περισσότερο ηλεκτροθετικός, ανάγει το μεν αραιό νιτρικό οξύ σε πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O):



το δε πυκνό 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 πυκνό 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 πυκνότητα του διαλύματός του. Πολλές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό ή σε απλούστερες οργανικές ενώσεις. Το πυκνό νιτρικό οξύ ιδιαίτερα, παρουσία και πυκνού 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 δονομάζεται νίτρωση. Όπως δε αναφέρθηκε, η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με την επίδραση μίγματος πυκνού νιτρικού και πυκνού θειικού οξέος, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και παρέχουν ιόν νιτρονίου (NO_2^+).

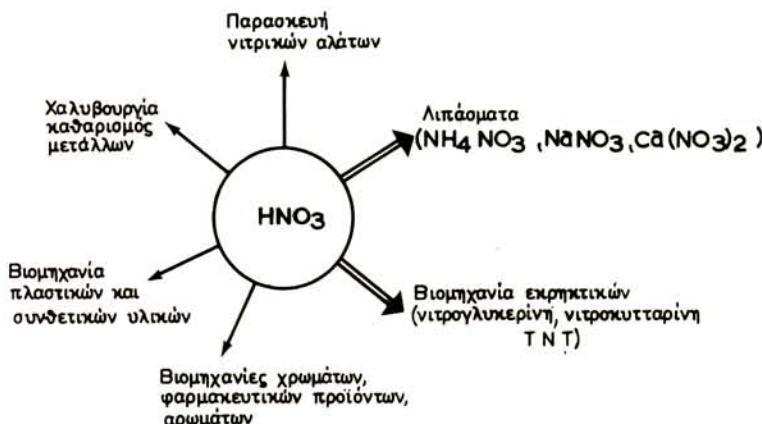


το οποίο είναι και το δραστικό μέσο της νίτρωσεως.

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

περισσότερο γνωστό σακενιτρική αμμωνία» του νιτρικού ασβεστίου, νιτρικού καλίου και νιτρικού νατρίου, που χρησιμοποιούνται σαν λιπάσματα. Μεγάλα ποσά νιτρικού οξέος χρησιμοποιούνται επίσης στην παρασκευή εκρηκτικών [νιτρογλυκερίνη, νιτροκυτταρίνη, TNT (τρινιτροτολουδίο)] 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.

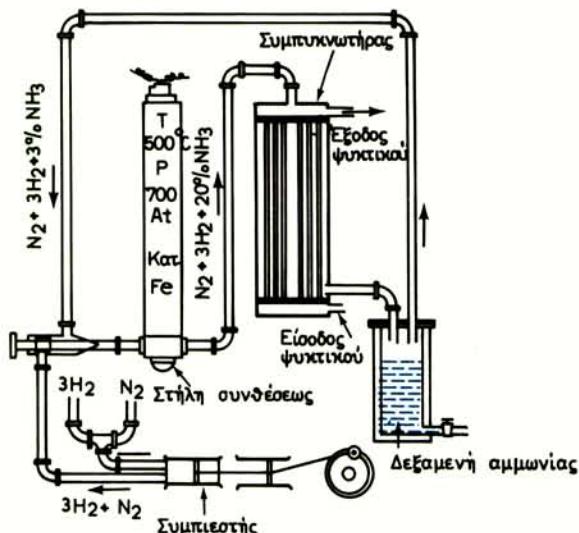
7.4 Αμμωνία (NH_3).

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 αρφίδρομη αντίδραση. Σύμφωνα με την αρχή των Le Chatelier - Van't Hoff, εφ' όσο η σύνθεση της αμμωνίας γίνεται με μείωση του όγκου και έκλυση 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 Chaudé και Casale οδήγησαν σε βιομηχανικές πραγματοποιήσεις της αντιδράσεως οι οποίες στηρίζον-

τα στην αρχή της μεθόδου *Haber-Bosch*, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται υψηλότερες πίεσεις. Στην πράξη σήμερα για τη σύνθεση της αμμωνίας χρησιμοποιούνται πιέσεις 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 λιθανθρακες περιέχουν 1 - 2% δίζωτο, το οποίο, όταν οι λιθανθρακες 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 δίξινο περιβάλλον του θειικού οξέος και κρυσταλλώνεται. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται περίπου 10 kg θειικού αμμωνίου από κάθε τόνο αποσταζούμενων 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:



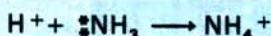
Στη συνέχεια εάν η κυαναμίδη του ασβεστίου υποστεί κατεργασία με υδρατμούς μέσα σε αυτόκλειστα στους 140°C μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο και αμμωνία:



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

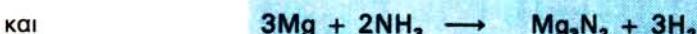
Η αμμωνία έχει βασικές ιδιότητες που οφείλονται στο ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου της. Δηλαδή, η αμμωνία σαν βάση τύπου Lewis έχει την τάση να προσλαμβάνει πρωτόνιο με σχηματισμό ιόντος αμμωνίου:



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



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:



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:



Μίγμα 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.:

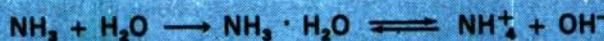


Η αμμωνία οξειδώνεται επίσης σε άζωτο, από το χλώριο και το βρώμιο. Π.χ.:



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 μέριο του ύδατος είναι ενωμένο με την αμμωνία με δεσμό υδρογόνου και η οποία δίσταται σε μικρό βαθμό σε ιόντα αμμωνίου και ιόντα υδροξειδίου:



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:

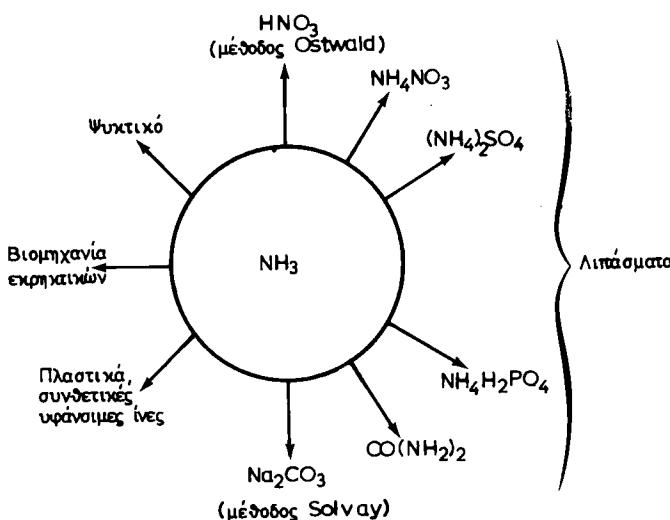
$$K_\beta = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

στους 25°C είναι ίση με $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$, με αποτέλεσμα το διάλυμα αμμωνίας, συγκεντρώσεως 0,1 M, να δίσταται σε ποσοστό μόλις 1,3%. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αδιάστατα μέρια της αμμωνίας, στην παραπάνω έκφραση της σταθεράς διαστάσεως, είναι τα ενυδατωμένα μέρια 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 (θεική 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.

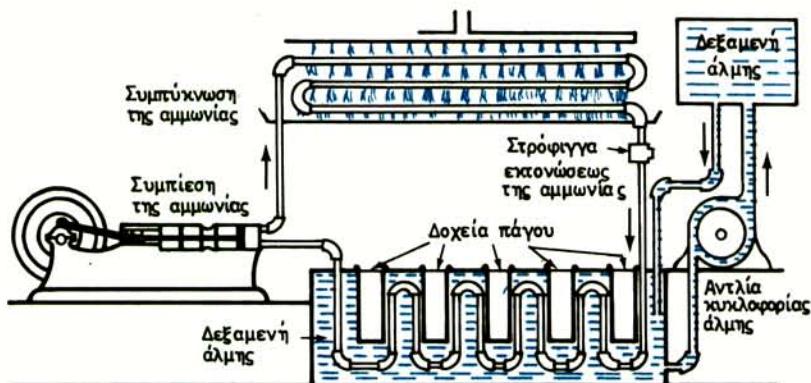
Μεγάλα ποσά αμμωνίας χρησιμοποιούνται για την παραγκευή του ανθρακικού νατρίου με τη μέθοδο Solvay. Η αμμωνία χρησιμοποιείται επίσης στη μεταλλουργία σαν αδρανής ή αναγωγική ατμόσφαιρα, κατά τη θερμική κατεργασία των μετάλλων, επειδή όπως αναφέρθηκε κατά τη θέρμανσή της η αμμωνία διασπάται σε αδρανές 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 καυτήριση δηγμάτων των εντόμων και εσωτερικά σαν διεγερτικό του νευρικού συστήματος (π.χ. σε λιποθυμίες και μέθη).



Σχ. 7.4β.
Οι κυριότερες χρήσεις της αμμωνίας.

Στο σχήμα 7.4β 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.

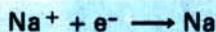
β) **Ηλεκτρολυτική μέθοδος.** Η κυριότερη μέθοδος παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου στηρίζεται στην ηλεκτρόλυση του διαλύματος του χλωριούχου νατρίου κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις: Το διάλυμα περιέχει ιόντα Na^+ , Cl^- , H^+ και OH^- :



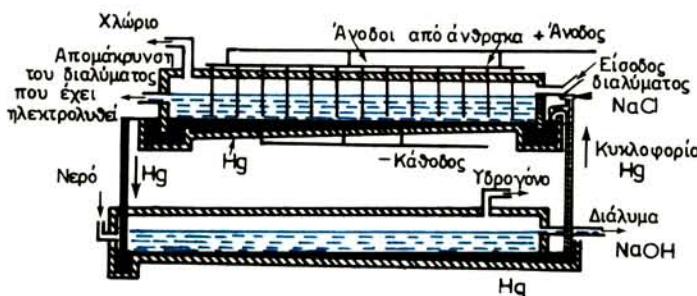
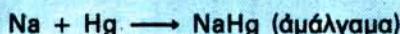
Τα ιόντα χλωρίου, αποφορτίζονται στην άνοδο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίου χλωρίου. Στην κάθοδο αποφορτίζονται τα ιόντα H^+ σαν λιγότερο ηλεκτροθετικά από τα ιόντα Na^+ , με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερίου υδρογόνου. Με την απομάκρυνση όμως των ιόντων H^+ συνεχίζεται η διάσταση του ύδατος προς νέα 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 υδροξειδίου 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 υδροξειδίου 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:



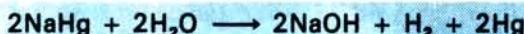
και



Σχ. 7.5.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής υδροξειδίου 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.

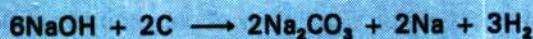
Ιδιότητες. Το υδροξείδιο του νατρίου είναι πάρα πολύ υγροσκοπικό στερεό τηγόμενο στους $318^\circ C$. Το στερεό υδροξείδιο του νατρίου απορροφά από την ατμόσφαιρα υγρασία και διοξείδιο του άνθρακα και σχηματίζει πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και ανθρακικού νατρίου. Λόγω της καυστικότητας των 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 δίνα 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 σαπωνοποιία, 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 πού 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 ανοξείδωτους 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 συνέπεια της αρχής Le Chatelier - Van't Hoff στη σύνθεση της αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο;
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 ηλεκτρολυτική μέθοδο παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου;
24. Τι είναι η καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου;
25. Να αναφέρετε παραδείγματα αντιδράσεων του διαλύματος NaOH με επαμφοτερίζοντα οξείδια και με όξινα 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 αμέταλλα στοιχεία όπως π.χ. ο άνθρακας, το πυρίτιο, το ζώστο, 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 στερεοποίησή 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 μολυβδός 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-

ρουσιάζει το ταπεινότερο σημείο τήξεως το οποίο ονομάζεται **ευτηκτικό σημείο**. Το κράμα δε που αντιστοιχεί στην αναλογία αυτή ονομάζεται **ευτηκτικό**.

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 έχομε αντικατάσταση των ατόμων της μιας κρυσταλλικής δομής από άτομα της άλλης. Οι ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων είναι δόμοις 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 μετάλλων στοιχείων, των οπίων τα άτομα έχουν πάρα πολύ μικρό όγκο 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 ενώσεως (Mg_2Sn) έγινε από τον *Pauling* το 1923. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στίς διαμεταλλικές ενώσεις είναι μεταλλικοί και επομένως στις ενώσεις 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 ενώσεις έχουν τύπους που δεν ανταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Cu_6Sn , $CoZn_3$, Cu_9Al_4 κ.ά. Πολλές διαμεταλλικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από την ικανότητα την οποία έχουν να διαλύουν σε περίσσεια ένα από τα συστατικά τους.

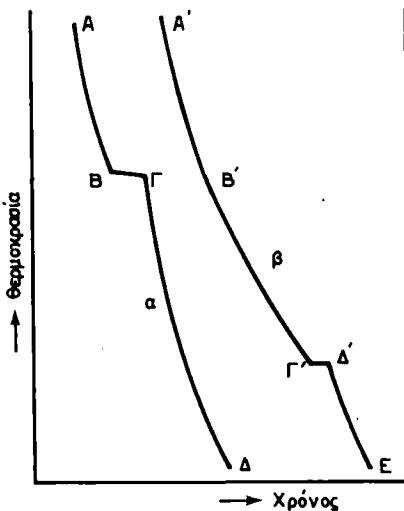
8.2 Διαγράμματα των κραμάτων — Θερμική ανάλυση.

Όπως είναι γνωστό, όταν στη χημεία πρόκειται να καθορίσομε την σύνθεση ενός κρυστάλλου, καταφεύγομε στη χημική του ανάλυση. Η μέθοδος δόμως της χημικής αναλύσεως δεν μπορεί στην περίπτωση των κραμάτων να καθορίσει την κρυσταλλική τους δομή, αλλά μόνο την αναλογία των συστατικών τους. Αν υποτεθεί 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 δόμως 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 στερεοποίηση. 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, μήγμα στερεών φάσεων ή στερεό 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 αναλύσεως στη μελέτη του κράματος ψευδαργύρου - καδμίου, το οποίο είναι τυπικό παράδειγμα μήγματος 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 συγκρίνομε τα δύο διαγράμματα μεταξύ τους διαπιστώνομε τις εξής διαφορές:



Σχ. 8.2α.
Καμπύλες ψύξεως καθαρού μετάλλου (a) και κράματος (b).

Τη μεταβολή της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο, στο καθαρό μετάλλο παρουσιάζει η καμπύλη α του σχήματος 8.2α. Στην αρχή η πτώση της θερμοκρασίας του τηγμένου μετάλλου είναι ομαλή και παριστάνεται από το τμήμα AB της καμπύλης α. Στο σημείο όμως B, που αντιστοιχεί στή θερμοκρασία τήξεως του μετάλλου, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή διότι το μέταλλο αρχίζει να στερεοποιείται. Η θερμοκρασία φυσικά θα παραμείνει σταθερή μέχρις ότου στερεο-

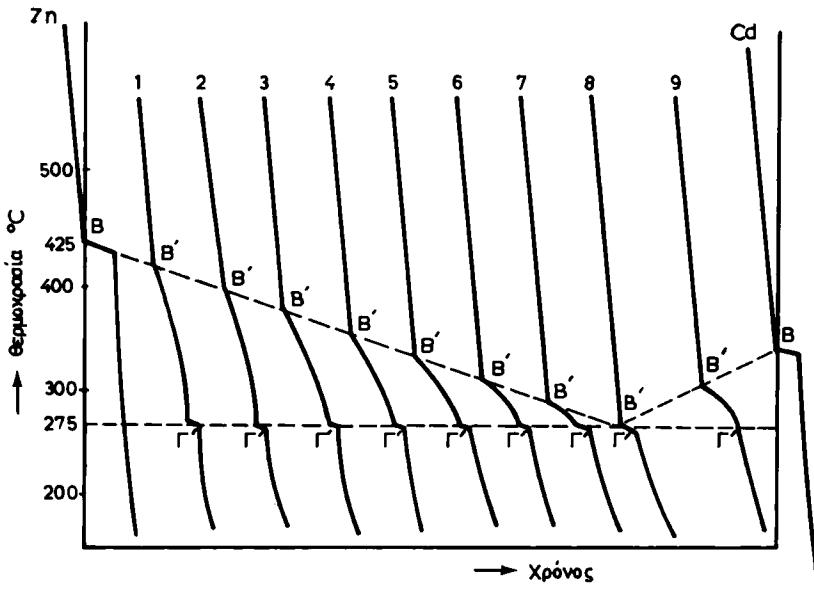
ποιηθεί όλο το μέταλλο, η δε μετατροπή αυτή παριστάνεται από το ευθύγραμμο τμήμα ΒΓ της καμπύλης α. Στο σημείο Γ έχει ολοκληρωθεί η στερεοποίηση του μετάλλου και αρχίζει πάλι η ψύξη του στερεού παί μετάλλου, με κανονική πτώση της θερμοκρασίας. Η τελευταία αυτή μεταβολή παριστάνεται από το τμήμα ΓΔ της καμπύλης α. Η μορφή δε της καμπύλης α, που παρέχει η θερμική ανάλυση για το καθαρό μέταλλο είναι ήδη για κάθε καθαρό μέταλλο. Συνεπώς κάθε φορά που η θερμική ανάλυση ενδέικνει μεταλλικό 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 ενδέικνει την κράματος. Και στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται αρχικά κανονική πτώση της θερμοκρασίας του υγρού κράματος, η οποία παριστάνεται από το τμήμα ΑΒ' της καμπύλης β. Από το Β' όμως αρχίζει καθυστέρηση στη πτώση της θερμοκρασίας, διότι εμφανίζεται η στερεά φάση. Στην πραγματικότητα δηλαδή από το Β' αρχίζει η στερεοποίηση ενδέικνει 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 στερεοποιείται. 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 στερεοποίηση του κράματος. Ο λόγος είναι ότι στη θερμοκρασία αυτή έχομε ταυτόχρονα τρεις φάσεις: τη στερεά φάση του πρώτου μετάλλου, τη στερεά φάση του δευτέρου μετάλλου που αρχίζει να στερεοποιείται και την υγρή φάση του τίγματος. Η μεταβολή δε αυτή παριστάνεται από το τμήμα ΓΔ' της καμπύλης β. Το σημείο Γ' είναι χαμηλότερα από το σημείο τήξεως του δευτέρου μετάλλου.

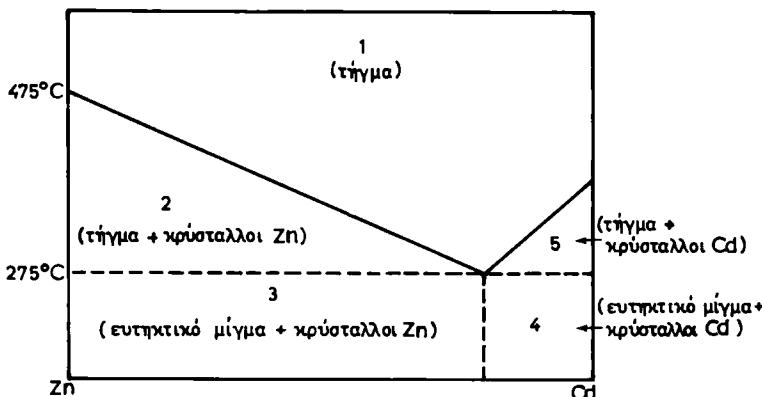
Από το σημείο όμως Δ', όπου έχει ολοκληρωθεί η στερεοποίηση του κράματος, ακολουθεί κανονική πτώση της θερμοκρασίας η δε τελευταία αυτή μεταβολή παριστάνεται από το τμήμα ΔΕ της καμπύλης β. Τα σημεία Β', Γ', Δ' τα οποία είναι σημεία μετατροπής της καμπύλης εξαρτώνται από τη σύνθεση του κράματος. Για μια ορισμένη πάντως αναλογία του κράματος η καμπύλη ψύξεως του είναι όμοια με τη καμπύλη που αντιστοιχεί στο καθαρό μέταλλο. Δηλαδή παρουσιάζει μια μόνο στασιμότητα της θερμοκρασίας, σε ένα σημείο, όπου στερεοποιούνται ταυτόχρονα και τα δύο μέταλλα.

Η καμπύλη επομένως του κράματος αυτού θα είναι ομαλή χωρίς το τμήμα ΒΓ', 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 ενδέικνει της θερμοκρασίας δύο μετάλλων, σχηματίζομε κράματα από τα δύο μέταλλα με διάφορες εκατοστιαίες 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 στερεοποιήσεως 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 Ζη (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 τήγμα 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

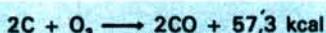
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

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 νερό 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 νερου; Η ζεσεοσκοπική σταθερά για το νερό 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 νερό δίνεται ίση με 1,86°C.
7. Πόσα moles ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) πρέπει να διαλυθούν σε 890g οξικού οξέος 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 οξέος είναι 118,5°C και η ζεσεοσκοπική του σταθερά 3,07°C.
8. Πόσα g λεμονένιου ($C_{10}H_{16}$) 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 σημειο 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 στρεοποιείται 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. a) Ποια είναι η ωσμωτική πίεση διαλύματος (μη ηλεκτρολύτη), του οποίου ή μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση είναι 1 M στους 0°C;
b) 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.δ. παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 1 mmHg στους 25°C. Ποιο είναι το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος της πρωτεΐνης;
14. Υδατικό διάλυμα ενός πολυμερούς υλικου παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 0,40 mmHg όταν η περιεκτικότητά του είναι 5 mg ανά g νερού 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).

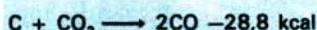
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

- 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:

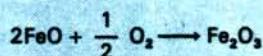


Στην ίδια θερμοκρασία ο άνθρακας αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα κατά την ενδόθερμη αντίδραση:

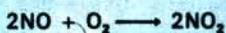


Ποια η αναλογία moles μίγματος οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα ώστε κατά την αντίδραση του μίγματος με άνθρακα στους 920°C να μη παρατηρηθεί θερμική μεταβολή;

- Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του σιδήρου είναι 64,04 kcal/mole και του τριοξειδίου 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:

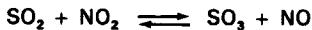


Δίνεται ότι οι θερμότητες σχηματισμού για τα H₂S, MnCl₂, MnS και HCl είναι αντίστοιχα 2,7, 132, 48,8 και 22 kcal/mole.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

- Στους 8,2°C διάλυμα χλωροφορμίου (CHCl₃) όγκου 10 lt περιέχει 1,29 moles τετροξειδίου του αζώτου (N₂O₄) και 1,17 · 10⁻² moles διοξειδίου του αζώτου (NO₂) σε ισορροπία. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του τετροξειδίου του αζώτου στις παραπάνω συνθήκες.
- Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του υδροϊώδιου στους 730,8°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 atm, 3,82 · 10⁻³ atm και 3,82 · 10⁻³ atm αντίστοιχα. Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας του συστήματος (Kp).
- 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 υδροϊώδιο συγκεντρώσεως $1,27 \cdot 10^{-2}$ moles/lit, υδρογόνο συγκεντρώσεως $5,62 \cdot 10^{-3}$ moles/lit και ιώδιο. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του ιωδίου αν η σταθερά ισορροπίας για τη διάσταση του υδροϊώδιου 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 τριοξείδιου 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 lt στους 27°C ;
 9. Στους $81,7^{\circ}\text{C}$ η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από περίσσεια γραφίτη (C) προς μονοξείδιο του άνθρακα έχει $K_p = 10$.
 - α) Πόσα moles από κάθε αέριο υπάρχουν σε ισορροπία στους $81,7^{\circ}\text{C}$, αν η ολική πίεση είναι 4 atm και η αρχική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα είναι 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 μίγμα περιέχει 6% κατ' όγκο διοξείδιο του άνθρακα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Το οξικό οξύ (CH_3COOH) δίσταται κατά 4,17% σε διάλυμα συγκεντρώσεως 0,01 M. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του οξικού οξέος.
2. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου καθώς και ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας σε διάλυμά της 0,01 M. Δίνεται $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
3. Διάλυμα περιέχει μυρμηκικό οξύ (HCOOH) 5 g/lt που ιονίζεται κατά 4,5%. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του μυρμηκικού οξέος.
4. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ο βαθμός διαστάσεως του υποχλωριώδους οξέος σε διάλυμα που περιέχει 0,1 mole /lt υποχλωριώδες οξύ και 0,2 mole /lt υποχλωριώδες νάτριο. Δίνεται $K_\alpha = 3,2 \cdot 10^{-8}$. (Δεν λαμβάνεται υπ' ώψη η διάσταση του νερού).
5. 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 $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
6. 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 /lt. Δίνεται για το υδρόθειο $K_\alpha = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

7. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου (H^+) καθώς και ο βαθμός διαστάσεως του οξικού οξέος:
- σε 500 ml διαλύματος που περιέχει 5 g οξικού οξέος και
 - 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 ανάμιξη 10 ml οξικού οξέος 6 M και 20 ml οξικού καλίου 6 M. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων υδρογόνου:
- Σε διάλυμα που προκύπτει από την αραίωση 10 ml του παραπάνω διαλύματος μέχρι όγκου 100 ml.
 - 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 μεγιστηρια επιτρεπτή συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου 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 χρωμικου αργύρου (Ag_2CrO_4) $K_{sp} = 1,9 \cdot 10^{-12}$.
- Να υπολογισθούν:
- Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου.
 - Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία χρωμικού καλίου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 - Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία νιτρικού αργύρου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 - Ποια είναι η επίδραση του κοινού ιόντος στη διαλυτότητα ενός άλατος; Στο παραπάνω παραδειγμα το ιόν αργύρου ή το χρωμικό ιόν επηρεάζουν περισσότερο τη διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου και γιατί;
12. Να υπολογισθεί το pH και το pOH:
- Διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας $3,65 \cdot 10^{-4}$ % κ.δ.
 - Διαλύματος νιτρικού οξέος 0,05 N.
13. Σε 250 ml διαλύματος υπερχλωρικού οξέος ($HClO_4$) συγκεντρώσεως 0,15 M προστίθεται 5,15 g καθαρού υπερχλωρικου 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 αυξηση του όγκου θεωρείται αμελητέα. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος; Το υδροξειδιο του βαρίου είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης.
15. Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος νιτρώδους οξέος (HNO_2) 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 (a) και (b) 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 γερό όγκου 250 ml. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
19. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει από την ανάμιξη 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) συγκεντρώσεως 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 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
23. Ποιο είναι το pH διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4) συγκεντρώσεως 0,15 M; Δίνονται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

1. Πόσα g διχρωμικού καλίου απαιτούνται για την οξείδωση 35,4 lt αερίου διοξειδίου του θείου σε κανονικές συνθήκες και σε όξινο 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 όξινο 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.ό. 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 διαλύνεται 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. Γί' 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 υδρόθειο;
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 βρωμίο 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 αντίδραση με 20 ml διαλύματος υδροϊωδίου πυκνότητας 1,7 g/ml και περιεκτικότητας 57% κ.β. σε καθαρό υδροϊωδίο και το βάρος του ιωδίου που θα σχηματισθεί.
13. Να υπολογισθεί ο όγκος του υδροθείου, σε κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την αναγωγή 1g διχρωμικού καλίου προς χλωριούχο χρώμιο σε διάλυμα που οξινίσθηκε με υδροχλωρικό οξύ.



ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ





ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αιτία του μεγάλου αριθμού των οργανικών ενώσεων σε σχέση με τις ανόργανες και διαφορές τους απ' αυτές.

Όπως είναι γνωστό, η Οργανική Χημεία ασχολείται γενικά με τις ενώσεις του άνθρακα. Οι οργανικές ενώσεις διέπονται από τους ίδιους νόμους της Χημείας και της Φυσικής, που διέπουν και τις ανόργανες ενώσεις και που αναφέρονται τόσο στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, όσο και στις μεθόδους παρασκευής τους. Όμως, πολλές φορές συμβαίνει ότι είναι κανόνας για την Ανόργανη Χημεία να αποτελεί εξαίρεση για την Οργανική και το αντίθετο.

Οι κυριότερες διαφορές, που θεωρήθηκε ότι κάνουν να ξεχωρίζουν οι οργανικές ενώσεις από τις ανόργανες είναι:

1) Η σταθερότητα των ανόργανων ενώσεων έναντι στην αστάθεια των οργανικών στην επίδραση της θερμότητας και των αντιδραστηρίων. Πράγματι ελάχιστες οργανικές ενώσεις αντέχουν σε παρατεταμένη θέρμανση πάνω από 500°C, ενώ οι περισσότερες έχουν σημεία τήξεως χαμηλότερα από 300°C.

2) Ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των ανόργανων ενώσεων είναι στερεά ιοντικής κατασκευής, οι οργανικές ενώσεις είναι μοριακές και έχουν κατά κανόνα μεγαλύτερα μοριακά βάρη από τις ανόργανες. Έτσι έχουν μεγάλη τάση ατμών, μικρή ή αμελητέα διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη στους οργανικούς διαλύτες – αντίθετα με ότι συμβαίνει στις ανόργανες – και η πυκνότητά τους στις περισσότερες περιπτώσεις είναι παραπλήσια της μονάδας. Στην κατασκευή του μεγαλύτερου μέρους των οργανικών ενώσεων συμμετέχουν 4 στοιχεία (C,H,O,N), με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν παραπλήσιες ιδιότητες έτσι ώστε πολλές φορές να γίνεται προβληματικός ο διαχωρισμός και ο καθαρισμός τους, πράγμα που σπάνια συμβαίνει με τις ανόργανες ενώσεις.

3) Οι αντιδράσεις μεταξύ των οργανικών ενώσεων είναι μοριακές, αμφίδρομες και επομένως μη ποσοτικές, σε αντίθεση με εκείνες που δίνουν οι ανόργανες ενώσεις, που γίνονται συνήθως μεταξύ ιόντων και είναι ποσοτικές.

4) Ο αριθμός των γνωστών οργανικών ενώσεων είναι κατά πολύ μεγαλύτερος εκείνου των ανόργανων ενώσεων. Έτσι, ενώ οι ανόργανες ενώσεις δεν ξεπερνούν τις 50.000 οι οργανικές είναι πάνω από 2.000.000.

Την ικανότητα αυτή που έχει ο άνθρακας να σχηματίζει μεγάλο αριθμό ενώσεων, την οφείλει κατ' αρχάς στη θέση που κατέχει στο Περιοδικό Σύστημα.

Όπως είναι γνωστό, βρίσκεται στην τέταρτη Ομάδα του Περιοδικού Συστήματος, έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξώτατη στιβάδα και μπορεί να σχηματίζει σταθερούς δεσμούς τόσο με ηλεκτροθετικά, όσο και με ηλεκτραρνητικά στοιχεία. Δηλαδή, ο άνθρακας είναι τετρασθενής και η μεγάλη αυτή τιμή του σθένους διευκολύνει το σχηματισμό μεγάλου αριθμού ενώσεων. Όμως η ικανότητα αυτή του Σ οφείλεται κυρίως στη δυνατότητα που έχουν τα άτομά του να ενώνονται μεταξύ τους με απλούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αλυσίδες ατόμων άνθρακα απλές ή και διακλαδισμένες, ανοικτές ή κλειστές (δακτύλιοι) καθώς και συνδυασμός αλυσίδων και δακτυλίων. Τέλος, στο μεγάλο αριθμό ενώσεων συντείνει και το γεγονός ότι πολλές φορές από μια ένωση ορισμένου μοριακού βάρους μπορεί να προκύψουν άλλες ενώσεις με μοριακά βάρη πολλαπλάσια της αρχικής (πολυμέρεια), όπως επίσης το γεγονός ότι σε μια οργανική ένωση με ορισμένο μοριακό τύπο είναι δυνατό να αντιστοιχούν περισσότερες από μια οργανικές ενώσεις που να διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον τρόπο συνδέσεως των ατόμων στο μόριό τους (ισομέρεια).

1.2 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στις ανόργανες και στις οργανικές ενώσεις;
 2. Από ποια κυρίως χημικά στοιχεία αποτελούνται οι οργανικές ενώσεις;
 3. Πού οφείλεται ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων;
 4. Τι είναι η ισομέρεια και τι η πολυμέρεια;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

2.1 Στοιχειακή, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων.

Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση μιας οργανικής ενώσεως που αποβλέπει στην ανίχνευση και τον ποιοτικό προσδιορισμό των στοιχείων από τα οποία αποτελείται γίνεται πάντοτε μετά από τον καθαρισμό της από κάθε ξένη πρόσμιξη.

Εκτός από τον άνθρακα που αποτελεί το απαραίτητο συστατικό για κάθε οργανική ένωση, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο που αποτελούν συστατικά για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις σε μικρότερο βαθμό απαντούν και άλλα στοιχεία από τα οποία τα πιο σημαντικά είναι το θείο και τα αλογόνα.

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων που αποτελούν την οργανική ένωση γίνεται ως εξής:

Άνθρακας: Όλα τα οργανικά σώματα όταν θερμαίνονται χωρίς αέρα ή με πυκνό θειικό οξύ αφήνουν μαύρο υπόλειμμα που είναι χαρακτηριστικό για την ύπαρξη του άνθρακα. Συνήθως όμως η ανίχνευση του άνθρακα στις οργανικές ενώσεις γίνεται με την καύση τους οπότε σχηματίζεται CO_2 που ανιχνεύεται με τη θόλωση που προκαλεί κατά τη διαβίβασή του μέσα από διάλυμα Ba(OH)_2 ή Ca(OH)_2 γιατί σχηματίζεται αδιάλυτο BaCO_3 ή CaCO_3 . Η καύση των οργανικών ενώσεων γίνεται με θέρμανσή τους με οξείδιο του Cu μέσα σε σωλήνα:



Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του άνθρακα ορισμένη ποσότητα της ουσίας καίγεται όπως και προηγουμένως σε σωλήνα με CuO . Το CO_2 , που σχηματίζεται, διαβιβάζεται σε προζυγισμένο διάλυμα KOH που κατακρατεί επίσης το CO_2 και μετατρέπεται σε K_2CO_3 . Μετά τη διαβίβαση, το διάλυμα ξαναζυγίζεται και από την αύξηση του βάρους βρίσκεται η ποσότητα του CO_2 και απ' αυτή το βάρος του άνθρακα, που υπήρχε στην ποσότητα της οργανικής ουσίας που κάηκε.

Υδρογόνο: Συνήθως η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του υδρογόνου γίνονται μαζί με του άνθρακα. Έτσι και πάλι η ουσία καίγεται με οξείδιο του χαλκού (μόνο που τώρα πρέπει τόσο η ουσία όσο και το CuO να είναι τελείως ξηρά, δηλαδή να μην έχουν υγρασία και γι' αυτό ξηραίνονται προηγουμένως με θέρμανση) και το υδρογόνο που υπάρχει στην ένωση καίγεται και δίνει νερό με τη μορφή μικρών σταγονιδίων που επικάθονται στα ψυχρά μέρη του σωλήνα:



Η ποσότητα του νερού μπορεί να προσδιορισθεί αν αυτό απορροφηθεί από κάποιο προζυγισμένο αφυδατικό μέσο όπως χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2) ή πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5). Από το βάρος του νερού υπολογίζεται το ποσό του υδρογόνου, που υπάρχει στην ένωση.

Παράδειγμα.

0,4082 g οργανικής ενώσεως όταν καίγονται δίνουν 0,8480 g διοξειδίου του άνθρακα και 0,1754 g νερού. Τα ατομικά βάρη είναι C = 12, H = 1 και O = 16. Να υπολογισθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα της ενώσεως σε άνθρακα και υδρογόνο.

Το βάρος του άνθρακα που περιέχεται στα 0,8480 g CO_2 θα είναι και το βάρος του άνθρακα που περιέχεται στα 0,4082 g της οργανικής ενώσεως και ισούται προς:

$$\frac{12 \times 0,8480}{44} = 0,231 \text{ g}$$

Η εκατοστιαία αναλογία του άνθρακα στην ένωση θα είναι:

$$\frac{0,231 \times 100}{0,4082} = 56,7\%$$

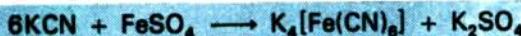
Με τον ίδιο τρόπο βρίσκομε ότι το υδρογόνο που περιέχεται στα 0,4082 g της ενώσεως είναι:

$$\frac{2 \times 0,1754}{18} = 0,01949 \text{ g}$$

Η εκατοστιαία αναλογία του υδρογόνου στην ένωση είναι:

$$\frac{0,01949 \times 100}{0,4082} = 4,72\%$$

Άζωτα: Συνήθως ανιχνεύεται από τη χαρακτηριστική οσμή της καιγόμενης τρίχας, που αναδίδεται με την καύση της ουσίας. Πιο ασφαλής μέθοδος για την ανίχνευση του άζωτου είναι η θέρμανσή της με 10πλάσια ποσότητα μεταλλικού K ή Na οπότε σχηματίζεται κυανιούχο κάλιο (KCN) ή κυανιούχο νάτριο (NaCN). Το KCN που σχηματίσθηκε, μετατρέπεται σε σιδηροκυανιούχο κάλιο $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ αφού διαλυθεί σε νερό και προστεθούν μικρές ποσότητες KOH και FeSO_4 :



Το $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ με τριχλωριούχο σίδηρο (FeCl_3) και HCl μας δίνει ένα ίζημα, το σιδηροκυανιούχο σίδηρο $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, που έχει χαρακτηριστικό μπλε χρώμα και είναι γνωστό ως «κυανούν του Βερολίνου».

Ποσοτικά το άζωτο προσδιορίζεται με τη μέθοδο Dumas ή μέθοδο του ελευθερουμένου N_2 . Γίνεται όπως και ο προσδιορισμός του C και του H, δηλαδή σε σωλήνα, που περιέχει CuO καίγεται ορισμένη ποσότητα της οργανικής ενώσεως αφού προηγουμένως με διαβίβαση ρεύματος CO_2 απομακρύνεται ο αέρας που περιέχεται στο σωλήνα. Τα οξείδια του άζωτου που πιθανόν σχηματίζονται με την καύση ανάγονται από το χαλκό και όλο το ελευθερούμενο άζωτο συλλέγεται σε βαθμολογημένο σωλήνα (άζωτόμετρο) πάνω από πυκνό διάλυμα καυστικού καλίου (KOH) για την κατακράτηση του CO_2 και των υδρατμών. Από τον όγκο του άζωτου που συλλέγεται στο άζωτόμετρο υπολογίζομε το ποσό του άζωτου στην ένωση.

Παράδειγμα.

0,0840 g οργανικής ενώσεως, που περιέχει αζώτο, δίνουν με τη μέθοδο Dumas 16,8 cm³ αζώτου μετρημένα σε κανονικές συνθήκες. Η πυκνότητα του αζώτου σε κανονικές συνθήκες είναι 0,00125 g/cm³. Να βρεθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα της ενώσεως σε αζώτο.

Το βάρος του αζώτου είναι $16,8 \times 0,0125 = 0,021$ g και περιέχεται στα 0,084 g της οργανικής ενώσεως, έτσι η εκατοστιαία αναλογία του αζώτου στην ένωση είναι:

$$\frac{0,021 \times 100}{0,084} = 25\%$$

Θείο: Για την ανίχνευση του S η οργανική ουσία συντίκεται με μεταλλικό K ή Na, οπότε το S μετατρέπεται σε K₂S ή Na₂S. Έτσι με προσθήκη άλατος του δισθενούς μολύβδου, π.χ. Pb(NO₃)₂ ή (CH₃COO)₂Pb και οξίνιση σχηματίζεται εφόσον υπάρχει S, αδιάλυτο καστανόμαυρο ίζημα από θειούχο μόλυβδο:

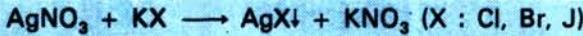


Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του S, η ουσία οξειδώνεται από πυκνό HNO₃ στους 250°-350°C, οπότε το S, αν υπάρχει, μετατρέπεται σε H₂SO₄, που με προσθήκη διαλύματος BaCl₂ δίνει αδιάλυτο ίζημα από θειικό βάριο:



Από το βάρος του ιζήματος, προσδιορίζεται η περιεχόμενη ποσότητα του S, στην οργανική ένωση.

Αλογόνα: Για την ανίχνευση των αλογόνων (Cl, Br, J) η οργανική ουσία πάλι συντίκεται με μεταλλικό K ή Na, οπότε σχηματίζει KCl ή NaCl. Έτσι με προσθήκη διαλύματος AgNO₃ σχηματίζεται ίζημα φλογονούχου αργύρου:



Από τα αλογονούχα άλατα του Ag, ο ΆgCl είναι λευκός, ο AgBr υποκίτρινος και ελάχιστα διαλυτός σε υδατικό διάλυμα NH₃ και ο AgJ κίτρινος, αδιάλυτος σε υδατικό διάλυμα NH₃. Από αυτές τις ιδιότητες, εξετάζοντας το σχηματιζόμενο ίζημα μπορούμε να διαπιστώσουμε ποιο ή ποια αλογόνα περιέχονται στην οργανική μας ένωση. Επειδή, όμως, η ουσία μας μπορεί να περιέχει N ή S, που όπως αναφέρθηκε η σύντηξη με K οδηγεί αντίστοιχα σε σχηματισμό KCN και K₂S αντίστοιχα, που δίνουν αδιάλυτα ίζηματα με τα ιόντα Ag⁺ πρέπει, πριν από την προσθήκη του διαλύματος του AgNO₃, να απομακρυνθούν, έτσι ώστε η ανάλυση να μην οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Έτσι πριν από την προσθήκη του AgNO₃ το μίγμα θερμαίνεται με HNO₃, ώστε τα ιόντα CN⁻ και S²⁻, που τυχόν υπάρχουν να απομακρυνθούν υπό μορφή αερίων HCN και H₂S αντίστοιχα. Από το βάρος του ιζήματος του AgX μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα του αλογόνου στην οργανική ένωση.

Οξυγόνο: Η ανίχνευση και ο προσδιορισμός του οξυγόνου, παρά το γεγονός ότι αποτελεί συστατικό των περισσότερων οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται πολύ δύσκολα επειδή δεν υπάρχουν για το σκοπό αυτό γενικές και ασφαλείς μέθοδοι. Έτσι συνήθως η ανίχνευση του οξυγόνου παραλείπεται ενώ η ποσότητά του προσδιορίζεται έμμεσα από τη διαφορά η οποία παρουσιάζεται κατά την αφαίρεση

από το 100 του αθροίσματος των επί τοις εκατό ποσών όλων των στοιχείων τα οποία έχουν προσδιορισθεί στη συγκεκριμένη οργανική ένωση. Π.χ. στην περίπτωση του παραδείγματος της σελ. 112 βρέθηκε ότι η υπό εξέταση οργανική ένωση περιέχει 56,70% C και 4,72% H₂, επομένως η ένωση αυτή περιέχει και $100 - (56,70 + 4,72) = 38,52\% \text{ O}_2$.

2.2 Εύρεση του εμπειρικού και του μοριακού τύπου μιας οργανικής ένώσεως.

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τον **εμπειρικό τύπο** μιας οργανικής ένώσεως είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την ποιοτική και ποσοτική της σύσταση. Δηλαδή, το είδος των ατόμων που την αποτελούν και την κατά βάρος αναλογία τους. Στη συνέχεια, προκειμένου να προσδιορίσουμε το **μοριακό τύπο** πρέπει να υπολογίσουμε το **μοριακό βάρος** της ένώσεως.

Το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιορισθεί σύμφωνα με τα γνωστά από την Ανόργανη Χημεία (Α και Β Λυκείου) με μεθόδους που στηρίζονται:

- 1) Στη σχετική πυκνότητα αερίων οργανικών ουσιών ως προς το υδρογόνο και τον αέρα.
- 2) Από την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων, προκειμένου για αέριες οργανικές ένώσεις.
- 3) Από το νόμο της διαπιδύσεως του Graham προκειμένου πάλι για αέριες οργανικές ένώσεις.
- 4) Από το νόμο του Raoult και τους τύπους της ζεσεοσκοπίας και κρυοσκοπίας.
- 5) Από το νόμο του Van't Hoff της ωσμωτικής πίεσεως.

Εκείνο, επομένως, που πρέπει να εξηγήσουμε, είναι ο τρόπος που μπορεί να προσδιορισθεί ο **εμπειρικός τύπος** της οργανικής ένώσεως. Για τον καθορισμό του εμπειρικού τύπου, πρέπει να βρούμε την αναλογία των ατόμων, με την οποία είναι κατασκευασμένη η ένωση και ενεργούμε ως εξής:

Την κατά βάρος σύσταση, ανεξάρτητα από το αν είναι εκφρασμένη επί τοις εκατό ή με οποιαδήποτε άλλη αριθμητική αναλογία, τη μετατρέπομε σε αναλογία γραμμοατόμων (g.at) διαιρώντας τα σχετικά βάρη των στοιχείων με τα αντίστοιχα ατομικά βάρη. Κατόπιν διαιρούμε τη σχέση g.at, που βρέθηκε, με το μικρότερο από τα μέλη της. Αν η σχέση που βρέθηκε δεν είναι ακέραια, τη μετατρέπομε σε ακέραια, πολλαπλασιάζοντας επί το ελάχιστο κοινό πολλαπλάσιο, δηλαδή με το μικρότερο αριθμό που την κάνει ακέραια. Οι ακέραιοι αριθμοί που προκύπτουν, αντιπροσωπεύουν το σχετικό αριθμό g.at και επομένως ατόμων κάθε στοιχείου στην ένωση.

Παράδειγμα.

Έστω ότι ζητείται ο εμπειρικός τύπος του μεθανίου, που η ανάλυση δίνει ότι αποτελείται από 75% C και 25% H. Διαιρούμε τα σχετικά βάρη του C και του H με τα ατομικά τους βάρη και έχουμε τη σχέση g.ats C και H στο μολε του μεθανίου:

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

Κατόπιν βρίσκομε την απλούστερη σχέση g.ats, διαιρώντας με το μικρότερο, δηλαδή με το 6,25:

$$\text{g.at } C = \frac{6,25}{6,25} = 1 \quad \text{και} \quad \text{g.at } H = \frac{25}{6,25} = 4$$

Επομένως επειδή η σχέση g.ats είναι και σχέση ατόμων στο μόριο της ενώσεως, ο εμπειρικός τύπος του μεθανίου θα είναι $(CH_4)_v$. Αν τέλος, με κάποια από τις παραπάνω μεθόδους προσδιορίζαμε ότι το μοριακό του βάρος είναι 16, μπορούμε να προσδιορίσουμε και το μοριακό του τύπο:

Επειδή το ατομικό βάρος του C είναι 12 και του H είναι 1, θα είναι:

$$(1 \cdot 12 + 4 \cdot 1)v = 16 \Rightarrow 16v = 16 \Rightarrow v = 1.$$

Επομένως ο μοριακός τύπος του μεθανίου είναι CH_4 .

2.3 Ερωτήσεις.

1. Πού αποβλέπουν η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση μιας οργανικής ενώσεως;
 2. Ποια είναι τα κυριότερα χημικά στοιχεία, που προσδιορίζονται στις οργανικές ενώσεις;
 3. Πώς ανιχνεύονται και πώς προσδιορίζονται ποιοτικά και ποσοτικά ο άνθρακας και το υδρογόνο;
 4. Με ποιους τρόπους είναι δυνατό να προσδιορισθεί ποιοτικά και ποσοτικά το άζωτο; Τι είναι το αζωτόμετρο;
 5. Πώς ανιχνεύονται και πώς προσδιορίζονται ποσοτικά το CO_2 και το H_2O , που αποτελούν προϊόντα της καύσεως των οργανικών ενώσεων;
 6. Πώς πραγματοποιείται η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός του οξυγόνου σε μία οργανική ένωση;
 7. Ποια άλλα χημικά στοιχεία αποτελούν συχνά συστατικά των οργανικών ενώσεων; Πώς αυτά ανιχνεύονται και πώς προσδιορίζονται ποσοτικά;
 8. Γιατί κατά την ανίχνευση των αλογόνων σε μια οργανική ένωση, πριν από την προσθήκη του $AgNO_3$ προστίθεται HNO_3 ;
 9. Τι πρέπει να γνωρίζουμε για να προσδιορίσουμε τον εμπειρικό τύπο μιας οργανικής ενώσεως;
 10. Με ποιες μεθόδους προσδιορίζεται το μοριακό βάρος μιας οργανικής ενώσεως; Πώς βρίσκεται ο μοριακός της τύπος;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ – ΙΣΟΜΕΡΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.1 Γενικοί κανόνες ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων.

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται συστηματικότερα οι γενικοί κανόνες ονοματολογίας και οι ισομέρεις των οργανικών ενώσεων, που αναφέρθηκαν πολύ περιληπτικά στο βιβλίο της Β' Λυκείου - Οργανική Χημεία (παράγραφοι: 4.1, 5.2, 6.2).

Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC το όνομα μιάς άκυκλης οργανικής ενώσεως αποτελείται από τρία τμήματα:

1) Το πρώτο από τα τμήματα δείχνει τον αριθμό των ατόμων C, που συγκροτούν τη μεγαλύτερη δυνατή ευθύγραμμη αλυσίδα μέσα στο μόριο της οργανικής ενώσεως και παίρνει τις παρακάτω ονομασίες:

μεθ-	για 1 άτομο C	πεντ-	για 5 άτομα C
αιθ-	για 2 άτομα C	εξ-	για 6 άτομα C
προπ-	για 3 άτομα C	επτ-	για 7 άτομα C
βουτ-	για 4 άτομα C	κλπ.	

Δηλαδή, ενώ μέχρι το 4ο άτομο άνθρακα το πρώτο τμήμα έχει ιδιαίτερη για κάθε ένωση ονομασία, μετά το 4ο άτομο άνθρακα η ονομασία του πρώτου τμήματος αντιστοιχεί στον αριθμό των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας.

2) Το δεύτερο τμήμα δείχνει αν η οργανική ένωση είναι κορεσμένη ή ακόρεστη. Και συγκεκριμένα, το δεύτερο αυτό τμήμα παίρνει τις παρακάτω ονομασίες:

-αν- εφ' όσον η οργανική ένωση είναι κορεσμένη,
-εν- ή -υλέν- αν είναι ακόρεστη με ένα διπλό δεσμό,
-διεν-, -τριεν- κλπ. αν είναι ακόρεστη με δύο, τρεις κ.ο.κ. διπλούς δεσμούς,
-ιν- αν είναι ακόρεστη με ένα τριπλό δεσμό,
-διιν-, -τριιν- κλπ. αν είναι ακόρεστη με δύο, τρεις κ.ο.κ. τριπλούς δεσμούς.

3) Το τρίτο τμήμα (που είναι και η κατάληξη της ονομασίας), δείχνει την ομόλογη σειρά και παίρνει τις ονομασίες:

-ιο για τους υδρογονάνθρακες,
-όλη, -διόλη, -τριόλη κλπ. για τις αλκοόλες με ένα, δύο, τρία, κ.ο.κ. υδροξύλια στο μόριό τους.

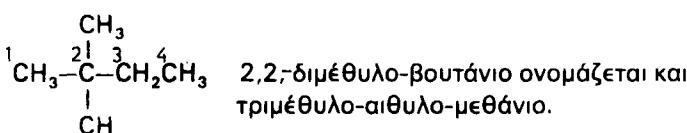
- άλη για τις αλδεύδες,
- όνη για τις κετόνες,
- ικό οξύ για τα οξέα και συγκεκριμένα, μονοκαρβονικό οξύ, δικαρβονικό οξύ, τρικαρβονικό οξύ κλπ. αν το οξύ έχει ένα, δύο, τρία κλπ. καρβοξύλια στο μόριό του.

Η θέση των διπλών ή τριπλών δεσμών ή και των υποκαταστατών (ατόμων, στοιχείων, χαρακτηριστικών ομάδων και αλκυλίων), που μπορεί να υπάρχουν στο μόριο της οργανικής ενώσεως δηλώνεται με έναν αριθμό, που δείχνει στην αριθμημένη ανθρακική αλυσίδα τη θέση του ατόμου C, που συμμετέχει στο διπλό ή τριπλό δεσμό ή έχει τον υποκαταστάτη. Η αριθμηση αρχίζει από το άκρο που βρίσκεται πιο κοντά στο διπλό ή τριπλό δεσμό ή τον υποκαταστάτη. Στην περίπτωση που υπάρχουν ταυτόχρονα διπλός ή τριπλός δεσμός και χαρακτηριστική ομάδα, η αριθμηση αρχίζει από το άκρο το πλησιέστερο στη χαρακτηριστική ομάδα.

Πριν από τη διαμόρφωση της πρώτης συστηματικής ονοματολογίας είχαν δοθεί στις οργανικές ενώσεις, που ήταν τότε γνωστές (και που φυσικά ήταν πολύ λιγότερες από σήμερα), κοινά εμπειρικά ονόματα, που έδειχναν άλλοτε την προέλευση των ενώσεων αυτών και άλλοτε μία χαρακτηριστική τους ιδιότητα. Τα ονόματα αυτά διατηρούνται σε πολλές περιπτώσεις ακόμα και σήμερα. Έτσι, π.χ. όπως γνωρίσαμε ήδη, η μεθανόλη (CH_3OH) λέγεται και ξυλόπνευμα (επειδή είναι προϊόν της ξηρής αποστάξεως των ξύλων), το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) λέγεται και οξικό οξύ γιατί βρίσκεται στο δέος·Κ.Ο.Κ.

Εκτός από τις εμπειρικές αυτές ονομασίες, στους υδρογονάνθρακες χρησιμοποιείται η ονομασία **κανονικός** (που συμβολίζεται και με το λατινικό γράμμα n) στην περίπτωση που η ανθρακική αλυσίδα είναι ευθύγραμμη, ενώ στην περίπτωση που η ανθρακική αλυσίδα έχει διακλάδωση, χρησιμοποιούνται οι ονομασίες **ισο**, **νεο** κ.ά. ανάλογα με τη μορφή και τη θέση της διακλαδώσεως.

Ακόμα, ένας υδρογονάνθρακας μπορεί να πάρει την ονομασία του, εάν έιει ωρηθεί ως αλκυλιωμένο παράγωγο του πρώτου μέλους της ομόλογης σειράς που ανήκει, π.χ. το



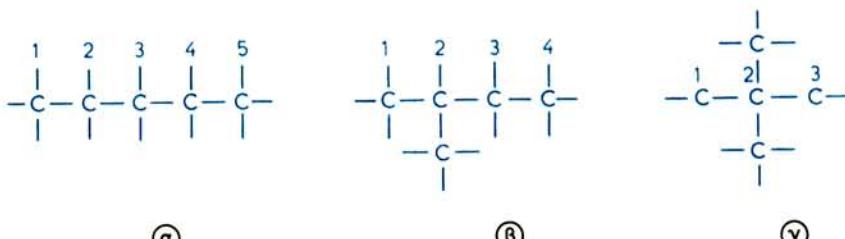
3.2 Ισομέρειες των οργανικών ενώσεων.

Ισομέρεια, όπως είναι γνωστό, είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, ενώ έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο, τα άτομα των μορίων τους διατάσσονται κατά διαφορετικούς τρόπους στο επίπεδο ή στο χώρο. Η ισομέρεια διακρίνεται σε συντακτική ισομέρεια και σε στρεοϊσομέρεια. Στη **συντακτική ισομέρεια** τα άτομα, που συγκροτούν το μόρια των ισομερών μορφών της ενώσεως, έχουν διαφορετική διάταξη, αν τοποθετηθούν πάνω στο ίδιο επίπεδο, με

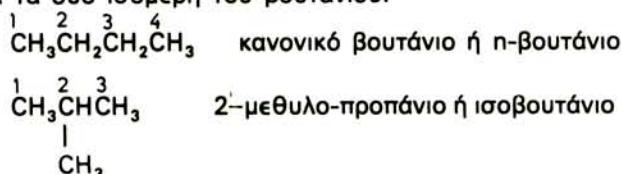
αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφορετικού συντακτικού τύπου για κάθε μία από τις ισομερίες μορφές της ενώσεως. **Στη στερεοϊσομέρεια**, τα άτομα που συγκροτούν τα μόρια των ισομερών, παρόλο που μπορεί να έχουν την ίδια διάταξη, αν τοποθετηθούν πάνω σε ένα επίπεδο, διατάσσονται κατά διαφορετικό τρόπο στο χώρο με αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφορετικού στερεοχημικού τύπου για κάθε μία από τις ισομερίες μορφές της ενώσεως. Η στερεοϊσομέρεια διακρίνεται στη **διαστερεοϊσομέρεια** ή **διαστερεομέρεια** και στην **οπτική ισομέρεια** που μελετώνται στο Κεφάλαιο 13.

Η συντακτική ισομέρεια, η οποία εξηγείται με τη βοήθεια της **συντακτικής θεωρίας**, παρουσιάζεται με τις παρακάτω τρεις μορφές: ισομέρεια αλυσίδας, ισομέρεια θέσεως και ισομέρεια ομολόγου σειράς.

1) Ισομέρεια αλυσίδας. Είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι τέσσερα ή περισσότερα άτομα C, μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους κατά διαφορετικούς δυνατούς τρόπους, σχηματίζοντας μία ευθύγραμμη και περισσότερες διακλαδισμένες αλυσίδες, π.χ. 5 άτομα C μπορούν να διαταχθούν κατά τους επόμενους δυνατούς τρόπους:

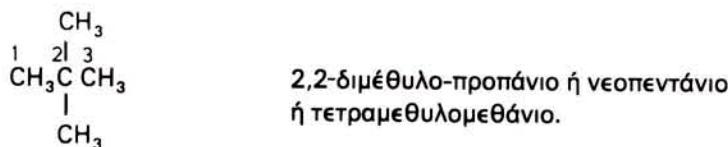
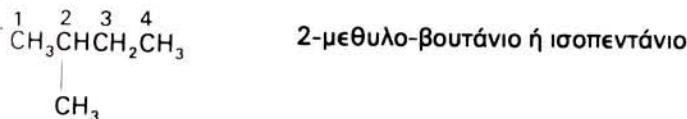


Παρατηρούμε ότι κάθε άτομο άνθρακα μπορεί να ενώνεται απ' ευθείας με ένα, δύο, τρία ή και τέσσερα άλλα άτομα άνθρακα, οπότε και ονομάζεται αντίστοιχα **πρωτοταγές** (π.χ. το 1 άτομο C της ενώσεως α), **δευτεροταγές** (π.χ. το 2 άτομο C της ενώσεως α), **τριτοταγές** (π.χ. το 2 άτομο C της ενώσεως β) και **τεταρτοταγές** (π.χ. το 2 άτομο C της ενώσεως γ). Αποτέλεσμα της διαφορετικής διατάξεως των ατόμων του άνθρακα μιας οργανικής ενώσεως είναι τα διάφορα ισομερή αλυσίδας της ενώσεως αυτής. Κατά συνέπεια, στους υδρογονάνθρακες και στις άλλες οργανικές ενώσεις, που είναι παράγωγά τους, οι ισομέρειες αλυσίδας εμφανίζονται στις ενώσεις, που έχουν στο μέριό τους αλυσίδα τεσσάρων ή περισσότερων ατόμων άνθρακα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων μετά τα δύο ισομερή του βουτανίου:



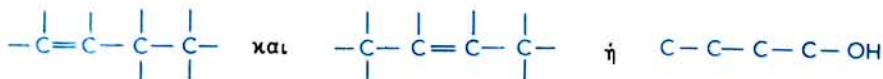
· στον επόμενο υδρογονάνθρακα το πεντάνιο, τα ισομερή αλυσίδας είναι τρία, τα

οποία αναφέρθηκαν σχηματικά πιο πάνω (α, β, γ) και αντιστοιχούν στα:



Στον επόμενο υδρογονάνθρακα το εξάνιο (C_6H_{14}) τα ισομερή αλυσίδας είναι 5 ενώ για τα επόμενα μέλη ο αριθμός αυξάνεται πολύ γρήγορα. Έτσι, τα πιθανά δεκάνια ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) είναι 75, τα πιθανά εικοσάνια ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) είναι 366319! κ.ο.κ.

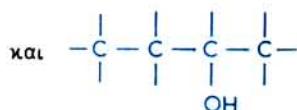
2) **Ισομέρεια Θέσεως.** Είναι το αποτέλεσμα του γεγονότος ότι μία χαρακτηριστική ομάδα ή ένας ακόρεστος δεσμός μπορεί να τοποθετηθεί σε διαφορετικές θέσεις μέσα στην ανθρακική αλυσίδα, π.χ.:



(α)

(β)

(γ)



(δ)

Είναι προφανές ότι η μορφή αυτή της ισομέρειας μπορεί να συνυπάρξει και με την ισομέρεια αλυσίδας, π.χ. τα (γ) και (δ) έχουν και τα ισομερή αλυσίδας



(γ)

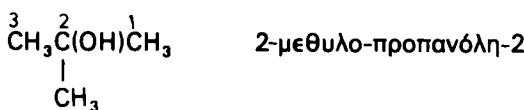
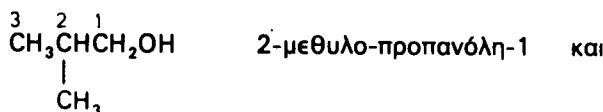
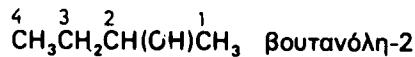
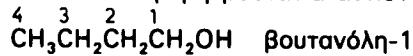
(δ)

Αποτέλεσμα της συνυπάρξεως στην ίδια ένωση ισομέρειας άλυσίδας και ισομέρειας θέσεως είναι η αύξηση του αριθμού των δυνατών ισομερών. Έτσι, αν θεω-

ρήσομε μία οργανική ένωση άλλης ομόλογης σειράς (π.χ. μία αλκοόλη), που έχει στο μέριό της τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με ένα κορεσμένο υδρογονάνθρακα, ο αριθμός των ισομερών της θα είναι μεγαλύτερος από εκείνον του υδρογονάνθρακα. Π.χ. στο μοναδικό προπάνιο ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) αντιστοιχούν δύο προπυλικές αλκοόλες:



ενώ στα 2 ισομερή βουτάνια αντιστοιχούν 4 ισομερείς βουτυλικές αλκοόλες:



3) **Ισομέρεια ομολόγου σειράς.** Είναι το αποτέλεσμα του γεγονότος ότι ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο μπορούν να ανήκουν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές, που έχουν, εν τούτοις, τον ίδιο γενικό τύπο. Έτσι π.χ. υπάρχει ισομέρεια μεταξύ:

αλκινίων και αλκαδιενίων, π.χ. $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ και $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (C_3H_4)

με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v-2}$

αλκοολών και αιθέρων, π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v+2}\text{O}$

αλδεϋδών και κετονών, π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ και $\text{CH}_3\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{CH}_3$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v}\text{O}$

οξέων και έστέρων, π.χ. CH_3COOH και HCOOCH_3 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)
με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v}\text{O}_2$

Είναι προφανές ότι σε κάθε μοριακό τύπο μπορούν να αντιστοιχούν ισομερή και των τριών παραπάνω μορφών.

3.3 Ερωτήσεις.

1. Πώς διαμορφώνεται σύμφωνα με το σύστημα IUPAC το όνομα των οργανικών ενώσεων;
 2. Πώς καθορίζεται η θέση ενός διπλού ή τριπλού δεσμού ή μιας χαρακτηριστικής ομάδας σε μια οργανική ένωση;
 3. Ποιες είναι οι ειδικές ονομασίες, με τις οποίες είναι δυνατό να συναντήσουμε μια οργανική ένωση;
Πώς προκύπτουν συνήθως αυτές;
 4. Τι ονομάζεται ισομέρεια και σε ποιες κατηγορίες διακρίνεται;
 5. Τι είναι η στερεοϊσομέρεια και ποια είναι τα είδη της;
 6. Ποια είναι τα είδη της συντακτικής ισομέρειας;
 7. Σε τι διαφέρει η ισομέρεια θέσεως από την ισομέρεια αλυσίδας; Αναφέρατε παραδείγματα, που να κάνουν φανερή αυτή τη διαφορά.
 8. Τι ονομάζομε ισομερή ομολόγου σειράς; Αναφέρατε σχετικά παραδείγματα.
 9. Με ποιο κριτήριο ένα άτομο άνθρακα χαρακτηρίζεται ως πρωτοταγές, δευτεροταγές, τριτοταγές, τεταρτοταγές;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

4.1 Γενικοί χαρακτήρες των οργανικών αντιδράσεων.

Οι οργανικές αντιδράσεις, αν και δεν διαφέρουν ριζικά από τις αντιδράσεις της Ανόργανης Χημείας, παρουσιάζουν ένα κατά κάποιο τρόπο ξεχωριστό χαρακτήρα που οφείλεται στο γεγονός ότι:

α) Οι οργανικές αντιδράσεις είναι **μοριακές**, δηλαδή για να πραγματοποιηθούν πρέπει να αντιδράσουν μεταξύ τους ένα, δύο ή περισσότερα μόρια. Αντίθετα οι ανόργανες αντιδράσεις είναι **ιοντικές**. Αυτό συμβαίνει γιατί, αν εξαιρέσουμε λίγες κατηγορίες οργανικών ενώσεων (π.χ. τα οργανικά οξέα και τα άλατα τους), η μεγαλύτερη πλειοψηφία τους δεν είναι ηλεκτρολύτες και επομένως δεν διασπώνται σε ιόντα.

β) Οι οργανικές αντιδράσεις είναι ως επί το πλείστον **αμφίδρομες**, δηλαδή είναι μη ποσοτικές (σε αντίθεση με τις περισσότερες ανόργανες), η ταχύτητά τους είναι μετρήσιμη και συνήθως μικρή και προχωρούν συνήθως προς διάφορες παράλληλες κατευθύνσεις, ώστε τα τελικά προϊόντα να είναι περισσότερα και διαφορετικά μεταξύ τους.

4.2 Κατάταξη των οργανικών αντιδράσεων.

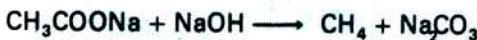
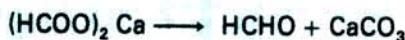
Ένας τρόπος κατατάξεως των οργανικών αντιδράσεων σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων C, δηλαδή με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των ενώσεων, που αντιδρούν και των προϊόντων της αντιδράσεως. Έτσι, διακρίνονται σε:

1) **Συνθέσεις.** Περιλαμβάνονται αντιδράσεις, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα σχηματισμός οργανικών ενώσεων, ξεκινώντας από απλούστερες ενώσεις. Λέγονται και **ανοικοδομήσεις**, γιατί κατά τις αντιδράσεις αυτές προκύπτουν ενώσεις με περισσότερα άτομα C. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρομε την αντίδραση:

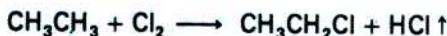
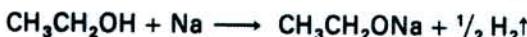


2) **Αποσυνθέσεις.** Περιλαμβάνουν αντιδράσεις, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα διάσπαση οργανικών ενώσεων σε άλλες απλούστερες. Λέγονται και **αποικοδομή-**

σεις, γιατί κατά τις αντιδράσεις αυτές προκύπτουν ενώσεις με λιγότερα άτομα C. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρομε τις αντιδράσεις:



3) **Αντικαταστάσεις.** Περιλαμβάνουν αντιδράσεις, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα αντικατάσταση ενός ατόμου ή ρίζας μιας οργανικής ενώσεως από άλλο άτομο ή ρίζα. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρομε τις αντιδράσεις:



Οι οργανικές αντιδράσεις μπορούν να καταταγούν και ως εξής:

1) Αντιδράσεις οξειδώσεως.

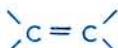
Σ' αυτές υπάγονται είτε οι αντιδράσεις καύσεως των οργανικών ενώσεων, οπότε οξειδώνονται προς CO_2 , είτε οι αντιδράσεις εκείνες όπου με προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου (π.χ. CuO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) μετατρέπονται σε άλλες ενώσεις που έχουν την ίδια ή μικρότερη ανθρακική αλυσίδα. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η οξείδωση των πρωτοταγών αλκοολών προς αλδεύδες και στη συνέχεια προς καρβονικά οξέα.

2) Αντιδράσεις αναγωγής.

Είναι αντίστροφες αλλά έχουν ανάλογο μηχανισμό με τις αντιδράσεις οξειδώσεως. Γίνονται παρουσία αναγωγικών μέσων (π.χ. υδρογόνο «εν τω γεννάσθω» ή H_2 παρουσία καταλύτη Cu , Hg , P κλπ.). Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η αναγωγή των αλδεύδων και των κετονών προς πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες αντίστοιχα.

3) Αντιδράσεις προσθήκης.

Παρέχονται από τις ακόρεστες ενώσεις, δηλαδή εκείνες που περιέχουν διπλούς και τριπλούς δεσμούς στο μέριό τους, όπως:



Έτσι, προσλαμβάνονται στη θέση του πολλαπλού δεσμού άτομα στοιχείων ή ρίζες και οι ενώσεις μετατρέπονται σε κορεσμένες. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρομε την προσθήκη H_2 στο αιθυλένιο και τη μετατροπή του σε αιθάνιο.

4) Αντιδράσεις αποσπάσεως.

Είναι ακριβώς το αντίθετο από τις αντιδράσεις προσθήκης. Έτσι, με απόσπαση

κάποιου μορίου (π.χ. H_2O , NH_3) κορεσμένες ενώσεις μπορούν να μετατραπούν σε ακόρεστες. Ως παράδειγμα μπορούμε να αναφέρομε την αφυδάτωση της αιθανόλης ανάλογα με τις συνθήκες πρφς αιθυλένιο ή αιθέρα.

5) Αντιδράσεις ισομερειώσεως και κυκλοποίησεως.

Είναι αντιδράσεις κατά τις οποίες κάτω από κατάλληλες συνθήκες μία οργανική ένωση μετατρέπεται σε άλλη ισομερή της, π.χ. μετατροπή κορεσμένων υδρογονανθράκων με ευθεία αλυσίδα σε ισομερείς τους με διακλαδισμένες αλυσίδες, μετατροπή αλκινίων σε αλκαδιένια κλπ. Μπορεί ακόμα μία άκυκλη ένωση να μετατραπεί σε κυκλική, π.χ. σχηματισμός κατά την πυρόλυση κανονικού εξανίου του κυκλοεξανίου (**κυκλοποίηση**).

6) Αντιδράσεις πολυμερισμού και συμπυκνώσεως.

Είναι αντιδράσεις κατά τις οποίες δύο ή περισσότερα απλά οργανικά μόρια ενώνονται προς νέα με μεγαλύτερο και πολλές φορές με ακριβώς πολλαπλάσιο μοριακό βάρος (πολυμερισμός). Όταν η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται με σύγχρονη απόσπαση απλών μορίων (συνήθως H_2O , NH_3), τότε μιλάμε για αντίδραση συμπυκνώσεως. Ως παραδείγματα μπορούν να αναφερθούν η αντίδραση πολυμερισμού του αιθυλενίου προς πολυαιθυλένιο, η αντίδραση σχηματισμού του Nylon 66 κλπ. Γενικά οι αντιδράσεις αυτού του τύπου έχουν αποκτήσει τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία, γιατί οδηγούν σε προϊόντα με πολύτιμες ιδιότητες, **τα πλαστικά**.

4.3 Ερωτήσεις.

1. Ποιες είναι οι κυριότερες διαφορές ανάμεσα στις χημικές αντιδράσεις της Οργανικής και της Ανοργάνου Χημείας;
 2. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι οργανικές αντιδράσεις; Δώστε από ένα παράδειγμα αντιδράσεως που να υπάγεται σε καθεμία απ' αυτές τις κατηγορίες.
 3. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται ανοικοδομήσεις και ποιες αποικοδομήσεις;
 4. Σε τι διαφέρει η ισομερείωση από την κυκλοποίηση;
 5. Τι είναι οι αντιδράσεις πολυμερισμού και συμπυκνώσεως; Ποια είναι η σημασία τους;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

5.1 Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

5.1.1 Στερεοχημεία των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

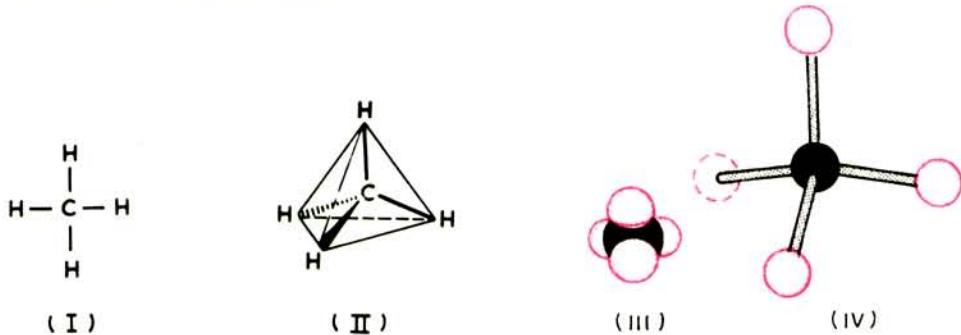
Στο μόριο του μεθανίου οι τέσσερις μονάδες συγγενείας του άνθρακα είναι ενωμένες με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Επειδή, όμως, ο δεσμός C–H είναι πολωμένος (όπως συμβαίνει σε κάθε ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ διαφορετικών ατόμων) θα έπρεπε το μόριο του μεθανίου να παρουσιάζει διπολική ροπή, που είναι το μέτρο της πολικότητας ενός μορίου. Εν τούτοις, το μόριο του CH₄ δεν παρουσιάζει διπολική ροπή. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή μιας συμμετρικής κατανομής στο χώρο των τεσσάρων ατόμων του υδρογόνου σε σχέση με το άτομο άνθρακα, που θα είχε ως αποτέλεσμα την αμοιβαία εξουδετέρωση της πολικότητας των τεσσάρων δεσμών C–H.

Η σύγχρονη ατομική θεωρία εξ άλλου καθορίζει ότι τα τέσσερα ηλεκτρόνια, που έχει το άτομο του άνθρακα στη στιβάδα σθένους του, είναι μονήρη ηλεκτρόνια με την ίδια ενέργεια, τα οποία μπόρουν να σχηματίσουν με τέσσερα άτομα υδρογόνου τέσσερις χημικούς δεσμούς όμοιους μεταξύ τους, γεγονός που ανταποκρίνεται στη βασική πειραματική διαπίστωση ότι οι τέσσερις δεσμοί C–H του μεθανίου είναι ισότιμοι.

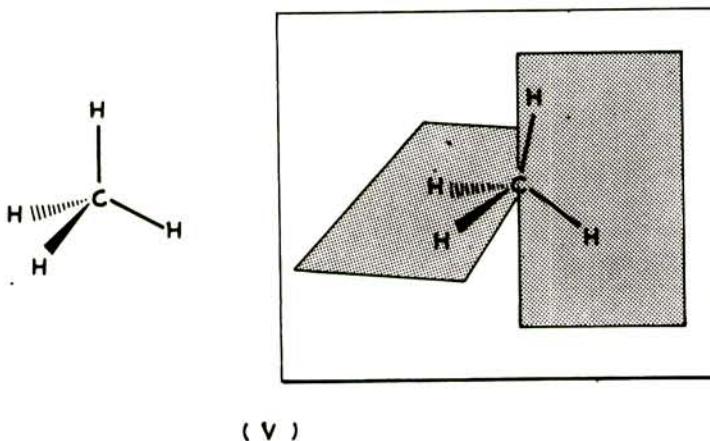
Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η άπωση, την οποία εξασκούν μεταξύ τους τα μονήρη ηλεκτρόνια επιβάλλει στα τέσσερα ηλεκτρόνια του ατόμου του άνθρακα να βρίσκονται τοποθετημένα κατά το δυνατό απομακρυσμένα μεταξύ τους. Η διάτοξη, που ικανοποιεί γεωμετρικά αυτή την απαίτηση, είναι η τοποθέτηση των τεσσάρων ηλεκτρονίων στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το άτομο του άνθρακα. Πράγματι, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η γωνία, που σχηματίζουν μεταξύ τους ανά δύο οι τέσσερις μονάδες συγγενείας του άνθρακα, είναι 109°,28' που είναι ίση με τη γωνία, που σχηματίζουν ανά δύο οι κορυφές του κάγονικου τετραέδρου με το κέντρο του.

Κατά συνέπεια ο τύπος του CH₄ δεν αποδίδεται από τον επίπεδο τύπο του Κεκιλέ (!) αλλά από το τετράεδρο (III). Εξ άλλου, με τη χρησιμοποίηση των μοριακών προτύπων (μοντέλων), όπου τα άτομα παριστάνονται με σφαίρες, το μόριο του μεθανίου μπορεί να παρασταθεί ή με τη συμπαγή μορφή του μοντέλου (III), που δίνει μια ιδέα της πραγματικής δομής του μορίου του CH₄, ή με το μοντέλο (IV), όπου οι

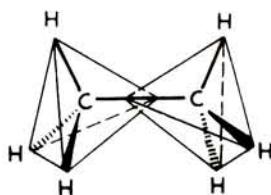
αποστάσεις μεταξύ των ατόμων έχουν επιμηκυνθεί και δείχνει καλύτερα τις γωνίες, που σχηματίζουν μεταξύ τους οι δεσμοί C—H.



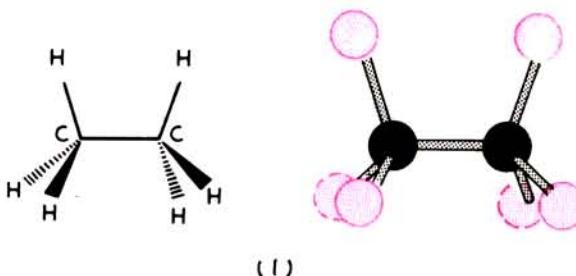
Συνήθως, όμως, για το μόριο του μεθανίου προτιμάται η προοπτική παράσταση (V), στην οποία οι δύο δεσμοί C—H με απλή μαύρη γραμμή βρίσκονται πάνω στο επίπεδο του χάρτου, ο δεσμός με τη μαύρη έντονη γραμμή μπροστά από το επίπεδο του χάρτου και ο δεσμός με τη διακεκομένη γραμμή πίσω από το επίπεδο του χάρτου. Πρέπει επομένως να σημειωθεί ότι οι άξονες των τεσσάρων δεσμών, που



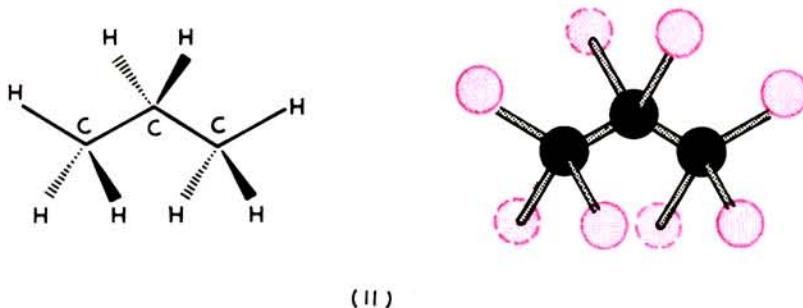
σχηματίζει ο άνθρακας στο μεθάνιο, βρίσκονται ανά δύο σε κάθετα επίπεδα, που το καθένα απ' αυτά διχοτομεί τη γωνία, που σχηματίζουν οι άξονες που βρίσκονται πάνω στο άλλο. Γνωρίζοντας ήδη τη γεωμετρία του μορίου του μεθανίου, εάν θελήσομε να παραστήσουμε τη γεωμετρία του αιθανίου (και κατά προέκταση και των άλλων μελών τις σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων) και λαμβάνοντας υπ' όψη τις σχετικές διαστάσεις των δεσμών C—H (1,09 Å) και του δεσμού C—C (1,54 Å) θα πρέπει να σχεδιάσουμε δύο τετράεδρα, που να έχει το καθένα μία κορυφή μέσα στο άλλο και προς την κατεύθυνση του κέντρου του, έτσι ώστε η απόσταση των κέντρων των δύο τετραέδρων, που κατέχονται από τα άτομα του άνθρακα να είναι ίση με 1,54 Å.



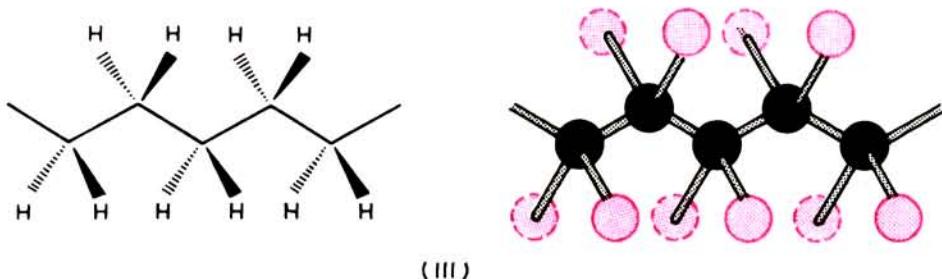
Αν αφετέρου χρησιμοποιήσομε την προοπτική παράσταση και τα αντίστοιχα μοριακά μοντέλα (με την ανεπτυγμένη μορφή τους) για το αιθάνιο θα έχομε τις απεικονίσεις (I).



για το προπάνιο τις απεικονίσεις (II)



και γενικά για μία μη διακλαδισμένη αλυσίδα κορεσμένου υδρογονάνθρακα με περισσότερα άτομα άνθρακα τις απεικονίσεις (III).



Πάντως οι απεικονίσεις αυτές αντιστοιχούν, σε κάθε περίπτωση, σε μια από τις άπειρες δυνατές **διαμορφώσεις** του μορίου του υδρογονάνθρακα εξαιτίας της ελεύθερης περιστροφής των ατόμων C των δεσμών C-C.

5.1.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες απαντούν ευρύτατα στη φύση αλλά και σχηματίζονται από διάφορες χημικές διεργασίες, όπως είναι η ξηρά απόσταξη πολλών φυτικών υλών (π.χ. ξύλων, λιγνιτών, τύρφης κλπ.). Παρά το γεγονός όμως αυτό, κάθε φορά που θέλομε να έχομε ένα μέλος της σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων σε καθαρή κατάσταση, καταφεύγομε στην παρασκευή του, κι αυτό γιατί στη φύση απαντούν πάντοτε μίγματα διαφόρων υδρογονανθράκων, που δύσκολα μπορούν να διαχωρισθούν μεταξύ τους.

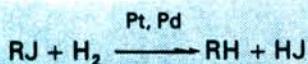
Οι πιο συνηθισμένες πάντως μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των κορεσμένων υδρογονανθράκων, είναι:

α) Από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με διπλό δεσμό με προσθήκη υδρογόνου. Η αντίδραση είναι ποσοτική και πραγματοποιείται με μοριακό υδρογόνο και μεταλλικό καταλύτη σε λεπτότατο διαμερισμό (Pt, Pd, Ni):



Η μέθοδος αυτή είναι σημαντική, γιατί οι αντίστοιχοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες παρασκευάζονται εύκολα από τις αλκοόλες.

β) Από τα αλκυλαλογονίδια (κυρίως αλκυλοϊωδίδια) με αναγωγή είτε με H₂ και καταλύτη (Pt, Pd) ή με υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι»



ή με πυκνό υδατικό διάλυμα HJ παρουσία ερυθρού φωσφόρου



ή με επίδραση μικτού υδριδίου λιθίου-αργιλίου (LiAlH₄)



Τα αλκυλαλογονίδια επιτρέπουν τη σύνθεση συμμετρικών κορεσμένων υδρογονανθράκων με αντίδρασή τους με μεταλλικό νάτριο μέσα σε αιθέρα (αντίδραση Würtz):



Είναι φανερό ότι αν στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιηθούν δύο διαφορετικά αλκυλαλογονίδια θα προκύψει μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων, γι' αυτό η μέθοδος δεν προσφέρεται για τη σύνθεση μη συμμετρικών υδρογονανθράκων.

Τα αλκυλαλογονίδια σε αιθερικό διάλυμα αντιδρούν με μεταλλικό μαγνήσιο και

παρέχουν οργανομαγνησιακές ενώσεις (αντιδραστήρια Grignard), οι οποίες με νέρο διασπώνται προς κορεσμένους υδρογονάνθρακες:



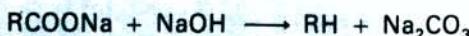
αντιδραστήριο Grignard

KAI



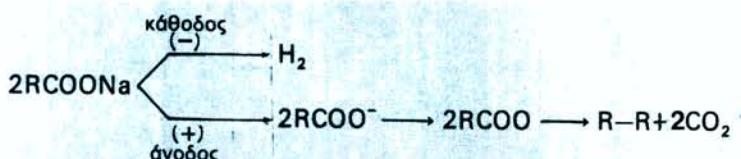
Και η μετατροπή αλκυλαλογονίδιων σε υδρογονάνθρακες είναι σημαντική για το λόγο ότι τα αλκυλαλογονίδια παρασκευάζονται εύκολα από τις αντίστοιχες αλκοόλες.

γ) Από τα άλατα των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων με θέρμανσή τους με νατράσβεστο ($\text{NaOH} + \text{CaO}$):



οπότε λαμβάνει χώρα αποκαρβοξυλίωση του οξέος.

δ) Από την ηλεκτρόλυση των αλάτων των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων (Kolbé),



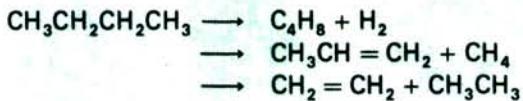
που οδηγεί στην παρασκευή συμμετρικών υδρογονανθράκων $\text{R}-\text{R}$.

5.1.3 Χημικές ιδιότητες.

Παρά τη χημική τους αδράνεια, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες παρέχουν αντιδράσεις αντικαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου των. Έτσι, με απ' ευθείας επίδραση χλωρίου ή βρωμίου παρουσία φωτός, υφίστανται **αλογόνωση**, δηλαδή αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου από αλογόνο, οπότε προκύπτουν μονοαλογονοπαράγωγα ή πολυαλογονοπαράγωγα αντίστοιχα. Οι μεσαίοι και οι ανώτεροι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες δίνουν αντιδράσεις αντικαταστάσεως με πυκνό HNO_3 και πυκνό H_2SO_4 . Οι αντιδράσεις αυτές λέγονται **νιτρώση** και **σουλφουρώση** αντίστοιχα. Στις αντιδράσεις αυτές ένα ή περισσότερα υδρογόνα του υδρογονάνθρακα αντικαθίστανται από τη ρίζα $-\text{NO}_2$ του νιτρικού οξέος ή τη ρίζα $-\text{SO}_3\text{H}$ του θειικού οξέος. Τα προϊόντα της νιτρώσεως (RNO_2) λέγονται νιτροπαραφίνες (νιτρο-αλκάνια) τα δε προϊόντα σουλφουρώσεως (RSO_3H) είναι αλκυλοσουλφονικά οξέα και λέγονται σουλφοπαράγωγα.

Σημαντική ιδιότητα των κορεσμένων υδρογονανθράκων είναι η θερμική διάσπασή τους που ονομάζεται **πυρόλυση** (cracking). Πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες ($400\text{-}500^\circ\text{C}$) και οδηγεί σε μίγμα κορεσμένων και ακόρεστων

υδρογονανθράκων μικρότερου μοριακού βάρους. Στην περίπτωση π.χ. της πυρολύσεως του βουτανίου μπορεί να λάβουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Η πυρόλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται ευρύτατα στην τεχνολογία του πετρελαίου, για τη μετατροπή βαρέων κλασμάτων υδρογονανθράκων σε κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες μικρότερου μοριακού βάρους.

Όπως είναι γνωστό, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, όπως και όλοι οι υδρογονάνθρακες, καίγονται προς CO_2 και H_2O . Όταν, όμως, η καύση του υδρογονάνθρακα γίνεται σε περιορισμένη ποσότητα αέρα, είναι ατελής και δημιουργεί αιθάλη (carbon black).

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται με υδρατμούς σε ψηλές θερμοκρασίες (1000°C) με καταλύτη Ni και παρέχουν μίγμα CO και H_2 .



Τέλος, τα ανώτερα μέλη της σειράς των κορεσμένων υδρογονανθράκων, θερμαινόμενα με αέρα σε ψηλές θερμοκρασίες οξειδώνονται προς ανώτερα λιπαρά οξέα RCOOH , που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή σαπουνιών.

5.1.4 Βενζίνη.

Η ποσότητα της βενζίνης, που παράγεται με τη μέθοδο της κλασματικής αποστάξεως των πετρελαίων, αποτελεί μόλις το 10-20% αυτών και έτσι δεν επαρκεί για να καλύψει τις μεγάλες ανάγκες σε βενζίνη, που δημιουργούνται εξαιτίας των εκτεταμένων εφαρμογών της. Αφ' ετέρου, η τελειοποίηση των μηχανών απαιτεί βενζίνη όσο το δυνατόν καλύτερης ποιότητας.

Η σύγκριση της ποιότητας και γενικά η μελέτη των διαφόρων βενζινών γίνεται με χρησιμοποίηση της **κλίμακας (αριθμού) οκτανίου**. Ο αριθμός αυτός είναι το ουσιώδες χαρακτηριστικό των καυσίμων, που χρησιμοποιούνται στους κινητήρες εσωτερικής καύσεως με ελεγχόμενη ανάφλεξη. Έτσι, καθορίζει την ποιότητα καύσεως του καυσίμου και έχει άμεση σχέση με την απόδοση του κινητήρα. Πράγματι, η απόδοση ενδέι κινητήρα αυτοκινήτου ή αεροπλάνου αυξάνεται με το βαθμό συμπιέσεως, που υποβάλλεται το μίγμα ατμών βενζίνης και αέρα. Υπάρχει, όμως, ένα μέγιστο όριο συμπιέσεως, πέρα από το οποίο μειώνεται η απόδοση, ενώ παράλληλα η ανάφλεξη δεν γίνεται ομαλά με αποτέλεσμα να συμβαίνουν μικροεκρήξεις, που είναι γνωστές σαν κτυπήματα (knocks) του κινητήρα. Το αποτέλεσμα των κτυπημάτων είναι αφ' ενός μηχανική καταπόνηση κι αφ' ετέρου υπερθέρμανση του κινητήρα, που οπωσδήποτε έχουν δυσμενείς συνέπειες στην ομαλή του

λειτουργία και τη ζωή του.

Μία βενζίνη θεωρείται ότι είναι καλής ποιότητας, όσο το παραπάνω όριο, που εξαρτάται από τη χημική σύσταση της βενζίνης, βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις. Έτσι, παρατηρήθηκε ότι το κανονικό επτάνιο ($n-C_7H_{16}$) έχει πολύ μικρή αντοχή στη συμπίεση, δίνοντας πολλά κτυπήματα, ενώ το ισο-οκτάνιο (ίσο— C_8H_{18} ή 2,2,4-τριμεθυλο-πεντάνιο) έχει άριστη συμπεριφορά κατά τη συμπίεση. Έτσι, δόθηκε στο πρώτο, αυθαίρετα, «αριθμός οκτανίου» ίσος με μηδέν, ενώ στο δεύτερο ίσος με 100. Οι σχετικές μετρήσεις γίνονται σε ειδικό πρότυπο βενζινοκινητήρα. Επομένως ο αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης είναι το (%) κ.ο. του ισο-οκτανίου μέσα σε μίγμα ισο-οκτανίου και n -επτανίου, που παρουσιάζει την ίδια ένταση κτυπημάτων στον πρότυπο βενζινοκινητήρα με την υπό εξέταση βενζίνη. Έτσι, π.χ. βενζίνη 90 οκτανίων σημαίνει ότι έχει την ίδια συμπεριφορά σε ότι αφορά τα κτυπήματα με μίγμα 10% σε n -επτάνιο και 90% σε ισο-οκτάνιο.

Η αύξηση του αριθμού οκτανίων μιας βενζίνης, δηλαδή η βελτίωση της ποιότητάς της, γίνεται συνήθως με προσθήκη σ' αυτή αντικροτικών ουσίων, όπως είναι ο τετρααιθυλούχος μόλυβδος [$Pb(C_2H_5)_4$], ο τετραμεθυλούχος μόλυβδος [$Pb(CH_3)_4$] κ.ά.

Για την αντιμετώπιση των συνεχώς αυξανόμενων αναγκών σε βενζίνη έγιναν προσπάθειες να βρεθούν νέες μέθοδοι αυξήσεως της παραγωγής της. Πράγματι το πρόβλημα αυτό επιλύθηκε είτε με αύξηση της μετατροπής με διάφορους **χημικούς μετασχηματισμούς**, βαρύτερων κλασμάτων πετρελαίου σε βενζίνη, ή με παρασκευή **συνθετικής βενζίνης**. Οι χημικοί μετασχηματισμοί, που διακρίνονται σε **διασπάσεις** (θερμική πυρόλυση, καταλυτική πυρόλυση, υδρογονωτική πυρόλυση και καταλυτική αναμόρφωση) και σε **συνθέσεις** (αλκυλώση, πολυμερισμός, ισομερείση) αποβλέπουν στη μετατροπή βαρύτερων κλασμάτων του πετρελαίου σε μίγμα υδρογονανθράκων μικρότερου μοριακού βάρους (C_6 — C_8) και κατάλληλης συντάξεως, ώστε να ανταποκρίνονται σε βενζίνη υψηλού αριθμού οκτανίου.

5.1.5 Συνθετική βενζίνη.

Η συνθετική βενζίνη παράγεται με τις παρακάτω δύο μεθόδους, που χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη άνθρακα και υδρογόνο:

1) Τη μέθοδο *Bergius*.

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται απ' ευθείας υδρογόνωση του άνθρακα (λιγνίτη, λιθάνθρακα, ανθρακούχων υπολειμμάτων). Ο C αιωρείται, με τη μορφή πολύ λεπτής σκόνης, μέσα σε ορυκτέλαιο και υποβάλλεται σε θέρμανση επί 2 ώρες στους 450-500°C υπό πίεση 200 atm. Το τελικό προϊόν, που αποτελείται από αλκανία (74%), αλκένια (4%) και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (22%) υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη, οπότε μέχρι τους 200°C λαμβάνεται βενζίνη αριθμού οκτανίων 75-80, από 200-300°C πετρέλαιο και πάνω από 300°C ορυκτέλαια, που ξαναχρησιμοποιούνται για υδρογόνωση νέων ποσοτήτων C. Η μέθοδος αυτή, που λέγεται και **υγροποίηση του άνθρακα**, έχει σήμερα περιορισμένο ενδιαφέρον.

2) Τη μέθοδο Fischer-Tropsch.

Με τη μέθοδο αυτή διαβιβάζεται υδραέριο εμπλουτισμένο σε H_2 πάνω από Ni ή Co στους $200^{\circ}C$. Έτσι λαμβάνεται μίγμα κορεσμένων και ακόρεστων υδρογονανθράκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Από 1 m^3 λαμβάνονται 130-140 g μίγματος υδρογονανθράκων, που με κλασματική απόσταξη λαμβάνεται 50% βενζίνη αριθμού οκτανίων 40. Τα ανώτερα κλάσματα είτε χρησιμοποιούνται, όπως είναι σε μηχανές Diesel, ή αποτελούν πρώτη ύλη για παρασκευή βενζίνης με τη μέθοδο της πυρολύσεως.

5.1.6 Πετροχημεία.

Η πετροχημεία είναι ένας καινούριος βιομηχανικός κλάδος, που παρουσίασε μεγάλη ανάπτυξη μετά το 1940 και ο οποίος με αρχικές πρώτες ύλες τους κατώτερους κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, που προέρχονται είτε από τα φυσικά άερια είτε από την κατεργασία του πετρελαίου, παράγει μεγάλο αριθμό χημικών προϊόντων, που καλύπτουν το σημαντικότερο ποσοστό της χημικής βιομηχανικής παραγωγής.

Οι αρχικοί υδρογονάνθρακες, που χρησιμοποιεί η πετροχημεία είναι οι εξής:

**Μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, αιθυλένιο,
προπυλένιο, βουτυλένια**

με το αιθυλένιο σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία από τους άλλους.

Οι υδρογονάνθρακες αυτοί σ' ένα πρώτο στάδιο μετατρέπονται σε μία σειρά χημικών προϊόντων όπως τα:

**ακετυλένιο, αιθυλική αλκοόλη, μεθυλική αλκοόλη,
αιθυλοχλωρίδιο, μεθυλοχλωρίδιο, βουταδένιο,
βουτανόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια κ.ά.**

Τα προϊόντα αυτά αφ' ενός μεν χρησιμοποιούνται απ' ευθείας αφ' ετέρου δε αποτελούν σ' ένα δεύτερο στάδιο ενδιάμεσα προϊόντα για την παραπέρα παρασκευή μιας σειράς άλλων βιομηχανικών προϊόντων όπως τα:

**ακεταλδεύδη, ακετόνη, αιθάλη, αιθυλενογλυκόλη,
αμμωνία, ακρυλονιτρίλιο, βινυλοχλωρίδιο, νιτρικό
οξύ, οξικός ανυδρίτης, φαινόλες, φορμαλδεύδη,
υδραζίνη, υδροκυάνιο, στυρόλιο κ.ά.**

Και τα προϊόντα της σειράς αυτής πέρα από την απέυθείας χρησιμοποίησή τους, αποτελούν σ' ένα τρίτο στάδιο τα ενδιάμεσα προϊόντα για την παρασκευή των τελικών και σημαντικότερων κατηγοριών πετροχημικών προϊόντων όπως:

**Διαλύτες, εκρηκτικά, λιπάσματα, εντομοκτόνα,
παρασιτοκτόνα, απορρυπαντικά, συνθετικές
υφάνσιμες ίνες, συνθετικό καυστσούκ, πλαστικά
κ.ά.**

Πάντως, τα πετροχημικά προϊόντα δεν πρέπει να θεωρούνται ως μία ιδιαίτερη τάξη χημικών προϊόντων, γιατί (όπως φαίνεται και από τα παραπάνω) πολλά από αυτά παρασκευάζονται και από άλλες πρώτες ύλες, που δεν προέρχονται από τα φυσικά αέρια ή το πετρέλαιο.

5.2 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες.

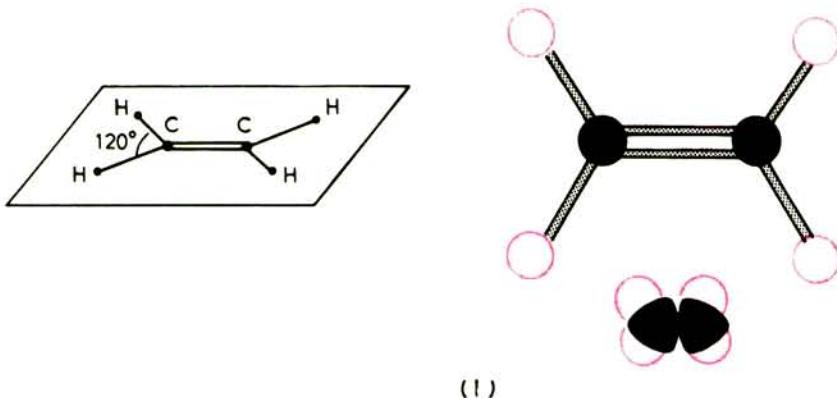
5.2.1 Στερεοχημεία των ακόρεστων υδρογονανθράκων.

Ο διπλός δεσμός μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα ως ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά δύο ηλεκτρονίων από το κάθε άτομο άνθρακα που τον αποτελούν. Παρ' όλο που θα περίμενε κανείς οι δύο δεσμοί, που ενώνουν τα δύο άτομα του άνθρακα, να είναι όμοιοι μεταξύ τους, δηλαδή της ίδιας σταθερότητας, αυτό δεν συμβαίνει στην πραγματικότητα. Η σύγχρονη ατομική θεωρία καθορίζει ότι οι δύο δεσμοί, που αποτελούν το διπλό δεσμό, διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη σταθερότητά τους. Ο ένας δηλαδή από τους δύο είναι ασταθέστερος από όσο είναι ο απλός δεσμός ανάμεσα σε δύο άτομα άνθρακα, γεγονός που αποδεικνύει η βασική ιδιότητα των ακόρεστων υδρογονανθράκων σύμφωνα με την οποία ο ένας από τους δύο δεσμούς του διπλού δεσμού αντιδρά εύκολα, σχηματίζοντας προϊόντα προσθήκης, ενώ ο άλλος παραμένει ανέπαφος με αποτέλεσμα ο ακόρεστος υδρογονανθράκας να μετατραπεί σε κορεσμένο.

Στην περίπτωση του αιθυλενίου και γενικά σ' όλους τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες τα άτομα του άνθρακα που σχηματίζουν το διπλό δεσμό δεν έχουν πια τετραεδρική δομή. Ο άξονας του διπλού δεσμού και οι άξονες των δεσμών C—H βρίσκονται πάνω στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° , η δε απόσταση των ατόμων άνθρακα του διπλού δεσμού ($1,33 \text{ \AA}$) είναι μικρότερη από εκείνη των ατόμων άνθρακα του απλού δεσμού ($1,54 \text{ \AA}$) και αντίθετα από ότι συμβαίνει στην περίπτωση του απλού δεσμού δεν υπάρχει δυνατότητα περιστροφής των ατόμων του άνθρακα, που αποτελούν το διπλό δεσμό, γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού (γεγονός, που όπως θα δούμε πιο κάτω, αποδεικνύεται από την ύπαρξη στις ενώσεις με διπλό δεσμό γεωμετρικών ισομερών). Επομένως η δομή του μορίου του αιθυλενίου είναι επίπεδη, με την έννοια ότι τα κέντρα των δύο ατόμων άνθρακα και των τεσσάρων ατόμων υδρογόνου του βρίσκονται πάνω στο ίδιο επίπεδο (I).

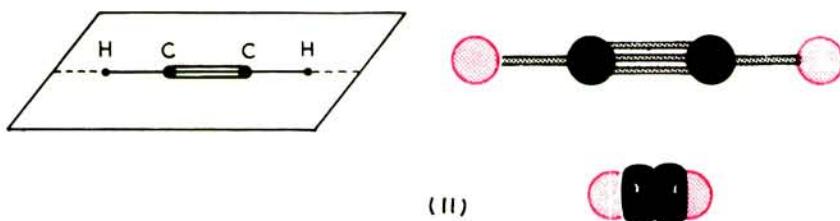
Κατά τρόπο ανάλογο στην περίπτωση των υδρογονανθράκων με τριπλό δεσμό,

που όπως είναι γνωστό σχηματίζεται από την αμοιβαία συνεισφορά τριών ηλεκτρονίων από το καθένα άτomo άνθρακα του τριπλού δεσμού, η σύγχρονη ατομική



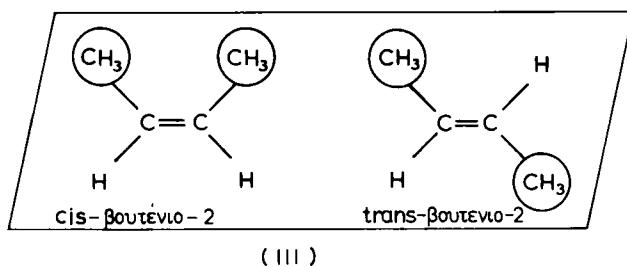
θεωρία καθορίζει ότι οι δύο από τους τρεις δεσμούς του τριπλού δεσμού είναι διμοιοί μεταξύ τους και μικρότερης σταθερότητας από τον τρίτο, γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και στην περίπτωση αυτή, από την ευκολία με την οποία οι υδρογονάνθρακες με τριπλό δεσμό αντιδρούν με τους δύο από τους τρεις δεσμούς, σχηματίζοντας προϊόντα προσθήκης με αποτελέσμα τη μετατροπή τους σε κορεσμένους.

Στην περίπτωση του τριπλού δεσμού τα άτομα του άνθρακα, που τον αποτελούν, είναι ακόμη πλησιέστερα μεταξύ τους ($1,20 \text{ \AA}$), ο δε τριπλός δεσμός και οι δύο απλοί δεσμοί των ατόμων του άνθρακα με το υδρογόνο C—H βρίσκονται πάνω στον ίδιο άξονα (II).



Γεωμετρική ισομέρεια. Η ισομέρεια αυτή εμφανίζεται στις ακόρεστες οργανικές ενώσεις, που περιέχουν στο μόριό τους διπλό δεσμό ατόμων άνθρακα, και οφείλεται στη δυνατότητα διαφορετικής διατάξεως των υποκαταστατών, που είναι ενωμένοι με τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού. Βασική αιτία της ισομέρειας αυτής είναι το γεγονός (που αναφέρθηκε) ότι μεταξύ των ατόμων άνθρακα, που σχηματίζουν το διπλό δεσμό, δεν υπάρχει δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής περί τον άξονα του δεσμού. Έτσι, στην περίπτωση του αιθυλενίου, όπου οι τέσσερις υποκα-

ταστάτες (άτομα υδρογόνου), που είναι ενωμένοι με τα άτομα του διπλού δεσμού είναι όμοιοι, δεν υπάρχει δυνατότητα διαφορετικής διατάξεως των ατόμων του υδρογόνου. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση που από τους τέσσερις υποκαταστάτες των ατόμων του διπλού δεσμού είναι όμοιοι μόνον οι τρεις, ενώ ο τέταρτος είναι διαφορετικός, όπως π.χ. στο προπένιο ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$). Εάν, όμως, θεωρήσουμε το βουτένιο –2 ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$) όπου κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού ενώνεται με ένα άτομο υδρογόνου και ένα μεθύλιο, τότε, όπως φαίνεται στο σχήμα (III), προκύπτουν δύο διαφορετικές δυνατότητες διατάξεως στο επίπεδο του μορίου, από τις οποίες η μία έχει τα δύο μεθύλια στην ίδια πλευρά του επιπέδου ως προς τον άξονα του διπλού δεσμού και ονομάζεται μορφή –cis και η άλλη σε διαφορετικές πλευρές και ονομάζεται μορφή –trans.



Τα ισομερή αυτά ονομάζονται γεωμετρικά ισομερή ή ισομερή cis-trans και ο τύπος της ισομέρειας καλείται γεωμετρική ισομέρεια ή ισομέρεια cis-trans και αποτελεί ειδική περίπτωση της διαστερεοϊσομέρειας ή διαστερεομέρειας (που θα αναφέρομε ιδιαίτερα στο Κεφάλαιο 13).

Γενικά τη γεωμετρική ισομέρεια παρουσιάζουν μόρια του τύπου $\text{ABC} = \text{CAB}$, $\text{ABC} = \text{CAG}$ και $\text{ABC} = \text{CGD}$, όπου τα A, B, Γ και Δ είναι διαφορετικοί υποκαταστάτες όχι όμως και τα μόρια του τύπου $\text{A}_2\text{C} = \text{CAB}$ και $\text{A}_2\text{C} = \text{CBG}$.

Τα γεωμετρικά ισομερή εμφανίζουν παρόμοιες αλλά όχι ακριβώς τις ίδιες χημικές ιδιότητες, ενώ παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές ιδιότητες όπως π.χ. το σημ. ζέσεως, σημ. τήξεως, διαλυτότητα, διπολική ροπή κλπ. Παράδειγμα ισομερών cis-trans είναι το καουτσούκ [*cis*–(C_5H_8) ν] και η γουταπέρκα [*trans*–(C_5H_8) ν].

5.2.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής των ακόρεστων υδρογονανθράκων.

Τα **αλκένια** παρασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα με πυρόλιυση (θερμική διάσπαση) των κλασμάτων της διυλίσεως του πετρελαίου, όπως είδαμε σχετικά στην παράγραφο 5.1.3 (σελ. 131). Έτσι μπορούν να ληφθούν σε καθαρή μορφή με κλασματική απόσταξη τα κατώτερα μέλη της σειράς των αλκενίων, όπως είναι το αιθυλένιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) και το προπυλένιο ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$).

Για τα ανώτερα μέλη της σειράς των αλκενίων συνήθως χρησιμοποιούνται συν-

Θετικές μέθοδοι παρασκευής αυτές στηρίζονται κυρίως σε αντιδράσεις αποσπάσεως δύο ατόμων ή ομάδων ατόμων, που βρίσκονται σε γειτονικά άτομα άνθρακα ενώσεων, όπως είναι οι αλκοόλες και τα αλογονοπαράγωγα των υδρογονανθράκων. Έτσι, τα αλκένια είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

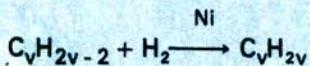
α) Με αφυδάτωση των αλκοολών, που πραγματοποιείται παρουσία H_2SO_4 στο εργαστήριο ή Al_2O_3 στη βιομηχανία.

β) Με αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονίδιων, που πραγματοποιείται με επίδραση διαλύματος καυστικών αλκαλίων, π.χ.:

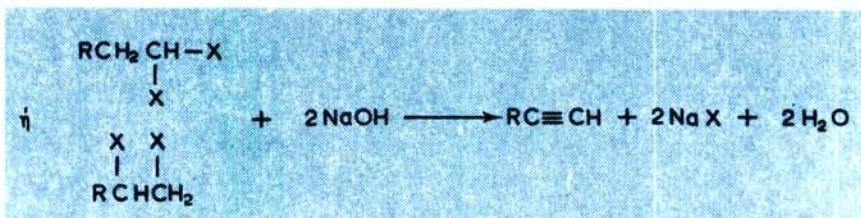


Οι αλκοόλες αποτελούν βιομηχανικές πρώτες ύλες, από τις οποίες, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, παρασκευάζονται εύκολα τα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια.

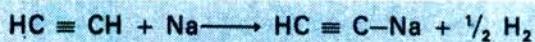
Τα αλκένια, τέλος, παράγονται, όπως έχομε μάθει, και με καταλυτική υδρογόνωση περισσότερο ακόρεστων απ' αυτά υδρογονανθράκων (π.χ. αλκίνια ή αλκαδιένια), που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, π.χ.:



Τα **αλκίνια**, εξ άλλου, είναι δυνατό να παρασκευασθούν κατά τρόπο ανάλογο με τα αλκένια με απόσπαση δύο μορίων υδραλογόνου από κορεσμένα διαλογονοπαράγωγα των υδρογονανθράκων, που έχουν τα άτομα του αλογόνου στο ίδιο ή σε γειτονικά άτομα άνθρακα. Η απόσπαση πραγματοποιείται με επίδραση αλκοολικών διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων:



Ακόμη, επειδή, όπως έχομε μάθει, το πρώτο μέλος της σειράς των αλκινίων το ακετυλένιο: $HC \equiv CH$ παράγεται πολύ εύκολα από πρώτη ύλη το ανθρακασβέστιο: CaC_2 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ανώτερων μελών της σειράς των αλκινίων:



και στη συνέχεια με επίδραση αλκυλαλογονίδιων:



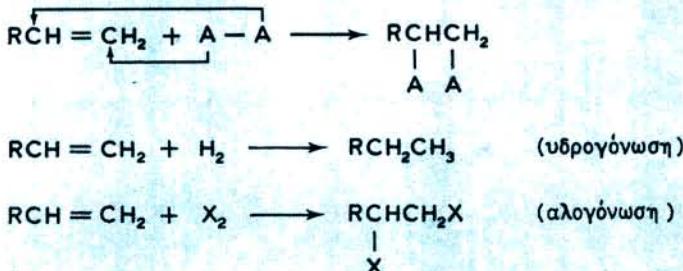
Τα αλκαδιένια, τέλος, προκύπτουν είτε κατά τρόπο ανάλογο με τα αλκίνια με αφυδραλογόνωση κατάλληλων διαλογονοπαραγώγων των κορεσμένων υδρογονανθράκων ή ως προϊόντα πυρολύσεως των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

5.2.3 Χημικές ιδιότητες των ακόρεστων υδρογονανθράκων.

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα των ακόρεστων υδρογονανθράκων είναι οι αντιδράσεις προσθήκης πάνω στο διπλό ή τον τριπλό δεσμό, δηλαδή η **ανόρθωση** του διπλού ή του τριπλού δεσμού. Οι ενώσεις, που είναι δυνατό να προστεθούν είναι της μορφής A–B, δηλαδή αποτελούνται από δύο μέρη, που μπορεί να είναι μεταξύ τους όμοια (π.χ. H₂: H–H, Br₂: Br–Br κ.ά.) ή ανόμοια (π.χ. H₂O: H–OH, H–Cl, HClO: HO–Cl κ.ά.).

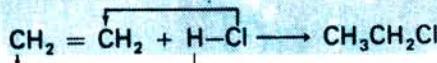
a) Αντιδράσεις των αλκενίων.

Στις αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό, όταν τα δύο μέρη, από τα οποία αποτελείται η ουσία, που προστίθεται, είναι όμοια (A–A), ο μηχανισμός της προσθήκης δεν παρουσιάζει καμία δυσκολία, γιατί κάθε ένα από τα όμοια μέρη θα συνδεθεί με τον άνθρακα του διπλού δεσμού:



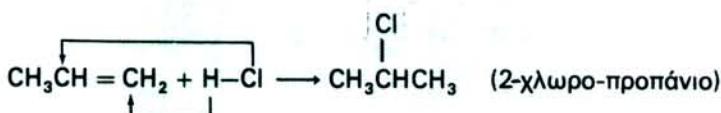
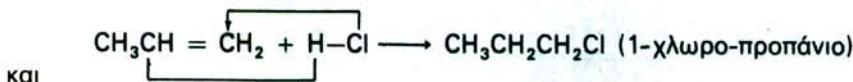
όπου X είναι Cl, Br ή J. Από τις αλογονώσεις ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσθήκη Br₂, που οδηγεί σε διβρωμοπαράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων, που είναι σώματα ελαίωδη, αδιάλυτα στο νερό. Οι αντιδράσεις αυτές επιτρέπουν την ανίχνευση — επειδή πραγματοποιείται αποχρωματισμός διαλύματος Br₂ σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη (π.χ. CCl₄) — και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων, που περιέχουν διπλούς δεσμούς, με μέτρηση της ποσότητας του Br₂, που προσλαμβάνεται. Ακόμη για τους ποσοτικούς αυτούς προσδιορισμούς είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και H₂, οπότε μετράται ο όγκος του H₂, που απορροφάται.

Όταν τα δύο μέρη της ενώσεως, που προστίθενται στο διπλό δεσμό, είναι ανόμοια (A–B), ο μηχανισμός προσθήκης δεν διαφέρει, απ' αυτόν που αναφέρθηκε στην προηγούμενη περίπτωση, π.χ.:

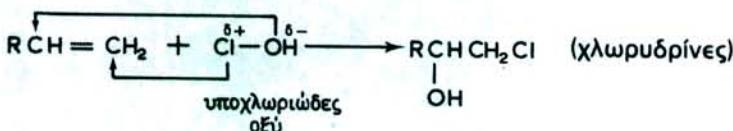
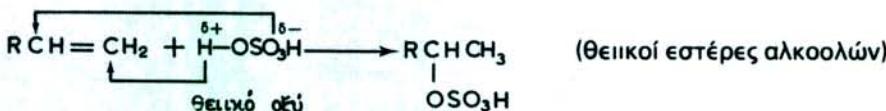
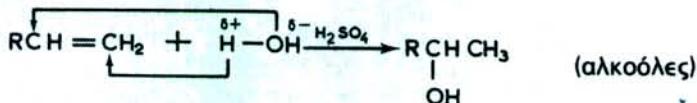
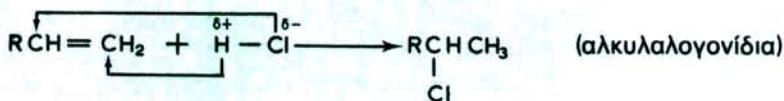
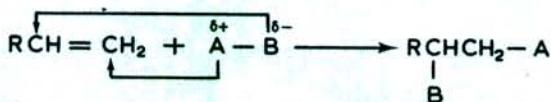


Όμως, στις πιο πολλές περιπτώσεις, επειδή τα άτομα άνθρακα, που σχηματί-

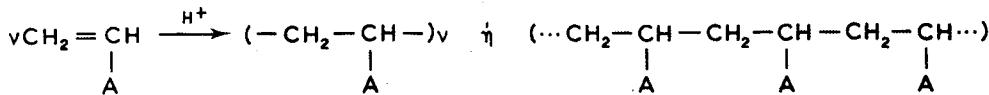
ζουν το διπλό δεσμό, συμβαίνει να είναι ενωμένα με διαφορετικά άτομα ή ρίζες, η προσθήκη ενώσεων με ανόμοια μέρη μπορεί να οδηγήσει όχι σε μία μόνο ένωση αλλά σε ισομερείς ενώσεις, π.χ.:



Το 1-χλωρο-προπάνιο και το 2-χλωρο-προπάνιο είναι ισομερή θέσεως. Στην πράξη, όμως, σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικά το ένα από τα δύο ισομερή, π.χ. στο συγκεκριμένο παράδειγμα το 2-χλωρο-προπάνιο. Αυτό συμβαίνει, γιατί, δεδομένου ότι οι ενώσεις, που αποτελούνται από ανόμοια τμήματα, είναι ηλεκτρικά δίπολα (π.χ. $\text{H}^+ - \text{Cl}^-$), το αρνητικότερο τμήμα της ενώσεως (π.χ. το $-\text{Cl}$), δείχνει μία προτίμηση να ενωθεί με εκείνο το άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού, που περιέχει τα λιγότερα άτομα υδρογόνου (που π.χ. στο παραπάνω παράδειγμα του προπυλενίου είναι το μεσαίο άτομο άνθρακα). Το γεγονός αυτό ονομάζεται **κανόνας του Markownikow** και περιγράφεται από τη γενική αντίδραση:



Αποτέλεσμα των αντιδράσεων προσθήκης στο διπλό δεσμό είναι και οι αντιδράσεις πολυμερισμού των αλκενίων, που πραγματοποιούνται συνήθως παρουσία H_2SO_4 , σύμφωνα με το σχήμα:



Ο υποκαταστάτης A μπορεί να είναι π.χ.:

Υδρογόνο ($-H$), οπότε έχομε το **πολυαιθυλένιο** $(-CH_2 - CH_2 -)_v$

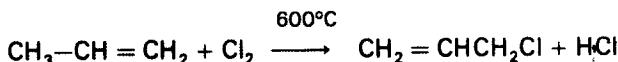
Μεθύλιο ($-CH_3$), οπότε έχομε το **πολυπροπυλένιο** $(-CH_2 - \underset{CH_3}{CH} -)_v$

Χλώριο ($-Cl$), οπότε έχομε το **πολυβινυλοχλωρίδιο** $(-CH_2 - \underset{Cl}{CH} -)_v$ **PVC**

Φαινύλιο ($-C_6H_5$), οπότε έχομε το **πολυστυρόλιο** $(-CH_2 - \underset{C_6H_5}{CH} -)_v$ κ.ά.

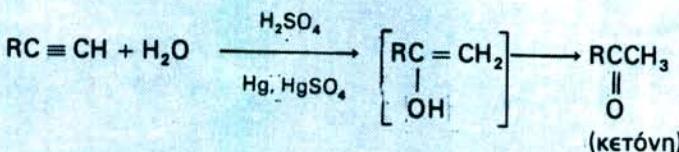
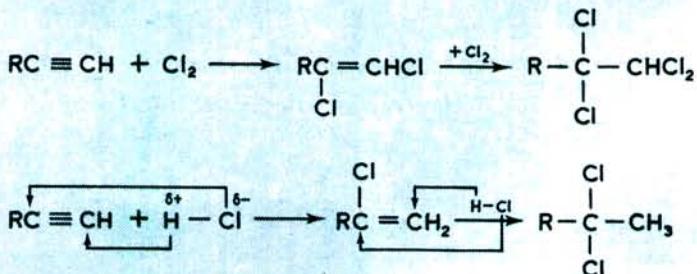
Τα παραπάνω πολυμερή (προϊόντα πολυμερισμού του αιθυλενίου: $CH_2 = CH_2$, του προπυλενίου: $CH_2 = CHCH_3$, του βινυλοχλωρίδιου: $CH_2 = CHCl$ και του στυρολίου: $C_6H_5 - CH = CH_2$ αντίστοιχα), όπως θα δούμε στο 18ο Κεφάλαιο, αποτελούν πλαστικά υλικά με ευρύτατες εφαρμογές, που ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών προσθήκης.

Τα αλκένια, τέλος, κάτω από διαφορετικές συνθήκες απ' αυτές που πραγματοποιείται η προσθήκη στο διπλό δεσμό, δίνουν και αντιδράσεις υποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου τους από άτομα αλογόνου, π.χ.:

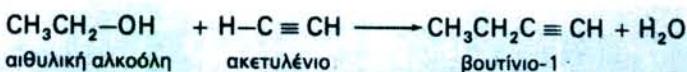


β) Αντιδράσεις αλκινίων.

Τα αλκίνια, αφού είναι ακόρεστες ενώσεις, δίνουν, όπως και τα αλκένια, αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, η οποία μάλιστα πραγματοποιείται σε δύο στάδια, έτσι ώστε να προκύψουν τελικά κορεσμένες ενώσεις, π.χ.:

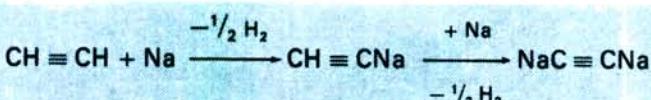


Όταν ο τριπλός δεσμός βρίσκεται στην άκρη του μορίου του αλκινίου (π.χ. ακετυλένιο: $CH \equiv CH$, προπινίο $CH \equiv CH_3$ κ.ά.), το άτομο του υδρογόνου, που συνδέεται άμεσα μ' αυτόν είναι δυνατό να αποσπασθεί πολύ εύκολα και να αντικατασταθεί από κάποιο άλλο άτομο (ακόμη και άτομο μετάλλου) ή ρίζα: δηλαδή τα αλκίνια αυτής της κατηγορίας εμφανίζουν ασθενέστατες όξινες ιδιότητες (ψευδοξέα). Είτη αντιδρούν π.χ. με αλκοόλες, σχηματίζοντας αλκίνια με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα:

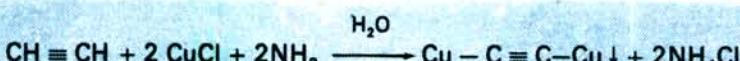


ή αντικαθιστούν το άτομο αυτό υδρογόνου από άτομα μετάλλου σχηματίζοντας καρβίδια, τα **ακετυλενίδια**, που είναι στερεά σώματα.

Στην κατηγορία αυτή ανήκει το γνωστό μας ανθρακασβέστιο CaC_2 και τα ακετυλενίδια του νατρίου που προκύπτουν σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

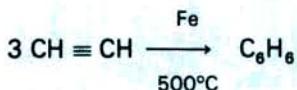


Άλλα χαρακτηριστικά ακετυλενίδια είναι εκείνα του Cu^+ ή του Ag^+ . Απ' αυτά π.χ. το πρώτο παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση:

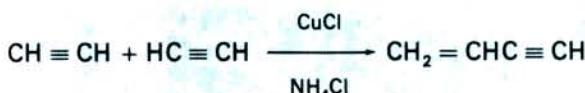


Το χαλκοακετυλενίδιο: $\text{CuC} \equiv \text{CCu}$ είναι χαρακτηριστικό κεραμέρυθρο ίζημα, και σε αντίθεση με το ανθρακασβέστιο απρόσβλητο από το νερό. Όμοια, και το ακετυλενίδιο του Ag^+ είναι αδιάλυτο στο νερό. Οι αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του ακετυλενίου και γενικότερα των αλκινίων του τύπου $\text{R}-\text{C} \equiv \text{CH}$.

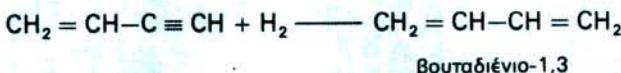
Τα αλκίνια, τέλος, δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού· έτσι, π.χ. το ακετυλένιο, όταν διαβιβάζεται μέσα από σιδερένιους σωλήνες, που θερμαίνονται σε θερμοκρασία της τάξεως των 500°C , πολυμερίζεται προς **βενζόλιο** σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί επιτρέπει τη σύνθεση μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων, που ανήκουν στην αρωματική σειρά. Εξ άλλου, κάτω από άλλες συνθήκες το ακετυλένιο διμερίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή έχει επίσης ιδιαίτερη σημασία, γιατί από το προϊόν, που προκύπτει, το **βινυλακετυλένιο**, με κατάλληλες αντιδράσεις προσθήκης, προκύπτουν χρήσιμα προϊόντα, κυρίως αλκαδιένια, που αποτελούν πρώτες ύλες, όπως θα δούμε στη συνέχεια, των διαφόρων τεχνητών καουτσούκ, π.χ.:



γ) Αντιδράσεις των αλκαδιενίων.

Τα αλκαδιένια, δηλαδή οι υδρογονάνθρακες με δύο διπλούς δεσμούς, παρουσιάζουν, όπως είναι φυσικό, συντακτική ισομέρεια θέσεως των διπλών δεσμών και αλυσίδας καθώς και γεωμετρική (*cis* και *trans*) στερεοϊσομέρεια. Από τα διάφορα δυνατά ισομερή θέσεως ιδιάτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα **συζυγή αλκαδιένια**, δηλαδή εκείνα, στα οποία δύο διπλοί δεσμοί χωρίζονται από ένα απλό δεσμό, όπως συμβαίνει π.χ. στα δύο σπουδαιότερα μέλη της ομόλογης σειράς: το **βουταδιένιο-1,3**: $\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$ και το **ισοπρένιο** ($\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH} = \text{CH}_2$).

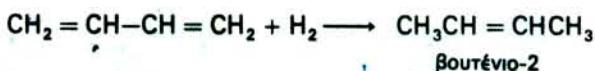
Η κυριότερη ιδιότητα των αλκαδιενίων είναι ότι δίνουν αντιδράσεις προσθήκης στους διπλούς δεσμούς, όπως ακριβώς και τα αλκένια· αυτές πραγματοποιούνται

σε δύο στάδια, αφού υπάρχουν δύο διπλοί δεσμοί, και οδηγούν τελικά σε κορεσμένες ενώσεις.

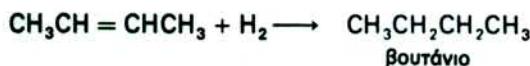
Ειδικότερα στα συζυγή αλκαδιένια παρατηρείται το φαινόμενο της **1,4 προσθήκης**. Αν υποθέσουμε ότι οι δύο διπλοί δεσμοί βρίσκονται ανάμεσα στο 1ο και το 2ο και ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομο άνθρακα, ενώ ανάμεσα στο 2ο και το 3ο άτομο άνθρακα υπάρχει απλός δεσμός, τα δύο μέρη, στα οποία χωρίζεται η ένωση, που προστίθεται στο αλκαδιένιο, συνδέονται με το 1ο και 4ο άτομα C με αποτέλεσμα την εξαφάνιση των δύο αρχικών διπλών δεσμών και τη δημιουργία ενός νέου ανάμεσα στο 2ο και 3ο άτομο άνθρακα:



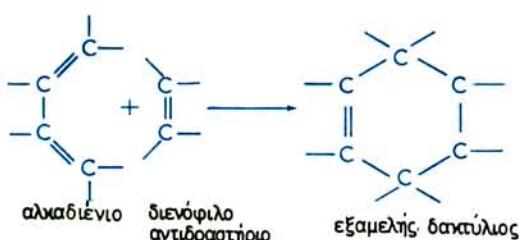
π.χ.:



δηλαδή σχηματίζεται το βουτένιο-2 και όχι το βουτένιο-1: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (προϊόν μιας 1,2 προσθήκης). Το επόμενο στάδιο θα είναι ο σχηματισμός βουτανίου:



Εφαρμογή της 1,4 προσθήκης αποτελεί η **διενική σύνθεση**, κατά την οποία στο συζυγές αλκαδιένιο προστίθεται ένα αλκένιο ή γενικότερα μία ακόρεστη ένωση με ένα διπλό δεσμό, που χαρακτηρίζεται ως **διενόφιλο αντιδραστήριο**. Ο διπλός δεσμός του διενόφιλου αντιδραστηρίου «λύνεται» και γίνεται απλός και οι μονάδες συγγένειας των ατόμων άνθρακα αυτού, που απελευθερώνονται, ενώνονται με το 1ο και το 4ο άτομο άνθρακα του αλκαδιενίου (1,4 προσθήκη) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σταθερού, εξαμελή κυκλικού δακτυλίου:



Η διενική σύνθεση πραγματοποιείται ευκολότερα, όταν το διενόφιλο αντιδρα-

στήριο έχει στο μόριό του κάποια πολική ομάδα, όπως είναι π.χ. το καρβονύλιο: $\text{C} = \text{O}$ και το καρβοξύλιο: $-\text{C} = \text{OH}$. Χαρακτηριστικό διενόφιλο αντιδραστήριο είναι

$$\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$$

ο ανυδρίτης του μηλεΐνικού οξέος, για τον οποίο θα μιλήσουμε στο 11ο Κεφάλαιο (σελ. 177). Η διενική σύνθεση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες συνθετικές μεθόδους της Οργανικής Χημείας, γιατί οδηγεί σε κυκλικές ενώσεις με σημαντικές εφαρμογές.

Όπως και τα αλκένια, έτσι και τα αλκαδιένια πολυμερίζονται πολύ εύκολα, ακόμη και κατά την παραμονή τους (αυτοπολυμερισμός). Προκύπτουν προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους, που μοιάζουν με το φυσικό καουτσούκ. Έτσι:

1) Ο πολυμερισμός του ισοπρενίου οδηγεί στο **συνθετικό καουτσούκ**: $(-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$, που έχει την ίδια σύσταση και παρόμοιες ιδιότητες με το

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

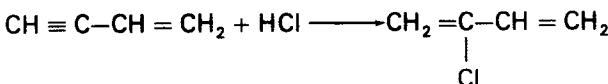
φυσικό καουτσούκ.

2) Ο πολυμερισμός του βουταδιενίου οδηγεί στο **τεχνητό καουτσούκ**: $(-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-)_v$, που λέγεται και «**Buna**», γιατί για την παρασκευή του χρησιμοποιείται καταλύτης νάτριο. Οι ιδιότητές του είναι δυνατό να βελτιωθούν με συμπολυμερισμό άλλων ακόρεστων ενώσεων. Έτσι, παράγονται το «**Buna S**», που η πρώτη ύλη περιείχε 25% στυρόλιο, το «**Buna SS**» με 50% στυρόλιο και το «**Buna N**» με 25% ακρυλονιτρίλιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$).

3) Ο πολυμερισμός του **χλωροπρενίου**: $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH} = \text{CH}_2$, που παρασκευά-

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

ζεται π.χ. με προσθήκη HCl στο βινυλακετυλένιο:



οδηγεί στο **νεοπρένιο** $(-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$, που είναι είδος τεχνητού καουτσούκ με μεγάλη αντοχή στα διαλυτικά μέσα.

5.3 Ερωτήσεις.

- Ποια είναι η στερεοχημεία του μορίου του μεθανίου;
- Γιατί το μόριο του μεθανίου δεν εμφανίζει διπολική ροπή;
- Γιατί τα άτομα υδρογόνου του μορίου του μεθανίου είναι τοποθετημένα στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου, το κέντρο του οποίου καταλαμβάνει το άτομο του άνθρακα;
- Ποιοι είναι οι στερεοχημικοί τύποι του αιθανίου και του προπανίου;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές διεργασίες κατά τις οποίες σχηματίζονται οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες;
- Ποιες είναι οι σημαντικότερες μέθοδοι παρασκευής των κορεσμένων υδρογονάνθρακων;
- Πώς είναι δυνατό να προκύψουν κορεσμένοι υδρογονάνθρακες από τα αντίστοιχα αλκυλαλογόνια;

8. Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες των κορεσμένων υδρογονανθράκων;
9. Τι είναι η πυρόλυση των κορεσμένων υδρογονανθράκων και ποια είναι η σημασία της; Αναφέρετε ένα παράδειγμα πυρολύσεως κορεσμένου υδρογονάνθρακα.
10. Τι είναι η αιθάλη και πώς παράγεται;
11. Σε τι διαφέρει η οξείδωση από την καύση των κορεσμένων υδρογονανθράκων; Ποια είναι τα προϊόντα οξειδώσεως αυτών και πού χρησιμοποιούνται συνήθως;
12. Μπορεί να παρασκευασθεί το προπάνιο με τις μεθόδους Wurtz και Grignard; Αναφέρατε τις σχετικές αντιδράσεις.
13. Πώς ελέγχεται η ποιότητα των διαφόρων βενζινών;
14. Τι είναι ο αριθμός οκτανίου; Πώς ορίζεται αυτός;
15. Τι σημαίνει, όταν λέμε ότι μια βενζίνη είναι 99 οκτανίων;
16. Πώς επιτυγχάνεται η αύξηση του αριθμού των οκτανίων μιας βενζίνης;
17. Ποιοι είναι οι κυριότεροι χημικοί μετασχηματισμοί, στους οποίους υποβάλλονται ορισμένα κλάσματα του πετρελαίου και σε τι αποσκοπούν;
18. Ποιες είναι οι κυριότερες μέθοδοι παρασκευής της συνθετικής βενζίνης;
19. Ποιος λόγος έχει επιβάλει την αναζήτηση τρόπων συνθέσεως της βενζίνης;
20. Τι είναι η «υγροποίηση του άνθρακα»;
21. Τι είναι η Πετροχημεία; Αναφέρατε μερικές χαρακτηριστικές κατηγορίες πετροχημικών προϊόντων.
22. Ποια είναι η στρεσοχημεία του διπλού και του τριπλού δεσμού;
23. Πότε εμφανίζεται η γεωμετρική ισομέρεια; Αναφέρατε ένα παράδειγμα μορίου, που να εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια.
24. Σε τι διαφέρει το μόριο του καουτσούκ από της γουσταρέρκας;
25. Ποιες είναι οι κυριότερες μέθοδοι παρασκευής των διαφόρων ομολόγων σειρών των ακόρεστων υδρογονανθράκων;
26. Ποιες μέθοδοι παρασκευής των αλκενίων έχουν βιομηχανική σημασία;
27. Πώς από το ακετυλένιο είναι δυνατό να παρασκευασθούν ανώτερα απ' αυτό μέλη της σειράς των αλκινίων;
28. Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες των αλκενίων, των αλκινίων και των αλκαδιενίων;
29. Ποιος είναι ο μηχανισμός της προσθήκης στο διπλό δεσμό;
30. Πώς πραγματοποιείται η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων, που περιέχουν διπλό δεσμό στο μόριό τους;
31. Πώς διατυπώνεται ο κανόνας του Markownikow. Αναφέρατε σχετικά παραδείγματα.
32. Ποια είναι τα κυριότερα πολυμερή, που παράγονται από το αιθυλένιο και τα παράγωγά του;
33. Πώς αλλοιώς είναι δυνατό να αντιδράσει ένα αλογόνο με ένα αλκένιο εκτός από το να ανορθώσει το διπλό δεσμό του;
34. Πώς εκδηλώνεται ο ασθενής όξινος χαρακτήρας των αλκινίων; Αναφέρατε σχετικά παραδείγματα.
35. Ποια είναι τα προϊόντα επιδράσεως H_2O στους διάφορους ακόρεστους υδρογονάνθρακες;
36. Τι είναι τα ακετυλενίδια; Αναφέρατε παραδείγματα σχηματισμού τους.
37. Σε τι διαφέρει το ανθρακασθέσιο: α) από το ανθρακαργύλιο, β) από το χαλκοακετυλενίδιο (χαλκοκαρβίδιο);
38. Πώς μπορεί να ανιχνευθεί το ακετυλένιο και τα αλκίνια του τύπου $R - C \equiv CH$;
39. Ποια είναι τα προϊόντα πολυμερισμού και συμπυκνώσεως του ακετυλενίου σε διάφορες συνθήκες;
40. Τι είναι το βινυλακετυλένιο και πού χρησιμοποιείται;
41. Πώς θα μπορούσαμε να διαχωρίσουμε ένα μίγμα αιθυλενίου και ακετυλενίου;
42. Τι είναι τα συζυγή αλκαδιένια; Ποια είναι τα σπουδαίοτερα απ' αυτά;
43. Με ποιο μηχανισμό πραγματοποιείται η 1, 4 προσθήκη; Αναφέρατε ένα παράδειγμα.
44. Πώς πραγματοποιούνται οι διενικές συνθέσεις; Ποια είναι η σημασία τους;
45. Ποιο είναι το συνθετικό και ποια είναι τα διάφορα τεχνητά καουτσούκ;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ

6.1 Γενικά – Ονοματολογία.

Τα αλκυλαλογονίδια είναι οι οργανικές ενώσεις, που θεωρητικά προκύπτουν από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου τους από άτομο αλογόνου. Έτσι περιγράφονται από το γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} X$ ή $R-X$ ($X: F, Cl, Br, J$).

Τα αλκυλαλογονίδια παίρνουν, σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, το όνομα του αντίστοιχου κορεσμένου υδρογονάνθρακα, ενώ το άτομο του αλογόνου δηλώνεται σαν διακλάδωση στην ανθρακική αλυσίδα. Ακόμη, είναι δυνατό να πάρουν το όνομά τους από το όνομα του αλκυλίου και του αλογόνου, που περιέχουν, και την κατάληξη **–ίδιο**: έτσι, π.χ. το αλκυλαλογονίδιο CH_3Cl ονομάζεται χλωρομεθάνιο ή μεθυλοχλωρίδιο, ενώ το $CH_3-CH-CH_3$ ονομάζεται 2-βρωμο-προπάνιο ή ισοπρόπυλο βρωμίδιο.

Br

Τα αλκυλαλογονίδια δεν βρίσκονται ελεύθερα στη φύση.

6.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Τα αλκυλαλογονίδια είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

- Με απ' ευθείας αλογόνωση των κορεσμένων υδρογονανθράκων.
- Με κατάλληλη αντίδραση προσθήκης υδραλογόνου σε αλκένια (σελ. 139).

γ) Με επίδραση υδραλογόνου σε κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη. Οι αντιδράσεις αυτού του τύπου, που στην ουσία είναι αντιδράσεις εστεροποίησεως, αφού τα αλκυλαλογονίδια μπορούν να θεωρηθούν εστέρες των αλκοολών και των υδραλογονικών οξέων, είναι αιμφίδρομες και η απόδοσή τους είναι μικρή: έτσι, για το σκοπό αυτό είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί κάποιο από τα **μέσα αλογονώσεως**, όπως είναι ο **πενταχλωριούχος** και ο **τριχλωριούχος φωσφόρος** (PCl_5 και PCl_3 αντίστοιχα) και το **θειονυλοχλωρίδιο** ($SOCl_2$): το τελευταίο μάλιστα είναι και το καλύτερο, γιατί τα παραπροϊόντα της αλογονώσεως είναι αέρια και επομένως μετά το τέλος της αντιδράσεως παραμένει καθαρό το αλκυλαλογονίδιο:



6.3 Φυσικές ιδιότητες.

Τα κατώτερα μέλη των αλκυλαλογονιδίων είναι στις συνήθεις συνθήκες αέρια. Είναι αδιάλυτα στο νερό, ενώ αναμιγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία με την αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Τα χλωρίδια και τα βρωμίδια είναι άχρωμα, ενώ τα ιωδίδια χρωματίζονται με την πάροδο του χρόνου καστανόχρωμα, επειδή υφίστανται σε περιορισμένη έκταση διάσπαση, κατά την οποία έλευθερώνεται ιώδιο.

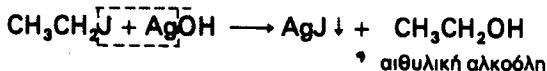
6.4 Χημικές ιδιότητες.

Τα κατώτερα μέλη καίγονται πολύ δύσκολα. Επειδή το άτομο του αλογόνου συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό με την ανθρακική αλυσίδα, τα αλκυλαλογονίδια δεν δίνουν ίοντα αλογόνου (π.χ. δεν αντιδρούν με AgNO_3): εν τούτοις είναι πολύ δραστικές ενώσεις, αφού το άτομο του αλογόνου μπορεί πολύ εύκολα να αντικατασταθεί από άλλα μονοσθενή άτομα ή ομάδες, γεγονός που οδηγεί στη σύνθεση ενός μεγάλου πλήθους χρησιμών οργανικών ενώσεων. Έτσι, το άτομο του αλογόνου μπορεί να αντικατασταθεί:

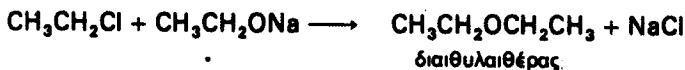
α) Από υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι», δίνοντας **κορεσμένους υδρογονάνθρακες** (σελ. 130).

β) Από **αλκύλιο** ($-R$), δίνοντας πάλι κορεσμένους υδρογονάνθρακες: η αντίδραση αυτή (αντίδραση Würtz), όπως είδαμε (σελ. 130), πραγματοποιείται με κατεργασία του αλκυλαλογονίδιου με μεταλλικό Na ή K μέσα σε άνυδρο αιθέρα.

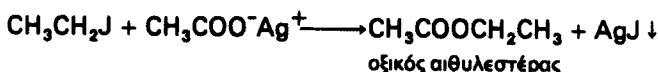
γ) Από **υδροξύλιο** ($-OH$), δίνοντας **αλκοόλες**: η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί π.χ. με επίδραση NaOH : επειδή, όμως, με τον τρόπο αυτό ένα μέρος του αλκυλαλογονίδιου αναπόφευκτα μετατρέπεται σε αλκένιο, συνήθως προτιμάται η χρησιμοποίηση αιωρήματος Ag_2O σε νερό, που αντιστοιχεί στην ένωση AgOH , π.χ.:



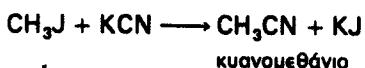
δ) Από **αλκοξύλιο** ($-OR$), δίνοντας **αιθέρες**, π.χ.:



ε) Από **ανιόντα καρβονικών οξέων** (RCOO^-), δίνοντας **εστέρες**, π.χ.:



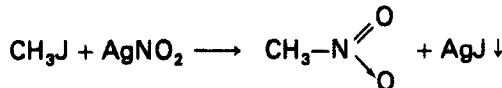
στ) Από **ιόντα CN^-** , δίνοντας **νιτρίλια**, π.χ.:



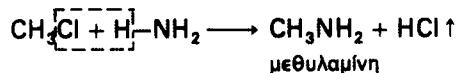
ζ) Από **νιτροομάδα** ($-NO_2$), δίνοντας είτε **εστέρες του νιτρώδους οξέος**, όταν θερμαίνονται με νιτρώδες νάτριο, π.χ.:



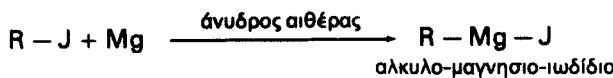
ή τις ισομερείς τους **νιτροπαραφίνες**, με κατεργασία τους με $AgNO_2$, π.χ.:



η) Από **αμινομάδα** ($-NH_2$), δίνοντας **αμίνες** για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται αλκοολικό διάλυμα NH_3 και το μίγμα θερμαίνεται μέσα σε κλειστούς σωλήνες, π.χ.:

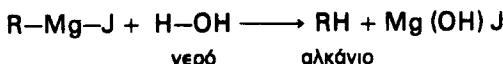


Τα αντιδραστήρια Grignard: Τα αλκυλαλογονίδια είναι δυνατό να αντιδράσουν, με τη μορφή των αιθερικών τους διαλυμάτων, με μεταλλικό Mg ή Zn σχηματίζοντας **οργανομεταλλικές ενώσεις**, που είναι γνωστές σαν αντιδραστήρια Grignard, π.χ.:

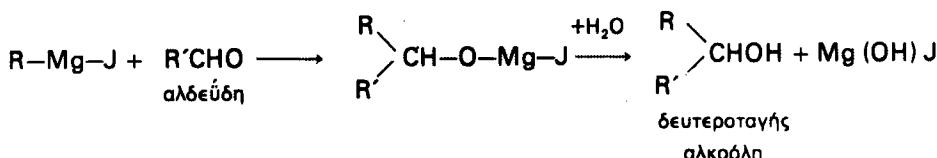
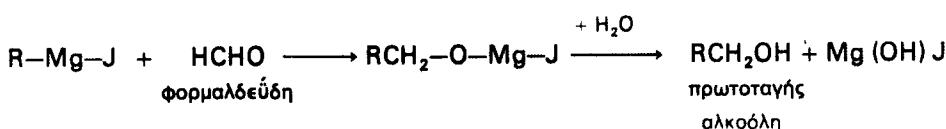


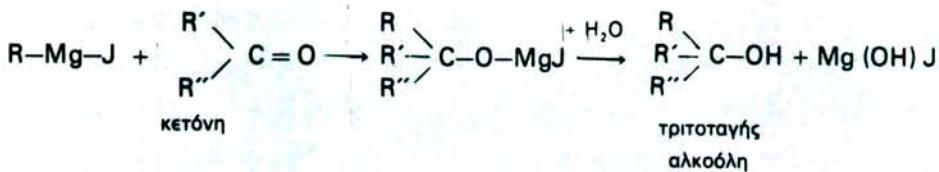
Τα αντιδραστήρια Grignard βρίσκουν σημαντική εφορμογή στη σύνθεση μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων, όπως π.χ.:

1. Κορεσμένων υδρογονανθράκων:

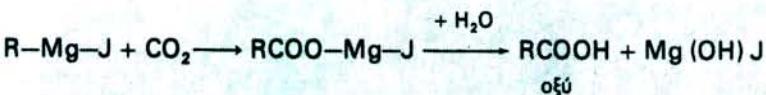


2. Αλκοολών:





3. Καρβονικών οξέων:



6.5 Χρήσεις.

Οι παραπάνω χημικές αντιδράσεις φανερώνουν τη μεγάλη σημασία των αλκυλαλογονίδιων στη σύνθεση μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων. Επίσης έχουν και ειδικές εφαρμογές: π.χ. το CH_3CH_2Cl χρησιμοποιείται ως τοπικό αναισθητικό αλλά και για την παρασκευή του τετρααιθυλούχου μολύβδου (σελ. 133), το CH_3Br ως εντομοκτόνο κλπ. Πολλά, τέλος, αλκυλαλογονίδια, χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα.

6.6 Ερωτήσεις.

- Πώς παίρνουν το δνομά τους τα αλκυλαλογονίδια σύμφωνα με το σύστημα IUPAC; Πώς αλλοιώς είναι δυνατό να ονομασθούν;
- Ποιες είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής των αλκυλαλογονίδιων;
- Πώς θα μπορούσαν να παρασκευασθούν το 1-χλωρο-βουτάνιο και το 2-χλωρο-βουτάνιο με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των αλκυλαλογονίδιων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αλκυλαλογονίδιων;
- Πώς μπορούμε να παρασκευάσμε αλκάνια, αλκοόλες, αιθέρες, εστέρες, αμίνες, νιτρίλια και νιτροπαραφίνες από πρώτες ύλες τα αλκυλαλογονίδια; Δώστε από ένα παράδειγμα.
- Ποιες ενώσεις ονομάζονται αντιδραστήρια Grignard; Πώς παρασκευάζονται και πού χρησιμοποιούνται;
- Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθεί το βουτάνιο, οι ισομερείς βουτανόλες και το βουτανικό οξύ με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Grignard;
- Πού χρησιμοποιούνται τα αλκυλαλογονίδια; Τι είδους χρήσεις έχουν το βρωμομεθάνιο και το χλωροαιθάνιο;
- Γιατί προκειμένου να παρασκευάσμε αλκοόλες από τα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια προτιμάμε το ένυδρο οξείδιο του αργύρου από το υδροξείδιο του νατρίου;

ΚΕΦΆΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΚΟΡΕΣΜΕΝΕΣ ΜΟΝΟΣΘΕΝΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

7.1 Γενικά – Ονοματολογία.

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι, όπως έχουμε μάθει, οι οργανικές εκείνες ενώσεις, που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αν αντικατασταθεί ένα άτομο υδρογόνου τους από τη μονοσθενή ρίζα **υδροξύλιο**. Αποτελούν ομόλογη σειρά ενώσεων, που έχει το γενικό τύπο $C_v H_{2v+1} OH$ ($C_v H_{2v+2} O$) ή R-OH.

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες σχηματίζουν την ονομασία τους σύμφωνα με το σύστημα IUPAC από το όνομα του αντίστοιχου κορεσμένου υδρογονάνθρακα και την κατάληξη **–όλη**. Όμως, πολλά μέλη της σειράς, ιδιαίτερα τα κατώτερα, είναι γνωστά και με εμπειρικές ονομασίες π.χ.:

CH_3OH : μεθανόλη ή μεθυλική αλκοόλη ή ξυλόπνευμα

CH_3CH_2OH : αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη ή οινόπνευμα κ.λ.π.

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες διακρίνονται σε **πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς**, ανάλογα με το αν το υδροξύλιό τους συνδέεται με πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα αντίστοιχα (σελ. 120).

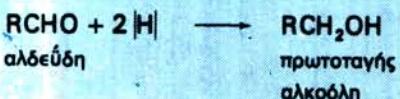
7.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

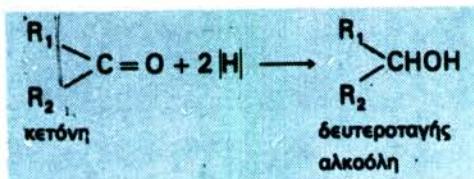
Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

α) Από τα αλκυλαλογονίδια είτε απ' ευθείας με επίδραση AgOH, ή, αφού πρώτα μετατραπούν σε οργανομεταλλικές ενώσεις Grignard, αντιδράσουν με τις κατάλληλες καρβονυλικές ενώσεις (αλδεύδες ή κετόνες), όπως είδαμε αναλυτικά στις σελίδες 148 - 150.

β) Από τα αλκένια με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, με επίδραση νερού παρουσία H_2SO_4 (σελ. 140).

γ) Από τις καρβονυλικές ενώσεις με καταλυτική τους υδρογόνωση ή αναγωγή τους από υδρογόνο «*κεν τω γεννάσθαι*»:



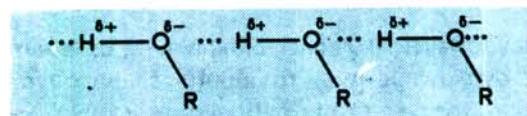


δ) Από τους εστέρες με υδρόλυση, όταν αυτοί είναι φυσικά προϊόντα.

7.3 Φυσικές ιδιότητες.

Τα κατώτερα μέλη της σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι υγρά με σχετικά ευχάριστη οσμή, που αναμιγνύονται με το νερό σε οποιαδήποτε αναλογία. Τα μεσαία μέλη είναι έπισης υγρά, αλλά ελαϊώδη, με μάλλον δυσάρεστη οσμή και δυσδιάλυτα στο νερό. Τα ανώτερα μέλη είναι στρεαά, άσσμα και αδιάλυτα στο νερό. Οι αλκοόλες, ιδιαίτερα τα πρώτα μέλη της σειράς, αποτελούν άριστα διαλυτικά μέσα για πολλές άλλες οργανικές ενώσεις.

Αν συγκριθούν τα σημεία ζέσεως των αλκοολών με εκείνα των υδρογονανθράκων ή των αιθέρων, που έχουν τα ίδια ή παραπλήσια μοριακά βάρη, διαπιστώνεται ότι οι αλκοόλες βράζουν σε ασυνήθιστα, σε σύγκριση μ' αυτούς, υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ακόμη πιο έντονα και με το νερό. Τα παραπάνω φαίνονται παραστατικότερα στον Πίνακα 7.1. Όπως και στην περίπτωση του νερού, έτσι και στις αλκοόλες, ($R-OH$) το φαινόμενο αυτό εξηγείται με την παρουσία **δεσμών υδρογόνου** ανάμεσα στα μόριά τους, τα οποία είναι **δίπολα** (βλέπε και σελ. 38):

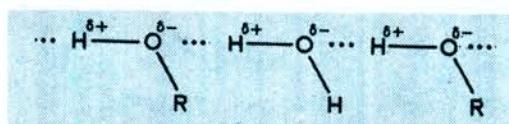


ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1.

Χημική Ένωση		M.B.	Σ.ζ. (°C)
Χημικός τύπος	Ονομασία		
CH_4 H_2O	μεθάνιο νερό	16 18	- 167,1 + 100
CH_3CH_3 CH_3OH	αιθάνιο μεθανόλη	30 32	- 88,6 + 64,7
$CH_3CH_2CH_3$ CH_3OCH_3 CH_3CH_2OH	προπάνιο διμεθυλαιθέρας αιθανόλη	44 46 46	- 42,2 - 23,7 + 78,3
$CH_3CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2OH$	βουτάνιο προπανόλη-1	58 60	- 0,5 + 97,2

Ανάμεσα στα μόρια των αιθέρων ($R-O-R'$), παρ' όλο που περιλαμβάνουν άτομα οξυγόνου, επειδή αυτά δεν συνδέονται απ' ευθείας με άτομα υδρογόνου, όπως στις αλκοόλες, δεν είναι δυνατό να υπάρξουν δεσμοί υδρογόνου. Έτσι, δημιουργείται και στον Πίνακα 7.1, χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλότερα σημεία ζέσεως σε σύγκριση με τις ισομερείς τους αλκοόλες.

Η παρουσία των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια των αλκοολών εξηγεί ακόμη και τη μεγάλη διαλυτότητα των κατώτερων αλκοολών στο νερό: υποτίθεται ότι δημιουργούνται συνδέσεις μορίων αλκοόλης και νερού του τύπου:



Στις ανώτερες αλκοόλες, όμως, όπου το «υδρόφοβο» αλκύλιο R γίνεται αισθητά μεγάλο, το φαινόμενο εξασθενίζει, με αποτέλεσμα η διαφορά στα σημεία ζέσεως τους από εκείνα των αντίστοιχων υδρογονανθράκων ή αιθέρων να αμβλύνεται και να γίνονται με την αύξηση του μοριακού τους βάρους όλο και πιο δυσδιάλυτες στο νερό.

7.4 Χημικές ιδιότητες.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι οι ακόλουθες:

α) Διάσπαση από αλκάλια: Οι αλκοόλες αντιδρούν με τα πολύ ηλεκτροθετικά μέταλλα, όπως είναι το Na και το K , τα οποία αντικαθιστούν το άτομο υδρογόνου του υδροξυλίου τους με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων του τύπου: $R-O^- Na^+$, που ονομάζονται **αλκοξείδια** ή **αλκοολικά άλατα**. Το φαινόμενο συνοδεύεται με έκλυση H_2 :



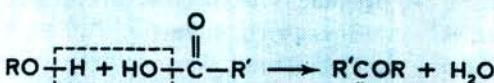
Τα αλκοξείδια είναι ενώσεις ισχυρότατα αλκαλικές, που διασπώνται από το νερό προς την αντίστοιχη αλκοόλη και το υδροξείδιο του μετάλλου.

β) Εστεροποίηση: Οι αλκοόλες αντιδρούν με τα οξέα, ανόργανα ή οργανικά, σχηματίζοντας **εστέρες**:



Θειικό οξύ

όξεινος, θειικός
εστέρας



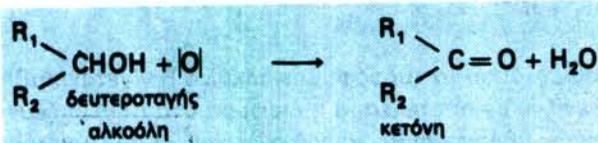
καρβονικό οξύ

εστέρας

γ) **Καύση:** Οι αλκοόλες καίγονται κατά την αντίδραση:



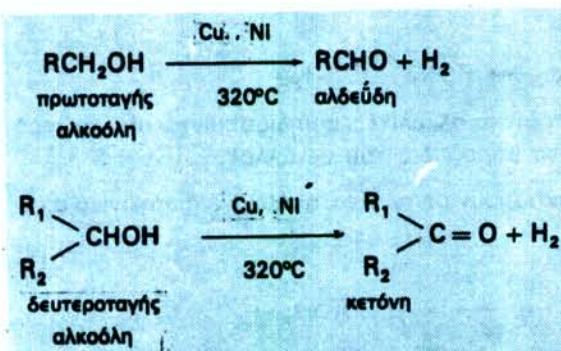
δ) **Οξείδωση και καταλυτική αφυδρογόνωση:** Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αλκοόλες, μπορούν εύκολα να οξειδωθούν προς αλδεύδες και κετόνες αντίστοιχα, σύμφωνα με τις γενικές αντιδράσεις:



Η οξείδωση αυτή είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί από το ατμοσφαιρικό O_2 παρουσία καταλύτη, όπως είναι ο Cu ή ο Ag ή με τη βοήθεια οξειδωτικών μέσων, δημιουργούμενων από την αντίδραση της αλκοόλης με MnO_2 , $KMnO_4$ ή $K_2Cr_2O_7$ σε δικτυοπλαστικό περιβάλλον π.χ.:



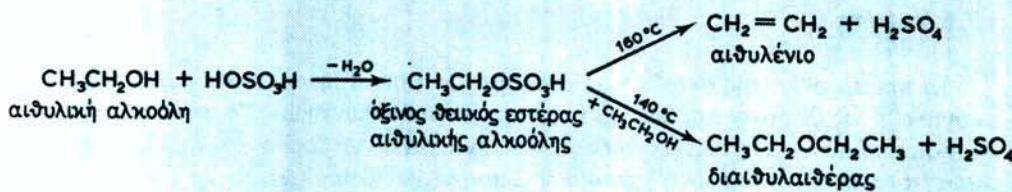
Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγομε και αν διαβιβάσουμε τις πρωτοταγείς ή τις δευτεροταγείς αλκοόλες, πάνω από θερμαϊνόμενους μεταλλικούς καταλύτες, όπως είναι ο Cu και το Ni, οπότε υφίστανται αφυδρογόνωση σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται στις παραπάνω συνθήκες: κάτω από πολύ πιο έντονες οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατή η οξείδωσή τους, η οποία, δημιουργούμενης διασπασθεί το μόριό τους.

ε) **Αφυδάτωση:** Οι αλκοόλες, όταν θερμαίνονται παρουσία ενός H_2SO_4 , ή πάνω από καταλύτη Al_2O_3 , αφυδατώνονται. Η αφυδάτωση, όταν πραγματοποιείται σε

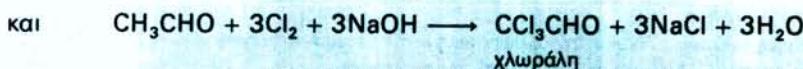
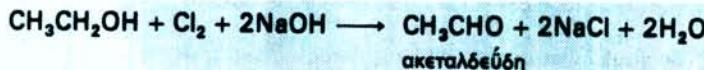
χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου στους 140°C) και η αλκοόλη βρίσκεται σε περίσσεια, οδηγεί στο σχηματισμό **αιθέρων**, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες και με περίσσεια του μέσου αφυδατώσεως, σε **αλκένια**. Έτσι, έχουμε π.χ.:



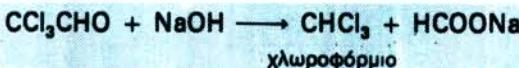
Παρατηρούμε ότι σε πρώτη φάση σχηματίζεται ο όξινος θειικός εστέρας της αλκοόλης και στη συνέχεια, ανάλογα με τις συνθήκες, είτε διασπάται προς αλκένιο και H_2SO_4 ή προσλαμβάνει ένα ακόμη μόριο αλκοόλης και μετατρέπεται σε αιθέρα με σύγχρονη απελευθέρωση H_2SO_4 .

Η αφυδάτωση είναι γενική αντίδραση για όλες τις αλκοόλες· όμως, έχει διαπιστωθεί ότι πιο εύκολα αφυδατώνονται οι τριτοταγείς αλκοόλης, λιγότερο εύκολα οι δευτεροταγείς και πιο δύσκολα απ' όλες οι πρωτοταγείς αλκοόλες.

στ) Αλοφορμική αντίδραση: Οι δευτεροταγείς αλκοόλες του γενικού τύπου $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{CH}_3 >:\text{CHOH}$, δημοσιεύονται ως παίρνομε την αιθυλική αλκοόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, τη μοναδική πρωτοταγή αλκοόλη, που δίνει αυτή την αντίδραση), αντίδρουν με τα αλογόνα (Cl_2 , Br_2 και J_2), παρουσία καυστικού αλκαλίου (NaOH , KOH). Οι αντίδρασεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής: Αρχικά με την επίδραση του αλογόνου η αλκοόλη οξειδώνεται σε αλδεύδη και ταυτόχρονα αντικαθίστανται τα τρία άτομα υδρογόνου του μεθυλίου της από το αλογόνο. Έτσι, στην περίπτωση της αιθυλικής αλκοόλης και του χλωρίου θα έχουμε:

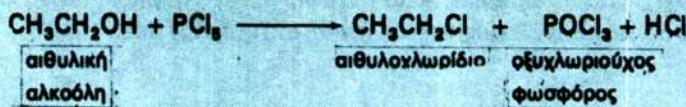


Στη συνέχεια η χλωράλη (για την οποία θα αναφέρομε στο επόμενο κεφάλαιο) διασπάται από το NaOH σε **χλωροφόρμιο** και μυρμηκικό νάτριο:



ζ) Αλογόνωση: Οι αλκοόλες, όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αντίδρουν με τα διάφορα μέσα αλογονώσεως (π.χ. PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2), σχηματίζοντας

αλκυλαλογονίδια, π.χ.:



7.5 Χρήσεις.

Τα πρώτα μέλη της σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών χρησιμοποιούνται ως διαλύτες κυρίως για την παραγωγή καλλυντικών. Γενικά οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση άλλων οργανικών ενώσεων καθώς και για την παραγωγή χρήσιμων βιομηχανικών προϊόντων.

7.6 Ερωτήσεις.

1. Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μέρια των αλκοολών; Από ποιον γενικό τύπο περιγράφονται;
2. Πώς παίρνουν τις ονομασίες τους οι αλκοόλες; Αναφέρατε μερικά παραδείγματα.
3. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι αλκοόλες;
4. Ποιες είναι οι κυριότερες γενικές μέθοδοι παρασκευής των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών;
5. Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Grignard πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
6. Ποιες γενικές μέθοδοι παρασκευής των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών είναι κατάλληλες για την παρασκευή τριτοταγών αλκοολών; Δώστε σχετικά παραδείγματα.
7. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αλκοολών;
8. Τι είναι οι δεσμοί υδρογόνου; Πώς εμφανίζονται αυτοί στις αλκοόλες;
9. Γιατί τα σημεία ζέσεως των αλκοολών είναι ενδιάμεσα του σημείου ζέσεως του νερού και εκείνων των ισομερών τους αιθέρων ή των αλκανίνων με παραπλήσια μοριακά βάρη;
10. Πού οφείλεται η μεγάλη διαλυτότητα των αλκοολών στο νερό σε σύγκριση με τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες που είναι αδιάλυτοι; Γιατί, δημως, οι ανώτερες αλκοόλες είναι δυσδιάλυτες στο νερό;
11. Τι είναι τα αλκοξείδια; Ποια είναι η πιο χαρακτηριστική τους ιδιότητα;
12. Πώς αφυδρογονώνονται και πώς οξειδώνονται οι πρωτοταγείς, οι δευτεροταγείς και οι τριτοταγείς αλκοόλες; Ποια είναι τα σπουδαιότερα οξειδωτικά μέσα, που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
13. Πώς οξειδώνονται η μεθυλική αλκοόλη από οξυνισμένο διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, κι η αιθυλική αλκοόλη από οξυνισμένο διάλυμα KMnO_4 ; Γράψτε τις αντίστοιχες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
14. Με ποιους τρόπους πραγματοποιείται η αφυδάτωση των αλκοολών; Ποια προϊόντα είναι δυνατό να προκύψουν;
15. Ποιος είναι ο μηχανισμός αφυδατώσεως της αιθυλικής αλκοόλης από το H_2SO_4 ;
16. Πώς θα κατατάσσατε τις ισομερείς βουτανόλες από απόψεως τάσεως για αφυδάτωση; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.
17. Ποιες κατηγορίες ενώσεων δίνουν την αλοφορμική αντίδραση; Αναφέρατε ένα παράδειγμα αλοφορμικής αντίδρασης, δείχνοντας και τα επί μέρους στάδια.
18. Τι είναι η χλωράλη και πώς παρασκευάζεται;
19. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις των αλκοολών;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΠΟΛΥΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

8.1 Γενικά.

Τα πολυαλογονοπαράγωγα ή πολυαλογονίδια προέρχονται από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση δύο ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου τους, που βρίσκονται είτε στο ίδιο ή σε διαφορετικά άτομα άνθρακα, από άτομα αλογόνων. Οι γενικές τους ιδιότητες είναι ανάλογες με τις ιδιότητες των αλκυλαλογονίδιων με τη διαφορά ότι η παρουσία περισσότερων ατόμων αλογόνων στο μόριό τους γενικά τείνει να περιορίζει τη χημική τους δραστικότητα. Υπάρχουν ακόμη και ακόρεστα πολυαλογονίδια όπως π.χ. το $CF_2 = CF_2$ (τετραφθοροαιθυλένιο) με πολυμερισμό του οποίου προκύπτει το teflon (σελ. 240).

Όπως είδαμε και στο 5ο Κεφάλαιο, πολυαλογονίδια είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

α) Με προσθήκη αλογόνου σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες (σελ. 139).

β) Με αντικατάσταση δύο ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου υδρογονάνθρακα από άτομα χλωρίου ή βρωμίου (σελ. 131) κάτω από ειδικές συνθήκες. Έτσι προκύπτουν μίγματα πολυαλογονίδιων, που διαχωρίζονται μεταξύ τους με κλασματική απόσταξη.

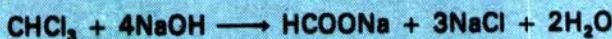
8.2 Χλωροφόρμιο: $CHCl_3$.

Το χλωροφόρμιο ανακαλύφθηκε το 1831 από τους Liebig και Soubeyran. Παρασκευάζεται, όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, από τις αλκοόλες του τύ-

που $\begin{array}{c} R \\ | \\ CHOH \end{array}$ ή τις κετόνες του τύπου $\begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ CH_3 \end{array}$ = O με αλοφορμική αντίδραση (σελ. 155). συνήθως για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται η αιθυλική αλκοόλη ή η ακετόνη (CH_3COCH_3). Το χλωροφόρμιο βιομηχανικά παρασκευάζεται με αναγωγή κάτω από κατάλληλες συνθήκες του τετραχλωράνθρακα (CCl_4).

Το χλωροφόρμιο είναι υγρό, διχρωμό, ευκίνητο με χαρακτηριστική αιθέρια οσμή, που βράζει στους $61,5^{\circ}C$ και τήκεται στους $-63,2^{\circ}C$. Στο νερό διαλύεται ελάχιστα αλλά αποτελεί άριστο διαλύτη πολλών οργανικών ενώσεων.

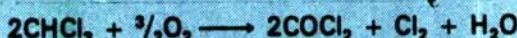
Το χλωροφόρμιο, όταν θερμαίνεται παρουσία καυστικών αλκαλίων, δίνει άλατα του μυρμηκικού οξεούς, π.χ.:



Οξειδώνεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, ιδιαίτερα παρουσία υγρασίας και φωτός προς φωσγένιο, COCl_2 κατά τις αντιδράσεις:



και



Το χλωροφόρμιο χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα ως αναισθητικό σήμερα, όμως, δεν χρησιμοποιείται, γιατί αφ' ενός προκαλεί παράλυση της καρδιάς και αφ' ετέρου το φωσγένιο, που δημιουργείται από την οξείδωσή του στον αέρα, είναι δραστικότατο δηλητήριο για τον άνθρωπο.

8.3 Ιωδοφόρμιο: CHJ_3 .

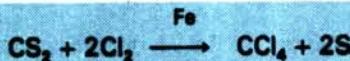
Το ιωδοφόρμιο ανακαλύφθηκε το 1822 από τον Serullas. Παρασκευάζεται είτε με τη βοήθεια της αλοφορμικής αντιδράσεως (π.χ. με επίδραση ιωδίου σε αιθυλική αλκοόλη σε αλκαλικό περιβάλλον) ή με ηλεκτρόλυση αραιών διαλυμάτων KJ σε αιθυλική αλκοόλη ή ακετόνη.

Είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, αρκετά πητητικό· έχει κίτρινο χρώμα και έντονη χαρακτηριστική οσμή· δεν διαλύεται στο νερό, ενώ είναι διαλυτό στην αιθυλική αλκοόλη και στον αιθέρα. Τήκεται στους 119°C .

Το ιωδοφόρμιο χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό, επειδή, όταν έρχεται σε επαφή με το έκκριμα της πληγής στον αέρα, απελευθερώνεται J_2 .

8.4 Τετραχλωράνθρακας: CCl_4 .

Ο τετραχλωράνθρακας παρασκευάζεται στη βιομηχανία με επίδραση Cl_2 σε διθειάνθρακα (CS_2), παρουσία ρινισμάτων σδήρου, που δρουν καταλυτικά, επειδή το Cl_2 δεν αντιδρά απ' ευθείας με τον άνθρακα:



Ο τετραχλωράνθρακας είναι υγρό, άχρωμο, που βράζει στους 77°C . Από χημικής πλευράς είναι πολύ σταθερή ένωση, που δεν καίγεται, ενώ με παρατεταμένο βρασμό υδρολύεται πολύ αργά σε αλκοολικά διαλύματα και στικών αλκαλίων.

Ο τετραχλωράνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα ως διαλυτικό μέσον των λιπών και των ελαίων. Επειδή δεν καίγεται και σχηματίζει βαρείς ατμούς, χρησιμοποιείται στους πυροσβεστήρες. Ακόμη χρησιμοποιείται ως αντιπαρασιτικό, ενώ παρ' όλο που έχει αναισθητικές ιδιότητες δεν χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό εξ αιτίας της μεγάλης του τοξικότητας.

8.5 Ερωτήσεις.

- Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των πολυαλογονίδιων; Από ποιον γενικό τύπο περιγράφονται;

2. Με ποιους τρόπους είναι δυνατό να παρασκευασθούν τα πολυαλογονίδια; Πώς εμφανίζεται η χημική τους συμπεριφορά;
 3. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθεί το χλωροφόρμιο;
 4. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του χλωροφορμίου;
 5. Ποια είναι η επίδραση του φωτός και του αέρα στο χλωροφόρμιο;
 6. Γιατί απαφεύγεται η χρησιμοποίηση του χλωροφορμίου ως αναισθητικού;
 7. Πώς παρασκευάζεται, τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται το ιαδοφόρμιο;
 8. Πώς παρασκευάζεται και ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του τετραχλωράνθρακα;
 9. Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις του τετραχλωράνθρακα;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΑΙΘΕΡΕΣ

9.1 Γενικά.

Οι αιθέρες είναι οι οργανικές ενώσεις, που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται είτε από τις αλκοόλες, με αντικατάσταση του ατόμου υδρογόνου του υδροξυλίου τους από αλκύλιο, ή από το νερό με αντικατάσταση και των δύο ατόμων υδρογόνου του από αλκύλια. Αν είναι όμοια και τα δύο αλκύλια του αιθέρα, τότε ο αιθέρας ονομάζεται **απλός** ($R-O-R$), ενώ, αν είναι διαφορετικά, ονομάζεται **μικτός** ($R-O-R'$). Αποτελούν ομόλογη σειρά οργανικών ενώσεων, που είναι ισομερείς με τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες, η οποία περιγράφεται από το γενικό τύπο $C_xH_{2x+2}O$.

Οι αιθέρες ονομάζονται συνήθως από τα ονόματα των δύο αλκυλίων, που περιέχουν, και τη λέξη «αιθέρας», π.χ.:

CH_3OCH_3 : διμεθυλαιθέρας (ένωση ισομερής με την αιθυλική αλκοόλη),

$CH_3CH_2OCH_3$: μεθυλαιθυλαιθέρας,

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$: διαιθυλαιθέρας ή «θειικός» αιθέρας ή απλά «αιθέρας» κλπ.

Οι αιθέρες παρασκευάζονται, όπως έχομε ήδη μάθει:

a) Από τα αλκυλαλογονίδια με επίδραση αλκοξειδίων (σελ. 148).

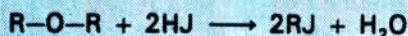
b) Από τις αλκοόλες με αφιδάτωσή τους είτε παρουσία H_2SO_4 στους $140^{\circ}C$ είτε πάνω από καταλύτη Al_2O_3 στους $240 - 260^{\circ}C$. (σελ. 155). Η μέθοδος αυτή προφανώς οδηγεί στη σύνθεση μόνο απλών αιθέρων.

Οι αιθέρες, όπως είδαμε και στο 7ο Κεφάλαιο, είναι ενώσεις πολύ πιο πτητικές από τις ισομερείς τους αλκοόλες, επειδή τα μόριά τους δεν συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου. Τα σημεία ζέσεώς τους είναι ανάλογα με εκείνα των κορεσμένων υδρογονανθράκων, που έχουν παραπλήσια μοριακά βάρη (Πίνακας 7.1). Έτσι, τα δύο πρώτα μέλη (CH_3OCH_3 και $CH_3CH_2OCH_3$) είναι αέρια, τα επόμενα υγρά πτητικά (π.χ. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$), ενώ τα ανώτερα είναι στερεά. Διαλύονται ελάχιστα στο νερό, ενώ είναι πολύ ευδιάλυτοι σε οργανικούς διαλύτες· οι υγροί αιθέρες μάλιστα είναι και οι ίδιοι δριστικά μέσα, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται και σαν μέσα εκχυλίσεως.

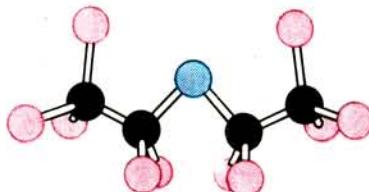
Οι αιθέρες είναι σώματα χημικά αδρανή· έτσι, σε αντίθεση με τις αλκοόλες, δεν λειδώνονται, δεν αντιδρούν με μεταλλικά αλκάλια (π.χ. Na), και δεν σχηματίζουν εστέρες. Οι κυριότερες αντιδράσεις, που δίνουν οι αιθέρες, είναι οι εξήν-

— Καίγονται οι αιθέρες και ιδιαίτερα τα κατώτερα μέλη είναι πολύ εύφλεκτα σώματα.

— Διασπώνται από τα υδραλογόνα και κυρίως από το HJ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



9.2 Διαιθυλαιθέρας: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$



Όνομάζεται ακόμη και «θειικός» αιθέρας λόγω του τρόπου παρασκευής του ή και απλά «αιθέρας». Ανακαλύφθηκε το 1540 από τον Valerius Cordus.

Παρασκευάζεται, όπως έχομε μάθει, είτε με επίδραση CH_3CH_2ONa σε αιθυλαλογονίδιο (σελ. 148) ή με αφυδάτωση της αιθυλικής αλκοόλης από H_2SO_4 στους $140^{\circ}C$ ή πάνω από Al_2O_3 στους $260^{\circ}C$ (σελ. 155). Για τη βιομηχανική παρασκευή του αιθέρα χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος με το H_2SO_4 , το οποίο θεωρητικά είναι δυνατό να αφυδατώσει απεριόριστες ποσότητες αιθυλικής αλκοόλης: στην πραγματικότητα, όμως, αντικαθίσταται, όταν μετατρέψει σε αιθέρα τετραπλάσια ποσότητα αλκοόλης από τη δική του. Ο αιθέρας, που παράγεται με τον τρόπο αυτό, διατηρεί διαλυμένη μικρή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης και SO_2 . Έτσι, για να ληφθεί σε καθαρή μορφή, πλένεται αρχικά με διάλυμα καυστικού αλκαλεούς για τη δέσμευση του SO_2 και στη συνέχεια με νερό για την απομάκρυνση της αιθυλικής αλκοόλης.

Ο αιθέρας είναι υγρό άχρωμο, ευκίνητο, πολύ πτητικό, με χαρακτηριστική «αιθέρια» οσμή· βράζει στους $34,6^{\circ}C$ και στερεοποιείται στους $-116^{\circ}C$. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό, ενώ αναμιγνύεται σε οποιαδήποτε αναλογία με την αιθυλική αλκοόλη, το βενζόλιο και τα περισσότερα από τα οργανικά διαλυτικά μέσα. Είναι ο ίδιος άριστο διαλυτικό μέσο και διαλύει λίπη, ρητίνες, διάφορα αλκαλοειδή καθώς και πολλά άλλα οργανικά αλλά και ανόργανα σώματα, όπως είναι το Br_2 , το J_2 , το S , ο P , άλατα μετάλλων με αλογόνα κ.ά.

Ο αιθέρας καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι ατμοί του σχηματίζουν με τον αέρα ή το καθαρό O_2 εκρηκτικά μίγματα, ενώ κατά την παραμονή τους δημιουργούν και **υπεροξείδια** ($R-O-O-R'$) ενώσεις εκρηκτικές και ισχυρά δηλητηριώδεις. Ο αιθέρας είναι χημικά αδρανής, όπως όλοι οι αιθέρες, ενώ αντιδρά μόνο με τα υδραλογόνα (HJ), σύμφωνα με τις γενικές αντιδράσεις, που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Ο άνυδρος ή απόλυτος αιθέρας προκύπτει με απόσταξη του αιθέρα παρουσία CaO ή άνυδρου CaCl_2 · ακολουθεί προσθήκη μεταλλικού Na και νέα απόσταξη.

Ο αιθέρας χρησιμοποιείται ευρύτατα ως διαλυτικό μέσον για την παρασκευή της άκαπνης πυρίτιδας, του κολλωδίου, της τεχνητής μέταξας, στα χημικά εργαστήρια και για την πραγματοποίηση εκχυλίσεων. Επειδή παράγεται ψύχος κατά τη γρήγορη εξάτμισή του, χρησιμοποιείται για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών. Ακόμη χρησιμοποιείται ως γενικό αναισθητικό αντί του χλωροφορμίου, σε σύγκριση με το οποίο εμφανίζεται πλεονεκτικότερος· πρέπει, όμως, να έχει παρασκευασθεί πρόσφατα και να προφυλάσσεται από την επίδραση του αέρα και του φωτός για να μην υπάρχει περίπτωση να περιέχει επικίνδυνα υπεροξείδια, που μπορεί να προκαλέσουν δηλητηριάσεις.

9.3 Ερωτήσεις.

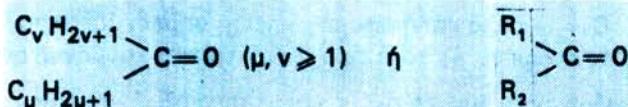
1. Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των αιθέρων; Από ποιον γενικό τύπο περιγράφονται;
2. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι αιθέρες; Δώστε τους γενικούς τους τύπους.
3. Πώς σχηματίζονται το ονόματα των αιθέρων; Δώστε μερικά παραδείγματα.
4. Ποιες είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής των αιθέρων; Πώς εφαρμόζονται αυτές στην περίπτωση του κοινού αιθέρα;
5. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αιθέρων;
6. Πώς επδρά το υδροιώδιο στους αιθέρες; Πώς εφαρμόζονται οι αντιδράσεις αυτές στον κοινό αιθέρα;
7. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του κοινού αιθέρα;
8. Πώς προκύπτει ο άνυδρος (απόλυτος) αιθέρας;
9. Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές του αιθέρα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΑΛΔΕΪΔΕΣ ΚΑΙ ΚΕΤΟΝΕΣ)

10.1 Γενικά.

Οι καρβονυλικές ενώσεις (αλδεύδες και κετόνες) είναι, όπως έχουμε μάθει, οι οργανικές ενώσεις, που περιέχουν στο μόριό τους τη διαθενή ρίζα $\text{C} = \text{O}$, που ονομάζεται **καρβονύλιο**. Έτσι, οι αλδεύδες έχουν το γενικό τύπο $\text{C}_v \text{H}_{2v+1} \text{C} = \text{O}$, που όπου $v \geq 0$, ή $\text{R}-\text{CHO}$. Η ρίζα $-\text{CHO}$ αποτελεί τη χαρακτηριστική ομάδα της ομόλογης σειράς των αλδεύδων που ονομάζεται **αλδεϋδομάδα**. Οι κετόνες αφ' ετέρου είναι οι ενώσεις, στις οποίες το καρβονύλιο είναι απ' ευθείας ενωμένο με δύο αλκύλια:



Αν τα δύο αλκύλια είναι όμοια, οι κετόνες ονομάζονται **απλές** ($\text{R}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$), ενώ, αν είναι διαφορετικά, **μικτές**.

Οι αλδεύδες παίρνουν την ονομασία τους σύμφωνα με το σύστημα IUPAC από το όνομα του υδρογονάνθρακα, που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, και την κατάληξη **-άλη**, ενώ οι κετόνες έχουν την κατάληξη **-όνη** στις καρβονυλικές ενώσεις δίνονται ακόμη και **εμπειρικές** ονομασίες. Έτσι, έχουμε π.χ.:

HCHO : μεθανάλη ή φορμαλδεύδη ή μυρμηκική αλδεύδη

CH_3CHO : αιθανάλη ή ακεταλδεύδη ή οξική αλδεύδη

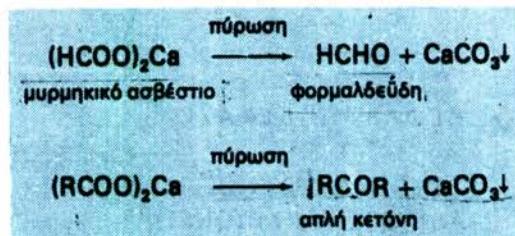
CH_3COCH_3 : προπανόνη ή ακετόνη ή διμεθυλοκετόνη ή οξόνη κλπ.

10.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Οι αλδεύδες και οι κετόνες είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

- Με οξείδωση των πρωτοταγών και των δευτεροταγών αλκοολών αντίστοιχα, (σελ. 154).

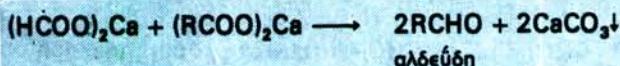
β) Με πύρωση των αλάτων των λιπαρών οξέων με ασβέστιο, ως εξής:



Αν αντί ενός μόνο άλατος χρησιμοποιηθούν δυο διαφορετικά (εκτός του άλατος του μυρμηκικού οξέος) προκύπτουν κετόνες μικτές:



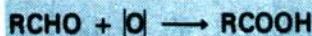
Οι αλδεύδες αφ' ετέρου παρασκευάζονται με πύρωση μιγμάτων αλάτων με Ca του μυρμηκικού και του κατάλληλου οξέος π.χ.:



10.3 Γενικές ιδιότητες.

Οι αλδεύδες και οι κετόνες παρουσιάζουν μεταξύ τους ομοιότητες, επειδή και οι δύο έχουν τη ρίζα $\geq C = 0$, αλλά και διαφορές, επειδή οι αλδεύδες έχουν άτομο υδρογόνου απ' ευθείας ενωμένο με το άτομο άνθρακα του καρβονυλίου. Έτσι:

α) Οι αλδεύδες οξειδώνονται εύκολα ακόμη και με ήπια οξειδωτικά μέσα και πρέχουν λιπαρά οξέα:



Οι αλδεύδες δηλαδή είναι αναγωγικά σώματα, ενώ οι κετόνες δεν οξειδώνονται, παρά μόνο κάτω από έντονες οξειδωτικές συνθήκες διασπώνται προς μίγματα λιπαρών οξέων. Έτσι, οι αλδεύδες διακρίνονται από τις ισομερείς τους κετόνες. Ήπια οξειδωτικά μέσα, που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, είναι συνήθως το αντιδραστήριο Fehling (φελίγγιο υγρό), για το οποίο θα πούμε παρακάτω, και το αμμωνιακό διάλυμά του AgNO_3 .

β) Οι αλδεύδες και οι κετόνες ανάγονται είτε καταλυτικά είτε από το υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες αντίστοιχα. Ωπως είδαμε στις γενικές παρασκευές των λακούλων (σελ. 151-152).

γ) Δίνουν αντιδράσεις προσθήκης πάνω στο διπλό δεσμό άνθρακα - οξυγόνου του καρβονυλίου. Έτσι, μπορούν να αντιδράσουν π.χ. με NH_3 , HCN , αντιδραστήρια Grignard, αλκοόλες κλπ.

δ) Δίνουν προϊόντα συμπυκνώσεως παρουσία αρακών διαλυμάτων βάσεων (π.χ. NaOH) ή ZnCl_2 . Με επίδραση πυκνών και θερμών διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων οι αλδεύδες πολυμερίζονται, δίνοντας ρητίνες.

10.4 Φορμαλδεύδη ή μεθανάλη: HCHO.

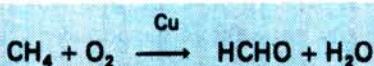


Η φορμαλδεύδη είναι το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς των κορεσμένων μονοαλδεύδων. Σχηματίζεται σε μικρά ποσά κατά την ατελή καύση διαφόρων οργανικών σωμάτων (ζάχαρη, ξύλο, χαρτί, κ.ά.).

Η φορμαλδεύδη παρασκευάζεται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των αλδεύδων, δηλαδή είτε με θερμική διάσπαση του μυρμηκικού ασβεστίου ή με οξείδωση της μεθυλικής αλκοόλης σύμφωνα με την αντίδραση:



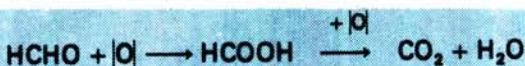
Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται τόσο στο εργαστήριο όσο και στη βιομηχανία· διαβιβάζεται μήγα στιγμές μεθυλικής αλκοόλης και O_2 ή αέρα πάνω από θερμαινόμενο καταλύτη, συνήθως Cu. Το προϊόν αυτής της μεθόδου είναι ένα υδατικό διάλυμα HCHO 40% κ.ο. περίπου, που περιέχει και μικρά ποσά μεθυλικής αλκοόλης, και ονομάζεται **φορμόλη**. Η φορμαλδεύδη παρασκευάζεται ακόμη και με ειδικές μεθόδους π.χ. με καταλυτική οξείδωση του μεθανίου από το O_2 :



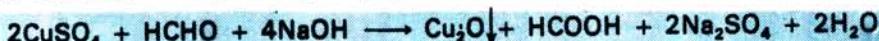
Η φορμαλδεύδη είναι στη συνήθη θερμοκρασία αέριο με έντονη χαρακτηριστική οσμή· υγροποιείται εύκολα (σ.ζ. -21°C) και είναι πολύ ευδιάλυτη στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη.

Η φορμαλδεύδη δίνει τις γενικές αντιδράσεις των αλδεϋδών· έτσι:

α) Έχει αναγωγικές ιδιότητες: παρουσία οξειδωτικών μέσων οξειδώνεται αρχικά σε μυρμηκικό οξύ και στη συνέχεια προς CO_2 :



Για την οξείδωσή της μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα συνηθισμένα οξειδωτικά μέσα, όπως είναι τα KMnO_4 , MnO_2 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, σε δίχιο περιβάλλον· όμως το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται και με ηπιότερα οξειδωτικά μέσα, όπως είναι υδατικό διάλυμα AgNO_3 και NH_3 και το «φελλγγειο υγρό». Αυτό το τελευταίο αποτελείται από ένα διάλυμα CuSO_4 και από ένα διάλυμα NaOH , που περιέχει και τρυγικά ανιόντα (τρυγικό καλιονάτριο). Η ανάμιξη των δύο διαλυμάτων πραγματοποιείται πριν ακριβώς από την αντίδραση οξειδοαναγωγής, που έχει ως εξής:



Ο σχηματισμός του Cu_2O , που είναι χαρακτηριστικό κεραμέρυθρο ίζημα, είναι ενδεικτικό της παρουσίας της αλδεϋδομάδας σε κάποιο οργανικό μόριο.

β) Δίνει αντιδράσεις προσθήκης με HCN , αντιδραστήρια Grignard κλπ.

γ) Πολυμερίζεται εύκολα, δίνοντας την παραφορμαλδεύδη $(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$.

δ) Συμπυκνώνεται κάτω από κατάλληλες συνθήκες, δίνοντας μίγμα απλών σακχάρων (μονοσακχαριτών):



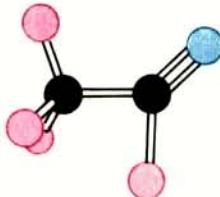
ε) Όταν θερμαίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (π.χ. διάλυμα NaOH), υφίσταται αυτοξειδοαναγωγή, σχηματίζοντας ισομεριακό μίγμα μεθυλικής αλκοόλης και άλατος του μυρμηκικού οξέος:



Η αντίδραση αυτή της ταυτόχρονης οξειδώσεως και αναγωγής της αλδεύδης είναι γνωστή ως **αντίδραση Cannizzaro**.

Η φορμαλδεύδη χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία σε διάφορες συνθέσεις (π.χ. βιομηχανία χρωμάτων, βιρσοδεψία κ.ά.), από τις οποίες σημαντικότερη είναι η παρασκευή πλαστικών υλών. Έτσι με πολυμερισμό της φορμαλδεύδης και της φαινόλης παράγεται ο **βακελίτης**, που ανήκει στην κατηγορία των θερμοσκληρυνομένων πλαστικών και που χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό· ανάλογα πλαστικά λαμβάνονται με πολυμερισμό της φορμαλδεύδης με την ουρία και τη θειουρία. Με την καζείνη (πρωτεΐνη του γάλατος) δίνει τον **γαλάλιθο**, πολυμερές υλικό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή διαφόρων αντικειμένων και κομψοτεχνημάτων και τη **λανιτάλη**, τεχνητή υφάνσιμη ύλη, που υποκαθιστά το μαλλί. Τέλος, με τη μορφή της φορμόλης, χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και αντισηπτικό. Επειδή πήζει το λεύκωμα χρησιμοποιείται και ως συντηρητικό των βιολογικών παρασκευασμάτων.

10.5 Ακεταλδεύδη ή αιθανάλη: CH_3CHO .

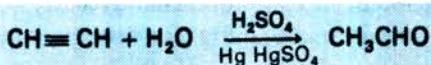


Σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση ως ενδιάμεσο προϊόν καθώς και κατά την οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης από τον αέρα. Βρίσκεται επίσης σε ίχνη στην ακάθαρτη μεθυλική και αιθυλική αλκοόλη, στο κρασί και σε ορισμένα είδη τυριού.

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των αλδεύδων, δηλαδή με θέρμανση μίγματος μυρμηκικού και οξικού ασβεστίου, ή με οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης καταλυτικά ή με τη βοήθεια KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, κλπ. π.χ.:

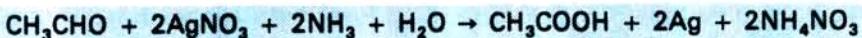


Βιομηχανικά παρασκευάζεται, όπως έχομε μάθει, με προσθήκη νερού στο ακετυλένιο· η σύνθεση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω των φθηνών πρώτων υλών, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ακετυλενίου:

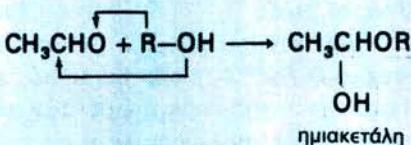


Η ακεταλδεύδη είναι υγρό, άχρωμο, πολύ ευκίνητο, που αναμιγνύεται με το νερό, την αλκοόλη και τον αιθέρα σε οποιαδήποτε αναλογία. Ακολουθεί τις γενικές ιδιότητες των αλδεύδων, έτσι:

α) Οξειδώνεται προς οξικό οξύ ακόμη και από ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι το φελίγγειο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 , π.χ.:



β) Δίνει αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό άνθρακα-οξυγόνου του καρβονυλίου' απ' αυτές ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η προσθήκη αλκοολών:



Όπως θα δούμε στη συνέχεια, αντιδράσεις αυτού του τύπου είναι χαρακτηριστικές στην περίπτωση των απλών σακχάρων.

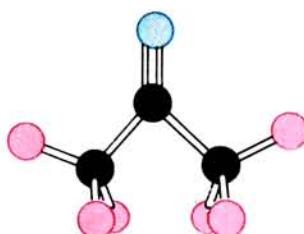
γ) Δίνει υπό κατάλληλες συνθήκες πολυμερισμένα προϊόντα, όπως είναι η **παραλδεύδη** (τριμερές) και η **μεταλδεύδη** (τετραμερές), που με το όνομα «μέτα» χρησιμοποιείται στο εμπόριο ως «στερεό οινόπνευμα».

δ) Σε αλκαλικό περιβάλλον, σε αντίθεση με τη φορμαλδεύδη, που υφίσταται αυτοξειδωναγωγή, η ακεταλδεύδη συμπυκνώνεται, όταν έρχεται σε επαφή με αραιά διαλύματα καυστικών αλκάλεων, ενώ όταν αυτά είναι πυκνά και θερμά δίνει ρητίνες υψηλού μοριακού βάρους.

ε) Η ακεταλδεύδη είναι η μόνη αλδεύδη, που δίνει την αλοφορμική αντίδραση (σελ. 155).

Η ακεταλδεύδη χρησιμοποιείται για την παρασκευή του οξικού οξέος και ως αναγωγικό μέσο για την κατασκευή κατόπτρων.

10.6 Ακετόνη ή προπανόνη: CH_3CCH_3 .



Η ακετόνη βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες στο ξύλοξος μαζί με τη μεθυλική αλκοόλη και το οξικό οξύ. Σε μικρά ποσά υπάρχει στο αίμα και στον ιδρώτα και σε ακόμη μεγαλύτερα στο αίμα και τα ούρα των διαβητικών.

Παρασκευάζεται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των κετονών

(Θέρμανση οξικού ασβεστίου, οξείδωση της ισοπροπυλικής αλκοόλης) αλλά παράγεται και από τα πετρέλαια, το ακετυλένιο καθώς και με ειδική ζύμωση των σακχάρων.

Η ακετόνη είναι υγρό άχρωμο, ευκίνητο με ευχάριστη οσμή· βράζει στους 56°C και αναμιγνύεται με το νερό, την αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα σε οποιαδήποτε αναλογία. Αποτελεί άριστο διαλυτικό μέσο πολλών οργανικών και ανοργάνων σωμάτων. Παρέχει τις γενικές αντιδράσεις των κετονών· έτσι:

α) Δεν οξειδώνεται με ήπια οξειδωτικά μέσα· κάτω από έντονες συνθήκες οξειδώσεως διασπάται προς CH_3COOH και CO_2 . Είναι πολύ εύφλεκτη (καίγεται προς CO_2 και H_2O).

β) Δίνει αντιδράσεις προσθήκης με HCN κλπ.

γ) Δεν πολυμερίζεται, ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον δίνει διάφορα προϊόντα συμπυκνώσεως καθώς και ακόρεστες ενώσεις.

δ) Δίνει, όπως δίλες οι μεθυλοκετόνες, την αλοφορμική αντίδραση.

Η ακετόνη εφαρμόζεται σε σημαντικό βαθμό ως διαλυτικό μέσο, στη βιομηχανία των εκρηκτικών υλών, για την παρασκευή της τεχνητής μέταξας και διαφόρων πλαστικών υλικών (κελουσλοίτης κ.ά.). Ακόμη χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του CHCl_3 , του CHJ_3 κλπ.

10.7 Χλωράλη ή τριχλωροακεταλδεύδη: CCl_3CHO .

Παρασκευάζεται με επίδραση Cl_2 στην αιθυλική αλκοόλη ή στην ακεταλδεύδη (σελ. 155). Είναι υγρό, άχρωμο, έλαιωδες με έντονη διαπεραστική οσμή. Δεν διαλύεται στο νερό, αντιδρά δύμως μ' αυτό, παρέχοντας τον *υδρίτη της χλωράλης*: $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, που είναι ένωση αξιοσημείωτα σταθερή, αν και υπάρχουν δύο ομάδες υδροξυλίου στο ίδιο άτομο άνθρακα.

Η χλωράλη δίνει, όπως και η ακεταλδεύδη, αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό άνθρακα-οξυγόνου και οξειδώνεται προς τριχλωροοξικό οξύ: CCl_3COOH . Τέλος, διασπάται από τα καυστικά αλκάλεα κατά την αλοφορμική αντίδραση, προς άλας του μυρμηκικού οξέος και χλωροφόριο.

Χρησιμοποιείται για την παρασκευή του χλωροφορμίου, του εντομοκτόνου DDT, και γενικά σε διάφορες συνθέσεις. Ο υδρίτης της χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα ως υπνωτικό.

10.8 Ερωτήσεις.

- Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μέρια των καρβονυλικών ενώσεων; Από ποιους γενικούς τύπους περιγράφονται;
- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι κετόνες; Δώστε τους γενικούς τύπους.
- Πώς παίρνουν τις ονομασίες τους οι καρβονυλικές ενώσεις; Δώστε μερικά παραδείγματα.
- Με ποιους τρόπους είναι δυνατό να παρασκευασθούν οι αλδεύδες και οι κετόνες; Αναφέρατε τις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις.
- Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθούν οι αλδεύδες και οι κετόνες από άλατα του ασβεστίου των λιπαρών οξέων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες των αλδεύδων και των κετονών;
- Με ποιους τρόπους παρασκευάζονται η φορμαλδεύδη, η ακεταλδεύδη και η ακετόνη;
- Τι είναι η φορμόλη και πού χρησιμοποιείται;

9. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες της φορμαλδεύδης, της ακεταλδεύδης και της ακετόνης;
 10. Από ποια συστατικά αποτελείται το φελίγγειο υγρό; Πού χρησιμοποιείται;
 11. Πώς η φορμαλδεύδη και η ακεταλδεύδη ανάγουν το φελίγγειο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 ; Δώστε τις σχετικές αντιδράσεις.
 12. Ποια είναι τα προϊόντα πολυμερισμού και συμπυκνώσεως της φορμαλδεύδης και της ακεταλδεύδης;
 13. Ποια είναι τα προϊόντα προσθήκης μιας αλκοόλης στην ακεταλδεύδη;
 14. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθύνη η ακεταλδεύδη, η ακετόνη και η χλωράλη από πρώτη ύλη το ανθρακασβέστιο;
 15. Τι είναι ο βακελίτης, ο γαλάλιθος και η λανιτάλη;
 16. Ποια είναι τα προϊόντα προσθήκης αντιδραστηρίων Grignard στη φορμαλδεύδη, την ακεταλδεύδη και την ακετόνη; Ποια είναι τα τελικά προϊόντα, που προκύπτουν από την ενυδάτωσή τους;
 17. Πώς επιδρά το Cl_2 στην ακεταλδεύδη και στην ακετόνη σε αλκαλικό περιβάλλον;
 18. Πώς παρασκευάζεται η χλωράλη και πού χρησιμοποιείται;
 19. Ως προς ποιες ιδιότητες διαφέρει η φορμαλδεύδη από την ακεταλδεύδη;
 20. Πού χρησιμοποιούνται η φορμαλδεύδη, η ακεταλδεύδη και η ακετόνη;
 21. Τι είναι ο υδρίτης της χλωράλης; Ποια είναι η χαρακτηριστική του ιδιότητα;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ (ΚΑΡΒΟΝΙΚΑ ΟΞΕΑ)

11.1 Γενικά περί ωργανικών οξέων.

Τα οργανικά οξέα είναι οι ενώσεις εκείνες, που περιέχουν στο μόριό τους τη χαρακτηριστική ομάδα $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ (ή συνεπτυγμένα $-\text{COOH}$), που ονομάζεται **καρβοξύλιο** και η οποία συνδέεται απ' ευθείας με άτομο άνθρακα. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα οργανικά οξέα προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός, δύο ή και περισσότερων ατόμων υδρογόνου τους από ομάδες καρβοξυλίου· γι' αυτό διακρίνονται αντίστοιχα σε **μονοκαρβονικά, δικαρβονικά κλπ οξέα**.

Υπάρχουν ακόμη και οργανικά οξέα, που εκτός από το καρβοξύλιο, περιέχουν στο μόριό τους και άλλους υποκαταστάτες ή χαρακτηριστικές ομάδες, όπως π.χ. αλογόνα, υδροξύλια, αμινομάδες κλπ και που ονομάζονται αντίστοιχα **αλογονοξέα, υδροξυοξέα, αμινοξέα** κλπ.

11.2 Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα.

11.2.1 Γενικά.

Τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου τους από την ομάδα του καρβοξυλίου· περιγράφονται από το γενικό τύπο $\text{C}_v \text{H}_{2v+1} \text{COOH}$ ($v \geq 0$) ή $\text{R}-\text{COOH}$. Επειδή μερικά από τα ανώτερα μέλη της σειράς (π.χ. παλμιτικό οξύ, στεατικό οξύ) αποτελούν συστατικά των λιπών, τα μονοκαρβονικά οξέα ονομάζονται και **λιπαρά οξέα**.

Όπως είδαμε και στο 3ο Κεφάλαιο, (σελ. 118) τα λιπαρά οξέα είναι δυνατό να ονομασθούν σύμφωνα με το σύστημα IUPAC από το όνομα του υδρογονάνθρακα, που έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, και την κατάληξη **-ικό οξύ**. Συναντώνται, όμως, και με εμπειρικά ονόματα· π.χ.:

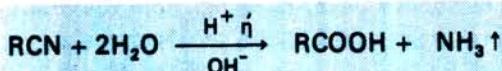
HCOOH :	μεθανικό οξύ	ή μυρμηκικό οξύ
CH_3COOH :	αιθανικό οξύ	ή οξικό οξύ
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$:	βουτανικό οξύ	ή βουτυρικό οξύ
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$:	δεκαεξανικό οξύ	ή παλμιτικό οξύ
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$:	δεκαοκτανικό οξύ	ή στεατικό οξύ κλπ.

11.2.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

α) Με οξείδωση των αντίστοιχων πρωτοταγών αλκοολών ή αλδεϋδών (σελ. 164).

β) Από τα **νιτρίλια** (RCN) με υδρόλυσή τους σε όξινο ή σε αλκαλικό περιβάλλον:



Τα νιτρίλια, όπως είναι γνωστό (σελ. 148) παράγονται από τα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια με επίδραση κυανιούχων αλάτων.

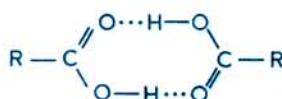
γ) Από τα αντιδραστήρια Grignard με επίδραση CO_2 (σελ. 150).

δ) Με υδρόλυση των εστέρων τους· η μέθοδος αυτή έχει ενδιαφέρον μόνο για τα ανώτερα μονοκάρβονικά οξέα.

11.2.3 Φυσικές Ιδιότητες.

Τα κατώτερα μέλη της σειράς των μονοκαρβονικών οξέων είναι υγρά άχρωμα, ευκίνητα, με χαρακτηριστική διαπεραστική οσμή, που αναμιγνύονται με το νερό σε οποιαδήποτε αναλογία. Τα μεσαία μέλη είναι υγρά, ελαιώδη, με δυσάρεστη οσμή, ελάχιστα διαλυτά στο νερό. Τέλος, τα ανώτερα μέλη είναι στερεά, κρυσταλλικά σώματα, άσημα και αδιάλυτα στο νερό. Όλα γενικά τα λιπαρά οξέα είναι διαλυτά στην αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα.

Όπως συμβαίνει και με τις αλκοόλες, τα σημεία ζέσεως των λιπαρών οξέων είναι πάρα πολύ υψηλά σε σύγκριση με εκείνα άλλων οργανικών ενώσεων (π.χ. υδρογονανθράκων) με παραπλήσιο μοριακό βάρος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια των οξέων. Από μετρήσεις της πυκνότητας των ατμών οξέων, που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από το σημείο βρασμού τους, διαπιστώθηκε ότι το μοριακό τους βάρος είναι ακριβώς διπλάσιο εκείνου, που υπολογίζεται με βάση το γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{COOH}$. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα μόρια των λιπαρών οξέων είναι «διπλά», δηλαδή ανά δύο συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου σύμφωνα με το σχήμα:



11.2.4 Χημικές Ιδιότητες.

α) Μία από τις πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες των μονοκαρβονικών οξέων και γενικότερα όλων των οργανικών οξέων είναι η δξιη συμπεριφορά τους· πάντως είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες και οπωσδήποτε εμφανίζουν ασθενέστερο δξιο χα-

ρακτήρα από τα γνωστότερα ανόργανα οξέα (π.χ. HCl, H₂SO₄, HNO₃). Έτσι σε υδατικά διαλύματα δίστανται σε ιόντα:



και επομένως αντιδρούν με βάσεις, ανυδρίτες βάσεων, ανθρακικά άλατα, και με μέταλλα ηλεκτροθετικότερα του υδρογόνου και παρέχουν άλατα.

β) Τα οργανικά οξέα αντιδρούν με αλκοόλες και παρέχουν τους εστέρες των οργανικών οξέων σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση π.χ.:



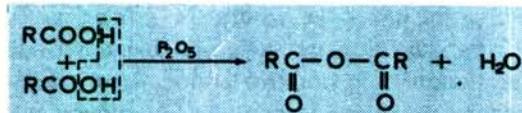
γ) Οι εστέρες ανήκουν στα **παράγωγα των οξέων** με τον όρο αυτό περιλαμβάνονται όλες οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν, αν αντικατασταθεί το υδροξύλιο του καρβοξυλίου από κάποιο άλλο άτομο ή ρίζα. Η μονοσθενής ρίζα, που προκύπτει, αν από το μόριο του οξέος αφαιρεθεί το υδροξύλιο το καρβοξυλίου του, ονομάζεται **ακύλιο** (RC=O) π.χ. HC=O (φορμύλιο), CH₃C=O (ακετύλιο) κλπ.

Έτσι, έκτος από τους εστέρες παράγωγα των οξέων είναι:

Τα **ακυλαλογονίδια** (RCOXI όπου X : Cl, Br) που παρασκευάζονται με επίδραση κατάλληλων μέσων αλογονώσεως (π.χ. PCl₃, PCl₅) στα οξέα. Π.χ.:



Οι **ανυδρίτες** που προέρχονται από επίδραση των οξέων μεταξύ τους και αφαίρεση νερού με τη βοήθεια κατάλληλου αφυδατικού μέσου (π.χ. P₂O₅):



Οι ανυδρίτες σχηματίζονται ακόμη και με επίδραση οξέων σε ακυλαλογονίδια:



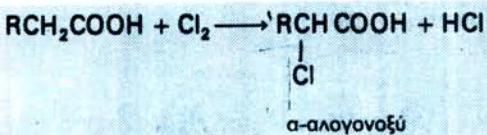
Τα **αμίδια** που παρασκευάζονται από τη θέρμανση των αμμωνιακών αλάτων των οξέων, π.χ.:



ή από την επίδραση NH₃ στα άλλα παράγωγα των οξέων (ακυλαλογονίδια, ανυδρίτες, εστέρες).

δ) Τα οργανικά οξέα ανάγονται δύσκολα και μόνο παρουσία καταλυτών σε αλδεύδες ή πρωτοταγείς αλκοόλες.

ε) Τα οργανικά οξέα με επίδραση αλογόνων παρουσία φωτός ή καταλυτών (π.χ. ερυθρού φωσφόρου) αντικαθιστούν άτομα υδρογόνου του πλησιέστερου προς το καρβοξύλιο στόμου άνθρακα (α-ατόμου άνθρακα) και παρέχουν **α-αλογονοξέα** π.χ.:



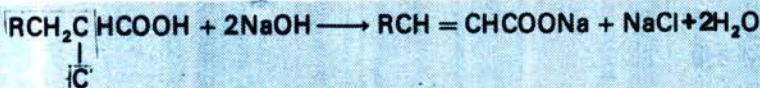
Η αντίδραση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία στην Οργανική Χημεία γιατί από τα αλογονοξέα είναι δυνατό να παρασκευάσουμε πολύ εύκολα άλλες κατηγορίες οξέων, όπως είναι τα υδροξυοξέα, τα αμινοξέα, τα ακόρεστα οξέα κλπ.

11.3 Ακόρεστα οξέα.

11.3.1 Γενικά.

Τα ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου τους από κορβοξύλιο. Έτσι, έχουμε ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα με ένα διπλό δεσμό με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v-1}\text{COOH}$, με δύο διπλούς δεσμούς ή ένα τριπλό δεσμό με γενικό τύπο $\text{C}_v\text{H}_{2v-3}\text{COOH}$ κλπ.

Τα ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα είναι δυνατό να παρασκευασθούν είτε με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των ακόρεστων υδρογονανθράκων (σελ. 137) ή με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων, (σελ. 171) ξεκινώντας από τις κατάλληλες πρώτες ύλες. Όμως, η βασική μέθοδος παρασκευής τους είναι η αφυδραλογόνωση των αλογονοξέων:

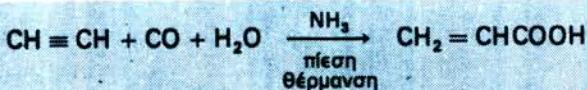


Από το άλας του οξέος προκύπτει εύκολα το οξύ με κατεργασία με κάποιο ισχυρό ανόργανο οξύ.

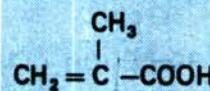
Τα ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα είναι υγρά ή στερεά σώματα και έχουν περισσότερο έντονο τον δύσινο χαρακτήρα σε σχέση με τα κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα. Παρέχουν τις αντιδράσεις τόσο των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων δύο και των ακόρεστων υδρογονανθράκων, όπως είναι π.χ. οι αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό.

11.3.2 Ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ.

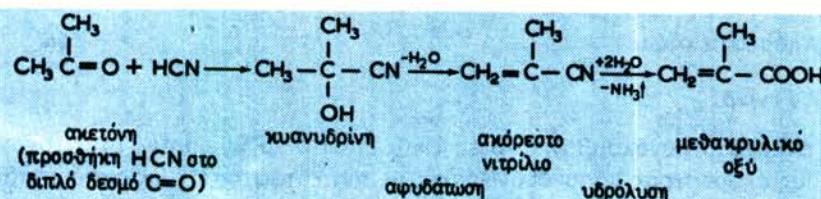
Το **ακρυλικό ή προπενικό οξύ** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ παρασκευάζεται κυρίως από το ακετυλένιο με επίδραση CO και H_2O παρουσία καταλύτη:



Το μεθακρυλικό ή μεθυλο-προπενικό οξύ:



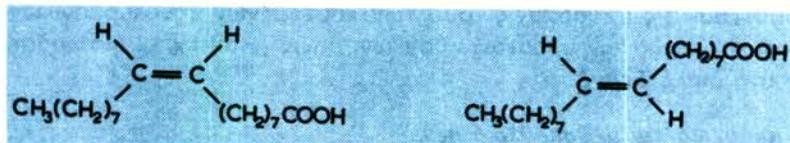
εξ άλλου παρασκευάζεται με την εξής διαδικασία, που είναι γνωστή ως **κυανυδρινική σύνθεση**:



Το ακρυλικό και το μεθακρυλικό οξύ είναι υγρά άχρωμα, με έντονη ερεθιστική οσμή, ευδιάλυτα στο νερό, την αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Με πολυμερισμό κυρίως των εστέρων τους, παράγονται πλαστικά υλικά, που χαρακτηρίζονται από εξαιρετική διαφάνεια και που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υαλοπινάκων ασφαλείας (Plexiglas, Perspex, Diakon, Lucite κ.α.), που είναι κατάλληλοι για αυτοκίνητα και αεροπλάνα, την κατασκευή οπτικών οργάνων, τεχνητών δοντιών, χειρουργικών εργαλείων, φακών επαφής, κοσμημάτων κλπ.

11.3.3 Ελαιϊκό οξύ.

Ονομάζεται και δεκαοκτεν(9)ικό οξύ: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ σύμφωνα με το σύστημα IUPAC. Αποτελεί, όπως έχομε μάθει, κύριο συστατικό των λιπών και των ελαίων. Στον παραπάνω συντακτικό τύπο εξ αιτίας του διπλού δεσμού αντιστοιχούν δύο γεωμετρικά στερεοϊσομερή:



cis - ισομερές
(ελαιϊκό οξύ)

trans - ισομερές
(ελαιϊδικό οξύ)

απ' αυτά το ελαιϊκό οξύ, που απαντά στη φύση, είναι το cis-ισομερές. Το trans-ισομερές, που είναι γνωστό και ως **ελαιϊδικό οξύ**, δεν είναι φυσικό προϊόν. Το ελαιϊκό οξύ είναι άχρωμο, ελαιώδες υγρό, ενώ το ελαιϊδικό οξύ λευκό κρυσταλλικό σώμα.

11.4 Δικαρβονικά οξέα.

11.4.1 Γενικά.

Δικαρβονικά οξέα ονομάζονται τα οργανικά οξέα, που περιέχουν στο μόριό τους δύο ρίζες καρβοξυλίου· πρόκειται επομένως για διβασικά οξέα. Είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες, αν αντικατασταθούν δύο άτομα υδρογόνου από καρβοξύλια. Διακρίνονται σε κορεσμένα και σε ακόρεστα. Τα κορεσμένα δικαρβονικά οξέα έχουν το γενικό τύπο $C_vH_{2v}(COOH)_2$ ($v \geq 0$) ή $C_vH_{2v-2}O_4$ ($v \geq 2$): απ' αυτά σπουδαιότερα είναι εκείνα, στα οποία τα δύο καρβοξύλια είναι τοποθετημένα στα δύο άκρα της ανθρακικής αλυσίδας: $HOOC(CH_2)_vCOOH$ ($v \geq 0$).

Τα δικαρβονικά οξέα μπορούν να ονομασθούν σύμφωνα με το σύστημα IUPAC· όμως, αναφέρονται συνήθως με εμπειρικές ονομασίες, που οφείλονται κυρίως στη φυσική τους προέλευση.

Τα σπουδαιότερα δικαρβονικά οξέα είναι:

$HOOCOOH$:	οξαλικό οξύ
$HOOCCH_2COOH$:	μηλονικό οξύ
$HOOC(CH_2)_2COOH$:	ηλεκτρικό οξύ
$HOOC(CH_2)_3COOH$:	γλουταρικό οξύ και
$HOOC(CH_2)_4COOH$:	αδιπικό οξύ που αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή του πολυμερούς Nylon 66 .

Τα δικαρβονικά οξέα παρασκευάζονται σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των οξέων, ξεκινώντας από τις κατάλληλες πρώτες ύλες (π.χ. οξείδωση δι-πρωτοταγών δισθενών αλκοολών, διαλδεϋδών, υδροξυοξέων κλπ. ή υδρόλυση δινιτριλίων).

Είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά, άχρωμα και άσμα.

Είναι ισχυρότερα οξέα από τα μονοκαρβονικά όμως, η ισχύς τους ελαττώνεται δύσο τα δύο καρβοξύλια είναι περισσότερο απομακρυσμένα μεταξύ τους.

Με θέρμανση το οξαλικό και το μηλονικό οξύ διασπώνται με απελευθέρωση CO_2 (αποκαρβοξυλίωση), το ηλεκτρικό και το γλουταρικό οξύ αφυδατώνονται, σχηματίζοντας κυκλικούς εσωτερικούς ανυδρίτες, ενώ τα υπόλοιπα δικαρβονικά οξέα αποστάζουν υπό ελαττωμένη πίεση. Ως προς τις υπόλοιπες χημικές τους ιδιότητες τα δικαρβονικά οξέα μοιάζουν με τα μονοκαρβονικά οξέα: δίνουν ανάλογα με εκείνα παράγωγα (αλογονίδια, ανυδρίτες, εστέρες, αμίδια) και σχηματίζουν δύο σειρές αλάτων (δξινά και κανονικά) και δύο σειρές εστέρων (δξινους και ουδέτερους).

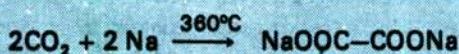
11.4.2 Οξαλικό οξύ: $HOOC-COOH$ ($H_2C_2O_4$).

Το οξαλικό (αιθανοδικό) οξύ, είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση ιδιαίτερα στο φυτικό βασίλειο, κυρίως υπό τη μορφή των αλάτων του με αισβέστιο ή κάλιο όπου

πιθανόν να σχηματίζεται σαν αποτέλεσμα της οξειδωτικής αποσυνθέσεως πολυ-πλόκων οργανικών ενώσεων, όπως είναι οι υδατάνθρακες. Ακόμη απαντά και σε ζωικούς οργανισμούς ως συστατικό των τοιχωμάτων των κυττάρων τους και ως συστατικό των ούρων, όπου αυξάνεται σε παθολογικές καταστάσεις.

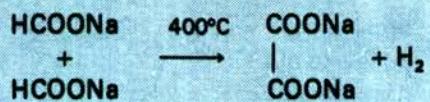
Παρασκευάζεται:

α) Με τη μορφή άλατος με απ' ευθείας ένωση CO_2 και μεταλλικού νατρίου στους 360°C :



το οξαλικό νάτριο μετατρέπεται με κατεργασία με Ca(OH)_2 σε οξαλικό ασβέστιο, από το οποίο με οξίνιση με H_2SO_4 προκύπτει το ελεύθερο οξαλικό οξύ.

β) Επίσης με τη μορφή άλατος με θέρμανση του μυρμηκικού νατρίου στους 400°C :



γ) Με υδρόλυση του δικυανίου: $(\text{CN})_2$ σε δινιού ή αλκαλικό περιβάλλον:



δ) Με οξειδωση μονοσακχαριτών ή ολιγοσακχαριτών με πυκνό διάλυμα HNO_3 ή με «οξειδωτική τήξη» κυτταρίνης με αλκαλία.

Το οξαλικό οξύ είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, που κρυσταλλώνεται με δύο μόρια νερού. Έχει ξινή, δυσάρεστη γεύση και σε μεγάλες σχετικά ποσότητες ($15 - 20\text{g}$) δρα δηλητηριωδώς, αφού προκαλεί παράλυση της καρδιάς. Τήκεται στους $101,5^\circ\text{C}$, χάνοντας συγχρόνως και τα μόρια του κρυσταλλικού νερού του.

Το οξαλικό οξύ είναι μέτρια ισχυρό οξύ· πάντως είναι το ισχυρότερο από τα δικαρβονικά οξέα· σχηματίζει δύο σειρές αλάτων και εστέρων. Αντιδρά σύμφωνα με τις γενικές ιδιότητες των δικαρβονικών οξέων και επί πλέον:

— Αποκαρβοξυλιώνεται, όταν θερμαίνεται απότομα ή παρουσία H_2SO_4 :



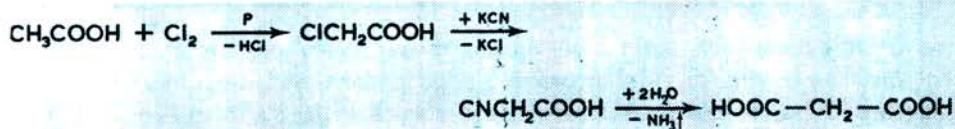
— Οξειδώνεται από τα ισχυρά οξειδωτικά μέσα προς CO_2 :



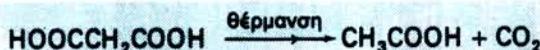
Το οξαλικό οξύ χρησιμοποιείται ως αναλυτικό αντιδραστήριο, στη βαφική για τις λεύκανση κυτταρινούχων υλικών (π.χ. άχυρο, ψάθα), στη στίλβωση χάλκινων και μπρούντζινων αντικειμένων, στη φωτογραφική κλπ.

11.4.3 Μηλονικό οξύ: $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$.

Το μηλονικό οξύ παρασκευάζεται από το οξικό οξύ ως εξής:



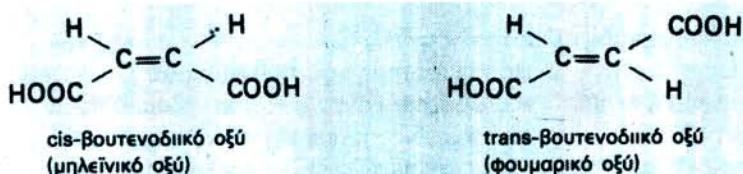
Το μηλονικό οξύ είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, άχρωμο, ευδιάλυτο στο νερό και μάλιστα περισσότερο από το οξαλικό οξύ. Αντιδρά κατά τις γενικές χημικές ιδιότητες των δικαρβονικών οξέων και επί πλέον αποκαρβοξυλιώνεται, όπως και το οξαλικό οξύ κατά την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα δύο άτομα υδρογόνου του μεθυλενίου του μηλονικού οξέος υποκαθίστανται πολύ εύκολα από αλκύλια ($-R$) κάνουν το μηλονικό οξύ πολύτιμο αντιδραστήριο για την Οργανική Χημεία. Τα υποκατεστημένα μηλονικά οξέα αποκαρβοξυλιώνονται όπως και το απλό μηλονικό οξύ, δίνοντας πλήθος από χρήσιμα προϊόντα (μηλονική σύνθεση). Έτσι παρασκευάζονται μία σειρά από σπουδαία υπνωτικά και αναισθητικά φάρμακα, όπως είναι η λουμινάλη, η πεντοθάλη και άλλα βαρβιτουρικά.

11.4.4 Μηλεϊνικό και φουμαρικό οξύ.

Το μηλεϊνικό και το φουμαρικό οξύ είναι, όπως έχομε πει, τα cis και trans γεωμετρικά ισομερή του βουτενοδικού οξέος:



Τα δύο αυτά οξέα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τις φυσικές και τις χημικές τους ιδιότητες, πράγμα που γενικότερα συμβαίνει με όλες τις ακόρεστες με ένα διπλό δεσμό οργανικές ενώσεις. Έτσι, από τα τα δύο ισομερή φυσικό προϊόν είναι μόνο το φουμαρικό οξύ, το οποίο σε αντίθεση με το μηλεϊνικό οξύ μπορεί να αποτελέσει και τροφή για μικροοργανισμούς. Το μηλεϊνικό οξύ καθώς και το άλας του με βάριο είναι ευδιάλυτα στο νερό σε αντίθεση με τα trans ισομερή τους. Ακόμη, το φουμαρικό οξύ όταν θερμαίνεται τήκεται στους 287°C , ενώ το μηλεϊνικό στους 130°C . Τέλος, το μηλεϊνικό οξύ αφιδατώνεται σχηματίζοντας εσωτερικό κυκλικό ανυδρίτη, το μηλεϊνικό ανυδρίτη με τύπο:



που δημιουργήθηκε (σελ. 144), είναι διενόφιλο αντιδραστήριο και χρησιμοποιείται στις διενικές συνθέσεις. Με καταλυτική υδρογόνωση, οπότε ανορθώνεται ο διπλός δεσμός, και τα δύο οξέα μετατρέπονται στο αντίστοιχο κορεσμένο δικαρβονικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ HOOCCH₂CH₂COOH.

11.5 Υδροξυξέα.

11.5.1 Γενικά.

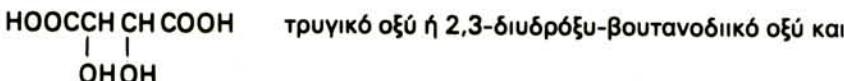
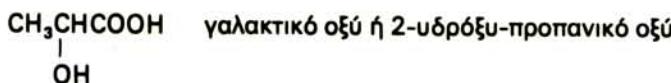
Υδροξυξέα ονομάζονται τα καρβονικά οξέα, που περιέχουν στο μόριό τους ένα ή περισσότερα αλκοολικά υδροξύλια· τα απλούστερα απ' αυτά είναι όσα περιέχουν ένα καρβοξύλιο και ένα υδροξύλιο, τα οποία διακρίνονται σε α-, β-, γ- κλπ υδροξυξέα ανάλογα με το αν το υδροξύλιό τους βρίσκεται στο πρώτο, το δεύτερο, το τρίτο κλπ. αντίστοιχα μετά το καρβοξύλιο άτομο άνθρακα, π.χ.:

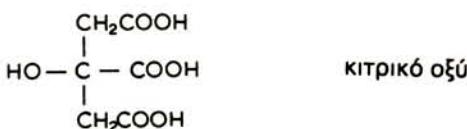


Τα υδροξυξέα είναι δυνατόν να ονομασθούν σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, αλλά είναι περισσότερο γνωστά με εμπειρικές ονομασίες. Ορισμένα απ' αυτά είναι πολύ διαδεδομένα στη φύση. Παρασκευάζονται με συνδυασμό αντιδράσεων με τις οποίες παράγονται τα οξέα και οι αλκοόλες, και ιδιαίτερα με την κυανυδρινική σύνθεση, για την οποία μιλήσαμε παραπάνω.

Τα υδροξυξέα είναι σώματα κρυσταλλικά, ευδιάλυτα στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη. Ως οξέα, είναι γενικά ισχυρότερα από τα αντίστοιχα μονοκαρβονικά οξέα και μάλιστα τόσο περισσότερα όσο πιο κοντά στο μόριο βρίσκεται το καρβοξύλιο προς το υδροξύλιο. Οι χημικές τους ιδιότητες είναι συνδυασμός ιδιοτήτων καρβονικών οξέων και αλκοόλων. Έτσι, σχηματίζουν με το καρβοξύλιό τους άλατα, αλογονίδια, εστέρες, αμίδια κλπ. ενώ με το υδροξύλιό τους αιθέρες, εστέρες κλπ.

Τα σημαντικότερα μέλη της σειράς των α-υδροξυξέων είναι τα:





11.5.2 Γαλακτικό οξύ: $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$.

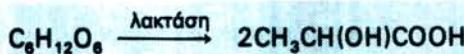
Το γαλακτικό οξύ ανακαλύφθηκε από τον Scheele το 1780 ως συστατικό του ξινισμένου γάλατος. Βρίσκεται ακόμη στο όπιο, το ξινολάχανο, στους μυς από τη διάσπαση του γλυκογόνου και στο γαστρικό υγρό. Σχηματίζεται επίσης κατά τη ζύμωση διαφόρων σακχάρων από μικροοργανισμούς και κατά την αλκοολική ζύμωση.

Το γαλακτικό οξύ παρασκευάζεται:

α) Με θέρμανση της γλυκόζης ή του καλαμοσακχάρου, με αραιό διάλυμα NaOH ή KOH .

β) Από την ακεταλδεύδη με κυανυδρινική σύνθεση.

γ) Βιομηχανικά με γαλακτική ζύμωση της γλυκόζης με επίδραση των μικροοργανισμών *bacillus lacticus*, που παράγουν ένα ειδικό ένζυμο γι' αυτή τη διεργασία, τη λακτάση:



Την ικανότητα μετατροπής των σακχάρων σε γαλακτικό οξύ έχει και ο οργανισμός των ζώων: έτσι, στους μυς, όταν αυτοί βρίσκονται σε δραστηριότητα παράγεται γαλακτικό οξύ, από τη διάσπαση του γλυκογόνου. Η διεργασία αυτή ονομάζεται **γλυκόλυση**.

Το γαλακτικό οξύ είναι υγρό, σαν σιρόπι, άχρωμο και ευδιάλυτο στο νερό και στην αιθυλική αλκοόλη. Είναι αρκετά ισχυρό οξύ και σχηματίζει άλατα ευδιάλυτα στο νερό. Οι χημικές του ιδιότητες είναι συνδυασμός ιδιοτήτων κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων και αλκοολών: έτσι,

- Σχηματίζει άλατα, εστέρες κλπ.
- Οξειδώνεται.
- Θερμαινόμενο ή παρουσία αραιού διαλύματος H_2SO_4 , διασπάται προς ακεταλδεύδη και μυρμηκικό οξύ:



Το γαλακτικό οξύ χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιρσοδεψία, τη βαφική και τη θεραπευτική. Αναπληρώνει το τρυγικό και το κιτρικό οξύ στα αναψυκτικά, στα οποία προσδίδει ευχάριστη γεύση.

11.5.3 Τρυγικό οξύ: $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$.

Το τρυγικό οξύ είναι ταυτόχρονα δικαρβονικό οξύ και δισθενής, δευτεροταγής αλκοόλη. Ανακαλύφθηκε από τον Scheele το 1769. Βρίσκεται στη φύση ελεύθερο και με τη μορφή αλάτων, όπως είναι το δξινο τρυγικό κάλιο, και μάλιστα σε μεγάλη αφθονία σε ορισμένους καρπούς και ιδιαίτερα στο χυμό των σταφυλιών. Αποτελεί το κύριο συστατικό της τρυγίας.

Η **τρυγία** είναι το στερεό υπόλειμμα, που σχηματίζεται κατά τη ζύμωση του μούστου σε κρασί· καθίζανε, γιατί αποτελείται κυρίως από δξινο τρυγικό κάλιο και τρυγικό ασβέστιο, άλατα αδιάλυτα σε αραιά αλκοολικά διαλύματα, όπως είναι το κρασί.

Τρυγικό οξύ βρίσκεται επίσης και στη βινάσσα. Παρασκευάζεται από την τρυγία ή τη βινάσσα με κατάλληλη επεξεργασία, που περιλαμβάνει διαλυτοποίησή της από αραιό διάλυμα οξέος, προσθήκη CaCO_3 και παραλαβή του τρυγικού οξέος με τη μορφή του τρυγικού ασβέστιου, από το οποίο με οξίνιση προκύπτει το ελεύθερο οξύ. Το τρυγικό οξύ παρασκευάζεται και στο εργαστήριο σύμφωνα με τις γενικές μεθόδους παρασκευής των υδροξυοξέων και ιδιαίτερα με την κυανυδρινική σύνθεση.

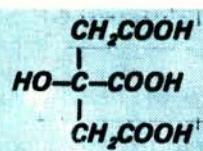
Το τρυγικό οξύ είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, ευδιάλυτο στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη αλλά αδιάλυτο στον αιθέρα. Τήκεται στους 170°C . Σχηματίζει δύο σειρές αλάτων (δξινα και ουδέτερα)· απ' αυτά ευδιάλυτα στο νερό είναι τα άλατα των αλκαλίων, ενώ το τρυγικό ασβέστιο είναι δυσδιάλυτο. Οι χημικές ιδιότητες του τρυγικού οξέος είναι συνδυασμός των γνωστών ιδιοτήτων των δικαρβονικών οξέων και των δευτεροταγών δισθενών αλκοολών.

Το τρυγικό οξύ χρησιμοποιείται στη βαφική, την τυπογραφική για την παρασκευή αναψυκτικών, τη διόρθωση της οξύτητας του κρασιού και για την παρασκευή των αλάτων του. Τα σπουδαιότερα από τα άλατά του είναι:

α) **Το δξινο τρυγικό κάλιο:** $\text{KOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$, που χρησιμοποιείται σαν καθαρτικό. Σε ανάμιξη με το NaHCO_3 αποτελεί το διογκωτικό μέσον «baking powder», που χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική.

β) **Το τρυγικό καλιονάτριο:** $\text{KOOCCH(OH)CH(OH)COONa}$ που είναι γνωστό και ως «άλας του Seignette», που είναι ευδιάλυτο στον νερό και χρησιμοποιείται στην παρασκευή του φελιγγείου υγρού.

γ) **Το τρυγικό καλιοαντιμονύλιο:** $\text{KOOCCH(OH)CH(OH)COOSbO.1/2H}_2\text{O}$, που είναι γνωστό και ως «εμετική τρύγα». Χρησιμεύει ως εμετικό.



11.5.4 Κιτρικό οξύ:

Το κιτρικό οξύ είναι ευρύτατα διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο, κυρίως στα λε-

μόνια, τα πορτοκάλια και τα άλλα εσπεριδοειδή. Βρέθηκε ακόμη και σε ζωικά προϊόντα. Ανακαλύφθηκε από τον Schœle το 1784, ο οποίος και το παρασκεύασε από το χυμό των λεμονιών.

Σήμερα το κιτρικό οξύ παρασκευάζεται βιομηχανικά είτε από το χυμό των λεμονιών με επεξεργασία ανάλογη μ' αυτήν, που εφαρμόζεται για την παραλαβή του τριγικού οξέος, ή με ζύμωση των σακχάρων με ευρωτομύκητες ή κιτρομύκητες, κατά την οποία περισσότερο από το 50% του σακχάρου μετατρέπεται σε κιτρικό οξύ. Στο εργαστήριο το κιτρικό οξύ μπορεί να παρασκευασθεί, όπως όλα τα υδροξυδέα, με κατάλληλη εφαρμογή της κυανυδρινικής συνθέσεως.

Το κιτρικό οξύ είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, που κρυσταλλώνεται με ένα μόριο νερού. Είναι ευδιάλυτο στο νερό, αρκετά διαλυτό στην αιθυλική αλκοόλη και αδιάλυτο στον αιθέρα. Το «άνυδρο» κιτρικό οξύ προκύπτει με θέρμανση του ένυδρου στους 130°C . Με θέρμανση με H_2SO_4 μετατρέπεται τελικά σε ακετόνη. Σχηματίζει, σαν τριβασικό (τρικαρβονικό) οξύ πού είναι, τρεις σειρές αλάτων (δισόξινα, όξινα και κανονικά). Απ' αυτά, τα κανονικά άλατα των αλκαλίων είναι ευδιάλυτα στο νερό, ενώ το κιτρικό ασβέστιο είναι αδιάλυτο. Οι υπόλοιπες χημικές του ιδιότητες είναι συνδυασμός ιδιοτήτων τρικαρβονικού οξέος και τριτοταγούς μονοσθενούς αλκοόλης.

Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιείται στη μαγειρική και την παρασκευή αναψυκτικών. Ακόμη βρίσκεται εφαρμογή σαν μέσο διορθώσεως της οξύτητας του κρασιού, σαν πρόστυμμα στη βαφική και την τυπογραφική και στη φαρμακευτική.

11.6 Ερωτήσεις.

- Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των οργανικών οξέων;
- Σε ποιες κατηγορίες είναι δυνατό να διακρίνομε τα οργανικά οξέα;
- Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των μονοκαρβονικών οξέων; Από ποιον γενικό τύπο περιγράφονται;
- Πώς παίρνουν τις ονομασίες τους τα μονοκαρβονικά οξέα; Δώστε μερικά παραδείγματα.
- Ποια είναι τα σημαντικότερα μέλη της ομάδογρης σειράς των μονοκαρβονικών οξέων;
- Γιατί τα μονοκαρβονικά οξέα ονομάζονται και λιπαρά οξέα;
- Ποιες είναι οι κυριότερες γενικές μέθοδοι παρασκευής των μονοκαρβονικών οξέων; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα εφαρμογής τους.
- Πώς θα μπορούσε να παρασκευασθεί το οξικό οξύ με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Grignard;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες των οργανικών οξέων; Γιατί χαρακτηρίζονται από υψηλά σχετικά σημεία ζέσεως σε σύγκριση με άλλες κατηγορίες οργανικών ενώσεων με παραπλήσια μοριακά βάρη;
- Πώς εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια των οργανικών οξέων;
- Γιατί λέμε ότι τα μόρια των οξέων είναι «διπλά»;
- Ποιες είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες των μονοκαρβονικών οξέων;
- Τι είναι η εστερεοποίηση των οξέων;
- Τι είναι τα ακύλια; Ποιοι είναι οι τύποι του φορμυλίου και του ακετυλίου;
- Ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται παράγωγα των οξέων; Πώς παρασκεύαζονται αυτά;
- Πώς προκύπτουν τα αλογονοξέα; Ποια είναι η σημασία αυτής της αντιδράσεως για την Οργανική Χημεία;
- Πώς θεωρείται ότι προέρχονται τα μόρια των ακόρεστων μονοκαρβονικών οξέων; Από ποιους γενικούς τύπους περιγράφονται;
- Πώς μπορούν να παρασκευασθούν τα ακόρεστα μονοκαρβονικά οξέα; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές τους;

19. Ποια είναι τα σημαντικότερα μέλη της ομόλογης σειράς των ακόρεστων μονοκαρβονικών οξέων με ένα διπλό δεσμό;
 20. Με ποιους τρόπους παρασκευάζονται το ακρυλικό και το μεθακρυλικό οξύ; Ποιες είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
 21. Γιώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των δικαρβονικών οξέων; Από ποιους γενικούς τύπους περιγράφονται;
 22. Ποια είναι τα σπουδαιότερα μέλη της ομόλογης σειράς των δικαρβονικών οξέων;
 23. Με ποιους τρόπους παρασκευάζονται τα δικαρβονικά οξέα και ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές τους;
 24. Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται το οξαλικό οξύ;
 25. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του οξαλικού οξέος;
 26. Ποια χαρακτηριστική ιδιότητα είναι κοινή για το μυρμηκικό και το οξαλικό οξύ;
 27. Πώς παρασκευάζεται και τι ιδιότητες έχει το μηλονικό οξύ;
 28. Τι είναι η μηλονική σύνθεση; Ποια είναι η σημασία της για την Οργανική Χημεία;
 29. Τι είναι τα βαρβιτουρικά; Ποια είναι τα σπουδαιότερα απ' αυτά;
 30. Τι είναι ο μηλείνικός ανυδρίτης; Πώς παρασκευάζεται και πού χρησιμοποιείται;
 31. Ποιες ενώσεις ονομάζονται υδροξυδέα; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται; Ποια είναι τα σπουδαιότερα απ' αυτά;
 32. Πώς παρασκευάζονται τα υδροξυδέα και ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές τους;
 33. Πού βρίσκονται και πώς παρασκευάζονται το γαλακτικό, το τρυγικό και το κιτρικό οξύ;
 34. Τι είναι η λακτάση και τι η γλυκόλιση;
 35. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες του γαλακτικού, του τρυγικού και του κιτρικού οξέος; Ποιες είναι οι πιο σημαντικές εφαρμογές τους;
 36. Τι είναι η τρυγία και πού χρησιμοποιείται;
 37. Ποια είναι τα κυριότερα άλατα του τρυγικού οξέος και πού χρησιμοποιούνται;
-

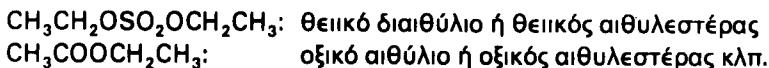
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΕΣΤΕΡΕΣ

12.1 Γενικά.

Οι εστέρες είναι παράγωγα τόσο των ανοργάνων, όσο και των οργανικών οξέων. Μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τα οξέα με αντικατάσταση ενός ή περισσοτέρων δξινων ατόμων υδρογόνου τους από αλκύλια ή από τις αλκοόλες με αντικατάσταση του υδροξυλίου τους από το ανιόν των οξέων.

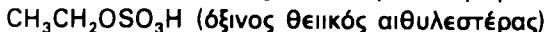
Οι εστέρες ονομάζονται είτε από το όνομα του οξέος και του αλκυλίου, όπως και τα άλατα, ή από τα ονόματα του οξέος και του αλκυλίου και τη λέξη «εστέρας» π.χ.:



Από τα πολυβασικά οξέα είναι δυνατό να προκύψουν περισσότεροι από ένας εστέρες με αντικατάσταση περισσοτέρων από ένα δξινων ατόμων υδρογόνου τους από αλκύλια. Έτσι, οι εστέρες διακρίνονται:

α) **Σε ουδέτερους εστέρες**, που προκύπτουν από την αντικατάσταση όλων των οξινων ατόμων υδρογόνων τους από αλκύλια, όπως ο θειικός αιθυλεστέρας, που αναφέρθηκε παραπάνω.

β) **Σε δξινους εστέρες ή εστεροξέα ή αλκυλοξέα**, που προκύπτουν από μερική αντικατάσταση των δξινων ατόμων υδρογόνου τους από αλκύλια, π.χ.



Στους εστέρες μπορούν να υπαχθούν και τα αλκυλαλογονίδια, ως εστέρες των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών με τα υδραλογόνα.

12.2 Οι εστέρες των ανοργάνων οξέων.

Από τους εστέρες των ανοργάνων οξέων, στη φύση απαντούν κυρίως εστέρες του φωσφορικού οξέος (π.χ. φωσφοροπρωτείδια, νουκλεϊνικά οξέα), και σπανιότερα εστέρες του θειικού οξέος.

Οι εστέρες των ανοργάνων οξέων είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

α) Με επίδραση ανοργάνων οξέων σε αλκοόλες.

β) Με επίδραση αλκυλαλογονιδίων σε άλατα των ανοργάνων οξέων (συνήθως

για το σκοπό αυτό καταλληλότερα είναι τα άλατα του αργύρου).

γ) Με επίδραση χλωριδίων των ανόργανων οξέων σε αλκοόλες ή σε αλκοολικά άλατα (RONa).

Είναι σώματα ως επί το πλείστον υγρά, ελαιώδη με ευχάριστη οσμή· είναι δυσδιάλυτα στο νερό. Χρησιμοποιούνται σαν μέσα αλκυλιώσεως (δηλαδή στις αντιδράσεις εισαγωγής αλκυλίων στα μόρια οργανικών ενώσεων). Ακόμη έχουν και ειδικές χρήσεις π.χ. η νιτρογλυκερίνη (τρινιτρικός εστέρας της γλυκερίνης), είναι, δηπως έχομε μάθει, ισχυρή εκρηκτική ύλη, ο νιτρώδης αιθυλεστέρας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$ χρησιμοποιείται σαν φάρμακο για τη θεραπεία του άσθματος κλπ.

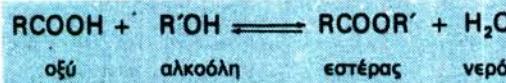
12.3 Οι εστέρες των οργανικών οξέων. Μελέτη της αντιδράσεως εστεροποίησεως.

Οι εστέρες των οργανικών οξέων, όπως μάθαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι οι οργανικές ενώσεις, που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από τα οργανικά οξέα, με αντικατάσταση του ατόμου υδρογόνου των καρβοξυλίων τους από αλκύλια. Έτσι, έχουν το γενικό τύπο RCOOR' και είναι ενώσεις ισομερείς προς τα οργανικά οξέα (ισομέρεια ομόλογης σειράς).

Βρίσκονται στη φύση τα μεν μεσαία μέλη ως συστατικά των αιθερίων ελαίων, τα δε ανώτερα ως συστατικά των κεριών.

Οι εστέρες των οργανικών οξέων παρασκευάζονται, όπως ήδη έχομε μάθει:

α) Με επίδραση οργανικών οξέων σε αλκοόλες, δηλαδή με **αντιδραση εστεροποίησεως**: (σελ. 153):



β) Με επίδραση αλογονιδίων ή ανυδριτών των οξέων σε αλκοόλες.

γ) Με επίδραση αλκυλαλογονιδίων σε άλατα των οργανικών οξέων, κυρίως σε άλατα του Ag (σελ. 148).

Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρασκευής των εστέρων ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η **εστεροποίηση**. Η αντιδραση αυτή παρουσιάζει μεγάλη αναλογία προς την εξουδετέρωση της Ανοργάνου Χημείας, με τη διαφορά ότι, ενώ η εξουδετέρωση είναι αντίδραση ιόντων, ταχύτατη και ποσοτική, η εστεροποίηση είναι αντίδραση μοριακή, αμφίδρομη και προχωρεί με μικρή σχετικά ταχύτητα· έτσι, κατά την εστεροποίηση δεν έχομε πλήρη μετατροπή του οξέος και της αλκοόλης σε εστέρα και νερό, αλλά αποκαθίσταται χημική ισορροπία ανάμεσα στα τέσσερα αυτά σώματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το νερό και ο εστέρας, που σχηματίζονται, αντιδρούν μεταξύ τους και επανασχηματίζουν το οξύ και την αλκοόλη. Η αντίστροφη αυτή αντίδραση ονομάζεται **υδρόλιση** του εστέρα.

Η θέση της χημικής ισορροπίας, που αποκαθίσταται κατά την εστεροποίηση, είναι ανεξάρτητη από τη φύση της αλκοόλης και του οξέος καθώς και από τη θερ-

μοκρασία. Αν χρησιμοποιηθούν ισομοριακές ποσότητες από το οξύ και την αλκοόλη, η ισορροπία αποκαθίσταται, όταν εστεροποιηθούν τα $\frac{2}{3}$ του οξέος από την αλκοόλη. Όπως γνωρίζομε, η παραπάνω χημική ισορροπία, όπως και κάθε χημική ισορροπία, είναι δυναμική, δηλαδή στη μονάδα του χρόνου τα γραμμομόρια του οξέος και της αλκοόλης, που μετατρέπονται σε εστέρα και νερό, είναι ίσα προς τα γραμμομόρια του εστέρα και του νερού, που μετατρέπονται σε οξύ και αλκοόλη.

Τόσο η εστεροποίηση, δύση και η υδρόλυση είναι αντιδράσεις διμοριακές και η ταχύτητά τους είναι ανάλογη με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων. Έτσι, για τη γενική αντίδραση εστεροποίησεως, που αναφέρθηκε παραπάνω, έχουμε, όπως έχομε μάθει (σελ. 32).

$$\text{εστεροποίηση: } v_E = k_E \cdot C_{R'OH} \cdot C_{RCOOH}$$

$$\text{υδρόλυση: } v_Y = k_Y \cdot C_{RCOOR'} \cdot C_{H_2O}$$

όπου v_E , v_Y είναι οι ταχύτητες εστεροποίησεως και υδρολύσεως αντίστοιχα, k_E και k_Y οι αντίστοιχες σταθερές ταχύτητας και $C_{R'OH}$, C_{RCOOH} , $C_{RCOOR'}$ και C_{H_2O} οι συγκεντρώσεις της αλκοόλης, του οξέος, του εστέρα και του νερού αντίστοιχα. Στη θέση ισορροπίας ισχύει:

$$v_E = v_Y \quad \text{ή} \quad k_E \cdot C_{R'OH} \cdot C_{RCOOH} = k_Y \cdot C_{RCOOR'} \cdot C_{H_2O}$$

και τελικά:

$$K = \frac{k_E}{k_Y} = \frac{C_{RCOOR'} \cdot C_{H_2O}}{C_{R'OH} \cdot C_{RCOOH}}$$

όπου K είναι η σταθερά της χημικής ισορροπίας.

Για αρχικές ποσότητες 1 mole αλκοόλης και 1 mole οξέος, που όπως είπαμε, έχει βρεθεί ότι έχουν αντιδράσει τα $\frac{2}{3}$ αυτών, είναι προφανές ότι θα έχουν σχηματισθεί $\frac{2}{3}$ mole εστέρα και $\frac{2}{3}$ mole νερού, ενώ θα έχουν παραμείνει $\frac{1}{3}$ mole οξέος και $\frac{1}{3}$ mole αλκοόλης. Έτσι, από την παραπάνω σχέση μπορεί εύκολα να προσδιορισθεί η σταθερά ισορροπίας K :

$$K = \frac{\left(\frac{2}{3}\right) \cdot \left(\frac{2}{3}\right)}{\left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{1}{3}\right)} = 4$$

Παρατηρούμε ότι, ξεκινώντας από αρχικές ποσότητες 1 mole αλκοόλης και οξέος, η απόδοση της αντιδράσεως εστεροποιήσεως είναι δεδομένη και ιστη προς $\left(\frac{2}{3}\right) \cdot 100 = 66,67\%$. Επειδή σύμφωνα με την αρχή των Le Chatelier και Van't Hoff, αν μεταβληθεί η συγκέντρωση κάποιου από τα σώματα, που συμμετέχουν στη χημική ισορροπία, η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση, που τείνει να εξαφανίσει την αύξηση αυτή της συγκέντρωσεως, είναι δυνατό να αυξήσουμε τη συγκέντρωση του εστέρα και επομένως την απόδοση της αντιδράσεως εστεροποιήσεως με τους παρακάτω τρόπους:

α) Περιορίζοντας τη συγκέντρωση του νερού, όποτε για να διατηρηθεί η συνθήκη $K = 4$, πρέπει να αυξηθεί η συγκέντρωση του εστέρα (μετατόπιση της ισορ-

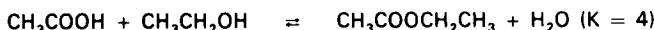
ροπίας προς τα προϊόντα της αντιδράσεως). Αυτό επιτυγχάνεται είτε με φυσικές μεθόδους (π.χ. δημιουργία αζεοτροπικών μιγμάτων) είτε με χημικές μεθόδους (π.χ. προσθήκη ενός αφιδατικού σώματος, όπως είναι το H_2SO_4).

β) Απομακρύνοντας τον εστέρα, οπότε το σύστημα τείνει να τον αναπληρώσει, μετατοπίζοντας τη θέση ισορροπίας προς τα προϊόντα. Αυτό μπορεί να γίνει π.χ. με απόσταξη, επειδή οι κατώτεροι εστέρες είναι σώματα πιπητικά.

γ) Αν δεν χρησιμοποιηθούν εξ αρχής ισομοριακές ποσότητες αντιδρώντων σωμάτων αλλά περίσσεια είτε του οξέος είτε της αλκοόλης (όποιου σώματος από τα δύο είναι περισσότερο φθηνό ή προσιτό).

Επειδή η αντίδραση εστεροποιήσεως είναι ελάχιστα εξώθερη ($Q \cong 1 \text{ kcal/mole}$), η σταθερά ισορροπίας ελάχιστα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, έτσι ώστε να θεωρείται πρακτικά ανεπηρέαστη. Η ταχύτητα, όμως, με την οποία το σύστημα φθάνει στην κατάσταση ισορροπίας, επηρεάζεται από όλους εκείνους τους παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα: Έτσι, αυτή αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ή την παρουσία καταλυτών, όπως είναι τα ανόργανα οξέα (π.χ. HCl , H_2SO_4). Η ταχύτητα εξαρτάται ακόμη και από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων: Έτσι, π.χ. οι πρωτοταγείς αλκοόλες αντιδρούν πιο γρήγορα, οι δευτεροταγείς πιο αργά και οι τριτοταγείς ακόμη πιο αργά: ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και στα οξέα, αν έχουν το καρβοξύλιο ενωμένο με πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα.

Παράδειγμα: Αναμιγνύονται 2 moles αλκοόλης και 1 mole οξέος. Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:



Έστω ότι έχουν αντιδράσει x moles CH_3CH_2OH και x moles CH_3COOH και έχουν σχηματισθεί x moles $CH_3COOCH_2CH_3$ και x moles H_2O . Επομένως στη θέση ισορροπίας οι συγκεντρώσεις θα είναι:

$$C_{CH_3CH_2OH} = (2-x) \text{ moles}, \quad C_{CH_3COOH} = (1-x) \text{ moles} \quad \text{και} \quad C_{CH_3COOCH_2CH_3} = C_{H_2O} = x \text{ moles άρα:}$$

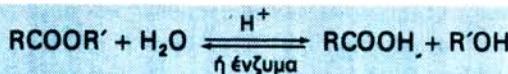
$$K = \frac{C_{CH_3COOCH_2CH_3} \cdot C_{H_2O}}{C_{CH_3CH_2OH} \cdot C_{CH_3COOH}} = 4 \quad \text{ή} \quad \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

ή $3x^2 - 12x + 8 = 0$. Από τις δύο λύσεις της δευτεροβαθμίου εξισώσεως, η παραδεκτή λύση είναι $x = 0,8453$, δηλαδή έχουν εστεροποιηθεί τα 84,53% του οξέος (απόδοση 84,53%). Αν αρχικά είχαν τοποθετηθεί 3 moles CH_3CH_2OH και 1 mole CH_3COOH με ανάλογους υπολογισμούς βρίσκεται ότι η απόδοση αυξάνεται σε 90,28%, ενώ αν η αρχική αναλογία ήταν 4 moles CH_3CH_2OH προς 1 mole CH_3COOH , η απόδοση γίνεται 92,96%. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της αλκοόλης, ενώ η συγκέντρωση του οξέος παραμένει η ίδια, τόσο αυξάνεται η απόδοση της εστεροποιήσεως: όπως, όμως, εύκολα διαπιστώνεται, ο ρυθμός αυτής της αυξήσεως είναι φθίνων, πράγμα που σημαίνει ότι από ένα σημείο και πέρα η αύξηση της συγκέντρωσης του ενός από τα δύο αντιδρώντα, ελάχιστα συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσεως της αντιδράσεως.

Τα κατώτερα και τα μεσαία μέλη της ομόλογης σειράς των εστέρων είναι υγρά, άχρωμα, ευκίνητα, με ευχάριστη οσμή, ενώ τα ανώτερα είναι στερεά. Δεν είναι ευδιάλυτα στο νερό (διαλύονται λίγο μόνο τα κατώτερα μέλη), ενώ είναι ευδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες.

Από απόψεως χημικών ιδιοτήτων οι εστέρες:

α) Υδρολύονται προς το οξύ και την αλκοόλη από την οποία προήλθαν:



Η υδρόλυση καταλύεται παρουσία οξέων, ή ενζύμων, που απαντούν σε φυτικούς ή ζωικούς οργανισμούς, όπως είναι οι λιπάσες, οι εστεράσες κ.α. (**Ιενζυματική υδρόλυση**). Παρουσία καυστικών αλκαλίων διασπώνται προς αλκοόλη και το άλας του οξέος (**σαπωνοποίηση**):



β) Αντιδρούν με αλκοόλες παρουσία καταλυτών, οπότε σχηματίζονται νέος εστέρας και νέα αλκοόλη. Η αντίδραση αυτή είναι γνωστή ως **μετεστεροποίηση ή αλκοολόλυση** των εστέρων:



γ) Αντιδρούν με NH_3 προς αλκοόλη και αμίδιο.

δ) Ανάγονται από το υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» προς μίγμα δύο αλκοολών από τις οποίες τουλάχιστον η μία είναι πρωτοταγής:



Οι εστέρες των οργανικών οξέων χρησιμοποιούνται σε συνθέσεις, καθώς επίσης και ως διαλύτες. Οι εστέρες ορισμένων ανωτέρων οξέων (παλμιτικό, στεατικό, ελαϊκό) με τη γλυκερίνη, αποτελούν τα **Λάπη** και τα **Έλαια**.

12.4 Οξικός αιθυλεστέρας: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι υγρό, άχρωμο με ευχάριστη οσμή. Παρασκευάζεται με επίδραση αιθυλικής αλκοόλης σε οξικό οξύ παρουσία H_2SO_4 , που δρα ως αφυδατικό μέσον.

Χρησιμοποιείται ως διαλυτικό μέσον για την παρασκευή του κελλουλοίτη, της άκαπνης πυρίτιδας, χρωμάτων και πλαστικών, τον αρωματισμό του τεχνητού οξείους, στην παρασκευή τεχνητών αιθερίων ελαίων κ.ά.

12.5 Τεχνητά αιθέρια έλαια (Essences).

Οι εστέρες των κατωτέρων ή μέσων οξέων με κατώτερες ή μέσες αλκοόλες είναι σώματα ελαϊδόη με ευχάριστη οσμή, που μοιάζει με εκείνη των φυσικών αιθερίων ελαίων. Έτσι, μίγματα από τους παραπάνω εστέρες χρησιμοποιούνται σε κατάλληλες αραιώσεις για την παρασκευή γλυκισμάτων, ηδυπότων κτλ· τα μίγματα αυτά ονομάζονται **τεχνητά αιθέρια έλαια (essences)** και υποκαθιστούν τα φυσικά αιθέρια έλαια των φρούτων, των λουλουδιών κλπ.

12.6 Κεριά.

Τα **κεριά** είναι εστέρες των ανωτέρων μονοκαρβονικών οξέων (π.χ. παλμιτικού,

στεατικού κ.ά.) με ανώτερες επίσης μονοσθενείς αλκοόλες. Τα φυσικά κεριά περιέχουν ακόμη ελεύθερα οξέα, ελεύθερες αλκοόλες και υδρογονάνθρακες. Απαντούν τόσο στο φυτικό δσο και στο ζωικό βασίλειο και παίζουν ρόλο προστατευτικό απέναντι στο νερό. Από τα ζωικά κεριά γνωστότερο και σπουδαιότερο είναι το **κερί των μελισσών** ή απλά **κερή**: άλλο ζωικό κερί είναι το **«κήτειο σπέρμα»**, που παράγεται από το έλαιο, που βρίσκεται στο κεφάλι διαφόρων κηπών. Από τα φυτικά κεριά γνωστότερο είναι το **«κερί καρνασόμπα»**, που παράγεται από τα φύλλα μιάς ποικιλίας φοίνικα της Βραζιλίας.

Τα κεριά χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την παρασκευή φωτιστικών κεριών, σαν μέσα στιλβώσεως δαπέδων και υποδημάτων, για την παρασκευή μονωτικών ουσιών, στη λιθογραφία τη γαλβανοπλαστική κλπ.

12.7 Ερωτήσεις:

1. Ποια σώματα ονομάζονται εστέρες; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
2. Πώς σχηματίζονται τα ονόματα των εστέρων; Αναφέρατε μερικά παραδείγματα.
3. Τι είναι οι δίξιοι εστέρες και πώς αλλοιώς ονομάζονται;
4. Πού βρίσκονται και πώς παρασκευάζονται οι εστέρες των ανόργανων οξέων; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές τους;
5. Με ποια σώματα είναι ισομερείς οι εστέρες των καρβονικών οξέων; Αναφέρατε συγκεκριμένα παραδείγματα.
6. Πώς θα μπορούσαμε να διακρίνομε, αν ένα σώμα ορισμένου μοριακού τύπου είναι οξύ ή εστέρας;
7. Πού βρίσκονται και πώς παρασκευάζονται οι εστέρες των καρβονικών οξέων;
8. Τι είναι η εστεροποίηση και σε τι διαφέρει από την έξουδετέρωση της Ανοργάνων Χημείας;
9. Τι είναι η υδρόλυση και τι η σαπωνοποίηση των εστέρων; Αναφέρατε παραδείγματα.
10. Πώς υπολογίζεται η σταθερά της χημικής ισορροπίας κατά την εστεροποίηση;
11. Πώς μπορεί να αυξηθεί η σπόδοση της αντιδράσεως εστεροποίησεως;
12. Γιατί η σταθερά ισορροπίας της εστεροποίησεως παραμένει πρακτικά ανεπιρέαστη από τη θερμοκρασία;
13. Από ποιους παράγοντες επηρεάζεται η ταχύτητα της εστεροποίησεως;
14. Μέχρι ποιου σημείου η αύξηση της συγκεντρώσεως του ενός από τα αντιδρώντα σώματα κατά την εστεροποίηση είναι δυνατό να αυξήσει την απόδοσή της; Τεκμηριώστε την απάντησή σας.
15. Τι είναι η μετεστεροποίηση ή αλκοολόλυση των εστέρων και σε τι χρησιμεύει;
16. Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των εστέρων;
17. Ποια είναι τα προϊόντα αναγωγής των εστέρων;
18. Τι είναι από χημικής απόψεως τα λίπη και τα έλαια;
19. Πώς παρασκευάζεται, τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται ο οξικός αιθυλεστέρας;
20. Τι είναι από χημικής απόψεως τα τεχνητά αιθέρια έλαια και πού χρησιμοποιούνται;
21. Τι είναι τα κεριά από χημικής απόψεως; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται και πού χρησιμοποιούνται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

13.1 Εισαγωγή.

Μετά από τη μελέτη της ομολόγου σειράς των υδροξυοξέων και πριν να προχωρήσουμε στη μελέτη των αμινοξέων και των υδατανθράκων θα ήταν σκόπιμο να περιγράψουμε μία μορφή στερεοϊσομέρειας, που πολύ συχνά εμφανίζεται σ' αυτές τις κατηγορίες των οργανικών ενώσεων, που είναι η **οπτική ισομέρεια**.

Οι απλοί συντακτικοί τύποι, που γνωρίσαμε και χρησιμοποιήσαμε μέχρι τώρα καθορίζουν τις σχετικές θέσεις των ατόμων στα διάφορα οργανικά μόρια, αλλά δεν δίνουν καμία ένδειξη της «γεωμετρίας» τους, δηλαδή του τρόπου με τον οποίο αυτά διατάσσονται στο χώρο.

Ήδη στο 5ο Κεφάλαιο μιλήσαμε για την τετραεδρική συμμετρία, που παρατηρείται στο μόριο του μεθανίου (CH_4), που είναι η απλούστερη οργανική ένωση. Αν προχωρήσουμε σε άλλες οργανικές ενώσεις, των οποίων, όπως είναι φυσικό, οι συντακτικοί τύποι είναι πιο πολύπλοκοι απ' αυτόν του μεθανίου, διαπιστώνομε ότι κάθε άτομο άνθρακα, που συνδέεται με τα γειτονικά του άτομα (άτομα άνθρακα ή άτομα άλλων χημικών στοιχείων) με 4 απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς, είναι επίσης τετραεδρικό με τη διαφορά ότι οι τέσσερις κορυφές του τετραέδρου δεν καταλαμβάνονται πλέον μόνο από άτομα υδρογόνου αλλά και από άλλα άτομα ή συγκροτήματα ατόμων, όπως είναι π.χ. αλκύλια, ρίζες οργανικές ή ανόργανες (π.χ. -OH, -CN, -NH₂, -CHO, -COOH κ.ά.), ή και ολόκληρα τμήματα οργανικών ενώσεων, που για χάρη συντομίας και απλότητας τα χαρακτηρίζουμε όλα ως **υποκαταστάτες**.

Όπως είναι φανερό, για το μόριο του CH_4 , όπου και οι 4 υποκαταστάτες του ατόμου του άνθρακα είναι ίδιοι (άτομα υδρογόνου), δεν υπάρχει παρά ένας και μόνος τρόπος διαμορφώσεως του αντίστοιχου τετραέδρου. Το ίδιο συμβαίνει και με τα τετράεδρα εκείνα, που έχουν τρεις ή και δύο όμοιους υποκαταστάτες. Έτσι

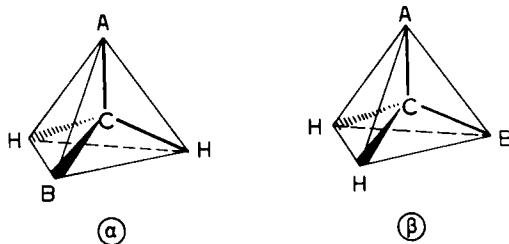
A

|

στο παράγωγο του μεθανίου με συντακτικό τύπο H—C—H αντιστοιχεί ένας και μο-

B

ναδικός τρόπος διατάξεως των υποκαταστατών του στο χώρο. Πράγματι, όπως φαίνεται στο σχήμα 13.1, τα δύο τετράεδρα (α) και (β) είναι ταυτόσημα, γιατί το (α)



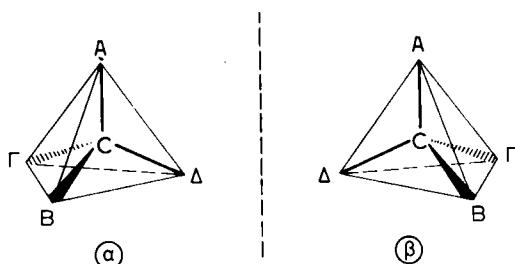
Σχ. 13.1.

μπορεί να συμπέσει και να ταυτισθεί με το (β), αν απλώς περιστραφεί κατά 120° γύρω από τον άξονα του δεσμού C-A.

13.2 Ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Οπτικοί αντίποδες.

Στην περίπτωση που και οι τέσσερις υποκαταστάτες του ατόμου του άνθρακα

A
|
|
είναι διαφορετικοί, όπως π.χ. στην ένωση με συντακτικό τύπο $\Gamma-C-\Delta$ (σχήμα 13.2), στο τετράεδρο (α) αντιστοιχεί το τετράεδρο (β), που αποτελεί είδωλο του (α) σε **επίπεδο κάτοπτρο** και που με κανένα τρόπο δεν μπορεί να συμπέσει και να ταυτισθεί με αυτό. Οι δύο αυτές διαφορετικές διατάξεις του μορίου CABΓΔ στο χώρο αποτελούν δύο διαφορετικά ισομερή αυτού (στερεοϊσομερή), που ονομάζονται **εναντιοστερεομερή** ή πιο απλά **εναντιομερή** ή **οπτικοί αντίποδες** και το αντίστοιχο φαινόμενο **εναντιοστερεομέρεια** ή **εναντιομέρεια**.



Σχ. 13.2.

Κάθε άτομο άνθρακα, που είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, ονομάζεται **ασύμμετρο άτομο άνθρακα** και η παρουσία του σ' ένα οργανικό μόριο έχει ως αποτέλεσμα να υφίσταται αυτό με τη μορφή στερεοϊσομερών. Τα

A
|
|
ασύμμετρα άτομα άνθρακα συμβολίζονται μ' έναν αστερίσκο, π.χ. $\Gamma-*C-\Delta$.
|
B

13.3 Στροφική ικανότητα.

Η ύπαρξη μιας οργανικής ενώσεως με τη μορφή δύο οπτικών αντιπόδων είναι η απλούστερη μορφή στερεοϊσομέρειας και εμφανίζεται, όταν η ένωση διαθέτει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Ισομερή αυτής της μορφής έχουν πειραματικά απομονωθεί και έχει διαπιστωθεί ότι πρόκειται για ουσίες **οπτικά ενεργές**, που έχουν δηλαδή την ικανότητα να στρέφουν κατά ορισμένη γωνία το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Γι' αυτό και τα στερεοϊσομερή, που οφείλουν την ύπαρξή τους στην παρουσία ασύμμετρων ατόμων άνθρακα, χαρακτηρίζονται ως **οπτικά ισομερή** και τό αντίστοιχο φαινόμενο **οπτική ισομέρεια**. Ακριβώς για να εξηγήσουν την ύπαρξη των οπτικών ισομερών οι Van't Hoff και Le Bel, πρότειναν το 1874 τη θεωρία της τετραεδρικής διατάξεως του ατόμου του C, που αργότερα επιβεβαιώθηκε και πειραματικά με τις μεθόδους περιθλάσσεως των ηλεκτρονίων και των ακτίνων X.

Η γωνία α, κατά την οποία στρέφεται το επίπεδο του πολωμένου φωτός, όταν περάσει π.χ. από ένα διάλυμα μιας οπτικά ενεργού ουσίας, μπορεί να μετρηθεί με ένα ειδικό δργανό, που ονομάζεται **πολωσίμετρο**, και είναι ανάλογη του πάχους και της συγκεντρώσεως του δείγματος. Μέτρο της **στροφικής ικανότητας** μιας οπτικά ενεργού ουσίας αποτελεί η παράμετρος [a], που ονομάζεται **ειδική στροφική ικανότητα** ή **ειδική στροφή** και δίνεται από τις σχέσεις:

$$[a] = \frac{a}{l \cdot d} \quad \text{ή} \quad [a] = \frac{100 \cdot a}{l \cdot C}$$

(αμιγές υγρό)

(διάλυμα)

όπου a είναι η γωνία στροφής, που μετράται πειραματικά, l το μήκος του σωλήνα του πολωσίμετρου σε dm, d η πυκνότητα του υγρού και C η περιεκτικότητα κ.ο. του διαλύματος. Η γωνία στροφής εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μήκος κύματος του φωτός και τη φύση του διαλύτη, παράμετροι, που λαμβάνονται πάντοτε υπ' όψη κατά τις μετρήσεις. Πάντως, η στροφική ικανότητα αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά της οπτικά ενεργού ουσίας, όπως είναι π.χ. το σημείο τήξεως ή ζέσεως.

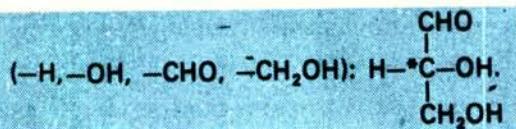
13.4 Ρακεμικά μίγματα.

Οι οπτικοί αντίποδες παρουσιάζουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες, π.χ. τα ίδια σημεία τήξεως και ζέσεως, πυκνότητα, διαλυτότητα κλπ. και **διαφέρουν μόνο ως προς τη φορά της στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός**: π.χ. αν το ένα από τα δύο εναντιομερή στρέφει κατά μία γωνία **α δεξιά** το επίπεδο του πολωμένου φωτός, το άλλο θα το στρέφει **κατά την ίδια ακριβώς γωνία** α αλλά **αριστερά**. Έτσι, το **δεξιόστροφο** εναντιομερές συμβολίζεται ως d ή (+), ενώ το **αριστερόστροφο** ως l ή (-).

Είναι φανερό ότι ένα ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών, δεν θα στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός, επειδή αλληλοεξουδετερώνονται οι στροφικές ικανότητες των συστατικών του. Ένα τέτοιο μίγμα, που δημιουργείται, όταν π.χ. από μία οργανική ένωση χωρίς ασύμμετρο άτομο άνθρακα προκύψει με κατάλληλη

χημική αντίδραση ένωση με ασύμμετρο άτομο άνθρακα, είναι **οπτικά ανενεργό**, ονομάζεται **ρακεμικό μίγμα** και συμβολίζεται ως *dI* ή (+).

Αν π.χ. εξετάσομε το μέριο της γλυκερίνης: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, παρατηρούμε ότι κανένα από τα άτομα άνθρακα αυτής δεν είναι ασύμμετρο, αφού το καθένα απ' αυτά έχει δύο όμοιους υποκαταστάτες (π.χ. το μεσαίο συνδέεται με δύο όμοιες ρίζες $-\text{CH}_2\text{OH}$, που ονομάζονται υδροξυμεθυλομάδες). Αν, όμως, υποστεί μερική οξείδωση στο ένα από τα δύο ακραία (πρωτοταγή) άτομα άνθρακα, προκύπτει η ένωση **γλυκεριναλδεύδη** (ή 2,3-διυδρόξυ-προπανάλη), της οποίας το μεσαίο άτομο άνθρακα είναι ασύμμετρο, αφού έχει 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες



Η μερική οξείδωση της γλυκερίνης οδηγεί επομένως σε ρακεμικό μίγμα των δύο εναντιομερών της γλυκεριναλδεύδης, επειδή δεν υπάρχει ιδιαίτερος λόγος να ευνοηθεί ο σχηματισμός του ενός μόνο απ' αυτά.

Οι οπτικοί αντίποδες εξ άλλου εμφανίζουν τις ίδιες ακριβώς χημικές ιδιότητες, εφ' όσον, όμως, αντιδρούν με ενώσεις οπτικά ανενεργές και οι ταχύτητες των αντίστοιχων αντιδράσεων είναι ίδιες. Έτσι, π.χ. στη γλυκόζη, που εμφανίζεται με τη μορφή δύο οπτικών αντιπόδων, μόνο η (+)-μορφή μπορεί να υποστεί αλκοολική ζύμωση, γιατί η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται μέσω καταλυτών — των ενζύμων — που είναι οπτικά ενεργοί ουσίες.

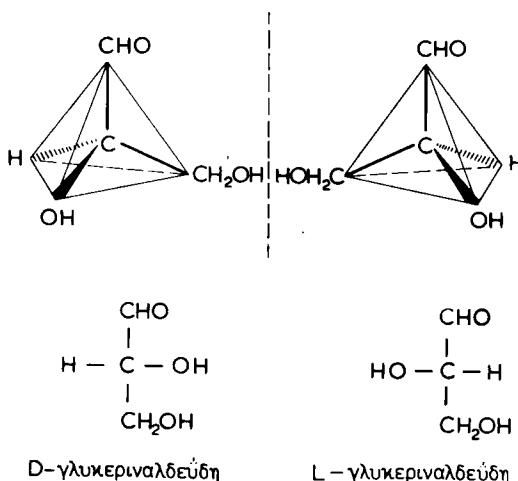
Από τα παραπάνω εύκολα διαπιστώνεται, ότι ο διαχωρισμός των συστατικών των ρακεμικών μιγμάτων δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια των συνήθων μεθόδων (απόσταξη, κλασματική κρυστάλλωση κλπ.), αφού αυτά έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται ειδικές μέθοδοι και η όλη διαδικασία είναι εξαιρετικά επίπονη.

13.5 Συμβολισμός των οπτικών ισομερών.

Οι στερεοχημικοί τύποι του σχήματος 13.2 δεν είναι πολύ πρακτικοί, ιδιαίτερα όταν η οργανική ένωση περιλαμβάνει περισσότερα από ένα ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως για την απεικόνιση οπτικών ισομερών ορισμένες παραστάσεις (απεικονίσεις) στο επίπεδο, όμοιες με τους γνωστούς μας συντακτικούς τύπους, στις οποίες όμως έχει σημασία η θέση που είναι τοποθετημένοι οι υποκαταστάτες του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα.

Επειδή, όμως, οι περισσότερες ένωσεις με ασύμμετρα άτομα άνθρακα, που θα συναντήσουμε, σχετίζονται με τη γλυκεριναλδεύδη, που είναι η απλούστερη μορφή των σακχάρων, τα οποία, όπως είναι γνωστό, περιλαμβάνουν μεταξύ των υποκαταστατών των ατόμων άνθρακα, που περιέχουν, ένα άτομο υδρογόνου και μια ρίζα υδροξύλου, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τους δύο οπτικούς αντίποδες από τη θέση, που γράφομε στο χαρτί το υδροξύλιο. Με βάση τη γλυκεριναλδεύδη η απεικόνιση στο χαρτί των δύο οπτικών αντιπόδων της γίνεται ως εξής: Εάν στους δύο αν-

τίποδες το επίπεδο που καθορίζουν τα τρία άτομα του άνθρακα στραφεί κατά 90° περί τον άξονα του δεσμού ανάμεσα στο ασύμμετρο άτομο άνθρακα και στο άτομο άνθρακα της αλδεϋδομάδας έτσι ώστε και στις δυο περιπτώσεις ο υποκαταστάτης — CH₂OH μετά τη στροφή του επιπέδου να βρίσκεται στην ίδια πλευρά ως προς το επίπεδο του χαρτιού και στη συνέχεια προβληθεί η ανθρακική αλυσίδα στο επίπεδο αυτό (με άποτέλεσμα η ανθρακική αλυσίδα να παρίσταται ως ευθεία γραμμή), τότε στον επίπεδο συντακτικό τύπο που θα προκύψει, οι δυο υποκαταστάτες H και OH προβάλλονται ο ένας αριστερά και ο άλλος δεξιά ως προς την ανθρακική αλυσίδα. Έτσι, από τα δυο οπτικά ισομερή της γλυκεριναλδεΰδης εκείνο που στη συντακτική αυτή απεικόνιση έχει το υδροξύλιο δεξιά (σχ. 13.5a) συμβολίζεται ως D — γλυκεριναλδεΰδη (από τη λέξη Dextrus), ενώ εκείνο που έχει το υδροξύλιο αριστερά συμβολίζεται ως L — γλυκεριναλδεΰδη (από τη λέξη Laevus).

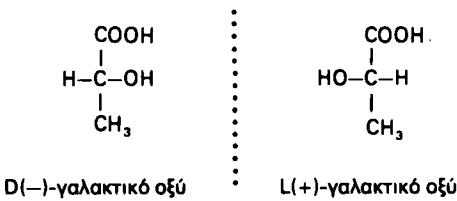


Σχ. 13.5a.

Επομένως, κάθε οπτικό ισομερές οργανικής ενώσεως με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, που έχει μεταξύ των υποκαταστάτων της ένα άτομο υδρογόνου και μία ρίζα -OH, και που, όπως και η γλυκεριναλδεΰδη, έχει το υδροξύλιο δεξιά, χαρακτηρίζεται ως D-, ενώ ο οπτικός του αντίποδας χαρακτηρίζεται ως L-. Έτσι, το γαλακτικό οξύ: H—*C—OH που έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα εμφανίζεται με τη



μορφή των δύο οπτικών αντιπόδων του σχήματος 13.5β: το D(−)-γαλακτικό οξύ (αριστερόστροφο), που αποτελεί το προϊόν της γαλακτικής ζυμώσεως των σακχάρων και το L(+) γαλακτικό οξύ (δεξιόστροφο), που σχηματίζεται στους μυς και που είναι γνωστό ως κρεωγαλακτικό οξύ.



Σχ. 13.5β.

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι η D-γλυκεριναλδεύδη είναι και δεξιόστροφη [D(+)-γλυκεριναλδεύδη], οπότε η L-γλυκεριναλδεύδη πρέπει επομένως υποχρεωτικά να είναι αριστερόστροφη [L(-)-γλυκεριναλδεύδη]. το αντίθετο συμβαίνει, όπως είδαμε, με το γαλακτικό οξύ. Πράγματι, οι συμβολισμοί *D*- και *L*- αφορούν μόνο στον τρόπο, με τον οποίο τα άτομα των δύο ισομερών διατάσσονται στο χώρο και δεν έχουν καμία σχέση, δεν αποκαλύπτουν δηλαδή τη στροφική ικανότητα του καθενός απ' αυτά (ποιο είναι δεξιόστροφο και πιο αριστερόστροφο). Μπορεί επομένως ένας L-αντίποδας να στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός δεξιά [να είναι L(+)] και ένας D- να το στρέφει αριστερά [να είναι D(-)]. Το βέβαιο πάντως είναι ότι, αν π.χ. σε μία ένωση βρεθεί ότι ο D-αντίποδας είναι (-), κατ' ανάγκη ο L- θα είναι (+). Είναι πάντως χαρακτηριστικό το γεγονός ότι η φύση συνθέτει μόνο τον ένα από τους δύο αντίποδες, π.χ. τους D- για τους υδατάνθρακες και τους L- για τα αμινοξέα.

13.6 Διαστερεοϊσομερή.

Έχει αποδειχθεί ότι, αν μία οργανική ένωση έχει ν ασύμμετρα άτομα άνθρακα θα έχει 2^n δυνατά οπτικά ισομερή, που είναι ανά δύο οπτικοί αντίποδες· π.χ. για 3 ασύμμετρα άτομα άνθρακα έχομε $2^3 = 8$ ισομερή ή 4 ζεύγη οπτικών αντιπόδων.

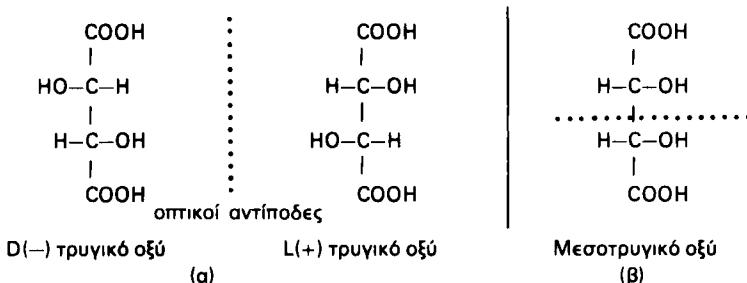
Όλα τα στερεοϊσομερή, που δεν είναι μεταξύ τους οπτικοί αντίποδες, χαρακτηρίζονται ως **διαστερεοϊσομερή** ή **διαστερεομερή** και το αντίστοιχο φαινόμενο **διαστερεοϊσομέρεια** ή **διαστερεομέρεια**. Έτσι, η έννοια της **διαστερεοϊσομέρειας** επεκτείνεται σε όλες τις μορφές στερεοϊσομέρειας· π.χ. τα γεωμετρικά ισομερή μιας ενώσεως είναι μεταξύ τους διαστερεομερή.

Τα διαστερεομερή παρουσιάζουν πολλές διαφορές στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Έτσι, διαφέρουν όχι μόνο στο σημείο αλλά και στην απόλυτη τιμή της γωνίας στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός, τις ενδομοριακές αποστάσεις των διαφόρων ατόμων, τη διαλυτότητα, τα σημεία τήξεως κλπ.

Ο αριθμός των οπτικών ισομερών, που υπολογίζεται θεωρητικά με βάση την έκφραση 2^n μπορεί να περιορίζεται, αν υπάρχουν **εσωτερικά επίπεδα συμμετρίας** στο μέριο της οργανικής ενώσεως. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γνωστό μας **τριγυικό οξύ** ($\text{HOOC}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$), του οποίου τα δύο μεσαία άτομα



άνθρακα είναι ασύμμετρα. Επειδή, όμως, το μόριο αποτελείται από δύο όμοια τμήματα, το ισομερές (β) του σχήματος 13.6 είναι οπτικά ανενεργό, γιατί μπορεί να συμπέσει και να ταυτισθεί απόλυτα με το είδωλό του σε επίπεδο κάτοπτρο. Το ισομερές αυτό του τρυγικού οξέος αποτελεί τη λεγόμενη **μεσομορφή** αυτού. Εξ άλλου υπάρχουν και οι δύο οπτικά ενεργοί μορφές α του σχήματος 13.6, που είναι



Σχ. 13.6.

μεταξύ τους οπτικοί αντίποδες. Έτσι, τα τέσσερα οπτικά ισομερή του τρυγικού οξέος, που υπολογίζονται θεωρητικά, περιορίζονται σε τρία: απ' αυτά τα δύο είναι μεταξύ τους οπτικοί αντίποδες, καθένας από τους οποίους είναι διαστερεομερής ως προς τη μεσομορφή.

13.7 Ερωτήσεις.

- Τι ονομάζομε ασύμμετρο άτομο άνθρακα; Πώς το συμβολίζομε;
- Ποιες ενώσεις ονομάζονται εναντιομερή ή οπτικοί αντίποδες; Σε τι διαφέρουν μεταξύ τους;
- Ποιες ουσίες ονομάζονται οπτικά ενεργές;
- Τι ονομάζονται οπτικά ισομερή;
- Πώς επιβεβαιώθηκε πειραματικά η τετραεδρική δομή του άνθρακα;
- Τι είναι η στροφική ικανότητα και τι η ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργού ουσίας; Πώς εκφράζεται αυτή;
- Από ποιους παράγοντες εξαρτάται η γωνία στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός από μία οπτικά ενεργό ουσία;
- Σε τι διαφέρουν από απόψεως στροφικής ικανότητας οι οπτικοί αντίποδες μιας ουσίας; Πώς συμβολίζονται αυτοί;
- Τι ονομάζεται ρακεμικό μίγμα και πώς συμβολίζεται;
- Ποιες ιδιότητες έχουν κοινές οι οπτικοί αντίποδες και ποιες όχι;
- Πώς προκύπτει η γλυκεριναλδεύδη; Σε ποια στρεοχημική κατάσταση εμφανίζεται, όταν παρασκευάζεται στο εργαστήριο και γιατί;
- Τι είδους προβλήματα παρουσιάζει ο διαχωρισμός των συστατικών των ρακεμικών μιγμάτων;
- Πώς παριστάνονται με τύπους πάνω στο επίπεδο του χαρτιού τα οπτικά ισομερή της γλυκεριναλδεύδης και του γαλακτικού οξέος;
- Τι είναι και πώς προκύπτει το κρεωγαλακτικό οξύ; Πώς προκύπτει το κοινό γαλακτικό οξύ;
- Ποιος είναι θεωρητικά ο αριθμός των οπτικών ισομερών μιας οργανικής ενώσεως που περιέχει ν ασύμμετρα άτομα άνθρακα;
- Ποιες ενώσεις ονομάζονται διαστερεοϊσομερείς;
- Πότε τα οπτικά ισομερή μπορεί να είναι αριθμητικά λιγότερα από όσα προβλέπονται θεωρητικά;
- Ποια είναι τα οπτικά ισομερή του τρυγικού οξέος; Πώς παριστάνονται αυτά στο επίπεδο του χαρτιού; Τι είναι το μεσοτρυγικό οξύ;

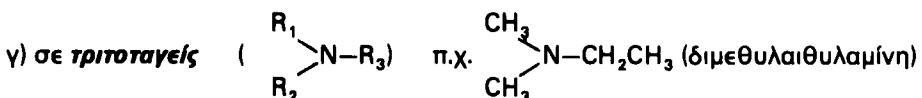
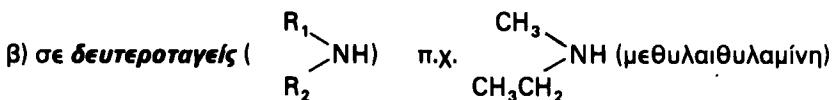
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

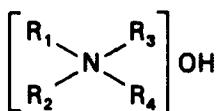
14.1 Αμίνες.

Οι αμίνες είναι οι οργανικές ενώσεις, που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από την αμμωνία (NH_3) με αντικατάσταση ενός, δύο ή τριών ατόμων υδρογόνου από αλκύλια· δηλαδή οι αμίνες περιέχουν στο μόριό τους άτομο αζώτου απ' ευθείας ενωμένο με άτομο άνθρακα. Έτσι, οι αμίνες διακρίνονται:

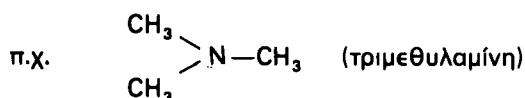
a) σε **πρωτοταγείς** ($\text{R}-\text{NH}_2$) π.χ. CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη)



Ακόμη, αν θεωρηθεί ότι από την υποθετική ένωση NH_4OH αντικατασταθούν τα τέσσερα άτομα υδρογόνου του αμμωνίου από αλκύλια, προκύπτουν οι **τεταρτοταγείς** ενώσεις του αμμωνίου:



Οι αμίνες – εκτός από τις πρωτοταγείς – διακρίνονται σε **απλές**, αν περιέχουν ένα είδος αλκυλίου:



και σε **μικτές**, αν περιέχουν διαφορετικά αλκύλια (όπως π.χ. η μεθυλαιθυλαμίνη).

Μερικές αμίνες βρίσκονται στη φύση, όπου σχηματίζονται κατά τη διάσπαση των πρωτεΐνων και των αλκαλοειδών.

Ένας τρόπος παρασκευής τους είναι η επίδραση NH_3 σε αλκυλαλογονίδια (σελ. 149), οπότε προκύπτει μήγα αμινών και των τεσσάρων τάξεων έτσι, επιβάλλεται ο διαχωρισμός τους, που είναι εργασία εξαιρετικά επίπονη.

Οι απλούστερες αμίνες είναι αέρια (μεθυλαμίνες και αιθυλαμίνες), τα επόμενα μέλη είναι υγρά και τα ανώτερα στερεά. Είναι ευδιάλυτες στο νερό και έχουν δυσάρεστη οσμή, που θυμίζει αμμωνία ή ψάρια σε αποσύνθεση. Τα υδατικά τους διαλύματα παρουσιάζουν βασικές ιδιότητες: έτσι, αντιδρούν με τα οξέα και σχηματίζουν άλατα, π.χ.:



και



π.χ.:



Οι σπουδαιότερες αμίνες είναι η **μεθυλαμίνη**: CH_3NH_2 , η **αιθυλαμίνη** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ και η **τριμεθυλαμίνη**: $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, που άποτελούν προϊόντα της σήψεως διάφορων οργανικών ουσιών.

Οι **πτωμαίνες** είναι προϊόντα αλλοιώσεως των πρωτεΐνων, που παράγονται κατά την αποσύνθεση των πτωμάτων από βακτηρίδια. Αποτελούν έπικινδυνα δηλητήρια για τον οργανισμό. Οι κυριότερες πτωμαίνες είναι η **πουτρεσκίνη**: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ και η **καδαβερίνη** $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, που όπως φαίνεται και από το χημικό τους τύπο πρόκειται για διπρωτοταγείς αμίνες (διαμίνες) με ευθύγραμμη αλυσίδα 4 ή 5 από μων άνθρακα αντίστοιχα.

14.2 Νιτροπαράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων (νιτροπαραφίνες).

Οι νιτροπαραφίνες είναι οι οργανικές ενώσεις, που περιέχουν τη χαρακτηριστική ομάδα $-\text{NO}_2$ (νιτροομάδα), όπου το άτομο του αζώτου συνδέεται απ' ευθείας με το άτομο άνθρακα ($\text{R}-\text{NO}_2$). Είναι ισομερείς προς τους εστέρες του νιτρώδους οξέος $\text{R}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$, όπου ανάμεσα στα άτομα αζώτου και άνθρακα παρεμβάλλεται ένα άτομο οξυγόνου.

Οι νιτροπαραφίνες δεν βρίσκονται στη φύση. Είναι δυνατό να παρασκευασθούν:

α) Από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με νίτρωση, δηλαδή κατεργασία με HNO_3 , οπότε αντικαθίσταται ένα άτομο υδρογόνου αυτών από νιτροομάδα (σελ. 131).

β) Από τα αλκυλαλογονίδια με επίδραση AgNO_2 (σελ. 149). Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται παράλληλα και εστέρες του νιτρώδους οξέος, που αποχωρίζονται εύκολα από τις νιτροπαραφίνες, επειδή χαρακτηρίζονται από πολύ πιο χαμηλά σημεία ζέσεως απ' αυτές.

Οι νιτροπαραφίνες είναι σώματα υγρά, άχρωμα με ευχάριστη οσμή: δεν διαλύονται στο νερό και δεν έχουν εκρηκτικές ιδιότητες. Ανάγονται από το υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» προς πρωτοταγείς αμίνες:



Με την αντίδραση αυτή είναι δυνατό να διαπιστώσομε ότι μία νιτροένωση είναι νιτροπαραφίνη και δχι νιτρώδης εστέρας, γιατί και στις αρίνες το άτομο αζώτου συνδέεται απ' ευθείας με άτομο άνθρακα.

Από τις νιτροπαραφίνες σπουδαιότερη είναι το **νιτρομεθάνιο**: CH_3NO_2 , που χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη στους πυραύλους.

14.3 Δικυάνιο (ή κυανογόνιο): $(CN)_2$ και υδροκυάνιο: HCN .

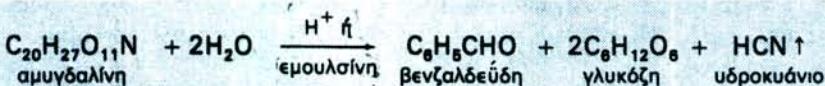
Το **κυανίο** ($-CN$) είναι η γνωστή μας μονοσθενής ρίζα, που πήρε το όνομά της από το **κυανούν του Βερολίνου** (σιδηροκυανιούχος σίδηρος: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), το οποίο είναι η πρώτη κυανιούχος ένωση, που παρασκευάσθηκε. Παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τα αλογόνα, γι' αυτό και χαρακτηρίζεται ως **ψευδαλογόνο**. Σε ελεύθερη κατάσταση απαντά με τη διμερή μορφή του $(CN)_2$, το **δικυανίο** ή **κυανόγόνο**.

Το δικυάνιο είναι αέριο με οσμή πικραμυγδάλων, εξαιρετικά δηλητηριώδες· είναι ευδιάλυτο στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη. Καίγεται στον αέρα προς CO_2 και N_2 , με κόκκινη φλόγα, που περιβάλλεται από κυανωπό περίβλημα.

Το υδροκυάνιο: HCN βρίσκεται στη φύση με τη μορφή γλυκοζιτών (για τους οποίους θα μιλήσομε στο επόμενο κεφάλαιο), δύπως είναι η **αμυγδαλίνη**: $C_{20}H_{27}O_1N$, που αποτελεί συστατικό των πικραμυγδάλων και γενικότερα δέλων των πικρών σπερμάτων. Παρασκευάζεται:

α) Με ολική σύνθεση, δηλαδή κατά τη διαβίβαση μίγματος N_2 και H_2 σε βολταϊκό τόξο με ακίδες από άνθρακα.

β) Με διάσπαση της αμυγδαλίνης με οξέα ή με το ένζυμο **εμουλσίνη**:



γ) Με σύντηξη Fe και K_2CO_3 με ζωικές ύλες π.χ. αίμα, τρίχες, νύχια κλπ. Σχηματίζεται τότε σιδηροκυανιούχο κάλιο $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, από το οποίο παράγεται το HCN είτε με οξύνιση π.χ. με H_2SO_4 ή με σύντηξη με K ή Na και διάσπαση με οξύ του κυανιούχου άλατος, που σχηματίζεται. Ως παραπροϊόν του σχηματισμού του $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ παράγεται ο **ζωικός άνθρακας**, που χρησιμοποιείται ως μέσο αποχρωματισμών.

Το άνυδρο HCN είναι υγρό, άχρωμο, με οσμή πικραμυγδάλων, που βράζει στους $26,5^{\circ}\text{C}$ και στρεοποιείται στους $-13,5^{\circ}\text{C}$. Είναι ευδιάλυτο στο νερό και η υδρόλυσή του οδηγεί, όπως έχομε μάθει, σε μυρμηκικό οξύ. Είναι πολύ ασθενές οξύ: σχηματίζει άλατα, που διασπώνται από τα οξέα, ακόμη κι απ' το ανθρακικό οξύ, προς HCN.

Από τα άλατα του υδροκυανίου πιο σημαντικά είναι τα άλατα του με αλκάλια

NaCN και KCN, που χρησιμοποιούνται ως αναλυτικά αντιδραστήρια, στη μεταλλουργία του χρυσού, σε επιμεταλλώσεις κλπ. Από τα σύμπλοκα άλατα του το σιδηροκυανιούχο κάλιο χρησιμοποιείται, όπως έχουμε μάθει, στην ανίχνευση του αζώτου στις οργανικές ενώσεις ή των ιόντων Fe^{3+} από το βαθύ μπλε ίζημα, που σχηματίζεται, το κυανούν του Βερολίνου.

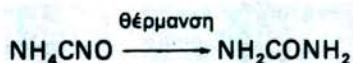
Τόσο το HCN, δύο και τα άλατά του είναι ισχυρά δηλητήρια. Αρκούν ελάχιστες ποσότητες απ' αυτά για να προκαλέσουν πολύ γρήγορα το θάνατο. Ως αντίδοτο συνιστάται είτε θειοθεικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ή μίγμα περίσσειας μαγνησίας (MgO) με άλατα σιδήρου.



14.4 Ουρία: NH_2CNH_2 .

Η ουρία από χημική άποψη είναι το αμίδιο του ανθρακικού οξέος. Βρίσκεται στα ούρα των ανθρώπων και των θηλαστικών (κάθε ενήλικος άνθρωπος αποβάλλει γύρω στα 30 g ουρίας την ημέρα) καθώς και σε άλλα ζωικά υγρά, όπως είναι το αίμα (σε αναλογία 0,5%), στο υγρό των οφθαλμών, στο εγκεφαλονωτιαίο υγρό, όπου αυξάνεται σε παθολογικές καταστάσεις. Απαντά, τέλος, σε μικρά ποσά και στα φυτά. Στον άνθρωπο και τα ζώα η ουρία αποτελεί το κύριο τελικό προϊόν του μεταβολισμού των αζωτούχων ενώσεων.

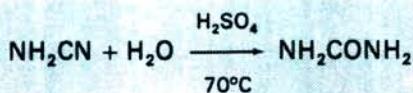
Η ουρία είναι η πρώτη οργανική ένωση, που παρασκευάσθηκε στο εργαστήριο (από τον Wöhler) από πρώτη ύλη το κυανικό αμμώνιο (ανόργανη ένωση):



η παρασκευή αυτή αποτελεί, όπως έχουμε μάθει, σταθμό στην ιστορία της Οργανικής Χημείας. Η ουρία παρασκευάζεται:

α) Από πρώτη ύλη τα ούρα με επεξεργασία τους με HNO_3 , οπότε καταβυθίζεται με τη μορφή της δυσδιάλυτης στο νερό νιτρικής ουρίας: $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ απ' αυτήν η ουρία παραλαμβάνεται με κατεργασία με υδροξείδιο του βαρίου.

β) Με ενυδάτωση του **κυαναμιδίου** (NH_2CN):



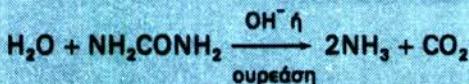
Η ουρία είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, που σχηματίζει βελόνες ή ρομβικά πρίσματα. Είναι ευδιάλυτη στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη. Όταν θερμαίνεται υπό κενό, εξαχνώνεται. Από άποψη χημικών ιδιοτήτων η ουρία:

α) Με θέρμανση στους 160°C διμερίζεται παρέχοντας τη **διουρία**:
 $\text{NH}_2\text{CNHCNH}_2$ υπό ταυτόχρονη έκλυση NH_3 .



β) Παρουσιάζει ασθενείς βασικές ιδιότητες: έτσι, αντιδρά με τα οξέα σχηματίζοντας άλατα, όπως είναι η νιτρική ουρία, που είδαμε παραπάνω.

γ) Υδρολύεται παρουσία βάσεων ή του ενζύμου **ουρεάση** ως εξής:



Η δυσάρεστη οσμή, που καρία φορά υπάρχει στις τουαλέττες, οφείλεται στην παραπάνω διάσπαση της ουρίας των ούρων σε αιμανία.

Η ουρία χρησιμοποιείται ως λίπασμα, στη βιομηχανία των πλαστικών (π.χ. ρητίνες ουρίας-φορμαλδεύδης) και για την παρασκευή υπνωτικών φαρμάκων.

14.5 Ερωτήσεις.

1. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι αμίνες; Αναφέρατε μερικά παραδείγματα αμινών, που να ανήκουν στις κατηγορίες αυτές.
2. Πού βρίσκονται οι αμίνες στη φύση;
3. Πώς παρασκευάζονται οι αμίνες και τι πρόβλημα αντιμετωπίζεται κατά την παρασκευή τους;
4. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των αμινών;
5. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες αμίνες;
6. Ποιες είναι και πώς σχηματίζονται οι πτωμαίνες;
7. Ως προς τι διαφέρουν οι νιτροπαραφίνες από τους ισομερείς τους εστέρες του νιτρώδους οξέος;
8. Πώς παρασκευάζονται και ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των νιτροπαραφινών;
9. Τι είναι το νιτρομεθάνιο και πού χρησιμοποιείται;
10. Γιατί το κυάνιο χαρακτηρίζεται «ψευδαλογόνο»;
11. Ποια είναι τα κυριότερα χαρακτηριστικά του δίκυανου;
12. Πού βρίσκεται στη φύση και πώς παρασκευάζεται το υδροκυάνιο;
13. Τι είναι η αμυγδαλίνη και τι η εμουλσίνη;
14. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες του υδροκυανίου;
15. Ποια είναι τα σπουδαιότερα άλατα του υδροκυανίου και πού χρησιμοποιούνται;
16. Τι είναι από χημικής απόψεως η ουρία και πού βρίσκεται στη φύση;
17. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές της ουρίας;
18. Τι είναι το κυαναμίδιο, η διουρία και η ουρεάση;



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

AMINOΞΕΑ

15.1 Γενικά.

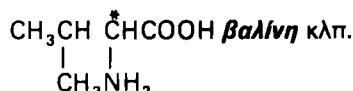
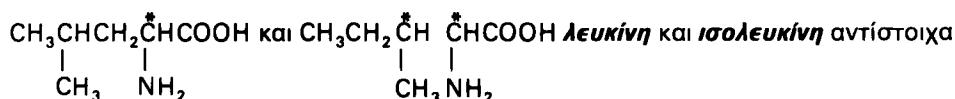
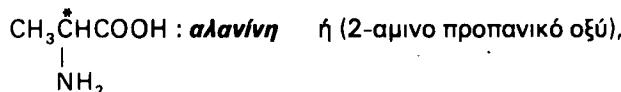
Αμινοξέα ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, που στο μόριό τους περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες αμινομάδες ($-NH_2$) και ένα ή περισσότερα καρβοξύλια ($-COOH$). Ανάλογα με τη σχετική θέση της αμινομάδας ως προς το καρβοξύλιο, τα αμινοξέα διακρίνονται σε α-αμινοξέα, β-αμινοξέα, γ-αμινοξέα κλπ., εφ' όσον η αμινομάδα βρίσκεται στο πρώτο, το δεύτερο, το τρίτο κλπ. μετά το καρβοξύλιο άτομο άνθρακα αντίστοιχα.

Τα αμινοξέα είναι δυνατό να ονομασθούν σύμφωνα με το σύστημα IUPAC από το όνομα του αντίστοιχου καρβονικού οξέος με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα, στο οποίο η αμινομάδα δηλώνεται ως υποκαταστάτης. Συνήθως, όμως, για τα αμινοξέα χρησιμοποιούνται εμπειρικές ονομασίες.

Από τα αμινοξέα σημαντικότερα είναι τα **α-αμινοξέα**. Αυτά διακρίνονται:

α) Σε **μονοαμινομονοκαρβονικά οξέα**, όταν περιλαμβάνουν στο μόριό τους μία αμινομάδα και ένα καρβοξύλιο, όπως είναι π.χ. τα αμινοξέα:

H_2NCH_2COOH : **γλυκίνη** (ή 2-αμινο αιθανικό οξύ)



β) Σε **διαμινομονοκαρβονικά οξέα** ή «**βασικά αμινοξέα**», όταν περιλαμβάνουν

στο μόριό τους δύο αμινομάδες και ένα καρβοξύλιο, όπως είναι π.χ.

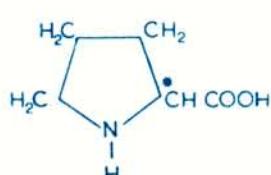


γ) Σε μονοαμινοδικαρβονικά οξέα ή «δξίνα» αμινοξέα, όταν περιλαμβάνουν στο μόριό τους μία αμινομάδα και δύο καρβοξύλια, όπως είναι π.χ. το **ασπαραγινικό οξύ**:



Ακόμη τα αμινοξέα είναι δυνατό να περιέχουν στο μόριό τους και άλλες ρίζες, όπως είναι το $-\text{OH}$, π.χ. η **σερίνη**: $\text{HOCH}_2 \overset{\bullet}{\text{C}}\text{HCOOH}$, ή άτομα άλλων στοιχείων, όπως $-\text{S}-$, π.χ. η **κυστεΐνη** $\text{H-S-CH}_2 \overset{\bullet}{\text{C}}\text{HCOOH}$ καθώς και κυκλικούς δακτύλιους,

αρωματικούς, όπως είναι η **φαινυλαλανίνη** $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 \overset{\bullet}{\text{C}}\text{HCOOH}$ ή αλεικυκλικούς, όπως είναι π.χ. η **προλίνη**:



Τέλος, από τα β-αμινοξέα σημαντικότερο είναι η **β-αλανίνη**:



Όλα τα αμινοξέα, που βρίσκονται στη φύση, με εξαίρεση τη γλυκίνη και τη β-αλανίνη περιέχουν ένα τουλάχιστον ασύμμετρο άτομο άνθρακα, όπως σημειώνεται στους χημικούς τους τύπους, γι' αυτό και παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια. Τα φυσικά αμινοξέα ανήκουν, όπως έχομε πει, στην L-σειρά· εντούτοις, σε αντιβιοτικά και αλκαλοειδή έχουν βρεθεί και αμινοξέα της D-σειράς.

Τα αμινοξέα είναι από βιοχημική πλευρά πολύ σπουδαία σώματα, επειδή αποτελούν τους δομικούς λίθους των πρωτεϊνών (λευκωμάτων). Έτσι, έχουν απομονωθεί περί τα 30 διαφορετικά αμινοξέα ανάμεσα στα προϊόντα της υδρολύσεως των

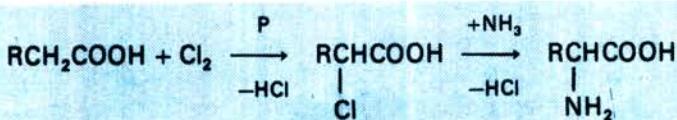
πρωτεΐνών. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις μάλιστα έχουν βρεθεί αμινοξέα ελεύθερα στη φύση.

15.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής.

Τα αμινοξέα παρασκευάζονται:

α) Με υδρόλυση των πρωτεΐνών, η οποία πραγματοποιείται είτε με τη βοήθεια οξέων (π.χ. πυκνό διάλυμα HCl) ή παρουσία ενζύμων. Ιδιαίτερα δύσκολος και επίπονος είναι ο διαχωρισμός των παραγόμενων αμινοξέων, που πραγματοποιείται με τη μέθοδο της **χρωματογραφικής αναλύσεως**: το μίγμα υφίσταται διαδοχικές προσροφήσεις και αναδιαλύσεις, πάνω σε κατάλληλα προσροφητικά μέσα, όπως είναι ειδικά παρασκευασμένο για το σκοπό αυτό Al_2O_3 ή διάφορες συνθετικές ρητίνες.

β) Με καθαρά χημικές μεθόδους, όπως π.χ. από τα λιπαρά οξέα μέσω του σχηματισμού αλογονοξέος:

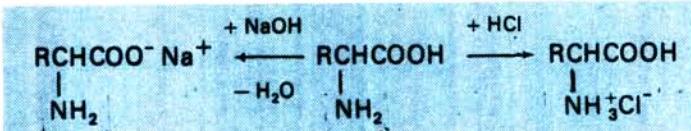


15.3 Φυσικές Ιδιότητες.

Τα αμινοξέα είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά με ελαφρά γλυκιά γεύση. Τα περισσότερα είναι ευδιάλυτα στο νερό, δυσδιάλυτα στην αιθυλική αλκοόλη και αδιάλυτα στον αιθέρα. Τίκονται σε υψηλές θερμοκρασίες και όταν υποβάλλονται σε απόσταξη αποσυντίθενται.

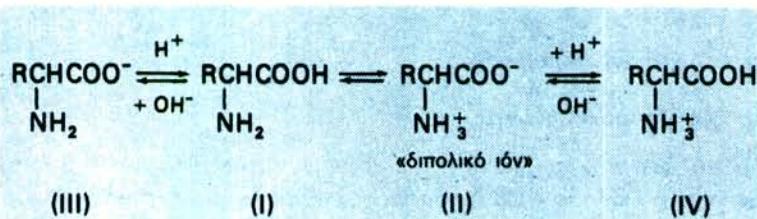
15.4 Χημικές Ιδιότητες.

α) Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα των αμινοξέων είναι ότι συμπεριφέρονται τόσο σαν οξέα, επειδή περιέχουν καρβοξύλιο, όσο και σαν βάσεις, αφού περιέχουν αμινομάδα. Έτσι, χαρακτηρίζονται ως **αμφολύτες** και σχηματίζουν άλατα τόσο με τα οξέα, όσο και με τις βάσεις:



Η αμφολυτική συμπεριφορά των αμινοξέων έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχει για το καθένα απ' αυτά μία συγκεκριμένη τιμή του pH , όπου το άτομο υδρογόνου του καρβοξυλίου μεταπηδά στο άτομο αζώτου της αμινομάδας, γεγονός που συνέπαγεται το σχηματισμό ενός είδους εσωτερικού άλατος, που αποδίδεται από τον όρο «διπολικό ιόν». Η τιμή αυτή του pH ονομάζεται **ισοηλεκτρικό σημείο** και είναι

χαρακτηριστική για κάθε αμινοξύ (π.χ. για τη γλυκίνη είναι ίσο προς 5,97). Έτσι, έχουμε:



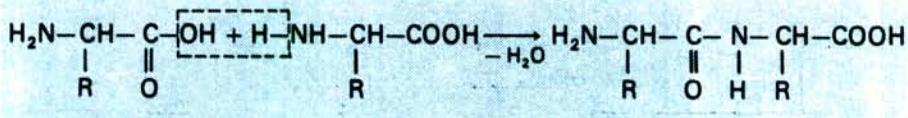
Τα εσωτερικά άλατα των αμινοξέων, διαφέρουν από τα συνηθισμένα άλατα, γιατί τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα δεν βρίσκονται ξεχωριστά σε υδατικό διάλυμα (όπως συμβαίνει π.χ. όταν έχουμε διάλυμα NaCl, όπου υπάρχουν ιόντα Na^+ και Cl^-), αλλά χωρίζονται και συγκρατούνται από την ανθρακική αλυσίδα. Έτσι, τα αμινοξέα, όταν βρίσκονται υπό τη μορφή διαλύματος υπάρχουν αδιάστατα μόρια (I) σε ισορροπία με εσωτερικά άλατα (δίπολα) (II) και μόρια, που ιονίζονται κανονικά (III και IV). οπότε ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος, τα αμινοξέα, που βρίσκονται με τη μορφή διπόλου, σε όξινο περιβάλλον κατά την ηλεκτρόλυση κινούνται προς την κάθοδο, όπου και χάνουν το φορτίο τους (αποφορτίζονται), ενώ σε αλκαλικό περιβάλλον, οδεύουν προς την άνοδο, όπου και χάνουν το φορτίο τους (III). Έτσι γίνεται φανερό ότι σε άλλες τιμές του pH, εκτός από το ισοηλεκτρικό σημείο, όπου τα αμινοξέα παρουσιάζουν και τη μικρότερη διαλυτότητα, τα αμινοξέα συμπεριφέρονται είτε ως οξέα είτε ως βάσεις.

β) Τα αμινοξέα με επίδραση νιτρώδους οξέος διασπώνται με έκλιση αερίου αζώτου (N_2); η αντίδραση αυτή είναι πολύ σημαντική, γιατί από τον όγκο του παραγόμενου N_2 , μπορεί να γίνει με μεγάλη ακρίβεια ο ποσοτικός προσδιορισμός των αμινοξέων (αντίδραση Van Slyke).

γ) Τα αμινοξέα είναι δυνατό να δώσουν αντιδράσεις συμπυκνώσεως, κατά τις οποίες η αμινομάδα ενός μορίου αντιδρά με το καρβοξύλιο ενός άλλου μορίου, οπότε δημιουργείται ένας δεσμός, δμοιος μ' αυτόν που υπάρχει στα αμίδια (αμιδικός δεσμός: $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$), με σύγχρονη αποβολή μορίου H_2O . Η ένωση, που σχημα-



τίζεται ονομάζεται **πεπτίδιο**:



Ο αμιδικός δεσμός, που είναι ένας συνηθισμένος ομοιοπολικός δεσμός, στην περίπτωση των αμινοξέων και των πεπτίδων ονομάζεται **πεπτιδικός δεσμός**. Τα πεπτίδια εξακολουθούν να περιέχουν στο μόριό τους ελεύθερο καρβοξύλιο και αμινομάδα με αποτέλεσμα να μπορούν να αντιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα προς **διπεπτίδια**, **τριπεπτίδια** και γενικά **πολυπεπτίδια**. Η σύνθε-

ση των πολυπεπτίδων παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία επειδή αυτά είναι ενδιάμεσα προϊόντα της ανοικοδομήσεως και αποικοδομήσεως των πρωτεϊνών, στα μέρια των οποίων τα αμινοξέα συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς. Τα πεπτίδια υδρολύονται από τα οξέα και από ειδικά ένζυμα, που ονομάζονται **πεπτιδάσες**, προς τα αμινοξέα, από τα οποία αποτελούνται.

Οι υπόλοιπες ιδιότητες των αμινοξέων είναι συνδυασμός ιδιοτήτων αμινών και λιπαρών οξέων. Τα αμινοξέα ανιχνεύονται με θέρμανση παρουσία **νινυδρίνης** (μιας αρωματικής ενώσεως), οπότε χρωματίζονται κυανά.

15.5 Βιοχημική και φυσιολογική σημασία των αμινοξέων.

Όπως ήδη αναφέραμε, τα αμινοξέα αποτελούν το κύριο συστατικό των πρωτεΐνων, που είναι τελείως απαραίτητες για την αύξηση και τη συντήρηση των ζωικών οργανισμών. Με την επίδραση των διάφορων πρωτεολυτικών ενζύμων οι πρωτεΐνες διασπώνται μέσα στον οργανισμό (στο στομάχι και τα έντερα) σε αμινοξέα· τα αμινοξέα αυτά χρησιμοποιεί και πάλι ο οργανισμός για να συνθέσει τις δικές του πρωτεΐνες. Από τα αμινοξέα αυτά ορισμένα χρησιμοποιούνται όπως είναι, ενώ άλλα υφίστανται **απαρίνωση**, δηλαδή μετατρέπονται σε προϊόντα, που δεν περιέχουν άζωτο (π.χ. αλκοόλες κλπ.); από τα προϊόντα αυτά άλλα οξειδώνονται και άλλα χρησιμοποιούνται από τον οργανισμό για την επανασύνθεση αμινοξέων των ίδιων ή διαφορετικών από τα αρχικά.

Ο οργανισμός, επομένως, από τα αμινοξέα που χρειάζεται για να συνθέσει τις πρωτεΐνες του, άλλα είναι σε θέση να τα παρασκευάσει ο ίδιος και άλλα όχι· αυτά τα τελευταία τα παραλαμβάνει έτοιμα από την υδρόλυση των πρωτεϊνών που περιέχονται στα τρόφιμα. Έτσι τα αμινοξέα διακρίνονται σε **απαραίτητα**, δύσα δηλαδή δεν μπορεί να συνθέσει ο οργανισμός (π.χ. βαλίνη, λευκίνη, ισολευκίνη κ.ά.) και σε **μη απαραίτητα**, δύσα δηλαδή μπορούν να παραχθούν από τον οργανισμό (π.χ. γλυκίνη, αλανίνη, κυστεΐνη κ.ά.).

Η συνθετική παρασκευή των αμινοξέων μέσα στον οργανισμό πραγματοποιείται κυρίως στο συκώτι.

15.6 Ερωτήσεις.

- Ποιες οργανικές ενώσεις ονομάζονται αμινοξέα; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
- Ποια είναι τα κυριότερα αμινοξέα, που ανήκουν στην κάθε κατηγορία; Αναφέρατε τους χημικούς τους τύπους.
- Σε ποια κατηγορία ανήκουν από στερεοχημικής απόφεως τα αμινοξέα;
- Πώς παρασκευάζονται τα αμινοξέα; Τι είναι η χρωματογραφική ανάλυση;
- Ποιες είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αμινοξέων;
- Τι είναι τα εσωτερικά άλατα των αμινοξέων και τι ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο;
- Ποια είναι η συμπεριφορά των διαλυμάτων των αμινοξέων κατά την ηλεκτρόλυσή τους; Ποιοι παράγοντες παίζουν αποφασιστικό ρόλο και γιατί;
- Πώς μπορεί να γίνει η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των αμινοξέων;
- Τι είναι τα πεπτίδια; Τι είναι ο πεπτιδικός δεσμός; Πώς υδρολύονται τα πεπτίδια; Τι είναι οι πεπτιδάσες;
- Ποια είναι η βιοχημική και η φυσιολογική σημασία των αμινοξέων;
- Ποια διεργασία μέσα στον οργανισμό χαρακτηρίζεται «απαρίνωση»;
- Ποια αμινοξέα χαρακτηρίζονται απαραίτητα και ποια μη απαραίτητα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ .

16.1 Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα.

16.1.1 Γενικά.

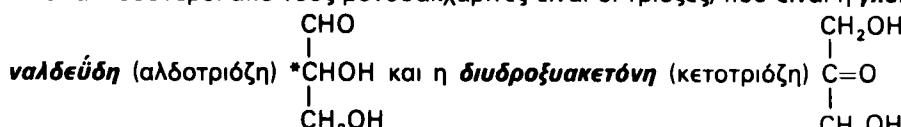
Όπως έχομε μάθει, οι **μονοσακχαρίτες** είναι οι οργανικές ενώσεις, που ανήκουν στην τάξη των υδατανθράκων ή σακχάρων και που δεν είναι δυνατό να διασπασθούν σε άλλα απλούστερα σάκχαρα. Από χημικής απόψεως πρόκειται για **πολυυδροξυαλδεύδες** ή **πολυυδροξυκετόνες**, δηλαδή περιέχουν στο μόριό τους μια αλδεϋδομάδα ή κετονομάδα και ένα έως πέντε υδροξύλια.

Οι μονοσακχαρίτες αναφέρονται συνήθως με εμπειρικές ονομασίες, που χαρακτηρίζονται από την κατάληξη **-όζη**. Έτσι, οι πολυυδροξυαλδεύδες ονομάζονται και **αλδόζες**, ενώ οι πολυυδροξυκετόνες, ονομάζονται και **κετόζες**. Ανάλογα με τον αριθμό ατόμων οξυγόνου, που περιέχει το μόριό τους, διακρίνονται σε **τριόζες**, **τετρόζες**, **πεντόζες** και **εξδόζες**. Έτσι, μία αλδόζη με 4 π.χ. άτομα οξυγόνου ονομάζεται αλδοτετρόζη, ενώ μία κετόζη με 6 άτομα οξυγόνου ονομάζεται κετοεξόζη.

Οι αλδόζες είναι συντακτικά ισομερείς με τις κετόζες, που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα (ισομέρεια ομόλογης σειράς). Στις αλδόζες η αλδεϋδομάδα βρίσκεται στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας, ενώ στις κετόζες η κετονομάδα (καρβονύλιο) βρίσκεται στο 2ο άτομο άνθρακα. Και στις δύο τάξεις τα υδροξύλια κατανέμονται από ένα σε κάθε άτομο άνθρακα.

16.1.2 Στερεοχημεία των μονοσακχαριτών.

Οι απλούστεροι από τους μονοσακχαρίτες είναι οι τριόζες, που είναι η **γλυκεριναλδεύδη** (αλδοτριόζη) *



Όπως γνωρίσαμε ήδη στο 13ο Κεφάλαιο (σελ. 192) η γλυκεριναλδεύδη περιέχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα και έτσι εμφανίζεται με τη μορφή δύο οπτικών αντιπόδων [D(+)] και [L(-)]. Η διυδροξυακετόνη δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Γενικά οι υδατάνθρακες έχουν ασύμμετρα άτομα άνθρακα, γι' αυτό και εμφανίζουν έντονο το φαινόμενο της οπτικής ισομέρειας. Όπως έχομε μάλιστα αναφέρει, οι φυσικοί υδατάνθρακες ανήκουν στην D-σειρά.

Έτσι:

οι αλδοτετρόζες: HOCH₂CH(OH)CH(OH)CHO,

οι αλδοπεντόζες: HOCH₂CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO

και οι αλδοεξόζες: HOCH₂CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO έχουν 2,3 και 4 ασύμμετρα άτομα άνθρακα και επομένως 4, 8 και 16 οπτικά ισομερή (2, 4 και 8 ζεύγη οπτικών αντιπόδων) αντίστοιχα.

Εξ άλλου:

οι κετοτετρόζες: HOCH₂CH(OH)COCH₂OH,

οι κετοπεντόζες: HOCH₂CH(OH)CH(OH)COCH₂OH,

και οι κετοεξόζες: HOCH₂CH(OH)CH(OH)CH(OH)COCH₂OH έχουν 1, 2 και 3 ασύμμετρα άτομα άνθρακα και επομένως 2, 4 και 8 οπτικά ισομερή (1, 2 και 4 ζεύγη οπτικών αντιπόδων) αντίστοιχα.

Στους πίνακες 16.1 και 16.2 φαίνονται οι προβολές των D-οπτικών ισομερών των αλδοζών και των κετοζών αντίστοιχα. Απ' αυτά οι L-μορφές μπορούν εύκολα να σχεδιασθούν ως είδωλα των D-μορφών σε επίπεδο κάτοπτρο. Προκειμένου να διακρίνομε αν μία αλδόζη ή μία κετόζη ανήκει στην D- ή την L- σειρά, εξετάζομε την προτελευταία ομάδα H—C—OH, αυτή που είναι γειτονική με την υδροξυμεθυ-

λομάδα (—CH₂OH). Αν αυτή έχει αριστερά το άτομο υδρογόνου και δεξιά το υδροξύλιο, όπως συμβαίνει στην D-γλυκεριναλδεύδη, η αλδόζη ή η κετόζη θα ανήκει στην D-σειρά διαφορετικά θα ανήκει στην L- σειρά.

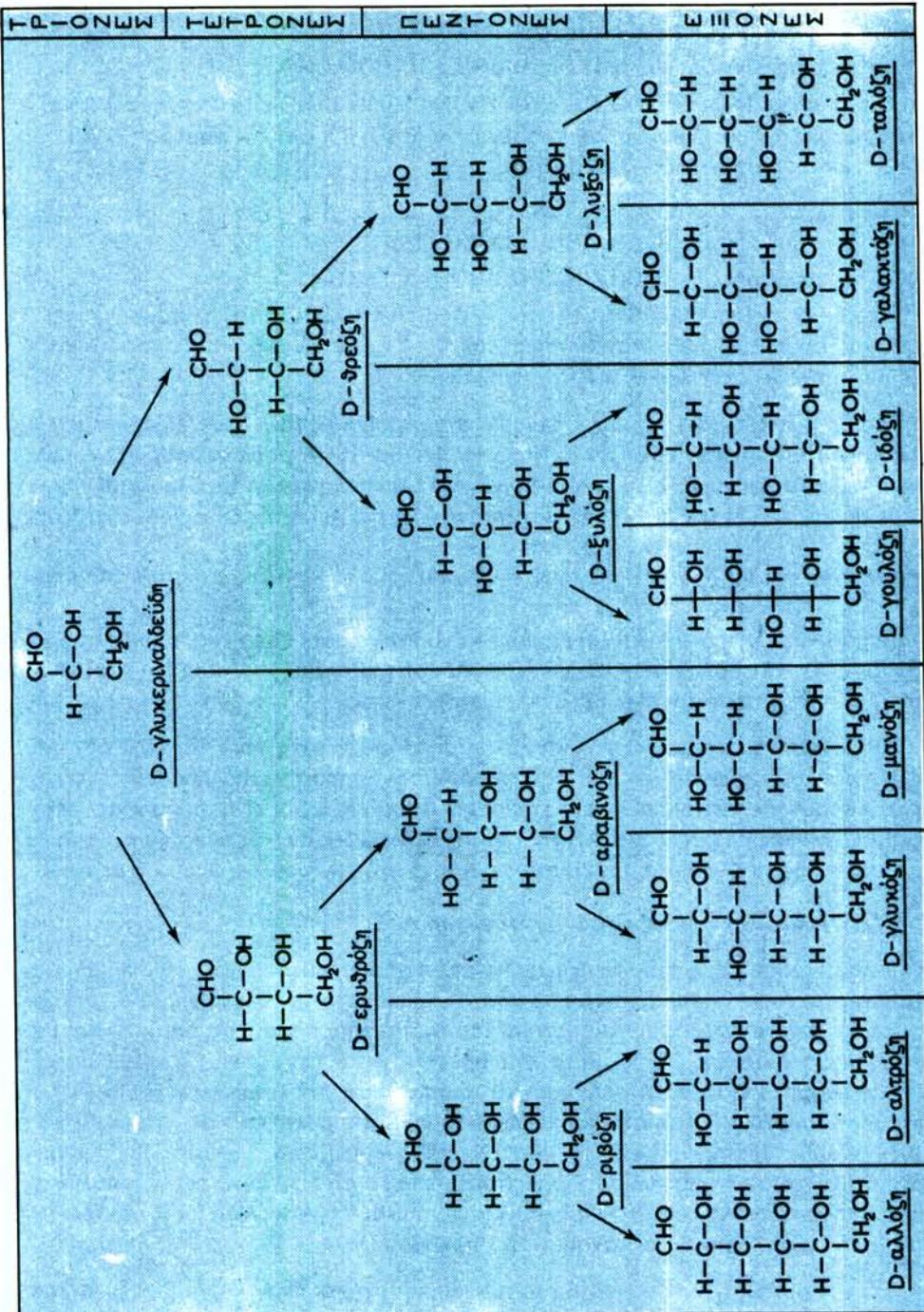
Οι μονοσακχαρίτες, που περιλαμβάνονται στους πίνακες 16.1 και 16.2 δεν βρίσκονται όλοι στη φύση· εντούτοις, είναι δυνατή η παρασκευή όλων στο εργαστήριο. Απ' αυτούς πάντως οι γνωστότεροι και σπουδαιότεροι είναι από τις αλδοεξόζες ή **D-γλυκόζη** και η **D-γαλακτόζη**, από τις κετοεξόζες η **D-φρουκτόζη** και από τις αλδοπεντόζες η **D-ριβόζη**, που αποτελεί συστατικό του νουκλεϊνικού οξέος **RNA**.

16.1.3 Η κυκλική σύνταξη των μονοσακχαριτών.

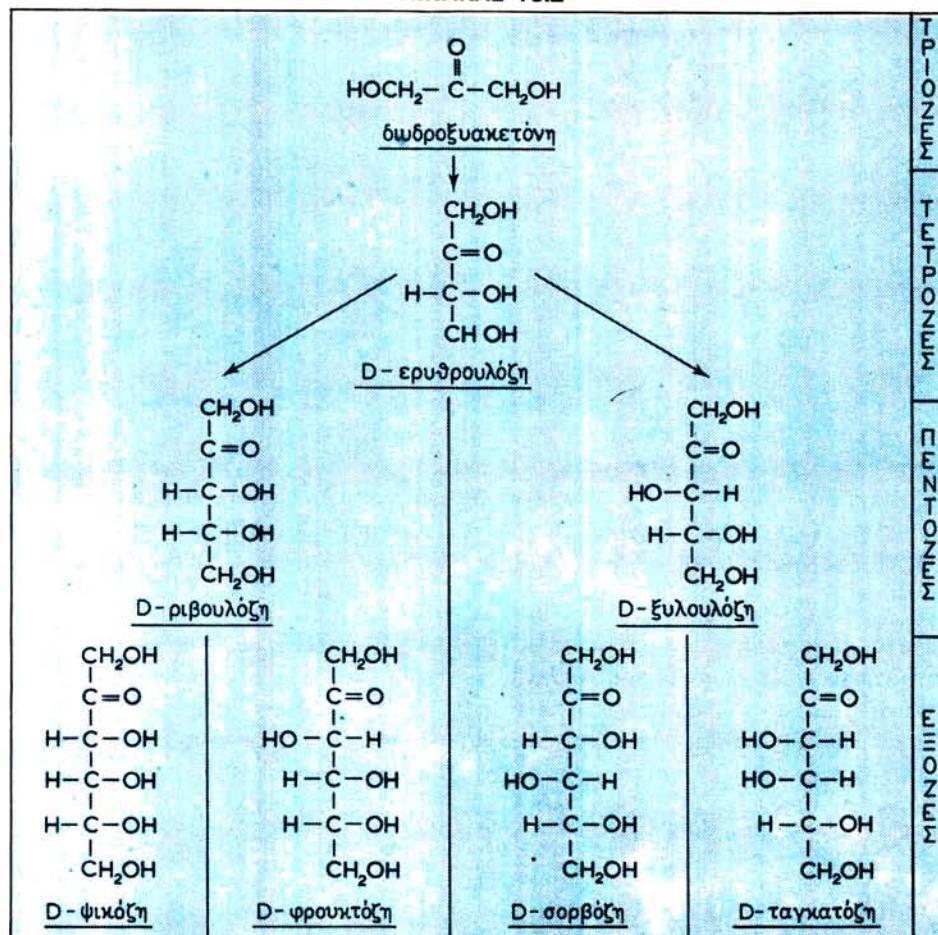
Από μετρήσεις της στροφικής ικανότητας, που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα μονοσακχαριτών και ιδιαίτερα σε υδατικά διαλύματα της D-γλυκόζης, διαπιστώθηκε ότι η γνώσια στροφής του πολωμένου φωτός από πρόσφατα παρασκευασμένο διάλυμα γλυκόζης άλλαζε κατά τη διάρκεια της παρατηρήσεως στο πολωσίμετρο. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στη διαπίστωση ότι οι μονοσακχαρίτες αποκτούν σε υδατικά διαλύματα και κυκλική δομή, που προέρχεται από τη μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου από το υδροξύλιο του 4ου ή του 5ου ατόμου άνθρακα στο οξυγόνο του καρβονυλίου. Πρόκειται για μία εσωτερική αντίδραση προσθήκης αλκοόλης στο διπλό δεσμό άνθρακα - οξυγόνου του καρβονυλίου, που, όπως είδαμε (σελ. 167), οδηγεί στο σχηματισμό **ημιακετάλης**.

Στην περίπτωση των μονοσακχαριτών δημιουργείται ένα ακόμη υδροξύλιο στο 1ο άτομο άνθρακα στις αλδόζες ή στο 2ο άτομο άνθρακα στις κετόζες, που λέγεται **ημιακεταλικό υδροξύλιο**, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται ετεροκυκλικός δακτύ-

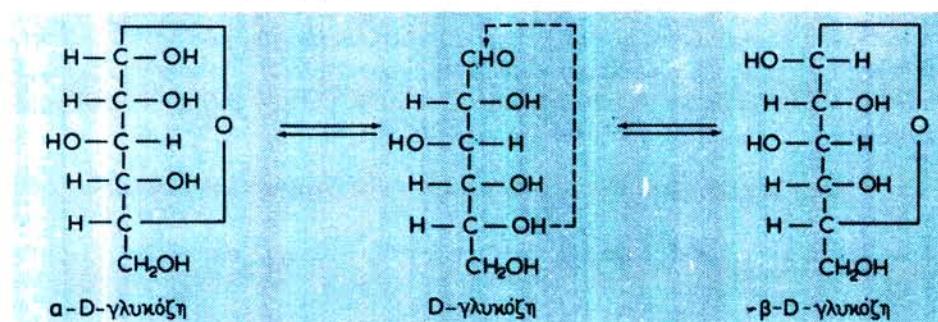
ΠΙΝΑΚΑΣ 16.1



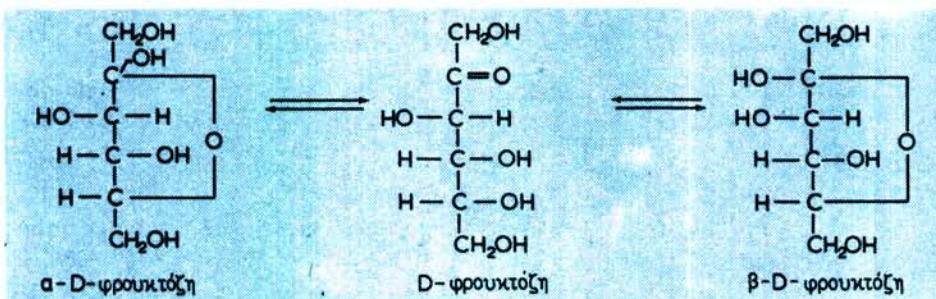
ΠΙΝΑΚΑΣ 16.2



λιος. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ακόμη ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, αυτό που ανήκε πρώτα στο καρβονύλιο. Έτσι, στην κυκλική μορφή αντιστοιχούν δύο οπικοί αντίποδες: π.χ. στην D-γλυκόζη αντιστοιχούν σε υδατικό διάλυμα δύο οπικά ισομερή: η **α-D-γλυκόζη** και η **β-D-γλυκόζη**. Ανάμεσα στην άκυκλη μορφή και στις δύο κυκλικές μορφές στο υδατικό διάλυμα αποκαθίσταται χημική ισορροπία: στο μήγα δε που προκύπτει, επικρατέστερα συστατικά είναι οι δύο κυκλικές μορφές:

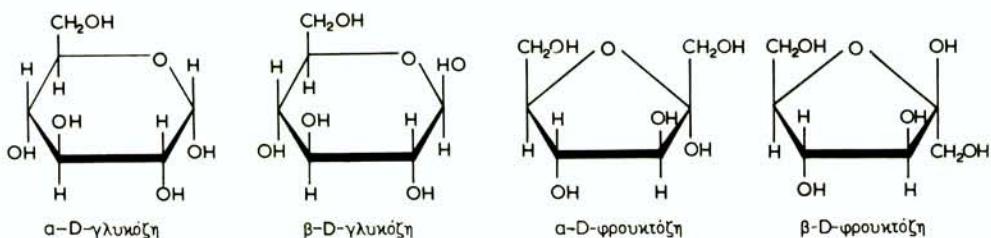


Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και για την D-φρουκτόζη:



Το φαινόμενο, που περιγράφεται παραπάνω, ονομάζεται **ανωμέρεια**, και τα αντίστοιχα οπτικά ισομερή **ανωμερή**. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία των κυκλικών μορφών είναι το να μπορεί να σχηματισθεί ένας σταθερός πενταμελής ή εξαμελής δακτύλιος. Πάντως, όπου υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας κυκλικού δακτυλίου, έχομε διπλασιασμό του αριθμού των οπτικών ισομερών. Έτσι, π.χ. οι αλδοεξόζες γίνονται 32 και οι κετοεξόζες 16.

Οι παραπάνω στερεοχημικοί τύποι των κυκλικών μορφών των σακχάρων, είναι δυνατό να σχεδιασθούν παραστατικότερα με τη μορφή κανονικών πενταγώνων και εξαγώνων. Το επίπεδο του κυκλικού δακτυλίου υποτίθεται ότι είναι κάθετο στο επίπεδο του χαρτιού· αυτό παριστάνεται με το να γράφονται παχύτεροι οι δεσμοί εκείνοι, που βρίσκονται πιο κοντά στον παρατηρητή. Έτσι, οι τύποι των κυκλικών μορφών της γλυκόζης και της φρουκτόζης μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



16.1.4 Χημικές ιδιότητες των μονοσακχαριτών – Γλυκοζίτες.

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα των μονοσακχαριτών είναι η αναγωγική τους δράση, που παρατηρείται στις αλδόζες αλλά και στις κετόζες, που μπορούν να πάρουν κυκλική μορφή, όπως είναι π.χ. η φρουκτόζη. Οι αναγωγικές αυτές ιδιότητες οφείλονται στην αλδεϋδομάδα (στην άκυκλη μορφή) ή στο ημιακεταλικό υδροξύλιο (στην κυκλική μορφή)· πρέπει, δημος, σε γειτονικό άτομο άνθρακα να υπάρχει οπωσδήποτε αλκοολικό υδροξύλιο, δηλαδή να έχει τη μορφή:

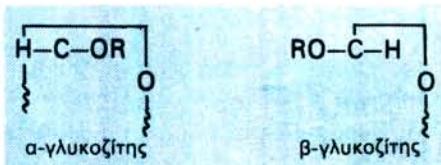


Στις αναγωγικές αυτές ιδιότητες και κυρίως στην αναγωγή των ήπιων οξειδωτι-

κών μέσων, όπως είναι, το βρωμιούχο νερό ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$), το φελίγγειο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 (σελ. 165) βασίζεται η ανίχνευση και ο ποιοτικός προσδιορισμός των μονοσακχαριτών.

Η αναγωγική δράση των κετοεξοζών οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές ισομερείωνονται σε αλκαλικό περιβάλλον σε αλδοεξόζες: έτσι, π.χ. η φρουκτόζη ανάγει το φελίγγειο νερό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 , που είναι αλκαλικά, όχι όμως και το βρωμιούχο νερό.

Άλλη σημαντική ιδιότητα είναι η **γλυκοζιτική σύνθεση**, δηλαδή ο σχηματισμός αιθερικών παραγώγων, που ονομάζονται **γλυκοζίτες**. Στους γλυκοζίτες, το άτομο υδρογόνου του ημιακεταλικού υδροξυλίου έχει αντικατασταθεί από μία ομάδα, που στην απλούστερη περίπτωση είναι ένα αλκύλιο. Ανάλογα με το αν ο γλυκοζίτης προέρχεται από α- ή β-κυκλική μορφή μονοσακχαρίτη, χαρακτηρίζεται ως **α-γλυκοζίτης** ή **β-γλυκοζίτης** αντίστοιχα:



Ο αιθερικός δεσμός: $-OR$ στην περίπτωση αυτή ονομάζεται **γλυκοζιτικός δεσμός** και διακρίνεται αντίστοιχα σε **α-** και **β- γλυκοζιτικό δεσμό**.

Οι γλυκοζίτες διασπώνται με υδρόλυση με τη βοήθεια οξέων ή ενζύμων σε ένα ή περισσότερους μονοσακχαρίτες και σε μία ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, που αποτελούν τα λεγόμενα **άγλυκα συστατικά** τους. Είναι πολύ διαδεδομένοι στο φυτικό βασίλειο και συνήθως συνοδεύονται και από το ένζυμο, που τους διασπά στα συστατικά τους. Τα ένζυμα αυτά ονομάζονται **γενικά γλυκοζιτάσες** και καθένα απ' αυτά διασπά **εκλεκτικά** ορισμένο γλυκοζίτη διακρίνονται σε **α- και β- γλυκοζιτάσες** ανάλογα με το αν υδρολύουν α- ή β- γλυκοζίτες.

Φυσικός γλυκοζίτης είναι, όπως είδαμε στο 14ο Κεφάλαιο (σελ. 198), η **αμυγδαλίνη**: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$, που με τη βοήθεια οξέων ή του ενζύμου **εμουλσίνη**, που είναι μια β-γλυκοζιτάση, διασπάται προς γλυκόζη, υδροκυάνιο και βενζαλδεΰδη.

Οι γλυκοζίτες είναι σώματα στερεά, άλλα κρυσταλλικά και άλλα άμορφα ή ρητίνωδη, άλλα διαλυτά στο νερό και την αιθυλική αλκοόλη και αδιάλυτα στον αιθέρα και άλλα το αντίθετο. Οι περισσότεροι έχουν πικρή γεύση και μερικοί είναι δηλητήρια.

Οι απλούστεροι γλυκοζίτες, τα αλκυλωμένα παράγωγα των σακχάρων, που ονομάζονται και **αλκυλογλυκοζίτες**, παρασκευάζονται συνθετικά με επίδραση HCl σε μίγμα αλκοόλης και σακχάρου και χρησιμοποιούνται σε συνθέσεις οργανικών ενώσεων.

Στους γλυκοζίτες υπάγονται και οι πολυσακχαρίτες: αυτοί με υδρόλυση δίνουν μόνο απλά σάκχαρα και όχι άγλυκα συστατικά (στο $-R$ του τύπου των γλυκοζιτών

αντιστοιχούν άλλοι μονοσακχαρίτες).

Οι γλυκοζίτες, με εξαίρεση ορισμένους πολυσακχαρίτες, γενικά δεν έχουν αναγωγικές ιδιότητες και δεν μπορούν να υποστούν αλκοολική ζύμωση.

18.2 Δισακχαρίτες.

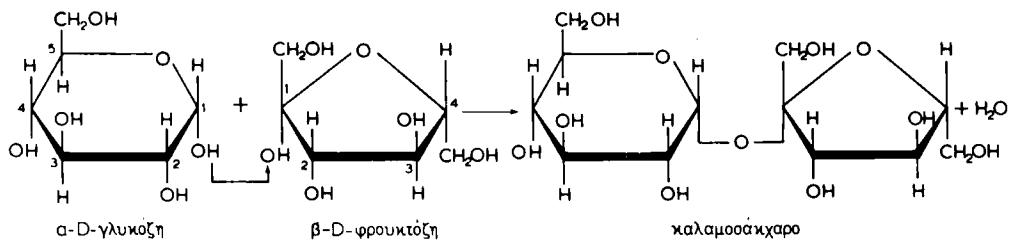
Οι δισακχαρίτες είναι ανυδριτικά παράγωγα των μονοσακχαριτών. Σχηματίζονται δηλαδή από δύο μόρια μονοσακχαριτών με απόσπαση ενός μορίου νερού. Η απόσπαση του νερού μπορεί να γίνει κατά τρεις διαφορετικούς τρόπους:

α) Από τα δύο ημιακεταλικά υδροξύλια των μονοσακχαριτών, εκεί δηλαδή, όπου στην άκυκλη μορφή υπήρχε το καρβονύλιο.

β) Από ένα ημιακεταλικό και από ένα οποιοδήποτε άλλο αλκοολικό υδροξύλιο.

γ) Από δύο οποιαδήποτε αλκοολικά υδροξύλια, εκτός από τα ημιακεταλικά: (η περίπτωση αυτή δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή δεν ανταποκρίνεται σε φυσικά προϊόντα).

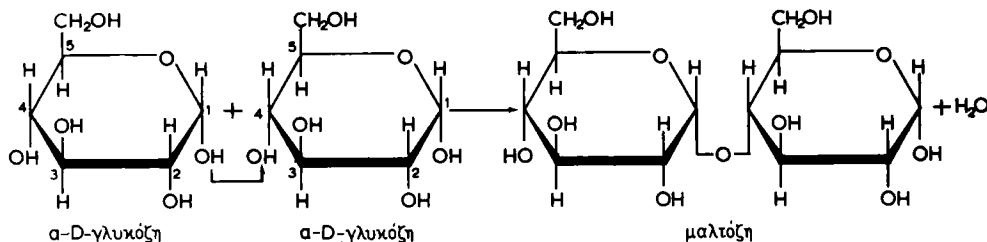
Χαρακτηριστικό παράδειγμα της πρώτης περιπτώσεως είναι το μόριο του **καλαμοσακχάρου**, που προέρχεται από ένα μόριο α-D-γλυκόζης και από ένα μόριο β-D-φρουκτόζης. Η απόσπαση του νερού γίνεται από τα ημιακεταλικά υδροξύλια, (που βρίσκονται στο 1ο άτομο της γλυκόζης και στο 2ο άτομο της φρουκτόζης), και είναι α-γλυκοζίτης:



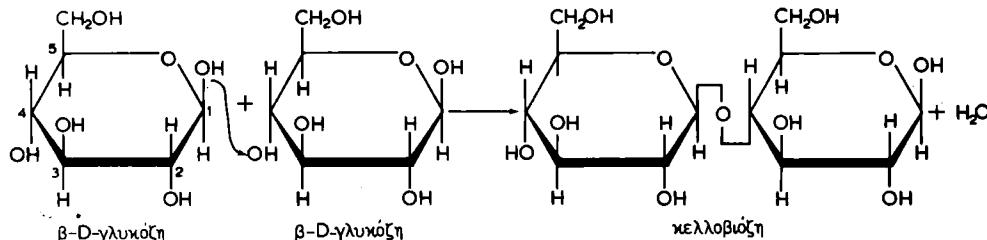
Επειδή δεν περιέχει τις ομάδες, που, όπως είπαμε παραπάνω, χαρακτηρίζουν τα αναγωγικά σάκχαρα, δεν οξειδώνεται από τα ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι το φελίγγειο υγρό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της δεύτερης περιπτώσεως είναι η **μαλτόζη** (προϊόν της υδρολύσεως του αμύλου), η **κελλοβιόζη** (προϊόν της υδρολύσεως της κυτταρίνης) και η **λακτόζη** (ή **γαλακτοσάκχαρο**), όπου η απόσπαση του νερού γίνεται από το ημιακεταλικό υδροξύλιο του ενός μορίου και το αλκοολικό υδροξύλιο του 4ου ατόμου άνθρακα του άλλου μορίου:

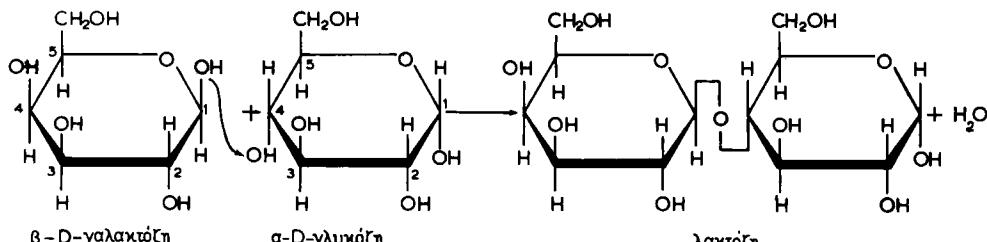
Μαλτόζη



Κελλοβιόζη



Λακτόζη



Και τα τρία αυτά σάκχαρα διάτηρούν στο ένα από τα δύο επί μέρους τμήματά τους την ημιακεταλική σύνταξη και έτσι έχουν αναγωγικές ιδιότητες. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι η μαλτόζη και η κελλοβιόζη αποτελούνται από δύο ενωμένα μόρια γλυκόζης· η διαφορά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι η μαλτόζη αποτελείται από δύο μόρια α -D-γλυκόζης και επομένως είναι α -γλυκοζίτης, ενώ η κελλοβιόζη αποτελείται από δύο μόρια β -D-γλυκόζης, δηλαδή είναι β -γλυκοζίτης. Έτσι, ενώ παρουσία οξέων και οι δύο διασπώνται σε γλυκόζη, με ένζυμα, δύμας, η μαλτόζη διασπάται μόνο από α -γλυκοζίτασες, ενώ η κελλοβιόζη από β -γλυκοζίτασες.

Η μαλτόζη είναι σώμα κρυσταλλικό με ασθενή γλυκεία γεύση και ευδιάλυτη στο νερό. Παρασκευάζεται από το άμυλο με ενζυματική υδρόλυση με τη βοήθεια ενζύμων, που λέγονται **διαστάσεις** και που βρίσκονται στη βύνη.

Η κελλοβιόζη είναι σώμα κρυσταλλικό, άγευστο και ευδιάλυτο στο νερό. Παρασκευάζεται με ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης με τη βοήθεια ενζύμων, που λέγονται **κυττάσεις**.

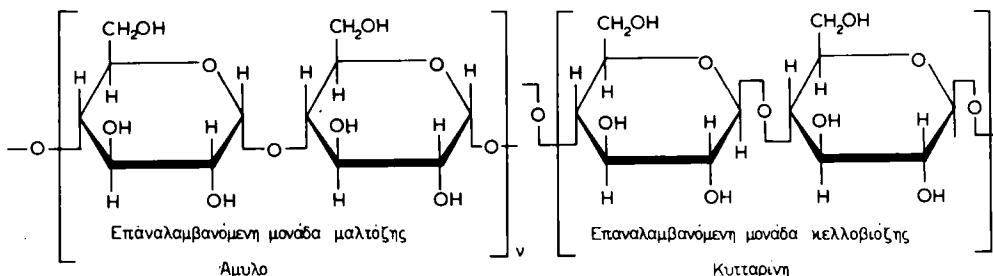
Η λακτόζη ή γαλακτοσάκχαρο βρίσκεται στο γάλα των θηλαστικών· έτσι το αγελαδινό γάλα περιέχει 4,8% λακτόζη, ενώ το ανθρώπινο 6,5%. Παρασκευάζεται από το γάλα, από το οποίο, αφού πρώτα αφαιρεθεί το λίπος κι η καζείνη, παραλαμβάνεται η λακτόζη με συμπύκνωση του υδατικού διαλύματος, που παραμένει.

Η λακτόζη είναι σώμα στερεό, κρυσταλλικό, άχρωμο και ευδιάλυτο στο νερό· είναι λιγότερο γλυκεία από το καλαμοσάκχαρο. Υδρολύνεται με παρατεταμένο βρασμό με αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων ή παρουσία ειδικών ενζύμων, που λέγονται λακτάσεις σε γαλακτόζη και σε γλυκόζη. Έτσι, όταν το γάλα έλθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, η λακτόζη με την επίδραση των μυκήτων της γαλακτικής ζυμώσεως, που δημιουργούν λακτάσεις, υδρολύνεται στην αρχή σε γαλακτόζη και γλυκόζη και στη συνέχεια σε γαλακτικό οξύ. Στη διεργασία αυτή οφείλεται το ξύνισμα και το «κόψιμο» του γάλακτος και στηρίζεται η παρασκευή του γιαουρτιού.

16.3 Μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες.

16.3.1 Άμυλο και κυτταρίνη.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, η μαλτόζη και η κελλοβιόζη είναι προϊόντα της ενζυματικής υδρολύσεως των δύο σπουδαιότερων φυσικών μη σακχαροειδών πολυσακχαριτών, του *αμύλου* και της *κυτταρίνης* αντίστοιχα. Έτσι, το άμυλο ως ανυδριτικό παράγωγο της μαλτόζης είναι κι αυτό α-γλυκοζίτης, ενώ η κυτταρίνη ως ανυδριτικό παράγωγο της κελλοβιόζης είναι β-γλυκοζίτης. Δηλαδή η διαφορά ανάμεσα στο άμυλο και την κυτταρίνη οφείλεται στο γεγονός ότι στο άμυλο η σύνδεση των μορίων της γλυκόζης γίνεται με α-γλυκοζιτικούς δεσμούς, ενώ στην κυτταρίνη με β-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Τμήματα των μορίων του αμύλου και της κυτταρίνης φαίνονται παρακάτω, όπου η διαφορά τους γίνεται καταφανής:



Το άμυλο αποτελεί τροφή για τον άνθρωπο και τα ζώα, γιατί οι οργανισμοί τους διαθέτουν α-γλυκοζιτάσες, που διασπούν το άμυλο πρώτα σε μαλτόζη και τελικά σε γλυκόζη, που αφομοιώνεται από τον οργανισμό. Αντίθετα η κυτταρίνη δεν αποτελεί τροφή για τον άνθρωπο και τα περισσότερα ζώα – εκτός από τα μυρηκαστικά – γιατί ο οργανισμός τους δεν διαθέτει β-γλυκοζιτάσες, που θα υδρόλυναν την κυτταρίνη πρώτα σε κελλοβιόζη και τελικά σε αφομοιώσιμη

γλυκόζη. Αυτό γίνεται στα μυρηκαστικά, που στο πολύπλοκο πεπτικό τους σύστημα διαθέτουν β-γλυκοζιτάσες, καθώς σε ορισμένα κατώτερα ζώα.

Ενδιάμεσα προϊόντα της ενζυματικής υδρολύσεως του αμύλου αποτελούν οι **δεξτρίνες**, που είναι σώματα ευδιάλυτα στο νερό και αδιάλυτα στην αιθυλική αλκοόλη. Διακρίνονται στις **αμυλοδεξτρίνες**, που αποκτούν κυανό χρωματισμό από την επίδραση του J_2 , τις **ερυθροδεξτρίνες**, που χρωματίζονται από το J_2 ερυθροϊώδεις, και τις **αχροδεξτρίνες**, που δεν χρωματίζονται από το J_2 .

16.3.2 Γλυκογόνο και ινουλίνη.

Το **γλυκογόνο** είναι πολυσακχαρίτης, που παρουσιάζει μεγάλη αναλογία με το αμύλο. Βρίσκεται στο συκώτι και τους μυς των ζώων, των οποίων αποτελεί τον απόθετο υδρογονάνθρακα, δ.τι ακριβώς είναι και το άμυλο για τους φυτικούς οργανισμούς, γι' αυτό και ονομάζεται συχνά και **ζωικό άμυλο**. Στον οργανισμό υφίσταται ειδική ζύμωση, που ονομάζεται, όπως είδαμε, **γλυκόλυση**, που το μετατρέπει αρχικά σε γλυκόζη και τελικά σε γαλακτικό οξύ.

Η **ινουλίνη** βρίσκεται στο φυτικό βασίλειο και ιδιαίτερα σε διάφορους κονδύλους (π.χ. ντάλια) αποτελεί δηλαδή, όπως και το άμυλο, απόθετη ύλη των φυτών. Παρασκευάζεται από τους κονδύλους της ντάλιας ή της αγκινάρας. Είναι λευκή, άμορφη, υγροσκοπική σκόνη, που με το νερό σχηματίζει κολλοειδή· έχει σχετικά μικρό μοριακό βάρος (της τάξεως των 5.000). Διασπάται από τα αραιά οξέα ή από το ένζυμο **ινουλάση** αποκλειστικά σε μόρια D-φρουκτόζης.

16.3.3 Κόμμεα.

Τα **κόμμεα** είναι μικτοί πολυσακχαρίτες, που αποτελούνται από πεντόζες ή εξόζες. Απαντούν στη φύση σαν κανονικά συστατικά των φυτικών οργανισμών. Στον αέρα μεταβάλλονται αμέσως σε συμπαγή και άμορφη μάζα. Τα κόμμεα σχηματίζονται στα φυτά προκειμένου να επουλωθούν πληγές ή σαν αποτέλεσμα ασθενειών.

Τα κόμμεα συλλέγονται με χάραξη του κορμού των δένδρων. Στη συνέχεια υποβάλλονται σε επεξεργασία με νερό, οπότε σχηματίζουν κολλοειδή, από τα οποία παραλαμβάνονται με κροκίδωση, που προκαλείται με προσθήκη αιθυλικής αλκοόλης.

Το σπουδαιότερο από τα κόμμεα είναι το **αραβικό κόμμι**, που αποτελείται από εκκρίσεις τροπικών ποικιλιών της ακακίας. Είναι σώμα άμορφο, που διογκώνεται μέσα στο νερό και σχηματίζει πικνό, κολλώδες, διαφανές υγρό. Χρησιμοποιείται στη ζαχαροπλαστική και στη φαρμακευτική για την παρασκευή γαλακτωμάτων, στη θεραπευτική δράση των οποίων προστίθεται και η μαλακτική και καταπραϋντική ενέργεια του αραβικού κόμμεος.

16.4 Ερωτήσεις.

- Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι μονοσακχαρίτες; Πώς παίρνουν τις ονομασίες τους;
- Ως προς τι διαφέρουν οι αλδόζες από τις κετόζες;

3. Πόσες διαστερεοίσομερείς αλδόζες και κετόζες υπάρχουν;
 4. Ποιοι είναι οι οπικοί αντίτοδες της γλυκόζης και της φρουκτόζης; Δώστε τους αντίστοιχους τύπους αυτών στο επίπεδο του χαρτιού.
 5. Ποιοι είναι οι σπουδαιότεροι από τους μονοσακχαρίτες; Πού βρίσκονται στη φύση;
 6. Πώς διαποστώθηκε η κυκλική σύνταξη των μονοσακχαρίτων;
 7. Πώς δημιουργούνται τα ημιακεταλικά υδροξύλια;
 8. Ποια κυκλικά ισομερή αντιποιούν στη γλυκόζη και τη φρουκτόζη; Πώς εμφανίζονται και τι σχέση έχουν με την άκυκλη μορφή;
 9. Τι είναι η ανωμέρεια και τι τα ανωμερή; Ποια είναι η απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό τους;
 10. Πότε ένας υδατάνθρακας έχει αναγωγικές ιδιότητες;
 11. Πώς μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανήνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός μονοσακχαρίτη;
 12. Τι είναι η γλυκοζιπή σύνθεση και τι οι γλυκοζίτες;
 13. Σε τι διαφέρει ένας α- από ένα β- γλυκοζίτη;
 14. Τι είναι ο γλυκοζιπικός δεσμός και σε ποιες κατηγορίες διακρίνεται;
 15. Πώς πραγματοποιείται η υδρόλυση των γλυκοζιπών; Τι είναι οι γλυκοζιτάσες και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
 16. Τι ονομάζονται άγλυκα συστατικά των γλυκοζιπών; Ποιοι γλυκοζίτες δεν έχουν άγλυκα συστατικά;
 17. Τι είναι η αμυγδαλίνη και με ποιο τρόπο υδρολύεται; Τι είναι η εμουλσίνη;
 18. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των γλυκοζιπών;
 19. Ποιοι είναι οι αλκυλογλυκοζίτες; Πώς προκύπτουν και πού χρησιμοποιούνται;
 20. Τι είναι οι δισακχαρίτες και με ποιους τρόπους είναι δυνατόν να προκύψουν;
 21. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες της μαλτόζης, της κελλοβιόζης και της λακτόζης;
 22. Πώς παρασκευάζεται και πώς υδρολύεται η λακτόζη; Τι είναι οι λακτάσες;
 23. Σε τι διαφέρουν μεταξύ τους τα μόρια του αμύλου και της κυτταρίνης;
 24. Γιατί η κυτταρίνη δεν αποτελεί τροφή για τον άνθρωπο και τα περισσότερα ζώα;
 25. Τι είναι οι δεξτρίνες και σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
 26. Τι είναι το γλυκογόνο; Πού απαντά; Τι είναι η γλυκόβλυση;
 27. Πώς υδρολύεται η ίνουλίνη και ποιο είναι το πρώτον υδρολύσεως της;
 28. Τι είναι τα κόρμεα; Πού βρίσκονται και πώς παραλαμβάνονται;
 29. Τι είναι και σε τι χρησιμεύει το αραβικό κόρμι;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

17.1 Γενικά.

Οι αρωματικές ενώσεις ανήκουν, όπως έχομε μάθει, στις κυκλικές οργανικές ενώσεις. Αυτές χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι περιλαμβάνουν στο μάριό τους έναν ή περισσότερους δακτύλιους με έξι άτομα άνθρακα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με τρεις διπλούς δεσμούς, που εναλλάσσονται με τρεις απλούς, και ονομάζονται *αρωματικοί δακτύλιοι* ή *αρωματικοί πυρήνες* ή *βενζολικοί πυρήνες*, από την απλούστερη αρωματική ένωση, που είναι το βενζόλιο.

Η κύρια πηγή του βενζολίου και των αρωματικών ενώσεων είναι, όπως είναι γνωστό, η *λιθανθρακόποσσα*, που αποτελεί παραπροϊόν της ξηράς αποστάξεως των λιθανθράκων. Με κλασματική απόσταξη της πίσσας προκύπτουν οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες καθώς και άλλες αρωματικές ή ετεροκυκλικές ενώσεις, όπως είναι π.χ. η φαινόλη, η πυριδίνη κ.ά. Ακόμη, σημαντική πηγή αρωματικών υδρογονάνθρακων αποτελεί το πετρέλαιο, του οποίου ορισμένα κατάλληλα κλάσματα είναι δυνατό να μετατραπούν σε αρωματικές ενώσεις με τη μέθοδο της καταλυτικής αναμορφώσεως.

Οι αρωματικές ενώσεις διακρίνονται από τις υπόλοιπες κυκλικές ή άκυκλες οργανικές ενώσεις εξ αιτίας του λεγόμενου *αρωματικού* τους *χαρακτήρα*, ο οποίος, όπως έχομε μάθει, συνοψίζεται:

α) Στον κορεσμένο χαρακτήρα και στην εξαιρετική σταθερότητα στα οξειδωτικά μέσα του αρωματικού δακτυλίου, παρά το γεγονός ότι περιέχει λιγότερα άτομα υδρογόνου από τις αντίστοιχες κορεσμένες ενώσεις.

β) Στην τάση να δίνει προϊόντα υποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου του από άλλα άτομα ή ρίζες και στη δυσκολία πραγματοποιήσεως αντιδράσεων προσθήκης.

γ) Στο γεγονός ότι οι φαινόλες — τα υδροξυλιωμένα παράγωγα του βενζολίου — δείχνουν δίνο χαρακτήρα σε σύγκριση με τις ουδέτερες αλκοόλες, ενώ οι αρωματικές αρίνες είναι λιγότερο βασικές από τις αντίστοιχες άκυκλες αρίνες.

Οι αρωματικές ενώσεις είναι δυνατό να προκύψουν θεωρητικά από το βενζόλιο (C_6H_6) με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου του από οποιουσδήποτε άλλους υποκαταστάτες. Έτσι, οι αρωματικές ενώσεις κατατάσσονται σε ομόλογες σειρές, που κατά κάποιο τρόπο αντιστοιχούν στις ομόλογες σειρές των άκυκλων οργανικών

ενώσεων (ομόλογες σειρές αρωματικών υδρογονανθράκων, φαινολών και αρωματικών αλκοολών, αρωματικών αλογονοπαραγώγων, αρωματικών αλδεϋδών και κετονών, αρωματικών οξέων κλπ).

17.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

17.2.1 Γενικά.

Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, που αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο και περιέχουν στο μόριό τους έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους.

Ο απλούστερος αρωματικός υδρογονάνθρακας που περιέχει έναν αρωματικό δακτύλιο, είναι, όπως έχομε μάθει, το **βενζόλιο ή βενζένιο** (C_6H_6). Με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του βενζολίου από αλκύλια ($-R$), προκύπτουν υδρογονάνθρακες ομόλογοι του βενζολίου, που περιγράφονται από το γενικό τύπο C_vH_{2v-6} ($v \geq 6$), οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

$C_6H_5CH_3^-$	τολουόλιο ή τολουένιο ή μεθυλοβενζόλιο,
$C_6H_4(CH_3)_2$	ξυλόλιο ή ξυλένιο ή διμεθυλοβενζόλιο,
$C_6H_5CH_2CH_3$	αιθυλοβενζόλιο,
$C_6H_3(CH_3)_3$	μεσιτυλένιο ή τριμεθυλοβενζόλιο κ.ά.

Είναι δυνατόν η πλευρική διακλάδωση να περιέχει και έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς: ο σπουδαιότερος υδρογονάνθρακας της κατηγορίας αυτής είναι το **στυρόλιο ή στυρένιο**: $C_6H_5CH = CH_2$.

Υπάρχουν ακόμη και άλλες ομόλογες σειρές αρωματικών υδρογονανθράκων, που περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους κατάλληλα ενωμένους μεταξύ τους και που χαρακτηρίζονται ως **πολυπυρηνικοί** αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι πιο σημαντικοί απ' αυτούς είναι το **ναφθαλίνιο**: $C_{10}H_8$, και το **ανθρακένιο** $C_{14}H_{10}$.

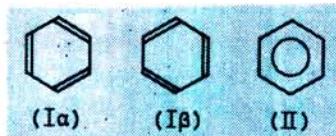
Οι μονοσθενείς ρίζες (ομάδες), που προκύπτουν εάν από το μόριο του αρωματικού υδρογονάνθρακα αφαιρεθεί άτομο υδρογόνου, ονομάζονται **αρύλα** και συμβολίζονται με $Ar-$. Τα απλούστερα αρύλια είναι το **φαινύλιο** C_6H_5- , που συμβολίζεται με $Ph-$ ή $\Phi-$ και το **βενζύλιο** $C_6H_5CH_2-$. Έτσι, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να συμβολισθούν ως ArH (όπως οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες συμβολίζονται με RH). Υπάρχουν, τέλος, και ομόλογες σειρές υδρογονανθράκων, που προέρχονται από απλή σύνδεση αρυλίων: η πιο γνωστή ένωση αυτής της κατηγορίας είναι το **διφαινύλιο** $C_6H_5-C_6H_5$ (ή $Ph-Ph$).

17.2.2 Η σύνταξη του μορίου του βενζολίου.



Η μελέτη του μορίου του βενζολίου, που είναι η απλούστερη αρωματική ένωση, αφού αποτελείται από ένα μοναδικό αρωματικό δακτύλιο, έδειξε ότι και οι έξι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα άνθρακα είναι μεταξύ τους ισότιμοι και ότι τα άτομα υδρογόνου είναι επίσης ισότιμα και ομοιόμορφα ενωμένα με τα άτομα του άνθρακα. Πράγματι η υποκατάσταση ενός ατόμου του βενζολίου από ένανοποιοδήποτε υποκαταστάτη οδηγεί πάντοτε στο ίδιο μονοπαράγωγο, γεγονός που επιβεβαιώνει την ισοτιμία των έξι ατόμων υδρογόνου.

Σύμφωνα με τον τύπο, που απέδωσε ο Kekulé στο βενζόλιο και κατ' επέκταση στους αρωματικούς δακτύλους, τα έξι άτομα άνθρακα σχηματίζουν κυκλικό δακτύλιο, που έχει τη μορφή κανονικού εξαγώνου· κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με το ένα από τα δύο γειτονικά του άτομα άνθρακα με απλό δεσμό και με το άλλο με διπλό δεσμό (τύποι Iα και Iβ). Έτσι, υπάρχουν τρεις διπλοί δεσμοί που εναλλάσσονται με άλλους τρεις απλούς δεσμούς, ενώ τα έξι άτομα υδρογόνου είναι ομοιόμορφα ενωμένα μεταξύ τους και τα άτομα άνθρακα είναι τετρασθενή.



Επειδή, όπως είναι προφανές, οι δύο τρόποι γραφής του αρωματικού δακτυλίου Iα και Iβ είναι ταυτόσημοι και επειδή στην πραγματικότητα ο δεσμός ανάμεσα στα άτομα άνθρακα είναι μία ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα στον απλό και το διπλό δεσμό, προτιμάμε σήμερα το συμβολισμό II, δηλαδή το κανονικό εξάγωνο με τον κύκλο στο εσωτερικό του.

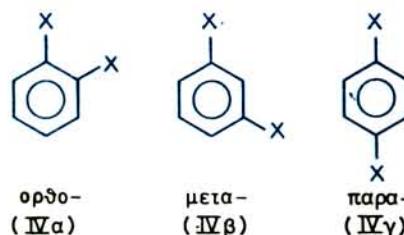
17.2.3 Η αρωματική υποκατάσταση και η αντίδραση προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο.

Επειδή, όπως αναφέραμε παραπάνω, τα άτομα υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου είναι μεταξύ τους ισότιμα, όλα τα μονοπαράγωγα του βενζολίου, που προέρχονται από την αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από κάποιο άτομο ή ρίζα (X), έχουν προφανώς μία μοναδική μορφή (τύπος III), σε όποια από τις έξι θέσεις κι αν γραφεί ο υποκαταστάτης X είναι το ίδιο πράγμα. Αν, δημοσ., υπάρχει και δεύτερος υποκαταστάτης X – ο ίδιος ή και διαφορετικός από τον πρώτο – τότε κά-



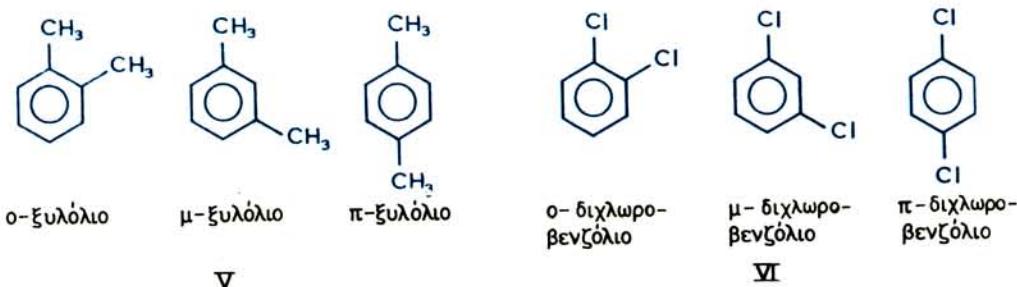
νει την εμφάνισή του το γνωστό μας φαινόμενο της συντακτικής ισομέρειας. Έτσι, στα διπαράγωγα του βενζολίου έχουμε τις εξής τρεις δυνατότητες:

- α) Οι δύο υποκαταστάτες να βρίσκονται σε δύο **γειτονικά** άτομα άνθρακα (τύπος IV α): το ισομερές αυτό ονομάζεται **ορθο-διπαράγωγο (ο-)**.
 β) Οι δύο υποκαταστάτες να βρίσκονται σε άτομα άνθρακα, που χωρίζονται μεταξύ τους από **ένα** άτομο άνθρακα χωρίς υποκαταστάτη (τύπος IV β): το ισομερές αυτό ονομάζεται **μετα-διπαράγωγο (μ-)**.



γ) Οι δύο υποκαταστάτες να βρίσκονται σε άτομα άνθρακα, που χωρίζονται μεταξύ τους από **δύο** άτομα άνθρακα χωρίς υποκαταστάτες (τύπος IV γ): το ισομερές αυτό ονομάζεται **παρα-διπαράγωγο (π-)**.

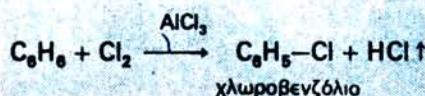
Σαν παραδείγματα αναφέρομε τα ισομερή ξυλόλια και τα ισομερή διχλωροβενζόλια (τύποι V και VI αντίστοιχα).



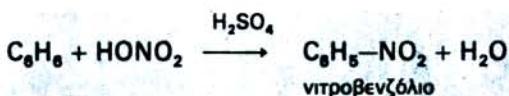
Είναι φανερό ότι συντακτική ισομέρεια θα εμφανίζεται επίσης και στα τρι- και τετρα- παράγωγα του βενζολίου.

Όπως αναφέραμε και στην αρχή του κεφαλαίου, ένα από τα στοιχεία του αρωματικού χαρακτήρα είναι και το γεγονός ότι οι αρωματικές ενώσεις δίνουν πολύ εύκολα αντιδράσεις υποκαταστάσεως των ατόμων υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου από άλλα άτομα ή ρίζες (υποκαταστάτες). Έτσι, π.χ. με διαβίβαση ρεύματος Cl_2 μέσα από βενζόλιο παρουσία J_2 ή AlCl_3 ως καταλυτών παράγεται το χλωροβενζόλιο: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$ με ταυτόχρονη απελευθέρωση HCl . Οι κυριότερες αντιδράσεις υποκαταστάσεως, που πραγματοποιούνται στις αρωματικές ενώσεις, είναι οι εξής:

α) **Αλογόνωση**, που οδηγεί στο σχηματισμό αλογονοπαραγώγων, π.χ.:



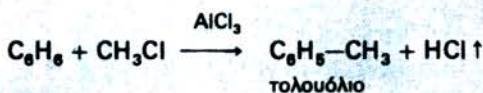
β) **Νίτρωση**, που οδηγεί στο σχηματισμό νιτροπαραγώγων, π.χ.:



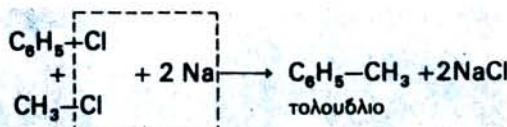
γ) **Σουλφόνωση** ή **Σουλφούρωση**, που οδηγεί στο σχηματισμό σουλφονικών οξέων, π.χ.:



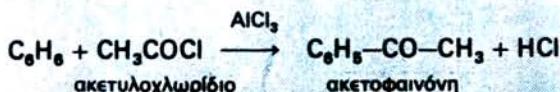
δ) **Αλκυλίση** (αντίδραση Friedel - Crafts), που οδηγεί στο σχηματισμό των ομολόγων του βενζολίου και των άλλων αρωματικών ενώσεων, π.χ.:



Τα ομόλογα του βενζολίου είναι δυνατό να παρασκευασθούν επίσης από τα αλογονοπαράγωγα αυτού με αντίδραση ανάλογη με την αντίδραση Würtz, που γνωρίσαμε στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (αντίδραση Fitting-Würtz):



ε) **Ακυλίση** (αντίδραση Friedel-Crafts), που οδηγεί στο σχηματισμό αρωματικών κετονών, π.χ.:



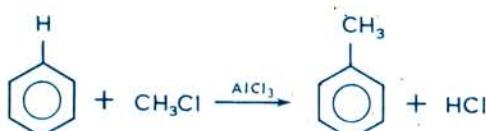
Η αρωματική υποκατάσταση, δημοσίευση, αρχίζει να γίνεται περισσότερο πολύπλοκη, όταν ένας δεύτερος υποκαταστάτης, ο ίδιος ή διαφορετικός από τον πρώτο, πρόκειται να υποκαταστήσει και δεύτερο άτομο υδρογόνου του αρωματικού δακτύλου. Γεννάται τότε το ερώτημα ποιο από τα τρία δυνατά ισομερή (το ο-, το μ- ή το π-) θα σχηματισθεί. Θεωρητικά είναι δυνατό να σχηματισθούν και τα τρία ισομερή στην πράξη, δημοσίευση, έχει διαπιστωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικά το μ-παράγωγο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις σχηματίζεται ένα περίπου ισομοριακό μίγμα του ο- και του π-παραγώγου.

Για να μπορούμε να προβλέπομε κάθε φορά τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη μέσα σ' έναν αρωματικό δακτύλιο πρέπει να έχομε υπ' όψη μας το γεγονός ότι αυτή δεν εξαρτάται από τη φύση του αλλά από τη φύση του πρώτου υποκαταστάτη, που υπάρχει ήδη στο μονοπαράγωγο και ο οποίος κατευθύνει το δεύτερο υποκαταστάτη στη θέση, που θα πάρει μέσα στον αρωματικό δακτύλιο. Οι διάφοροι υποκαταστάτες διακρίνονται στις παρακάτω δύο κατηγορίες:

a) Σ' αυτούς, που **ενεργοποιούν** τον αρωματικό δακτύλιο, δηλαδή σ' αυτούς, που, εφ' όσον υπάρχουν στον αρωματικό δακτύλιο, ευνοούν την εισαγωγή και ενός δεύτερου υποκαταστάτη σ' αυτόν στην περίπτωση αυτή ο δεύτερος υποκαταστάτης οδηγείται σε θέσεις ο- ή π-, δηλαδή παράγεται ένα ισομοριακό περίπου μίγμα του ο- και του π-διπαραγώγου. Τέτοιοι υποκαταστάτες είναι τα αλκύλια ($R-$), τα αρύλια ($Ar-$), το υδροξύλιο ($-OH$), η αμινομάδα ($-NH_2$), τα αλκοξύλια ($RO-$) κ.ά.

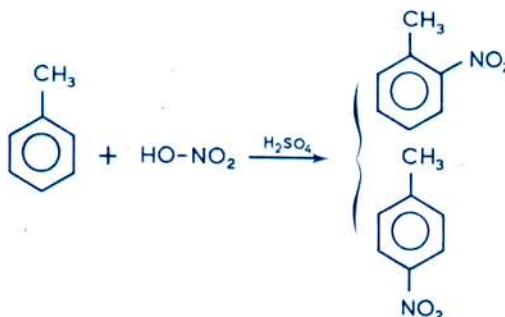
b) Σ' αυτούς, που **ανενεργοποιούν** τον αρωματικό δακτύλιο, δηλαδή σ' αυτούς, που, εφ' όσον υπάρχουν στον αρωματικό δακτύλιο, δυσχεραίνουν την εισαγωγή ενός δεύτερου υποκαταστάτη σ' αυτόν. Έτσι, οι αντιδράσεις υποκαταστάσεως αυτών των παραγώγων του βενζολίου πραγματοποιούνται σχετικά δύσκολα. Σ' αυτήν την κατηγορία υπάγονται τα άτομα των αλογόνων και υποκαταστάτες, όπως είναι η νιτροομάδα ($-NO_2$), η σουλφοομάδα ($-SO_3H$), το κυάνιο ($-CN$), η αλδεϋδομάδα ($-CHO$), το κορβοξύλιο ($-COOH$) κ.ά. Απ' αυτές τα μεν αλογόνα ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$), οδηγούν ένα δεύτερο υποκαταστάτη σε θέση ο- και π-, ενώ οι υπόλοιποι σε θέση μ-.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα όλων αυτών αποτελεί η σύνθεση του **τρινιτρο-λουσόλιο**, που είναι η γνωστή μας εκρηκτική ύλη TNT από πρώτη ύλη το βενζόλιο: Σε πρώτη φάση το βενζόλιο υφίσταται μία μεθυλίωση Friedel-Crafts παρουσία $AlCl_3$ και μετατρέπεται εύκολα σε μεθυλοβενζόλιο (τολουόλιο):

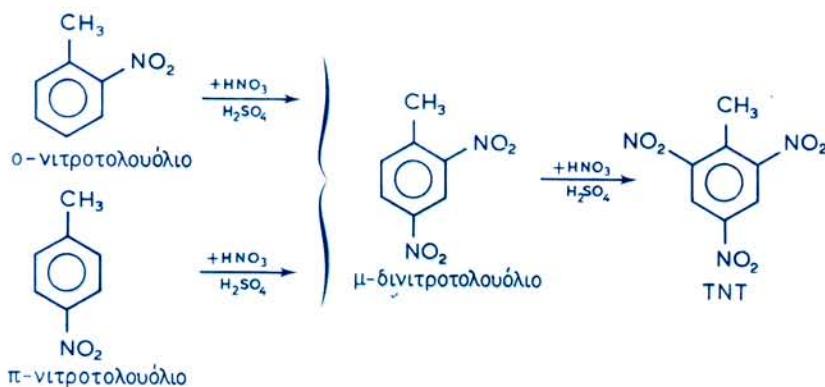


Ο υποκαταστάτης μεθύλιο, που είναι ένα αλκύλιο, ενεργοποιεί ελαφρά τον αρωματικό δακτύλιο και έτσι ευνοεί την είσοδο οποιουδήποτε νέου υποκαταστάτη

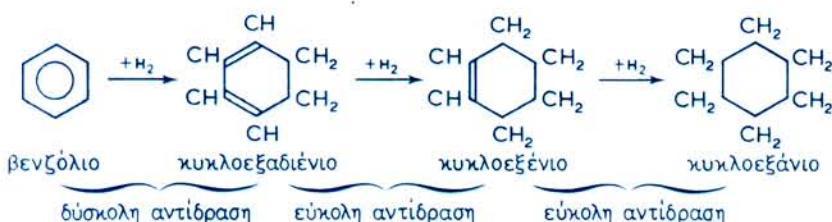
σε θέσεις ο— και π—. Έτσι, η νίτρωση του τολουολίου πραγματοποιείται σχετικά εύκολα ως εξής:



Η νιτροομάδα, αντίθετα ανενεργοποιεί ισχυρά τον αρωματικό δακτύλιο· έτσι, οι δύο επόμενες νιτροομάδες θα τοποθετηθούν σε θέση μετα- ως προς την πρώτη νιτροομάδα· η περαιτέρω νίτρωση πραγματοποιείται δυσκολότερα και, οδηγεί ανεξάρτητα από το αν ξεκινάμε από το ο— ή το π— νιτροτολουόλιο στο ίδιο τρινιτροτολουόλιο, αυτό όπου και οι τρεις νιτροομάδες βρίσκονται σε θέσεις μετα- μεταξύ τους:

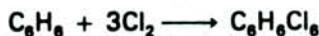


Κάτω από πολύ πιο έντονες συνθήκες, τέλος, το βενζόλιο και οι άλλοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να δώσουν αντιδράσεις προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο· οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται μόνο με H_2 , Cl_2 , Br_2 και O_3 . Έτσι, όταν π.χ. διαβιβάζονται ατμοί βενζολίου και H_2 πάνω από καταλύτη Ni στους $180^\circ C$ λαμβάνεται τελικό προϊόν **κυκλοεξάνιο**, που είναι αλεικυκλικός υδρογονάνθρακας, συστατικό των σοβιετικών πετρελαίων:



Με εντονότερες ακόμη συνθήκες (θερμοκρασία 270°C και ΗJ) είναι δυνατή και η διάσπαση του κυκλικού δακτυλίου, που οδηγεί τελικά σε κανονικό εξάνιο.

Κατά τρόπο ανάλογο είναι δυνατή και η προσθήκη Cl₂:



που πραγματοποιείται είτε με παραμονή μίγματος ατμών βενζολίου και Cl₂ στο ηλιακό φως ή με προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH. Το τελικό προϊόν είναι το εξαχλωροκυκλοεξάνιο (C₆H₆Cl₆), ένα στερεοϊσομερές του οποίου είναι το γαμμεξάνιο ή «666» που χρησιμοποιείται ως ισχυρότατο εντομοκτόνο.

17.3 Φαινόλες.

Φαινόλες ονομάζονται τα παράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων, που προέρχονται με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου τους από υδροξύλια· διακρίνονται σε μονοσθενείς, δισθενείς κλπ. ανάλογα με το αν περιέχουν ένα, δύο κλπ. φαινολικά υδροξύλια.

Πολλές φαινόλες σχηματίζονται κατά την ξηρά απόσταξη πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, ξύλων και λιθανθράκων. Περιέχονται στη λιθανθρακόπισσα, από την οποία και παράγονται· είναι επίσης δυνατή και η συνθετική παρασκευή τους.

Οι φαινόλες είναι σώματα όχρωμα, ως επί το πλείστον κρυσταλλικά, που αποτάζουν χωρίς να αποσυντίθενται. Πολλές απ' αυτές έχουν χαρακτηριστική οσμή και αντισηπτική ενέργεια. Τα πρώτα μέλη είναι διαλυτά στο νερό, ενώ όλες οι φαινόλες διαλύονται στην αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα.

Οι φαινόλες παρουσιάζουν δίνον χαρακτήρα· έτσι, σχηματίζουν άλατα με τα αλκάλια, τα **φαινολικά άλατα**, που, σε αντίθεση με τα αλκοξείδια, διαλύονται στο νερό χωρίς να διασπώνται. Πάντως οι φαινόλες είναι ασθενέστερα οξέα και από το H₂CO₃, με αποτέλεσμα να μην απελευθερώνεται CO₂, όταν έρχονται σε επαφή με ανθρακικά άλατα. Έχουν εντονότερα εκφρασμένο τον αρωματικό χαρακτήρα σε σύγκριση με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Όπως και οι αλκοόλες, έτσι και οι φαινόλες σχηματίζουν εστέρες και αιθερικά παράγωγα, πολλά από τα οποία έχουν ευχάριστη οσμή και χρησιμοποιούνται στην αρωματοποιΐα. Είναι ανθεκτικότερες των αλκοολών απέναντι στα οξειδωτικά μέσα· π.χ. δεν οξειδώνονται από τις αλκοόλες ή το HNO₃. Οι φαινόλες, τέλος, δίνουν χαρακτηριστικούς χρωματισμούς, όταν έρχονται σε επαφή με FeCl₃ (κόκκινο, μπλε, πράσινο κ.ά.), που επιτρέπουν την ανίχνευσή τους.

Οι κυριότερες φαινόλες είναι:

Η **φαινόλη** (τύπος VII). Ονομάζεται επίσης **φαινικό ή καρβολικό οξύ**. Βρίσκεται στο μέσο έλαιο της λιθανθρακόπισσας, από το οποίο και παράγεται. Βιομηχανικά παρασκευάζεται ακόμη από το χλωροβενζόλιο με θέρμανσή του στους 350°-380°C με διάλυμα NaOH υπό πίεση 150 atm:





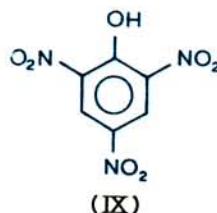
Η καθαρή φαινόλη έχει τη μορφή άχρωμων βελονοειδών κρυστάλλων. Τήκεται στους $42,5^{\circ}\text{C}$ και ζέει στους 183°C . Έχει χαρακτηριστική οσμή, καυστική γεύση και προσβάλλει το δέρμα. Διαλύεται λίγο στο νερό, ενώ είναι ευδιάλυτη στην αιθυλική αλκοόλη, τη γλυκερίνη και τον αιθέρα. Έχει αντισηπτικές ιδιότητες, ενώ όταν λαμβάνεται εσωτερικά, δρα σαν δηλητήριο.

Η φαινόλη παρουσιάζει όλες τις γενικές χημικές ιδιότητες των φαινολών· έτσι, σχηματίζει φαινολικά άλατα, εστέρες και αιθέρες, από τους οποίους σπουδαιότερος είναι η **ανισόλη**: (τύπος VIII).

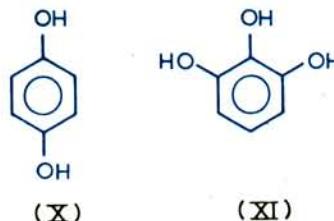


Η φαινόλη χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παρασκευή του βακελίτη (10o Κεφάλαιο σελ 166), ως αντισηπτικό με τη μορφή διαλύματος 1-3%, για την κατασκευή μονωτικών υλικών, στη βιομηχανία φαρμάκων, χρωμάτων κλπ.

Το **πικρικό οξύ** [$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$]: (τύπος IX) είναι τρινιτρωμένο παράγωγο της φαινόλης και παρασκευάζεται με νίτρωση αυτής. Είναι σώμα κίτρινο, κρυσταλλικό, ευδιάλυτο στο νερό με ισχυρές δξινες ιδιότητες και πικρή γεύση. Χρησιμοποιείται ως χρωστική για τη βαφή του μαλλιού και του μεταξιού, ως εκρηκτική ύλη καθώς και στη φαρμακευτική.



Η **υδροκινόνη** [$\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] (τύπος X) είναι μία φαινόλη με δύο ομάδες υδροξίλου, που βρίσκονται σε θέση παρα-μεταξύ τους. Είναι σώμα λευκό, κρυσταλλικό, με γλυκιά γεύση και ευδιάλυτη στο νερό, την αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Είναι σώμα ισχυρότατα αναγωγικό και χρησιμοποιείται στη φωτογραφική ως εμφανιστής.



Η πυρογαλλόλη (ή πυρογαλλικό οξύ): (τύπος XI) παρασκευάζεται με θέρμανση του γαλλικού οξέος, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Είναι σώμα άχρωμο, κρυσταλλικό, ευδιάλυτο στο νερό. Είναι ισχυρότατο αναγωγικό σώμα: τα αλκαλικά της διαλύματα απορροφούν ταχύτατα το O_2 , γι' αυτό και χρησιμοποιείται στην ανάλυση των αερίων για τον προσδιορισμό του οξυγόνου. Χρησιμοποιείται ακόμη στη φωτογραφική ως εμφανιστής, για την παρασκευή χρωμάτων, φαρμάκων και για τη βαφή των τριχών.

17.4 Αρωματικές αλκοόλες.

Αρωματικές αλκοόλες είναι οι αρωματικές ενώσεις, που προκύπτουν με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου, που βρίσκονται σε πλευρική άκυκλη αλυσίδα του αρωματικού δακτυλίου από υδροξύλια.

Οι αρωματικές αλκοόλες είναι ανάλογες προς τις αλειφατικές αλκοόλες. Έτσι, διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς απ' αυτές, όπως θα δούμε παρακάτω, οξειδώνονται οι μεν πρωτοταγείς προς αρωματικές αλδεύδες και στη συνέχεια σε αρωματικά οξέα, οι δευτεροταγείς σε αρωματικές κετόνες, ενώ οι τριτοταγείς δεν οξειδώνονται.

Η σημαντικότερη αρωματική αλκοόλη είναι η **βενζυλική αλκοόλη** (τύπος XII), που είναι και το πρώτο μέλος της αντίστοιχης ομόλογης σειράς. Παρασκευάζεται από το τολουόλιο. Είναι υγρό, άχρωμο, με ευχάριστη μυρωδιά, που ζέει στους



205,6°C. Είναι δυσδιάλυτο στο νερό, ενώ διαλύεται στην αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Οξειδώνεται, δύπως θα δούμε παρακάτω, αρχικά σε βενζαλδεΰδη και στη συνέχεια σε βενζοϊκό οξύ. Χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία, στην παρασκευή χρωμάτων κλπ.

17.5 Αρωματικές αλδεύδες και κετόνες.

Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις διακρίνονται, όπως και οι αντίστοιχες

άκυκλες ενώσεις, σε δύο ομόλογες σειρές: τις **αρωματικές αλδεύδες** και τις **αρωματικές κετόνες**, που και οι δύο περιέχουν τη δισθενή ομάδα καρβονύλιο $\text{C}=\text{O}$.

Στις αρωματικές αλδεύδες η μία μονάδα συγγένειας του καρβονυλίου ενώνεται με άτομο υδρογόνου, ενώ η άλλη με αρύλιο. Στις αρωματικές κετόνες η μία μονάδα συγγένειας του καρβονυλίου συνδέεται οπωσδήποτε με αρύλιο, ενώ η άλλη είτε με αρύλιο ή με αλκύλιο (ArCAr' ή $\text{Ar}-\text{C}-\text{R}$).

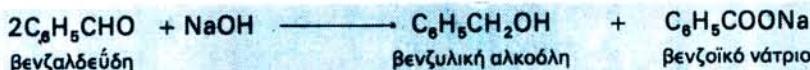


Οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις παρασκευάζονται με μεθόδους ανάλογες μ' αυτές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των άκυκλων καρβονυλικών ενώσεων: έτσι, με οξείδωση των πρωτοταγών αρωματικών αλκοολών προκύπτουν οι αρωματικές αλδεύδες, ενώ με οξείδωση των δευτεροταγών αρωματικών αλκοολών οι αρωματικές κετόνες.

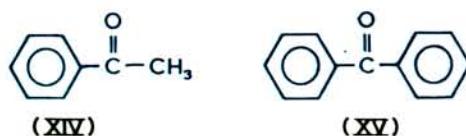
Η **βενζαλδεύδη** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (τύπος XIII) είναι η σημαντικότερη από τις αρωματικές αλδεύδες και το πρώτο μέλος της αντίστοιχης ομόλογης σειράς. Όπως είδαμε στο 14ο Κεφάλαιο (σελ. 198) και στο 16ο Κεφάλαιο (σελ. 211) απαντά με τη μορφή του γλυκοζίτη **αμυγδαλίνη**, που είναι συστατικό του αιθέριου ελαίου των πικραμυγδάλων. Παρασκευάζεται με υδρόλυση της αμυγδαλίνης με τη βοήθεια του ενζύμου εμουλσίνη (σελ. 198). Στη βιομηχανία παρασκευάζεται με οξείδωση του τολουολίου.



Η βενζαλδεύδη είναι υγρό άχρωμο, ελαιώδες, με ευχάριστη μυρωδιά πικραμυγδάλων και είναι ισχυρά φωτοθλαστικό. Είναι δυσδιάλυτο στο νερό, ενώ διαλύεται στην αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Ζέει στους 179°C . Οξειδώνεται πολύ εύκολα, ακόμη και από τον ατμοσφαιρικό αέρα (αυτοξείδωση) προς βενζοϊκό οξύ. Με επίδραση διαλυμάτων καυστικών αλκαλίων η βενζαλδεύδη υφίσταται αυτοξειδοαναγωγή, όπως ακριβώς και η φορμαλδεύδη (σελ. 166) (Αντίδραση Cannizzaro):



Χρησιμεύει στην αρωματοποιία, στην παρασκευή χημικών προϊόντων, χρωμάτων κλπ. Από τις αρωματικές κετόνες σημαντικότερες είναι η **ακετοφαινόνη** (τύπος XIV) και η **βενζοφαινόνη** (τύπος XV), που είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά: η ακετοφαινόνη έχει υπνωτικές ιδιότητες, γι' αυτό ονομάζεται και **υπνόνη**.



17.6 Αερωναυτικά αέρα

Αρωματικά οξέα είναι οι αρωματικές ενώσεις, που περιέχουν στο μόριό τους τη ρίζα καρβοξύλιο (-COOH). Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- α) Στα πυρηνοκαρβονικά οξέα, που έχουν το καρβοξύλιο ενωμένο απ' ευθείας πάνω στον αρωματικό δακτύλιο· αυτά είναι και τα σπουδαιότερα.**

β) Στα φαγητά που περιέχουν το καρβοξύλιο σε πλευρική αλυσίδα.

Τα αρωματικά οξέα, όπως και τα άκυκλα καρβονικά οξέα διακρίνονται σε μονοκαρβονικά, δικαρβονικά κλπ., ανάλογα με τον αριθμό των καρβοξυλίων, που περιέχουν στο μέριό τους.

Τα αρωματικά οξέα παρασκευάζονται με μεθόδους ανάλογες εκείνων, που εφαρμόζονται για τη σύνθεση των άκυκλων καρβονικών οξέων, π.χ. με οξείδωση των αντίστοιχων αρωματικών αλκοολών ή αλδεΰδών, με επίδραση CO_2 σε κατάλληλα αντιδραστήρια Grignard, με υδρόλυση αρωματικών νιτριλίων κ.λπ.

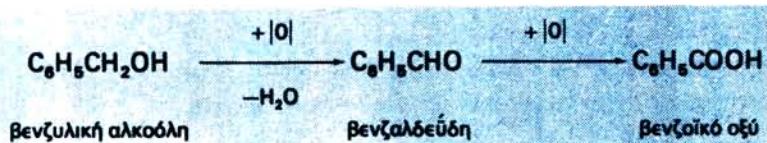
Τα αρωματικά πυρηνοκαρβονικά οξέα είναι σώματα στερεά, κρυσταλλικά, διαλύονται λίγο στο κρύο νερό, ενώ είναι ευδιάλυτα στο ζεστό. Δίνουν όλες τις γνωστές αντιδράσεις των καρβονικών οξέων καθώς και τα παράγωγα των οξέων (ακυλαλογονίδια, ανυδρίτες, εστέρες, αμίδια).

Το βενζοϊκό οξύ: C_6H_5COOH (τύπος XVI). Είναι το απλούστερο μονοβασικό, πυρηνοκαρβονικό οξύ. Απαντά στη ρητίνη **βενζόη**, όπου διαπιστώθηκε για πρώτη φορά. Βρίσκεται ακόμη σε αιθέρια έλαια, σε βάλσαμα, στα ούρα κ.ά.



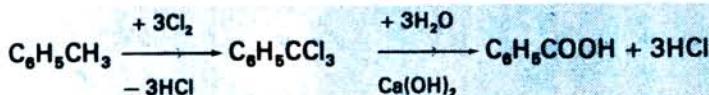
Παράσκευάζεται:

- α) Από τη βενζόνη ή από τα ούρα των αλόγων, όπου υπάρχει με τη μορφή του *ποιητικού οξέος* με κατάλληλη επεξεργασία.
β) Από τη βενζαλδεύδη με οξείδωση ή αυτοξειδωση γή της, όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο:



γ) Από τη λιθανθρακόπισσα.

δ) Με οξείδωση του τολουολίου είτε από HNO_3 ή από μίγμα MnO_2 και H_2SO_4 , οπότε λαμβάνεται ως ενδιάμεσο προϊόν ή βενζαλδεύδη· μπορεί να ληφθεί ακόμη με χλωρίωση του τολουολίου και αλκαλική υδρόλυση του παραγόμενου τριχλωροπαραγώγου:

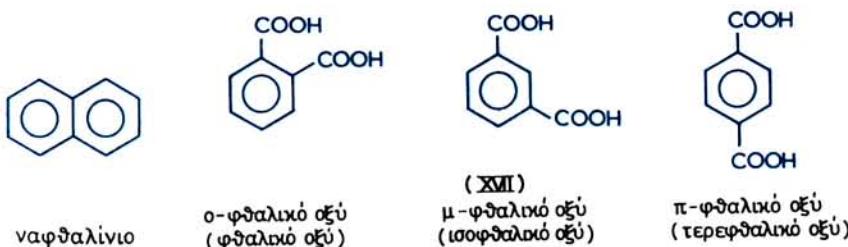


Το βενζοϊκό οξύ είναι σώμα στερεό, λευκό, κρυσταλλικό, που εξαχνώνεται εύκολα· διαλύεται λίγο στο κρύο νερό, ενώ είναι ευδιάλυτο στην αιθυλική αλκοόλη και τον αιθέρα. Όταν θερμαίνεται με CaO διασπάται προς βενζόλιο:

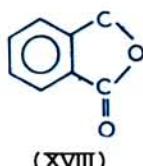


Το βενζοϊκό οξύ χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των χρωμάτων, στην τυποβαφική και ως συντηρητικό τροφίμων, επειδή έχει αντισηπτικές ιδιότητες.

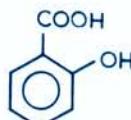
Το φθαλικό οξύ: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (τύποι XVII). Πρόκειται για δικαρβονικό πυρηνο-



καρβονικό οξύ. Εμφανίζεται με τη μορφή τριών ισομερών ο-, μ- και π- φθαλικό οξύ. Απ' αυτό πιο σημαντικό είναι το ο-φθαλικό οξύ, που είναι το κοινό φθαλικό οξύ. Παρασκευάζεται με οξείδωση του ναφθαλινίου από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, στους $400^\circ - 500^\circ\text{C}$ παρουσία V_2O_5 ως καταλύτη. Είναι σώμα λευκό, κρυσταλλικό και ως οξύ είναι ισχυρότερο του βενζοϊκού. Θερμαινόμενο σχηματίζει εσωτερικό, κυκλικό ανυδρίτη (τύπος XVIII). Χρησιμοποιείται για την παρασκευή χρωμάτων, πλαστικών κλπ. Το π-φθαλικό οξύ, που είναι γνωστό ως **τερεφθαλικό οξύ** χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία των πλαστικών.

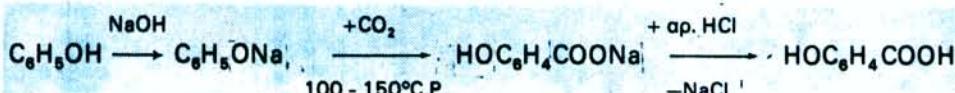


Το σαλικυλικό οξύ HOCH₃COOH (τύπος XIX). Είναι συγχρόνως αρωματικό οξύ και φαινόλη. Το κοινό σαλικυλικό οξύ είναι το o-παράγωγο. Είναι ευρύτατα διαδομένο στη φύση τόσο ελεύθερο όσο και με τη μορφή εστέρων. Παρασκευάζεται

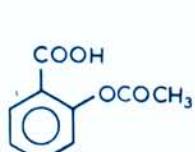


(XIX)

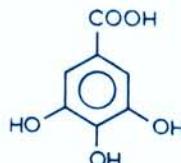
με όξινη υδρόλυση του άλατός του με Na, που προκύπτει με θέρμανση του αντίστοιχου άλατος της φαινόλης με θέρμανση στους 100 - 150°C υπό πίεση (βιομηχανική παρασκευή):



Το σαλικυλικό οξύ είναι άχρωμο, άσαμο, κρυσταλλικό, στερεό, που τήκεται στους 159°C. Διαλύεται δύσκολα στο κρύο και εύκολα στο ζεστό νερό. Από χημικής απόψεως διατηρεί τις ιδιότητες της φαινόλης και των πυρηνοκαρβονικών οξέων. Χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό, αντί της φαινόλης, στη φαρμακευτική, στη βιομηχανία χρωμάτων κ.ά. Ορισμένα παράγωγά του χρησιμοποιούνται ως αντιπυρετικά, αντιρρευματικά και αντινευραλγικά φάρμακα. Απ' αυτά σπουδαιότερο είναι η **ασπιρίνη**, που είναι εστέρας του σαλικυλικού οξέος και του οξικού οξέος (τύπος XX) (ακετυλοσαλικυλικό οξύ). Η ασπιρίνη παράγεται με επίδραση οξικού ανυδρίτη σε σαλικυλικό οξύ. Είναι λευκή, κρυσταλλική και τήκεται στους 135°C. Έχει αντιπυρετικές, αντινευραλγικές και αναλγητικές ιδιότητες και είναι «καλώς ανεκτή» από τον οργανισμό.

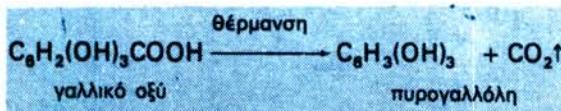


(۲۴)



(三)

Το γαλλικό οξύ $C_6H_2(OH)_3COOH$ (τύπος XXI). Είναι επίσης φαινόλη και μάλιστα τρισθενής και συγχρόνως πυρηνοκαρβονικό οξύ. Είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση με τη μορφή της **ταννίνης** και άλλων **δεψικών υλών**, από τις οποίες και παρασκευάζεται. Είναι άχρωμο, βελονοειδές στρεπό, ευδιάλυτο στο θερμό νερό και διαλυτό στην αιθυλική αλκοόλη. Θερμαινόμενο διασπάται προς πυρογαλλόλη και CO_2 :



Έχει έντονες αναγωγικές ιδιότητες. Όταν θερμαίνεται με FeCl_3 , σχηματίζει βαθύ μπλε ίζημα. Τα σπουδαιότερα παράγωγά του είναι οι **δεψικές ύλες** και η **δερματόλη** (βασικό γαλλικό βισμούθιο), που χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό.

17.7 Αρωματικές αμίνες.

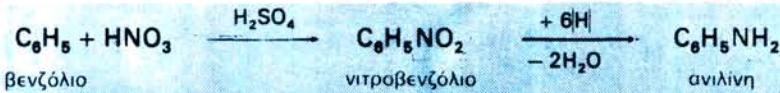
Αρωματικές αμίνες είναι οι αρωματικές ενώσεις, που θεωρείται ότι προέρχονται από την NH_3 με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου της από οργανικές ρίζες, από τις οποίες η μία τουλάχιστον πρέπει οπωσδήποτε να είναι αρύλιο. Τα άλλα άτομα υδρογόνου είναι δυνατό να αντικατασταθούν είτε από αρύλια είτε από αλκύλια στην περίπτωση αυτή έχομε τις λιπαρωματικές αμίνες. Όπως και οι άκυκλες αμίνες, διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τριτοταγείς και σε τεταρτοταγείς ενώσεις του αμμωνίου. Διακρίνονται ακόμη σε **πρωτογενείς, δευτερογενείς, τριτογενείς....** κλπ. ανάλογα με το αν έχουν υποκατασταθεί ένα, δύο, τρία, κλπ. άτομα υδρογόνου από αμινομάδες. Οι αρωματικές αμίνες είναι ασθενέστερες βάσεις από τις άκυκλες αμίνες, γεγονός που αποτελεί ένα από τα στοιχεία του αρωματικού χαρακτήρα.

Οι κυριότερες αρωματικές αμίνες είναι η **ανιλίνη** ή φαινυλαμίνη: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$,
 C_6H_5 > NH (δευτεροταγής), η **διφαινυλαμίνη** $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$ > NH (δευτεροταγής), η **τριφαινυλαμίνη**
 C_6H_5 > N-C₆H₅ (τριτοταγής), η **μεθυλανιλίνη** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (δευτεροταγής λιπαρωματική αμίνη) και η **βενζυλαμίνη** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, που φέρει την αμινομάδα σε πλευρική άκυκλη αλυσίδα.

Η ανιλίνη ή φαινυλαμίνη: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (τύπος XXII) βρέθηκε αρχικά στα προϊόντα της ξηράς αποστάξεως του ινδικού (anil) και στη λιθανθρακόπισσα. Βρίσκεται ακόμη στα προϊόντα της ξηράς αποστάξεως των οστών και άλλων αζωτούχων οργανικών ενώσεων.



Παρασκευάζεται από το βενζόλιο, το οποίο, αφού πρώτα μετατραπεί σε νιτροβενζόλιο, ανάγεται από υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» προς ανιλίνη:



Η ανιλίνη είναι υγρό ελαιώδες, ισχυρά φωτοθλαστικό· είναι άχρωμη, όμως με παραμονή στο φως και τον αέρα αποκτά κόκκινο χρώμα. Είναι δυσδιάλυτη στο νερό, ενώ αναμιγνύεται με την αιθυλική αλκοόλη, τον αιθέρα και το βενζόλιο σε οποιαδήποτε αναλογία. Ζέει στους 184°C και στερεοποιείται στους $6,2^{\circ}\text{C}$. Στη συνήθη θερμοκρασία αναδίδει ατμούς, που όταν εισπνέονται σε μεγάλα ποσά, δρουν δηλητηριαστικά.

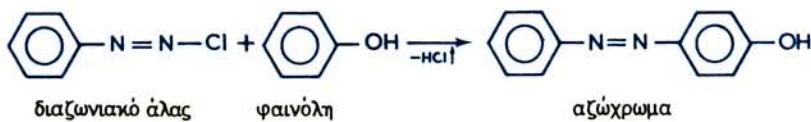
Η ανιλίνη, όπως όλες οι αμίνες, συμπεριφέρεται ως ασθενής βάση· έτσι αντιδρά με τα οξέα και σχηματίζει άλατα, που είναι σταθερά και ευδιάλυτα στο νερό. Τα υδατικά της διαλύματα αποκτούν με κατεργασία με χλωράσβεστο ιώδη χροιά, που επιτρέπει την ανίχνευσή της. Η πιο σημαντική αντίδραση, που δίνει η ανιλίνη, είναι η **διαζώτωση**: αντιδρά με νιτρώδες οξύ (μίγμα HCl και NaNO_2) σχηματίζοντας **διαζωνώσεις** (ή **διαζωνιακά άλατα**):



Τα διαζωνιακά άλατα είναι ηλεκτρολύτες· είναι πολύ δραστικά σώματα και διασπώνται κατά την αντίδραση:



όπου X μπορεί να είναι αλογόνο, υδροξύλιο, αλκοξύλιο κλπ. Έτσι, προκύπτει ένας μεγάλος αριθμός αρωματικών ενώσεων (αλογονοπαράγωγα του βενζολίου, φαινόλες, αιθέρας των φαινολών κλπ.). Ακόμη τα διαλύματα των διαζωνιακών αλάτων δίνουν αντιδράσεις **συζεύξεως** με φαινόλες, αρωματικές αμίνες κλπ. και σχηματίζουν χρωστικές ύλες, που είναι γνωστές ως **αζωχρώματα ανιλίνης**, π.χ.:



Η ανιλίνη χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή αζωχρωμάτων, φαρμάκων, όπως είναι π.χ. η **αντιφεβρίνη** (αντιπυρετικό φάρμακο) κ.ά.

17.8 Χρώματα.

Η χρησιμοποίηση των χρωμάτων ανάγεται σε πολύ παλιά εποχή. Τα πρώτα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φυσικά χρώματα ανόργανης φύσεως, που απαντούσαν στη φύση ως ορυκτά, όπως π.χ. η ώχρα, το κιννάβαρι, η σανδαράχη κ.ά. Αργότερα χρησιμοποιήθηκαν φυσικά χρώματα οργανικής φύσεως, φυτικής ή ζωικής προελεύσεως, όπως π.χ. η πορφύρα και το ινδικό (λουλάκι). Μέχρι τα μέσα του περασμένου αιώνα εχρησιμοποιούντο αποκλειστικά φυσικά χρώματα. Μόλις

από την εποχή αυτή άρχισε η παρασκευή και χρησιμοποίηση συνθετικών οργανικών χρωμάτων.

Η βιομηχανία των οργανικών χρωμάτων, που έχει γίνει σήμερα μια από τις πιο σημαντικές βιομηχανίες, μάς προσφέρει σήμερα χιλιάδες από χρωστικές ύλες, που υπερτερούν σε σύγκριση με τις φυσικές, σε ομορφιά, ποικιλία, αντοχή στο φως, το νερό, τα απορρυπαντικά, ενώ ταυτόχρονα είναι πολύ πιο φτηνές απ' αυτές.

Το πρώτο συνθετικό χρώμα, που χρησιμοποιήθηκε για το βάψιμο του μεταξιού, ήταν το **πικρικό οξύ** (σελ. 225)· παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1771. Ουσιαστικά, δύμας, ο δρόμος για τη σύνθεση των οργανικών χρωμάτων άνοιξε το 1856, όταν ο Perkin ανακάλυψε τη **μωβενή** (mauve = ιώδης).

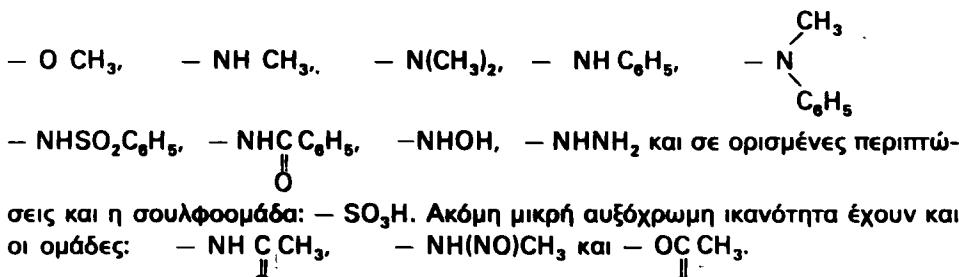
Οι **χρώματα** καθορίζονται οι έγχρωμες ουσίες, που έχουν την ικανότητα να βάφουν τις υφάνσιμες ίνες είτε κατ' ευθείαν ή με τη βοήθεια ειδικής χημικής κατεργασίας, όπως είναι π.χ. η χρησιμοποίηση προστυμμάτων.

Το χρώμα των ουσιών αυτών οφείλεται στην παρουσία ειδικών ομάδων στο μόριό τους, που ονομάζονται **χρωμοφόρες ομάδες** και που έχουν την ιδιότητα να μετατοπίζουν την περιοχή απορροφήσεως του φωτός από το υπεριώδες στο ορατό. Η ικανότητα, αφ' ετέρου, των ουσιών αυτών να προσβάλλουν και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία άλλων ομάδων στο μόριό τους, που ονομάζονται **αυξόχρωμες ομάδες** και που είναι δύνινες ή βασικές, έχουν δηλαδή την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ίνων. Έτσι, μια έγχρωμη ουσία δεν μπορεί να θεωρηθεί χρώμα, αν δεν περιέχει στο μόριό της και αυξόχρωμες ομάδες.

Οι αυξόχρωμες ομάδες, αν και δεν έχουν σχέση με το χρώμα της ουσίας, εν τούτοις επιδρούν στην απόχρωση (τον «**τόνο**») αυτού. Γενικά το χρώμα μιας ουσίας μπορεί να γίνει βαθύτερο, αν αυξηθεί το μοριακό βάρος της: αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη κατάλληλων υποκαταστατών. Συνήθως οι ομάδες, που ως υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να κάνουν το χρώμα βαθύτερο (εντονότερο), ονομάζονται **βαθύχρωμες**, ενώ αυτές, πού το κάνουν ανοικτότερο, ονομάζονται **υψόχρωμες**.

Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες είναι οι εξής: $= C = C =$, $- C \equiv$, $= C = 0$, $= C = N - H$, $N = N -$, $- N = O$, $- N = N - N =$, $\equiv C - N = O$, $- NO_2$, $= C = S$ και $\equiv C - S - S - C \equiv$.

Αφ' ετέρου οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες είναι το υδροξύλιο και η αμινομάδα. Άλλες αυξόχρωμες ομάδες είναι οι:



Η επιλογή του χρώματος, που χρησιμοποιείται κάθε φορά, εξαρτάται από τη φύση του είδους, που πρόκειται να βαφεί. Έτσι, οι βαμβακέρες ίνες, που αποτελούνται από κυτταρίνη, έχουν ουδέτερες ιδιότητες, ενώ το μαλλί και το μετάξι, που αποτελούνται από πρωτεΐνες, χαρακτηρίζονται από επαμφοτερίζουσες ιδιότητες. Έτσι, τα δέξια και τα βασικά χρώματα μπορούν να βάψουν κατ' ευθείαν το μαλλί και το μετάξι, όχι όμως και τις βαμβακέρες ίνες, που για να βαφούν είναι απαραίτητη η χρήση **προστυμμάτων** (μπορούν, όμως, να βαφούν και κατ' ευθείαν, π.χ. με ορισμένα χρώματα της βενζιδίνης).

Τα χρώματα κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες με κριτήρια:

- Τη **χημική κατασκευή** τους, οπότε οι κατηγορίες αυτές παίρνουν τ' όνομά τους από την κύρια ένωση, της οποίας τα χρώματα είναι παράγωγα, π.χ. χρώματα ανιλίνης (αζωχρώματα), αλιζαρίνης, ακριδίνης, θείου, ινδικού κλπ.
- Του **τρόπου βαφής** τους: Έτσι διακρίνονται σε:

1) Βασικά χρώματα, που βάφουν απ' ευθείας το μαλλί και το μετάξι αλλά και το βαμβάκι, αν έχει υποστεί πρώτα κατεργασία με προστύματα (π.χ. ταννίνη, τρυγικό καλιονάτριο).

2) Όξινα χρώματα, που βάφουν μόνο το μαλλί και το μετάξι· (όχι το βαμβάκι).

3) Χρώματα, που βάφουν απ' ευθείας, χωρίς βοηθητικά μέσα, τόσο το μαλλί και το μετάξι, όσο και το βαμβάκι.

4) Χρώματα διά προστύψεως, που έχουν ανάγκη προστυμμάτων για να πραγματοποιηθεί η στερέωση του χρώματος στις ίνες με σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων, που ονομάζονται **λάκκες**. Ως προστύματα χρησιμοποιούνται επαμφοτερίζουσες ενώσεις, όπως π.χ. τα υδροξείδια του αργιλίου, του χρωμίου, του σιδήρου και του κασσιτέρου. Με προστύματα σχηματίζουν λάκκες και μερικές άχρωμες ενώσεις.

5) Χρώματα αναγωγής, που είναι αδιάλυτα και δεν είναι δυνατή η απ' ευθείας χρησιμοποίησή τους: Έτσι ανάγονται σε ευδιάλυτες ενώσεις, τις **λευκοενώσεις**, με διαλύματα των οπίσιων πρώτα διαποτίζονται οι ίνες, και στη συνέχεια αναγεννάται το χρώμα πάνω στις ίνες με οξείδωσή τους.

6) Χρώματα αναπτύξεως, που σχηματίζονται από τα συστατικά τους πάνω στις ίνες, που βάφονται: δηλαδή οι ίνες διαποτίζονται με το ένα συστατικό του χρώματος και στη συνέχεια υφίστανται κατεργασία με διάλυμα του άλλου συστατικού του, οπότε αναπτύσσεται το χρώμα.

17.9 Ερωτήσεις.

- Ποιες οργανικές ενώσεις ονομάζονται αρωματικές; Τι είναι ο αρωματικός δακτύλιος;
- Ποιες είναι οι κυριότερες πηγές προελεύσεως του βενζολίου και των αρωματικών ενώσεων;
- Ποια είναι τα κυριότερα στοιχεία του αρωματικού χαρακτήρα;
- Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των αρωματικών ενώσεων;
- Ποιες είναι οι κυριότερες ομόλογες σειρές των αρωματικών ενώσεων;
- Ποιες ενώσεις ονομάζονται αρωματικοί υδρογονάνθρακες; Ποιες είναι οι κυριότερες σειρές αρωματικών υδρογονανθράκων; Από ποιους γενικούς τύπους περιγράφονται;
- Ποιοι είναι οι σπουδαιότεροι αρωματικοί υδρογονάνθρακες; Δώστε τους χημικούς τους τύπους.

8. Τι ονομάζονται αρύλια; Πώς συμβολίζονται; Ποιοι είναι οι τύποι του φαινυλίου και του βενζυλίου;
9. Τι είναι το διφαινύλιο και ποιος είναι ο χημικός του τύπος;
10. Ποια είναι η αποδεκτή σήμερα σύνταξη του μορίου του βενζολίου; Από ποιον τύπο συνήθως αποδίδεται;
11. Γιατί τα μονοπαράγωγα του βενζολίου δεν παρουσιάζουν συντακτικά ισομερή;
12. Σε ποια παράγωγα του βενζολίου εμφανίζεται η συντακτική ισομέρεια; Αναφέρατε παραδείγματα.
13. Ποιες είναι οι ισομερίες μορφές των διπαραγώγων του βενζολίου; Πώς ονομάζονται και πώς συμβολίζονται αυτά;
14. Ποιοι είναι οι τύποι των ισομερών ξυλολίων και των ισομερών διχλωροβενζολίων; Πώς ονομάζονται αυτά;
15. Υπό ποιες συνθήκες πραγματοποιείται η σύνθεση του χλωροβενζολίου;
16. Ποιες είναι οι σπουδαιότερες αντιδράσεις αρωματικής υποκαταστάσεως; Αναφέρατε από ένα παράδειγμα.
17. Ποιες είναι οι αντιδράσεις Friedel - Crafts και Fitting - Würtz; Πώς παρασκευάζεται το τολουόλι με τη βοήθεια αυτών των αντιδράσεων;
18. Πώς προβλέπεται η εισαγωγή ενός δεύτερου υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο;
19. Πώς ταξινομούνται οι διάφοροι υποκαταστάτες ανάλογα με την επίδραση, που έχουν πάνω στον αρωματικό δακτύλιο και τη θέση στην οποία οδηγούν ένα νέο υποκαταστάτη;
20. Ποια είναι τα στάδια, που πραγματοποιούνται κατά την παρασκευή του τρινιτροτολουολίου; Εξηγήστε το σχετικό μηχανισμό με βάση τους κανόνες της αρωματικής υποκαταστάσεως.
21. Πώς πραγματοποιείται η υδρογόνωση του βενζολίου; Σε ποια τελικά προϊόντα είναι δυνατό να οδηγήσει;
22. Πώς πραγματοποιείται η προσθήκη Cl_2 στο βενζόλιο; Τι είναι το γαμμεξάνιο και πού χρησιμοποιείται;
23. Πώς θεωρείται ότι προέρχονται τα μόρια των φαινολών; Ποιο γενικό τύπο ακολουθούν;
24. Πού απαντούν και πώς παρασκευάζονται οι φαινόλες;
25. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των φαινολών; Τι είναι τα φαινολικά άλατα;
26. Ποιος είναι ο χημικός τύπος της φαινόλης; Πώς παρασκευάζεται; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητές της; Πού χρησιμοποιείται;
27. Τι είναι η ανισόλη και τι ο βακελλίτης;
28. Τι είναι το πικρικό οξύ, η υδροκινόνη και η πυρογαλλόλη; Ποιες είναι οι κυριότερες χρήσεις τους;
29. Πώς θεωρείται ότι προκύπτουν τα μόρια των αρωματικών αλκοολών; Από ποιον γενικό τύπο περιγράφονται;
30. Με ποιες ενώσεις είναι ισομερίες οι αρωματικές αλκοόλες;
31. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι αρωματικές αλκοόλες; Ποια είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα της καθεμίας;
32. Ποιος είναι ο τύπος της βενζυλικής αλκοόλης; Πώς παρασκευάζεται; Τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται;
33. Ποιες είναι οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται; Ποιοι είναι οι γενικοί τους τύποι;
34. Πώς παρασκευάζονται οι αρωματικές καρβονυλικές ενώσεις;
35. Ποιος είναι ο τύπος της βενζαλδεΰδης; Πώς παρασκευάζεται; Πού χρησιμοποιείται; Ποιες είναι οι ποι σημαντικές της ιδιότητες;
36. Ποιες είναι οι σημαντικότερες αρωματικές κετόνες; Τι είναι η υπνόνη;
37. Πώς θεωρείται ότι προέρχονται τα μόρια των αρωματικών οξέων; Ποιος είναι ο γενικός τους τύπος; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
38. Πώς παρασκευάζονται και ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες των αρωματικών οξέων;
39. Πού απαντά στη φύση το βενζοϊκό οξύ; Πώς παρασκευάζεται; Τι ιδιότητες έχει; Πού χρησιμοποιείται;
40. Ποια είναι τα ισομερή φθαλικά οξέα; Πώς ονομάζονται; Ποιοι είναι οι χημικοί τους τύποι;
41. Ποιος είναι ο χημικός τύπος του φθαλικού ανυδρίτη;
42. Πώς παρασκευάζεται, τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται το φθαλικό οξύ;
43. Ποιος είναι ο τύπος του σαλικυλικού οξέος; Πώς παρασκευάζεται; Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές του;

44. Ποιος είναι ο τύπος της ασπρίνης; Πώς παρασκευάζεται αυτή;
45. Ποιος είναι ο τύπος του γαλλικού οξέος; Πού απαντά στη φύση; Πώς παρασκευάζεται και τι ιδιότητες έχει;
46. Πού χρησιμοποιείται το γαλλικό οξύ; Τι είναι οι δευτικές ύλες; Τι είναι η δερματόλη;
47. Πώς θεωρείται ότι προέρχονται τα μόρια των αρωματικών αμινών;
48. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται οι αρωματικές αμίνες; Ποιες είναι οι σπουδαιότερες απ' αυτές;
49. Πού απαντά η ανιλίνη; Ποιος είναι ο χημικός της τύπος; Με ποιον τρόπο παρασκευάζεται;
50. Ποιες είναι οι κυριότερες ιδιότητες της ανιλίνης;
51. Πώς πραγματοποιείται η διαζώσωση της ανιλίνης; Τι είναι τα διαζωνιακά άλατα; Τι ιδιότητες έχουν;
52. Πώς παράγονται τα αζωχρώματα; Δώστε ένα παράδειγμα.
53. Που χρησιμοποιείται η ανιλίνη; Τι είναι η αντιφεβρίνη;
54. Τι ονομάζονται χρώματα; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται;
55. Ποιες ονομάζονται χρωμοφόρες ομάδες και ποιες αυξόχρωμες; Ποιες είναι οι σημαντικότερες απ' αυτές;
56. Πώς μπορεί να γίνει ένα χρώμα βαθύτερο ή ανοικτόχρωμο;
57. Ποιες ομάδες ονομάζονται βαθύχρωμες και ποιες αυξόχρωμες;
58. Τι είναι τα προστύματα; Ποιος είναι ο ρόλος τους κατά τη βαφή των υφασμάτων;
59. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα χρώματα ανάλογα με τη χημική τους σύνθεση;
60. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα χρώματα ανάλογα με τον τρόπο, που επιτυγχάνεται μ' αυτά η βαφή;
-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

18.1 Εισαγωγή.

Πολυμερή ονομάζονται οι μεγαλομοριακές ενώσεις, που προκύπτουν από φυσικές ή συνθετικά παρασκευασμένες ενώσεις μικρού μοριακού βάρους — τα **μονομερή** — με κ. τάλληλες αντιδράσεις πολυμερισμού (πολυαντιδράσεις).

Τα μονομερή είναι επομένως ενώσεις, που πρέπει απαραίτητα να περιέχουν στο μόριό τους είτε ένα δπλό δεσμό, όπως είναι το αιθυλένιο και τα παράγωγά του, το στυρόλιο, το ακρυλικό και το μεθακρυλικό οξύ κ.ά. ή δύο χαρακτηριστικές ομάδες (π.χ. —OH, —COOH, —NH₂ κ.ά.), όπως είναι οι δισθενείς αλκοόλες ή φαινόλες, τα δικαρβονικά οξέα, οι διαμίνες κ.ά.

Εκτός από τον όρο πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν — και λέγονται ακόμη — και οι όροι «τεχνητές ύλες», «κρητίνες» και «πλαστικά», που, όμως, δεν καλύπτουν, όπως είναι προφανές, το σύνολο των φυσικών ή συνθετικών προϊόντων, που αποδίδονται με τον όρο «πολυμερή».

Τα πολυμερή διακρίνονται σε **φυσικά** και σε **συνθετικά** πολυμερή. Φυσικά πολυμερή είναι π.χ. το καουτσούκ, η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα κλπ., πολλά από τα οποία έχομε συναντήσει κατά τη μελέτη των διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων. Η πλειοψηφία των πολυμερών είναι οργανικής φύσεως, ενώ υπάρχουν και ανόργανα πολυμερή, όπως είναι ορισμένες μεγαλομοριακές ενώσεις του πυριτίου (π.χ. ζεόλιθοι).

Τα πολυμερή διακρίνονται, τέλος, σε **πολυμερή γραμμικής συντάξεως** ή **γραμμικά πολυμερή** και σε **τρισδιάστατα πολυμερή**. Στα πρώτα τα μόρια είναι διατεταγμένα με τη μορφή ανοικτής αλυσίδας και ως εκ τούτου είναι εύτηκτα και διαλυτά σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες. Τα δεύτερα έχουν στα μόριά τους διακλαδισμένες αλυσίδες, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν πλέγματα στο χώρο. Είναι πολύ σκληρότερα από τα γραμμικά πολυμερή και πολύ πιο ανθεκτικά στους διαλύτες.

Υπάρχουν πολυμερή που προέρχονται από **συμπολυμερισμό** δύο ή περισσότερων μονομερών, που θα μπορούσαν και το καθένα ξεχωριστά να υποβληθούν σε πολυμερισμό. Το αποτέλεσμα ενός τέτοιου πολυμερούς ονομάζεται **συμπολυμερές** και οι ιδιότητές του διαφέρουν από τις ιδιότητες τόσο των πολυμερών, που θα σχημάτιζαν τα επί μέρους μονομερή τους, αν πολυμερίζονταν ξεχωριστά, όσο και από τα μηχανικά τους μίγματα.

18.2 Κατάταξη των πολυμερών.

Τα πολυμερή ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους διακρίνονται σε πολυμερή συμπυκνώσεως και σε πολυμερή προσθήκης:

α) Τα **πολυμερή συμπυκνώσεως** προέρχονται από συνένωση πολλών απλών σωμάτων (μονομερών), που περιέχουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες, με ταυτόχρονη αποβολή μικρών μορίων (π.χ. H_2O , NH_3 κ.ά.) π.χ. οι πρωτεΐνες, που προέρχονται, όπως είδαμε (σελ. 204) από συνένωση απλών μορίων αμινοξέων είναι φυσικά πολυμερή συμπυκνώσεως.

β) Τα **πολυμερή προσθήκης** προέρχονται από συνένωση ακόρεστων απλών σωμάτων έχουν την ίδια σύσταση με το μονομερές και μοριακό βάρος ακριβώς πολλαπλάσιο αυτού, πράγμα που δεν συμβαίνει με τα πολυμερή συμπυκνώσεως π.χ. το φυσικό καουτσούκ, που προέρχεται από συνένωση πολλών απλών μορίων ισοπρενίου, είναι φυσικό πολυμερές προσθήκης.

Τα πολυμερή, ανάλογα με τον τρόπο κατεργασίας τους διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και σε θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοστατικά:

α) Τα **θερμοπλαστικά** έχουν την ιδιότητα, όταν θερμαίνονται, να αποκτούν πλαστικότητα: έτσι, όταν υφίστανται κατεργασία εν θερμώ μπορούν να αποκτήσουν οποιαδήποτε επιθυμητή μορφή, που σταθεροποιείται με την ψύξη τους (σκλήρυνση). Η απόκτηση πλαστικότητας και σκληρύνσεως είναι διεργασίες αντιστρεπτές, που μπορούν να επαναλαμβάνονται απεριόριστα. Στα θερμοπλαστικά υλικά υπάγονται π.χ. ο κελλουλοίτης, ο γαλάλιθος, οι πολυβινυλικές ρητίνες, τα πολυστυρόλια, οι πολυακρυλικές ρητίνες κ.ά.

β) Τα **θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοστατικά**, επειδή είναι προϊόντα ατελούς πολυμερισμού, υφίστανται, όταν θερμαίνονται, θερμοπλαστικές μεταμορφώσεις ενώ ταυτόχρονα συνεχίζεται ο πολυμερισμός τους με αποτέλεσμα να γίνονται σκληρά εν θερμώ. Η σκλήρυνση αυτή διατηρείται και μετά την ψύξη τους, ενώ όταν ξαναθερμανθούν δεν ξαναγίνονται πλαστικά. Στην κατηγορία ανήκουν οι φαινολοπλάστες (π.χ. βακελίτης) και οι αμινοπλάστες (πολυμερή ουρίας-φορμαλδεύδης).

18.3 Τα πολυμερή συμπυκνώσεως.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι παρακάτω κατηγορίες πολυμερών:

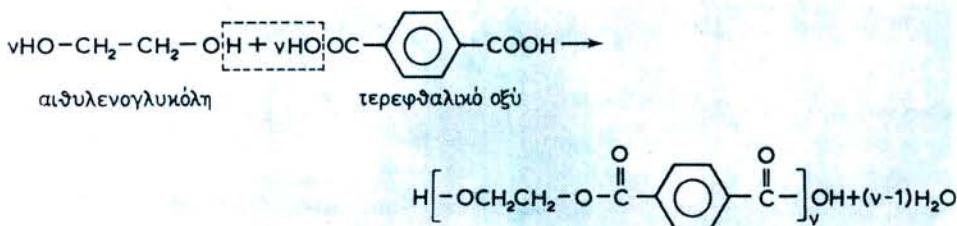
α) **Οι φαινολοπλάστες:** είναι προϊόντα συμπυκνώσεως φαινολών με αλδεύδες. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βερνικιών, συγκολλητικών και μονωτικών υλών. Κυριότερος εκπρόσωπος είναι **ο βακελίτης**, που, όπως έχομε μάθει, είναι προϊόν συμπυκνώσεως φαινόλης και φορμαλδεύδης. Χρησιμοποιείται σαν μονωτικό υλικό.

β) **Οι αμινοπλάστες:** είναι προϊόντα συμπυκνώσεως της ουρίας ή της μελαμίνης (προϊόν, που προέρχεται από τη συμπύκνωση του κυαναμιδίου) με φορμαλδεύδη. Είναι προϊόντα ανάλογα με τους φαινολοπλάστες και πλεονεκτούν σε σύγκριση μ' αυτούς, επειδή είναι περισσότερο διαφανή (οργανική ύαλος). Στην κατηγορία αυτή

ανήκει και το υλικό, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της **φορμάικας** (ρητίνη ουρίας - φορμαλδεύδης). Αμινοπλάστες παράγονται ακόμη με αντικατάσταση της ουρίας από θειουρία, μεθυλουρία ή ανιλίνη.

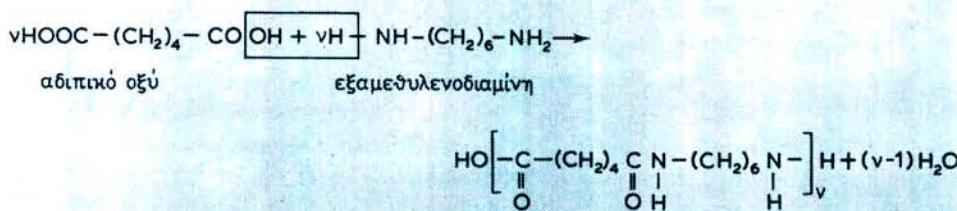
γ) Οι πολυεστέρες: είναι προϊόντα συμπυκνώσεως δικαρβονικών οξέων, όπως είναι το $\text{O}-$, $\mu-$ και $\pi-$ φθαλικό οξύ, το μηλεΐνικό οξύ, το ηλεκτρικό οξύ κ.ά. και πολυσθενών αλκοολών, όπως είναι π.χ. η γλυκερίνη, η αιθυλενογλυκόλη, δισθενείς φαινόλες κ.ά. Τα πολυμερή αυτά ονομάζονται συνήθως και **αλκυδικές** ή **γλυφθαλικές ρητίνες**. Χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βερνικιών, χρωμάτων, συγκολλητικών υλικών, υλικών επικαλύψεως και υφανσίμων ινών. Έχουν παρασκευασθεί ακόμη και πολυανθρακικοί εστέρες από φωσγένιο και πολυσθενείς αλκοόλες ή φαινόλες, που χρησιμοποιούνται κυρίως ως μονωτικά καλωδίων.

Ο σπουδαιότερος πολυεστέρας, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υφανσίμων υλών, είναι αυτός που παρασκευάζεται με αντίδραση πολυσυμπυκνώσεως του π-φθαλικού (τερεφθαλικού) οξέος και της αιθυλενογλυκόλης: το τερεφθαλικό οξύ προκύπτει με οξείδωση του π-ξυλολίου:



Η υφάνσιμη αυτή ύλη είναι γνωστή με τις εμπορικές ονομασίες Terylene, Tergal και Dacron.

δ) Τα πολυαμίδια: είναι προϊόντα συμπυκνώσεως δικαρβονικών οξέων και διαμινών. Είναι πολυμερείς ενώσεις γραμμικής συντάξεως. Κυριότερος εκπρόσωπος είναι το **Nylon-66** ή απλά Nylon, που είναι προϊόν συμπυκνώσεως του αδιπικού οξέος και της εξαμεθυλενοδιαμίνης:



Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του Nylon παρασκευάζονται από τη φαινόλη, που είτε εξάγεται από τη λιθανθρακόπισσα ή παράγεται από το βενζόλιο. Η φαινόλη υφίσταται καταλυτική υδρογόνωση και μετατρέπεται σε κυκλοεξανόλη

(C₆H₁₁OH), που με καταλυτική της οξείδωση ή παρουσία πυκνού HNO₃ μετατρέπεται σε αδιπικό οξύ. Η εξαμεθυλενοδιαμίνη παράγεται από το αδιπικό οξύ, το οποίο αφού μετατραπεί σε δινιτρίλιο με θέρμανση με NH₃ παρουσία αφιδατωτικού καταλύτη, υφίσταται υδρογόνωση.

Εκτός από το Nylon-66 υπάρχουν και άλλα πολυαμίδια, που παράγονται από ανάλογες αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως όπως είναι π.χ. το Nylon-6 ή Perlon L, το Nylon-11, το Risilan κ.ά. Το Nylon παρασκευάσθηκε για πρώτη φορά από τον Αμερικανό Carothers και τους συνεργάτες του. Είναι η πλαστική ύλη με τη μεγαλύτερη χρήση: επειδή η μοριακή του σύνταξη είναι ανάλογη της φιλορούσινης (ζωικό μετάξι) χρησιμοποιείται ευρύτατα ως υφάνσιμη ύλη. Σήμερα το Nylon βρίσκεται παντός είδους χρήσεις σε όλους τους τομείς της τεχνικής.

ε) Οι πολυουρεθάνες: είναι πολυεστέρες του καρβαμιδικού οξέος, κυριότερος εκπρόσωπος αυτών είναι το *Perlon-U*, που βρίσκεται εφαρμογές ανάλογες προς το Nylon.

ζ) Οι πολυαιθέρες: από τα πολυμερή της σειράς αυτής ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι **εποξυ-ρητίνες**. Απ' αυτές σπουδαιότερη είναι η ρητίνη, που λαμβάνεται με πολυμερισμό της **επχλωρυδρίνης**: CH₂CH(O)CH₂Cl και το προϊόν του πολυ-

μερισμού της ακετόνης και της φαινόλης κατά την επίδραση αλκαλίων. Τα αρχικά αυτά προϊόντα υφίστανται κατεργασία με αμίνες, αμινοπλάστες, φαινολοπλάστες, λιπαρά ή ρητινικά οξέα. Οι εποξυρητίνες, παρά το υψηλό τους κόστος, βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές, επειδή χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική αντοχή, ευκαμψία, συγκολλητικότητα και αντοχή στις χημικές αντιδράσεις.

18.4 Τα πολυμερή προσθήκης.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι εξής κατηγορίες πολυμερών:

α) Τα πολυαιθυλένια: είναι προϊόντα πολυμερισμού αιθυλενίου μεγάλης καθρότητας: η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται στους 200°C υπό πίεση παρουσία ιχνών O₂ και οδηγεί σε προϊόντα του τύπου: [—CH₂—CH₂—]_v, μοριακού βάρους 5.000 έως 40.000 γραμμικής συντάξεως. Έχουν ικανοποιητική σκληρότητα και ευκαμψία. Χρησιμοποιούνται σαν υλικά συσκευασίας, σαν μονωτικά υλικά, για την κατασκευή πλαστικών σωλήνων, φιαλών κλπ.

β) Τα πολυαλογονοαιθυλένια: είναι προϊόντα πολυμερισμού αλογονοπαραγώγων του αιθυλενίου. Ο κυριότερος εκπρόσωπος των πολυμερών αυτής της κατηγορίας είναι το *tetilon*: [—CF₂—CF₂—]_v, που παράγεται με πολυμερισμό του τετραφθοροαιθυλενίου: CF₂ = CF₂. Χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές ιδιότητες: δεν προσβάλλεται από τα οξέα, ούτε καν από το βασιλικό νερό, και διατηρεί τη στερεότητα και τη μορφή του σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, χρησιμοποιείται ευρύτατα π.χ. για την κατασκευή εξαρτημάτων εγκαταστάσεων, που θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, σε σωληνώσεις χημικών βιομηχανιών, στις εγκαταστάσεις ραντάρ, τηλεοράσεως κ.ά.

γ) Τα πολυβινυλοπαράγωγα: είναι προϊόντα συμπυκνώσεως του βινυλοχλωρίδιου: $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ πολυβινυλοχλωρίδιο ή PVC: $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_v$, της βινυλικής

αλκοόλης: $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ πολυβινυλαλκοόλες: $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_v$, βινυλεστέρων

$\text{CH}_2 = \text{CHOCOCH}_3$, δηπας είναι π.χ. ο πολυ-οξικός βινυλεστέρας: $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-]_v$ και

του βινυλιδενοχλωρίδιου: $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ πολυβινυλιδενοχλωρίδια: $[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2]_v$.

Τα πολυμερή των κατηγοριών αυτών έχουν εξαιρετικές ιδιότητες και βρίσκουν εκτεταμένες εφαρμογές σαν διηλεκτρικά και μονωτικά μέσα, για την παρασκευή βερνικιών, συγκολλητικών υλικών, οπτικών ειδών και υφανσίμων υλών.

δ) Τα πολυστυρόλια είναι προϊόντα πολυμερισμού του στυρολίου: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ γραμμικής συντάξεως $[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_v$. Είναι σώματα άχρωμα, διαφανή,

σταθερά στα οξέα, τις βάσεις και τις αλκοόλες. Έχουν εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα, π.χ. για την κατασκευή υλικών, που μοιάζουν με γυαλί (έχουν μεγάλο δείκτη διαθλάσεως), οπτικών οργάνων, μονωτικών υλικών, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και τηλεοράσεων, νημάτων, διακοσμητικών, ειδών, βερνικιών κ.ά.

ε) Πολυακρυλοπαράγωγα: είναι προϊόντα πολυμερισμού του ακρυλικού οξέος: $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ ή του μεθακρυλικού οξέος: $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$ ή των εστέρων τους:

$[-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-]_v$ και $[-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{C}}-\text{CH}_3]_v$ αντίστοιχα, ή του ακρυλονιτρίλου

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}: [-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-\text{CN}]_v$

Τα δύο πρώτα χρησιμοποιούνται κυρίως, λόγω της μεγάλης τους διαφάνειας, για την κατασκευή υάλων ασφαλείας, δηπας είναι το Plexiglas, οπτικών οργάνων, υάλων ωρολογίων, φακών επαφής, τεχνικών δοντιών, χειρουργικών εργαλείων, διακοσμητικών ειδών, κοσμημάτων καθώς και ελαστομερών πολύ ανθεκτικών στη θερμότητα. Τα πολυακρυλονιτρίλια χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή υφανσίμων υλών, π.χ. «Orlon» καθώς και για την παρασκευή του τεχνητού καουτσούκ «Buna-N».

18.5 Οι σιλικόνες.

Οι σιλικόνες αποτελούν ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών, που έχουν ως βάση το πυρίτιο. Προέρχονται από τον πολυμερισμό οργανοπυριτικών ενώσεων, που είναι ανάλογες προς τις αλκοόλες (σιλικόλες), δηλαδή οργανικών ενώσεων, στις οποίες

έχουν αντικατασταθεί άτομα άνθρακα από άτομα πυριτίου. Οι σιλικόνες βρίσκουν μεγάλες πρακτικές εφαρμογές εξ αιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους: έτσι πλεονεκτούν, επειδή είναι άκαυστες και δεν διαβρέχονται από το νερό.

Οι σιλικόνες παρασκευάζονται και στις τρεις φυσικές καταστάσεις: τη στερεά, την υγρά και την αέρια. Οι στερεές χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικά υλικά, καουτσούκ, μονωτικά υλικά κλπ. Οι υγρές, ως έλαια λιπάνσεως, που αφ' ενός μεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και αφ' ετέρου διατηρούνται ρευστές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι αέριες χρησιμοποιούνται για την αδιαβροχοποίηση αντικειμένων, υφασμάτων κλπ.

Το **καουτσούκ σιλικόνης**, αποτελεί ιδιαίτερη κατηγορία καουτσούκ, που παρα-

σκευάζεται με συμπύκνωση μορίων σιλανόλης $\begin{array}{c} R \quad OH \\ \backslash \quad / \\ Si \\ / \quad \backslash \\ R \quad OH \\ | \\ CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$, οπότε προκύπτουν μεγαλομόρια π.χ. του τύπου $[-Si-O-]_n$. Έχει ιδιαίτερα αξιόλογες ιδιότητες,

όπως είναι η διατήρηση της ελαστικότητάς του σε μεγάλα θερμοκρασιακά όρια (από -50°C έως $+300^{\circ}\text{C}$) και η αντοχή του στην επίδραση του O_3 και των υπεριωδών ακτίνων. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή τροχών και εξαρτημάτων αεροπλάνων, που αντιμετωπίζουν κατά την πτήση τους σε μεγάλα ύψη χαμηλές θερμοκρασίες και περιβάλλον πλούσιο σε O_3 και υπεριώδη ακτινοβολία.

18.8 Η τεχνική του πολυμερισμού.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι διάφορες αντιδράσεις πολυμερισμού και να αποκτήσουν τα τελικά προϊόντα τις ιδιότητες και το σχήμα, που απαιτούν οι ανάγκες, που πρόκειται να ικανοποιήσουν, η τεχνολογία των πολυμερών χρησιμοποιεί μία σειρά από βοηθητικά υλικά, τα κυριότερα από τα οποία είναι:

α) Οι διάφοροι **καταλύτες**, που είναι απαραίτητοι για την πραγματοποίηση πολλών αντιδράσεων πολυμερισμού (π.χ. TiCl_4 για την παρασκευή ορισμένων πολυαιθυλενίων).

β) Τα **πληρωτικά υλικά** (fillers), που με το μικρό τους κόστος (πολλές φορές χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό βιομηχανικά απορρίμματα) περιορίζουν το κόστος του τελικού προϊόντος, του οποίου πολλές φορές αυξάνουν την αντοχή: είναι δυνατό να είναι ανδργανης, π.χ. αμίαντος, τάλκης, κασλίνης, κιμωλία κ.ά.) ή οργανικής φύσεως (ξυλάλευρο, κυτταρίνη κ.ά.).

γ) **Χρωστικά υλικά** χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν το επιθυμητό χρώμα στα τελικά προϊόντα. Είναι δυνατό να είναι ανδργανης ή οργανικής φύσεως και εφόσον είναι διαλυτές στο πολυμερές είναι δυνατό να διατηρήσουν τη διαφάνειά του, αν βέβαια πρόκειται για διαφανές πολυμερές.

δ) **Πλαστικοποιητές**: πρόκειται για διαλύτες ή άλλα οργανικά υλικά (π.χ. αιθέρες,

εστέρες, αλογονοπαράγωγα), που προσδίδουν στα πολυμερή μεγαλύτερη πλαστικότητα, γεγονός που διευκολύνει πολύ την κατεργασία των τελικών προϊόντων.

18.7 Ερωτήσεις.

1. Ποιες χημικές ενώσεις ονομάζονται πολυμερή;
 2. Τι είναι τα μονομερή; Ποιες είναι οι απαραίτητες προϋποθέσεις για να είναι μια χημική ένωση μονομερής;
 3. Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται τα πολυμερή;
 4. Τι είναι ο συμπολυμερισμός; Ποιες ενώσεις ονομάζονται συμπολυμερή;
 5. Τι ονομάζονται πολυμερή συμπυκνώσεως και τι πολυμερή προσθήκης;
 6. Σε τι διαφέρουν τα θερμοπλαστικά από τα θερμοστατικά πολυμερή;
 7. Ποιες είναι οι κυριότερες κατηγορίες πολυμερών συμπυκνώσεως;
 8. Τι είναι ο βακελίτης, η φορμάικα, οι γλυφθαλικές ρητίνες, οι πολυουρεθάνες και οι εποξυρρητίνες;
 9. Πώς παρασκευάζονται το Dacron και το Nylon - 66; Πώς παρασκευάζονται τα αντίστοιχα μονομερή τους;
 10. Ποιες είναι οι κατηγορίες των πολυμερών προσθήκης;
 11. Πού χρησιμοποιούνται τα πολυαιθυλένια και πού τα πολυστυρόλια;
 12. Ποιος είναι ο χημικός τύπος του teflon; Τι ιδιότητες έχει και πού χρησιμοποιείται;
 13. Ποιες είναι οι κατηγορίες των βινυλοπαραγώγων; Δώστε τους χημικούς τους τύπους.
 14. Ποια είναι τα ακρυλοπαράγωγα; Ποιοι είναι οι χημικοί τους τύποι και πού χρησιμοποιούνται;
 15. Τι είναι οι σιλικόνες; Τι ιδιότητες έχουν; Σε ποιες κατηγορίες διακρίνονται και πού χρησιμοποιούνται;
 16. Ποια είναι η σύσταση του καουτσούκ σιλικόνης; Ποιες είναι οι ιδιότητές του; Πού χρησιμοποιείται;
 17. Ποια είναι τα κυριότερα βοηθητικά υλικά που χρησιμοποιεί η τεχνολογία των πολυμερών; Ποιος είναι ο ρόλος τους;
 18. Τι είναι οι πλαστικοποιητές και σε τι χρησιμεύουν;
-

ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όνοματός	Σύμβολο	Ατομικό Βάρος	Ατομικός ορθμός	Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό Βάρος	Ατομικός ορθμός
Άζωτο	N	14,008	7	Μολυβδίνο	Mo	95,95	42
Άλατσανίο	Es	254	99	Μόλυβδος	Pb	207,21	82
Ακτίνιο	Ac	227	89	Μητράλιο	Sk	243	97
Αμερίκιο	Am	241	95	Νέτριο	Ne	22,997	11
Άνθραξ	C	12,01	8	Νιό	Ne	20,183	10
Αντρόμιο	Sb	121,76	51	Νεοδόμιο	Nd	144,27	60
Αργίνιο	Al	26,97	13	Νετρόνιο	Nr	239	93
Αργύριο	Ar	39,994	18	Νιόλιο	Ni	58,89	28
Άργυρος	Ag	107,890	47	Νίδριο	Nb	92,91	41
Αρσενικό	As	74,91	33	Νορμάλιο	No	253	102
Ασθέτιο	Ca	40,08	20	Ξένο	Xe	131,3	54
Άστατο	At	210	85	Όλμιο	Ho	164,94	67
Άφρινο	Hf	178,6	72	Οβρήνιο	O	16,000	8
Βανάδιο	V	50,95	23	Όσμιο	Os	180,2	76
Βάριον	Be	137,36	56	Ουρανίο	U	238,07	92
Βεράλλιο	Be	9,013	4	Παλλάδιο	Pd	106,7	46
Βιομόδιο	Bi	208,00	83	Παλώνιο	Po	210	84
Βολφράμιο	W	183,92	74	Πλουτονίο	Pu	239	94
Βόριο	B	10,82	5	Πρωτοσόλιο	Pr	140,92	59
Βρύσιο	Br	79,919	35	Πρωτόπτειο	Prn	145	61
Γαδολίνιο	Gd	158,9	64	Πρωτοτάκτιο	Pa	231	91
Γάλλιο	Ge	69,72	31	Πυρίτιο	Si	28,09	14
Γερμάνιο	Ge	72,60	32	Ρόδιο	Re	226,05	88
Δημήτριο	Ca	140,13	58	Ραδιόνιο	Rn	222	86
Διοτρόπιο	Dy	162,46	66	Ρήγνιο	Re	186,31	75
Έρβιο	Er	167,2	68	Ρέδιο	Rh	102,91	45
Ευρώπιο	Eu	152,0	63	Ρουθήνιο	Rb	85,48	37
Ζερκόνιο	Zr	91,22	40	Ρουθήνιο	Ru	101,7	44
Ήλιο	He	4,003	2	Σαρδάριο	Sm	150,43	62
Θάλιο	Tl	204,39	81	Σελήνιο	Se	78,96	34
Θείο	S	32,08	16	Σίδηρος	Fe	55,85	26
Θέριο	Th	232,12	90	Σιδήνιο	Sc	44,96	21
Θεόλιο	Tm	169,4	69	Σιρνίτιο	Sr	87,63	38
Ίνειο	In	114,76	49	Ταντόλιο	Te	180,88	73
Ιρίσιο	Ir	193,1	77	Τελλούριο	Te	127,61	52
Ιόδιο	I	126,91	53	Τέρβιο	Tb	159,20	65
Κάρδιο	Cd	112,41	48	Τεχνίτιο	Te	98,91	43
Καίσιο	Cs	132,91	55	Τιτάνιο	Tl	47,90	22
Κάλιο	K	39,100	19	Υδρογύριος	Hg	200,61	80
Καλιφέρνιο	Cf	244	98	Υδρογόνο	H	1,008	1
Καυστήρες,	Sr	118,70	50	Υττέρβιο	Yb	173,04	70
Κεράριο	Cm	242	96	Υττριο	Y	88,92	39
Κοβάλτιο	Co	58,94	27	Φθόριο	F	19,000	9
Κρυπτό	Kr	83,80	36	Φρόγκιο	Fr	221	87
Λανθάνιο	La	136,92	57	Φιοφάρος	P	30,97	15
Λευκόδρυος,	Pt	195,23	78	Χαλκός	Cu	63,542	29
Λιθίο	Li	6,940	3	Χλώριο	Cl	35,457	17
Λουτέπτιο	Lu	175,00	71	Χριστός	Au	197,2	79
Αιωρέντιο	Lr	257	103	Χρώμιο	Cr	52,01	24
Μαγγάνιο	Mn	54,83	25	Ψευδόγύριος	Zn	65,38	30
Μαγνήσιο	Mg	24,32	12				
Μοντελέβιο	Md	256	101				

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

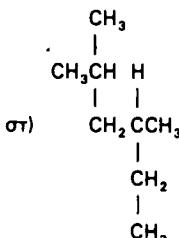
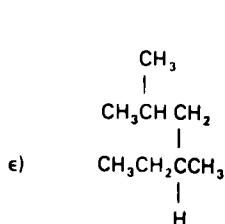
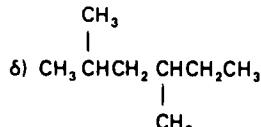
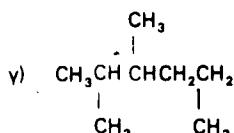
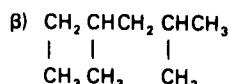
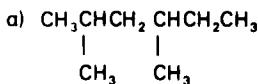
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

1. Να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος και ο μοριακός τύπος μιας οργανικής ενώσεως, που χαρακτηρίζεται από ιδιότητες μονοβασικού οξέος, δεδομένου ότι έχει εμπειρικό τύπο $(CH_2O)_v$ και σχηματίζει άλας με, άργυρο, που περιέχει 64,7% Ag.
2. Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος υγρής οργανικής ενώσεως βάρους 100 g έδειξε ότι αποτελείται από 92,31 g άνθρακα και 7,69 g υδρογόνου. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 2,71.
3. Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση, που έγινε σ' ένα δείγμα οργανικής ενώσεως, έδειξε ότι περιέχει 64,86% άνθρακα και 13,51% υδρογόνο. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 2,55.
4. Κατά την ανάλυση οργανικής ενώσεως βρέθηκε ότι 0,364 g αυτής δίνουν 0,528 g CO_2 και 0,252 g H_2O . Αφ' ετέρου, 17,78 g της ίδιας ενώσεως, όταν διαλύονται σε 100 g νερού προκαλούν ανύψωση του σημείου ζέσεως αυτού κατά 0,508°C. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, δεδομένου ότι η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση προς 0,52°C.
5. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που έγινε σε οργανική ένωση, έδειξε ότι κατά την καύση 0,282 g αυτής με CuO παράγονται 0,8 g CO_2 και 0,194 g νερού. Αφ' ετέρου, 0,186 g αυτής δίνουν 0,028 g N_2 . Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,21.
6. Μία οργανική ένωση έχει την παρακάτω εκαποσταία σύσταση: 47,1% C, 5,9% H και 47% O. Ποιος είναι ο γενικός τύπος της ομόλογης σειράς, στην οποία ανήκει η ένωση αν είναι γνωστό ότι το μοριακό της βάρος είναι 100 με 102;
7. Ποσότητα 5 g οργανικής ενώσεως, που η ποιοτική της ανάλυση έδειξε ότι περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, θερμαίνεται μέσα σε σωλήνα, που περιέχει CuO . Τα αέρια που σχηματίζονται διαβιβάζονται αρχικά μέσα από σωλήνα, που περιέχει πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , και στη συνέχεια μέσα από διάλυμα KOH, των οποίων αυξάνονται τα βάρη κατά 2,996 g και 7,334 g αντίστοιχα. Αφ' ετέρου κατά τη διάλυση 1 g της ενώσεως σε 100 g νερού προκαλείται ταπείνωση του σημείου πήξεως αυτού κατά 0,31°C. Να υπολογισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως αν είναι γνωστό ότι η κρυοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση προς 1,85°C και β) το βάρος του CuO , που απαιτείται για την καύση των 5 g της ουσίας.
8. Δείγμα οργανικής ενώσεως βάρους 0,365 g καίγεται και τα προϊόντα της καύσεως διαβιβάζονται αρχικά μέσα από σωλήνα, που περιέχει πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , του οποίου αυξάνονται το βάρος κατά 0,2 g και στη συνέχεια από διάλυμα KOH, του οποίου αυξάνονται το βάρος κατά 0,99 g. Ακόμη, 0,237 g της ίδιας ενώσεως δίνουν 37,6 $cm^3 N_2$, μετρημένα στους 18°C και σε πίεση 734,7 mmHg. Τέλος, 0,4 g ατμών της ίδιας ενώσεως, στις παραπάνω συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς 124 cm^3 . Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως.
9. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε κάποια οργανική ένωση, έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα: α) 0,486 g αυτής δίνουν 1,32 g CO_2 και 0,324 g H_2O . β) Ίδια ποσότητα αυτής δίνει 36,5 $cm^3 N_2$, μετρημένα στους 20°C και υπό πίεση 748 mmHg. γ) Όταν διαλύονται 3 g αυτής σε 100 g βενζολίου, επιφέρουν ανύψωση του σημείου ζέσεως αυτού κατά 0,247°C. Να προσδιορισθεί ο

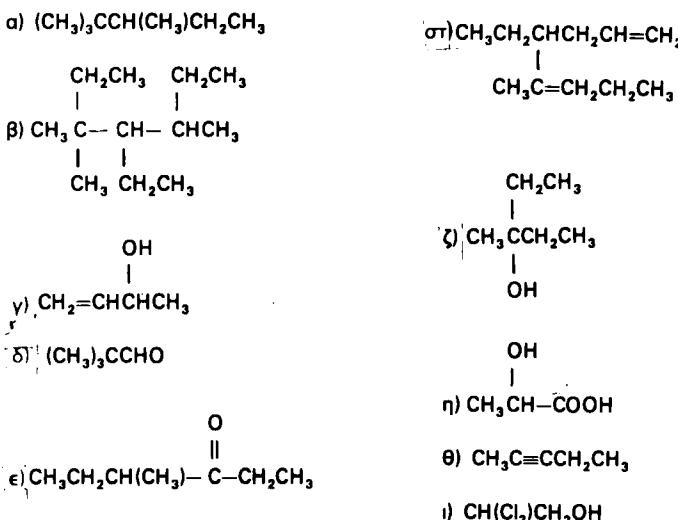
- μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η ζεσεοσκοπική σταθερά του βενζολίου είναι ίση προς 2,87°C.
10. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα οργανικής ενώσεως, έδειξε ότι αποτελείται κατά 20% από άνθρακα, κατά 6,66% από υδρογόνο, κατά 26,67% από οξυγόνο και κατά 46,67% από άζωτο. Αφ' ετέρου, 31 g της οργανικής ενώσεως, όταν διαλύονται σε νερό, ώστε να παραχθούν 800 ml διαλύματος, παρέχουν ωσμωτική πίεση 15 atm σε θερμοκρασία 10°C. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως.
11. Δείγμα οργανικής ενώσεως βάρους 0,3922 g δίνει κατά την καύση του 0,5851 g CO₂, και 0,2991 g νερού. Αφ' ετέρου με Θέρμανση 0,6158 g της ενώσεως με διάλυμα NaOH παράγεται αμμωνία, για την έξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 20,9 ml διαλύματος H₂SO₄, που περιέχει 0,26 mole θειικού οξέος ανά λίτρο. Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.
12. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε κάποια οργανική ένωση, έδωσε τα εξής αποτελέσματα:
 α) Με καύση 0,4082 g αυτής παράγονται 0,84 g CO₂ και 0,1754 g νερού. β) Με κατάλληλη επεξεργασία 1,036 g αυτής παράγεται αμμωνία, για την έξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 12,2 ml διαλύματος N/2 H₂SO₄. γ) Με κατάλληλη επεξεργασία, που αποβλέπει στον προσδιορισμό αλογινών σε μία οργανική ένωση, από 0,4318 g της ουσίας προέκυψαν 0,365 g AgCl. Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.
13. Ποσότητα οργανικής ενώσεως, που αποτελείται από C, H, O, N και S, ίση προς 0,5831 g δίνει κατά την καύση της 0,89 g CO₂ και 0,2123 g H₂O. Το άζωτο, που περιέχεται σε 0,8075 g της ενώσεως, μετατρέπεται σε NH₃, για την έξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 46,5 ml διαλύματος N/10 H₂SO₄. Τέλος, 0,4361 g της ενώσεως δίνουν με κατάλληλη επεξεργασία 0,5875 g BaSO₄. Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.
14. Η τυροσίνη είναι ένα αμινοξύ, του οποίου το μοριακό βάρος είναι ίσο προς 181. Αν μία πρωτεΐνη αποτελείται κατά 0,22% απ' αυτό το αμινοξύ, να εκτιμηθεί, ποιο είναι το ελάχιστο μοριακό βάρος, που θα μπορούσε να έχει αυτή;
15. Είναι γνωστό ότι η αιμογλοβίνη περιέχει 4 άτομα σιδήρου ανά μόριο. Η χημική ανάλυση έδειξε ότι ο σίδηρος αποτελεί το 0,35% αυτής. Ποιο είναι το μοριακό βάρος της αιμογλοβίνης;

ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΤΡΙΤΟ - ΤΕΤΑΡΤΟ

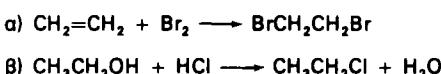
1. Πόσες διαφορετικές χημικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν οι παρακάτω χημικοί τύποι:

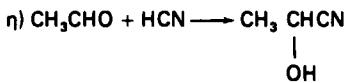
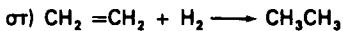
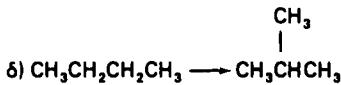
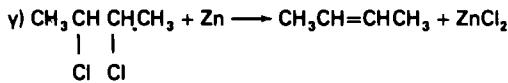


2. Ποια είναι και πώς ονομάζονται τα αλκύλια, που προέρχονται: α) Από το προπάνιο. β) Από το κανονικό βουτάνιο και γ) από το ισοβουτάνιο;
3. Γράψτε τους συντακτικούς τύπους και δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC: α) Των ισομερών πεντανίων και β) των ισομερών εξανίων.
4. Γράψτε τους χημικούς τύπους των οργανικών ενώσεων:
- 3,4-διχλωρο - 2,5-διμεθυλο - εξάνιο
 - 2, 3, 4-τριμεθυλο - 4-αιθυλο - εννεάνιο -1
 - 2, 2, 5-τριμεθυλο - εξίνιο -3
 - πεντεν-4-όλη-1
 - 4-χλωρο-βουτίνιο-1
 - 2-μεθυλο-πεντανόνη-3
 - 3-βρωμο - πεντένιο-2
 - 2, 4-διμεθυλο - εξανάλη-1
 - 2, 2, 4-τριμεθυλο - πεντανοδικό οξύ
 - 2-αμινο-βουτανικό οξύ
5. Δώστε τις ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC των παρακάτω οργανικών ένώσεων:



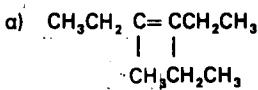
6. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC όλων των μονοχλωροπαραγώγων: α) Του ισοπεντανίου και β) του 2, 2, 4-τριμεθυλο-πεντανίου;
7. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC όλων των διβρωμοπαραγώγων του προπανίου;
8. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC όλων των ισομερών: α) Πεντινίων και β) εξινίων;
9. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC των ισομερών πεντανολών; Ταξινομήστε τις σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς.
10. Ταξινομήστε τις παρακάτω οργανικές αντιδράσεις σε κατηγορίες (συνθέσεις, αποσυνθέσεις, αντικαταστάσεις, οξειδωναγωγές, ισομερεώσεις κλπ.), λαμβάνοντας υπ' όψη ότι μερικές απ' αυτές μπορεί να ανήκουν και σε περισσότερες από μία κατηγορίες:





ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Να γραφεί η χημική αντίδραση, που περιγράφει την επίδραση Mg σε 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο, παρουσία απόλυτου αιθέρα. Τι θα συμβεί, αν στο προϊόν της αντίδρασεως αυτής προστεθεί νερό; Δώστε την ονομασία κατά IUPAC της ενώσεως, που τελικά θα προκύψει.
2. Ποιοι είναι οι χημικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC των αλκανίων, που είναι δύνατό να προκύψουν από την αντίδραση 1 mole 1-βρωμο-προπανίου και 1 mole 2-βρωμο-προπανίου με 2 moles νατρίου;
3. Παρασκευάστε: α) 2-μεθυλο-πεντάνιο από πρώτη ύλη 4-μεθυλο-πεντάνιο 2. β) Ισοβουτάνιο από πρώτη ύλη 1-χλωρο-2-μεθυλο-προπάνιο και γ) 2-μεθυλο-βουτάνιο από πρώτη ύλη 2-χλωρο-2-μεθυλο-βουτάνιο, επιλέγοντας τις κατάλληλες γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων.
4. Ποιες από τις παρακάτω ακόρεστες ενώσεις είναι δύνατό να εμφανίσουν γέωμετρική ισομέρεια;



Δώστε τους ανεπτυγμένους τύπους και τις ονομασίες των δύνατών γεωμετρικών ισομερών.

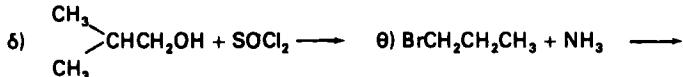
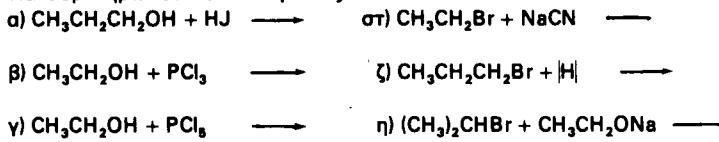
5. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, δύον των ισομερών πεντενίων, συμπεριλαμβανόμενων και των γεωμετρικών ισομερών;
6. Ποια είναι τα αλκένια και πώς ονομάζονται σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, που είναι δύνατό να προκύψουν με αφυδραλογόνωση των εξής αλκυλαλογονίδιων:
 - 1-βρωμο-βουτάνιο
 - 2-βρωμο-2-μεθυλο-πεντάνιο
 - 2-βρωμο-βουτάνιο
 - 3-βρωμο-2-μεθυλο-πεντάνιο
 - 3-βρωμο-πεντάνιο
 - 3-βρωμο-2,3-διμεθυλο-πεντάνιο.
7. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί προπίνιο από πρώτη ύλη προπυλοβρωμίδιο; Πώς μπορεί να παρασκευασθεί βουτάνιο από ανθρακασθέστιο και άλλες ανόργανες πρώτες ύλες;
8. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων που είναι δύνατό να προκύψουν με επίδραση:

- α) Βρωμίου. β) Υδροβρωμίου. γ) Υποβρωμιώδους οξέος και δ) νερού παρουσία οξέος σε προπυλένιο; Στην πράξη ποια από τα παραπάνω προϊόντα προκύπτουν; Αιτιολόγηστε τις απαντήσεις σας.
9. Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στη σύνθεση: α) 1,1-διιωδο-αιθανίου, από πρώτη ύλη ακετυλένιο. β) 2-βρωμο-προπανίου από πρώτη ύλη προπίνιο και γ) 2,3-διβρωμο-βουτανίου από πρώτη ύλη βουτίνιο-2.
10. Ποια είναι τα δυνατά προϊόντα, που παράγονται από την επίδραση: α) HBr σε βουταδιένιο και β) Br₂ σε ισοπρένιο; Ποια απ' αυτά είναι τα επικρατέστερα και γιατί;
11. Η εκατοστιαία σύσταση ενός υγρού, άκυλου υδρογονάνθρακα είναι 84,21% C και 15,79% H. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός τύπος του υδρογονάνθρακα. β) Ο μοριακός του τύπος αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών του ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,9. γ) Ο συντακτικός του τύπος, αν υποτεθεί ότι η ανθρακική του αλυσίδα είναι ευθύγραμμη. δ) Ο απαιτούμενος όγκος αέρα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, που απαιτείται για την καύση 100 g απ' αυτόν, καθώς και ο όγκος του παραγόμενου CO₂. Η κατ' όγκο σύσταση του αέρα είναι 20% O₂ και 80% N₂.
12. Ο σωλήνας ενός ευδιομέτρου βρίσκεται ανεστραμμένος μέσα σε μία λεκάνη υδραργύρου. Το ύψος του υδραργύρου μέσα στο σωλήνα είναι 45 cm πάνω από τη στάθμη της λεκάνης, ενώ ο σωλήνας περιέχει μεθάνιο, που καταλαμβάνει το υπόλοιπο τρίμητο μήκους 30 cm. Στη συνέχεια εισάγεται μέσα στο σωλήνα οξυγόνο, οπότε το μήκος του σωλήνα, που καταλαμβάνεται από το μήγμα είναι 55 cm. Οι μετρήσεις των όγκων έγιναν σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 740 mmHg. Να προσδιορισθεί το ύψος του υδραργύρου στο σωλήνα μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα και την αποκατάσταση ισορροπίας: α) Στη θερμοκρασία των 100°C και β) στη θερμοκρασία των 25°C, δεδομένου ότι η τάση ατμών του νερού και ο όγκος του έχουν πολύ μικρές τιμές, ώστε να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα.
13. Μέσα σ' ένα δωμάτιο όγκου 80 m³, που περιέχει αέρα, του οποίου η κατ' όγκο σύσταση είναι 20% O₂ και 80% N₂, καίγεται με 5 h φωταέριο μέσω μιας στρόφιγγας, της οποίας η παροχή είναι 192 l/h. Η σύσταση του φωταερίου είναι: CH₄: 50%, H₂: 35%, CO: 8%, N₂: 3% και CO₂: 4% κατ' όγκο. Να προσδιορισθούν: α) Η σύσταση του αέρα μέσα στο δωμάτιο μετά από 5 h, δεδομένου ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 0°C. β) Το βάρος του Ba(OH)₂, που απαιτείται για να απορροφήσει όλο το CO₂ που βρίσκεται μέσα στο δωμάτιο. γ) Τον όγκο του κανονικού διαλύματος HCl, που απαιτείται για να διασπάσει το BaCO₃, που σχηματίζεται. Όλοι οι όγκοι των αερίων ανάγονται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
14. Ένα μήγμα μεθανίου και ακετυλενίου καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 60 cm³, απ' αυτά καίγονται τα 20 cm³ με τον όγκο του O₂, που απαιτείται ακριβώς για το σκοπό αυτό και δίνουν μετά την ψύξη τους 28 cm³ αερίου, που δεσμεύεται, όταν διαβιβάζεται μέσα σε διάλυμα KOH. Τα υπόλοιπα 40 cm³ του μήγματος αναμιγνύονται με 40 cm³ H₂ και θερμαίνονται πάνω από καταλύτη σκόνη Ni. Να προσδιορισθούν οι συστάσεις κατά βάρος και κατ' όγκο: α) Του αρχικού μήγματος και β) του μήγματος, που προέκυψε μετά την αντίδραση με το H₂. Οι όγκοι έχουν υπολογισθεί όλοι στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
15. Ένα καύσιμο αέριο έχει την ακόλουθη κατ' όγκο εκατοστιαία σύσταση: H₂: 34,9%, CO: 6,64%, CH₄: 45,58%, C₂H₆: 4,08%, C₄H₈: 2,4%, N₂: 2,46%, H₂S: 0,3% και CO₂: 3,64 %. Να υπολογισθούν: α) Το βάρος του αέρα, που απαιτείται για την πλήρη καύση 1 m³ από το παραπάνω αέριο, μετρημένο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, και β) η κατ' όγκο σύσταση του μήγματος των αερίων της καύσεως μετά την ψύξη τους. Δίδονται η πυκνότητα του αέρα: 1,293 g/l και η κατ' όγκο σύστασή του: 20% O₂ και 80% N₂.
16. Ένα μήγμα ακετυλενίου και ενός υδρογονάνθρακα της ομόλογης σειράς των αλκενίων όγκου 8,2 cm³ καίγεται με περίσσεια O₂. Μετά την καύση και την ψύξη των αερίων της καύσεως στη συνθήκη θερμοκρασία παρατηρείται μείωση του όγκου τους κατά 14,6 cm³. Με κατεργασία με διάλυμα KOH παρατηρείται επί πλέον μείωση του όγκου κατά 19,6 cm³. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος του αλκενίου. β) Η κατ' όγκο σύσταση του μήγματος και γ) ο όγκος του O₂, που απαιτείται για την καύση 100 cm³ του αρχικού μήγματος. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
17. Μέσα σ' ένα ευδιόμετρο ποποθετούνται 10 cm³ ενός αερίου κορεσμένου υδρογονάνθρακα «Α», 10 cm³ ενός υδρογονάνθρακα «Β» και 120 cm³ O₂. Μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα και την ψύξη των αερίων της καύσεως παραμένουν 85 cm³ αερίων, από τα οποία τα 70 cm³

- απορροφώνται από διάλυμα NaOH και τα υπόλοιπα από φωσφόρο. Αφ' ετέρου 10 cm^3 από τον υδρογονάνθρακα «Β» με κατεργασία τους με $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ παρουσία σκόνης Ni , που δρα ως καταλύτης, δίνουν 10 cm^3 ενός νέου υδρογονάνθρακα «Γ». Ο «Γ», όταν μετατραπεί στο μονοϊωδοπαράγωγο αυτού και θερμανθεί με ιωδομεθάνιο παρουσία μεταλλικού νατρίου δίνει τον υδρογονάνθρακα «Α». Να βρεθούν: α) Οι μοριακοί και οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των τριών υδρογονάνθρακων «Α», «Β» και «Γ» και β) ο δύκος του Cl_2 , που απαιτείται για την πλήρη απανθράκωση 50 cm^3 από τον υδρογονάνθρακα «Γ». Όλοι οι δύκοι έχουν υπολογισθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
18. Αέριο μίγμα αποτελείται από μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο. Ο δύκος του αιθανίου στο μίγμα είναι ίσος προς τον δύκο του αιθυλενίου. Το μίγμα αυτό καίγεται τελείως από την απαιτούμενη ποσότητα αέρα και δίνει προϊόντα καύσεως, στα οποία η γραμμομοριακή αναλογία αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα είναι $20 \text{ moles N}/3 \text{ moles CO}_2$. Η κατ' δύκον σύσταση του αέρα, που χρησιμοποιήθηκε για την καύση, είναι $80\% \text{ N}_2$ και $20\% \text{ O}_2$. Να βρεθεί η εκατοσταία κατ' δύκον σύσταση του μίγματος. Όλοι οι δύκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
19. Ένα μίγμα δύο αερίων υδρογονανθράκων, μιας παραφίνης και μιας ολεφίνης, ορισμένης συστάσεως, διαβιβάζεται αργά μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει 10 g βρωμίου, μέχρις ότου πραγματοποιηθεί αποχρωματισμός του περιεχόμενου του σωλήνα: τη χρονική αυτή στιγμή διαβιβάσθηκαν $3,85 \text{ lt}$ αερίου μίγματος ενώ το βάρος του σωλήνα, που περιείχε το Br_2 , αυξήθηκε κατά $1,75 \text{ g}$. Από το αέριο, που δεν συγκρατήθηκε από τη μάζα του Br_2 (μέρος των $3,85 \text{ lt}$), ένα μέρος διοχετεύθηκε σε ένα μπαλόνι χωρητικότητας 1 lt , του οποίου αύξησε το βάρος κατά $1,34 \text{ g}$. Σε $0,187 \text{ g}$ έξι άλλου, από το υγρό περιεχόμενο του σωλήνα, που υπέστη τον αποχρωματισμό, πραγματοποιήθηκε ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του βρωμίου, κατά την οποία σχηματίσθηκαν $0,375 \text{ g}$ ίζηματος AgBr . α) Να προσδιορισθούν οι μοριακοί τύποι των δύο υδρογονανθράκων και η κατ' δύκο σύσταση του αρχικού μίγματος αυτών και β) να εκτιμηθεί κατά πόσο το αποτέλεσμα της ποσοτικής αναλύσεως είναι αξιόπιστο. Όλοι οι δύκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Υποτίθεται ότι στις συνθήκες του πειράματος οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες δεν αντιδρούν με το βρώμιο.
20. Ένας βαρομετρικός σωλήνας διατομής 1 cm^2 γεμάτος με υδράργυρο βρίσκεται ανεστραμμένος μέσα σε μία λεκάνη υδραργύρου. Το ύψος του σωλήνα πάνω από την ελεύθερη στάθμη της λεκάνης είναι ίσο προς 60 cm , ενώ η εξωτερική (ατμοσφαιρική) πίεση είναι ίση προς 74 cm Hg . Μέσα στο σωλήνα εισάγονται 10 cm^3 αιθυλενίου, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. α) Να βρεθεί το ύψος του υδραργύρου μέσα στο σωλήνα, δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι ίση προς 20°C . β) Να προσδιορισθεί το βάρος του Cl_2 , που πρέπει να εισαχθεί μέσα στο σωλήνα, ώστε πριν αντιδράσει αυτό με το αιθυλένιο, η στάθμη του Hg μέσα στο σωλήνα να εξισωθεί με τη στάθμη του Hg της λεκάνης. γ) Να προσδιορισθεί το ύψος της στάθμης του Hg μέσα στο σωλήνα μετά την πραγματοποίηση της χημικής αντιδράσεως ανάμεσα στο αιθυλένιο και το χλώριο. υποτίθεται ότι το υγρό προϊόν της αντιδράσεως χλωρίου και αιθυλενίου καταλαμβάνει δύκο, που είναι αμελητέος σε σύγκριση με τις διαστάσεις του σωλήνα, ενώ η τάση ατμών του είναι επίσης αμελητέα.

ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΕΚΤΟ – ΕΒΔΟΜΟ – ΟΓΔΟΟ – ΕΝΑΤΟ

1. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:





Πώς ονομάζονται τα προϊόντα που παράγονται;

2. Να παρασκευασθούν τα αλκυλαλογονίδια:



2-βρωμοπροπάνιο ή
2-βρωμο-προπάνιο ή



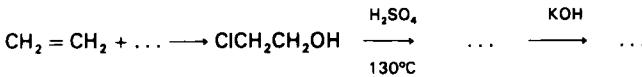
1-χλωρο-βουτάνιο ή
βουτυλοχλωρίδιο

2-χλωρο-2-μεθυλο-προπάνιο

1,2-διχλωρο-προπάνιο

από πρώτη ύλη έναν υδρογονάνθρακα ή μία αλκοόλη.

3. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί η βουτανόλη-2 από πρώτη ύλη: α) Ένα αλκένιο. β) 2-χλωρο βουτάνιο και γ) χλωρο-αιθάνιο; Θα μπορούσε με ανάλογες μεθόδους να παρασκευασθεί η βουτανόλη-1;
4. Ποια είναι τα προϊόντα της αντιδράσεως της προπανόλης-2 με πυκνό H_2SO_4 : α) Στη συνήθη θερμοκρασία. β) Στους 130°C και γ) στους 180°C ;
5. Ποια είναι τα προϊόντα της αντιδράσεως της προπανόλης-1: α) Με KMnO_4 πάρουσία υδατικού διαλύματος H_2SO_4 και β) με CH_3COOH πάρουσία H_2SO_4 ;
6. Πώς θα μπορούσατε να διακρίνετε, αν μία οργανική ένωση είναι: α) Κανονικό εξάνιο ή εξανόλη-1. β) Βουτανόλη-1 ή 2-μεθυλο-προπανόλη-2. γ) Βουτανόλη-1 ή βουτεν-2-όλη-1 και δ) εξανόλη-1 ή 1-βρωμο-εξάνιο;
7. Ποιες από τις ισομερείς βουτανόλες είναι δυνατό να δώσουν την αλοφορμική αντίδραση; Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις.
8. Με τη βοήθεια ποιων χημικών αντιδράσεων είναι δυνατό να παρασκευασθούν: α) Η βουτανόλη-2. β) Η 2,4-διμεθυλο-πεντανόλη-3 και γ) η 2-μεθυλο-προπανόλη-2 από τις κατάλληλες καρβονυλικές ένωσεις και αντιδραστήρια Grignard;
9. Πώς είναι δυνατόν να παρασκευασθεί η 2,3-διμεθυλο-βουτανόλη-2, όταν η μοναδική οργανική ένωση, που είναι διαθέσιμη, είναι η ισοπροπυλική αλκοόλη;
10. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθεί το 1,2-διβρωμο-2 μεθυλο-βουτάνιο όταν οι μοναδικές πρώτες ύλες, που είναι διαθέσιμες, είναι η βουτανόλη-2 και η φορμαλδεΰδη;
11. Πώς θα μπορούσατε να διακρίνετε αν μία οργανική ένωση είναι: α) Ο διαιθυλαιθέρας ή η ισομερής του βουτανόλη-1. β) Ο διαιθυλαιθέρας ή το κανονικό πεντάνιο (ένωσεις που έχουν παραπλήσια μοριακά βάρη);
12. Να συμπληρωθεί κατάλληλα η παρακάτω σειρά χημικών αντιδράσεων:

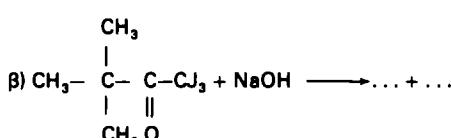
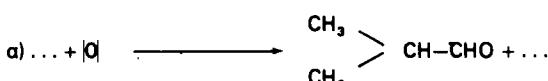


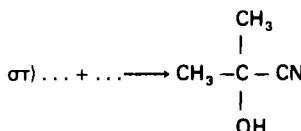
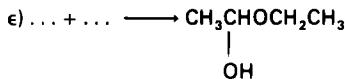
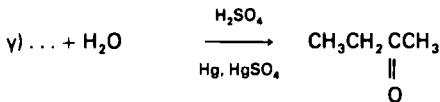
13. Κατά τη διαβίβαση 3 g μιας κορεσμένης οργανικής ένωσεως μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει διάπυρο CuO , σχηματίζονται 3,6 g H_2O και 6,6 g CO_2 . Αφ' ετέρου, κατά τη διάλυση 2 g απ' αυτή την ουσία μέσα σε 100 g νερού, διαπιστώνεται ταπείνωση του σημείου πήξεως του νερού κατές 0,61°C. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ένωσεως. β) Οι δυνατοί συντακτικοί τύποι που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο, που υπολογίσθηκε και γ) ο συντακτικός τύπος της ένωσεως

- αν διαπιστώθηκε ότι αυτή αντιδρά με μεταλλικό νάτριο, ενώ δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Δίνεται η κρυοσκοπική σταθερά του νερού: $1,85^{\circ}\text{C}$.
14. Ποιο είναι το βάρος του διχρωμικού καλίου, που απαιτείται για τη μετατροπή 100 g αιθυλικής αλκοόλης σε ακεταλδεύδη; Ποιο είναι το βάρος της ακεταλδεύδης που σχηματίζεται;
 15. Ποσότητα αιθυλενίου ίση προς 56 g μετατρέπεται ποσοτικά προς αιθυλική αλκοόλη, που στη συνέχεια μετατρέπεται ποσοτικά σε ακεταλδεύδη, η οποία, τέλος, μετατρέπεται σε χλωροφόρμιο. Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις και να προσδιορισθούν τα βάρη της αιθυλικής αλκοόλης, της ακεταλδεύδης και του χλωροφόρμιου, που σχηματίζονται.
 16. Μέσα σ' ένα σωλήνα, που περιέχει CuO σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως διαβιβάζεται μίγμα ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης. Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως διαβιβάζονται αρχικά μέσα από ένα σωλήνα που περιέχει πυκνό H_2SO_4 και στη συνέχεια μέσα από άλλο σωλήνα που περιέχει διάλυμα NaOH . Τελικά διαπιστώθηκε ότι το βάρος του σωλήνα, που περιέχει το CuO , ελαπτώθηκε κατά 4 g, ενώ το βάρος του σωλήνα, που περιέχει το H_2SO_4 αυξήθηκε κατά 2,6 g. Να υπολογισθούν: α) Τα βάρη των δύο συστατικών του μίγματος και β) η αύξηση βάρους, που υπέστη ο σωλήνας, που περιέχει το διάλυμα του NaOH .
 17. Θερμαίνεται ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης βάρους 50 g με την κατάλληλη ποσότητα H_2SO_4 . Η αλκοόλη μετατρέπεται πλήρως εν μέρει προς αιθυλένιο και η υπόλοιπη προς διαιθυλαιθέρα. Πραγματοποιείται καύση του παραγόμενου αιθυλενίου, από την οποία προκύπτουν 15 g H_2O . Να προσδιορισθούν: α) Ο όγκος του παραγόμενου αιθυλενίου, μετρημένος στους 20°C και σε πίεση 740 mmHg. β) Το βάρος της αλκοόλης, που μετατράπηκε σε αιθυλένιο και γ) η μεταβολή σε $^{\circ}\text{C}$ του σημείου πήξεως του νερού, αν σε ποσότητα 1 l το αυτού θερμοκρασίας 4°C και πυκνότητας ίσης προς 1 g/lt, διαλυθεί όλη η ποσότητα του παραγόμενου αιθέρα. Η κρυοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση προς $1,85^{\circ}\text{C}$.
 18. Κατά την καύση μίγματος ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης όγκου 1 lt παράγεται ο ίδιος όγκος CO_2 με εκείνο, που προέρχεται από την πλήρη καύση μίγματος όγκου 1 lt, που περιέχει τον ίδιο αριθμό τοις CH_4 , C_2H_4 και C_2H_2 . Να προσδιορισθεί η αναλογία τοις μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης στο μίγμα. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και έσεως.
 19. Από τη διαδικασία της ποιοτικής και ποσοτικής αναλύσεως ενός δείγματος πολυαλογονοπαραγώγου υδρογονάνθρακα βάρους 0,2081 g προέκυψαν 0,185 g CO_2 και 0,0756 g H_2O . Αφ' ετέρου, 0,1537 g αυτού με κατεργασία τους με AgNO_3 δίνουν 0,4455 g ιζήματος AgCl . Να προσδιορισθεί ο μοριακός του τύπος, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών του ως προς το υδρογόνο είναι ίση με 50.
 20. Κατά την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα βάρους 1 g ενός ιωδοπαραγώγου του μεθανίου, σχηματίσθηκαν μετά την επεξεργασία του με AgNO_3 1,789 g ιζήματος AgJ . Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος του ιωδοπαραγώγου και β) η ποσότητα σε g του ανθρακασθετίου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή της παραπάνω ποσότητας του 1 g του ιωδοπαραγώγου του μεθανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

1. Να συμπληρωθούν κατάλληλα οι χημικές αντιδράσεις:





2. Με τη βοήθεια ποιων απλών αντιδράσεων μπορούμε να διακρίνουμε: α) Την πεντανάλη από τη διαιθυλοκετόνη. β) Τη διαιθυλοκετόνη από τη μεθυλο - προπυλο - κετόνη και γ) την πεντανόλη - 2 από την πεντανόνη - 2;
3. Με ποια σειρά αντιδράσεων είναι δυνατό να παρασκευασθούν η βουτανόλη - 1 και η βουτανόλη - 2 από το ανθρακασθέστιο και άλλες ανόργανες πρώτες ύλες;
4. Γράψτε τις δυνατές αντιδράσεις, σύμφωνα με τις οποίες είναι δυνατό να παρασκευασθεί η 3,5 διμεθυλο - εξανόλη - 3 από μια κετόνη και ένα αντιδραστήριο Grignard.
5. Με ποια σειρά χημικών αντιδράσεων θα μπορούσαμε από πρώτη ύλη ακεταλδεύδη να παρασκευάσουμε: α) ακετόνη, β) χλωροφόρμιο, γ) χλωροαιθάνιο, δ) αιθυλένιο και ε) οξικό αιθυλεστέρα;
6. Ποιο είναι το βάρος του υπερμαγγανικού καλίου, που απαιτείται για την οξείδωση 100 g αιθυλικής αλκοόλης προς ακεταλδεύδη; Ποιο βάρος οξικού ασβεστίου πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία για να δώσει την ίδια ποσότητα ακεταλδεύδης;
7. Ορισμένο βάρος μυρμηκικού ασβεστίου υποβάλλεται σε κατεργασία πυρώσεως. Τα αέρια προϊόντα διοχετεύονται σε διάλυμα θειικού οξέος που περιέχει 5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Διαπιστώνεται ότι μετά το τέλος της πυρώσεως και αφού διαβιβασθούν όλα τα αέρια προϊόντα αυτής μέσα από το διάλυμα, έμειναν χωρίς να αντιδράσουν 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Να υπολογισθεί η ποσότητα του μυρμηκικού ασβεστίου, που πυρώθηκε.
8. Ποιο είναι το βάρος του διχρωμικού καλίου, που απαιτείται για τη μετατροπή 40 ml «απόλυτης» αιθυλικής αλκοόλης, πυκνότητας 0,8 g/ml σε ακεταλδεύδη; Πόσος όγκος φελίγγειου υγρού, που περιέχει 35 g ένυδρου θειικού χαλκού ανά λίτρο διαλύματος, μπορεί να αναχθεί από την αλδεύδη, που σχηματίζεται; Ποιο είναι το βάρος του υπολείμματος, που δημιουργείται; Ποιο είναι το βάρος του ανθρακασθέστιου του εμπορίου περιεκτικότητας 80% σε CaC_2 , που απαιτείται για την παρασκευή της ίδιας ποσότητας ακεταλδεύδης;
9. Μέσα σ' ένα σωλήνα, που περιέχει διάπυρο χαλκό, διοχετεύεται αργά, έτσι ώστε οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται να είναι ποσοτικές, ένα μίγμα ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης βάρους 3,55 g. Τα προϊόντα της αντιδράσεως μετά τη συμπύκνωσή τους αντιδρούν θετικά με φελίγγειο υγρό, δίνοντας ίζημα βάρους 14,33 g. Να προσδιορισθεί η σύσταση του μίγματος των αλκοολών.
10. Μίγμα ατμών ακεταλδεύδης (CH_3CHO), προπανάλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) και ακετόνης (CH_3COCH_3) βάρους 5,1g καίγεται με περίσσεια οξυγόνου. Τα αέρια της καύσεως διαβιβάζονται μέσα από περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου, οπότε καταβυθίζεται λευκό ίζημα, το βάρος του οποίου μετά την ξήρανσή του είναι ίσο προς 25g. Αφ' ετέρου, ίδια ποσότητα από το παραπάνω μίγμα των καρβονυλικών ενώσεων υφίσταται κατεργασία με ιώδιο παρουσία διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, οπότε καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα βάρους 27,58 g. Να προσδιορισθεί η κατά βάρος σύσταση του μίγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

- Πώς μπορεί να παρασκευασθεί το μηλονικό οξύ από πρώτη ύλη το οξικό οξύ; Γράψτε τις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις.
- Αν η αιθυλική αλκοόλη είναι η μόνη οργανική πρώτη ύλη, που είναι διαθέσιμη, να παρασκευασθούν: α) Το 2 - αμινο - οξικό οξύ (γλυκίνη). β) Το 2 - υδροξυ - οξικό οξύ. γ) Το 2 - υδροξυ - προπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ) και δ) το 2 - μεθυλο - βουτανικό οξύ.
- Αν η ισοπροπυλική αλκοόλη είναι η μόνη οργανική πρώτη ύλη, που είναι διαθέσιμη, να παρασκευασθούν: α) Το 2-υδροξυ - 2 μεθυλο - προπανικό οξύ και β) το 3-υδροξυ - βουτανικό οξύ.
- Πώς θα μπορούσαμε να διαπιστώσαμε ότι ένα υγρό είναι το κανονικό εξάνιο, ή τη εξανόλη - 1, ή το εξανικό οξύ;
- Ποια είναι τα προϊόντα της επιδράσεως: α) Νερού. β) Αμμωνίας και γ) αιθυλικής αλκοόλης σε οξικό ανυδρίτη; Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.
- Να παρασκευασθούν: α) Το προπανικό οξύ από το αιθυλοχλωρίδιο (χλωροαιθάνιο) με δυο τρόπους. β) Το ηλεκτρικό οξύ (βουτανοδικό οξύ) από το 1,2-διχλωρο - αιθάνιο και γ) ο ανθρακικός αιθυλεστέρας από το φωσγενίο.
- Από την ανάλυση ενός οργανικού οξέος διαπιστώθηκε ότι ποσότητα απ' αυτό ίση με 100 g δίνουν 146,66 g CO₂ και 59,94 g H₂O. Δεδομένου ότι το οξύ είναι μονοκαρβονικό και ότι τα 100 g του άλατός του με άργυρο περιέχουν 64,67 g Ag, να βρεθεί ο μοριακός του τύπος.
- Από την ανάλυση μιας οργανικής ενώσεως διαπιστώθηκε ότι αυτή έχει τον εμπειρικό τύπο (CHO₂)_v. Βρέθηκε ότι πρόκειται για ένα δικαρβονικό οξύ, του οποίου 10 ml διαλύματος περιεκτικότητας 1% κ.ο. εξουδετερώνεται από 12,4 ml διαλύματος KOH επίσης 1% κ.ο. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος του οξέος.
- Ένα κανονικό άλας με άργυρο ενός τρικαρβονικού οργανικού οξέος βάρους 0,607g, όταν υφίσταται πλήρη θερμική διάσπαση, αφίνει υπόλειμμα 0,37 g μεταλλικού αργύρου. Να βρεθεί το μοριακό βάρος του οξέος.
- Μίγμα οξαλικού καλίου και οξικού καλίου απαιτεί για να αντιδράσει πλήρως 16,83 g KOH. Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως συλλέγονται και αναφλέγονται. Διαπιστώνεται ότι μετά την καύση σχηματίσθηκε 4,4 g CO₂. Να προσδιορισθούν: α) Η σύσταση του μίγματος και β) το βάρος του οξυγόνου, που απαιτήθηκε για την καύση.
- Ποσότητα άνυδρου οξαλικού οξέος ίση με 10 g υφίσταται κατεργασία εν θερμώ με πυκνό διάλυμα H₂SO₄. Άλλα 10 g από το ίδιο οξύ υφίστανται κατεργασία με διάλυμα H₂SO₄, που περιέχει περίσσεια K₂Cr₂O₇. Να προσδιορισθούν τα βάρη των αερίων προϊόντων που θα προκύψουν και στις δύο περιπτώσεις.
- Δίδεται κορεσμένο διάλυμα κιτρικού οξέος στους 20°C. Απ' αυτό 25 ml αραιώνονται μέχρι να αποκτήσουν όγκο ίσο προς 250 ml· απ' αυτά 20 ml απαιτούν για την εξουδετέρωσή τους 22,99 ml διαλύματος NaOH, συγκεντρώσεως 1,054 M. Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του ένυδρου κιτρικού οξέος στο νερό σε g/lt.
- Ορισμένη ποσότητα οξαλικού καλίου θερμαίνεται με περίσσεια πυκνού διαλύματος H₂SO₄. Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως οδηγούνται μέσα σε μια φιάλη, αφού προηγουμένως διαβιβασθούν μέσα από διάλυμα KOH. Αφ' ετέρου, θερμαίνεται ορισμένη ποσότητα οξικού καλίου και τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως οδηγούνται στην ίδια φιάλη, όπου είχαν τοποθετηθεί τα αέρια προϊόντα της προηγούμενης αντιδράσεως. Βρέθηκε ότι ο όγκος του μίγματος αυτού των αερίων, μετρημένος στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως είναι ίσος προς 2,232 lt. Αν στο μίγμα αυτό των αερίων προστεθούν 2,79 lt O₂, μετρημένα επίσης σε κανονικές συνθήκες και δημιουργηθεί ηλεκτρικός σπηλιθήρας πραγματοποιείται πλήρης καύση αυτών. Να προσδιορισθούν: α) Τα βάρη του οξαλικού και του οξικού καλίου. β) Αν οι ποσότητες αυτές, οξαλικού και οξικού καλίου, θερμανθούν μαζί με περίσσεια KOH, να βρεθεί ο όγκος των αερίων προϊόντων της αντιδράσεως και ο όγκος του O₂, στις κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την πλήρη καύση τους.
- Πρόκειται να παρασκευασθεί 1 kg οξικού ανυδρίτη με επιδραση πενταχλωριούχου φωσφόρου σε οξικό νάτριο. Να υπολογισθούν: α) Τα βάρη του PCI₆ και του CH₃COONa, που θα χρησιμοποιηθούν, αν η απόδοση της μεθόδου αυτής είναι ίση προς 85%. β) Το βάρος του οξικού οξέος, που παράγεται από την παραπάνω ποσότητα του οξικού ανυδρίτη. γ) Αν το οξικό οξύ που παράγεται, υποστεί κατεργασία με ισομοριακή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης και μόνο το 65% αυτού με-

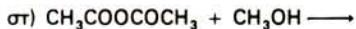
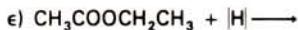
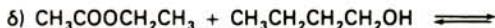
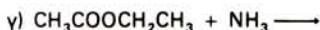
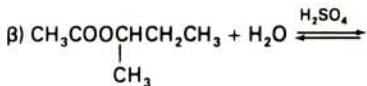
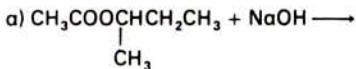
τατρέπεται σε εστέρα, το βάρος του εστέρα, που θα σχηματισθεί και δ) το βάρος του ένυδρου υδροξειδίου του βαρίου $[Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O]$, που απαιτείται για την εξουδετέρωση του οξικού οξέος, που παρέμεινε ελεύθερο μετά την εστεροποίηση.

15. Μία κορεσμένη πρωτοταγής μονοσθενής αλκοόλη βάρους 69 g υφίσταται οξείδωση από το οξυγόνο του αέρα με θέρμανσή της πάνω από καταλύτη λευκόχρυσο. Η οξείδωση είναι μερική και οδηγεί σε δυο διαφορετικά προϊόντα. Διαπιστώνονται τα εξής: α) Ποσότητα ίση με το $\frac{1}{10}$ του υγρού μίγματος, που πρόκειψε μετά από την παραπάνω αντίδραση αντιδρά με φελίγγειο υγρό, δίνοντας 12,87 g ιζήματος. β) Άλλο $\frac{1}{10}$ του μίγματος των προϊόντων απαιτεί για την πλήρη εξουδετέρωσή του 30 ml κανονικού διαλύματος NaOH. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της αλκοόλης, αν η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 1,59 και β) οι ποσότητες της αλκοόλης, που οδήγησαν στο καθένα από τα παραγόμενα προϊόντα καθώς και η απόδοση της συνολικής αντιδράσεως οξειδώσεως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

1. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθούν: α) Ο οξικός αιθυλεστέρας από πρώτη ύλη την αιθυλική αλκοόλη και β) ο βουτανικός βουτυλεστέρας από πρώτη ύλη τη βουτυλική αλκοόλη; Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.

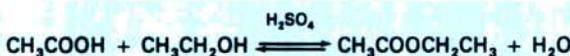
2. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:



3. Ένας εστέρας έχει την εξής εκατοσταία σύσταση: C:62,1% H: 10,4% και O:27,5%. Με υδρόλυση ενός μορίου του σχηματίζεται ένα μόριο κορεσμένου, καρβονικού οξέος, που περιέχει 48,6% C και ένα μόριο κορεσμένης αλκοόλης, που περιέχει 60% C. Να προσδιορισθεί ο συντακτικός τύπος του εστέρα αν είναι γνωστό ότι η παραπάνω αλκοόλη δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση.

4. Θερμαίνεται 1 g οξικού οξέος με περίσσεια αιθυλικής αλκοόλης. Το σώμα, που προκύπτει, αφού απομονωθεί, θερμαίνεται με 35,6 ml διαλύματος N/2 KOH, μέχρις ότου αντιδράσει πλήρως. Για την εξουδετέρωση της περίσσειας του KOH καταναλώθηκαν 7,8 ml κανονικού διαλύματος H_2SO_4 . Να προσδιορισθεί το ποσόν του οξικού οξέος, που έλαβε μέρος στην αντίδραση.

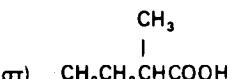
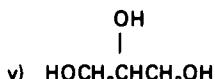
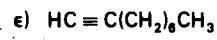
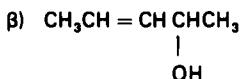
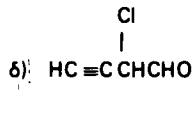
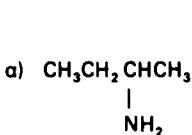
5. Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος η σταθερά ισορροπίας της αμφίδρομης αντιδράσεως:



- είναι ίση με 4. Ποιο είναι το ελάχιστο βάρος της αιθυλικής αλκοόλης, που πρέπει να αναμιχθεί με 6 g οξικού οξέος για να είναι μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας η απόδοση της εστεροποίησεως ίση προς 99%;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

1. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις παρουσιάζουν οπτικά ισομερή; Σημειώστε σ' αυτές το ασύμμετρο άτομο C, αν υπάρχει, και δείξτε τους υποκαταστάτες του:



Αν η ένωση (β) πιστεύετε ότι απαντά με τη μορφή στερεοίσμερών, ποια είναι αυτά; Δώστε τους στερεοχημικούς τους τύπους.

2. Ποια (a) από τα μονοχλωροπαράγωγα του ισοπεντανίου, (β) τα διχλωροπαράγωγα του προπανίου, (γ) τα διχλωροπαράγωγα του κανονικού πεντανίου είναι οπτικά ενεργά; Δείξτε τα ασύμμετρα άτομα δινθρακα και τους υποκαταστάτες τους.
3. Μια αλκοόλη με μοριακό τύπο C₄H₁₀O είναι οπτικά ενεργός. Ποιος είναι ο συντακτικός της τύπος και ποια είναι τα οπτικά ισομερή της;
4. Διαλύεται ποσότητα ίση προς 1.5 g μιας οπτικά ενεργούς ουσίας σε αιθυλική αλκοόλη, έτσι ώστε να προκύψουν 50 ml διαλύματος. Να υπολογισθούν: a) Η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας στη θερμοκρασία των 20°C και για μονοχρωματική ακτινοβολία Na, αν η γωνία στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός βρέθηκε ίση προς + 2,79° και το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου ήταν 10 cm και β) η γωνία στροφής, αν το μήκος του σωλήνα ήταν 5 cm ή αν ο όγκος του διαλύματος ήταν 150 ml.
5. Ποια είναι η σύσταση ενός μίγματος – όχι ρακεμικού – που περιέχει τους δυο οπτικούς αντίποδες του 2-βρωμο-οκτανίου, αν είναι γνωστό ότι η ειδική στροφική ικανότητα του (–) οπτικού ισομερούς είναι ίση με –36° ενώ η ειδική στροφική ικανότητα του μίγματος είναι ίση με +18°;

ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ - ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Να παρασκευασθούν τα αμινοξέα: α) γλυκίνη, β) αλανίνη και γ) λευκίνη. Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.
2. Ενα τριπεπτίδιο, όταν υποστεί υδρόλυση δίνει δυο μόρια γλυκίνης και ένα μόριο αλανίνης. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι, που μπορεί να έχει το τριπεπτίδιο;
3. Η ανάλυση 0,45 g μιας αζωτούχου οργανικής ενώσεως οδήγησε στο σχηματισμό 0,88 g CO₂, 0,63g H₂O και 0,17 g NH₃. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως. β) Ο μοριακός τύπος αυτής αν είναι γνωστό ότι 1 l της ουσίας σε αέρια κατάσταση ζυγίζει 2 g, υπολογισμένο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως και γ) οι δυνατοί συντακτικοί τύποι, που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο, που προσδιορίσθηκε.
4. Μέσα σ' ένα ευδίόμετρο εισάγεται μίγμα μεθανίου και δίκυανου μαζί με 50 cm³ O₂. Μετά τη δημιουργία πλεκτρικού σπινθήρα και ψύξη του σωλήνα στους 0°C, ο όγκος των αερίων μέσα στο ευδίόμετρο παραμένει ίσος προς 43 cm³. Μέσα στο σωλήνα εισάγεται στη συνέχεια διάλυμα KOH, οπότε ο όγκος των αερίων μειώνεται στα 12 cm³. Τέλος εισάγεται και λευκός φωσφόρος, που απορροφά ακόμη 4 cm³. Να υπολογισθούν: α) Η κ.ο. σύσταση του μίγματος μεθανίου και του δίκυανου και β) το βάρος του νερού, που σχηματίσθηκε κατά την καύση. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.
5. Η πλήρης υδρόλυση 100 g μιας πρωτεΐνης έδωσε τα παρακάτω αμινοξέα: 3,01 g γλυκίνης, 0,89 g αλανίνης, 3,68 g βαλίνης, 1,28 g ισολευκίνης, 7,29 g σερίνης, 6,9 g προλίνης και 86,4 g αργινίνης. Να βρεθούν: α) Η σχετική αναλογία μορίων των διαφόρων αμινοξέων στο μόριο της πρωτεΐνης και

β) αν υποτεθεί ότι το μοριακό βάρος της πρωτεΐνης είναι 10.000, πόσα μόρια από το κάθε αμινοξύ περιλαμβάνει το μέριο της πρωτεΐνης;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

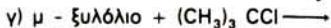
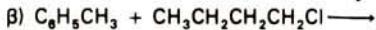
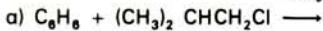
- Μέσα σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες υπάρχουν διαλύματα: α) γλυκόζης, β) φρουκτόζης.
γ) Καλαμοσακχάρου και δ) αμύλου. Πώς μπορούμε να διαπιστώσουμε ποιο διάλυμα περιέχει ο κάθε σωλήνας;
- Να προσδιορισθεί ο δύκος της αιθυλικής αλκοόλης, της οποίας η πυκνότητα είναι ίση προς 0,8 g/ml, που θα προκύψει από τη ζύμωση 1 kg μαλτόζης.
- Ποσότητα καλαμοσακχάρου βάρους ίσου προς 20 g, όταν θερμαίνεται, δίνει 11,58 g υδρατμών κι αφήνει υπόλειμμα 8,42 g άνθρακα. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός του τύπος και β) ο μοριακός του τύπος, αν βρέθηκε ότι ποσότητα απ' αυτό ίση προς 80 g, όταν διαλύεται σε νερό, έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα δύκου ίσου προς 500 ml, δίνει ωσμωτική πίεση ίση προς 11,25 atm στη θερμοκρασία των 20°C.
- Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε μια οργανική ένωση, έδειξε ότι αποτελείται κατά 40% από άνθρακα, κατά 6,7% από H και κατά 53,3% από O. Ποιος είναι ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως; Αν διαλυθούν 18 g της ενώσεως σε 100 g νερού, το διάλυμα, που σχηματίζεται, πήζει στους -1,86°C. Ποιος είναι το μοριακό βάρος της ενώσεως και ποιος είναι ο μοριακός της τύπος, αν η κρυοσκοπική σταθερή του νερού είναι ίση με 1,86°C; Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ενώσεως, αν διαπιστώθηκε ότι: α) Ανάγει το φελιγγείο υγρό, το AgNO₃ (παρουσία NH₃) αλλά και το υδατικό διάλυμα Br₂, σχηματίζοντας ένωση με ιδιότητες οξέος, που β) κάτω από κατάλληλες συνθήκες μετατρέπεται σε εξανικό οξύ. γ) 1 mole της ενώσεως αντιδρά με 5 moles οξικού ανυδρίτη σχηματίζοντας 1 mole εστέρα. δ) Με ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα από το φελιγγείο υγρό ή το AgNO₃ π.χ. διάλυμα K₂Cr₂O₇ και H₂SO₄ οξειδώνεται προς δικαρβονικό υδροξυ-οξύ. Αν η ένωση αυτή αποτελεί προϊόν υδρολύσεως του καλαμοσακχάρου, ποιος είναι ο στερεοχημικός της τύπος;
- Η σταθερά της χημικής ισορροπίας (K) για την αμφίδρομη αντίδραση



είναι ίση με 6.10²². Πόσα moles φορμαλδεΰδης υφίστανται σε 1 lt υδατικού διαλύματος γλυκόζης συγκεντρώσεως 1M;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

- Δώστε τα ονόματα και τους χημικούς τύπους όλων των ισομερών: α) Νιτροανιλινών (H₂N₂C₆H₄NO₂). β) Τριβρωμοβενζοίλιν. γ) Διαμινοβενζοϊκών οξέων και δ) τριβρωμοχλωροβενζοϊλίων.
- Δώστε τους χημικούς τύπους και τις ονομασίες των δυνατών ισομερών, που παράγονται: α) Από τη χλωρίωση του π-νιτροτολουολίου. β) Από τη σουλφούρωση του ο-χλωρο-βρωμοβενζοϊλίου και γ) από τη νίτρωση του μ-βρωμοτολουολίου. (Υποτίθεται ότι εισάγεται ένας μόνο νέος υποκαταστάτης και στις τρεις περιπτώσεις).
- Πώς μπορεί να παρασκευασθεί το προπυλοβενζόλιο από πρώτη ύλη το βενζόλιο, σύμφωνα με τις μεθόδους Friedel - Crafts και Fitting - Würtz;
- Ποια είναι τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων:



- Ποια είναι τα αζωχρώματα που θα προκύψουν από την επίδραση του διαζωνιακού άλατος της ανιλίνης: α) Σε ανιλίνη. β) Σε ανισόλη και γ) σε πυρογαλλόλη;

- Ποσότητα ίση προς 10 lt καθαρού και ξηρού ακετυλενίου, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες

- θερμοκρασίας και πιέσεως, μετατρέπονται ποσοτικά σε βενζόλιο. Το βενζόλιο, που σχηματίζεται, μετατρέπεται στη συνέχεια σε νιτροβενζόλιο με επίδραση HNO_3 . Ζητούνται: α) Τα βάρη του ακετυλενίου και του βενζολίου. β) Ο λόγος της πυκνότητας των ατμών του βενζολίου προς την πυκνότητα των ατμών του ακετυλενίου, όταν έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως και γ) το βάρος του νιτροβενζολίου, που σχηματίζεται.
7. Ποσότητα οργανικής ενώσεως ίση προς 1 g, που αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο, παρέχει 2,838 g CO_2 και 0,675 g H_2O . Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,23 και β) οι ποσότητες του ανθρακασθεστίου και του HNO_3 που απαιτούνται για την παρασκευή της παραπάνω ποσότητας αυτής της οργανικής ενώσεως.
8. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε μια οργανική ένωση έδωσε τα εξής αποτελέσματα: α) 11,9 g αυτής δίνουν 27,94 g CO_2 και 4,68 g H_2O . β) Με κατάλληλη επεξεργασία με AgNO_3 , που αποβλέπει στον προσδιορισμό των αλογόνων, από 23,75 g της ενώσεως παράγονται 30,3 mg ιζήματος AgCl . γ) Οταν 2,24 g της ενώσεως διαλύονται σε 50 g βενζολίου, το διάλυμα, που σχηματίζεται, στρεοποιείται στους 3,45°C. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι το καθαρό βενζόλιο στρεοποιείται στους 5,5°C και η κρυοσκοπική του σταθερά είναι ίση προς 5,12°C. β) Η ποσότητα της μεθυλικής αλκοόλης, που απαιτείται για τη μετατροπή 7 g της ενώσεως σε τολουολίο και η μάζα του τολουολίου που σχηματίζεται και γ) η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για την παραγωγή 4,7 g φαινόλης.
9. Ορισμένη ποσότητα αιθερίου ελαίου (Α), που έχαγεται από τα άνθη του γιασεμιού, υφίσταται επεξεργασία με περίσσεια διαλύματος NaOH , οπότε τελικά απομονώνονται μια στρεπά, κρυσταλλική ένωση, που έχει ιδιότητες άλατος κορεσμένου μονοκαρβονικού οξέος (Β) και μια υγρή, οργανική ένωση (Γ) με εκφρασμένο αρωματικό χαρακτήρα. Η ένωση αυτή με επίδραση αραιού διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, και H_2SO_4 δίνει προϊόν (Δ) βάρους 7,95 g, που ανάγει το φελιγγείο υγρό και το αρμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 : έξαλλου η ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε στην παραπάνω ποσότητα αυτού του προϊόντος (Δ), έδειξε ότι αποτελείται από 6,3 g άνθρακα, 0,45 g υδρογόνου, και 1,2 g οξυγόνου: επίσης 2 g αυτού, όταν διαλύονται σε 100 g βενζολίου προκαλούν μια ταπείνωση του σημείου πημέως αυτού κατά 0,95°C. Τέλος, με θερμική κατεργασία του παραγόμενου άλατος (Β) με NaOH παράγεται αέριος κορεσμένος υδρογονάνθρακας για την καύση του οποίου απαιτούνται 16,8 l_t αέρα, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Να προσδιορισθούν ο συντακτικός τύπος και το βάρος του αιθερίου ελαίου (Α). Δίδονται η κρυοσκοπική σταθερά του βενζολίου: 5°C και η κ.ο. περιεκτικότητα του αέρα: 20% O_2 , και 80% N_2 .
10. Ποιο είναι το βάρος σε g του πικρικού οξέος $\text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση χημικής αναλύσεως και από το οποίο σχηματίσθηκαν $120 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$, μετρημένα σε θερμοκρασία 10°C και πίεση 743,9 mmHg. Υποτίθεται ότι δόλη η ποσότητα του αζώτου, που περιέχεται στο δείγμα μετατρέπεται ποσοτικά σε N_2 .

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

1.1 Γενικά	1
1.2 Τάση των ατμών. Νόμος Raoult	1
1.3 Ζεσεωσκοπία και κρυοσκοπία	4
1.4 Ωσμική 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 Θερμοχομεία	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	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

5.1 Ισχύς των οξέων και των βάσεων – Βαθμός διαστάσεως ή ιοντισμού Σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού	44
5.2 Επίδρωση κοινού ιόντος	48
5.3 Γινόμενα διαλυτότητας	50
5.4 Λιαστιση του νερού. pH	52

5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα	56
5.6 Δείκτες	56
5.7 Υδρόλυση	57
5.8 Ερωτήσεις	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Οξείδωση – Αναγωγή

6.1 Γενικά περί της οξειδώσεως και της αναγωγής. Αριθμός οξειδώσεως	62
6.2 Αριθμός οξειδώσεως	64
6.3 Γραμμοίσοδύναμα οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων	66
6.4 Τα κυριότερα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα. Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	67
6.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής	69
6.6 Ερωτήσεις	72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Τα κυριότερα βιομηχανικής σημασίας ανόργανα οξέα και βάσεις

7.1 Υδροχλώριο (HCl)	73
7.2 Θειικό οξύ (H_2SO_4)	76
7.3 Νιτρικό οξύ (HNO_3)	83
7.4 Αμμωνία (NH_3)	87
7.5 Υδροξείδιο του νατρίου (καυστικό νάτριο $NaOH$)	92
7.6 Ερωτήσεις	94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Μελέτη της κατασκευής των κραμάτων

8.1 Γενικά περί των κραμάτων	96
8.2 Διαγράμματα των κραμάτων – Θερμική ανάλυση	97
8.3 Ερωτήσεις	101
Ασκήσεις	103

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Εισαγωγή

1.1 Αιτία του μεγάλου αριθμού των οργανικών ενώσεων σε σχέση με τις ανόργανες και διαφορές τους απ' αυτές	111
1.2 Ερωτήσεις	112

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Σύσταση των οργανικών ενώσεων

2.1 Στοιχειακή, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των οργανικών ενώσεων	113
---	-----

2.2 Εύρεση του εμπειρικού και του μοριακού τύπου μιας οργανικής ενώσεως	116
2.3 Ερωτήσεις	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Ονοματολογία – Ισομέρειες των οργανικών ενώσεων

3.1 Γενικοί κανόνες ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων	118
3.2 Ισομέρεις των οργανικών ενώσεων	119
3.3 Ερωτήσεις	122

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Οργανικές αντιδράσεις

4.1 Γενικοί χαρακτήρες των οργανικών αντιδράσεων	124
4.2 Κατάταξη των οργανικών αντιδράσεων	124
4.3 Ερωτήσεις	126

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Υδρογονάνθρακες

5.1 Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες	127
5.1.1 Στερεοχημεία των κορεσμένων υδρογονανθράκων	127
5.1.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	130
5.1.3 Χημικές ιδιότητες	131
5.1.4 Βενζίνη	132
5.1.5 Συνθετική βενζίνη	133
5.1.6 Πετροχημεία	134
5.2 Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες	135
5.2.1 Στερεοχημεία των ακόρεστων υδρογονανθράκων	135
5.2.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής των ακόρεστων υδρογονανθράκων	137
5.2.3 Χημικές ιδιότητες των ακόρεστων υδρογονανθράκων	139
5.3 Ερωτήσεις	145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Αλκυλαλογονίδια

6.1 Γενικά – Ονοματολογία	147
6.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	147
6.3 Φυσικές ιδιότητες	148
6.4 Χημικές ιδιότητες	149
6.5 Χρήσεις	150
6.6 Ερωτήσεις	150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες

7.1 Γενικά – Ονοματολογία	151
7.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	151
7.3 Φυσικές ιδιότητες	152
7.4 Χημικές ιδιότητες	153

7.5 Χρήσεις	154
7.6 Ερωτήσεις	156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Πολυαλογονοπαράγωγα των υδρογονανθράκων

8.1 Γενικά	157
8.2 Χλωροφόρμιο: CHCl_3	157
8.3 Ιωδοφόρμιο: CHI_3	158
8.4 Τετραχλωράνθρακας: CCl_4	158
8.5 Ερωτήσεις	158

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Αιθέρες

9.1 Γενικά	160
9.2 Διαιθυλαιθέρας: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	161
9.3 Ερωτήσεις	162

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Καρβονυλικές ενώσεις

(Αλδεύδες και κετόνες)

10.1 Γενικά	163
10.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	163
10.3 Γενικές ιδιότητες	164
10.4 Φορμαλδεΰδη ή μεθανάλη: HCHO	165
10.5 Ακεταλδεΰδη ή αιθανάλη: CH_3CHO	166
10.6 Ακετόνη ή προπανόνη: CH_3CCH_3	167
10.7 Χλωράλη ή τριχλωροακεταλδεΰδη: CCl_3CHO	168
10.8 Ερωτήσεις	168

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Οργανικά οξέα (Καρβονικά οξέα)

11.1 Γενικά περί οργανικών οξέων	170
11.2 Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα	170
11.2.1 Γενικά	170
11.2.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής	171
11.2.3 Φυσικές ιδιότητες	171
11.2.4 Χημικές ιδιότητες	171
11.3 Ακόρεστα οξέα	173
11.3.1 Γενικά	173
11.3.2 Ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ	173
11.3.3 Ελαϊκό οξύ	174
11.4 Δικαρβονικά οξέα	175
11.4.1 Γενικά	175
11.4.2 Οξαλικό οξύ: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (ή $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	176
11.4.3 Μηλονικό οξύ: $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	177
11.4.4 Μηλεΐνικό και φουμαρικό οξύ	177

11.5 Υδροξυέξα	178
11.5.1 Γενικά	178
11.5.2 Γαλακτικό οξύ: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	179
11.5.3 Τρυγικό οξύ: $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	180
CH_2COOH	
11.5.4 Κιτρικό οξύ: $\text{HO}-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{C}}-\text{COOH}$	180
11.6 Ερωτήσεις	181

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Εστέρες

12.1 Γενικά	183
12.2 Οι εστέρες των ανόργανων οξέων	183
12.3 Οι εστέρες των οργανικών οξέων. Μελέτη της αντιδράσεως εστεροποιήσεως	184
12.4 Οξικό αιθυλεστέρας: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2$	187
12.5 Τεχνητά αιθέρια έλαια (Essences)	187
12.6 Κεριά	187
12.7 Ερωτήσεις	188

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

Οπτική ισομέρεια

13.1 Εισαγωγή	189
13.2 Ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Οπτικοί αντίποδες	190
13.3 Στροφική ικανότητα	191
13.4 Ρακεμικά μίγματα	191
13.5 Συμβολισμός των οπτικών ισομερών	192
13.6 Διαστερεοίσομερή	194
13.7 Ερωτήσεις	195

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Αζεστούχες ενέσεις

14.1 Αμίνες	196
14.2 Νιτροπαράγωγα των κορεσμένων υδρογονανθράκων (νιτροπαραφίνες)	197
14.3 Δικυάνιο (ή κυανογόνο): $(\text{CN})_2$ και υδροκυάνιο: HCN	198
Ο	
14.4 Ουρία: NH_2CNH_2	199
14.5 Ερωτήσεις	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ

Αμινοξέα

15.1 Γενικά	201
15.2 Γενικές μεθόδοι παρασκευής	203
15.3 Φυσικές ιδιότητες	203
15.4 Χημικές ιδιότητες	203
15.5 Βιομηχανική και φυσιολογική σημασία των αμινοξέων	205
15.6 Ερωτήσεις	205

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

Υδατάνθρακες

16.1 Μονοσακχαρίτες ή απλά σάκχαρα	206
16.1.1 Γενικά	206
16.1.2 Στερεοχημεία των μονοσακχαριτών	206
16.1.3 Η κυκλική σύνταξη των μονοσακχαριτών	207
16.1.4 Χημικές ιδιότητες των μονοσακχαριτών – Γλυκοζίτες	210
16.2 Δισακχαρίτες	212
16.3 Μη σακχαροειδείς πολυσακχαρίτες	214
16.3.1 Άμυλο και κυτταρίνη	214
16.3.2 Γλυκογόνο και ινουλίνη	215
16.3.3 Κόδμεα	215
16.4 Ερωτήσεις	215

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ

Αρωματικές ενώσεις

17.1 Γενικά	217
17.2 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	218
17.2.1 Γενικά	218
17.2.2 Η σύνταξη του μορίου του βενζολίου	219
17.2.3 Η αρωματική υποκατάσταση και η αντίδραση προσθήκης στον αρωματικό δακτύλιο	219
17.3 Φαινόλες	224
17.4 Αρωματικές αλκοόλες	226
17.5 Αρωματικές αλδεύδες και κετόνες	226
17.6 Αρωματικά οξέα	228
17.7 Αρωματικές αμίνες	231
17.8 Χρόματα	232
17.9 Ερωτήσεις	234

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΟΓΔΟΟ

Πολυμερή

18.1 Εισαγωγή	237
18.2 Κατάταξη των πολυμερών	238
18.3 Τα πολυμερή συμπυκνώσεως	238
18.4 Τα πολυμερή προσθήκης	240
18.5 Οι σιλικόνες	241
18.6 Η τεχνική του πολυμερισμού	242
18.7 Ερωτήσεις	243

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ	245
ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΤΡΙΤΟ - ΤΕΤΑΡΤΟ	246
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ	248
ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΕΚΤΟ - ΕΒΔΟΜΟ - ΟΓΔΟΟ - ΕΝΑΤΟ	250
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ	252

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ	254
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ	255
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ	255
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ - ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ	256
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ	257
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ	257

COPYRIGHT ΙΑΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
