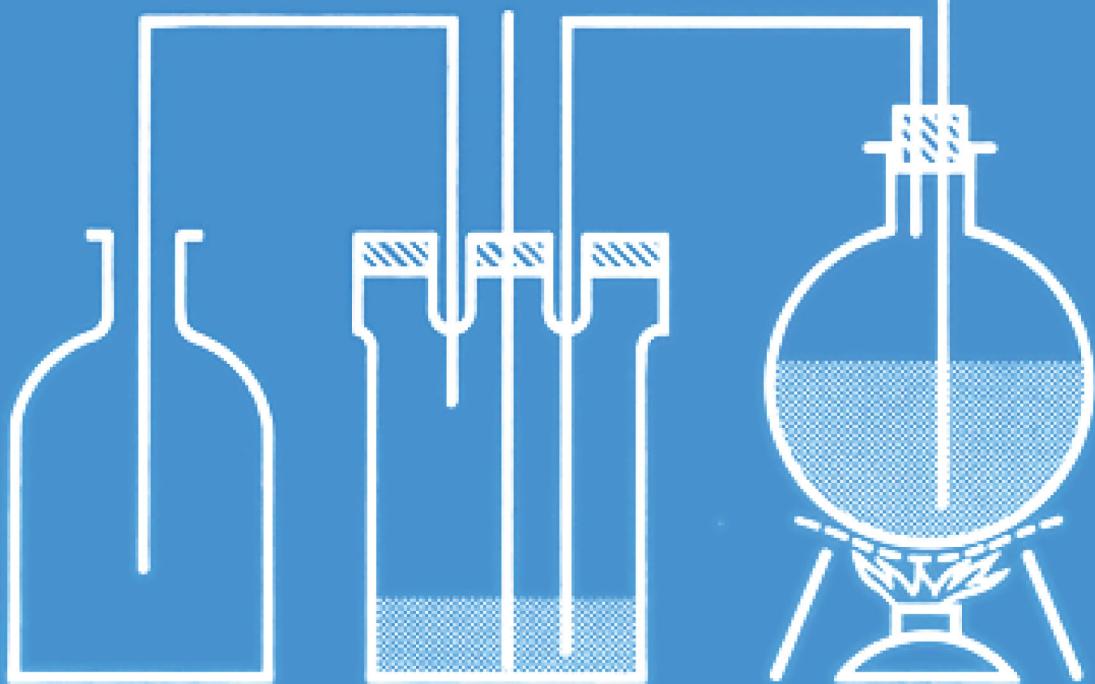




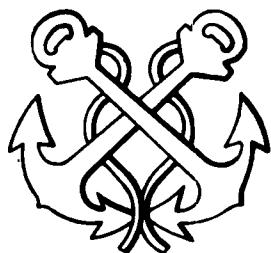
ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΣ ΣΧΟΛΕΣ
ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΑΔΣΕΝ - ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Νικολάου Πάντζαλη
ΧΗΜΙΚΟΥ - ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΑΔΣΕΝ Ν. ΜΗΧΑΝΙΩΝΑΣ



ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ



**ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΚΕΙΜΕΝΟ
Α.Δ.Σ.Ε.Ν.
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟΥ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ**



Το ίδρυμα Ευγενίδου, μετά τα υπ' αρ. 2117.2/1/91 της 2.7.91, 2117.1/4/91 της 1.10.91 και 2117.1/5/91 της 22.10.91 έγγραφα του ΥΕΝ και προκειμένου να βοηθήσει τους σπουδαστές των ΑΔΣΕΝ στη μελέτη των μαθημάτων τους, απεφάσισε κατ' εξαίρεση να προβεί στην προσωρινή εκτύπωση του βιβλίου Γενική Χημεία (Σημειώσεις) ΑΔΣΕΝ/Μηχανικών, όπως αυτό παραδόθηκε από το συγγραφέα.

Είναι προφανές ότι, εφ' όσον δεν έχει τηρηθεί η πάγια διαδικασία συγγραφής, ελέγχου και εκδόσεως του βιβλίου, η οποία ακολουθείται απαρεγκλίτως από την Επιτροπή Εκδόσεων του Ιδρύματος Ευγενίδου, τόσο η έκταση της ύλης του βιβλίου, όσο το περιεχόμενο και η στάθμη του, δεν εκφράζουν τις απόψεις της επιτροπής, αλλά μόνον του συγγραφέα.





**I ΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ**

**ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΑΔΣΕΝ - ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΝΙΚΟΛΑΟΥ ΠΑΝΤΖΑΛΗ
ΧΗΜΙΚΟΥ - ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΑΔΣΕΝ - Ν. ΜΗΧΑΝΙΩΝΑΣ

**ΑΘΗΝΑ
1994**





ΑΡΧΑ
ΕΥΓΕΝΙΑ
1954

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ-----

Α' ΘΕΜΑΤΑ ΛΗΞΙΑΣ ΧΙΛΙΕΙΑΣ

- Κεφ.1: Διαλύματα
- Κεφ.2: Η χημική αντίδραση
- Κεφ.3: Οξείδωση και αναγωγή
- Κεφ.4: Γαλβανικά στοιχεία - Συσσωρευτές
- Κεφ.5: Ελεκτρόλυση - Εφαρμογές
- Κεφ.6: Διάβρωση και Προστασία
- Κεφ.7: Βιομηχανικής σημασίας ενώσεις
- Κεφ.8: Το νερό και η επεξεργασία του
- Κεφ.9: Τα κυριώτερα μέταλλα και οι ενώσεις τους

Β' ΘΕΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΙΛΙΕΙΑΣ

- Κεφ.10: Σύσταση οργανικών ενώσεων
- Κεφ.11: Οργανικές ενώσεις
- Κεφ.12: Αρωματικές ενώσεις
- Κεφ.13: Πετρέλαιο και πετροχημικά
- Κεφ.14: Πολυμερή



Α' ΘΕΜΑΤΑ ΑΠΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΕΦ. ΠΡΩΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

1.1. Γενικές. Στη φύση συναντάμε συνήθως σώματα που δεν είναι χημικά καθαρές ουσίες, αλλά προέρχονται από την απλή μηχανική ανάμιξη δύο ή περισσοτέρων διαφορετικών στοιχείων ή χημικών ενώσεων σε τυχαίες αναλογίες. Τέ σώματα αυτές ονομάζονται μίγματα. Τα μίγματα εμφανίζουν τις ιδιότητες των συστατικών τους, και διασπώνται σ' αυτά με φυσικές μεθόδους.

Δεν πρόκειται λοιπόν για χημικά καθαρά σώματα.

Η σημασία τους είναι μεγάλη. Κυριαρχούν στη φύση, δικού σκένια συναντάμε καθαρές χημικές ενώσεις ή στοιχεία. Πέρα απ' αυτό, επειδή μία σειρά χημικές φαινόμενα συμβαίνουν και μελετώνται σ' αυτά, για τη χημεία αποκτούν ένα επί πλέον ενδιαφέρον.

Τα μίγματα χωρίζονται σε ετερογενή και ομογενή ή διαλύματα. Ετερογενή καλούνται τα μίγματα που παρουσιάζουν τις ιδιότητες και σύσταση σε κάθε σημείο της μάζας τους. Η ομοιογένεια αυτή των διαλυμάτων, οφείλεται στο διε τα συστατικά τους βρίσκονται διασκαρμένα σε σωματίδια ελάχιστου μεγέθους. 'Όταν τα σωματίδια αυτά είναι μόρια, το διάλυμα καλείται μοριακό. 'Όταν είναι ιόντικα, ιοντικό. Ή ας απασχολήσουν εδώ, αποκλειστικά τα ομογενή μίγματα ή διαλύματα που παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Διαλύτης καλείται η ουσία που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία και καθορίζει τη φυσική κατάσταση του διαλύματος.

Οι όλες ουσίες που συναντώνται στο διάλυμα, καλούνται διαλυμένα σώματα (ή φάση διεσπορές).

Ταξινόμηση των διαλυμάτων.

- Ανάλογα με τη φύση των διαλυμένων σωματίδων, τα διαλύματα ταξινομούνται σε μοριακά και ιοντικά διαλύματα.
- Ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση έχουμε: Δέρια διαλύματα (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας), Υγρά διαλύματα (π.χ. θαλάσσιο νερό) και Στερεά (π.χ. κράματα μετάλλων).

Διαλυτότητα ουσίας σε κάποιο διαλύτη καλείται η μεγίστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη.

Η διαλυτότητα εξαρτάται από τη φύση της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη και μεταβάλλεται με τη μεταβολή των εξωτερικών συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία).

Η διαλυτότητα εκφράζεται με τους ακόλουθους τρόπους:

i. γρουσίας που μπορούν να διαλυθούν σε 100 γρ-διαλύτη (%) κατά βάρος - K.B.)

ii. γρουσίας που μπορούν να διαλυθούν σε 100 cm³ διαλύτη (%) κατ' άγκο - K.O)

iii. γρουσίας που μπορούν να διαλυθούν σε 1 lit διαλύτη K.a.

Όταν η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα είναι μεταρριθμητή από το ανώτερο δριο που βάζει η διαλυτότητα (άρα μπορεί να διαλυθεί και άλλη ποσότητα ουσίας) το διάλυμα καλείται ακόρεστο. Όταν η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας είναι ίση με τη διαλυτότητα (άρα δεν μπορεί να διαλυθεί άλλη ποσότητα ουσίας) το διάλυμα καλείται κορεσμένο. Κάτω από ειδικές συνθήκες, είναι δυνατό να διαλυθεί μεγαλύτερη ποσότητα ουσίας απ' αυτή που ορίζει το δριο διαλυτότητας. Το ασταθές διάλυμα που προκύπτει καλείται υπέρχορο και με τη παραμετρή διαταραχή (ή την έλλειψη των ειδικών συνθηκών) μεταβάλλεται σε κεκορεσμένο, αποβάλλοντας την επιπλέον ποσότητα ουσίας.

1.2. Περιεκτικότητα ή Συγκέντρωση: Με αυτή εκφράζεται η ποσοτική σύμσταση του διαλύματος. Η περιεκτικότητα (συγκέντρωση) του διαλύματος, δείχνει το ποσό της διαλυμένης ουσίας που περιέχεται σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).

Εκφράζεται με διάφορους τρόπους, οι οποίων είναι:

i.- % κατά βάρος (K.B): γρ-διαλυμένης ουσίας ανά 100 γρ-διαλύματος.

ii.- % κατ' άγκο (K.O): γρ-διαλυμένης ουσίας ανά 100 cm³ διαλύματος.

iii.- Μοριακότητα M (MOLARITY) γρ-τοles διαλυμένης ουσίας ανά 1 lit διαλύματος.

iv.- Γραμμομοριακότητα m (MOLALITY) γρ- τοles διαλυμένης ουσίας ανά 1000 γρ- διαλύτη.

v.- Κανονικότητα N (NORMALITY) γραμμοζιούδιναμα διαλυμένης ουσίας ανά 1 lit διαλύματος.

vi.- Μοριακό κλάσμα: $\frac{M}{N}$ σπου η: αριθμός τοles διαλυμένης ουσίας σπη: αριθμός τοles διαλύτη. Σημειώνουμε πως στα μοριακά διαλύματα χρησιμοποιείται πολύ η έκφραση της μοριακότητας (M), αφού στα ιοντικά και η έκφραση της κανονικότητας (N).

Σημείωση I. Γραμμού ίσο δύναμο (gr-eq) στο ιχείου είναι το πηλόκον του γραμμοατόμου δια του σθένους του στο ιχείου. Αντίστοιχα, γραμμού ίσο δύναμο ιδντος, είναι το πηλόκον του γραμμού ιδντος (γραμμοατόμου ή αθροίσματος γραμμοατόμων ἀν πρόκειται για ρέζα) δια του φορτίου του ιδντος. Τέλος, το γραμμού ίσο δύναμο ένωσης ισούται με το πηλόκον του γραμμομορίου της ένωσης δια των θετικών ή αρνητικών φορτίων που παρουσιάζονται σε αυτή (ή κατά τη διάστασή της σε ιδντα) (βλ. και κεφ. 3).

Σημείωση II. Η συγκέντρωση των ιδντων εκφράζεται συνήθως σε γραμμού ιδντα ανά λίτρο (gr-ion/lit). Επίσης σε moles/lit. Αναφέρουμε στη συνέχεια παραδείγματα υπολογισμού της περιεκτικότητας.

Παράδειγμα 1ο. Σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης περιέχονται 20 gr αιθανόλης (C_2H_5OH). Ο δγκος του διαλύματος είναι 1500 cm^3 . Να υπολογισθεί η μοριακότητα (M). (Ατομικά βάρη C:12, H:1, O:16).

Η μοριακότητα εκφράζεται ως moles αιθανόλης ανά lit διαλύματος.

$$\text{Βρίσκομε το MB της } C_2H_5OH: MB = 2.12 + 5.1 + 16 + 1 = 46$$

$$\text{'Αρα } 1 \text{ gr-mole } C_2H_5OH = 46 \text{ gr} \quad x = \frac{20}{46} \text{ gr-moles } C_2H_5OH.$$

Η ποσότητα αυτή είναι διαλυμένη σε 1500 cm^3 ή $1,5 \text{ lit}$ διαλύματος.

$$\frac{20}{46} \text{ gr-moles } C_2H_5OH \text{ σε } 1,5 \text{ lit διαλύματος} \quad M = \frac{20}{46} \cdot \frac{1}{1,5} \Rightarrow \\ M; \quad 1 \text{ lit}$$

$M = 0,3$. Το διάλυμα μας λοιπόν έχει περιεκτικότητα σε $C_2H_5OH 0,3M$

Σημείωση: Για τον υπολογισμό της μοριακότητας M ισχύει ο τύπος: $M = \frac{g}{MB} \cdot \frac{1}{V}$ διότι: g: gr διαλυμένης ουσίας σε δγκο διαλύματος V: lit Μοριακό βάρος διαλυμένης ουσίας.

Για τον υπολογισμό της γραμμομοριακότητας m, ισχύει αντίστοιχα $m = \frac{g}{MB} \cdot \frac{1000}{V}$ διότι: g: gr διαλύτη στα οποία βρίσκονται διαλυμένη ουσία.

Παράδειγμα 2ο: Να υπολογισθεί η μοριακότητα και η γραμμομοριακότητα διαλύματος H_2SO_4 περιεκτικότητας 27% K.B. και πυκνότητας $1,98 \text{ gr/cm}^3$ (AB: H:1, S:32, O:16).

$$- \text{ Υπολογίζομε το MB του } H_2SO_4: MB = 2.1 + 32 + 4.16 = 98$$

Η περιεκτικότητα % K.B. σημαίνει: Σε 100 gr διαλύματος, 27 gr H_2SO_4

$$\text{'Αρα } g = 27 \text{ gr}, G = 100 \text{ gr} - 27 \text{ gr} = 73 \text{ gr διαλύτη}$$

Η μάζα και ο δγκος του διαλύματος, συνδέονται με τη πυκνότητα

$$(\betaλ. φυσική) \rho = \frac{G_{\text{ετού}}}{V_{\text{ετού}}} \Rightarrow V = \frac{G}{\rho} \Rightarrow V = 50,5 \text{ cm}^3 = 0,0505 \text{ lit}$$

.../...

Εφαρμόζοντας τους τύπους της προηγούμενης σημείωσης:

$$M = 5,46 \quad m = 3,77$$

Παράδειγμα 3ο: Να υπολογισθεί η ποσότητα μεθανόλης (CH_3OH) που περιέχεται σε 300 ml διαλύματος 0,2 M (AB C:12, O:16, H:1)

- Σε 1 lt διαλύματος περιέχονται 0,2 gr-moles CH_3OH
σε 300 ml = 0,3 lt διαλύματος περιέχονται $X = 0,2 \cdot \frac{0,3}{1} = 0,06$
gr-moles CH_3OH

$$\text{Το MB} = 12+3+16+1 = 32, \text{ δηλαδή,}$$

$$1 \text{ gr-mole} = 32 \text{ gr}$$

$$0,06 \text{ gr-mole } X = 32 \cdot \frac{0,06}{32} = 1,92 \text{ gr } \text{CH}_3\text{OH}$$

Παράδειγμα 4ο: Διάλυμα ουσίας A 0,2 M αναμιγνύεται με διπλάσιο δύκο διαλύματος της ίδιας ουσίας 0,3 M. Να υπολογισθεί η περιεκτικότητα του τελικού διαλύματος.

- Σύμφωνα με την εκφώνηση, 1 lt του 1ου διαλύματος, αναμιγνύεται με 2 lt του 2ου διαλύματος και προκύπτει διάλυμα δύκου 3 lt. Για τον υπολογισμό της ποσότητας ουσίας A στο τελικό διάλυμα, υπολογίζομε τις αντίστοιχες ποσότητες στο 1ο και 2ο διάλυμα.
1ο διάλυμα: 0,2 M \Rightarrow Σε 1 lt περιέχονται 0,2 gr-moles ουσίας A
2ο διάλυμα: 0,3 M \Rightarrow Σε 1 lt $-" - 0,3 \text{ gr-moles} -" -$
Σε 2 lt $-" - X = 0,3 \cdot 2 = 0,6 \text{ gr-moles A}$

Άρα στο τελικό διάλυμα (δύκου 3 lt) περιλαμβάνονται 0,2 + 0,6 = 0,8 gr-moles ουσίας A: Σε 3 lt 0,8 gr-moles
σε 1 lt $M = 0,8 \cdot \frac{1}{3} = 0,27$

Το τελικό λοιπόν διάλυμα έχει περιεκτικότητα 0,27 M

- Σημείωση: Με αυτό το τρόπο εργαζόμαστε στις ασκήσεις μέντης διαλυμάτων. Επίσης σε ασκήσεις αραβώσης (η προσθήκη καθαρού διαλύτη μπορεί να θεωρηθεί σαν μένη με διάλυμα περιεκτικότητας 0 M).

1.3. Τάση ατμών - Ωσμωτικές ιδιότητες

Όταν σε ένα δοχείο έχουμε ένα υγρό, τότε μόρια του υγρού αυτού διαπερνούν την πάνω περατωτική επιφάνεια, με αποτέλεσμα στο χώρο πάνω από το υγρό αυτό να παρουσιάζονται ατμοί. Οι ατμοί αυτοί έχουν μία ωρισμένη πίεση P_0 (τάση ατμών).

Όταν τώρα σε ένα υγρό διαλύτη, διαλύσουμε κάποια υγρή ή στερεή ουσία, παρατηρείται μείωση της τάσης ατμών του διαλύτη:

$$P \text{ διαλύματος} < P_0 \text{ διαλύτη}$$

Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μία σειρά χαρακτηριστικές ιδιότητες που καλούνται ωσμωτικές ιδιότητες. Αυτές δύνανται πιο κάτω, εξαρτώνται από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων και δχι από τη φύση τους, για αυτό ονομάζονται και προσθετικές (ή αθροιστικές) ιδιότητες των διαλυμάτων.

/.../

Οι σπουδαιότερες απ' αυτές είναι: η ελάττωση της τάσης ατμών, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, η ταπείνωση του σημείου πήξεως και η ωσμωτική πίεση.

1.3.1. Ελάττωση της τάσης ατμών

Όπως είπαμε, η τάση ατμών του διαλύτη, μειώνεται αισθητά δταν σε αυτόν διαλυθεί στερεό ή υγρή ουσία. Το φαινόμενο μελέτησε εκτενώς ο Raoult που κατέληξε και στον ομόνυμο νόμο. Με τη προύπορθεση δτι προκειται για αραιό μοριακό διάλυμα και η διαλυμένη ουσία είναι στερεό ή υγρό μη πτητικό, ο νόμος του Raoult εκφράζεται από τη σχέση: $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N+n}$

ὅπου P_0 τάση ατμών καθαρού διαλύτη

ὅπου P τάση ατμών διαλύματος

η molles διαλυμένης ουσίας

N molles διαλύτη

Με λόγια: Η τάση ατμών υγρού διαλύτη, δταν σε αυτόν διαλυεται μη πτητική υγρή ή στερεή ουσία, παρουσιάζει σχετική μείωση ΐση με το μοριακό κλάδυμα της ουσίας αυτής στο διάλυμα (Νόμος του Raoult των αραιών διαλυμάτων).

1.3.2. Ανύψωση του σημείου ζέσεως (σ.ζ.) - Ζεσεοσκοπία

Λόγω της ελάττωσης της τάσης ατμών που προαναφέραμε, το διάλυμα δεν θα αρχίσει να βράζει στην ίδια θερμοκρασία με το διαλύτη, αλλά σε θερμοκρασία μεγαλύτερη. Δηλαδή το σ.ζ. του διαλύματος θα είναι υψηλότερο του σ.ζ. του καθαρού διαλύτη.

Μελετώντας το φαινόμενο, ο Raoult κατέληξε στο ακόλουθο συμπέρασμα:

Η ανύψωση του σ.ζ. των διαλυμάτων, είναι συνάλογη της μοριακής συγκέντρωσης κατά βάρος (molality, m) του διαλύματος.

$\Delta T_b = K_b m$ (Νόμος Raoult της ανύψωσης του σ.ζ.)

ὅπου ΔT_b : ανύψωση σ.ζ., m : molality, K_b : σταθερά αναλογία.

Άν στο πιο πάνω τύπο θέσωμε $m=1$, τότε $\Delta T_b = K_b$, δηλαδή η σταθερά K_b (σταθερά μοριακής ανύψωσης του σ.ζ.) ισούται αριθμητικά με την ανύψωση του σ.ζ. διαλύματος, δταν σε 1000 g⁻¹ διαλύτη, διαλυθεί 1 molles διαλυμένης ουσίας.

Τα πιο πάνω ισχύουν για αραιό μοριακό υδατικό διελύματα με διαλυμένη ουσία μη πτητικό υγρό ή στερεό. Η μελέτη των μεταβολών του σ.ζ. τέτοιων διαλυμάτων, είναι γνωστή σαν ζεσεοσκοπία, Η σταθερά K_b καλείται και ζεσεοσκοπική σταθερά.

Μετασχηματίζοντας κατάλληλα το πιο πάνω τύπο παίρνομε την πλέον εύχρηστη μορφή.

.....

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{1000 \cdot g}{M \cdot G}$$

δπου φ : γρ διαλυμένης ουσίας, G : γρ διαλύτη και
 M : Μοριακό βάρος διαλυμένης ουσίας.

1.3.3. Ταπείνωση του σημείου πήξεως (σ.π) - Κρυοσκοπία

Αντίστοιχα με την ανδρώση του σ.ζ., παρουσιάζεται και ταπείνωση του σ.π. των διαλυμάτων αυτών σύμφωνα με τον ακόλουθο νόμο:

Η ταπείνωση του σ.π. των διαλυμάτων είναι ανάλογη της μοριακής συγκέντρωσης κατά βάρος (molality) του διαλύματος.

$$\Delta T_s = K_s \cdot m \quad (\text{Νόμος Raoult της ταπείνωσης του σ.π})$$

δπου K_s : σταθερά μοριακής ταπείνωσης του σ.π.

Η μελέτη του φαινομένου καλείται κρυοσκοπία και η K_s χρυοσκοπία ή σταθερά ή σταθερά χρυοσκοπίας.

Όπως και στη ζεσεοσκοπία, ο παραπάνω τύπος μετασχηματίζεται

στον $\Delta T_s = K_s \cdot \frac{1000 \cdot g}{M \cdot G}$

1.3.4. Ωσμωση - ωσμωτική πίεση

Άλλη σημαντική ιδιότητα των αραίων διαλυμάτων που συνδέεται με τις προηγούμενες, είναι αυτή που αναφέρεται στην ωσμωση και την μεταβολή της ωσμωτικής πίεσης.

Ωσμωση καλείται το φαινόμενο της διάχυσης των μορίων μιάς ουσίας δια μέσου ημιπερατής μεμβράνης από διάλυμα χαμηλότερης προς διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης (το αραιό διάλυμα, μπορεί να είναι και μηδενικής συγκέντρωσης, δηλαδή καθαρός διαλύτης). Για να σταματήσει το φαινόμενο της ωσμωσης, πρέπει να ασκηθεί στο πυκνότερο διάλυμα επαρκής πίεση. Η αναγκαία αυτή πίεση οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια της διαλυμένης ουσίας συμπεριφέρονται σαν μόρια αερίου που καταλαμβάνουν το διαθέσιμο χώρο (δύκο του διαλύματος), με αποτέλεσμα να δημιουργείται διαφορά μεταξύ των εσωτερικών αυτών πιέσεων. Ο πυκνότερος χώρος έτσι, "απορροφά" και διληγούστηκα διαλύτη, ώστε να αυξήσει το διαθέσιμο χώρο κίνησης της διαλυμένης ουσίας (όπως να μειώσει την "εσωτερική" πίεση).

Η απαιτούμενη εξωτερική πίεση για το σταμάτημα του φαινόμενου της ωσμωσης ονομάζεται ωσμωτική πίεση. Η μελέτη του φαινομένου έδειξε πως το γινόμενο της ωσμωτικής πίεσης (Π) επί τον δύκο του διαλύματος, για ορισμένη μάζα της διαλυμένης ουσίας, είναι ανάλογο της απόλυτης θερμοκρασίας.

Από αυτό συμπεραίνουμε πως στα αραιά διαλύματα, ισχύουν οι νόμοι των ιδανικών αερίων:

./...

7
Π·V=R·T για 1 mole διαλυμένης ουσίας

ή $\frac{P}{M} \cdot V = R \cdot T$ για g γενικό διαλυμένης ουσίας
σε N διαλύματος

Στα παραπάνω στηριζόμενος ο **Vant Hoff** διατύπωσε τον ακόλουθο νόμο :

Η ωσμωτική πίεση αραιού διαλύματος έχει τιμή ίση προς εκείνη την οποία θα είχε η πίεση που θα εξασκούσαν τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αν βρισκόντουσαν σε μορφή ιδανικού αερίου και καταλάμβαναν δύκο ίσο προς τον δύκο του διαλύματος και σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του διαλύματος (Νόμος του **Vant Hoff** των αραιών διαλυμάτων).

Η σημασία του φαινόμενου της ωσμωσης είναι τεράστια, ιδιαίτερα στη φυσιολογία του κυττάρου.

1.4. Αποκλίσεις από τις ωσμωτικές ιδιότητες

Οι νόμοι των ωσμωτικών ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν, ισχύουν για αραιά διαλύματα μη πτητικών υγρών ή στερεών ουσιών που στο διάλυμα βρίσκονται σε μοριακή μορφή (μοριακά διαλύματα). Οι ιδιότητες αυτές, είναι συνάρτηση του αριθμού σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας. Όταν δημάρκησε η διαλυμένη ουσία διασπάται (στο σύνολο της ή κατά ένα μέρος της) σε ιδιντά, τότε παρουσιάζονται σημαντικές αποκλίσεις των τιμών των ιδιοτήτων, από αυτές που υπολογίζονται θεωρητικά. Πιο συγκεκριμένα, στη περίπτωση αυτή αυξάνεται ο αριθμός των διαλυμένων σωματιδίων και κατά συνέπεια οι τιμές των ωσμωτικών ιδιοτήτων παρουσιάζονται σημαντικά αυξημένες. Αν υποθέσουμε μόλιστα πως τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διασπώνται πλήρως σε ιδιντά, τότε αυτές οι τιμές είναι πολλαπλασιες. Η υπόθεση αυτή επαληθεύεται πειραματικά για μια σειρά ουσίες (δλατα) π.χ.

Για αραιό υδατικό διάλυμα **NaCl** τιμές διπλάσιες
" " " " **CaCl₂** τριπλάσιες κ.α.

Εμπόδιος από τις αποκλίσεις που παρουσιάζουν από τις ωσμωτικές ιδιότητες, τα ιοντικά διαλύματα εμφανίζουν και άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα, που συνδέεται με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσου της μάζας τους. Η σημασία τους (θεωρητική και πρακτική) είναι μεγάλη και εξετάζονται στη συνέχεια (ηλεκτρολύτες).

1.5. Ηλεκτρολύτες (Ιοντικά διαλύματα)

Υπάρχει μια κατηγορία διαλυμάτων τα οποία, αν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων τους, επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Προσεκτικότερη εξέταση δείχνει πως η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από τα διαλύματα αυτά, οφείλεται σε κίνηση ιδιντών (σε αντίθεση με τους μεταλλικούς αγωγούς, δημοσιεύοντας κίνηση, ροή ηλεκτρονίων).

Το πρώτο ερώτημα που μπαίνει, αφορά την υπαρξη των ιόντων στο διάλυμα : Προυπήρχαν ή δημιουργήθηκαν με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού Η μελέτη αυτών των διαλυμάτων έδειξε πως τα ιόντα υπήρχαν από πριν, δημιουργήθηκαν με τη διάλυση της διαλυμένης ουσίας στο διαλύτη. Αυτό φαίνεται και από τις τιμές που παρουσιάζουν οι ωσμωτικές ιδιότητες των εν λόγω διαλυμάτων. Άρα, το πιο πάνω φαίνεται της ηλεκτρο-κής αγωγιμότητας παρουσιάζεται στα ιοντικά διαλύματα. Η διαλυμένη ουσία, πρέπει κατά τη διάλυση της να μετατρέπεται σε ιόντα. Μιά τέτοια ουσία, καλείται ηλεκτρολύτης. Η δημιουργία ιοντικού διαλύματος διευκολύνεται δταν ο διαλύτης είναι πολωμένος (χαρακτηριστικώτερη περίπτωση τέτοιου διαλύτη αποτελεί το νερό).

Οι ηλεκτρολύτες χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες :
Οξέα, Βάσεις, Άλατα.

Ο Αγγείονυμελέτησε από τους πρώτους με επιτυχία, υδατικά ηλεκτρο-λυτικά διαλύματα. Τα συμπεράσματα που κατάληξε, αν και τροποποιήθηκαν και συμπληρώθηκαν, είναι και σήμερα αξιόλογα και χρήσιμα. Για τα παραπάνω είδη ηλεκτρολυτών, έδωσε τους ορισμούς: Οξέα καλούνται υδρογονούχοι ενώσεις που δταν διαλυθούν στο νερό, ελευθερώνουν ιόντα υδρογόνου (υδρογονοκατιβντα, Ή⁺) π.χ. H_2O , H_2SO_4 κ.λ.π.

Βάσεις καλούνται ενώσεις που στο μέριδ τους περιέχουν ρίζα υδροξυλίου (OH^-) και που δταν διαλυθούν στο νερό, ελευθερώνουν ιόντα υδροξυλίου (OH^-) π.χ. $NaOH$, $Mg(OH)_2$ κ.α.

Άλατα καλούνται οι υπόλοιπες ενώσεις που δταν διαλυθούν στο νερό ελευθερώνουν αντίθετα φορτισμένα ιόντα π.χ. $NaCl$, $MgSO_4$ κ.λ.π.

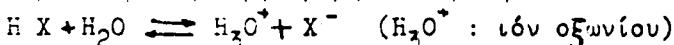
1.5.1. Μηχανισμός δημιουργίας ιόντων σε υδατικό διάλυμα

Ο μηχανισμός της διάστασης των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δεν είναι εντατικός: Αυτό οφείλεται στο δτι οι βάσεις και τα άλατα είναι ετεροπολικές, αφού τα οξέα, ομοιοπολικές ενώσεις.

α) Ετεροπολικές ενώσεις (βάσεις-άλατα): Στις ετεροπολικές ενώσεις, τα ιόντα προυπάρχουν στα μέρια της ένωσης, πριν ακόμα αυτή διαλυθεί στο νερό. Τα ιόντα αυτά συγκρατούνται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Κωνταριών. Οι δυνάμεις Κωνταριών είναι αντιστρόφως ανάλογες της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου στο οποίο βρίσκονται τα ηλεκτρικά φορτία (ιόντα στη περίπτωσή μας). Στον αέρα, οι δυνάμεις αυτές είναι σημαντικά ισχυρές και έτσι τα ιόντα συγκρατούνται μεταξύ τους και αποτελούν τα μέρια. Το νερό δημόσιος, παρουσιάζει διηλεκτρική σταθερά 80 περίπου φορές μεγαλύτερη απ' αυτή του αέρα. Κατά συνέπεια, δταν μια ετεροπολική ένωση διαλυθεί στο νερό, οι ελκτικές δυνάμεις εξασθενούν πολύ (μειώνονται περίπου 80 φορές), και τα ιόντα κινούνται ελεύθερα στο διάλυμα π.χ.

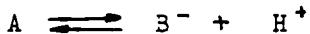


3) Ομοιοπολικές ενώσεις (οξέα): Στα μόρια των ομοιοπολικών ενώσεων δεν υπάρχουν ιόντα. Αυτά δημιουργούνται κατά τη διάλυση του οξέος στο νερό, σύμφωνα με την αρφίδρομη αντίδραση :



1.5.2 Νεώτερες απόψεις για τα οξέα και τις βάσεις

Οι Brønsted και Lewis γενίκευσαν ενας αντιλήψεις για τα οξέα και τις βάσεις. Σύμφωνα με τη θεωρία που ανάπτυξαν οξύ είναι κάθε σώμα που παρουσιάζει τάση να παρέχει πρωτόνια (H^+). Βάση είναι κάθε σώμα που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει πρωτόνια. Σύμφωνα με αυτούς τους ορισμούς, οξύ η βάση μπορούν να είναι δχι μόνο ουδέτερες χημικές ενώσεις, αλλά και ιόντα. Επίσης, κάθε οξύ θα έχει και τη συζυγή του βάση, σύμφωνα με την αντίδραση :



Ο Lewis γενίκευσε ακόμα περισσότερα, αποδεσμεύοντας τα οξέα και τις βάσεις από τα πρωτόνια (H^+ δηλ. θετικά ιόντα υδρογόνου).

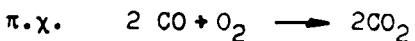
Οξύ είναι κάθε σώμα που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει ζεύγος ηλεκτρονίων αφού βάση είναι κάθε σώμα που παρουσιάζει τάση να παρέχει ζεύγος ηλεκτρονίων.

ΚΕΦ. 2^ο : Η ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

2.1. Γενικά. Η χημεία εξετάζει τη δομή των υλικών σωμάτων του φυσικού κόσμου (άτομα - ατομική θεωρία, χημικοί δεσμοί - μόρια στοιχείων και χημικών ενώσεων, διαλύματα). Κάθε δλλο διμας παρά περιορίζεται το αντικείμενο της εδώ. Αυτό, γιατί η δομή των υλικών σωμάτων δεν είναι στατική. Στη ρύση έχομε συνεχείς αλλαγές που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των σωμάτων και την μεταβολή των φυσικών συνθηκών. Υπάρχουν μιά σειρά τέτοιες αλλαγές που δεν επηρρεάζουν τη χημική δομή των σωμάτων (πχ μετατροπή στερεών σε υγρά και αντίστροφα). Τέτοιες αλλαγές, αποτελούν φυσικά φαινόμενα και εξετάζονται από τη Φυσική.

Υπάρχουν διμας δλλες (π.χ. σκονιριασμα σιδήρου) που οδηγούν σε αλλαγή της χημικής δομής, σε καταστροφή μορίων και δημιουργία άλλων. Τέτοιες αλλαγές αποτελούν χημικά φαινόμενα και εκφράζονται από τις χημικές αντιδράσεις.

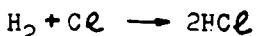
Χημική αντίδραση καλείται κάθε ενεργειακή μεταβολή κατά την οποία δημιουργούνται σώματα με διαφορετική χημική σύνθεση από τα αρχικά. Κατά τη διάρκειά της, "σπάνε" χημικοί δεσμοί μεταξύ ατόμων, και δημιουργούνται νέοι. Και τα δύο αυτά επιμέρους φαινόμενα σημαίνουν απορρόφηση ή έκλυση ενέργειας.¹ Έτσι, από στοιχεία ή χημικές ενώσεις παίρνομε σαν αποτέλεσμα, άλλες χημικές ενώσεις ή στοιχεία. Οι χημικές αντιδράσεις απεικονίζονται με τις χημικές εξισώσεις. Σε αυτές, στο αριστερό μέρος αναγράφονται τα αρχικά σώματα και μάλιστα με τη ποσοτική αναλογία με την οποία αντιδρούν (αντιδρώντα σώματα), και στο δεξιό, τα σώματα που έχουμε σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης (προιόντα της αντίδρασης). Τα δύο μέλη συνδέονται με βέλος που δείχνει τη πορεία του φαινομένου (και ισοδυναμεί με το {σον})



Κατάταξη των χημικών αντιδράσεων : Η πληθώρα των χημικών αντιδράσεων μπορεί να ταξινομηθεί κατά διάφορους τρόπους, ανάλογα με τη πλευρά που μας ενδιαφέρει να μελετηθεί. Αναφέρομε μερικούς βασικούς :

α. Κριτήριο θερμότητας : Χρησιμοποιείται δταν μας ενδιαφέρει το φαινόμενο από ενεργειακής πλευράς. Με βάση αυτό το κριτήριο, οι αντιδράσεις ταξινομούνται σε Εξώθερμες : Καλούνται οι αντιδράσεις που κατά τη διάρκειά τους εκλύνεται θερμότητα στο περιβάλλον. Τυπικό παράδειγμα εξώθερμης αντίδρασης είναι η καύση του άνθρακα : $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Q}$ (Q : θερμότητα). Ενδόθερμες : καλούνται οι αντιδράσεις που κατά τη διάρκειά τους απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον π.χ. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} - \text{Q}$. Το κριτήριο αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο στη χημική θερμοδυναμική και στη θερμοχυμεία.

β. Ανάλογα με τη μορφή των σωμάτων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση: Μοριακές καλούνται οι αντιδράσεις στις οποίες τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται υπό μορφή ιόντων π.χ.



Ιοντικές καλούνται οι αντιδράσεις στις οποίες τα αντιδρώντα σώματα βρίσκονται υπό μορφή ιόντων π.χ.

$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ (τα αντιδρώντα βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα υπό μορφή : $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ βλ. γλεντρολύτες).

γ. Ανάλογα με τη το αν μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης :

Μη οξειδοαναγωγικές : 'Όταν δεν έχουμε μεταβολή του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων που συμμετέχουν π.χ. $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Οξειδοαναγωγικές : 'Όταν μεταβάλλεται ο αριθμός οξείδωσης ορισμένων στοιχείων π.χ. $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$

Σε αυτές παρουσιάζεται το γνωστό της οξείδωσης και της αναγωγής (περισσότερες λεπτομέρειες στο ιεφ. 3).

... -

2.2. Ταχύτητα Χημικής αντίδρασης Καλείται ο ρυθμός "κατασπροφής" των αντιδρώντων σωμάτων, ή "δημιουργίας" των προϊόντων. Η ταχύτητα διαφέρει σημαντικά από αντίδραση σε αντίδραση. Υπάρχουν αντιδράσεις που ολοκληρώνονται σε ελάχιστο χρόνο (κλάσματα δευτερολέπτου) και άλλες που διαρκούν πολλά χρόνια (π.χ. η ένωση του άνθρακα με οξυγόνο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας γίνεται πάρα πολύ αργά. Η αντίδραση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση αντίθετα, γίνεται σε χρόνο της τάξης των 10^{-6} sec).

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων. Επηρρεάζεται δημαρτικά από μια σειρά παράγοντες που αναφέρονται στη συνέχεια.

- **Η Συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων :** Όταν αυξηθεί η συγκέντρωση ενδος ή και δλων των αντιδρώντων σωμάτων, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται σημαντικά.

- **Η Θερμοκρασία :** Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρρεάζει τη ταχύτητα της χημικής αντίδρασης. Για αντιδράσεις που συντελούνται μεταξύ σωμάτων που βρίσκονται διαλυμένα σε νερό αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Γενικά, οι ενδόθερμες αντιδράσεις ενυούνται με αύξηση της θερμοκρασίας, αφού οι εξώθερμες με μείωση (βλ. § 2.3).

- **Η πίεση :** Αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας. Αυτή είναι ιδιαίτερα αισθητή, όταν πρόκειται για αντίδραση που συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα.

- **Η φυσική κατάσταση των αντιδρώντων σωμάτων :** Γενικά, σε υγρή και αέρια κατάσταση, αυξάνεται η ταχύτητα.

- **Η επιφάνεια επαφής των αντιδρώντων :** Με αύξησή της έχομε αύξηση της ταχύτητας.

- **Καταλύτες :** Η παρουσία ειδικών σωμάτων που μετά το τέλος της αντίδρασης παραμένουν χημικά αδρανή (καταλύτες), μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση της ταχύτητας (βλ. § 2.5)

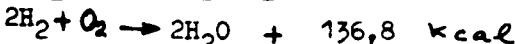
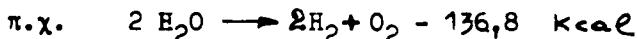
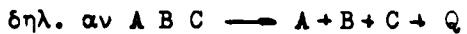
Με τη μέτρηση και τη μελέτη των τρόπων μεταβολής της ταχύτητας (επιτάχυνση ή επιβράδυνση) των χημικών αντιδράσεων, ασχολείται ειδικός κλάδος της χημείας, η χημική κινητική.

2.3. Θερμοχημεία : Καλείται ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Με άλλα λόγια, η θερμοχημεία ασχολείται με τη μετατροπή της "χημικής" ενέργειας σε θερμότητα και αντίστροφα.

Λαμβάνοντας υπόψη το υδρο διατήρησης της ενέργειας, προκύπτουν οι ακόλουθοι υδροί της θερμοχημείας.

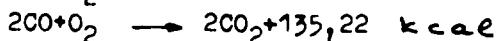
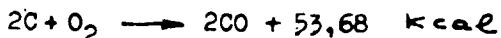
.//.

① Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται κατά τη διάσπαση μιάς χημικής ένωσης, είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για να σχηματισθεί η ένωση από τα συστατικά της (νόμος Lavoisier-Laplace)

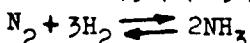


② Η θερμότητα που εκλύεται η απορροφείται κατά μία χημική αντίδραση, είναι η ίδια είτε η αντίδραση γίνεται απ' ευθείας (σε ένα στάδιο), είτε σε περισσότερα του ενός στάδια (Νόμος του Hess)

Με όλα λόγια, η θερμότητα που συνοδεύει την αντίδραση, εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση των σωμάτων και δχλ από το δρόμο που ακολουθείται π.χ. :



Δηλαδή, τελικά εκλύεται ίδια ποσότητα θερμότητας, είτε ο άνθρακας και σ' απ' ευθείας προς CO₂, είτε η καβση του συντελεστεί σε δύο στάδια 2.4. Αμφίδρομος αντιδράσεις καλούνται οι αντιδράσεις που γίνονται ταυτόχρονα και προς τις δύο κατευθύνσεις : την ίδια στιγμή δηλαδή που αντιδρώνται μετατρέπονται σε προιόντα, προιόντα τις αντίδρασης επαναμετατρέπονται σε αντιδρώντα. Η αμφίδρομη αντίδραση παριστάνεται με δύο βέλη αντίθετης φοράς μεταξύ των δύο μελών της αντίδρασης π.χ.



Ουσιαστικά, πρόκειται για δύο αντίθετες αντιδράσεις. Στην εξέλιξή τους, κάποια στιγμή οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων εξισούνται (καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων και αυξάνεται η συγκέντρωση των προιόντων, μειώνεται η ταχύτητα της προς τα δεξιά και αυξάνεται της προς αριστερά αντίδρασης, μέχρι εξίσωσης).

Τότε, δύσα μόρια αντιδρώντων καταστρέφονται, τόσα ακριβώς δημιουργούνται στο ίδιο χρονικό έιδαστημα. Μακροσκοπικά, παρουσιάζεται (ποσοτικά) τρεμία. Στο σημείο αυτό, λέμε δτι έχομε χημική ισορροπία.

Στη κατάσταση αυτή της χημικής ισορροπίας, υπάρχουν συγκεκριμένες πεσθήτες τόσο των αντιδρώντων δύο και των προιόντων. Άρα το σημείο ισορροπίας καθορίζεται από τη συγκέντρωση των σωμάτων που συμμετέχουν στην αμφίδρομη αντίδραση. Αν η αντίδραση είναι :



$$\text{τότε στο σημείο ισορροπίας, ο λόγος } K = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} \text{ είναι σαδερός}$$

.../...

και το Κ καλείται σταθερά χημικής ισορροπίας του συστήματος. Η πιδ πάνω σχέση, εκφράζει το "νόμο δράσης των μιαςών" σύμφωνα με τον οποίο : Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προιόντων μιας αντίδρασης προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, έχει τιμή σταθερή, που χαρακτηρίζει για δοσμένη θερμοκρασία, το σημείο της χημικής ισορροπίας του συστήματος.

Σύμφωνα με αυτό το νόμο, αν μεταβάλουμε τη συγκέντρωση ενός εκ των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις και των υπόλοιπων, αλλά η τιμή του Κ παραμένει σταθερή.

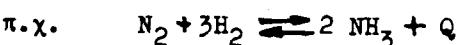
Το Κ μεταβλέπεται, μεταβαλόμενης της θερμοκρασίας. Η μελέτη αυτών των μεταβολών οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα (που αφορούν τη θερμοχημεία).

- Οι εξώθερμες αντίδρασεις ευνοούνται με ελάττωση της θερμοκρασίας, αφού οι ενδόθερμες, με αύξηση της θερμοκρασίας.

Αυξάνοντας λοιπόν τη θερμοκρασία, το σημείο ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης, μετατοπίζεται προς τη κατεύθυνση προς την οποία έχουμε απορρόφηση θερμότητας (νόμος του Van't Hoff)

O Le Chatelier γενίκευσε :

- Όταν σε χημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία επιβληθούν νέες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης, το σημείο ισορροπίας του συστήματος μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που αντισταθμίζει το αποτέλεσμα της αλλαγής των εξωτερικών συνθηκών ("Νόμος της φυγής προ της βίας").



Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στη πιδ πάνω αντίδραση το σημείο ισορροπίας μετατοπίζεται αριστερά (απορρόφηση θερμότητας). Αυξάνοντας τη πίεση, μετατοπίζεται δεξιά, μιάς και τα προιόντα καταλαμβάνουν μικρότερο δύκο (1 δύκος N_2 και 3 δύκος H_2 , δίνουν 2 μόνο δύκους NH_3).

2.5. Καταλύτες. Η ταχύτητα των αντιδράσεων, δπως είπαμε, επηρρεάζεται και από τη παρουσία ορισμένων σωμάτων, των καταλυτών.

Καταλύτες καλούνται ουσίες, οι οποίες δταν προστίθενται στο σύστημα μεταβάλουν σημαντικά τη ταχύτητα της αντίδρασης, χωρίς να εμφανίζονται στα τελικά προιόντα της και χωρίς να παθαίνουν οι ίδιες καμιά χημική μεταβολή. Ένας καταλύτης μπορεί να αυξάνει ή να ελαττώνει τη ταχύτητα μιάς αντίδρασης. Στη πρώτη περίπτωση καλείται θετικός, στη δεύτερη, αρνητικός καταλύτης.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της καταλυτικής δράσης είναι τα ακόλουθα :

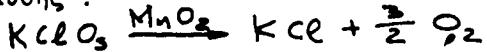
./..

1ο : Μετά το τέλος της αντίδρασης ο καταλύτης παραμένει χημικά αμετάβλητος. Υπάρχει δημος πιθανότητα φυσικών μεταβολών.

2ο : Μικρή ποσότητα καταλύτη είναι αρκετή για να προκληθεί αντίδραση σε μεγάλη έκταση.

3ο : Ο καταλύτης δεν επηρρεάζει τη θέση ισορροπίας του συστήματος: Δηλαδή, σε αμφίδρομες αντιδράσεις, ο καταλύτης αυξάνει το ίδιο τη ταχύτητα και των δύο αντίστροφων αντιδράσεων.

Παράδειγμα κατάλυσης :



(θερμική διάσπαση χλωρικού καλίου με καταλύτη πυρολουσίτη - MnO_2). Ο πυρολουσίτης μετά το τέλος της πιθανώς αντίδρασης παραμένει χημικά αμετάβλητος. Από φυσικής δημος άποψη, αυτός μετατρέπεται από μεγάλους κρυστάλλους που ήταν στην αρχή, σε σκόνη. Αυτό σημαίνει πως στη συγκεκριμένη περίπτωση ο καταλύτης συμμετέχει σε ενδιάμεσες χημικές δράσεις, αλλά τελικά, αναγεννάται σε άλλη φυσική κατάσταση. Η εξήγηση της καταλυτικής δράσης είναι αρκετά πολύπλοκη.

Η δράση των διάφορων καταλυτών δεν είναι ενιαία. Σε αρκετές περιπτώσεις, έχει αποδειχτεί πως ο καταλύτης σχηματίζει ενδιάμεσο, ασταθές προϊόν με ένα ή περισσότερα των αντιδρώντων σωμάτων και στη συνέχεια, αναγεννάται (βλ. προηγούμενο παράδειγμα).

Σε όλες περιπτώσεις, ο καταλύτης προσφέρει στην επιφάνεια του τα αντιδρώντα, αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις τους και κατά συνέπεια τη ταχύτητα των αντίστοιχων αντιδράσεων (π.χ. καταλυτική δράση του πορώδους λευκοχρύσου -Pt).

Σημαντικό ενδιαφέρον, παρουσιάζουν οι ενζυματικές αντιδράσεις στις οποίες το ρόλο του καταλύτη παίζουν ορισμένα ένζυμα. Η καταλυτική λειτουργία των ενζύμων, στηρίζεται στη δημιουργία ενδιάμεσων ασταθών ενώσεων (ζύμωση του κρασιού, γιαούρτη κ.λ.π.).

2.6. Υπολογισμός των συντελεστών χημικής εξίσωσης.

Όπως είπαμε η χημική εξίσωση απεικονίζει ποιοτικά και ποσοτικά τη χημική αντίδραση. Για τη ποσοτική απεικόνιση, τοποθετούνται μπροστά από τα σώματα που συναντώνται στην αντίδραση, οι συντελεστές. Αυτοί δείχνουν την αναλογία σε μόρια (ήτοι les) που υπάρχει μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης. Για τον προσδιορισμό αυτών των συντελεστών, λαμβάνομε υπ' όψη το γεγονός ότι στις χημικές αντιδράσεις καταστρέφονται μόρια και δημιουργούνται άλλα, αλλά τα διτομά που συναντώνται στα μόρια, ούτε δημιουργούνται, ούτε καταστρέφονται. Έτσι, ο υδρος διατήρησης της μάζας, εκφράζεται με το ισοζυγιο κάθε στοιχείου που πάγκει μέρος στην αντίδραση :

.//..

"Ο αριθμός των ατόμων του στοιχείου X στα αντιδρώντα σώματα ισούται με τον αριθμό των ατόμων του ίδιου στοιχείου στα προϊόντα της αντίδρασης".

Με βάση το πιο πάνω, μπορούμε να υπολογίσουμε τους συντελεστές οποιας αδήποτε χημικής εξίσωσης που γνωρίζουμε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

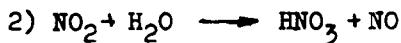
Σειρά εργασίας :

- ι. Γράφομε (χωρίς συντελεστές) δλα τα αντιδρώντα και προϊόντα.
- ii. Στη θέση των αγνωστων συντελεστών τοποθετούμε γράμματα.
- iii. Εφαρμόζουμε τον παραπάνω κανόνα για κάθε στοιχείο που συναντάται στην αντίδραση. Έτσι προκύπτουν η εξισώσεις με η+δ αγνώστους.
- iv. Δίνουμε τυχαία μια τιμή σε ένα συντελεστή (συνήθως $\alpha = 1$) οπότε έχουμε σύστημα η εξισώσεων με η αγνώστους. Επιλύομε το σύστημα και προσδιορίζουμε τις τιμές δλων των γραμμάτων.
- v. Εφ' δουν έχουν προκύψει ηλασματικές τιμές, πολλαπλασιάζουμε δλες τις τιμές που υπολογίσαμε επί το Ε.Κ.Π και μετατρέπονται σε ακέραιες.
- vi. Γράφομε την εξίσωση τοποθετώντας στη θέση των γραμμάτων, τους συντελεστές που υπολογίσαμε.

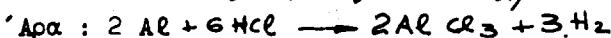
Η πιο πάνω διαδικασία, είναι εφαρμόσιμη για δλες τις χημικές αντιδράσεις. Είναι δημος πολύπλοκη για τις πολύπλοκες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

Επίσης δεν μπορεί να εφαρμοστεί, αν δεν γνωρίζουμε δλα τα προϊόντα και τα αντιδρώντα της αντίδρασης. Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, θα επανέλθωμε στο αντίστοιχο κεφάλαιο (κεφ. 3).

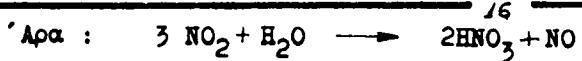
Παραδείγματα : Να υπολογιστούν οι συντελεστές των αντιδράσεων



$$\begin{array}{l} \text{Ισοζύγια : Al : } \alpha = \gamma \\ \text{H : } \beta = 2\gamma \\ \text{Cl : } \beta = 3\gamma \\ \alpha = 1 \quad \beta = 3 \end{array} \left. \begin{array}{l} \alpha = 1 \\ \beta = 3 \\ \gamma = 1 \\ \delta = \frac{3}{2} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \alpha = 1 \\ \beta = 3 \\ \gamma = 1 \\ \delta = \frac{3}{2} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \alpha = 2 \\ \beta = 6 \\ \gamma = 2 \\ \delta = 3 \end{array} \right\}$$



$$\begin{array}{l} \text{Ισοζύγια N: } \alpha = \gamma + \delta \\ \text{O: } 2\alpha + \beta = 3\gamma + \delta \\ \text{H: } 2\beta = \gamma \\ \beta = 1 \end{array} \left. \begin{array}{l} \alpha = \gamma + \delta \\ 2\alpha + 1 = 3\gamma + \delta \\ \gamma = 2 \\ \beta = 1 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \alpha = 2 + \delta \\ 2\alpha = 5 + \delta \\ \beta = 1 \\ \gamma = 2 \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \alpha = 3 \\ \beta = 1 \\ \gamma = 2 \\ \delta = 1 \end{array} \right\}$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{Ισοζύγια : Fe : } \alpha = \gamma \\ \text{H : } \beta = 2\epsilon \\ \text{N : } \beta = 2\gamma + \delta \\ \text{O : } 3\beta = 2 \cdot 3 \cdot \gamma + \delta + \epsilon \end{array} \right\} \begin{array}{l} \alpha = 1 \\ \gamma = 1 \\ \Rightarrow \beta = 2\epsilon \\ \beta = 2 \cdot \delta \end{array} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \alpha = 1 \\ \gamma = 1 \\ \beta = \epsilon/3 \\ \delta = 2/3 \\ \epsilon = 4/3 \end{array} \right\}$$

Πολλαπλασιασμός επί 3 : $\alpha' = 3, \beta' = 8, \gamma' = 3, \delta' = 2, \epsilon' = 4$

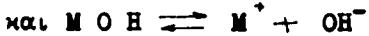
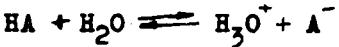


2.7. Ιοντικές αντιδράσεις - Ηλεκτρολύτες

2.7.1. Όπως είδαμε στο 1ο κεφάλαιο, σημαντικές ιοντικές αντιδράσεις συναντώνται κατά τη διάλυση ηλεκτρολυτών (οξέα, βάσεις, άλατα) στο νερό. Η διάσταση των ηλεκτρολυτών σε ιόντα, είναι αμφίδρομη αντιδράση. Μόνο στα άλατα, θεωρούμε πως η αντιδραση είναι μονόδρομη (πλήρη διάσταση σε ιόντα). Στις βάσεις και ιδιαίτερα στα οξέα, η διάσταση δεν είναι πλήρης. Αυτό φαίνεται και από τη μέτρηση των τιμών των ασμωτικών ιδιοτήτων. Η μετρούμενη τιμή του διαλύματος, είναι μικρότερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη για πλήρη διάσταση.

Βαθμός διάστασης ή ιονισμού ηλεκτρολύτη, καλείται το ποσοστό των διαλυμένων μορίων που έχουν μετατραπεί σε ιόντα. Ο βαθμός διάστασης συνήθως εκφράζεται επί τοις εκατό. Ήσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διάστασης ενδιάμεσης ηλεκτρολύτη, τόσο ισχυρότερος θεωρείται. Με βάση το κριτήριο αυτό, οι ηλεκτρολύτες ταξινομούνται σε ασθενείς (όταν ο βαθμός διάστασης είναι μικρός), ισχυρούς (όταν ο βαθμός διάστασης πλησιάζει το 100%), μετρίως ισχυρούς κ.α.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η διάσταση οξέων και βάσεων στο νερό, είναι αμφίδρομη αντιδραση :



Η σταθερά διάστασης του οξέος θα είναι $K = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$

Μέτρο της ισχύος του οξέος, αποτελεί το αντίθετο του δεκαδικού λογαριθμού της σταθεράς ισορροπίας, παριστανόμενο με pK

$$pK = -\log K$$

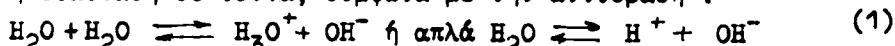
Όσο μεγαλύτερο είναι το K , άρα μικρότερο το pK , τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

Αντίστοιχα για τις βάσεις, έχομε $K = \frac{C_{\text{M}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{MOH}}}$

Σημαντικό είναι να τονίσουμε πως ο βαθμός ηλεκτρολυτικής διάστασης αυξάνεται αυξανόμενης της αραίωσης του διαλύματος και πλησιάζει το 100% (Νόμος της αραίωσης του Ostwald)

2.7.2. Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου = pH

Δικτυβείς μετρήσεις δείχνουν, πως και το καθαρό νερό παρουσιάζει μια μικρή διάσταση σε ιόντα, σύμφωνα με την αντίδραση :



Με όλλα λόγια, το νερό παρουσιάζεται ταυτόχρονα σαν ασθενές οξύ και ασθενής βάση.

Η σταθερά $K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ και επειδή η διάσταση είναι μικρή, άρα η συγκέντρωση του νερού σταθερή (ίση με τη μονάδα), έχουμε (σε 25°C) :

$$K = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \text{ ή } K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\text{gr-Ιον/l} \right)^2 \quad (2)$$

Όταν στο νερό διαλυθεί ένα οξύ, αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου (λόγω της διάστασης του οξέος). Σύμφωνα δημιώς με τη χημική κινητική, δημιώς είπαμε, η σταθερά K θα παραμένει ίδια (εφ'όσον δεν μεταβληθεί η θερμοκρασία). Δηλ. και πάλι $K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\text{gr-Ιον/l} \right)^2$. Αυτό σημαίνει πως η αύξηση των $[\text{H}^+]$ οδηγεί στη μείωση της $[\text{OH}^-]$ (συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου). Το αντίστροφο συμβαίνει, δηλαν στο νερό διαλυθεί κάποια βάση.

Σύμφωνα με την αντίδραση διάσταση του νερού (1), στο καθαρό νερό :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l}$$

Κατά τη διάλυση οξέος αυξάνεται η συγκέντρωση H^+ και μειώνεται αντίστοιχα η συγκέντρωση OH^- : $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l}$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l}$$

Ένα τέτοιο διάλυμα, παρουσιάζει σειρά χαρακτηριστικών ιδιοτήτων (δξινες ιδιότητες)

Κατά τη διάλυση βάσης, αντίστοιχα $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l}$

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l}$$

Το διάλυμα παρουσιάζει και πάλι σύνολο χαρακτηριστικών ιδιοτήτων (βασικές ιδιότητες).

Για τον ευχερέστερο χαρακτηρισμό ενός διαλύματος στη θέση της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου, χρησιμοποιούμε το pH. Αυτό, ορίζεται σαν ο αντίθετος του δεκαδικού λογάριθμου της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (3)$$

(Αντίστοιχα, ορίζεται το $\text{p(OH)} = -\log [\text{OH}^-]$ Ή εξίσωση 2 γίνεται :

$$\text{pH} + \text{p(OH)} = 14$$

Για να προσδιορίσουμε λοιπόν αν και σε τι βαθμό ένα διάλυμα παρουσιάζει δξινες ή βασικές ιδιότητες, αρκεί να γνωρίζουμε τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου :

Αν $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l} \Leftrightarrow \text{pH} < 7$: δξινό διάλυμα

Αν $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l} \Leftrightarrow \text{pH} = 7$: ουδέτερο -"-

Αν $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ gr-Ιον/l} \Leftrightarrow \text{pH} > 7$: βασικό (ή αλκαλικό) διάλυμα

.../..

Οι συγκεντρώσεις ιδόντων H^+ εκφράζονται πλέον (με το ρΗ) με μικρούς αριθμούς, συνήθως από 0 ως 14. (Προσοχή δημος : μικρό ρΗ σημαίνει μεγάλη συγκέντρωση H^+). Τα ισχυρά δεινά διαλύματα παρουσιάζουν ρΗ περίπου 0, αφού τα ισχυρά αλκαλικά, περίπου 14.

Η σημασία του προσδιορισμού του ρΗ ενός διαλύματος, είναι πολύ μεγάλη. Αυτός, γίνεται χρωματομετρικά, με ικανοποιητική ακρίβεια. Η μέθοδος στηρίζεται στην αλλαγή χρώματος ορισμένων οργανικών ουσιών (δείκτες), με την αλλαγή της συγκέντρωσης ιδόντων υδρογόνου (βλ. στη συνέχεια). Σήμερα, χρησιμοποιείται χάρτης, εμποτισμένος σε διάφορους δείκτες και η μέθοδος είναι ταχεία και πολύ εύχρηστη. Για τον ακριβή προσδιορισμό του ρΗ υπάρχουν και χρησιμοποιούνται ειδικά δργανά, (ρΗ - μέτρα) (ηλεκτρομετρικός προσδιορισμός).

2.7.3. Ρυθμιστικά διαλύματα

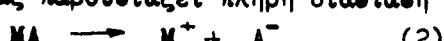
Ρυθμιστικά διαλύματα ή συστήματα, είναι μικτά ηλεκτρολυτικά διαλύματα ωρισμένου ρΗ, το οποίο πρακτικά είναι ανεξάρτητο της αραίωσης του διαλύματος και δεν επηρρεάζεται από τη προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων. Τέτοια διαλύματα είναι συνήθως τα μικτά υδατικά διαλύματα ασθενών οξέων ή βάσεων και των αλάτων τους.

Η σχετική σταθερότητα του ρΗ προκύπτει από τα ακόλουθα :

Το αραίο οξύ (ή βάση) επειδή είναι ασθενές, παρουσιάζει μικρό βαθμό διάστασης : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ (1)

δρα και μικρή συγκέντρωση ιδόντων

Το αντίστοιχο άλας παρουσιάζει πλήρη διάσταση :



Άρα υψηλή συγκέντρωση ιδόντων.

Τελικά λοιπόν έχουμε μικρή συγκέντρωση ιδόντων H^+ (λόγω της (1)) και σχετική υψηλή συγκέντρωση ιδόντων A^- (λόγω κύρια της (2)).

Άν στο διάλυμα προστεθεί τώρα μικρή ποσότητα κάποιου οξέος, τα δημιουργούμενα ιδόντα H^+ από τη διάσταση, θα αντιδρούν με ιδόντα A^- , σύμφωνα με την αντίδραση (1), προς HA , θατε η σταθερά ισορροπίας της (1) : $K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ να παραμένει σταθερά.

Αποτέλεσμα θα είναι, το ρΗ να μένει πρακτικά σταθερό (ελάχιστη μεταβολή).

(Δικριβώς αντίστοιχα φαινόμενα, συμβαίνουν και στη περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος ασθενούς βάσης και άλατος της).

Βέβαια, τα πιο πάνω ισχύουν για προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξεών ή βάσεων. Άρα, ο ρυθμιστικός ρόλος αυτών των διαλυμάτων αναφέρεται σε ωρισμένη περιοχή ρΗ.Π.χ. Διάλυμα οξικού οξέος και οξικού νατρίου, αποτελεί ρυθμιστικό διάλυμα για τη περιοχή ρΗ $3,7 \div 5,6$.

Επίσης, διάλυμα βορικού οξέος και τετραβορικού νατρίου (βόρακα), για τη περιοχή ρΗ $6,8 \div 9,2$.

19

Σημειώνομε, πως η ακριβής τιμή του ρΗ του ρυθμιστικού διαλύματος, καθορίζεται από τη σχέση συγκεντρώσεων μεταξύ οξέος (ή βάσης) και του όλατός του.

2.7.4. Ηλεκτρολυτικοί δείχτες

Ηλεκτρολυτικοί δείχτες καλούνται ηλεκτρολυτικά διαλύματα ωρισμένων ουσιών με κύριο χαρακτηριστικό την αλλαγή χρώματος διαν το ρΗ μεταβάλλεται (εε ωρισμένη περιοχή τιμών). Οι δείχτες είναι οργανικές ενώσεις, ασθενούς οξίνου ή βασικού χαρακτήρα, των οποίων τα αδιάστατα μέρια έχουν χρώμα διαφορετικό των ιδιων (αυτό συνήθως οφείλεται σε ενδομοριακές ανασυγκροτήσεις κατά τις οποίες, εμφανίζονται νέες χρωμοφρέσι ομάδες).

Το χαρακτηριστικό αυτό, κάνει τους δείχτες πολύ χρήσιμους για τον υπολογισμό του ρΗ οποιουδήποτε διαλύματος. Η περιοχή ρΗ στην οποία παρατηρείται η αλλαγή χρωματισμού, άρα και η περιοχή χρησιμοποίησης του δείκτη, είναι περίπου 2 μονάδες ρΗ ($\rho k \pm 1$). Αυτό σημαίνει πως για να καλύψουμε δλο το φέσμα των ρΗ που συναντάμε στα διαλύματα, χρειάζονται αρκετοί δείχτες. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω πίνακα:

Δείκτης	Περιοχή ρΗ ($\approx \rho k \pm 1$)	Χρώμα σε ρΗ < ρk Χρώμα σε ρΗ $> \rho k$
---------	--	---

Ιώδες μεθυλίου	0,8 - 3	Κυανό	Ιώδες
Πορτοκαλόχρουν μεθυλίου	3,1 - 4,4	Ερυθρό	Πορτοκαλόχρουν
Ερυθρό μεθυλίου	4,2 - 6,3	Ερυθρό	Κίτρινο
Π-νιτροφαινόλη	5,8 - 7,4	Άχρωμο	Κίτρινο
Ηλιετρόπιο	6,5 - 8,3	Ερυθρό	Μπλέ
Ερυθρό Κρεσσόλης	7,2 - 8,8	Κίτρινο	Ερυθρό
Φαινολοφθαλείνη	8,3 - 10	Άχρωμο	Ερυθρό
Κίτρινο αλιζαρίνης	10,2 - 12,3	Κίτρινο	Πορτοκαλόχρουν
Διεσούλφουνικό ινδικό	11,2 - 13,9	Μπλέ	Κίτρινο

Η χρήση δείκτων, δπως οι πιο πάνω, δεν δίνει ικανοποιητική ακρίβεια, στη μέτρηση ρΗ, δεδομένου ότι ο χρωματισμός γίνεται σε ένα εύρος περίπου 2 μονάδων. Για αυτό, δται απαίτεται μεγαλύτερη ακρίβεια, χρησιμοποιούνται μέγιματα κατάλληλων δείκτων, οπότε έχομε απότομη αλλαγή του χρωματισμού σε συγκεκριμένες τιμές ρΗ (μικτοί δείχτες). Μέγιματα όλων δείκτων χρησιμοποιούνται επίσης για να καλύψουν μεγαλύτερες περιοχές ρΗ και που, αλλάζουν διάφορα χρώματα, καθώς το ρΗ μεταβάλλεται.

Τέτοιος δείκτης είναι το μέγιμα : "ερυθρό μεθυλίου, α-ναφθαλοφθαλείνη, θυμολοφθαλείνη, φαινολοφθαλείνη, κυανούν της βραμφοφαινόλης" που καλύπτει το φέσμα ρΗ 4-11 και καλείται γενικός δείκτης.

Για δμεση σκακτική χρήση και προσεγγιστικό προσδιορισμό του ρΗ, χρησιμοποιείται σήμερα χάρτης εμποτισμένος σε δείκτη (γενικό ή ειδικούς κατά λωρίδες). Όπως δε είπαμε, για την ακριβή προσδιορισμό του ρΗ

(εργαστήριο) χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικές διατάξεις που δίνουν απ' ευθείας τις τιμές του pH.

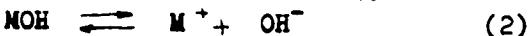
2.7.5. Εξουδετέρωση - Υδρόλυση

Δυό σημαντικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε ηλεκτρόλυτικά διαλύματα είναι η εξουδετέρωση οξέος ή βάσης και η υδρόλυση άλατος.

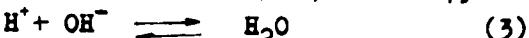
Όπως είδαμε, κατά τη διάλυση οξέος σε νερό, αυξάνεται η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου κατά την αντίδραση της διάστασης :



Αντίστοιχα, κατά τη διάλυση βάσης :

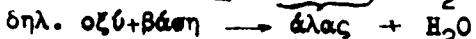
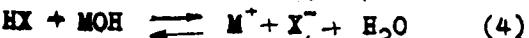


Άλλα σύμφωνα με την αντίδραση διάστασης του νερού :



Όταν λοιπόν αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων H^+ και OH^- λόγω αντίστοιχα των (1) και (2), τότε αυτά αντιδρούν μεταξύ τους κατά την αντίδραση (3), ώστε $K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \left(\frac{37^\circ\text{-ion}}{\rho t} \right)^2$ ($\epsilon = 25^\circ\text{C}$)

Συνολικά οι τρεις αντιδράσεις παρίστανται από την :



Λα υποθέσουμε δτι έχομε ένα διάλυμα (pH μικρό, μεγάλη συγκέντρωση ιόντων H^+), με τη σταδιακή προσθήκη βάσης, ιόντα H^+ δεσμεύονται από τα OH^- προς νερό, άρα το pH αυξάνει σταδιακά. Κατά συνέπεια το διάλυμα εξουδετερώνεται. Η εξουδετέρωση ολοκληρώνεται δταν $\text{pH} = 7$ (ουδέτερο διάλυμα). Αντίστροφα, βασικό διάλυμα ($\text{pH} > 7$) εξουδετερώνεται με προσθήκη της αναγκαίας ποσότητας οξέος, μετατρεπόμενο σε ουδέτερο ($\text{pH} = 7$).

(Έχομε αντίστοιχα, εξουδετέρωση οξέος από βάση, και εξουδετέρωση βάσης από οξύ).

Έχομε πει πως η διάσταση άλατος στο νερό, θεωρείται πλήρης, δηλ.



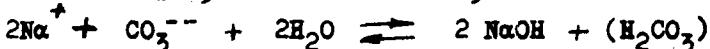
Η αντίδραση δημιουργίας της εξουδετέρωσης (4) θεωρείται αμφίδρομη, δηλαδή μεταξύ των ιόντων του άλατος και του νερού έχομε την αντίδραση :



Η αντίδραση αυτή καλείται υδρόλυση άλατος. Σύμφωνα με την θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Αγγληνικού, η υδρόλυση είναι αντίδραση αντίστροφη της εξουδετέρωσης (λαμβάνοντας δημιουργία της νεώτερες θεωρίες (Brönsted - Lowry) μια τέτοια θεώρηση δεν είναι σωστή. Η υδρόλυση είναι αντίδραση μεταξύ ιόντων και του νερού θεωρούμενου δχι σαν μέσον διάλυσης, άλλα σαν αντίδρασης τηρίου).

Η σταθερά της εξίσωσης (4a) Εξηγείται σταθερά υδρόλυσης.

Στη περίπτωση που η αντίδραση ενός των ιόντων του άλατος και του νερού οδηγεί σε προιόν που απομακρύνεται από το διάλυμα, για να διατηρηθεί η τιμή της σταθεράς υδρολύσεως, το σημείο ισορροπίας του διαλύματος μετατοπίζεται προς τα αριστερά π.χ., κατά τη διάλυση ανθρακικού νατρίου στο νερό.



Το NaOH είναι ισχυρή βάση και παραμένει σε μορφή ιόντων.

Το H_2CO_3 δημιουργεί μόνο θεωρητικά. Στη πράξη, διασπάται σε CO_2 (αέριο που φεύγει από το διάλυμα) και H_2O . Συνολικά λοιπόν :



Τελικό λοιπόν αποτέλεσμα της διάλυσης ανθρακικού νατρίου στο νερό, είναι η δημιουργία ισχυρού αλκαλικού διαλύματος.

Γενικά πάντως, η υδρόλυση είναι αμφίδρομη αντίδραση μεταξύ των ιόντων που δημιουργούνται κατά την ηλεκτρολυτική διάσταση άλατος και του νερού.

ΚΕΦ.ΤΡΙΤΟ : ΟΣΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ

3.1. Γενικά - Αριθμός οξείδωσης. Σύμφωνα με τη θεωρία των χημικών δεσμών, οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των ατόμων (σχηματισμός μορίων), είναι ηλεκτρονικής φύσης και οφείλονται γενικά σε αλληλεπιδράσεις και μετακινήσεις των ηλεκτρονίων, κύρια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων (στιβάδα σθένους). Πιο συγκεκριμένα, ένα άτομο συμμετέχοντας στη δημιουργία μορίου μιας χημικής ένωσης, προσλαμβάνει ή αποδίδει ηλεκτρόνια μετατρεπόμενο σε ιόν (ετεροπολικές ενώσεις) ή συνεισφέρει για δημιουργία κοινών ζευγών ηλεκτρονίων (ομοιοπολικές ενώσεις). Οι μετατοπίσεις αυτές ηλεκτρονίων, εκφράζονται με τον αριθμό οξείδωσης. Ήτοι, για τις ετεροπολικές ενώσεις, αριθμός οξείδωσης είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει ή απορίλλει το άτομο (αρνητικός και θετικός αριθμός οξείδωσης αντίστοιχα). Π.χ. Στην ένωση NaCl το Na έχει απορίλλει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο έχει προσληφθεί από το Cl. Το Na έχει λοιπόν αριθμό οξείδωσης +1 και το Cl -1.

Στις ομοιοπολικές ενώσεις, αριθμός οξείδωσης, είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που το άτομο συνεισφέρει για τη δημιουργία ζευγών. Αυτός θεωρείται θετικός για το ηλεκτροθετικότερο, και αρνητικός για το ηλεκτραρνητικότερο των δύο ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό. Π.χ. Στην ένωση HCl και τα δύο άτομα (H, Cl) συνεισφέρουν από ένα ηλεκτρόνιο για δημιουργία κοινού ζεύγους. Το Cl είναι ηλεκτραρνητικότερο του H, δηρα οι αριθμοί οξείδωσης είναι για το H : +1, για το Cl : -1.

Σημείωση : Ο αριθμός οξείδωσης είναι έννοια συγγενής με το σθένος, αλλά διαφορετική. Το σθένος εκφράζει δυνατότητα των ατόμων ενός στοιχείου να φτιάξουν δεσμούς με όλα άτομα, αφού ο αριθμός οξείδωσης αναφέρεται σε άτομα που έχουν φτιάξει δεσμούς (εκφράζει δχλ δυνατότητα αλλά πραγματικότητα). Έτσι, τα στοιχεία δταν δεν είναι ενωμένα με όλα (δεν συμμετέχουν σε χημικές ενώσεις) έχουν αριθμό οξείδωσης μηδέν, αφού σθένος διάφορο του μηδενός (ίσο με αυτό που παρουσιάζουν στις χημικές ενώσεις).

Από τα προηγούμενα και λαμβάνοντας υπ'όψη την ηλεκτρονική δομή των ατόμων, έχουν προκύψει ορισμένα συμπεράσματα, χρήσιμα για τον υπολογισμό του αριθμού οξείδωσης στοιχείων που συναντώνται σε μιά γνωστή χημική ένωση :

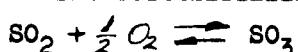
1. Τα ουδέτερα στοιχεία (με τη μορφή ελευθέρων ατόμων ή μορίων) έχουν αριθμό οξείδωσης ίσο με μηδέν.
2. Το οξυγόνο, στις ενώσεις του έχει αριθμό οξείδωσης -2 (εκτός των υπεροξειδίων : -1 και της ένωσής του με F: +2).
3. Το υδρογόνο στις ενώσεις του με αμέταλλα έχει αριθμό οξείδωσης +1 και με μέταλλα -1.
4. Τα αλκαλιμέταλλα (ομάδα Ia: Li, Na, K,...) στις ενώσεις τους έχουν αριθμό οξείδωσης +1.
5. Τα μέταλλα έχουν θετικό αριθμό οξείδωσης.

Τα αμέταλλα, αρνητικό δταν ενώνονται με μέταλλα ή υδρογόνο, θετικό δταν ενώνονται με οξυγόνο (εξαίρεση: Το F πάντα -1).

Κανόνας : "Σε κάθε χημική ένωση, το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης δλων των ατόμων που συναντώνται στο μόριο της ισούται με μηδέν".

Παράδειγμα υπολογισμού αριθμού οξείδωσης : Στην ένωση HNO_3 να βρεθεί ο αρ. οξείδωσης του N : Έστω X το ζητούμενο. Σύμφωνα με τα προηγούμενα : $(+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0 \rightarrow X = +5$

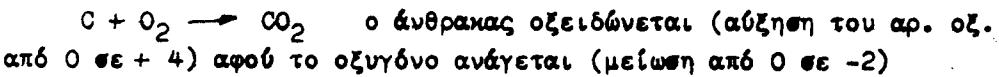
3.1.2. Οξείδωση και αναγωγή : 'Όταν συμβαίνει μιά χημική αντίδραση, χημικοί δεσμοί "σπάνε" και δημιουργούνται νέοι. Τα άτομα λοιπόν, φτιάχνουν νέες χημικές ενώσεις. Σ'αυτές υπάρχει περίπτωση να παρουσιάζουν διαφορετικό αριθμό οξείδωσης απ'ότι στις προηγούμενες. Οι αντιδράσεις αυτές καλούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (βλ. κεφ. 2) π.χ.



Σε αυτή το S παρουσιάζει αριθμό οξείδωσης +4 στην ένωση SO_2 και +6 στην SO_3 . Οξειδοαναγωγής είναι και δλες οι αντιδράσεις σύνθεσης και αποσύνθεσης : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, κ.λ.π.

./..

Κατά μία οξειδωσαναγωγική αντίδραση, λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα της οξείδωσης και της αναγωγής. Οξείδωση ενδέστι στοιχείου καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται (αλγεβρικά) ο αριθμός οξείδωσης του στοιχείου. Δυνητική στοιχείου καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μειώνεται ο αριθμός οξείδωσης του στοιχείου π.χ. στην αντίδραση



Είναι φανερό διεύ κάθε οξείδωση συνεπάγεται και μία αναγωγή. Για τοντο, οι αντιδράσεις αυτές καλούνται οξειδωσαναγωγικές.

Σώματα (στοιχεία ή χημικές ενώσεις) που προκαλούν οξείδωση διλλων στοιχείων, ονομάζονται οξειδωτικά (π.χ. οξυγόνο, χλωρίο, Νιτρικό οξεύ κ.α.). Αντίστοιχα σώματα προκαλούνται αναγωγή, ονομάζονται αναγωγικά (π.χ. άνθρακας, μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο, αλκαλομέταλλα κ.α.)

3.1.3. Γραμμοισοδύναμα οξειδωτικών και αναγωγικών συμάτων

Στις αντιδράσεις οξειδωσαναγωγής, άλλα και γενικότερα, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα γραμμοισοδύναμα των χημικών ενώσεων (ή στοιχείων).

Μιλώντας για την έκφραση της συγκέντρωσης διαλυμάτων (κεφ. 1) είχαμε δώσει ένα πρώτο ορισμό του γραμμοισοδύναμου. Ο ορισμός, γενικεύεται στις οξειδωσαναγωγικές δράσεις.

Γραμμοισοδύναμο οξειδωτικού στοιχείου καλείται ποσότητα του στοιχείου [ση με το γραμμοατομό του δια του αριθμού που εκφράζει τη μείωση του αριθμού οξείδωσης του στοιχείου κατά την οξειδωσαναγωγική αντίδραση που συμμετέχει. Αντίστοιχα, γραμμοισοδύναμο αναγωγικού στοιχείου καλείται ποσότητα [ση με το γραμμοάτομο δια του αριθμού που εκφράζει την αύξηση του αριθμού οξείδωσης του κατά την οξειδωσαναγωγική αντίδραση].

Έτσι, ένα στοιχείο μπορεί να παρουσιαστεί με περισσότερα του ενδέ γραμμοισοδύναμα π.χ. $2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO$. Στην αντίδραση αυτή ο αρ. οξ. του Fe αυξάνεται κατά 2, άρα το γραμμοισοδύναμο του (γρ-εγ) ισούται με $56/2 = 28$ γρ

$2Fe C_3 + S_{η}C_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + S_{η}Cl_4$. Σε αυτή την αντίδραση, ο αρ. οξ. του Fe μεταβάλλεται κατά 1 (από +3 σε +2), άρα το γραμμοισοδύναμο του ισούται με 56 γρ

Γραμμοισοδύναμο οξειδωτικής ή αναγωγικής ένωσης καλείται η ποσότητα της σε γραμμάρια, που περιέχει ένα γραμμοισοδύναμο του οξειδούμενου ή αναγόμενου στοιχείου της ένωσης.

3.1.4. Υπολογισμός συντελεστών οξειδωσαναγωγικών αντιδράσεων

Πολλές αντιδράσεις οξειδωσαναγωγής είναι πολύπλοκες. Σε άλλες δεν γνωρίζουμε δια τα προϊόντα ή αντιδρώντα (ελλειπές αντιδράσεις). Για αυτές τις περιπτώσεις, ο υπολογισμός των συντελεστών στη βάση των δεσμών ειπώθηκαν στο 2ο κεφάλαιο, είναι δύσκολος ή αδύνατος.

./..

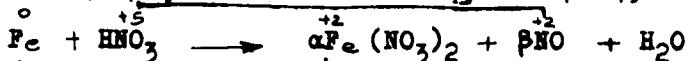
Πολύ πιο εύχρηστος είναι ο τρόπος που στηρίζεται στο τύπο.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Αριθμός ατόμου} \\ \text{οξειδούμενου στοιχείου} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{Μεταβολή} \\ \text{αρ. οξειδωσης} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Αρ. ατόμων} \\ \text{αναγόμ. στοιχ.} \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \text{μεταβολή} \\ \text{αρ. οξείδ.} \end{array} \right]$$

Η σειρά εργασίας τροποποιείται ως εξής :

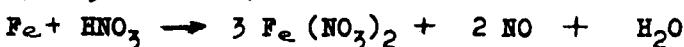
1. Γράφομε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα
2. Υπολογίζομε τους αριθμούς οξειδωσης, ποιοι και πόσο μεταβάλλονται
3. Εφαρμόζομε τον πιο πάνω τύπο για το οξειδούμενο και αναγόμενο στοιχείο στο ένα μέλος της αντίδρασης (συνήθως το πρώτο) και υπολογίζομε τους δύο συντελεστές των στοιχείων ή χημ. ενώσεων που αυτά συναντώνται
4. Με γνωστούς 2 συντελεστές, εφαρμόζομε το ισοζύγιο για κάθε στοιχείο και υπολογίζουμε έτσι και τους υπόλοιπους συντελεστές.
5. Μετατρέπομε τους τυχόν κλασματικούς σε ακέραιους (πολλαπλασιάζοντας δύος επί το Ε.Κ.Π.)
6. Άν χρειάζεται, συμπληρώνομε H_2O

π.χ. Υπολογισμός των συντελεστών της αντίδρασης :



Έχομε οξειδωση του Fe κατά 2 και αναγωγή μέρους του N κατά 3
Εφαρμόζομε τον τύπο στο 20 μέλος (γιατί δεν ανάγκησε δύο το N του 1ου μέλους):

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \cdot 2 = \beta \cdot 3 \\ \alpha = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \alpha = 3 \\ \beta = 2 \end{array}$$



Συμπληρώνομε (ισοζύγια)



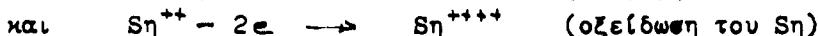
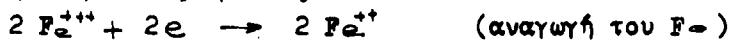
3.1.5. Η αναγωγή σαν ηλεκτροχημικό φαινόμενο

Εξετάζοντας από ηλεκτρονικής πλευράς τα οξειδαναγωγικά φαινόμενα, καταλήγομε στο συμπέρασμα ότι αυτά οφείλονται σε μετατοπίσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων. Διν εξαιρέσουμε μάλιστα τις οξειδαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες συναντώνται μόνο ομοιοπολικές ενώσεις (π.χ. καύση του δινθρακα), μπορούμε να δώσουμε τον ακόλουθο ορισμό : Οξειδωση γενικά καλείται η αποβολή ηλεκτρονίων, αφού αναγωγή ή πρόληψη ηλεκτρονίων.

Έτσι στην αντίδραση



Έχομε τις ηλεκτρονικές δράσεις :



.//.

Η ευκολία αποβολής ή πρόσληψης ηλεκτρονίων λοιπόν από ένα στοιχείο, καθορίζει την οξειδωτική ή αναγωγική ικανότητά του.

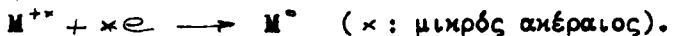
Η ευκολία αυτή εξαρτάται από τη φύση του στοιχείου και εκφράζεται ποσοτικά με την έννοια του καλούμενου Ηλεκτρολυτικού δυναμικού (ή δυναμικού οξειδοαναγωγής), που εξετάζομε αμέσως παρακάτω.

ΚΕΦ. ΤΕΤΑΡΤΟ : ΓΛΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ - ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΕΣ

4.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ - ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ

Αν ένα μέταλλο εμβαπτισθεί σε διάλυμα (ή τήγμα) ιόντων του, τότε αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος (ή τήγματος). Η διαφορά αυτή δυναμικού ονομάζεται ηλεκτρολυτικό δυναμικό ή δυναμικό οξειδοαναγωγής του μετάλλου. Το σύστημα μετάλλου - διαλύματος (ή τήγματος) καλείται Ημιστοιχείο. Το μέταλλο καλείται ηλεκτρόδιο του ημιστοιχείου. Σαν ηλεκτρόδιο μπορούμε να έχουμε - με κατάλληλη διάταξη - υγρό (π.χ. Ή_g) ή ακριδαία και αέριο (π.χ. Ή₂). Το διάλυμα (ή τήγμα) καλείται λουτρό του ημιστοιχείου.

Εξήγηση του φαινομένου : Λόγω της διαφορετικής χημικής συμπεριφοράς των ατόμων του μετάλλου από τη μιά και των θετικών ιόντων του διαλύματος (ή τήγματος) από την άλλη, κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα, συντελείται οξειδωτική ή αναγωγική αντίδραση : Είτε άτομα του ηλεκτροδίου αποβάλλουν ηλικετρόνια (οξειδώνονται) και μετατρέπονται σε θετικά ιόντα που προστίθενται στο διάλυμα, κατά την αντίδραση : $M^{\circ} - x e \rightarrow M^{+x}$ (x : μικρός ακέραιος) είτε αντίστροφα, θετικά ιόντα του διαλύματος προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (ανάγονται) κατά την επαφή τους με το ηλεκτρόδιο, κατά την αντίδραση :

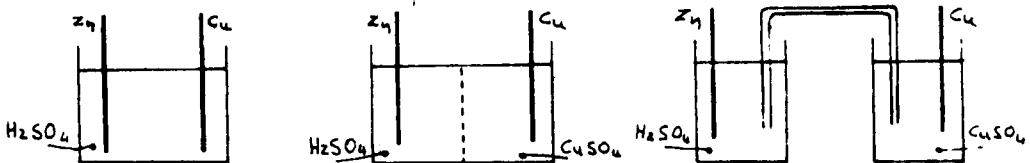


Στη πρώτη περίπτωση, αυξάνουν τα θετικά ιόντα του λουτρού και ταυτόχρονα στο ηλεκτρόδιο, τα αρνητικά φορτία (λόγω της περίσσειας ηλεκτρονίων που τα άτομα εγκαταλείπουν σ' αυτό). Αυτίστροφη είναι η διάταξη των ηλεκτρικών φορτίων στη δευτερη περίπτωση. Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και λουτρού. Η τάση αυτή τείνει να σταματήσει το φαινόμενο, και δταν ανέλθει σε μιά ορισμένη τιμή (ηλεκτρολυτικό δυναμικό), η παραπάνω χημική δράση αναστέλλεται. Η τιμή αυτή εξαρτάται από τη φύση του μετάλλου και των ιόντων του λουτρού, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος. Το ηλεκτρολυτικό δυναμικό των διάφορων μετάλλων (και αμετάλλων) μετρείται σε θερμοκρασία 25°C και συγκέντρωση ιόντων μετάλλου 1N. Η μέτρηση είναι συγκριτική : Συγκρίνομε τις διάφορα ημιστοιχεία με το ημιστοιχείο υδρογόνου που συμβατικά θεωρούμε πως για τη πιο πάνω συγκέντρωση και θερμοκρασία έχει ηλεκτρολυτικό δυναμικό μηδέν.

./..

Έτσι προκύπτει η ηλεκτρολυτική σειρά των στοιχείων που παρέχει ομαντικά συμπεράσματα για τις χημικές τους ιδιότητες (βλ. πιν. 3) Τα προκύπτοντα δυναμικά καλούνται και κανονικά δυναμικά. Με τη μεταβολή των συνθηκών (θερμοκρασία, συγκέντρωση) οι τιμές των ηλεκτρολυτικών δυναμικών μεταβάλλονται.

4.2. Γαλβανικά στοιχεία ή απλά, στοιχεία, καλούνται διατάξεις που δημιουργούνται με την ηλεκτρολυτική σύνδεση δύο διαφορετικών ημι-στοιχείων. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται κατά συνέπεια: Από το δοχείο που μέσα του βρίσκεται το διάλυμα (ή τήγμα) ιόντων και που ονομάζεται λουτρό του στοιχείου. Επίσης, από δύο ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα στο λουτρό. Το λουτρό συνήθως είναι ενιαίο (οπότε τα ηλεκτρόδια είναι οπωσδήποτε διαφορετικά). Υπάρχει δημις περίπτωση να έχουμε στο ίδιο δοχείο δύο διαφορετικά διαλύματα χωρισμένα με ημι-περατό διάφραγμα, ή ακόμα, δύο διαλύματα σε διαφορετικά δοχεία, συνδεδμένα δημις μεταξύ τους με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.



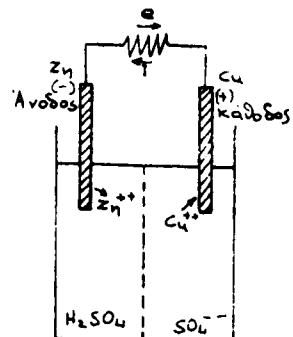
Μεταξύ των ηλεκτρόδων του στοιχείου αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού που οφείλεται στο διαφορετικό ηλεκτρολυτικό δυναμικό των δύο ημι-στοιχείων. Αυτή ονομάζεται **δυναμικό του στοιχείου**. Αν συνδέσουμε τα ηλεκτρόδια του στοιχείου με ηλεκτρική καταυλωση τότε θα έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (συνεχούς). Αυτό οφείλεται στο δυναμικό του στοιχείου, που διατηρείται λόγω των χημικών αντιδράσεων που συντελούνται μεταξύ ηλεκτρόδων και ιόντων του διαλύματος. Το γαλβανικό στοιχείο είναι λοιπόν διάταξη με την οποία παράγεται ηλεκτρική ενέργεια από χημικές αντιδράσεις (μετατροπή "χημικής" σε ηλεκτρική ενέργεια). Συνοπτικά τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που συντελούνται κατά τη λειτουργία του στοιχείου αναφέρονται στην συνέχεια (όπου για παράδειγμα πήραμε το στοιχείο Daniel).

Στο ηλεκτρόδιο με το μικρότερο δυναμικό (Zn)

έχουμε μεγαλύτερη συσσώρευση ηλεκτρονίων

(αρνητικός πόλος ή άνοδος) καθώς άτομα διαλύνονται μετατρεπόμενα σε ιόντα (οξείδωση):

$Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$. Στο άλλο ηλεκτρόδιο (Cu) παρατηρείται έλλειψη ηλεκτρονίων, καθώς θετικά ιόντα του διαλύματος ανάγοντα προς ουδέτερα άτομα: $Cu^+ + 2e \rightarrow Cu^0$ (θετικό ηλεκτρόδιο ή καθόδος).



Έτσι, ηλεκτρόδια κινούνται (μέσω της ηλεκτρικής κατανάλωσης) από την άνοδο (-) στη κάθοδο (+) με αποτέλεσμα παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η διαδικασία θα πυνεχίζεται μέχρι την "εξάντληση" των διαλυμάτων (μικρή συγκέντρωση σε Cd^{++} με γάλη σε Zn^{++}). Το διάλυμα και τα ηλεκτρόδια πρέπει να εκλέγονται έτσι ώστε να αποφεύγεται το φατνόμενο της πρόλωσης του στοιχείου (επικάλυψη των ηλεκτροδίων με άλλα σώματα π.χ. αέριο υδρογόνο) που σημαίνει διακοπή των παραπάνω ηλεκτροχημικών δράσεων. Πρέπει επίσης να εξασφαλίζεται μια αξιόλογη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, καθώς και μια ποσοτική αξιόλογη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας πριν την εξάντληση του στοιχείου.

Είδη γαλβανικών στοιχείων

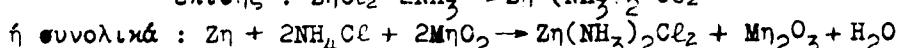
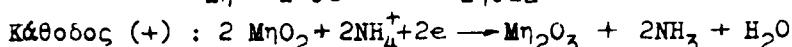
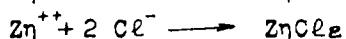
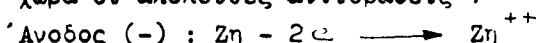
i) Πρότυπα στοιχεία

ii) Υγρά -"-

iii) Ξηρά -"-

iv) Στοιχεία καυσίμων

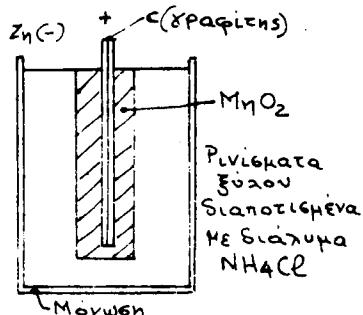
Πιο κάτω θα εξετάσουμε το ξηρό στοιχείο Leclanche που βρήκε και τη πιο πλατιά πραχτική εφαρμογή. Σε αυτό, σαν άνοδος χρησιμοποιείται ψευδάργυρος (Ζη). Για την απλοποίηση, η άνοδος αποτελεί ταυτόχρονα και το δοχείο (που εξωτερικά μονίμεται, εκτός του ακροδέκτη (-)). Σαν κάθοδος (+) χρησιμοποιείται ράβδος γραφίτη περιβαλλόμενη από ιδικούς πυρολουστή (Μη₂O₂). Ωστόσο λουτρό χρησιμοποιείται διάλυμα NH₄Cl. Για να είναι το στοιχείο ξηρό, με το διάλυμα αυτό εμποτίζονται ρινίσματα ξύλου και άλλα υλικά. Κατά τη λειτουργία του στοιχείου λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις :



Η τάση του πιο πάνω στοιχείου είναι 1,5 Volt

4.3. Συσσωρευτές

Τα γαλβανικά στοιχεία παρουσιάζουν ουσιαστικά μετονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση τους : α) Παρέχουν μικρά ποσά ηλεκτρικής ενέργειας. β) Μετά την εξάντλησή τους, τα περισσότερα από αυτά δεν συμφέρει ή δεν είναι δυνατό να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση και να ξαναχρησιμοποιηθούν.



Τα μειονεκτήματα αυτά παρακάμπτονται με τη χρήση των συσσωρευτών. Αυτοί είναι ομάδες στοιχείων, κατάλληλα συνδεμένων, ώστε να αυξάνεται η τάση και η χωρητικότητα, με κύριο χαρακτηριστικό το διάστημα μεταξύ της εξάντλησης τους (εκφόρτιση), επανέρχονται στην αρχική τους καθάσταση, καθότι παρέχονταις (κατά αντίστροφη φορά) ηλεκτρική ενέργεια (με πηγή συνεχούς ρεύματος), οι αυτιδράσεις γίνονται κατά την αντίθετη φορά (αντιστρεπτά στοιχεία).

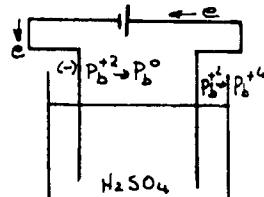
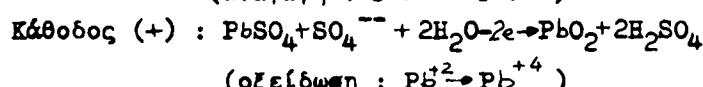
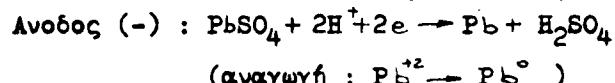
Χαρακτηριστικά μεγέθη των συσσωρευτών είναι :

- ι) Χωρητικότητα : Το συνολικό φορτίο που αποδίδει ο συσσωρευτής κατά την εκφόρτισή του. Μετρείται σε Ah - αμπερώρια.
 - ii) Τάση (σε Volt)
 - iii) Μέγιστη ένταση ρεύματος φόρτισης του συσσωρευτή (σε A).
- Στη πράξη, χρησιμοποιούνται δύο τύποι συσσωρευτών :
- Όξινοι συσσωρευτές ή συσσωρευτές μολύβδου
 - Αλκαλικοί συσσωρευτές
- α) Συσσωρευτές Μολύβδου

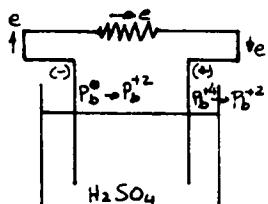
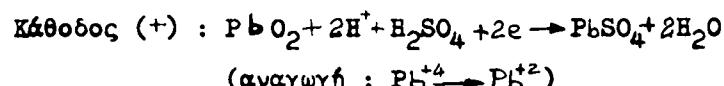
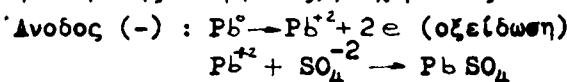
Σαν λουτρό του συσσωρευτή χρησιμοποιούνται διάλυμα θειικού οξεός (H_2SO_4).

Σαν ηλεκτρόδια, πλάκες μολύβδου (Pb) που κατά την εμβάπτισή τους στο διάλυμα H_2SO_4 προεβάλονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακού στρώματος $PbSO_4$.

Κατά τη φόρτιση, έχουμε τις ακόλουθες αυτιδράσεις (που συντελούνται με τη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας):



Κατά την εκφόρτιση (λειτουργία σαν γαλβανικό στοιχείο : παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας), έχουμε τις αυτιδράσεις :



Ο συσσωρευτής αποτελείται από αρκετά στοιχεία (ζεύγη πλακών) με κατάλληλη συνδεσμολογία, ώστε να αυξάνεται η τάση και η χωρητικότητα. Ανά γαλβανικό στοιχείο, επιτυγχάνεται τάση 2 V.

.//..

Στους βιομηχανικούς συσσωρευτές μολύβδου, οι πλάκες κατασκευάζονται από αντιμονιούχο μόλυβδο για καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Η τοποθέτηση των πλακών είναι κατάλληλη ώστε να υπάρχουν αρκετές στον ελάχιστο δυνατό χώρο (σχήμα δικτυωτό).

Οι πλάκες μονώνονται μεταξύ τους για την αποφυγή βραχυκυλώματος. Επίσης με μορφή πάστας τοποθετούνται τα ενεργά υλικά. (Pb_3O_4 για τις θετικές, PbO για τις αρνητικές πλάκες). Το δοχείο κατασκευάζεται από μονωτικό υλικό που δεν προσβάλεται από το H_2SO_4 (γυαλί, πλαστικό κ.α.). Το ρεύμα φόρτισης συνήθως έχει μέγιστη τιμή 1 ση με το 1/10 της χωρητικότητας του συσσωρευτή.

Παρατηρούμε πως κατά τη φόρτιση, γίνονται ακριβώς τα αντίθετα χημικά φαινόμενα από ότι στην εκφόρτιση. Επίσης, παρατηρούμε ότι κατά τη φόρτιση έχουμε παραγωγή H_2SO_4 (άρα μεγαλύτερης περιεκτικότητας διάλυμα), αφού κατά την εκφόρτιση καταστροφή H_2SO_4 και παραγωγή H_2O (αραίωση του ηλεκτρολύτη). Αυτή η αυξομείωση της περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη έχει σαν αποτέλεσμα και τη μεταβολή της τάσης κατά το τέλος της φόρτισης και της εκφόρτισης (μεταξύ 1,7 ως 2,6 V περίπου ανά στοιχείο).

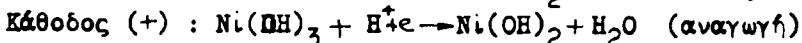
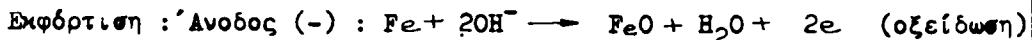
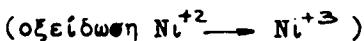
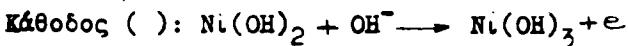
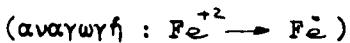
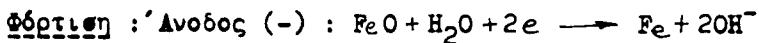
Βλάβες και συντήρηση των συσσωρευτών μολύβδου : Οι συσσωρευτές πρέπει να προστατεύονται από το κίνδυνο εσωτερικού βραχυκυλώματος (ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ θετικής και αρνητικής πλάκας) που μπορεί να προέλθει είτε από μηχανική παραμόρφωση των πλακών, είτε λόγω πτώσης ενεργών υλικών στο πυθμένα του δοχείου, είτε από άλλα τυχαία γεγονότα. Άλλος κίνδυνος, είναι ο αποκεφαλισμός των πλακών. Αυτός οφείλεται στο γεγονός ότι με το χρόνο ένα μέρος του νερού εξατμίζεται με αποτέλεσμα να κατέρχεται η στάθμη του ηλεκτρολύτη και το πάνω μέρος των πλακών να έρχεται σε επαφή με τον αέρα και να οξειδώνεται. Αν η οξείδωση προχωρήσει πολύ, μπορεί να αποκόψει τις κεφαλές. Για το λόγο αυτό πρέπει περιοδικά να ελέγχεται η στάθμη του ηλεκτρολύτη και να συμπληρώνουμε με αποσταγμένο νερό.

Τέλος, υπάρχει ο κίνδυνος της θειέικωσης : 'Όταν ο συσσωρευτής μείνει για πολύ καιρό αφόρτιστος, τότε ο $PbSO_4$ που βρίσκεται στην επιφάνεια των πλακών, κρυσταλώνεται και (λόγω ελλείψεως πόρων) αν προσπαθήσουμε να φορτίσουμε, δεν μετατρέπεται σε Pb και PbO_2 .

Κρυστάλωση του $PbSO_4$ έχουμε επίσης και όταν η φόρτιση γίνεται με ρεύμα έντασης μεγαλύτερης από την επιτρεπομένη (λόγω μεγαλύτερης παραγωγής $PbSO_4$). Ακόμα, και όταν το ηλεκτρολυτικό μας διάλυμα είναι πολύ πυκνό. Η θειέικωση μπορεί να θεραπευθεί (όταν δεν έχει προχωρήσει) με συνεχείς φορτοεκφορτίσεις με ρεύμα μικρής έντασης.

Β) Αλκαλικοί συσσωρευτές

Σε αυτούς, σαν ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποιείται πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (ΚΟΗ). Σαν άνοδος (-) χρησιμοποιείται πλάκα σιδήρου επικαλυμένη με FeO. Σαν κάθοδος (+), πλάκα από νικέλιο επικαλυμένη με Ni(OH)₂. Οι αντιδράσεις κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση είναι οι ακόλουθες:



Παρατηρούμε πως στις αντιδράσεις κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση, το ΚΟΗ δεν συμμετέχει με αποτέλεσμα, η περιεκτικότητα του διαλύματος να παραμένει σταθερή.

Ανά στοιχείο, επιτυγχάνεται τάση 1,4 Volt

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αλκαλικών συσσωρευτών έναντι των συσσωρευτών μολύβδου :

- Οι αλκαλικοί συσσωρευτές έχουν μικρότερο βάρος και παρουσιάζουν καλύτερη μηχανική αντοχή (λόγω των υλικών κατασκευής)
- Μπορούν να φορτιστούν ή να εκφορτιστούν με ρεύμα μεγάλης έντασης, αφού οι δξινοί σε μεγάλη ένταση ρεύματος παρουσιάζουν το φαινόμενο της θειώκωσης.
- Είναι ασφαλέστεροι από τους δξινούς, καθώς οι τελευταίοι εκλύουν αέριο οξυγόνο και υδρογόνο που σε κάποια αναλογία είναι εκρηκτικό μίγμα.

Έτσι, οι αλκαλικοί συσσωρευτές χρησιμοποιούνται σε χώρους που απαιτούν αυστηρές συνθήκες ασφαλείας, π.χ. ηλεκτροφωτισμός μεταλλείων.

- Μπορούν να μείνουν για πολύ χρόνο αφόρτιστοι, χωρίς κίνδυνο καταστροφής (ο ηλεκτρολύτης δεν προσβάλει τα ηλεκτρόδια).
- Ο ηλεκτρολύτης τους δεν παρουσιάζει τους κινδύνους του θειώκουν οξείας.
- Τέλος, δεν απαιτούν τέσσερα δαπανηρή και επιμελημένη συντήρηση διπλας σε συσσωρευτές μολύβδου.

Οι αλκαλικοί δημιουργοί συσσωρευτές, παρουσιάζουν μικρότερη τάση από του μολύβδου (ανά στοιχείο). Έχουν επίσης μικρότερη απόδωση (50% έναντι 80%).

Τέλος είναι σημαντικά ακριβώτεροι (μεγαλύτερο κόστος).

Για τους παραπάνω λόγους, οι συσσωρευτές μολύβδου βρίσκουν μεγαλύτερη εφαρμογή.

ΚΕΦ. ΛΕΜΠΙΤΟ : ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

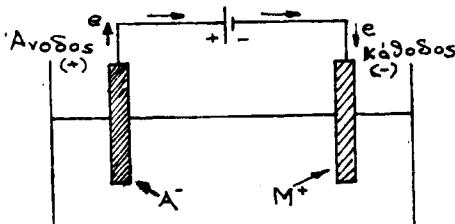
5.1 Γενικά. Όπως είδαμε στο Κεφ. 1, κατά την εφαρμογή τάσης μεταξύ δύο σημείων ηλεκτρολυτικού διαλύματος, παρατηρείται διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος που οφείλεται στη κίνηση ιόντων μέσα στο διάλυμα.

Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε μεταβολή των ιόντων, καθώς τα μεν θετικά προσλαμβάνουν, τα δε αρνητικά ιόντα αποβάλλουν ηλεκτρόνια και εμφορτίζονται. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται αν αντί για ιοντικό διάλυμα έχουμε τήγμα που περιέχει ιόντα (π.χ. τήγμα χλατος).

Ηλεκτρόλυση καλείται το σύνολο των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που γίνονται δταν ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται από διάλυμα (ή τήγμα) ηλεκτρολύτη.

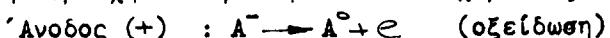
Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε ειδική συσκευή που καλείται **βολτάμετρο** ή "ηλεκτρολυτικόν κέλλιον". Αυτό αποτελείται (βλ. σχήμα) :

1. Από δοχείο μέσα στο οποίο τοποθετείται το διάλυμα (ή τήγμα) του ηλεκτρολύτη (ηλεκτρολυτικό λουτρό).
2. Από πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος, και
3. Από δυο ηλεκτρόδια (κατά κανόνα μεταλλικούς αγωγούς), τα οποία βρίσκονται εμβαπτισμένα στο ηλεκτρολυτικό λουτρό. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεμένα με τη πηγή συνεχούς ρεύματος. Αυτό που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής (-), ονομάζεται **κάθοδος** (-) και παρουσιάζει περισσεια ηλεκτρονίων (όπως είναι αναγωγικό). Το άλλο, που συνδέεται με τον θετικό πόλο, ονομάζεται **ανοδος** (+) και παρουσιάζεται θετικά φορτισμένο, λόγω έλλειψης ηλεκτρονίων (όπως είναι οξειδωτικό).

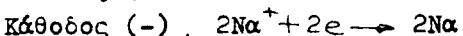
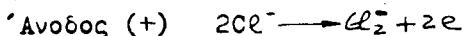


Βέναι φανερό πως η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, οδηγεί τα θετικά ιόντα προς την κάθοδο (-) (τα θετικά ιόντα ονομάζονται κατιόντα), τα δε αρνητικά, προς την ανοδο (-) (ανιόντα).

Έτσι στη περιοχή των ηλεκτρόδων θα έχουμε τις αντιδράσεις :



π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl , έχουμε τις αντιδράσεις :



Συνήθως δημιουργείται η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη. Έχομε μιά σειρά προβλήματα να αντιμετωπίσουμε, δημιουργείται η κατάλληλη τάση που πρέπει να εφαρμοστεί, τα προϊόντα που θα πάρουμε στα ηλεκτρόδια και άλλα. Το πρώτο πρόβλημα, είναι η ελάχιστη τάση που πρέπει να εφαρμοστεί για να συμβεί το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Πειραματικά αποδείχνεται πως για τάση μικρότερη από κάποια τιμή, το φαινόμενο δεν γίνεται. Η ελάχιστη αυτή τιμή, εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολυτικού λουτρού και των ηλεκτροδίων. Με την ελάχιστη τάση πρέπει να υπερνικηθούν.

α) Η τάση πόλωσης. Αυτή παρουσιάζεται λόγω της επικαθησης προϊόντων της ηλεκτρόλυσης στα ηλεκτρόδια, οπότε δημιουργούνται νέα "ηλεκτρόδια" με δυναμικό οξειδοαναγωγής, δηλαδή γαλβανικό στοιχείο με δυναμικό αυτόθιτο από την τάση της πηγής. Άν το δυναμικό του στοιχείου είναι μεγαλύτερο από την τάση της πηγής, επέρχεται πόλωση και η ηλεκτρόλυση σταματάει. Το δυναμικό του δημιουργούμενου γαλβανικού στοιχείου ονομάζεται τάση πόλωσης.

β) Η υπέρταση που οφείλεται στη φύση των ιόντων και συνδέεται με τη παραγωγή νέων σωμάτων. Αυτή είναι αμελητέα για τα μέταλλα, αλλά όχι και για το υδρογόνο και τα αμέταλλα (ιδίως τα αέρια). Αυξάνεται δε με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος.

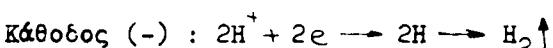
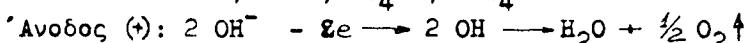
Έτσι τελικά, η ελάχιστη τάση που απαιτείται για την αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη ισούται με την τάση πόλωσης συν την υπέρταση της ανδρου και της καθόδου.

Το δεύτερο πρόβλημα, ξεκινάει από το γεγονός ότι συνήθως, σε ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό έχομε περισσότερα από δύο ιόντα : π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος HCl έχομε : τα ιόντα : H^+ , Cl^- , OH^- . Κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος NaCl : Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- . Άν μάλιστα προσθέσουμε και τα ιόντα που πιθανόν να προέλθουν από τη διάλυση των ηλεκτροδίων, τότε το πρόβλημα γίνεται πιο φανερό.

Σε αυτές τις περιπτώσεις, έχομε εκφράσιη ενδιαφέροντος είδους θετικών και ενδιαφέροντος αρνητικών ιόντων. Το φαινόμενο καλείται εκλεκτική εκφράση και εξαρτάται : Από το δυναμικό οξειδοαναγωγής των στοιχείων (ή ριζών), τη συγκέντρωση των αντίστοιχων ιόντων στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, και την υπέρταση που παρουσιάζουν τα διάφορα ιόντα. Τελικά εκφορτίζονται τα ιόντα με τις μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις.

Παράδειγμα : Ηλεκτρόλυση αραιού υδατικού διαλύματος H_2SO_4 με ηλεκτρόδια χεινωστρίνου (Pt)

Υπάρχοντα ιόντα : H^+ , OH^- , SO_4^{2-} , HSO_4^-



.//..

Σημείωση: Τα ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) είναι αδρανή και δεν λαμβάνουν μέρος στα φαινόμενα οξειδοαναγωγής που γίνονται κατά την ηλεκτρόλυση στην επιφάνειά τους.

Σημείωση 2η : Η ηλεκτρόλυση είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο αντίθετο από τα φαινόμενα που γίνονται κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου.

Κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου έχουμε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σαν αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών δράσεων ("αυθόρυμης" αντιδράσεις).

Κατά την ηλεκτρόλυση, αντίθετα, έχουμε ηλεκτροχημικές δράσεις, σαν αποτέλεσμα κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας.

Χρειάζεται επίσης προσοχή στη διαφορά των πόλων του γαλβανικού στοιχείου και του βολταμέτρου : Ο θετικός πόλος των γαλβανικών στοιχείων είναι η κάθοδος (αναγωγή), αφού στα βολταμέτρα, η άνοδος (օξείδωση). Αντίστοιχα, ο αρνητικός πόλος των στοιχείων είναι η άνοδος, των βολταμέτρων, η κάθοδος.

5.2. Νόμος της ηλεκτρόλυσης (Faraday)

Αναφέρουμε σύντομα τους νόμους της ηλεκτρόλυσης (που πρώτος διατύπωσε ο Faraday) και ορισμένα παραδείγματα πάνω σ' αυτούς :

1ος Νόμος : Η μάζα (m) των ιόντων που αποτίθεται σε κάθε ηλεκτρόδιο, είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου q που διέρχεται από το βολταμέτρο :

$$m = \alpha \cdot q$$

Το α είναι σταθερό για κάθε ιόν και καλείται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του ιόντος.

2ος Νόμος : Αν η ίδια ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου q διέλθει δια μέσου διαφόρων βολταμέτρων, επί των ηλεκτρόδιων θα ελευθερωθούν ποσότητες χημικά ισοδύναμες.

Πιστούμενα, μετρήθηκε πως για να ελευθερωθεί ένα γραμμοισοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου ή ιόντος, πρέπει να διέλθει ποσότητα ηλεκτρικού ρεύματος 1η με 96.500 Coulombs (σταθερά του Faraday). Αποδείχνεται πως το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο, ισούται με

$$\alpha = \frac{1}{96500} \cdot \frac{AB}{n} \quad \text{δύναται AB : Το ατομικό βάρος του στοιχείου} \\ \text{και } n : \text{Το σθένος}$$

Παράδειγμα 1ο : Να υπολογιστεί το βάρος του νικελίου (Ni) που αποτίθεται κατά την ηλεκτρόλυση διαλύματος δισθενούς όλατός του διέλθει ρεύμα 0,1 A επί 1 h (AB Ni : 58.7)

$$\begin{aligned} - \text{Έχουμε } m &= \alpha \cdot q \\ \alpha &= \frac{1}{96500} \cdot \frac{AB}{n} \\ q &= I \cdot t \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{AB}{n} \cdot I \cdot t \\ \Rightarrow m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{58.7}{2} \cdot 0.1 \cdot 3600 = 0.11 \text{ gr} \end{array} \right.$$

Παράδειγμα 2ο. Να υπολογιστεί η ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου που απαιτείται για παραγωγή 10 gr χαλκού κατά την ηλεκτρόλυση όλατος δισθενούς χαλκού (AB C.I. : 63,5).

$$\begin{aligned} m &= \alpha \cdot q \Rightarrow q = m/\alpha \\ \alpha &= \frac{1}{96500} \cdot \frac{\text{AB}}{n} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} q = 96500 \cdot m \cdot \frac{n}{\text{AB}} \\ \Rightarrow q = 96500 \cdot 10 \cdot \frac{2}{63,5} = 30394 \text{ Cb} \end{array} \right.$$

Παράδειγμα 3ο. Ηλεκτρολυτική συσκευή (βολτάμετρο) περιέχει διάλυμα AgNO_3 και συνδέεται εν σειρά με άλλη που περιέχει διάλυμα όλατος μετάλλου X. Από τη διάταξη, διέρχεται ρεύμα 0,2 A επί 80 min και αποτίθενται 1,08 gr Ag και 0,56 gr X. Να υπολογιστεί το AB του μετάλλου X αν το σθένος του είναι 2 ($\text{AB}_1 \text{ Ag} : 108$).

$$\begin{aligned} - \text{Είναι: } m_1 &= \frac{1}{96500} \cdot \frac{\text{AB}_1}{n_1} \cdot q \\ m_2 &= \frac{1}{96500} \cdot \frac{\text{AB}_2}{n_2} \cdot q \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{AB}_1}{\text{AB}_2} \cdot \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \text{AB}_2 = \text{AB}_1 \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{m_2}{m_1} \\ \text{και } \text{AB}_2 = 108 \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{0,56}{1,08} \Rightarrow \text{AB}_2 = 112 \end{array} \right.$$

(Σημείωση: Το φορτίο $q = 1 \cdot t$ δεν χρειάζεται παρά μόνο αν δεν γνωρίζουμε κάποιο δεδομένο π.χ. για τον υπολογισμό του n_1

$$(m_1 = \frac{1}{96500} \cdot \frac{\text{AB}_1}{n_1} \cdot q = 1)$$

5.3. Εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

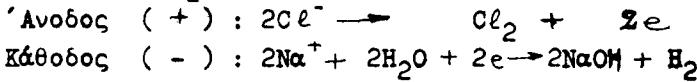
1. Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός μετάλλων: Το γεγονός ότι τα διαφορά ιόντα μετάλλων εκφορτίζονται (ανάγονται) με διαφορετική ελάχιστη τάση, αξιοποιείται για το διαχωρισμό και παραλαβή των μετάλλων. Επει, η ηλεκτρόλυση διαλύματος χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων. Η μέθοδος καλείται πολαρογραφία. Κατ' αυτή, με ειδική συσκευή (πολαρογράφος) λαμβάνεται σε διάγραμμα, η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση διαλύματος ιόντων μετάλλων.

2. Παρασκευή αμετάλλων και ενώσεων: Με ηλεκτρόλυση παρασκευάζονται κυρίως αέρια (H_2 , O_2 , Cl_2 κ.α) καθώς και ενώσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος (καυστική σόδα, υποχλωριώδη, χλωρικά, υπερχλωρικά, σιδηροκυανιούχα, διχρωμικά, υπερμαγγανικά και άλλα όλατα).

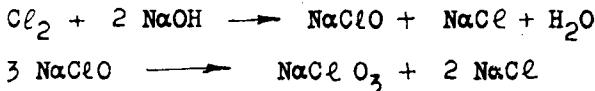
* Ήδη έχουμε αναφερθεί στη παραγωγή H_2 και O_2 με ηλεκτρόλυση διαλύματος H_2SO_4 (παράδειγμα ξ. 5.1 σελ. 32)

.//..

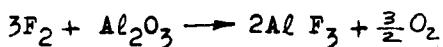
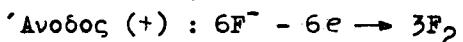
Αναφέρομε στη συνέχεια τη παρασκευή χλωρίου και καυστικής σόδας (NaOH). Κατ' αυτή, ηλεκτρολύσμα NaCl επότε στην άνοδο εκλύνεται Cl₂, στη κάθοδο H₂, αφού το διάλυμα εμπλουτίζεται σε NaOH.



Αν στη συνέχεια δεν παρεμποδίστουν οι αντιδράσεις μεταξύ Cl₂ και NaOH σχηματίζονται υποχλωριώδη και χλωρικά άλατα :

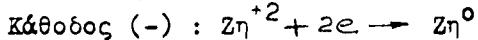


3. Παρασκευή μετάλλων : Πολλά μέταλλα παρασκευάζονται με ηλεκτρολύτική αναγωγή των ιόντων τους. Τα περισσότερα ηλεκτροθετικά, παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση τηγμάτων των αλάτων τους (άνυδρος ηλεκτρόλυτος): Κέλιο, Νάτριο, Ασβέστιο, Μαγνήσιο, Αργίλιο κ.α. Τα λιγότερο, με ηλεκτρόλυση διαλυμάτων των αλάτων τους : Ψευδάργυρος, χαλκός κ.α. Ήδη, με το πρώτο παράδειγμα του κεφαλαίου, είδαμε τη παραγωγή Να με ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl. Αναφέρομε στη συνέχεια τη παραγωγή Άλ : Σαν ηλεκτρολυτικό λουτρό χρησιμοποιείται τήγμα κρυολίθου (Na₃AlF₆) στο οποίο "διαλύεται" η αλουμίνια (Al₂O₃) που παράγεται από το βωξίτη και καθαρίζεται. Το ηλεκτρολυτικό κελίο αποτελείται από χαλύβδινο δοχείο επενδυμένο εσωτερικά με γραφίτη, που αποτελεί και τη κάθοδο. Σαν άνοδος χρησιμοποιούνται ράβδοι γραφίτη. Κατά την ηλεκτρόλυση στην κάθοδο ανάγεται το Άλ (σε κατάσταση τήγματος), αφού στην άνοδο εκλύνεται O₂ που λόγω της υψηλής θερμοκρασίας καίει τα ηλεκτρόδια της ανόδου (γραφίτης).



Η απαρτισμένη ηλεκτρική ενέργεια για την ηλεκτρόλυση αυτή, είναι πολύ μεγάλη (ανά gr Άλ). Για τούτο, οι ηλεκτροχημικές βιομηχανίες παραγωγής Άλ χαρακτηρίζονται σαν "ηλεκτροβόρες".

Αναφέρομε ακόμα, τη παραγωγή Ζη με ηλεκτρόλυση υδατικού διαλυμάτου ZnSO₄, οπότε στη κάθοδο τα ιόντα του ψευδάργυρου ανάγονται :



(Τα ιόντα Zn⁺² απαρτούν μικρότερη τάση εκφύρτισης από τα H⁺ που επίσης υπάρχουν στο διάλυμα).

4. Κάθαρση μετάλλων : Η εκλεκτική απόθεση, βρίσκεται εφαρμογή, αξιοποιείται για το καθαρισμό μετάλλων ("ηλεκτρολυτικά" καθαρά μέταλλα, δημοσίευσης ή λόγους αγωγιμότητας, ολικημότητας κ.α.).

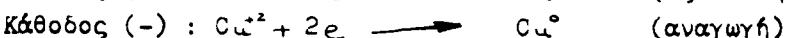
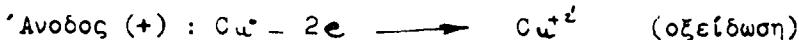
Το προς καθαρισμό μέταλλο τοποθετείται σαν άνοδος. Σαν κάθοδος χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο από το ίδιο μέταλλο, χωρίς προφυλάξεις (καθαρό).

Το λουτρό είναι υδατικό διάλυμα κάποιου άλατος του μετάλλου.

Σαν χαρακτηριστικό παράδειγμα, αναφέρεται η ηλεκτρολυτική κάθοδος του χαλκού.

Άνοδος : Ο προς καθαρισμό χαλκός. Κάθοδος : Καθαρός χαλκός.

Ηλεκτρολυτικό λουτρό διάλυμα CuSO_4 (ιόντα : H^+ , Cu^{+2} , OH^- , SO_4^{-2} , HSO_4^-).



Έτσι, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η άνοδος (ακάθαρτος Cu) διαλύεται αφού στη κάθοδο αποτίθεται καθαρός Cu .

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να καθαριστούν μέταλλα μειωμένης ηλεκτροθετικότητας (Cu , Ag , Au αλλά και Al , Fe κ.α.)

5.- Επιμετάλλωση ή Γαλβανισμός : Έτσι καλείται η επικάλυψη μεταλλικού ή μη αντικειμένου με λεπτό μεταλλικό στρώμα που το προστατεύει από τη διάβρωση. Το προς γαλβανισμό αντικείμενο τοποθετείται σαν κάθοδος (αν αυτό δεν είναι μέταλλο και καλός αγωγός, πρέπει να καταστεί αγώγιμο). Σαν άνοδος τοποθετείται το μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί για την επιμετάλλωση. Αυτό πρέπει να είναι σχετικά παθητικό ή και ευγενές (Ανδλογά με τη προστασία που θέλουμε να πετύχουμε, χρησιμοποιούνται Zn - επιφευδαργύρωση, Cr - επιχρωμίωση, Ni - επινικέλωση, Ag - επαργύρωση, Au - επιχρύσωση κ.α.).

6.- Επικάλυψη μεταλλικών αντικειμένων με μη μεταλλικό επίθεμα : Με το τρόπο αυτό, δπως και προηγούμενα, σκοπός μας είναι η προστασία από τη διάβρωση. Κατά τη μέθοδο αυτή, το προς επικάλυψη μεταλλικό αντικείμενο τοποθετείται σαν άνοδος, οπότε, λόγω οξείδωσης, δημιουργείται οξείδιο του μετάλλου στην επιφάνειά του που το προστατεύει από παραπέρα διάβρωση (π.χ. προστασία αλουμινίου - Al με "ανοδείωση". Η ανοδική οξείδωση βρίσκεται εφαρμογή στα Al , Cu , Mg κ.α.).

7.- Γαλβανοπλαστική : Έτσι καλείται η παρασκευή αντίγραφων ανάγλυφων ή ολόσωμων καλλιτεχνημάτων ή δλλων αντικειμένων. Ποος τοντο παράγεται από το πρότυπο ένα αρνητικό (αν το πρότυπο είναι μη αγώγιμο υλικό, καθίσταται πρώτα αγώγιμο). Στη συνέχεια, και πάλι με ηλεκτρόλυση αρνητικό επιμεταλλώνεται και μετά τον αποχωρισμό, παίρνομε το θετικό αντίγραφο.

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται και σωλήνες χωρίς ραφή, μήτρες για παραγωγή πλαστικών αντικειμένων κ.α.

Υπάρχουν ακόμα πολλές εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης όπως η ηλεκτρολύτη-κή λειανσή επιφανειών μετάλλων, ο καθαρισμός μεταλλικών επιφανειών από προϊόντα διάβρωσης, η καθοδική προστασία (βλ. κεφ. 6.), ο καθαρισμός λυμάτων κ.λ.π.

ΚΕΦ. ΕΚΤΟ : ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

6.1. Γενικά : Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρυμη (ή μη) αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και κραμάτων, ηλεκτροχημικής, χημικής ή μηχανικής φύσης, που οδηγεί σε απώλεια υλικού.

Η ζημιογόνος επίδραση της διάβρωσης και κατά συνέπεια η σημασία των προσπαθειών για την αντιμετώπισή της, είναι τεράστια. Αρκεί να αναφερθεί δτι το 40% περίπου της ετήσιας παραγωγής επεξεργασμένων μετάλλων και κραμάτων αχρηστεύεται λόγω διαβρωτικών φαινομένων (το ποσοστό των μετάλλων και κραμάτων που καταστρέφεται είναι φυσικά πολύ μικρότερο, οι επιπτώσεις δημοσίου οδηγούν στο πιο πάνω ποσοστό π.χ. αν σε έλασμα πλοίου δημιουργήθει λόγω διάβρωσης, εσοχή πάχους 10% του πάχους του ελάσματος, αυτό κανονικά πρέπει να αντικατασταθεί). Υπολογισμοί για τις ΗΠΑ, αναφέρουν δτι το 1971 οι ετήσιες ζημιές από τη διάβρωση αυγήθαν σε 10,5 δισ. δολάρια.

Ανάλογα με τη μορφή της διάβρωσης και τα αποτελέσματά της, διακρίνομε τα παρακάτω είδη :

- **Γενική ή ομοιόδμορφη :** δημιουργία ισόπαχου στρώματος διάβρωσης στην επιφάνεια
- **Διάβρωση με βελονισμούς :** Εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και κάτω από "προστατευμένες" επιφάνειες (ευλογίαση).
- **Σπηλαιώδης διάβρωση :** Δημιουργία εσοχών, "σπηλαίων", λόγω τοπικής εξάρχνωσης του υλικού που οφείλεται σε δημιουργία υποπίεσης (π.χ. πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων στα σημεία που δημιουργείται υποπίεση).

Η διάβρωση των μετάλλων είναι εντόνωτερη :

- Στις ανωμαλίες των επιφανειών (προεξοχές), μιν, και αυτές είναι περισσότερο εκτεθειμένες στο διαβρωτικό περιβάλλον.
- Όταν παρουσιάζονται πλαστικές και έλαστικές παραμορφώσεις (που χαλαρώνουν την εσωτερική δομή των μετάλλων).
- Στις επιφάνειες επαφής δύο μετάλλων.
- Στις "τριεπιφάνειες", δηλ. στα σημεία που συναντώνται τρεις διαφορετικές ουσίες (π.χ. ίσαλος γραμμή πλοίων : χάλυβας - θαλασσινό νερό - αέρας).

Το περιβάλλον είναι σημαντικός παράγοντας για τη διάβρωση. Αυτή εννοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, σε δεινο περιβάλλον (χαμηλό pH), σε συχνές αλλαγές του pH, σε περιβάλλον οξυγόνου (ατμόσφαρα, ιδιαίτερα δταν υπάρχει αυξημένη υγρασία, οξυγόνο διαλυμένο στο νερό)κ.α.

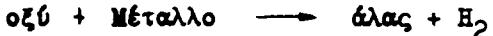
.//.

6.2. Αιτίες και είδη διάβρωσης

ι) Διάβρωση λόγω οξείδωσης του μετάλλου από οξυγόνο : Τα περισσότερα μέταλλα προσβάλλονται από το οξυγόνο και οξειδώνονται (θημιουργία οξείδιου). Συνήθως η οξείδωση ευνοείται σε συνθήκες υγρασίας ή είναι εντονότερη υπό την επίδραση του οξυγόνου που βρίσκεται διαλυμένο στο νερό. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η οξείδωση του σιδήρου. Σε συνθήκες υγρασίας, δημιουργείται ένυδρο Fe_2O_3 που διευκολύνει τη διάβρωση σε μεγαλύτερο βάθος. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι ορισμένα μέταλλα (Αλ, Μη, Κυ, Ζη, Ρε κ.α.) προσβάλλονται μόνο επιφανειακά και το φίλμ από οξείδιο (Al_2O_3 , MnO) ή άλλη ένωση ($CuCO_3$, $Cu(OH)_2$, κ.λ.π) εμποδίζει τη παραπέρα διάβρωση. Υπάρχουν μέταλλα που δεν προσβάλλονται (Βη, Στ, CO, Ni κ.α.).

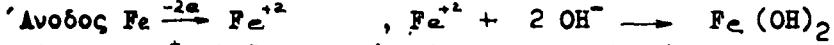
Πρακτικά απρόσβλητοι είναι οι ανοξείδωτοι χάλυβες.

ii) Διάβρωση λόγω προσβολής από οξέα : Γενικά ισχύει η αντίδραση :

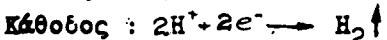
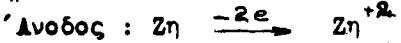


Τα H_2SO_4 , HNO_3 και HCl είναι τα περισσότερα επιβλαβή. Γενικά δυμώς πρέπει να αποφεύγομε οξειδωτικό περιβάλλον ή να προστατεύομε ειδικά, τα μέταλλα και κράματα που υποχρεωτικά βρίσκονται εκτεθειμένα σ' αυτό.

iii) Ηλεκτροχημική διάβρωση : Άυτή οφείλεται σε δημιουργία γαλβανικού στοιχείου με ηλεκτρόδια δύο διαφορετικές περιοχές του ίδιου ή διαφορετικών μετάλλων που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα π.χ. σε ειδηρό σωλήνα λέβητα που υπάρχει δξινο περιβάλλον μεταξύ δύο διαφορετικών σημείων του σιδήρου (που βρίσκονται σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας) δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο :



Επίσης ο φευδάργυρος, σε διάλυμα H_2SO_4 μπορεί να διαβρωθεί ηλεκτροχημικά :



iv) Μηχανική διάβρωση : Οφείλεται σε μηχανικές αιτίες : μηχανική καταδρονηση, τριβή, δημιουργία υποπίεσης με αποτέλεσμα την εξάχυση κ.α.

Η αντοχή στη διάβρωση διαφέρει στα διάφορα μέταλλα και κράματα, και εξαρτάται από το διαβρωτικό περιβάλλον π.χ. η αντοχή ορισμένων απ' αυτά στη θέλασσα, αυξάνεται κατά την ακβλουθη σειρά (θερμοκρασία $25^\circ C$) :

1. Μαγνήσιο
2. Ψευδάργυρος
3. Κρόματα αργιλίου
4. Χάλυβας
5. Σιντοσίδηρος
6. Ενεργοί ανοξείδωτοι χάλυβες (Cr, Ni)
7. Ορείχαλκος
8. Χαλκός
9. Βρούντζος
10. Άργυρος
11. Παθητικοί ανοξείδωτοι χάλυβες (Cr, Ni)
12. Τιτάνιο.

6.3. Προστασία από τη διάβρωση

Για να ληφθούν τα κατάλληλα προστατευτικά μέτρα, πρέπει να γνωρίζουμε το είδος της διάβρωσης που προκαλεί το συγκεκριμένο περιβάλλον και κατά συνέπεια τις αιτίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Αυτό βέβαια προυποθέτει διτι έχουν επιλεγεί τα κατάλληλα υλικά που προβάλλουν κάποια αξιόλογη αντίσταση από μόνα τους στη διάβρωση. Ταυτόχρονα, πρέπει να περιορίζουμε ή να εξαλείφουμε συνήθικες που ευνοούν τη διαβρωτική δράση (π.χ. ανωμαλίες επιφανειών, δξινο περιβάλλον κ.λ.π.).

Η βαφή των μεταλλικών επιφανειών (χάλυψη της επιφάνειας από προστατευτικό χρώμα) γίνεται με σκοπό την αποφυγή επαφής μεταξύ μετάλλου και (διαβρωτικού) περιβάλλοντος. Το επιλεγέν χρώμα εξαρτάται από το μέταλλο και τη φύση του περιβάλλοντος. Η βαφή δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις υψηλής θερμοκρασίας.

Η δημιουργία προστατευτικού επιθέματος είναι γενικότερη. Το μέταλλο μπορεί να καλυφθεί από άλλο ανθεκτικότερο μέταλλο (επιμετάλλωση) ή από προστατευτικό μεταλλικό οξείδιο κ.α.

Για την αποφυγή δημιουργίας ανεπιθύμητων γαλβανικών στοιχείων μεταξύ διαφορετικών σημείων της μεταλλικής επιφάνειας, πέρα από τη πιδ πάνω, εφαρμόζεται η επιφανειακή κραματοποίηση, η καθοδική προστασία (δημιουργία ελεγχόμενου γαλβανικού στοιχείου με κάθοδο το θοσμένο μέταλλο) κ.α.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η προστασία από τη διάβρωση του ατμολέβητα. Εδώ πρέπει να αποφεύγουμε την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου που σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας, διαβρώνει (οξειδώνει) τις μεταλλικές επιφάνειες, ακόμα δταν βρίσκεται σε ελάχιστη συγκέντρωση. Για την απομάκρυνσή του, χρησιμοποιούνται οι "απαερωτές". Επίσης, για να δεσμεύσουμε πλήρως το διαλυμένο οξυγόνο, προσθέτουμε ειδικά χημικά που αντιδρούν με αυτό και το δεσμεύουν. Πρέπει επίσης να αποφύγουμε τη διαβρωτική επίδραση του δξινου περιβάλλοντος. Αυτό σημαίνει πως πρέπει το νερό των λεβήτων να έχει αυξημένη αλκαλικότητα. ($\text{pH} > 7$). Αυτό επιτυγχάνεται με τη προσθήκη χημικών.

Για την απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου, χρησιμοποιείται θειώδες νάτριο : $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$

ή υδραζίνη : $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Για τη διατήρηση αλκαλικού περιβάλλοντος, αρκεί η προσθήκη σόδας (Na_2CO_3) ή καυστικής σόδας (NaOH) σε μικρές ποσότητες.

Επίσης μερικές φορές χρησιμοποιούνται αμίνες. Για την εξασφάλιση από την δξινη προσβολή συνίσταται $\text{pH} : 8-9$.

Σημαντική είναι επίγειη η προστασία της εξωτερικής επιφάνειας των πλοιών από τη διάβρωση. Ιδιαίτερα το τημα του βρίσκεται μέσα στο θαλασσινό νερό είναι ευτεθειμένο σε ηλεκτροχημική διάβρωση (ηλεκτρολύτης ή θαλασσα). Τα μέταλλα και κραμαριά του χρησιμοποιούνται, εδώ, εκλέγονται καταληκτά, ώστε να αποφεύγεται η χρήση υλικών με μεγάλη διαφορά ηλεκτροθετικότητας. Μια τέτοια διαφορά, θα σημγάνεται σε ταχεία διάβρωση (έπιλευτικη φθορά της αρδου - 'ευλογίαση - rattling). Και η μητρι ούμως διαφορά στην ηλεκτροθετικότητα δεν εφαπτόται το φαινόμενο. Η ηλεκτροχημική διάβρωση συγκεντρώνεται στην περιπτώση, δε αργό και ομοιόχορρη γύρω της αρδου. Η εκλογή και χρήση υλικών που παρουσιάζουν αυξημένη αυτοχή στη διάβρωση (π.χ. ανοξείδωτοι χάλυβες) μειώνεται τη φθορά, δεν είναι όμως σε αρκετές περιπτώσεις, οικονομική.

Για την αντιμετώπιση του φαινομένου, χρησιμοποιούνται κατ' αρχή η κάλυψη των επιφανειών με μη αγωγά προστατευτικά επιθέματα. Αυτά, είναι συνθετικά υλικά (πολυαιθυλένιο, teflon, PVC, ρητίνες, κ.λ.π.) για κάλυψη και προστασία στοιχείων που δεν είναι προστιτά για συντήρηση, ή κατάλληλες στρώσεις χρωμάτων (προπαρασκευαστικά, κύρια αντιδιαβρωτικά, υποστρώσεις, φινιρίσματος).

Όλα τα προηγούμενα προστατευτικά μέτρα, επιβραδύνουν σημαντικά, αλλά δεν αναστέλλουν το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

Αποφασιστική αντιμετώπιση της διάβρωσης, έχουμε με την καθοδική προστασία.

6.4. Καθοδική προστασία : Η αρχή της μεθόδου μπορεί να συνοψιστεί στη τεχνητή δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος αντίθετης φοράς από το ρεύμα που δημιουργείται μεταξύ των δύο σημείων του πλοίου που δημιουργούν γαλβανικό στοιχείο. Σατά αυτό το τρόπο, η δράση αντιστρέφεται : η τάση του μετάλλου προς οξείδωση, μετατρέπεται σε τάση προς αναγωγή.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται δύο τρόποι

- Καθοδική προστασία με επιβολή εξωτερικής τάσης, και
- Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια.

Στη πρώτη περίπτωση, τοποθετείται πηγή συνεχούς ρεύματος που ο αρνητικός πόλος συνδέεται με εξωτερική δύναμη και ο θετικός με το προς προστασία μέταλλο που κατ' αυτό το τρόπο μετατρέπεται σε κάθοδο βολτών μετρου.

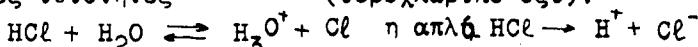
Η απαραίτητη τάση κυμαίνεται από 0,80-0,85 Volt και η ένταση πρέπει να είναι από 10 ως 20 mA/m² ελάσματος διαν αυτό είναι πρόσφατα βαθμένο. Όταν το χρώμα έχει υποστεί φθορά, ή ένταση θα πρέπει να είναι πολλαπλάσια (μέχρι και 300 mA/m²). Στη πράξη, το σύστημα περιλαβαίνει ηλεκτρόδια αναφοράς εγκαταστημένα έξω από το σκάφος. Με αυτά μετρείται η τάση του γαλβανικού στοιχείου που πρέπει να αντιμετωπίστει και καθορίζεται έτσι η τάση που πρέπει να δημιουργήσει το σύστημα προστασίας. Το σύστημα είναι γνωστό καν ενεργό σύστημα καθοδικής προστασίας. Η άνοδος, κατά τη λειτουργία δεν καταστρέφεται. Τα ενεργά συστήματα, έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Είναι δημος αρκετά δαπανηρά. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν "θυσιαζόμενες άνοδοι" (sacrificial anodes) οι οποίες φθείρονται (οξειδώνονται) και προστατεύουν το πλοίο. Αυτές πρέπει να είναι κατασκευασμένες από ευκολώτερα οξειδούμενο υλικό, ώστε συνδεδμενές με αγωγό με το προς προστασία έλασμα, να συμβαίνει μετατόπιση αρνητικών φορτίων προς αυτό (αναγωγή). Τέτοιες άνοδοι κατασκευάζονται από Ζη, Άλ ή Mg (συνηθέστερες οι από Ζη). Σε κάθε δεξαμενισμό του πλοίου οι "θυσιαζόμενες άνοδοι" επιθεωρούνται και αντικαθίστανται αν έχουν μεγάλη φθορά. Οι άνοδοι φυσικά, δεν πρέπει να χρωματίζονται (έλασμα προς προστασία) γιατί καθίστανται ανενεργές. Η μέθοδος καλείται παθητική καθοδική προστασία. Γενικά τα διάφορα συστήματα καθοδικής προστασίας, επιβοθούν, αλλά δεν υποκαθιστούν τη δράση των χρωμάτων.

ΚΕΦ. ΒΙΔΟΜΟ : ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούμε σε συντομία στα κυριώτερα ανόργανα οξέα, βάσεις, οξείδια και άλλες ενώσεις βιομηχανικής σημασίας.

7.1. Υδροχλώριο : HCl

Το HCl είναι αέριο, άχρωμο, πυνγηρής οσμής, υγροποιούμενο εύκολα. Διαλύεται σε αφθονία στο νερό και το διάλυμα του παρουσιάζει ισχυρές δξινες ιδιότητες (υδροχλωρικό οξύ):

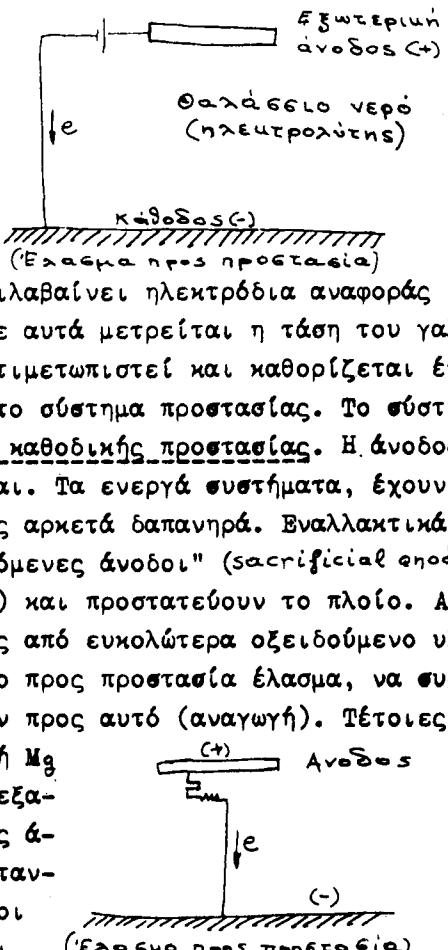
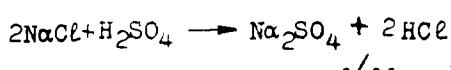


Δεν παρουσιάζεται ελεύθερο στη φύση (μόνο σε αέρια ηφαιστείων).

Παρασκευάζεται βιομηχανικά με απ' ευθείας ένωση χλωρίου και υδρογόνου :



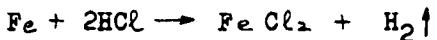
Παλιότερα βιομηχανικά παρασκευάζονται και με επίδραση H_2SO_4 σε NaCl :



Χημικές ιδιότητες. Το καθαρό άνυδρο HCl είναι περιορισμένης δραστικότητας. Οι ατμοί του δημιουργούν υγρασίας, προσβάλουν πολλά μέταλλα, οξείδια, υδροξείδια και ανθρακικά διάλατα των μετάλλων.

Σε αντίθεση με το άνυδρο HCl , τα υδατικά του διαλύματα (διαλύματα υδροχλωρικού οξέος) είναι πολύ δραστικά :

Διαλύουν πολλά μέταλλα με έκλυση υδρογόνου (Fe , Zn , Mg κ.λ.π.) :

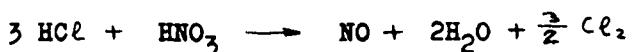


Τα μέταλλα τα ευρισκόμενα στην ηλεκτροχημική σειρά κάτω του υδρογόνου δεν διαλύονται (Pb , Hg , Ag , Pt κ.α.).

Ο Cu (χαλκός) προσβάλλεται μόνο από θερμό-πυκνό υδροχλωρικό οξύ.

Αντιδρά επίσης με μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια σχηματίζοντας χλωριούχα διάλατα. Επίσης, με την αμμωνία (NH_3) κ.λ.π.

Σε αναλογία 3:1 με νιτρικό οξύ σχηματίζεται ισχυρώτατο διάλυμα που προσβάλλει δλα τα μέταλλα (και τα ευγενή). Αυτό καλείται βασιλικό υδρο. Η μεγάλη του δράση, οφείλεται στο δημιουργούμενο ελευθερό χλωρίο :



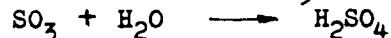
Χρήσιμες : Χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν αντιδραστήριο στο εργαστήριο. Στη βιομηχανία, είναι από τα περισσότερα χρησιμοποιούμενα ανδργανά οξέα. Χρησιμοποιείται στη παρασκευή χρωμάτων, χλωριούχων αλάτων, στη βιομηχανία ζάχαρης, συνθετικού καουτσούκ, υφαντουργία κ.λ.π.

7.2. Θειικό οξύ : H_2SO_4

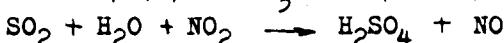
Το H_2SO_4 είναι άχρωμο, άοσμο, ελαϊώδες υγρό βαρύτερο του νερού. Διαλύεται εύκολα στο νερό. Χαρακτηρίστηκε είναι δτι, λόγω χημικής συγγένειας με αυτό, η διάλυση γίνεται με ταυτόχρονη έκλυση μεγάλου ποσού θερμότητας. Αυτό σημαίνει πως αν προσπαθήσουμε να προσθέσουμε νερό σε H_2SO_4 αυτό εξαερώνεται απότομα και οι ατμοί εκτινάσσονται παρασέρνοντας σταγονίδια H_2SO_4 (κίνδυνος εγκαυμάτων). Για τούτο, η αραίωση H_2SO_4 με νερό πρέπει πάντα να γίνεται με σταδιακή προσθήκη H_2SO_4 σε νερό και καλβανακάτεμα (και ποτέ αντίστροφα).

Το H_2SO_4 παρασκευάζεται από το διοξείδιο του θείου (SO_2).

Αυτό οξειδώνεται προς τριοξείδιο (SO_3) το οποίο αντιδρά με νερό προς H_2SO_4 :



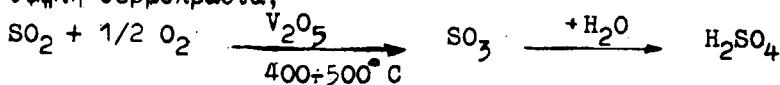
Παλιότερα χρησιμοποιείτο η μέθοδος των χαλύβδινων θαλάμων κατά την οποία το SO_2 οξειδώνεται από το οξυγόνο που ελευθέρωνε το NO_2 , και ταυτόχρονα το παραγόμενο SO_3 αντιδρούσε με νερό προς H_2SO_4 . Συνοπτικά



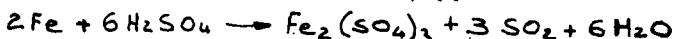
Η παραγωγή γινόταν σε χαλύβδινους θαλάμους.

./..

Σήμερα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της επαφής (WINKLER). Κατά αυτή, το SO_2 οξειδώνεται διαβιβαζόμενο με αέρα πάνω από καταλύτες (κυρίως V_2O_5) σε υψηλή θερμοκρασία;



Χημικές ιδιότητες: Είναι πολύ ισχυρό οξύ, παρέχοντας τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των οξέων: Σε αραιό διάλυμα προσβάλει δλα τα μέταλλα τα προ του υδρογόνου στην ηλεκτροχημική σειρά με έκλυση H_2 . Αντιδρά με βάσεις και βασικά οξείδια. Διασπά τα ανθρακικά άλατα με έυχνη CO_2 . Το πυκνό H_2SO_4 είναι ισχυρά οξειδωτικό. Προσβάλει σάλια τα μέταλλα, εκτός των Pt, Au.



Ο μόλυβδος (Pb) προσβάλεται μόνο επιφανειακά (σχηματισμός προστατευτικού επιθέματος).

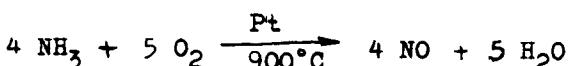
Επίσης, είναι ισχυρότατα αφυδατικό σώμα.

Χρησιμοποιείται σε τεράστιες παστήτρες στις βιομηχανίες λιπασμάτων χημικών προϊόντων, στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, στη βιομηχανία τεχνικής μετάξης, στους συσσωρευτές κ.α.

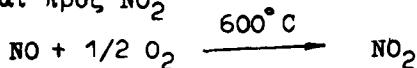
7.3. Νιτρικό οξύ: HNO_3

Το HNO_3 είναι υγρό, άχρωμο. Με την επίδραση του φωτός παράγει νιτρώδεις ατμούς και έτσι γίνεται καστανέρυθρο. Αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία.

Παρασκευάζεται βιομηχανικά, κυρίως με οξείδωση της αμμωνίας, με λευκό χρυσό σαν καταλύτη (μέθοδος OSTWALD)

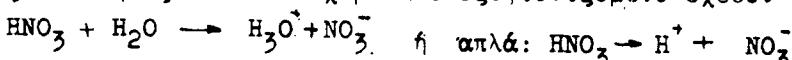


Το NO οξειδώνεται προς NO_2

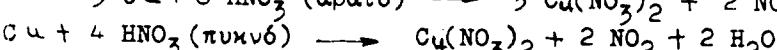


και $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

Χημικές ιδιότητες: Είναι ισχυρότατο οξύ, ιονιζόμενο σχεδόν πλήρως:



Εμφανίζει λοιπόν τις γενικές ιδιότητες των οξέων: Αντιδρά με βάσεις βασικά οξείδια, ανθρακικά άλατα κ.λ.π. Στα μέταλλα, η επίρραση του ορείλεται στο δτι ταυτόχρονα είναι ισχυρά οξειδωτικό. Έτσι δεν παρουσιάζεται έκλυση υδρογόνου. Προσβάλει δλα τα μέταλλα εκτός Pt, Au και τα μετατρέπει σε νιτρικά άλατα με παράλληλη έκλυση NO (αραιό HNO_3) ή NO_2 (πυκνό HNO_3):



Στα Al, Cr, Ni, Cu, και τον ανοξείδωτο χάλυβα η προσβολή από πυ-

...

κυνό HNO_3 είναι επιφανειακή, γιατί δημιουργείται στρώμα οξειδίων που εμποδίζουν την παραπέρα προσβολή.

Χρησιμοποιείται κυρίως για τη παραγωγή νιτρικών αλάτων (που χρησιμοποιούνται σαν λιπαρόματα). Επίσης στη παραγωγή ευρηκτικών (όπως νιτρογλυκερίνη, νιτροκυαρίνη, τρινιτροτολονόλιο). στη παρασκευή οργανικών χρωμάτων, στον εξευγενισμό των χαλύβων, κ.λ.π.

7.4. Αμμωνία: NH_3

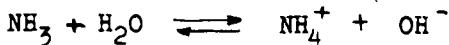
Είναι αέριο, άχρωμο, χαρακτηριστικής έντονης οσμής, ελαφρότερη του αέρα, εύκολα υγροποιούμενη (με συμπίεση). Διαλύεται σε αιθανόνια στο νερό. Το διάλυμα της παρουσιάζει βασικές ιδιότητες.

Παρασκευάζεται βιομηχανικά κυρίως με απ' ευθείας ένωση του N_2 και του H_2 (μέθοδος HABEL). Προς τούτο, διαβιβάζεται μίγμα αζώτου και υδρογόνου πάνω από μίγμα σιδήρου και οξειδίου του σιδήρου (που δρούν καταλυτικά), σε υψηλή πίεση και μέτρια φηλές θερμοκρασίες



Παραλαμβάνεται επίσης κατά την ξηρά απόσταξη των λιθανθράκων σαν σύστατικό του ακάθαρτου φωταέριου. Με υδατική πλύση του φωταέριου η αμμωνία διαλύεται στο νερό και αποχωρίζεται. Επίσης, με υδρόλυση της ασβεστοκυανίδης (CaNCN).

Χημικές ιδιότητες: Κατά τη διάλυση της στο νερό έχουμε την ακόλουθη αμφίδρομη αντίδραση (διάσταση):



Σε αυτή την αντίδραση οφείλονται οι βασικές ιδιότητες των διαλυμάτων της. Σαν βάση αντιδρά με τα οξέα προς αμμωνιακά άλατα. Παρουσιάζει επίσης αναγωγική δράση οξειδούμενη προς N_2 . Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία λιπασμάτων, για την παρασκευή σόδας κ.λ.π.

Σε έδμενο κεφαλαίο (κεφ. 9) θα έχουμε την ευκαιρία να επανέλθουμε στην εξέταση και ορισμένων βιομηχανικής σημασίας ενώσεων. Των μετάλλων (υδροξείδιο νατρίου, ανθρακική σόδα, υδροξείδιο καλίου κ.α.)

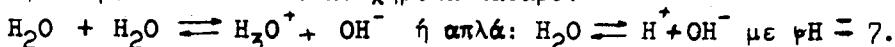
./..

ΚΕΦ. ΟΓΔΟΟ: ΤΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ Η ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ

8.1. Γενικά: Το νερό είναι η πιο διαδεδομένη και η πιο πλατιά χρησιμοποιούμενη χημική ένωση. Καλύπτει τα 4/5 περίπου της επιφάνειας της γης. Οι φυτικοί και ζωϊκοί οργανισμοί περιέχουν νερό σε μεγάλη αναλογία. Στη φύση συναντιέται και στις τρεις καταστάσεις. Σαν στερεό (χιόνια, πάγοι), σαν υγρό (θάλασσα, λίμνες, ποτάμια κ.λ.π.) και σαν αέριο (υδρατμοί). Σπάνια δημιουργούμενες χημικές καθαρό νερό (χωρίς διαλ. ουσίες). Το μέριο του νερού αποτελείται από ένα άτομο οξυγόνου και δύο άτομα υδρογόνου ενωμένα με το οξυγόνο με πολικούς ομοιοπολικούς δεσμούς:



Λόγω της πολικότητας του δεσμού, μεταξύ των μορίων παρουσιάζονται έντονες ελκτικές δυνάμεις (ανάπτυξη δυνάμεων COULOMB-δεσμός υδρογόνου), με αποτέλεσμα, σε συνιθεούμενες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, το νερό να είναι υγρό (αφού η "ομόλογη" ένωση H_2S είναι αέριο). Άλλο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του νερού είναι η μεγάλη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς ($\epsilon=81$). Λόγω της πολικότητας των μορίου και της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς του, αποτελεί άριστο διαλύτη και πλήθος ουσιών βρίσκονται διαλυμένες σ' αυτό. Στη πολικότητα των μορίων του οφείλεται επίσης και η ελαφρή διάσταση σε ιόντα που εμφανίζει, ακόμα και δταν είναι χημικά καθαρό:



Το φυσικό νερό (θάλασσα, ποτάμια, λίμνες, υπόγεια νερά, βροχή κ.λ.π.) περιέχει πολλές διαλυμένες ή μη ουσίες, ανάλογα με τη προελευσή του διαλυμένα αέρια, στερεά αιωρήματα, ανόργανα άλατα και ενώσεις, οργανικές ουσίες, μικροοργανισμούς κ.λ.π.

Η περιεκτικότητα του νερού στα πιο πάνω, καθορίζει τις δυνατότητες χρήσης του, καθώς και το είδος της επεξεργασίας που αποαιτεί (π.χ. το θαλασσινό νερό που χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση NaCl είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθεί για άρδευση ή για πόσιμο, αν δεν προηγηθεί αφαλάκωση).

Το πόσιμο νερό πρέπει οπωσδήποτε να εκπληρώνει ορισμένες αυστηρές τηρούμενες προδιαγραφές (που συνδέονται με την υγεία του ανθρώπου). Σε γενικές γραμμές αυτό πρέπει: i. Να είναι διαγεγές, άοσμο, με ευχάριστη γεύση. ii. Να περιέχει μια ορισμένη ποσότητα διαλυμένου αέρα και ανόργανων άλατων (ούτε υπερβολικά, ούτε ελάχιστα). iii. Να μη περιέχει οργανικές ουσίες σε αποσύνθεση και παθογόνους μικροοργανισμούς.

.//..

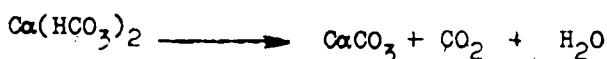
Στις σημερινές συνθήκες, με την ανάπτυξη των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, τη συγκέντρωση στα μεγάλα αστικά κέντρα κ.α., ελάχιστο ποσοστό του πόσιμου νερού προέρχεται από τη φύση, χωρίς ουσιαστική επεξεργασία. Διαφέρουμε τις βασικές επεξεργασίες που απαιτούνται για τη μετατροπή φυσικού νερού (με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε άλατα) σε πόσιμο: Δερισμός, διαδύναση, διήθηση και αποστείρωση (συνήθως με χλωριο-χλωριωτές).

Το νερό βιομηχανικής χρήσης: Το νερό χρησιμοποιείται στον ένα ή στον άλλο βαθμό σε διεστις βιομηχανικές δραστηριότητες. Ανάλογα ήση με το είδος της βιομηχανικής δραστηριότητας (π.χ. βιομηχανίες τροφίμων, υφάνσιμων υλών, χάρτου, πλαστικών, μεταλλουργικής κ.λ.π.) απαιτούνται και αντίστοιχες προδιαγραφές ποιότητας του χρησιμοποιούμενου νερού. Παράλληλα, το χρησιμοποιούμενο νερό, γίνεται σε σημαντικό βαθμό, φορέας επιβλαβών ουσιών στο στο περιβάλλον (βιομηχανικά απόνερα).

Ειδικό ενδιαφέρον, παρουσιάζει η κατεργασία του νερού που χρησιμοποιείται σαν εργαζόμενο μέσο στους ατμολέβητες. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει και αυτό που χρησιμοποιείται για την απαγωγή θερμότητος από μηχανήματα ή διάφορες ουσίες: Ψυγεία μηχανών, συμπυκνωτές και εναλλάκτες θερμότητας γενικότερα (νερό φύξης). Η κατεργασία νερού για τις πιο πάνω χρήσεις θα μας απασχολήσει ειδικότερα, λόγω του γενικότερου ενδιαφέροντος, αλλά και λόγω της σημασίας που έχει για τις διαδικασίες στο πλοίο.

8.2. Διαλυμένες ουσίες στο νερό. Η επίδραση της θερμοκρασίας:

Από τα αέρια, εγδιαφέρον παρουσιάζουν το οξυγόνο (O_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η υπαρξη των ουσιών αυτών στο βιομηχανικό νερό δεν είναι επιθυμητή. Το O_2 που είναι και το πιο αντιθύμητο, διαβρώνει τα μέταλλα ακόμα και δταν υπάρχει σε μικρές ποσότητες. Το CO_2 (ανυδρίτης οξέος) δημιουργεί δξινο (άρα διαβρωτικό) περιβάλλον. Η διαλυτότητά τους είναι ανάλογη με την πίεση, μειώνεται δημια πάρα πολύ (ιδιαίτερα του CO_2) μετην αύξηση της θερμοκρασίας. Ιδιαίτερη σημασία, έχουν τα διαλυμένα άλατα. Αυτά βρίσκονται στο νερό υπό μορφή ιδιντων (ιοντικά διαλύματα). Τα πιο συνηθισμένα ιδιντα που συναντώνται στα φυσικά νερά είναι: θετικά (κατ. δντα): Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Αρνητικά (ανιδντα): Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- . Αυτά προέρχονται από διάλυση στο νερό των ακόλουθων αλάτων: $NaCl$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 . Τα δξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του Μαγνησίου, με την αύξηση της θερμοκρασίας, μετατρέπονται σε ανθρακικά:

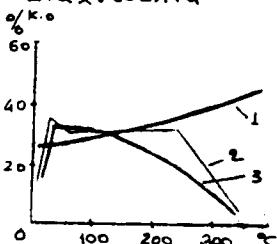


Αφού δημιώς τα δέξια ανθρακικά είναι ευδιάλυτα, τα ανθρακικά είναι δυσδιάλυτα με αποτέλεσμα, η αύξηση της θερμοκρασίας να οδηγεί σε δημιουργία ιζήματος από CaCO_3 και MgCO_3 .

Γενικά η διαλυτότητα των διαφόρων αλάτων στο νερό ποικίλει σημαντικά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, όλων αλάτων η διαλυτότητα αυξάνεται (NaCl), όλων μειώνεται (CaSO_4), αφού όλων στην αρχή αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται (CaCO_3).

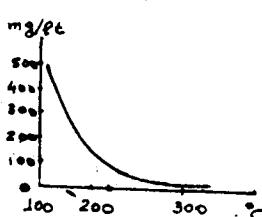
Δίνομε σκαριφήματα διαλυτότητας ^{σύναρτηση} της θερμοκρασίας για ορισμένα άλατα:

Διαλυτότητα



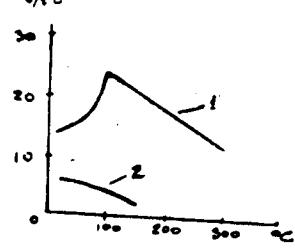
1: NaCl 2: Na_2SO_4
3: Na_2CO_3

Διαλυτότητα



$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Διαλυτότητα



1, CaCO_3 2; $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Η περιεκτικότητα του φυσικού νερού σε άλατα, διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με το είδος του νερού. Ειδικότερα, το νερό της θάλασσας παρουσιάζει μια υπερβολική συγκέντρωση NaCl (ιδύτα Na^+ και Cl^-), αλλά και αυξημένη περιεκτικότητα σε θειϊκά.

Η ύπαρξη στο νερό διαλυμένων οξέων (ανθρακικό, νιτρικό, θειϊκό, υδροχλωρικό, οργανικό οξέα), πρέπει οπωσδήποτε να αποφευγεται. Όξινο νερό, είναι ακατάλληλο για βιομηχανικές χρήσεις. Αυτά, δεν υπάρχουν στο φυσικό νερό, μπορούν δημιώς να μολύνουν το χρησιμοποιούμενο νερό (εργασίες λίπανσης, καθαρισμού κ.α.).

Από τις ίδιες εργασίες, πιθανόν να υπάρχουν στο νερό και οργανικές λιπαρές ουσίες, λάδια, πετρέλαια κ.λ.π. Αυτά δεν διαλύνονται. Δημιουργούν δημιώς επικαθήσεις και εμποδίζουν την αυταλλαγή θερμότητας. Επίσης, ανερχόμενα στην επιφάνεια δημιουργούν ανεπιθύμητα φαινόμενα (αφρισμός, αναθρασμός κ.α.)

Αξίζει τέλος να αναφερθεί η παρουσία μιας σειράς στερεών πονι αιωρούνται στο νερό (ανάλογα με τη προέλευση του λάσπη, άμμου, πηγές οργανικά, προϊόντα οξείδωσης κ.α.) και υποβοηθούν τις καθαλατώσεις.

8.3. Κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού

1. Σκληρότητα: Με αυτή εκφράζεται η περιεκτικότητα του νερού σε άλατα μαγνησίου και ασβεστίου. Διακρίνεται σε: παροδική σκληρότητα που οφείλεται στα δέξια ανθρακικά άλατα: $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Ονομάζεται παροδική, γιατί με την αύξηση της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα με τον βρασμό του νερού, τα άλατα αυτά μετατρέπονται σε MgCO_3 και CaCO_3 αντίστοιχα (που στο μεγαλύτερο μέρος τους, καθι-

ζάνουν λόγω της πολύ μικρότερης διαλυτότητας που παρουσιάζουν).

Μόνιμη σκληρότητα: Οφείλεται στα CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 .

Ολική σκληρότητα: Ονομάζεται το σύνολο της μόνιμης και παροχικής σκληρότητας. Η σκληρότητα μετριέται σε βαθμούς σκληρότητας. Υπάρχουν οι πιο κάτω κλίμακες:

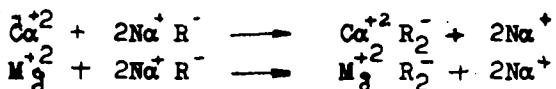
- Γερμανικός βαθμός σκληρότητας ($^\circ\text{d}$) : $1^\circ\text{d} = 10 \text{ mg CaO/lit}$ νερού
- Γαλλικός " " " ($^\circ\text{f}$) : $1^\circ\text{f} = 10 \text{ mg CaCO}_3/\text{lit}$ νερού
- Αγγλικός " " " ($^\circ\text{e}$) : $1^\circ\text{e} = 10 \text{ mg CaCO}_3/0,76 \text{ lit}$ νερού

Επίσης χρησιμοποιείται η μονάδα val . $1\text{val} = 1 \text{ γραμμοῦ σοδόνιου}$ ιόντος ή άλατος $1/\ell$ νερού.

Σημαντικό πρόβλημα παρουσιάζεται με τις επικαθήσεις αλάτων στα εσωτερικά τοιχώματα των συσκευών. Οι επικαθήσεις επιταχύνονται με την ^{αύξηση της} θερμοκρασίας του νερού (μείωση διαλυτότητας αλάτων Ca, Mg)

Ιδιαίτερα σοβαρό είναι το πρόβλημα στους ατμολέβητες, αλλά και γενικότερα όπου το νερό χρησιμοποιείται για ανταλλαγή θερμότητας γιατί οι επικαθήσεις αλάτων (λεβητόλιθοι) είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας (δυσθερμαγγά σώματα). Επίσης, αλλα άλατα που δεν σχηματίζουν λεβητόλιθο, εμποδίζουν το κανονικό βρασμό, δημιουργούν φαινόμενα αφρισμού κ.λ.π. Έτσι, πριν από τη χρήση του, το βιομηχανικό νερό πρέπει να αποσκληρυθεί (απομάκρυνση αλάτων). Ιδιαίτερα το νερό των ατμολεβήτων πρέπει να παρουσιάζει περίπου μηδενική σκληρότητα. Η αποσκλήρυνση του νερού γίνεται σήμερα σχεδόν αποκλειστικά με τη χρήση συνθετικών οργανικών ενώσεων (ιοντο-ανταλλακτικές ρητίνες). Λατές είναι 2 ειδών: κατιόνικές, με τύπο $\text{R}^+ \text{OH}^-$. ή ανιόνικές: με τύπο $\text{R}^+ \text{OH}^-$.

Όταν το προς αποσκλήρυνση νερό περνάει μέσα από στρώμα ρητίνων κατιονικής μορφής, συγχρατούνται τα κατιόντα των διαλυμένων αλάτων:

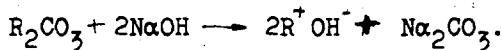
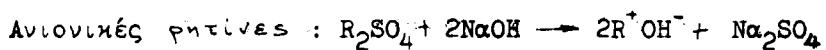
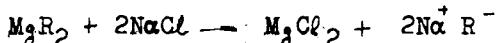
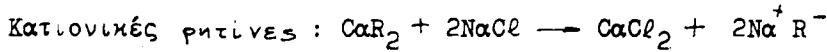


Αντίστοιχα, για τις ανιόνικές ρητίνες :



Είναι φανερό πως μετά από την απομάκρυνση ορισμένων ποσού ιόντων (δηλ. μετά την αποσκλήρυνση μιας ποσότητας νερού) και τα δύο είδη ρητίνων έχουμε καταστεί ανεργά. Ακολούθει η διαδικασία της αναγέννησης:

.../..



Με τη πιο πάνω μέθοδο, μπορούμε να πάρουμε εύκολα νερό με αιμελητέα σκληρότητα (οι αυτίστοιχες συσκευές καλούνται αποσκληρυντές)

2. pH: Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου παίζει μεγάλο ρόλο. Το βιομηχανικό νερό, ιδιαίτερα αυτό που χρησιμοποιείται στους λέβητες, πρέπει να έχει pH αρκετά μεγαλύτερο του 7 (αλκαλικό), δεδομένου ότι το δεξινό περιβάλλον δρά διαβρωτικά.

Πρέπει να λάβουμε υπόψη τη μεταβολή του pH συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, για το καθαρό νερό ($\text{pH}=7$ για 25°C) έχουμε:

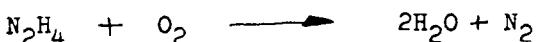
${}^\circ\text{C}$	0	25	50	100	200	300
pH :	7,5	7,0	6,6	6,1	5,7	5,5

Οι τακτικές μετρήσεις του pH του χρησιμοποιούμενου νερού είναι απαραίτητες. Η διόρθωση του pH γίνεται με τη προσθήκη αλκαλικών ουσιών (π.χ. καυστικής σόδας: NaOH).

3. Διαλυμένα αέρια (O_2 και CO_2): Ήδη μιλήσαμε για τη παρουσία τους και τις επιπτώσεις τους. Πέρα από τη μερική απομάκρυνση που συντελείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιούνται ειδικές συσκευές για την απαέρωση και αποξυγόνωση του βιομηχανικού νερού (απαερωτές). Για τη πλήρη απομάκρυνση του O_2 , προστίθενται και χημικές ουσίες (χημική απαέρωση). Συνήθως χρησιμοποιείται θειώδες νάτριο (με καταλύτες για την αύξηση της ταχύτητας της αυτίδρασης):



Για λέβητες υψηλής πίεσης, προτιμάται η υδροζίνη (N_2H_4):



Το CO_2 δεσμεύεται χημικά με τη χρήση υδροξειδίων αλκαλίων (π.χ. NaOH).

Πέρα από τα πιο πάνω, υπάρχουν και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά δύπως συνολικά στερεά, διαφάνεια, χρώμα, συγκέντρωση σε-υιτρικά (NO_3^-) κ.λ.π.

Το βιομηχανικό νερό απολεβήτων (νερό τροφοδοσίας-FEEDWATER) πρέπει:

1. Να έχει απαλλαγεί από αιωρούμενα στερεά (φιλτράρισμα). Επίσης από τις διαλυμένες οργανικές ουσίες.

2. Να έχει απαλλαγεί από τα επιβλαβή αέρια O_2, CO_2 (απαερωτές χημικά).

3. Να έχει ελάχιστη σκληρότητα (περίπου μηδέν) (αποσκληρωτές και

.//.

χημικά).

4. Να έχει ορισμένη αληαλυκότητα (για τη διατήρηση υψηλού ρΗ).

5. Να είναι δύο το δυνατό ελεύθερο από πυριτικά που σε φηλές θερμοκρασίες σχηματίζουν πολύ σκληρό και δύσκολα απομακρυνόμενο λεβητόλιθο. Το νερό ψύξης, δταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες (π.χ. συμπυκνωτές) δεν έχει τόσο αυστηρές απαιτήσεις (μιας και οι θερμοκρασιακές μεταβολές του δεν είναι τόσο μεγάλες). Μεγάλο φύλο παίζει εδώ η θερμοκρασία του χρησιμοποιούμενου νερού και η σταθερότητα της για αρκετό χρονικό διάστημα. Από την διοφή αυτή, το νερό της θάλασσας πλεονεκτεί.

8.4. Σημικά καθαρό νερό. Είναι το νερό από το οποίο έχουν απομακρυνθεί δλες οι διαλυμένες ουσίες. Χρησιμοποιείται σε ορισμένες ειδικές βιομηχανίες, σε εργαστήρια, νοσοκομεία κ.λ.π. Λαμβάνεται με απόσταξη.

.//..

ΚΕΦ. ΕΝΑΤΟ: ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΟΙ ΕΝΟΣΕΙΣ ΤΟΥΣ

9.1. Γενικά: 'Όπως γνωρίζουμε, από τα 104 στοιχεία, τα 81 κατατάσσονται στα μέταλλα. Γενικά, τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από τη σχετική μικρή ενέργεια ιονισμού που παρουσιάζουν και την αυξημένη ηλεκτροθετικότητα. Έτσι, τείνουν να δημιουργήσουν επερπολικούς δεσμούς μετατρέπομενα σε θετικά ιόντα (οξείδωση). Η δραστικότητα δημοσίας, διαφέρει σημαντικά από μέταλλο σε μέταλλο. Υπάρχουν μέταλλα πολύ δραστικά (Κ, Να, Μg κ.α. των πρώτων κύριων ομάδων του περιοδικού συστήματος). Άλλα, μετρίως δραστικά (Cu, Hg κ.α.). Τέλος υπάρχουν μέταλλα πραχτικά αδρανή (ευγενή μέταλλα: Au, Pt).

Συνάρτηση της χημικής τους δραστικότητας, είναι και η κατάσταση στην οποία τα συναντώμε στη φύση: Τα αδρανή συναντώνται ελεύθερα (αυτοφυή). Αυτές έχουν μόνο ενωμένα με άλλα στοιχεία υπό μορφή χημικών ενώσεων (ορυκτά): οξείδια, σουλφίδια, ανθρακικά, πυριτικά, βλατα κ.λ.π. Αυτά που παρουσιάζουν μέτρια δραστικότητα, συναντώνται και στις δύο καταστάσεις (αυτοφυή-ορυκτά).

9.1.1. Μεταλλουργία: Με τον όρο αυτό εννούμε το σύνολο των μηχανικών και φυσικοχημικών διεργασιών με τις οποίες λαμβάνεται ένα μέταλλο από τη φύση σε βιομηχανική κλίμακα.

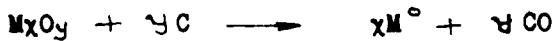
Μετάλλευμα καλείται κάθε ορυκτό που είναι βιομηχανικά εμπειραλλεύσιμο για παραγωγή μετάλλου.

Η μεταλλουργία περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια που οδηγούν στην παραλαβή από το μετάλλευμα του μετάλλου: Μηχανική επεξεργασία-Χημική επεξεργασία-επεξεργασία μετάλλου (καθαρισμός κ.α.).

1. Μηχανική επεξεργασία: Με αυτή επιδιώκεται ο εμπλουτισμός του μετάλλευματος. Το μετάλλευμα λειτοριβείται και απομακρύνονται οι γαιώδεις προσμίξεις (με πλύση, επίκλευση, τήξη κ.α.) Αν το μέταλλο απαντά αυτοφυές, μετά τη μηχανική επεξεργασία, το παραλαμβάνουμε σε καθαρή κατάσταση. Άλλοι ως, η μηχανική επεξεργασία αποτελεί τη προετοιμασία του μεταλλεύματος για το επόμενο στάδιο.

2. Χημική επεξεργασία: Στο στάδιο αυτό επιδιώκεται η εξαγωγή του μετάλλου από τη μεταλλική ένωση (αναγωγή του μετάλλου): $M^{\bullet} \rightarrow M^0$ Ανάλογα με το μέταλλο και την ένωση στην οποία αυτό συναντάται, χρησιμοποιούμεται διάφορα αναγωγικά μέσα. Οι σπουδαιότερες μέθοδοι αναγωγής που χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία είναι συνοπτικά οι ακόλουθοι:

- i) Αναγωγή με άνθρακα (και μονοξείδιο του άνθρακα): Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται πολλά μέταλλα από τα οξείδια τους (Fe, Cu και άλλα λιγότερο δραστικά από τον Ζη):



Ο ανθρακας υπό μορφή κωκ, θερμαίνεται σε κάμινο με το εμπλουτισμένο κετάλλευμα. Μέρος του ανθρακα καίγεται και με την αύξηση της θερμοκρασίας συντελούνται οι παραπάνω αντιδράσεις. Για την απομάκρυνση επιβλαβών προσμίξεων, προστίθενται ειδικές ουσίες που καλούνται συλλιπάσματα (βλ. μεταλλουργεία σιδήρου).

ii) Αναγωγή με Δρυόλιο (Δρυόλιοθερμική μέθοδος): Αυτή χρησιμοποιείται για τη παραλαβή μετάλλων που σχηματίζουν καρβίδια με τον άνθρακα και κατά συνέπεια, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προηγούμενη μέθοδος (Cr, Mn): $Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$.

111) Αναγωγή με ηλεκτρόλυση (βλ. εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης παράγ.
5.3.3.) Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνουμε τα βραστικά μέταλλα με ηλεκτρό-
λυση τήγματος χλωριούχου όλατος τους (Κ, Να, Κα, Μg κ.α.), οπότε, τα θε-
τικά ιόντα του μετάλλου οδεύουν προς την κάθοδο, δημο ή ανάγονται
προς καθαρό μέταλλο: $2\text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2\text{Na}$

Με τη μέθοδο αυτή, όπως είδαμε, παρασκευάζεται και το Αε. Στη πεοί-πτωση αυτή δημιουργείται αλουμίνια (Al_2O_3) διαλυμένη σε τήγμα κρυολίθου (Na_2AlF_6).

Λιγότερο δραστικά μέταλλα, παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση διαλύματος των αλάτων τους (Ζη).

ι) Αναγωγή με δραστικότερο μέταλλο (καταβύθιση): Με τη μέθοδο αυτή παραλαμβάνονται τα μέταλλα που είναι ελάχιστα δραστικά (Cu, Ag κ.α.).



3. Καθαρισμός του μετάλλου: Τα μέταλλα που λαμβάνονται κατά το έφυτο στάδιο, τις περισσότερες φορές δεν είναι καθαρά. Ακολουθεί κατά συνέπεια, παραπέρα επεξεργασία για το καθαρισμό τους. Αυτή μπορεί να γίνει με ηλεκτρόλυση (βλ. παράγ. 5.3.4-εψαρμογές ηλεκτρόλυσης) ή με άλλες ειδικές κατεργασίες (που κυρίως χρησιμοποιούνται στην χαλυβουργία).

9.1.2. Ιδιότητες των μεταλλών

Μυσικές ιδιότητες: Τα μέταλλα είναι στερεά (εκτός του Hg - υγρός). Παρουσιάζουν χαρακτηριστική (μεταλλική) λάμψη. Το χρώμα τους είναι αργυρόβλευνο (εξατρέσεις: Mn -τεφρό Cu -ερυθρός, Al - κίτρινος). Έχουν όχετικά υψηλή πυκνότητα (διάκριση σε "ελαφρά" όπως K , Na , Ca , Mg , Al και "βαριά" όπως Cu , Al , Fe , Zn , Pb). Είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Είναι επίσης γενικά ελατά (μετατρέπονται σε φύλλα) ~~κατά σχισμή~~ ~~κατά σχισμή~~ ~~κατά σχισμή~~ ~~κατά σχισμή~~ ~~κατά σχισμή~~. Ανάλογα με τη σκληρότητα τους χωρίζονται σε "μαλακά" (K , Na , Ca , Mg , Fe κ.α.), ωστε συχνά $(Al$, Cu , Ni , Mn κ.α.) Ανάλογα με το σημείο τήξης τους, σε "έυτητα" (στ. $< 500^{\circ}C$: K , Na , Pb , Zn κ.α.), "δύστητα" (στ. $500 \div 1400^{\circ}C$: Ca , Mg , Al , Cu , κ.α.) ωστε "λιγαν δυστητά" (στ. $> 1400^{\circ}C$: Fe , Co , Mn κ.α.).

Πολλές από τις παραπάνω ιδιότητες, οφείλονται στο μεταλλικό πλέγμα και τα "ελεύθερα" ηλεκτρόνια που κινούνται σ' αυτό (π.χ. μεταλλική λάμψη, αγωγιμότητα κ.α.).

Χημικές ιδιότητες: Αποβάλλουν εύκολα ηλεκτρόνια μετατρεπόμενα σε θετικό ιόντα (έχουν μικρή "ενέργεια ιονισμού"). Άρα, γενικά, παρουσιάζουν τάση δημιουργίας ετεροπολικών ενώσεων.

Τα περισσότερα μέταλλα οξειδώνονται όταν εκτίθενται στην ατμόσφαιρα (Τα K, Na, Ca: άμεσα. Mg: βραδέως. Al, Zn, Pb, Cu: δημιουργία επιανθρακού φίλμ οξειδίου που εμποδίζει τη παραπέρα διάβρωση. Ο Fe πιο σβάλλεται παρουσία υγρασίας, τα δε Ag, Hg, Si δεν προσβάλλονται). Το νερό επιέργαστα δραστικά και σχηματίζεται υδροξείδιο (K, Na, Ca). Σε αληστικό περιβάλλον, προσβάλλονται τα Al, Zn, Si. Σε δέινο περιβάλλον προσβάλλονται τα περισσότερα (δημιουργία όλαιος).

9.1.3. Κράματα: "Κράμα" ονομάζεται όλη μεταλλικών ιδιοτήτων, που σχηματίζεται με μίζη δύο ή περισσότερων χημικών στοιχείων από τα οποία, το ένα τουλάχιστον είναι μέταλλο. Συνήθως τα κράματα παρασκευάζονται με τήξη των συστατικών τους. Οι ιδιότητες τους είναι είναι ρετικές από τις ιδιότητες των συστατικών τους. Και αυτός είναι ακριβώς ο σημερινός της παρασκευής τους: Να δημιουργήσουμε υλικά μεταλλικών ιδιοτήτων, με βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα μέταλλα (σκληρότητα, εργασιμότητα, πυκνότητα, αντοχή σε προσβολή κ.λ.π.) που να εξυπηρετούν τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της τεχνικής.

Τα κράματα, ανάλογα με τον αριθμό των συστατικών στοιχείων, διαιρίνονται σε διμερή, τριμερή κ.λ.π.

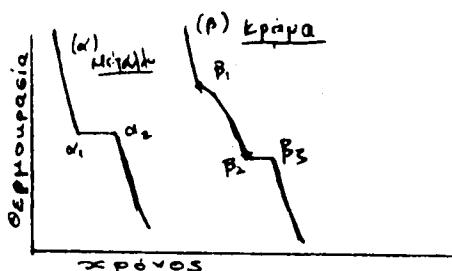
Κατά τη παρασκευή των κραμάτων, τα συστατικά τους είναι δυνατό να δημιουργήσουν ένωση (διαμεταλλική), ή τα άτομα του ενός στοιχείου να παρεμβάλλονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του άλλου (στερεό διάλυμα) ή γενικά να δημιουργείται μίγμα στερεών φάσεων.

Η μελέτη των κραμάτων είναι αντικείμενο ειδικού καθηματος (μεταλλογνωσία).

9.1.4. Διαγράμματα - Θερμική ανάλυση κραμάτων: Η κημική ανάλυση δεν είναι επαρκής για τη μελέτη των ιδιοτήτων των κραμάτων.

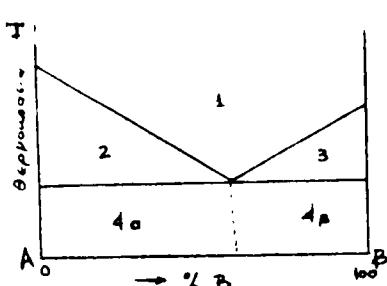
Αυτή θα μας δύσει την αναλογία με την οποία συναντώνται τα συστατικά, αλλά δεν θα προκύψουν πληροφορίες για τη κρυσταλλική δομή του κράματος. Η τελευταία καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες και οι αλλαγές της έχουν εξαιρετική σημασία. Τέτοιες πληροφορίες λαμβάνονται μα τη θερμική ανάλυση του κράματος. Προς τούτο το κράμα υφίσταται (υπό μορφή τήγματος) βραδεία απόψυξη, και παρακολουθείται η θερμοκρασία του συναρτήσει του χρόνου.

Στη περίπτωση καθαρού μετάλλου (καμπύλη (α)), η θερμοκρασία μειώνεται κανονικά μέχρι το σημείο α₁ (που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης)



Εδώ το μέταλλο αρχίζει να στερεοποιείται, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και διατηρείται ολοκληρωθεί η στερεοποίηση (σημείο α_2) συνεχίζεται να κατέρχεται κανονικά. Στη περίπτωση δύναμης κράματος, αφού έχουμε μια επιβράδυνση στη μείωση αυτή που αντιστοιχεί στο τμήμα της καμπύλης $\beta_1\beta_2$. Αυτό συμβαίνει γιατί στο σημείο β_1 αρχίζει ήδη να στερεοποιείται ένα από τα συστατικά του κράματος (αυτό με το φηλώτερο σ.τ.). Άκολουθεί η στερεοποίηση του κράματος με σταθερή θερμοκρασία (τμήμα καμπύλης $\beta_2\beta_3$) και στη συνέχεια η θερμοκρασία του στερεοποιημένου κράματος μειώνεται κανονικά. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι θερμοκρασίες των σημείων β_1 και β_3 (αρχή και πέρας της στερεοποίησης). Αυτές μεταβάλλονται με τη μεταβολή της σύνθεσης του κράματος. Η μεταβολή τους σε συνάρτηση της εκατοστιαίας σύντασης αποτελεί το θερμικό διάγραμμα τσορροπίας του κράματος των συγκεκριμένων συστατικών. Σε κάθε περιοχή του διαγράμματος αυτού παίρνουμε σημαντικές πληροφορίες για τη φυσική κατάσταση και τη κρυσταλλική έομή κασμάτων γυωρίζοντας την αναλογία των συστατικών και τη θερμοκρασία. Συμειώνουμε πως υπάρχει μια ορισμένη αναλογία στην οποία το κράμα παρουσιάζει το χαμηλότερο σημείο τήξης. Η καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου παρουσιάζει αναλογία με αυτή του καθαρού μέταλλου. Το κράμα αυτό καλείται ευτηκτικό και παρουσιάζει χαρακτηριστική κρυσταλλωσης. Κρυσταλλοί ευτηκτικού κράματος παρουσιάζονται στα κράματα οποιασδήποτε αναλογίας.

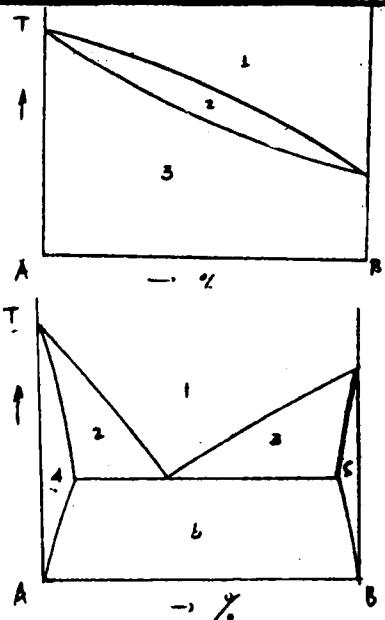
Δινομε στη συνέχεια τύπους θερμικών διαγραμμάτων διμερών κραμάτων.



Απλός ευτηκτικός τύπος

- 1: Υγρή φάση (τήγμα)
- 2: Τήγμα και στερεό (A)
- 3: Τήγμα και στερεό (B)
- 4: Στερεό:4a:A και ευτηκτικό κράμα.
- 4b:B και ευτηκτικό κράμα.

.../...



Τύπος στερεού διαλύματος

- 1: Υγρή φάση (τήγμα)
- 2: Περιοχή ισορροπίας υγρής και στερεής φάσης (περιοχή στερεοποίησης).

- 3: Περιοχή στερεής φάσης (στερεό διάλυμα).

Μικτός τύπος

- 1: Τήγμα

- 2,3: Τήγμα και στερεό

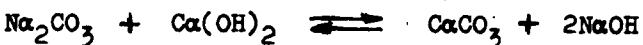
- 4,5,6: Στερεά διάφορης κρυσταλλικής δομής.

9.2. Το Νατρίο και οι ενώσεις του

Το Να έχει $Z=11$ και ηλεκτρονική δομή 2-8-1. Αυήκει στη Ια ομάδα του περιοδικού συστήματος, είναι πολύ δραστικό (ισχυρά αναγωγικό) μετατρεπόμενο σε ιόν Na^+ (σχηματίζει ετεροπολικούς δεσμούς). Οι ενώσεις του είναι πολύ ευδιάλυτες στο νερό. Έτσι, συναντάται στη φύση κυρίως διαλυμένο στη θάλασσα υπό μορφή χλωριούχου Νατρίου ($2,8\%$ μέση περιεκτικότητα). Σαν NaCl απαντάται και σαν ορυκτό (ορυκτό αλάτι). Επίσης σαν ορυκτά συναντώνται τα NaNO_3 (νέτρο της Χιλής), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (βόρακα). Παρασκευάζεται σε καθαρή κατάσταση με ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl . Αντιδρά βίαια με το νερό σχηματίζοντας υδροξείδιο (NaOH). Θερμαινόμενο με οξυγόνο (ή στον αέρα) δίνει οξείδιο (Na_2O) ή υπεροξείδιο (Na_2O_2).

Υδροξείδιο του Νατρίου (καυστική σόδα : NaOH): Το υδατικό διάλυμα του, είναι ισχυρή βάση (αλκαλίο). Παρασκευάζεται βιομηχανικά με δύο μεθόδους :

- Με καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου:



- Με ηλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Το παραχθέν στην κάθοδο από υδράργυρο Να, αντιδρά με το νερό και δίνει NaOH :



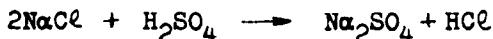
Το NaOH προσβάλλει το SiO_2 και τα πυριτικά άλατα (χάραξη υάλου και τορσελάνης).

Χρησιμοποιείται στη σαπωνοποίηση, στη βιομηχανία των συνθετικών χρω-

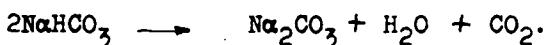
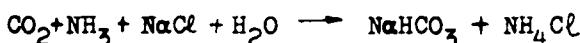
μάτων τη κατεργασία βαμβακιού, στη παραγωγή αλουμίνιας και στη παρασκευή πολλών χημικών προϊόντων.

Ανθρακικό Νάτριο (ανθρακική σόδα: Na_2CO_3): Παρασκευάζεται βιομηχανικά από το διαλυμένο στο νερό της θάλασσας NaCl με δύο μεθόδους:

-Μέθοδος LEBLANC: Το θαλασσινό νερό συμπυκνώνεται και το πυκνό διάλυμα NaCl , που προκύπτει αντιδρά με πυκνό H_2SO_4 , όπότε λαμβάνεται Na_2SO_4 . Αυτό θερμαίνεται με λειτοτριβηθέντα ασβεστόλιθο και κωκ:



-Μέθοδος SOLVAY: Το πυκνό διάλυμα NaCl κορένυται με αμμωνία (NH_3). Στη συνέχεια αντιδρά με CO_2 και λαμβάνεται NaHCO_3 . Αυτό, θερμανόμενο δίνει Na_2CO_3 :



Βρίσκεται πλατιά εφαρμογή χρησιμοποιούμενο, στη σαπωνοποία, τη παρασκευή υάλου, βαφική, χαρτοποία, αποσκλήρωση νερού κ.λ.π.

9.3. Το κάλιο και οι ενώσεις του

Το κάλιο (Κ) παρουσιάζεται παρόμοια χαρακτηριστικά μετο Na . Ανήκει στη ίδια ομάδα του Περιοδικού συστήματος (Ια), έχει $Z=19$ και δομή 2-8-8-1 έχει δηλ. και αυτό 1ε στην εξωτερική του στιβάδα. Είναι πολύ ισχυρό αναγωγικό οξειδούμενο προς K^+ . Σχηματίζεται ενώσεις πολύ ευδιάλυτες στο νερό (εκτός εξαιρέσεων ορισμένων αλάτων: KCLO_4 κ.α.) Έτσι και αυτό συναντάται υπό μορφή ενώσεων του στο νερό (μέση περιεκτικότητα στη θάλασσα 0,08%). Είναι λιγύτερο διαδικούμενο στη φύση από το Na . Συναντάται επίσης σε αρκετά ορυκτά (άστριος, καρναλίτης, συλβίνη κ.α.). Παρασκευάζεται σε καθαρή κατάσταση με ηλεκτρόλυση τήγματος KOH . Με το νερό αντιδρά βιαιότερα του Na προς KOH . Δικριβώτερο του Na χρησιμοποιείται κυρίως στα φωτοκύτταρα.

Υδροξείδιο του Καλίου (καυστική ποτάσσα - KOH): Παρουσιάζεται παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του NaOH (ισχυρό βασικό δίάλυμα κ.λ.π.). Χρησιμοποιείται στη σαπωνοποία, την υαλουργία, στην Αναλυτική χημεία κ.α. Ανθρακικό Κάλιο (ποτάσσα: K_2CO_3): Συναντάται στη στάχτη των φυτών της ξηράς. Παρασκευάζεται ανάλογα με το Na_2CO_3 και χρησιμοποιείται για τη παρασκευή υάλου Βοημικής, μαλακών σαπώνων, KOH κ.α.

9.4. Μαγνήσιο (Mg):

Δραστικό μέταλλο. Έχει ατομικό αριθμό 12 και δομή 2-8-2. Τείνει να αποθέλει τα 2ε της εξωτερικής στιβάδας, οξειδούμενο: $\text{Mg}^{+2} - 2e \rightarrow \text{M}^{++}$

57

λογω της δραστικότητάς του δεν απαντά αυτοφυές συη φύση. Άλατα του συναντώνται διαλυμένα στο θαλάσσιο νερό. Επίσης συναντάται σε ορυχέα: λευκόβιθος ($MgCO_3$), δολομίτης ($CaCO_3$) κ.α. Παρασκευάζεται από αυτά με αναγωγή (με άνθρακα ή πυρίτιο, καθώς και με ηλεκτρόβλυση τήγματος $MgCl_2$ κ.α.).

Εγκειθέμενο στον αέρα οξειδώνεται αργά. Σε ψηλές θερμοκρασίες καλύτεται. Προς MgO με εκπομπή λευκού φωτός πλούσιου σε υπεριώδεις. Προσβάλλεται από τα οξέα προς δημιουργία αλάτων του.

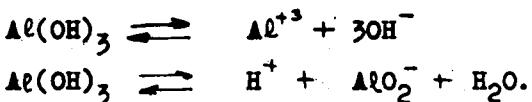
Γενικότερα, παρουσιάζει αναγωγική δράση.

Χρησιμοποιείται στη πυροτεχνουργία, τη φωτογραφική τέχνη, σαν αναγωγικό κ.α.

Το μεγαλύτερο τμήμα του παραγόμενου Mg (~95%), χρησιμοποιείται για τη παραγωγή ελαφρών και αυθεντικών κραμάτων για τη βιομηχανία αεροπλάνων, αυτοκινήτων, μηχανών (Μαγνάλιο, Ντουραλουμίνιο, Ηλεκτρομέταλλο κ.α.). Η χρήση του αυτή στηρίζεται στις μηχανικές του ιδιότητες (ελαφρό, δλκιμο, ελατό, μαλαικό, δύστηκτο).

9.5. Αργίλιο (Αλούμινιο): Al

Το Al έχει ατομικό αριθμό 13 και κατανομή ηλεκτρονίων 2-8-3. Πάρουσιάζει τάση αποβολής των τριών ηλεκτρονίων της εξωτερικής του στιβάδας μετατρέπομένο σε Al^{+3} . Οι μεταλλικές του ιδιότητες είναι ασθενέστερες από αυτές των στοιχείων που εξετάσαμε. Βέσι, το υδροξεδίο του, είναι "αρφολόντης", δηλ. σαν βάση και σαν υξύ:



Παρόλα αυτά, οι μεταλλικές ιδιότητες (ιδιαίτερα οι μηχανικές) σαφώς υπερτερούν. Είναι στοιχείο πολύ διαδεδομένο στη φύση (το πιο διαδεδομένο μετά το O_2 και το Si). Δεν απαντά ελεύθερο. Απαντά κυρίως υπό μορφή αστρίων ($KAISI_3O_8$) και αργίλου ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Τα ενδιαφέροντα δημιουργήσαντα στοιχεία του είναι ο βωξίτης ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), ο κρυσταλλικός (Na_3AlF_6) και διάφορα οξείδια.

Παρασκευάζεται ηλεκτρολυτικά από το βωξίτη (βλ. εισαρμογή ηλεκτρόλυσης) Είναι μέταλλο αργυρόβλευκο, πολύ ελαφρό, με μεγάλη ηλεκτρική αγωγημότητα, ελατό και δλκιμο (μετατρέπεται εύκολα σε σύρμα και λεπτά φύλλα σε 100-150 C). Δεν προσβάλλεται στον ατμοσφαιρικό αέρα γιατί δημιουργεί προστατευτικό επίστρωμα από οξείδιο που εμποδίζει τη παραπέδρα διάβρωση. Προστατευτικό επίστρωμα δημιουργείται και με την επίδραση καθαρού νερού. Το θαλάσσιο νερό δημι. το προσβάλει, αλλά δχλ σε βαθμό που να κάνει απαγορευτική τη χρήση του στη θαλασσα. Προσβάλλεται από το υδροχλωρικό και το πυκνό θειϊκό οξύ. Αντίθετα δεν προσβάλλεται από το αραιό θειϊκό οξύ και το πυκνό

...

νιτρικό οξύ (παθητική κατάσταση).

Χρησιμοποιείται στη κατασκευή καλωδίων, κατασκευή λεπτότατων φύλλων για περιτύλιξη τροφίμων (συσκευασία), για μεταλλικά κουτιά, διάφορες μεταλλικές κατασκευές κ.α. Λόγω των ιδιοτήτων του και κύριο του μηχρού του ειδικού βάρους, χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη δημιουργία ελαφρών κραμάτων στη βιομηχανία αιροπλάνων και γενικά οχημάτων.

Χρησιμοποιείται επίσης για τη κατασκευή οικιακών σκευών. Τέλος στη μεταλλουργία για των αναγωγή ορισμένων μετάλλων (αργιλοθειμική μέθοδος).

9. Κασσίτερος: Ση-Μόλυβδος: Pb

Είναι μέταλλα σχετικά βαριά (Ατομικά βάρη 119 και 207 αντίστοιχα) και μεγάλους ατομικούς αριθμούς (50 και 82 αντίστοιχα). Παρουσιάζουν τάση να οξειδωθούν προς Sn^{+2}, Pb^{+2} (ή και Sn^{+4}, Pb^{+4} παρουσία ισχυρά αναγωγικών σωμάτων). Δυνήκουν στην IVα ομάδα του περιορικού συστήματος.

Δεν παρουσιάζονται αυτοφυείς αλλά υπό μορφή ορυκτών, Σημαντικότερα ο κασσίτερης (SnO_2) για τον κασσίτερο και ο γαληνίτης (PbS), ο κερουσίτης ($PbCO_3$) και ο αγγλεζίτης ($PbSO_4$) για το μόλυβδο.

Απ' αυτά παραλαμβάνονται με αναγωγή : (Για τον κασσίτερο αναγωγή με άνθρακα, αφού για τον μόλυβδο με άνθρακα ή οξυγόνο).

Ο κασσίτερος είναι αργυρόβλευκος, βαρύς, εύτηκτος, μαλακός. Ο μόλυβδος κυανόβλευκος, βαρύτερος του Sn, πολύ μαλακός, έντηκτος, πολύ ελατός και δλκιμος, παρέχει ελάσματα και σύρματα μικρής αυτοχής.

Ο Sn προσβάλλεται από το πυκνό HNO_3 προς SnO_2 . Επίσης, από το πυκνό HCl και H_2SO_4 προς $SnCl_2$ και $SnSO_4$ αντίστοιχα. Πυρούμενος, καίγεται προς SnO_2 . Δεν οξειδώνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο Pb διαλύνεται από το HNO_3 δίνοντας $Pb(NO_3)_2$. Η προσβολή από το HCl και το H_2SO_4 είναι μόνο επιφανειακή γιατί τα σχηματιζόμενα προϊόντα $PbCl_2$ και $PbSO_4$ δεν διαλύνονται και σχηματίζουν εκίστρωμα που εμποδίζει τη παραπέρα προσβολή. Σε αυξημένη διμιας θερμοκρασία η προσβολή είναι βαθύτερη καθόσον η διαλυτότητα των πιο πάνω ουσιών αυξάνει.

Ο Sn χρησιμοποιείται για τη παρασκευή διαφόρων κραμάτων, καθώς και για την επικασιτέρωση διαφόρων μεταλλικών αντικειμένων. Ο επικασιτερωμένος σίδηρος καλείται λευκοσίδηρος (τενεκές). Δυτός λαμβάνεται με απλή εμβάπτιση φύλλων σιδήρου σε τηγμένο κασσίτερο.

Ο Pb χρησιμοποιείται για τη κατασκευή συσσωρευτών, σωλήνων, αγωγών. Φύλλων και για τη παρασκευή κραμάτων χαμηλού σημείου τήξης. Χρησιμοποιείται επίσης για τη παρασκευή διαφόρων χημικών ουσιών διπώς, στουπέτσι, μίνιον, αντικροτικά βενζίνης, εντομοκτόνα κ.α.

./..

9.7.1. Χαλκός: Cu: Είναι μέταλλο μέτριας δραστικότητας. Έχει ατομικό αριθμό 29 και ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στιβάδα. Διαφέρει δύναται από τα Κ, Να που επίσης έχουν ένα ηλεκτρόνιο, γιατί αν το αποβάλλει, δεν αποκτά δομή ευγενούς αερίου. (Λυγίζει στην Ι ομάδα του Π.Σ.).

Είναι μέταλλο βαρύ, δύστηκτο, ερυθρού χρώματος, υγρής μεταλλικής λαμψης. Πολύ ελατός και δλητιμος. Είναι ο καλύτερος μεταλλικός αγωγός μετά τον Αγ. Απαντάει αυτοφυής, αλλά κύρια σε ορυκτά. Τα κυριότερα απ' αυτά είναι ο Κυπρίτης (Cu_2O), ο Μαλαχίτης $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, ο Χαλκοπυρίτης $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ κ.α. Άπο τα ορυκτά του εξάγεται με δύο μεθόδους, τη ξηρά μέθοδο και τη υγρή (που χρησιμοποιείται κυρίως για μεταλλεύματα φτωχά). Για τη παραγωγή καθαρού χαλκού ακολουθείται ηλεκτρολυτική μέθοδος (βλ. παρ. 5.3.4).

Ο χαλκός είναι σταθερός στον ατμοσφαιρικό αέρα. Με την παρουσία υγρασίας προσβάλλεται επιφανειακά, καλυπτόμενος από βασικό αυθακικό χαλκό $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Τα αραιά οξέα δεν προσβάλλουν τον Cu. Προσβάλλεται δύναται από το αραιό H_2SO_4 παρουσία αέρα, αργά. Στις ίδιες συνθήκες προσβάλλεται και από ασθενή οξέα π.χ. οξικό οξύ. Προσβάλλεται επίσης και από αραιό HNO_3 .

Χρήσεις: Λόγω των σημαντικών του ιδιοτήτων και της ευκολίας με την οποία σχηματίζει κράματα, ο Cu βρίσκεται πλατιά χρήση, τόσο σε ηλεκτρικές, δύσι και γενικότερα, σε κάθε είδους κατασκευές. Τα πιο χρήσιμα κράματα του είναι τα: Μπρούντζος (Cu-Sη), Μπρούντζος αργιλίου (Cu-Sη-Αλ), ορείχαλκος (Cu-Ζη), Μέταλλο DELTA, Μέταλλο MOUEL κ.λ.π.

Χρησιμοποιείται επίσης για παρασκευή των αλάτων του ($CuSO_4$ κ.α.).

Αυτά βρίσκουν πλατιά εφαρμογή στη χημική βιομηχανία, τη γεωργία κ.α.

9.7.2. Ψευδάργυρος-Ζη: Έχει ατομικό αριθμό 30 και 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Όπως δύναται ο χαλκός, αν τα αποβάλλει δεν αποκτά δομή ευγενούς αερίου. Αυτός είναι και ο λόγος που παρουσιάζει μειωμένη δραστικότητα σε σχέση με το Mg (που επίσης έχει 2 στην εξωτερική στιβάδα). Συναντάται με τη μορφή οξυκών σπουδαιότερα από τα οποία είναι ο σφαλερίτης (ZnS) και ο σμισθωνίτης ($ZnCO_3$). Λαμβάνεται απ' αυτά είτε με απ' ευθείας αναγωγή με άνθρακα (αφού μετατραπούν με φρύξη σε ZnO) είτε με ηλεκτρόλυση (αφού μετατραπούν σε $ZnSO_4$ με την επίδραση H_2SO_4).

Είναι πολύ ελατός (στους $100^{\circ}C$). Δεν προσβάλλεται από το ξηρό ατμοσφαιρικό αέρα. Με παρουσία υγρασίας, προσβάλλεται μόνο επιφανειακά: Δημιουργείται στρώμα από ZnO και $ZnCO_3$ που εμποδίζει τη παραπέρα ειδικότητα. Αυτό τον καθιστά κατάλληλο για τη προστασία ευπαθών στην ατμόσφαιρα μετάλλων, όπως ο σίδηρος (επιφευδαργύρωση βλ. εφαρμογές ηλεκτρόλυσης).

Χρησιμοποιείται επίσης, για τη παρασκευή διαφόρων χραμάτων και κυρίως του ορείχαλκου ($Cu-Zn$) καθώς και στη κατασκευή γαλβανικών στοιχείων. Ενώσεις του ($ZnO, ZnSO_4$) βρίσκουν εφαρμογή στην βιομηχανία χραμάτων.

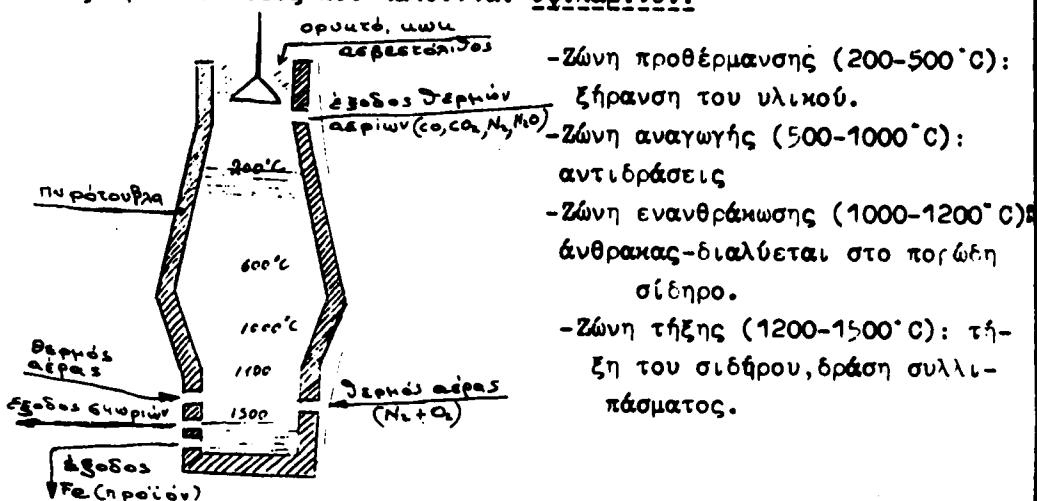
9.8. Σίδηρος (Fe)

Ο Fe ανήκει στην VIII ομάδα του περιοδικού συστήματος (όπως και τα Ni, Co κ.α.) Στην εξωτερική του στιβάδα (4η) έχει 2 ηλεκτρόνια.

(Το ίδιο και τα Co, Ni). Έχει δημος ασυμπλήρωτη τη προηγούμενη στιβάδα του: $Fe : Z=26$ κατανομή ηλεκτρονίων 2-8-14-2



Επειδή έχει ασυμπλήρωτα τα 3d τροχιακά του συχνά σχηματίζει πολύπλοκες ενώσεις (σύμπλοκα όλατα). Τα σπουδαιότερα ορυκτά του σιδήρου είναι: ο αιματίτης Fe_2O_3 , ο μαγνητίτης Fe_3O_4 ($\text{f} FeO \cdot Fe_2O_3$) ο λειμωνίτης $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, ο σιδηρίτης $FeCO_3$ και ο σιδηροπυρίτης FeS_2 . Μεταλλουργία σιδήρου (χαλυβουργία): Με αυτή πετυχαίνουμε την αναγωγή των ορυκτών του σιδήρου (κύρια του αιματίτη) σε ακατέργαστο σίδηρο και στη συνέχεια, τη μετατροπή του σε χυτοσίδηρο και χάλυβα. Η αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος γίνεται με άνθρακα (κωκ) σε ειδικές εγκαταστάσεις που καλούνται ψυκτικούντος:



Οι ψυκτικούντοι τροφοδοτούνται από τη κορυφή με μετάλλευμα, κωκ και ασβεστόλιθο ($CaCO_3$) που αποτελεί το συλλίπασμα. Οι πρώτες ύλες προστίθενται κατά διαδοχικά στρώματα. Από το πυθμένα της υψηλαίνουν. Διοχετεύεται αέρας υπό πίεση που έχει προθεμανθεί. Αυτός, προκαλεί καύση μέρους του κωκ, με αποτέλεσμα, τη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας: $C + O_2 \longrightarrow CO_2 (+Q)$

Το CO_2 ανερχόμενο, ανάγεται προς CO .



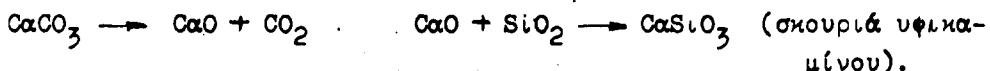
Τα CO και C στις αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες, δρουν αναγωγικά επί των οξειδίων του σιδήρου:



Το νεοσχηματιζόμενο CO_2 ανάγεται και πάλι από το ίανη προς CO και λαμβάνει εκ νέου μέρος στην αναγωγή των οξειδίων.

Για να αυξηθεί η ταχύτητα των αντιδράσεων, εμπλουτίζομε τον εισερχόμενο αέρα σε οξυγόνο. Η προθέρμανση του αέρα γίνεται με εναλλάκτες θερμότητας, δύο αξιοποιείται και η θερμότητα των αερίων που εξέρχονται από την υψηλάμινο.

Το συλλίπασμα, σε υψηλές θερμοκρασίες διασπάται και δεσμεύει τα πυριτικά που περιέχονται στο μετάλλευμα:



Η σκουριά υψηλαμίνου επιπλέει του τηγμένου σιδήρου και απομακρύνεται. Στο σίδηρο, αναπόφευκτα διαλύεται ένα ποσοστό άνθρακα (4-5%), καθώς μικρές ποσότητες διαλύεται ένα ποσοστό άνθρακα (4-5%).

Η λειτουργία της υψηλαμίνου είναι συνεχής (διακόπτεται μόνο για πολύ σοβαρούς λόγους και συντήρηση). Μεγάλη σημασία έχει η οραλή και μόνιμη παροχή πρώτων υλών.

Ακολουθεί η επεξεργασία του σιδήρου της υψηλαμίνου (χαλυβοποιήση).

Τιάρχουν διάφορες μέθοδοι: BESSEMER, SIEMENS-MARTIN, ηλεκτρική και μινος κ.α.

Σημειώνουμε τη σημασία της αυακύλωσης για τη παραγωγή σιδήρου και χαλύβων: Ακατάλληλες ποσότητες σιδήρου προϊόντων (λαμαρίνες από διάλυση πλοίων, παλιοσίδερα διάφορα, γνωστά σαν Σκρόπ) χρησιμοποιούνται και πάλι σαν πρώτη ύλη.

Ιδιότητες και χρήσεις: Ο χημικά καθαρός σίδηρος είναι πολύ μαλακός και γενικά, λόγω των μηχανικών του ιδιοτήτων, ακατάλληλος για βιομηχανική χρήση. Τα διάφορα κράματα δημιουργούνται για κάθε είδους μηχανοκατασκευές, αυτοκίνητα, πλοία, τρένα, οικοδομές, εργοστασιακές κατασκευές κ.λ.π.

Στον ατμοσφαιρικό αέρα, παρουσία υγρασίας ο Fe οξειδώνεται προς οξειδία σιδήρου (σκουριά) που διευκολύνουν τη παραπέρα προσβολή.

Σε δευτεροβάθμια περιβάλλον, η προσβολή είναι εντονώτερη. Για τούτο, απαιτούνται ειδικά μέτρα προστασίας (βλ. κεφ. 6).

9.9. Κοβάλτιο-Co, Νικέλιο-Ni

Μέταλλα με παρόμοιες με το σίδηρο φυσικοχημικές ιδιότητες.¹ Έτσι παρουσιάζουν σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, έχουν υψηλό σημείο τήξης και είναι βαριά, και τα δύο παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Δεν απαντώνται ελεύθερα στη φύση. Το Co απαντά σε μετεωρίτες, καθώς και σε μικρές ποσότητες σε διάφορα ορυκτά (σπουδαιότερα ο κοβαλτίτης-Co₃S και ο σμαλτίτης Co₃S₂). Το Ni επίσης στους μετεωρίτες και σε ορυκτά (σπουδαιότερα : νικελιτής-NiAs, αμοιβίτης, γαρνιερίτης). Το Co σαν καθαρό μέταλλο δεν παρουσιάζει μεγάλο ευδιαφέρον για τούτο δεν παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες. Παρασκευάζεται με φρύξη (μετατροπή σε οξείδιο) και αναγωγή με H₂ ή ανθρακα. Το Ni λαμβάνεται επίσης με φρύξη και αναγωγή. Επειδή λαμβάνεται σε κράμα με τον Cu, ακολουθεί ηλεκτρόλυση και παραλαβή καθαρού Ni. Είναι και τα δύο πρακτικά απρόσβλητα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Παρουσιάζουν επίσης σημαντική αντίσταση στη προσβολή από τα οξέα.

Χρήσεις: Χρησιμοποιούνται ευρύτατα για τη παρασκευή ειδικών κραμάτων. Τα κράματα του Co παρουσιάζονται πολύ αυθεντικά σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες. Τα κράματα του Ni παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στην οξείδωση (νερόγυρος, κράμα νομισμάτων, τη κεραμική και την υαλουργία. Το Ni, για επινικέλωση του σιδήρου κ.α.

.//..

**Β' ΘΕΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΚΕΦ. ΔΕΚΑΤΟ: ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.**

10.1 Γενικά. Η Οργανική Χημεία έχει σαν αυτικείμενο μελέτης τις ενώσεις του άνθρακα (εκτός των οξειδίων του CO και CO₂ και των ανθρακικών αλάτων). Οι ενώσεις αυτές του άνθρακα καλούνται οργανικές ενώσεις και αποτελούν το 90 περίπου διλων των χημικών ενώσεων.

Σήμερα έχει αποδειχθεί ότι δεν υπάρχει διαφορά ριζική μεταξύ Οργανικών και ανοργανών χημικών ενώσεων. Εν τούτοις, ο διαχωρισμός διατηρείται από μέθοδοι ογκικής αποψης. Πέρα απ' αυτό επισημαίνονται ορισμένες ιδιότητες που παρουσιάζονται συχνότερα στις οργανικές ενώσεις. Έτσι π.χ. κάτια κανόνα οι οργανικές ενώσεις κατίγονται (εξαίρεση τα αλογονίδια). Οι δεσμοί είναι ιμοτοπολικοί και δεν διβίστανται σε λόντα (εξαίρεση τα οργανικά οξέα και τα διλατά τους) κ.α..

Το τεράστιο πλήθος των οργανικών ενώσεων οφείλεται στην ικανότητα των ατόμων του άνθρακα να ενώνονται όχι μόνο με άτομα ίδιου στοιχείου, χαρακτηριστική για τις οργανικές ενώσεις είναι η συμπειρούσα του ατόμου άνθρακα. Αυτό: α) Είναι τετρασθενές β) Τα τέσσερα σθένη (μονάδες συγγένειας) είναι ισοτιμα. γ) Οι τέσσερις μονάδες συγγένειας κατευθύνονται προς τις κορυφές τετραέδρου.

10.2 Σύσταση των οργανικών ενώσεων

Το βασικό στοιχείο των οργανικών ενώσεων, είναι προτανώς ο άνθρακας (C). Εκτός απ' αυτόν, τα σπουδαιότερα στοιχεία που αυτές περιέχουν, είναι το υδρογόνο, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και λιγότερο το θείο, ο οποίος τα αλογόνα και τα μέταλλα.

Για να προσδιοριστεί το είδος και η παστητική στοιχείου από τα οποία αποτελείται μια οργανική ένωση, υποβάλλεται η ένωση αυτή, σε στοιχειακή ανάλυση. Η στοιχειακή ανάλυση διακρίνεται σε ποιοτική στοιχειακή ανάλυση και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση. Με την ποιοτική, βρίσκουμε το είδος των ατόμων από τα οποία αποτελείται με διάνωση, δηλαδή ανιχνεύουμε τα στοιχεία. Με την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση προσδιορίζεται το ποσοστό του καθενός από τα στοιχεία που υπάρχουν στην ένωση. Η στοιχειακή ανάλυση γίνεται με εργαστηριακές μεθόδους.

10.2.1. Εμπειρικός και μοριακός τύπος

Εμπειρικός τύπος (E.T.) μιας ένωσης καλείται ο χημικός τύπος που δείχνει μόνο τη ποιοτική σύσταση της ένωσης. δηλαδή το είδος και την αναλογία των ατόμων από τα οποία αποτελείται η ένωση.

Ο Μοριακός τύπος εκτός από αυτό, ως γνωστό θείχνει και τον ακριβή αριθμό ατόμων που περιέχονται στην ένωση.

./. .

Για να υπολογιστεί ο Ε.Τ. είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την ποιοτική και ποσοτική σύσταση της ένωσης. Ο τρόπος θαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα: Έστω δια τη ποιοτική ανάλυση έβελε πως κάποια ουσία αποτελείται από C,N,H,O. Η ποσοτική ανάλυση έδωσε τινά εκτοστιαία αναλογία : C: 32,00%, H: 6,66%, N: 18,66%, και O: 42,68% (δημοσιεύτηκαν 100,00).

Κατ' αρχή διαιρούμε το ποσοστό κάθε στοιχείου με το βάρος του. Με το τρόπο αυτό βρίσκουμε τον αριθμό των γραμμοατόμων κάθε στοιχείου που υπάρχει σε 100 gr της ουσίας:

$$C = \frac{32}{100} = 2,66, \quad H = \frac{6,66}{100} = 0,066, \quad N = \frac{18,66}{100} = 0,1866, \quad O = \frac{42,68}{100} = 0,4268$$

Στη συνέχεια κάνουμε αναγωγή στη μονάδα διαιρώντας όλα τα παραπάνω ποσοστά με το μικρότερο (δηλ. στο παράδειγμά μας με το 0,066).

$$C:2, \quad H:0,007, \quad N:1, \quad O:2$$

Επειδή σε οποιαδήποτε ένωση δεν μπορεί να υπάρχει διεκάγενος αριθμός ατόμων, δταν τα αποτελέσματα θα έρουν ελάχιστα από ακέραιο. τα στρογγυλεύουμε (τέτοια αποτελέσματα, δπως για το Η στο παράδειγμα ο 1,3 λονταί σε ανακρίβειες της ανάλυσης). Έτσι τελικά λαμβάνουμε τον γεμπειρικό τύπο



Για οποιαδήποτε τιμή του v, ο παραπάνω τύπος μετατρέπεται σε μοριακό που αντιστοιχεί σε κάποια ένωση. Όλες οι προκύπτουσες ενώσεις έχουν την ίδια ποιοτική και πασοτική σύσταση. Για να βρούμε το M.T. (δηλ. τη τιμή του v) πρέπει να προσδιοριστεί το Μοριακό Βάρος της ενώσεως. Έτσι π.χ. αν το M.B. της ένωσης είναι 75 γνωρίζοντας τα AB (C:12, H:1, N:14, O:1) έχουμε:

$$12.2+1.2+14.1+16.2).v = 75 \longrightarrow 75.v=75 \longrightarrow v=1$$

Άρα ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι: $C_2H_5NO_2$

10.3. Κατάταξη των οργανικών ενώσεων

Οι οργανικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από τις αυθιτικές αλυσίδες και μπορούν να χωριστούν σε τάξεις ανάλογα με το τρόπο που συνθένται από τα ατόμα του άνθρακα στο μόριο τους. Με βάση αυτό το κριτήριο έναριζουμε κατ' αρχή δύο μεγάλες τάξεις οργανικών ενώσεων:

- τις ακυκλεές (ή αλειφατικές, ή λιπαρές) και
- τις κυκλικές ενώσεις

'Ακυκλεές καλούνται αυτές που στο μόριο τους έχουν ανοιχτή αλυσίδα ατόμων άνθρακα, ευθεία ή έισακλαδισμένη.

Κυκλικές καλούνται αυτές που στο μόριο τους έχουν κλειστή αλυσίδα αλυσίδα (δακτύλιο).

Οι κυκλικές χωρίζονται σε ισοκύκλικές, τινα οποίων ο δακτύλιος αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα και σε ετεροκυκλικές που στο δακτύλιο, τους συμμετέχουν και άλλα άτομα.

Μία διλλή σημαντική επίσης διάκριση των οργανικών ευώσεων είναι σε κεκορεσμένες και ακόρεστες. Κεκορεσμένες καλούνται οι οργανικές ευώσεις στο μέριο των οποίων τα άτομα του άνθρακα συνθέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς αφού, ακόρεστες είναι εκείνες που εκτός από απλούς δέχονται έναν ή περισσότερους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς.

10.3.1. Ομόλογες σειρές

Η ουσιαστική κατάταξη των οργανικών ευώσεων είναι αυτή που τις κατατάσσει σε ομάδες με λίγο ή πολύ κοινή χημική συμπεριφορά. Οι ομάδες αυτές είναι γνωστές σαν ομόλογες σειρές και οι χημικές τους ευώσεις παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά.

i. Έχουν ανάλογη σύνταξη και την ίδια χαρακτηριστική ομάδα (άρα ανάλογες χημικές ιδιότητες).

ii. Μπορούν να παρασταθούν με ένα γενικό τύπο.

iii. Τα διαδοχικά μέλη διαφέρουν μεταξύ τους κατά την ομάδα -CH₂-.

Στις φυσικές ιδιότητες των ομόλογων ευώσεων παρατηρείται συνήθως βαθμιαία κανονική μεταβολή με την αύξηση του μοριακού βάρους κάθε μέλους της σειράς (κατά 14). Οι σπουδαιότερες ομόλογες φαίνονται στο πίνακα.

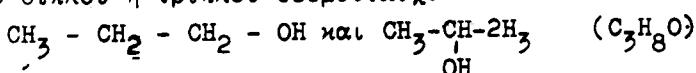
Επίδραση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες έχουν επίσης και η μορφή της αλυσίδας (ευθεία ή διεκλαδούμενη) καθώς και η θέση της χαρακτηριστικής ομάδας.

10.4. Ισομέρεια.

Ισομέρεια ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο δυσδ ή περισσότερες χημικές ευώσεις με ίδια μοριακό τύπο εμφανίζουν διαφορές στη δομή τους, άρα και τις ιδιότητές τους. Η ισομέρεια διακρίνεται σε συντακτική ισομέρεια που οφείλεται σε διάφορο τρόπο σύνδεσης των ατόμων στα μόρια των ευώσεων και σε στερεοϊσομέρεια που οφείλεται στη διαφορετική διάταξη στο χώρο των ατόμων κάθε ένωσης.

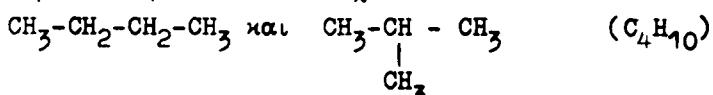
Τη συντακτική ισομέρεια τη διακρίνουμε σε τρία είδη:

- Ισομέρεια θέσεως: Οφείλεται στη διαφορετική θέση των υποκαταστών ή του διπλού ή τριπλού δεσμού. Π.χ.



επίσης $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ και $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (C_4H_8).

- Ισομέρεια αλυσίδας: Οφείλεται στη διαφορετική διάταξη των ατόμων του άνθρακα στην αλυσίδα π.χ.



- Ισομέρεια ουδόγης σειράς: Οφείλεται στη διαφορετική χαρακτηριστική ομάδα π.χ. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ και $\text{CH}_3 - \text{O-CH}_3$ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Για να διακρίνουμε μεταξύ τους τις συντακτικά ισομερείς ενώσεις, χρησιμοποιούμε τους Συντακτικούς τύπους, δηλαδή χημικούς τύπους που δείχνουν διτι και οι μοριακοί, επιπλέον δε το τρόπο σύνδεσης των ατόμων στο μόριο της ένωσης.

10.5. Ονοματολογία των οργανικών ενώσεων.

Παλιότερα, στις οργανικές ενώσεις έδιναν εμπειρικά ονόματα που δήλωναν είτε τη προέλευσή τους (π.χ. αινόπνευμα) είτε τη γεύση τους (π.χ. πικρυκό οξύ) είτε κάποια άλλη ιδιότητα τους. Σήμερα τη ονοματολογία τους έχει συστηματοποιηθεί (παρά το διτι για πολλές διατηρείται και το εμπειρικό δναμα).

Σαν βάση του συστήματος της ονοματολογίας πάρθηκε η ονομασία των κεκορεσμένων υδρογονανθράκων που ονομάστηκαν αλκάνια. Οι άλλες οργανικές ενώσεις μπορεί να θεωρηθεί διτι προέρχονται απ' αυτές με αντικατάστασεις, αφυδρογονώσεις κ.α.

10.5.1. Ονοματολογία κεκορεσμένων υδρογονανθράκων (αλκάνια)

Η ονομασία χωρίζεται σε τρείς συλλαβές: το πρόθεσμα, την ενδιάμεση συλλαβή και τη κατάληξη. Το πρόθεσμα εκφράζει τον αριθμό ατόμων άνθρακα σε ευθεία αλυσίδα και είναι:

για 1 άτομο άνθρακα μεθ-
-" - 2 άτομα -" - αιθ-
-" - 3 -" - -" - προπ-
-" - 4 -" - -" - βουτ-
-" - 5 -" - -" - πεντ-

Από 5 άτομα άνθρακα και πάνω το πρόθεμα παίρνει την ονομασία από το αριθμητικό (π.χ. εξ-, επτ-, κ.λ.π.).

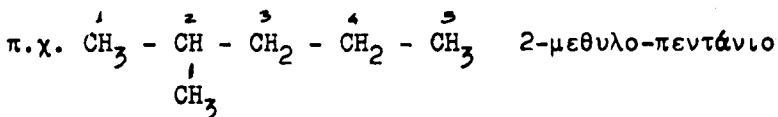
Η ενδιάμεση συλλαβή εκφράζει την ύπαρξη και τον αριθμό των διπλών και τριπλών δεσμών. Για τους κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες είναι πάντα -αν-, για 1 δ.δ -εν- για 2 δ.δ -διεν- για 1 τριπλό δεσμό -ιν- για 2 τ.δ.-διιν- κ.λ.π.

Τέλος, η κατάληξη εκφράζει τη χαρακτηριστική ομάδα που έχει η ένωση. Για τους υδρογονάνθρακες, είναι πάντα -ιο

* Έτσι π.χ. η ένωση $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ θα ονομαστεί πεντ-αν-ιο (πεντάνιο).

* Όταν έχουμε διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα, σαν κύρια θεωρείται η μεγαλύτερη αλυσίδα και πριν το δνομά της που οροθέτει από παράπονω, τοποθετούμε το δνομα του "αλκυλίου" με τον αριθμό του ατόμου άνθρακα με το οποίο συνδέεται.

Αλκύλια: Είναι οι ρίζες που προκύπτουν από τα αλκάνια με αφαίρεση ενδές ατόμου υδρογόνου. Το πρόθεμα παραμένει δπως στο αντίστοιχο αλκάνιο, και ακολουθείται από τη κατάληξη -υλιο π.χ. $-\text{CH}_3$ μεθυλιο C_5H_{11} - πεντύλιο C_3H_7 - προπύλιο κ.λ.π.



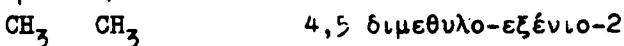
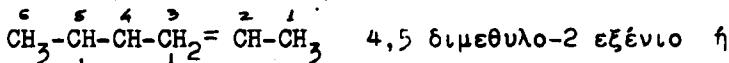
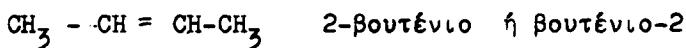
(Η αρίθμηση των ατόμων άνθρακα αρχίζει από την άκρη από την οποία θα προκύψουν μικρότεροι αριθμοί σαν πρόθεμα).

10.5.2. Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

Ονομάζονται δπως προηγούμενα με αλλαγή μόνο της ενδιάμεσης συλλαβής Για 1.ο -εν- Για 2.ο -διεν-

Για 1.τ.δ. -ιν- Για 2.τ.δ. -διιν- κ.λ.π.

Προτάσσεται ή ακολουθεί αριθμός που δείχνει τη θέση του δεσμού.



(η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στο 6.δ)

10.5.3. Υποκαταστημένα παράγωγα των υδρογονανθράκων

Σε μόρια πολλών οργανικών ενώσεων υπάρχουν μια ή περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες. Αυτές θεωρούνται ότι αυτικαστήσει έτοιμα υδρογόνου, σε υδρογονάνθρακες. Τα υποκαταστημένα αυτά παράγωγα των υδρογονανθράκων αποτελούν πολυάριθμες και σπουδαίες τάξεις οργανικών ενώσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ: ΟΙ ΠΙΟ ΣΠΟΥΔΑΙΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΠΟΥ

ΣΥΝΑΝΤΟΝΤΑΙ ΣΤΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Υδροξύλιο-OH Κετονική ομάδα>C=O

Αιθερική ομάδα !....-O- Εστερική ομάδα-COO-

Αλδευδική ομάδα ...-CHO Αμινική ομάδα-NH₂

Καρβοξύλιο-COOH Κυανομάδα-CN

Αλογονοπαράγωγα: αυτά ονομάζονται σαν υδρογονάνθρακες στους οποίους προτάσσεται πρόθεμα αλογόνο (θορο-, χλωρό- κ.λ.π.)



Για την ονοματολογία των τάξεων οργανικών εύνωσεων που έχουν κάποια από τις χαρακτηριστικές ομάδες, διαφοροποιείται η κατάληξη

.//..

-ιο των υδρογονάνθρακων:

Αλκοόλες (περιέχουν -OH) : κατάληξη -ολη

Αλδεύδες (" -CHO) : " -αλη

Κετόνες (" >CO) : " -ονη

Οξέα (" -COOH) : " -ικό οξύ

π.χ. CH_3COOH : αιθανικό οξύ

CH_3CHO : αιθανάλη

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: αιθανόλη

CH_3COCH_3 : προπανόλη

Ιδιαίτερα οι εστέρες ονομάζονται με το δνομα του οξέος από το οπόιο προέρχονται και ακολουθεί το υποκατάστατο του Η με τη κατάληξη -εστέρας.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ προπανικός μεθελεστέρας

Επίσης, οι αμίνες, με πρόταξη του ονόματος του αλκυλίου στη κατάληξη -αμινη π.χ. CH_3NH_2 μεθυλαμίνη

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ δίμεθυλαμίνη ή.α.

Σημειώνουμε πως για πολλές ενώσεις, επικρατούν ακόμα οι εμπειρικές ονομασίες.

10.6. Οργανικές αντιδράσεις

Οι οργανικές αντιδράσεις, υπακούουν στους ίδιους κανόνες με αυτή των ανδργανών ενώσεων. Παρουσιάζουν δημαρχίας ορισμένες ιδιομορφίες. Ιδίως τινές ιδιομορφών που παρουσιάζουν οι οργανικές ενώσεις. Έτσι π.χ. Ρόγω της έλλειψης διπόλου στις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οι αντιδράσεις εδώ είναι μικρότερης γενικά ταχύτητας από τις αντιδράσεις της αρδργανής χημείας. Η δομή του ατόμου του ανθρακα, η ισοτιμία των τεσσάρων σθενών του, η ύπαρξη διπλών και τριπλών ή σφιών. Ήταν οι των ανθρακικών αλυσίδων είναι ορισμένοι σημαντικοθ ιδγοί για την ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν οι αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων. Ορισμένες αντιδράσεις είναι χαρακτηριστικές και συναντώνται συχνά στην οργανική χημεία.

Αντιδράσεις προσθήκης: Σε αυτές "σπάει" διπλός δεσμός μετατη επόμενος σε απλό, τις δυό δε θέσεις (σθένη) που ελευθερώνονται τις καταλαμβάνοντας άλλα άτομα. Γενικά: $\text{C}=\text{C} \leq \text{A}-\text{B} \rightarrow \text{C}-\text{C} \leq \text{A} \text{ B}$

π.χ. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$ (υδρογόνωση)

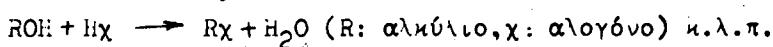
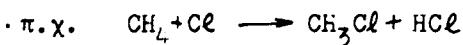
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{matrix}$ (αλογένωση) ή.λ.π.

Αντιδράσεις απόσπασης: Είναι αντίστροφες των προηγουμένων.

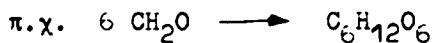
π.χ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Αντιδράσεις υποκατάστασης (ή ανταλλαγές)

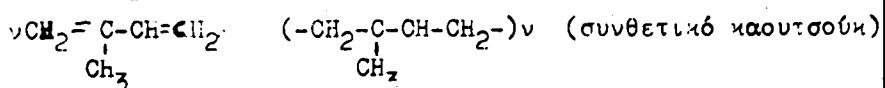
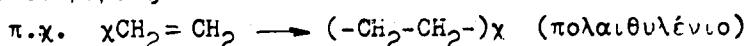
.//.



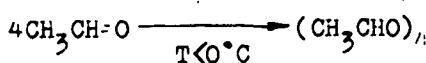
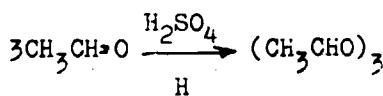
Επίσης συναντώνται αντιδράσεις εξουδετέρωσης (οργανικόν οξείων από βάσεις), αντιδράσεις θερμικής διάσπασης, αντιδράσεις υδρόινσης, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Αξιόλογες είναι οι αντιδράσεις συμπύκνωσης, κατά τις οποίες δυό ή περισσότερα μόρια της ίδιας ή διαφορετικής ένωσης ενώνονται σε ένα



Επίσης, οι αντιδράσεις πολυμερισμού κατά τις οποίες μόσια του αυτού ή διαφορετικών σωμάτων ενώνονται με "σπάσιμο" διπλών ή τριπλών δεσμών σε ενώσεις ίδιας ποσοστιαίας σύστασης, αλλά πολλαπλασιουμούμενούς βάρους.



Στις αντιδράσεις πολυμερισμού μεγάλη σημασία παίζουν οι επικρατούσες συνθήκες καταλύτες:



Σημαντικές είναι και οι ενζυματικές που λαμβάνουν δηλ. χώρα με τη παρουσία των κατάλληλων ενζύμων (ζύμωση αλκοόλης γαλακτική ζύμωση οξειδική ζύμωση, υδρόλυση καλαμοσακχάρου κ.α.)

Σημειώνουμε τέλος την καύση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Ότις οι οργανικές ενώσεις καίγονται, εκτός ορισμένων εξαιρέσεων (αλκυογόνων ιδιωτικών).

Διακρίνουμε την τέλεια καύση κατά την οπία ο άνθρακας μετατρέπεται σε CO_2 , το υδρογόνο σε νερό ή.λ.π. Και την ατελή καύση κατά την οπία ο άνθρακας μετατρέπεται σε CO ή σε ελεύθερο C .

Η καύση έχει τεράστια πρατική σημασία, εφιαλτερα για τους υγρούντανθρακες (καύσιμες ύλες) (βλ. παρ. 11.1)

• / .

70
ΚΕΦ. 11: ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

11.1. ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οι υδρογονάνθρακες αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο CH_2 .

Είναι αρκετά διαδεδομένοι στη φύση. Οι ελαφροί συναντώνται στα νερά και αέρια, οι βαρύτεροι αποτελούν το κύριο συστατικό των πετρελαίων.

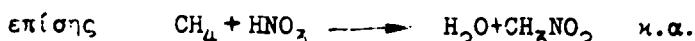
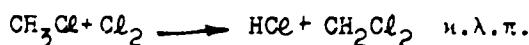
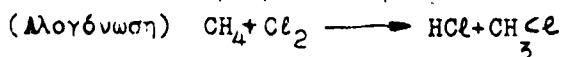
Οι υδρογονάνθρακες χωρίζονται σε κεκορεσμένους και ακόρεστους. Οι κεκορεσμένοι έχουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, σε αντίθεση με τους ακόρεστους που έχουν ένα ή περισσότερους διπλούς ή τριπλούς δεσμούς.

11.1.1. Κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες ή Αλκάντα: $\text{C}_v\text{H}_{2v+2}$ (ΥΕΝΤΙΚΟΣ Μ.Τ.)

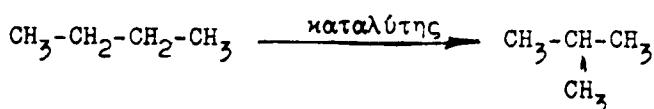
Οι υδρογονάνθρακες παίρνονται από το πετρέλαιο με κλασματική απόσταξη. Επίσης, κατά τη ξηρή απόσταξη των λιθανθράκων. Τα κατώτερα μέλη της σειράς (1-4 άτομα άνθρακα) είναι αέρια. Τα μέλη με 5-17 άτομα άνθρακα είναι υγρά και τα βαρύτερα, είναι στερεά (στη θερμοκρασία δωματίου). Είναι αδιάλυτα στο νερό, διαλυτά δημιουργούνται διαλύτες.

Στους κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες παρουσιάζεται σε μεγάλη έκταση: ή ισομέρεια αλυσίδας. π.χ. C_4H_{10} : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ και $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

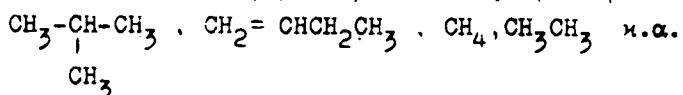
Χημικές ιδιότητες: Γενικά είναι αδρανείς ευάσεις. Παρόλα αυτά, ένονταν σημαντικό αριθμό αντιδράσεων υποκατάστασης.



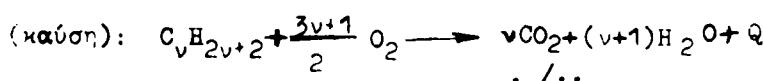
Επίσης δίνουν (καταλυτικά) αντιδράσεις ισομερείωσης:



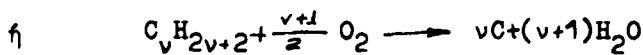
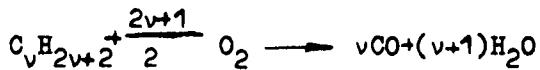
Θερμαινόμενες σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία αέρα δίνουν αντιεργάσεις πυρόλυσης. π.χ. το βουτάνιο θερμαινόμενο σε 400-500°C απουσία αέρα δίνει μίγμα διαφόρων προϊόντων (λόγω πυρόλυσης):



Θερμαινόμενοι τέλος παρουσία αέρα και γονται προς CO_2 και H_2O



Η αντίδραση καύσης είναι ισχυρά εξώθερμη. Άν το οξυγόνο είναι λίγο η καύση είναι ατελής:



11.1.2. Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες

Διάλογα με τον αριθμό των διπλών ή τριπλών δεσμών που έχουν στο μόριό τους, οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες κατατάσσονται σε διάφορες ομόλογες σειρές. Αναφέρουμε τις σπουδαιότερες:

- Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1δ.δ (Αλκένια ή ολεφίνες : $C_v H_{2v}$)

- " " με 2δ.δ (Ακαδιένια ή διαλεφίνες: $C_v H_{2v-2}$)

- " " με 1τ.δ (Αλκίνια : $C_v H_{2v-2}$)

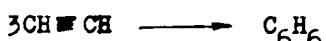
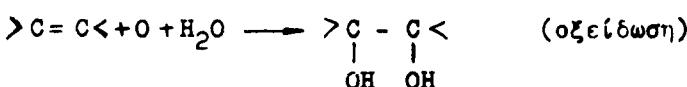
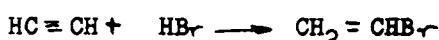
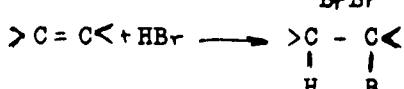
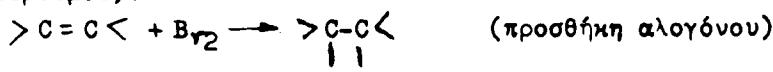
(Μεταξύ αλκαδιενίων και αλκινίων υπάρχει ισομέρεια)

Δπλούστεροι ακόρεστοι είναι τα αλκένια που παρουσιάζουν 1 δ.δ στο μόριό τους. Σε αυτά παρουσιάζονται ισομέρειες τόσο συντακτικές δύο και στερεοχημικές. Οι συντακτικές ισομέρειες οφείλονται είτε στη διερθωση της ανθρακικής αλυσίδας, είτε στη διαφορετική θέση του δ.δ $CH_3CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH=CHCH_3$

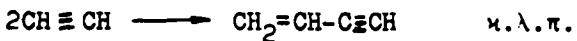
Η στερεοΐσομέρεια, οφείλεται στην υπαρξη του δ.δ:



Σε αντίθεση με τους κεκορεσμένους, οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες είναι ενώσεις πολύ δραστικές. Σπουδαίες αντιδράσεις γίνονται με τη διάσπαση των διπλών ή τριπλών δεσμών (αντιδράσεις προσθήκης και πολυμερισμού):



.//..

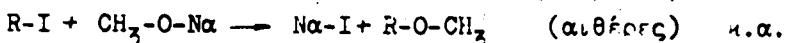
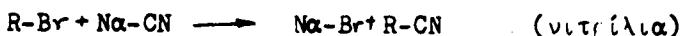
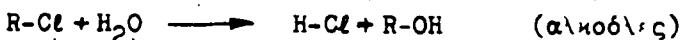


Οι σπουδαιότεροι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, είναι το αιθυλένιο ή αιθένιο: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, το ακετυλένιο ή αιθίνιο: $\text{CH}\equiv\text{CH}$

11.2. ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ

Αυτά είναι οργανικές ενώσεις που προέρχονται από κεκορεσμένους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από άτομο αλαγδίνου. Κατά συνέπεια, η χημική τους σύσταση αντικτούχει στο γενικό τύπο: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ή R-X δύο Χ αλογδίνο. Άναλογα με το έίδος του αλογδίνου, διαιρίζονται σε αλκυλοφθορίδια, αλκυλοχωρωρίδια, αλκυλοβρωμίδια και αλκυλοϊδίδια. Σημειώνουμε, δτι αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια προκύπτουν και από ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

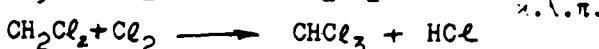
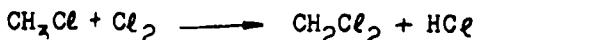
Τα αλκυλαλογονίδια δίνουν μιά σειρά αντιδράσεων υποκατάστασης:



Επίσης, με απόσπαση του ατόμου του αλογδίνου, δίνουν ακόρεστους υδρογονάνθρακες:



Με απίδραση αλογδίνου, δίνουν πολυαλογονίδια:

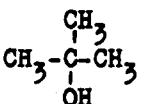
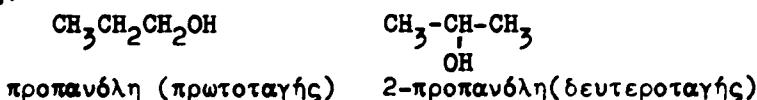


Τα σπουδαιότερα πολυαλογονίδια είναι το χλωροεδρμίο (ή τριχλωρομεθάνιο: CHCl_3) που παλιότερα χρησιμοποιούθηκε σαν αναισθητικό το ωδοεδρμίο (ή τριτριωδομεθάνιο: CHI_3). Ο τετραχλωροδιθενάς (CCl_4) που αποτελεί ισχυρό διλύτη, καθώς και τα χλωροαλογονίδια σαν υπτικά μέσα: Διχλωρο-διεθορομεθάνιο ή FREON 12 (CCl_2F_2) χλωροδιεθορομεθάνιο ή FREON 22 (CHClF_2) n.a.

.//..

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

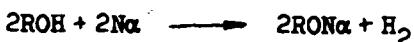
Οι αλκοόλες, μπορούν να θεωρηθούν δτι προέρχονται από τα αλκάνια με αντικατάσταση ενός (ή και περισσότερων) ατόμου υδρογόνου από υδροξύλιο (OH). Αυτές που έχουν ένα υδροξύλιο ονομάζονται μονοσθενείς (ή απλά αλκοόλες) και έχουν γενικό τύπο ROH. Αντίστοιχα έχουμε δι-σθενείς, τρισθενείς ή πολυσθενείς αλκοόλες. Οι αλκοόλες ταξινομούνται επίσης σε πρωτοταγείς (όταν το υδροξύλιο βρίσκεται ενωμένο με ακραίο άτομο άνθρακα), δευτεροταγείς (όταν το υδροξύλιο βρίσκεται ενωμένο με άτομο άνθρακα που συνδέεται με άλλα 2 άτομα άνθρακα) και τριτοταγείς:



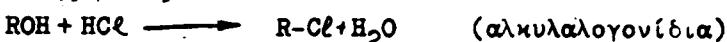
2 μεθυλο-2προπανόλη (τριτοταγής)

Όταν το υδροξύλιο είναι ενωμένο με άτομο άνθρακα που αυήκει σε ένα πλόδο δεσμών, καλείται ενολικό υδροξύλιο και οι αντίστοιχες αλκοόλες ενόλες π.χ. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ (αιθενόλη).

Οι αλκοόλες είναι άχρωμες ουσίες με χαρακτηριστική μυρωνιά και γεύση. Τα πρώτα μέλη είναι λεπτόρρευστα υγρά, τα μέσα ελατώνη και τα ανώτερα στερεά. Οι αλκοόλες αντιδρούν με πολύ ηλεκτροφετικά μέταλλα (μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών) και δίνουν αλκοολικά όλατα (αλκοξείδια):

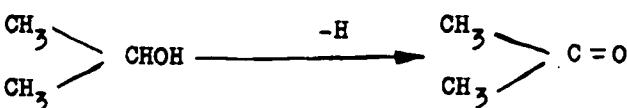


Αντιδρούν επίσης με οξέα:



Παρατηρούμε δηλ. πως οι αλκοόλες δρούν διλοτε σαν ασθενή οξέα και διλοτε σαν ασθενείς βάσεις.

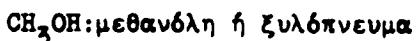
Χαρακτηριστική αντίδραση των αλκοολών είναι η οξείδωση. Οι πρωτοταγείς οξειδώνονται προς αλδενδρες και τελικά προς οργανικά οξέα, οι δευτεροταγείς προς κετόνες:



Διό τις πολυσθενείς αλκοόλες σημαντικώτερη είναι η γλυκερίνη (1,2-3-προπανοτριόλη):



Αυτή, δίνει μεγάλη ποικιλία προϊόντων (γλυκεριναλδενδη, γλυκορόζη, νιτρογλυκερίνη, εστέρες οργανικών οξέων-λίπη και έλαια κ.α.)
Συναντώμενες αλκοόλες (με τα εμπειρικά τους ονόματα):



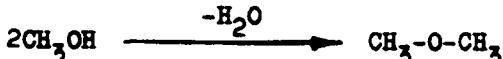
11.4. ΑΙΘΕΡΕΣ

Οι αιθέρες είναι οργανικές ενώσεις που στην αυθαντική αλυσίδα παρεμβάλλεται άτομο οξυγόνου: $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{C} \equiv$

Έχουν γενικό τύπο: $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}-\text{O}-\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$ ή απλά $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ δημοφιλείς αλκυλία. Άν τα δύο αλκυλία είναι ίδια, έχουμε τους απλούς αιθέρες. Άν διαφορετικά, τους μικτούς αιθέρες.

Ο απλούστερος αιθέρας είναι ο διμεθυλαιθέρας: $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

Οι αιθέρες δεν απαντούν στη φύση. Παρασκευάζονται με αψυδότωση των αλκοολών:



Ο διμεθυλαιθέρας είναι αέριο στη κανονική θερμοκρασία. (Άέριο είναι και ο μεθυλαιθηλαιθέρας, αφού τα βαρύτερα της σειράς είναι υγρά ή και στερεά.) Έχουν χαρακτηριστική ευχάριστη οσμή.

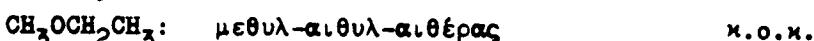
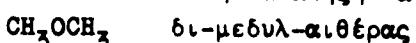
Είναι σχετικώς χημικά αδράνεις ενώσεις. Δίνουν δημια αντιδράσεις προσθήκης. Κατά τις οποίες δημιουργούνται ασταθή άλατα του Επίσης, αντιδράσεις διάσπασης: $\text{ROR} + \text{HI} \longrightarrow \text{RI} + \text{ROH}$

Τέλος, αντιδράσεις αντικατάστασης: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{HCl}$

Οι αιθέρες χρησιμοποιούνται κυρίως σαν οργανικοί διαλύτες. Η σχετική χημική αδράνεια που περουσιάζουν τα κάνει κατάλληλα εκχυλιστικά μέσα.

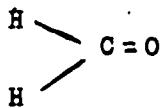
Ο διμεθυλαιθέρας, χρησιμοποιείται σαν αναισθητικό.

Η ονοματολογία τους στηρίζεται στα αλκυλία τα συνδεμένα με το αξυγόνο και ακολουθεί η κατάληξη -αιθέρας :

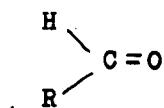
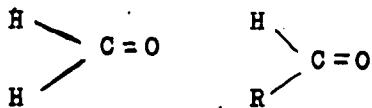


11.5. ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΑΛΔΕΪΔΕΣ, ΧΕΤΪΔΕΣ)

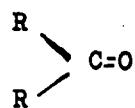
Έτσι ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν τη χαρακτηριστική ομάδα καρβονύλιο ($>C=O$). Όταν ο άνθρακας του καρβονυλίου συνδέεται με δύο αλκυλια, οι καρβονυλικές ενώσεις που προκύπτουν καλούνται χετίδες. Αφού, όταν συνδέεται με ένα αλκυλίο και ένα άτομο υδρογόνου, οι καρβονυλικές ενώσεις χαρακτηρίζονται σαν αλδεΐδες. Στο απλούστερο μέλος των αλδεΐδων, τη φρμαλδεΐδη, με τον άνθρακα ενώνονται δύο άτομα υδρογόνου:



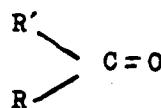
φορμαλδεΐδη



αλδεΐδη



απλή χετίδη

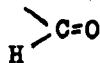


μικτή χετίδη

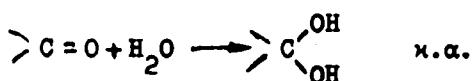
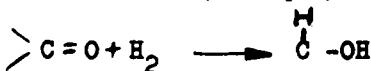
(ή μεθανόλη)

Ικενθυμίζουμε πως η ονοματολογία στηρίζεται στη κατάληξη -αλη για τις αλδεΐδες και -ονη για τις χετίδες.

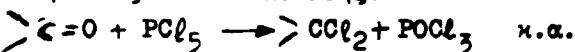
Οι χημικές ιδιότητες των καρβονυλικών ενώσεων διακρίνονται στις ιδιότητες του καρβονυλίου γενικά (αλδεϋδικόν και χετονικόν) και τις ιδιαίτερες ιδιότητες του αλδεϋδικού καρβονυλίου



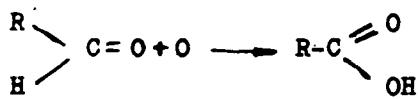
Το καρβονύλιο δίνει αντιδράσεις προσθήκης :



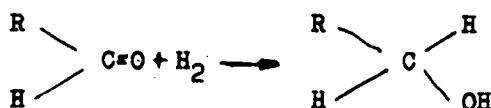
Επίσης, αντιδράσεις αντικατάστασης:



Ιδιαίτερα το αλδεϋδικό καρβονύλιο, δίνει αντιδράσεις οξείδωσης (δημιουργία οξέων):

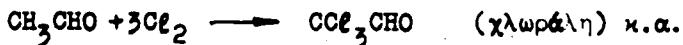


Επίσης ανάγεται (δημιουργία αλκοόλης):



Αξιοσημείωτες αντιδράσεις, προκύπτουν με την αντικατάσταση των υδρογόνων που βρίσκονται στο πλησιέστερο προς την χαρακτηριστική ομάδα άτομο άνθρακα:

...



Σημαντικότερες αλδεύδες είναι η φορμαλδεύδη-(HCHO), η ακεταλδεύδη ($\text{CH}_2=\text{CHO}$), η χλωράλη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$). Σημαντικότερη κετόνη, η ακετόνη (CH_3COCH_3). Η φορμαλδεύδη είναι αέριο διαλυτό στο νερό. Διάλυσμά της 35-40 % αποτελεί αντισηκτικό μέσο (φορμόλη).

Η ακεταλδεύδη είναι πτητικό υγρό έντονης οσμής. Η χλωράλη είναι χλωριομένο παράγωγο της ακεταλδεύδης και χρησιμοποείται για τη παρασκευή χλωροφόρμιου.

Η ακετόνη είναι άχρωμο υγρό, ευχάριστης οσμής. Αποτελεί διαλυτικό μέσο χρησιμοποιούμενο κυρίως στη βιομηχανία εκρηκτικών.

11.6 ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

Τα οργανικά οξέα ή καρβονικά ή καρβοξυλικά οξέα, είναι ενώσεις που περιέχουν τη χαρακτηριστική ομάδα καρβοξύλιο (-COOH). Άνδοντας με τον αριθμό των καρβοξυλίων που περιέχουν στο μόριό τους διακρίνονται σε μονοκαρβονικά, δικαρβονικά κ.λ.π. οξέα.

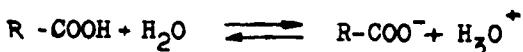
Άν στο μόριο ενός οξέος υπάρχει και υδροξύλιο (-OH), τότε τα οξέα χαρακτηρίζονται σαν υδροξυοξέα.

Κατά κανόνα, τα οργανικά οξέα είναι ασθενέστερα των αυόργανων, διέπονται λιγότερο απ' αυτά.

Η ονοματολογία των οργανικών οξέων αναφέρθηκε (κατάληξη -ικό οξύ). Σημειώνουμε όμως πως συνήθως συναντώνται τα εμπειρικά ονόματα των οξέων αυτών.

Μονοκαρβονικά οξέα: Ονομάζονται και λιπαρά οξέα. Τα κορεσμένα (με γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$) είναι ασθενή οξέα, σταθερά στα συνήθιστα ωμαγγικά μέσα. Τα κατώτερα μέλη είναι υγρά άχρωμα, ευκίνητα, διαλυτά στο νερό. Τα μέσου Μ.Β. ελατώδη υγρά. Τα ανώτερα, στερεά, αδιάλυτα στο νερό.

Λόγω του διεισιδερούντος, παρουσιάζουν σειρά χαρακτηριστικών ιδιοτήτων:



Διασπορά με βάσεις ή οξείδια μετάλλων και δίνουν όλατα (οργανικά) $\text{RCOOH} + \text{KOH} \longrightarrow \text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O}$ κ.α.

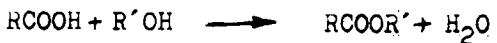
Διασπορά επίσης όλατα πιο ασθενών οξέων με δημιουργία των αντίστοιχων ανυδρίτων:



Τα υδατικά τους διαλύματα ηλεκτρολύνονται δίνοντας στην άνοδο υπογονάνθρακες (το HCOOH , υδρογόνο).

.//.

Αντιερούν με αλκοόλες και δίνουν εστέρες (εστεροποίηση):



Τα σπουδαιότερα κορεσμένα μονοκαρβονικά είναι το μυρμηγικό οξύ (HCOOH) και το οξικό οξύ (κύριο συστατικό του ξυριού: CH₃COOH) που χρησιμοποιούνται σαν μέσα διατήρησης τροφίμων και χυμών, στη βασική. Βυρσοδεψία κ.α. Επίσης το παλμιτικό (C₁₅H₃₁COOH), και στεατικό (C₁₇H₃₅COOH) πάντα μαζί με το (αιόρεστο) ελαιϊκό οξύ (C₁₁H₂₃COOH) αποτελούν τα κύρια συστατικά των λιπών και ελαίων.

Τα αιόρεστα μονοκαρβονικά οξέα είναι ισχυρότερα των ιονοφορέων. Είτε από τις όξινες ιδιότητες, παρουσιάζουν και ιδιότητες των αιόρεστων ενώσεων (προσθήκη, πολυμερισμός κ.α.) Σημαντικότερα μέντονται το ακυλικό (CH₂=CHCOOH) και το μεθακυλικό (CH₂=C-COOH) που πολυμερίζονται εύκολα δίνοντας προϊόντα ευρείας χρήσης. Επίσης το ελαιϊκό που ήδη αναφέραμε.

Τα κορεσμένα δικαρβονικά οξέα είναι ισχυρότερα των αντίστοιχων μονοκαρβονικών. Σημαντικότερα, το οξαλικό οξύ (COOH-COOH) που χρησιμοποιείται στη βαφική, αναλυτική χημεία κ.α., το μιλονικό (COOCH₂COOH), το γλεντρικό οξύ (COOH(CH₂)₂COOH) κ.α.

Τα υδροξυοξέα είναι στερεά, ιρυσταλλικά, ευδιάλυτα στο νερό. Είναι περισσότερο δεινά από τα αντίστοιχα απλά οξέα. Σημαντικότερα μέλη τους είναι το γαλακτικό οξύ OH
(CH₃CHCOOH) που χρησιμοποιείται στη βυρσοδεψία και το κιτρικό οξύ (COOH-CH₂-C(=O)-CH₂-COOH)

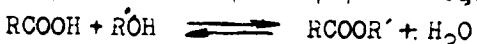


11.7. ΕΣΤΕΡΕΣ

Εστέρες των οξέων ή απλά εστέρες καλούνται οργανικές ενώσεις που μπορούμε να θεωρήσουμε ότι προέρχονται από τα οξέα με αντικατάσταση του υδρογόνου από αλκύλιο.

Οι προερχόμενοι από οργανικά οξέα (αντικατάσταση του υδρογόνου του καρβοξυλίου από αλκύλιο) έχουν το γενικό τύπο R-COO-R'.

Παρασκευάζονται με την "εστεροποίηση" των οξέων (επίδραση αλκοόλης):



Η αντίστροφη αντίδραση καλείται σαπωνοποίηση.

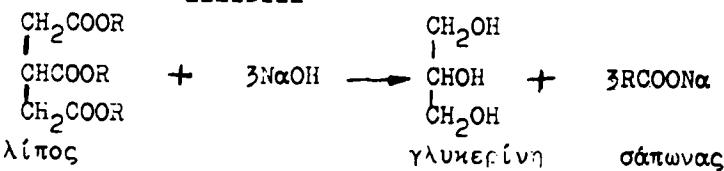
Οι μικρού μοριακού βάρους εστέρες είναι υγρά, χρησιμοποιούνται δε και σαν διαλύτες (π.χ. Οξικός αιθυλεστέρας: CH₃COOC₂H₅).

Οι μέσου μοριακού βάρους είναι ελατιώδη υγρά με υψηλή στη οσμή, χρη-

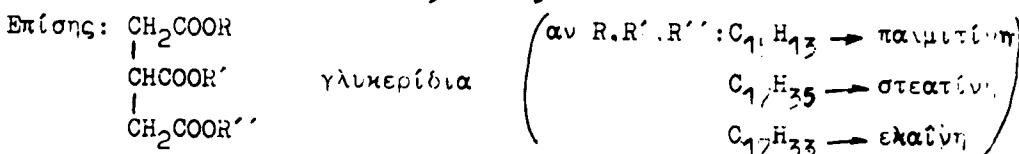
σιμοποιούμενοι για αρωματισμό ποτών, γλυκισμάτων κ.λ.π.

Είναι δε γνωστά σαν τεχνητά αιθέρια έλαια.

Οι βαρύτεροι εστέρες (εστέρες ανώτερων οξέων δύναμης στεατικό, παλμικό κ.α. με ανώτερες αλκοόλες) είναι γνωστά ως γεριά. Αυτά, ανάλογα με την προέλευσή τους διαιρούνται σε ζωϊκά και τυτικά. Ευρύτατα υιαστόμενοι είναι οι εστέρες που προέρχονται από οξέα (κυρίως των παλμικού στεατικού, ελαϊκού) με την τρισθενή αλκοόλη γλυκερίνη ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$). Αυτοί αποτελούν τα λίπη και έλαια και διαιρούνται επίσης σε ζωϊκά και φυτικά, ανάλογα με την προέλευσή τους. Αυτά αντιθέτων με βαρείς και δίνουν τους σάπωνες:



Οι σημαντικότεροι εστέρες:



Ανδργανού εστέρες Οι εστέρες οι πιο εφχόμενοι από ανδργανά οξέα καλούνται ανδργανοί. Αυτοί είναι υγρά ελαιώδη, ευχάριστης οσμής. Σημαντικότεροι είναι οι εστέρες θειϊκού οξέος που χρησιμοποιούνται σαν αλκυλιωτικά μέσα (θειϊκό διμεθύλιο: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ θειϊκό διατόλιο: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$). Επίσης οι εστέρες του νιτρώδους οξέος (νιτρώδης αιθυλεστέρας: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$) Τέλος οι νιτρικοί εστέρες των πολυαλκοολών που δίνουν εκρηκτικές θλες.

.../..

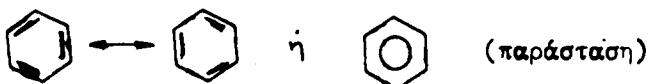
78

ΚΕΦ. ΔΩΔΕΚΑΤΟ: ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

12.1.1. Γενικά: Όπως έχουμε δεί, οι κυκλικές οργανικές ενώσεις χωρίζονται σε ισοκυκλικές (δικτύωλιος αποτελούμενος από άρομα άνθρακα μόνο) και ετεροκυκλικές. Οι ισοκυκλικές ενώσεις διαιρίζονται παραπέρα σε αρωματικές και αλεικυκλικές.

Η αρχική έννοια του όρου "αρωματικές ενώσεις" περιλαμβανει σώματα χαρακτηριζόμενα από αρωματική οσμή. Διαιπιστώθηκε δτι πολλά απ' αυτά ήταν παράγωγα του βενζολίου. Έτσι ο όρος έχασε την αρχική του σημασία και σήμερα αναφέρεται στο τμήμα εκείνο των ισοκυκλικών ενώσεων, που περιλαμβάνει το βενζόλιο, τα ομόλογα αυτού και τα παράγωγά τους.

Αυτη προσωπευτική ένωση των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι το βενζόλιο (ή βενζένιο). Αυτό έχει μοριακό τύπο C_6H_6 που ανταποκρίνεται σε εξαμελή δικτύωλιο με τρείς διπλούς δεσμούς. Έχει αποδειχθεί δτι τα έξι άτομα του άνθρακα είναι ισότιμα. Βπίσης, δλοι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα είναι ισότιμοι και μάλιστα κάτι μεταξύ απλού και διπλού δεσμού. Άρα δεχόμαστ δτι στο βενζόλιο έχουμε συντονισμό μεταξύ των 2 μορφών:

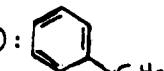


(Στη πραγματικότητα πρόκειται για υβριδισμό).

Η ομάδα που προκύπτει με την αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου (C_6H_5-) καλείται φαινύλιο και παρίσταται με



'Άλλη σημαντική ομάδα είναι το βενζύλιο ($C_6H_5CH_2-$):

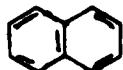


Οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες, γνωστές με το γενικό δνομα "αρωματικές χαρακτήρας", (που αν και προσδιορίζει κύρια διαφορές ποσοτικού χαρακτήρα από τις όλες ακόρεστες ενώσεις, δικαιολογεί τη ξεχωριστή μέλετη τους):

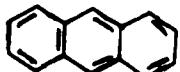
1. Ο βενζολικός δικτύωλος εμφανίζεται κατά κάποιο τρόπο κορεσμένος και ιδιαίτερα σταθερός.
2. Σε αντίθεση με τις άκυλες ακόρεστες ενώσεις, τα βενζολικά παράγωγα δείχνουν πολύ μεγαλύτερη τάση για σχηματίζουν προϊόντα υποκατάστασης, παρά προσθήκης.
3. Οξειδώνονται δύσκολα.
4. Τα υδροξυλιωμένα παράγωγά τους (φαινόλες) δείχνουν αντίθετα με τις αλκοόλες, δξινο χαρακτήρα κ.α.

./..

Άλλοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, εκτός από το βενζόλιο:



ναφθαλίνιο

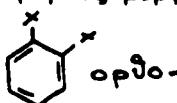


ανθρακένιο κ.α.

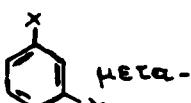
12. 1.2. Ονοματολογία αρωματικών ενώσεων

Τα ακλά παράγωγα του βενζολίου, ονομάζονται με τη χαρακτηριστική ομάδα ή άτομο και τη λέξη βενζόλιο. Π.χ. C_6H_5Br : βρωμοβενζόλιο $C_6H_5NO_2$ νιτροβενζόλιο κ.α.

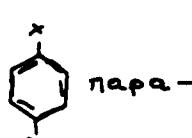
Διπαράγωγα του βενζολίου με διοικουσ ιποκαταστάτες συναντώνται σε τρεις ισομερείς μορφές:



ορθο-

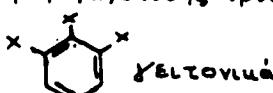


μετα-

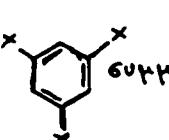


παρα-

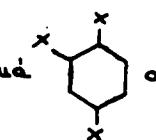
Τριπαράγωγα, επίσης τρία:



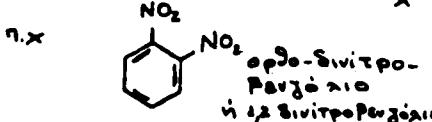
γελτονιά



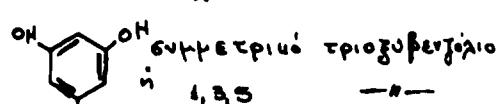
ευκρετιά



αεύκρετο

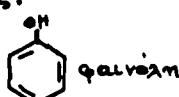


ορθο-δινιτρο-
ραγόλιο
ή 2,4-δινιτροραγόλιο



ευκρετινό τριοξυρεγόριο
ή 1,3,5 — —

Πολλά σημαντικά παράγωγα του βενζολίου, διατηρούν τις εμπειρικές τους ονομασίες:



φαινόλη



τουλουνόλιο



ορθο-γναόλιο κ.α.

Κάθε αρωματική ομάδα καλείται αρύλιο:

Η ομάδα : βενζύλιο

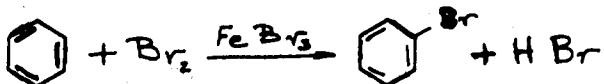


12.2. Ιποκατάσταση και προσθήκη

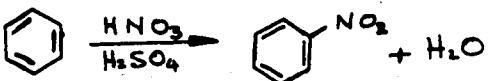
Όπως είπαμε, οι αντιδράσεις ιποκατάστασης (αντικατάστασης) στον αρωματικό δακτύλιο, ευνοούνται σε σχέση με αυτές της προσθήκης. Τα σκουδαιότερα προϊόντα των αντιδράσεων αντικατάστασης ανακέρονται στη συνέχεια:

Αλογονοπαράγωγα: Η αλογονωση ευνοείται με τη παρουσία βάσης κατά LEWIS:

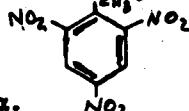
.../...



Τα αλογοναπαράγωγα αυτά αντιδρούν δυσκολότερα από τα αλκυλαλογονίδια.
Νιτροπαράγωγα: Η νίτρωση γίνεται συνήθως με το οξύ νιτρώσεως που αποτελεί μέγιμα νιτρικού και θειίκον οξέος:



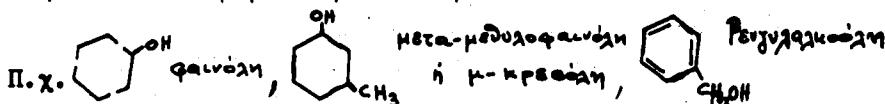
Με παραπέρα νίτρωση πάρνουμε βε-και τριπαράγωγα, δηλαδή το τρινιτρο-
τουνδίο (T.N.T.):



Επίσης έχουμε σουλφονικά και όλα παράγωγα.

12.3. Αρωματικές ενδοσεις: Αυτές μπορεί να θεωρηθούν δτε προέρχο-
νται από αντιδράσεις υποκατάστασης στον αρωματικό δακτύλιο.

12.3.1. Φαινόλες-αρωματικές αλκοόλες: Οι φαινόλες προκύπτουν δταν
το υδρογόνο του αρωματικού δακτυλίου αντικατασταθεί από υδροξύ-
λιο. Άν το υδροξύλιο αντικαταστήσει υδρογόνο πλευρικής αλυσίδας,
ή ένωση καλείται αρωματική αλκοόλη.



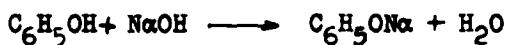
Οι φαινόλες έχουν συνήθως εμπειρικά ονόματα.

Όταν στον αρωματικό δακτύλιο έχουμε ένα υδροξύλιο οι φαινόλες
καλούνται μονοσθενείς. Αντίστοιχα έχουμε δισθενείς και πολυσθενείς
φαινόλες. Άπό τις πολυσθενείς φαινόλες πιο γνωστή είναι η πυρογαλ-
λόη:



Γενικά, μεγάλος αριθμός φαινολένων και παραγώγων τους βρίσκεται πολλές
εφαρμογές.

Οι φαινόλες, σε αντίθεση με τις αλκοόλες που είναι ουδέτερες πα-
ρουσιάζουν ασθενώς δξινο χαρακτήρα. Έτσι, φαινόλες διαλυόμενες
σε διαλύματα αλκόλεων δίνουν τα αντίστοιχα όλατα:



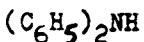
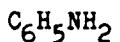
Εστεροποιούνται δυσκολότερα από τις αλκοόλες:



12.3.2. Αρωματικές αμίνες

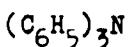
Αυτές προκύπτουν με αντικατάσταση υδρογόνου του αρωματικού δακτυ-
λίου από αμινική ομάδα. Όπως και οι όλες αμίνες, διακρίνονται σε
πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τριτοταγείς:

.//.



ανιλίνη (πρωτοταγής)

διφαινυλαμίνη (δευτεροταγής)



τριφαινυλαμίνη (τριτοταγής)

Επίσης διακρίνονται ανάλογα με τον αριθμό των αμινικών ομάδων σε μονο-, δι- και τριαμίνες.

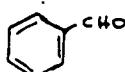
Οι αρωματικές αμίνες παρουσιάζουνται σαν ασθενείς βάσεις.

Αντιδρούν με νιτρώδες οξύ (HNO_2) και δίνουν διαξωνικά άλατα οι πρωτοταγείς, και νιτροδοενώσεις οι δευτεροταγείς (οι τριτοταγείς δεν αντιδρούν).

Δίνονται επίσης αξιόλογες αντιδράσεις υποκατάστασης (διας δλες οι αρωματικές ενώσεις).

12.3.3. Αρωματικές Αλδεύδες και Κετόνες

Εδώ το καρβονόλιο (η χαρακτηριστική ομάδα) βρίσκεται απ' αυθείας ενωμένο με τον αρωματικό δακτύλιο π.χ.

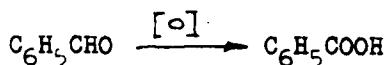


Βενζαλδεύδη



Αινετοφαινόνη ή.α.

Είναι σώματα υγρά, χαρακτηριστικής ευχάριστης οσμής, αδιάλυτα στο νερό, ευδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες. Οι χημικές τους ιδιότητες μοιάζουν με εκείνες των (αντίστοιχων) αλειφατικών καρβονυλικών ενώσεων, εμφανίζουν δημος "ποσοτικές" διαφορές. Η σπουδαιότερη διαφορά είναι ότι αυτές δεν πολυμερίζονται και δεν συμπυκνώνονται. Τόσο εύκολα δύσιοι οι αλειφατικές. Επίσης οξειδώνονται δυσκολώτερα. Μπορούν δημος να αυτοοξειδοθούν δίνοντας τα αντίστοιχα αρωματικά οξέα. Π.χ. η βενζαλδεύδη οξειδώνεται προς βενζοϊκό οξύ:



Από τις αλδεύδες σημαντικότερη η βενζαλδεύδη (έλαιο πικρομύριδο) που χρησιμοποιείται για συνθέσεις.

Από τις κετόνες, η αινετοφαινόνη: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, η βενζοφαινόνη $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ ή.α.

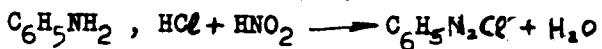
12.4. Χρώματα: Η χρησιμοποίηση των χρωμάτων από τον άνθρωπο γίνεται από πολύ παλιά. Στην αρχή χρησιμοποιήθηκαν κυρίως ανδργανα χρώματα που συναντιώντουσαν στη φύση (ώχρα, σανδαράχη ή.α.). Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και οργανικά χρώματα παραλαμβανόμενα από ζυτικές ή ζωικές πρώτες ύλες δύπως, το ινδικό (κοινό λουλάκι), η πορφύρα ή.α. Σήμερα τα χρώματα παρασκευάζονται συνθετικά στα εργοστάσια, με τις απαιτούμενες προσταγραφές (ανάλογα με το σκαπά χρησιμοποίησης).

.//.

Δυάλογα με τη χημική τους σύσταση' τα χρώματα ταξινομούνται σε αζωχρώματα (κοινώς χρώματα ανιλίνης), χρώματα θείου, υδροειδή, χρώματα αλιζαρίνης κ.α.

Τα αζωχρώματα παρασκευάζονται από την ανιλίνη (C_6H_5OH).

Αυτή, με επέδραση νιτρώδους οξέος και HCl δίνει διαζωνικό όλας:



διαζωνικό όλας

Τα σχηματιζόμενα ευπαθή διαζωνικά όλατα αντιδρούν στη συνέχεια με άλλες αμίνες ή φαινόλες και παράγωγα αυτών και προκύπτουν τα διάφορα αζωχρώματα.

Δυάλογα με το τρόπο χρήσης, τα χρώματα ταξινομούνται σε απ' ευθείας βάφοντα χρώματα (άμινα ή αλκαλικά), χρώματα προστύφεως κ.α.

Η βιομηχανία χρωμάτων είναι μιά από τις μεγαλύτερες οργανικές χημικές βιομηχανίες.

.//..

ΚΕΦ. ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΑ.

Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, αποτελούν τις πρώτες ύλες για τη βιομηχανική παρασκευή πληθώρας χημικών προϊόντων. Η βιομηχανία που ασχολείται με τη παρασκευή αυτών των ουσιών καλείται Πετροχημική βιομηχανία. Σαν πετροχημικό προϊόν αντίτοιχα, χαρακτηρίζουμε κάθε ουσία που βιομηχανικά παράγεται από το πετρέλαιο ή

Στη βιομηχανία των πετροχημικών λοιπές πρώτες ύλες είναι τα πετρέλαια και το φυσικό αέριο. Υπάρχει μεγάλος αριθμός εθνικών προϊόντων και αναρίθμητα τελικά προϊόντα.

13.1. Οι πρώτες ύλες.

Το πετρέλαιο αποτελεί σήμερα την πρώτη ύλη της σύγχρονης χημικής βιομηχανίας. Από χημική άποψη είναι ένα πολυσύνθετο μίγμα κυρίως υδρογονανθράκων που η σύστασή του ποικίλει πολύ και εξαρτάται από τη προέλευση. Τα κύρια συστατικά του είναι αλκάντια, κυκλοπεντανικά και κυκλοεξανικά παράγωγα (καλούμενα ναφθένια) και σε μικρότερη αναλογία αρωματικοί υδρογονανθράκες. Τέλος, σε μικρές ποσότητες οξυγονούχες ενώσεις, καθώς αζωτούχες και θειούχες ενώσεις (Οι τελευταίες, επιβλαβές, πρέπει να απομακρυνθούν - αποθείωση).

Η επικρατέστερη θεωρία για την προέλευση του πετρελαίου, είναι ότι αυτό δημιουργήθηκε με αποσύνθεση μικροοργανισμών (χλωρίδιο και πανίδα) σε διάρκεια εκατομυρίων χρόνων μέσα στα σκλάχνα της γης. Οι συγκεντρωμένοι μικροοργανισμοί (πλαγκτόν) μετατράπηκαν σε υδρογονανθράκες που σε υγρή κατάσταση, αποτελούν το πετρέλαιο και σε αέρια, το φυσικό αέριο (που ευρίσκεται πάνω από αυτό).

Διό τη στιγμή που εντοπιστεί εκμετάλλευσιμό κοίτασμα πετρελαίου, αρχίζει η διαδικασία εξόρυξης. Το πετρέλαιο που λαμβάνουμε καλείται αργό πετρέλαιο. Αυτό είναι κατάλληλο προς χρήση. Ικονικά ακολουθεί η διέλιση.

13.1.1. Διεργασίες διέλισης πετρελαίου.

Με τον δρόμο διέλισης εννοούμε μεα σειρά φυσικών και χημικών διεργασιών, στις οποίες υποβάλλεται το αργό πετρέλαιο, με σκοπό το καθαρισμό του και γενικώτερα τη τεχνολογική αξιοποίηση των συστατικών του. Το αργό πετρέλαιο που έρχεται στα διυλιστήρια με τα δεξαμενόπλοια ή με πετρελαιοσυγγονές περιέχει αλατούχο νερό που απομακρύνεται.

Η πρώτη βασική διεργασία της διέλισης είναι η κλασματική απόσταξη. Τα κύρια κλάσματα αυτής της απόσταξης είναι αέρια (σ.ζ. μικρότερο των 40°C), ελαφρή υάφθα (σ.ζ. $40-180^{\circ}\text{C}$), βαριά υάφθα (σ.ζ. $130-220^{\circ}\text{C}$), υπροξίνη

Τελικά, από την απόσταξη λαμβάνουνται διάφορα προϊόντα και πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας (βλ. πίνακα διύλισης).

Όλα τα προϊόντα των διυλιστηρίων πρέπει να συμφωνούν με ορισμένες προδιαγραφές που αφορούν την ασφάλεια, τη καθαριότητα και την αποδοτικότητά τους. Για τις βενζίνες π.χ. μια σημαντική προδιαγραφή είναι ο αριθμός οκτανίου, που δείχνει το βαθμό "αντιεκρηκτικότητας" της βενζίνης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης, τόσο μεγαλύτερη είναι η απόδοση του κινητήρα. Η ιλίμανα οκτανίου ξεκινά από το 0 (καθαρό κ-επτάνιο) και φτάνει στο 100 (καθαρό ισοοκτάνιο). Αυτό σημαίνει ότι το κ-επτάνιο εκρύγνηται σε χαμηλές τιμές συμπίεσης, δύνοντας ανώμαλη ανάφλεξη του μέγματος ("χτύπημα"-KNOCK του κινητήρα), αφού το ισοοκτάνιο "αντέχει" σε υψηλές συμπιέσεις-χωρίς να εμφανιστεί "χτύπημα". Ο αριθμός οκτανίου μιας βενζίνης εκφράζει το ο/ο ποσό ισοοκτανίου σε μέγμα με κ-επτάνιο, για να προκύψει "χτύπημα" ίδιο με αυτό της εξεταζόμενης βενζίνης.

13.1.2. Λοιπές επεξεργασίες

Οι σπουδαιότερες από τις χημικές διαδικασίες που αποσκοπούν στην τροποποίηση της δομής των συστατικών του αργού πετρελαίου (που παραλήφθηκαν με τη διύλιση) είναι η αλκυλίωση, ο πολυμερισμός, η ισομερείωση, η πορόλυση και η αναμόρφωση.

Αλκυλίωση: Με αυτή, εννοούμε την αντίδραση ανάμεσα σε ένα αλκένιο (συνήθως το προπένεο ή βενζένιο) και ένα αλκάνιο (συνήθως το ισοβουτάνιο), για τη παραγωγή υδρογονανθράκων με διακλαδισμένες αλυσίδες (και υψηλότερο βαθμό οκτανίου). Η αλκυλίωση επιτυγχάνεται παρουσία δξεινού καταλύτη. Το αποτέλεσμα της αλκυλίωσης είναι μέγμα προϊόντων. Η αλκυλίωση χρησιμοποιείται κύρια για τη παραλαβή καλής ποιότητας καυσίμων και ιδιαίτερα βενζίνης (αριθμός οκτανίου 90 ο/ο).

Πολυμερισμός: Με τον πολύμερισμό αποσκοπούμε στην δημιουργία υρών ολιγομερών με καταλυτικό πολυμερισμό αερίων αλκυνίων (που παράγονται κατά τη πυρόλυση) αποτέλεσμα, η αύξηση του αριθμού οκτανίου.

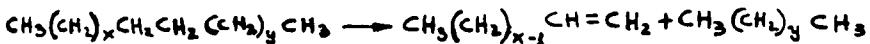
Η μέθοδος δεν είναι ιδιαίτερα ανταγωνιστική (υψηλό κόστος). Επίσης τα αλκένια που παράγονται, αυξάνουν τη ρύπανση τις ατμόσφαιρας.

Ισομερίωση: Με τη μέθοδο αυτή κανονικά αλκάνια μετατρέπονται σε διακλαδισμένα ισομερή τους. Κύρια χρήση της μεθόδου είναι για τη μετατροπή του βουτανίου σε ισοβουτάνιο που δικαίεται χρησιμοποιείται στην αλκυλίωση. Η αντίδραση γίνεται καταλυτικά:



.//..

Πυρόλυση: Με την πυρόλυση (CRACKING) γίνεται "σπάσιμο" των δεσμών C-C, με αποτέλεσμα των σχηματισμό μορίων παραπινών και ολεφινών:



Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της βασικής διεργασίας: Κατά τη θερμική πυρόλυση διασπώνται τα μεγαλύτερα από τη βενζίνη κλάσματα (π.χ. αηροζίνη) και παραλαμβάνεται βενζίνη.

Η καταλυτική πυρόλυση χρησιμοποιείται για τον ίδιο σκοπό παρουσιάζει δε πλεονεκτήματα σε σχέση με τη θερμική τόσο ως προς την απόδοση δύο και ως προς τη ποιότητα της παραγόμενης βενζίνης.

Η υδροπυρόλυση ή υδρογονωτική διάσπαση, γίνεται παρουσία υδρογόνου καταλυτικού μίγματος (Si, Al, Pt) και σε ηφήλεις πιέσης. Αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια και παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα γιατί μπορεί να έφαρμοστεί σε κλάσματα πολύ υψηλού μοριακού βάρους και να ελεγθούν σημαντικά τα παραγόμενα προϊόντα.

Αναμόρφωση: Χρησιμοποιείται για την ανέξηση του αριθμού οκτανίου και στη χημική βιομηχανία για παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων.

13.2.1. Ορυκτέλαια: Αποτελούν τη σπουδαιότερη κατηγορία λιπαντικών υλών. Προέρχονται από το υπόλειμμα απόσταξης του πετρελαίου, αφού απομακρυνθούν τα υλικά με σ.ζ. κάτω των 350°C. Το υπόλειμμα αυτό χρησιμοποιείται σαν καύσιμο λεβήτων (μαζούτ) ή επεξεργάζεται παραπέρα (απόσταξη εν κενώ) και δίνει τα διάφορα ορυκτέλαια. Με την απόσταξη εν κενώ απομακρύνεται η άσφαλτος (που παραμένει στον αποστακτήρα). Το απόσταγμα υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη εν κενώ και διαχωρίζεται: Στα ελαφρά προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα μόνο. Στα πολύ λεπτόρευστα ορυκτέλαια (ατακτέλαια). Στα κανονικά ή κυρίως ορυκτέλαια μέσου ιξώδους (χρήσης μεν και στρόβιλους). Τέλος, τα βαριά αποστάγματα (από τα οποία παίρνουμε βαλβολίνες κ.α.)

Εκτός από την άσφαλτο, κατά τη παραγωγή ορυκτελαίων απομακρύνονται και όλες ανεπιθύμιτες ενώσεις, δρασ., ρητίνες παραγίνεται (ιροί) χρωστικές. Προστίθενται δε βελτιωτικά για τη βελτίωση οικομένων βασικών λιπαντικών ιδιοτήτων (βελτιωτικά δείκτου ιξώδους υποβιβασμού σ.π., αντιδιαβρωτικά κ.α.).

Τα ορυκτέλαια, δρασ. και διάλα τα λιπαντικά, ταξινομούνται ανάλογα με τη χρήση τους σε Μηχανέλαια (βενζινομηχανές, πετρελαιομηχανές), κυλινδρέλαια (ατμομηχανές), τουρμπινέλαια (στρόβιλοι) και βαλβολίνες. Τα ορυκτέλαια παρουσιάζουν δριστικές λιπαντικές ιδιότητες (χημική σταθερότητα, αντιδιαβρωτική δράση, πρόσσωση στα μέταλλα, κατάληλο ιξώδες, μηχανική αυτοχή).

.//.

Αυτό, συνδιασμένο με τη παραγωγική διαδικασία στην οποία εντάσσονται (διύλιση πετρελαίου) οδηγεί στο να αποτελούν σήμερα τα χύρια λιπαντικά μέσα (90 ο/ο των λιπαντικών).

13.2.2. Συνθετικά λιπαντικά: Ονομάζονται συνθετικά λιπαντικά αυτά που δεν προέρχονται από το πετρέλαιο, αλλά από άλλες που παράγονται συνθετικά. Τα σπουδαιότερα είδη είναι: εστέρες διβασικών οξέων (που παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα ιξώδους σε σημαντικές θερμοκρασιακές μεταβολές), οργανοφωσφορικοί εστέρες (με εξαιρετική λιπαρδική και ικανοποιητική σταθερότητα ιξώδους), εστέρες πυριτικού οξέος (που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα ιξώδους) και σιλικόνες που είναι και τα συνθετικά λιπαντικά με τη μεγαλύτερη χρήση λόγω των συνολικά εξαιρετικών τους ιδιοτήτων.

Τα συνθετικά λιπαντικά μειονεκτούν στη τιμή (έναντι των ορυκτελαίων που καίρινομε από τα πετρέλαια). Αυτός είναι και ο λόγος που περιορίζεται σημαντικά τη χρήση τους (περίπου στο 100/ο των λιπαντικών).

Χρησιμοποιούνται, δταν τα λοιπά ορυκτέλαια δεν ανταποκρίνονται στις ακατήσιες χρήσης τους (λίπανση μηχανών αεριοθουμένων, λίπανση συσκευών που απαιτούν ελάχιστη μεταβολή ιξώδους, υδραυλικά υγρά για φολές θερμοκρασίες κ.α.).

13.3. Πετροχημικά

Η παραλαβή καυσίμων και λιπαντικών, είναι η μία πλευρά της αξιοποίησης των πετρελαίων. Πιο σημαντική από την πλευρά της χημικής βιομηχανίας είναι η παραγωγή πλήθους προϊόντων που χρησιμοποιούνται για καθημερινές ανάγκες ή σαν πρώτες ύλες (πλαστικά, απορρυπαντικά, λιπάσματα, εκτηκτικά κ.λ.π.).

Από αναμορφωμένη ή μη νάφθα, λαμβάνονται με ατμοπυρόλυση ή αναμόρφωση με ατμό (steam cracking or reforming) βασικές χημικές ουσίες διπλανούλεντο, προπυλέντο, μίγμα C_6 και H_2 (αέριο σύνθεσης), βενζίλιο, τουλοκόλιο, ξυλόλια. Αυτές χρησιμοποιούνται για παρασκευή διλλων προϊόντων όπως PVC, θειένη αμμωνία, τρινιτροπουλόνιο (TNT) κ.λ.π.

Τα πρώτα αποτελούν τα ενδιάμεσα, αφού τα τελευταία, τα τελικά προϊόντα της πετροχημικής βιομηχανίας.

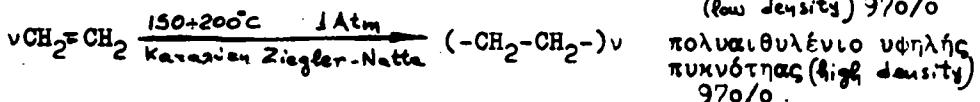
Μπορούμε να πούμε λοιπόν δτι στην έννοια "πετροχημικά" περιλαμβάνεται το σύνολο των βασικών χημικών υλών, των ενδιαμέσων χημικών προϊόντων και τελικών παραγώγων, που λαμβάνονται κατά τη χημική επεξεργασία των υδρογονανθράκων (πετρελαίου και φυσικού αερίου). Άφού ή έννοια πετρελαιοειδή περιλαμβάνει ειδικότερα τα προϊόντα που παίρνουμε κατά τη διύλιση του πετρελαίου.

13.3.1. Αιθυλέντο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$): Η μονάδα παραγωγής αιθυλέντου αποτελεί τη "καρδιά" της πετροχημικής βιομηχανίας. Η σημασία του είναι

88

τεράστια, και προκύπτει από τη σπουδαιότητα των προϊόντων στα οποία μπορεί να μετατραπεί.

Το αιθυλένιο παράγεται με ατμοπυρόλυση υδρογονανθράκων (ιασταση των υδρογονανθράκων σε υψηλή θερμοκρασία, παρουσία ατμών). Η ατμο-πυρόλυση γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένο τμήμα, τον "φούρνο πυρόλυσης" Σημαντική, βασική όλη της πετροχημικής βιομηχανίας, αποτελεί επίσης το προκυλένιο ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$). Αυτό παράγεται σαν παραπρόδυν από τη μονάδα πυρόλυσης των διυλιστηρίων ή τη μονάδα ατμοπυρόλυσης (παραγωγή αιθυλενίου). Αναφέρουμε επίσης τα ισομερή του βουταδιενίου (C_4H_6) που λαμβάνονται σαν παραπρόδυντα είτε της μονάδας αιθυλενίου είτε της μονάδας πυρόλυσης των διυλιστηρίων. Με αντιεράσεις πολυμερισμού, από τις πιο πάνω βασικές όλες παίρνουμε πληθώρα προϊόντων από το αιθυλένιο λαμβάνεται το πολυαιθυλένιο (πρώτη όλη για τα πλαστικά): $\nu \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[150+200^\circ\text{C}]{\text{Καταξίαν Ziegler-Natta}} (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\nu)$ πολυαιθυλένιο χαμηλή πυκνότητα (low density) 970/0



Επίσης, με αντίδραση προσθήκης από το αιθυλένιο λαμβάνονται : αλκυλαλογονίδια, εστέρες, αιθυλική αλκοόλη, αιθέρες, ακετόνη κ.λ.π. Με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου από άτομο χλωρίου, λαμβάνεται το βινυλοχλωρίδιο (VCH) που πολυμερίζεται δίνει το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) (πρώτη όλη για πλαστικά).

Δυτίστοιχα σημαντικά προϊόντα λαμβάνομε και με τις αντιδράσεις πολυμερισμού και των άλλων βασικών υλών (αλλά και με αντιδράσεις συμπολυμερισμού, αντικατάστασεις, προσθήκης κ.α.) Αναφέρουμε τα σημαντικότερα:

Νεοπρένιο: $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\nu)_c$: παράγεται από το βουταδιενίο 1.3

Αποτελεί το πρώτο συνθετικό καουτσούκ. Είναι δύμας υψηλού κόστους BUNA S: Αποτελεί επίσης συνθετικό καουτσούκ και είναι αυτό με τη μεγαλύτερη παραγωγή. Παρασευάζεται με συμπολυμερισμό βουταδιενίου και στυρολίου:

BUNA N: Παράγεται με συμπολυμερισμό βουταδιενίου και ακρυλονιτρίλου. Αποτελεί συνθετικό καουτσούκ με αντίσταση στη παλαιώση καθώς και στην επίδραση λιπαντελάνων και χημικών.

Ελαστικό BUTYL: Παράγεται από το ισοβουταλένιο με συμπολυμερισμό με μικρή ποσότητα (20/0) ισοπρενίου. Χρησιμοποιείται για κατασκευή επισώρτων αεροθαλάμων (κοινά "σαμπρέλες").

Αναφέρουμε επίσης τη παραγωγή σημαντικών αρωματικών υδρογονανθράκων εκρηκτικών (νιτρογλυκερίνη κ.α.), συνθετικών απορρυπαντικών κ.λ.π. Η πετροχημική τεχνολογία, αναπτύχθηκε αλματώδημα τα μεταπολεμικά

χρόνια και έχει φτάσει σε επίπεδα να κατασκευάζει υλικά με τις επι-
θυμικές ιδιότητες. Από αυτή την αποφη είναι σίγουρο πως στη τεχνο-
λογία υλικών, ανοίγονται νέοι ορίζοντες.

.//..

ΚΕΦ. ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

14.1. Γενικά: Τα πολυμερή είναι ρητινώδη προϊόντα, που είτε παραλαμβάνονται από τη φύση απ' ευθείας (κυτταρίνη, καζεΐνη κ.α.) είτε προέρχονται από επεξεργασία φυσικών πολυμερών (τεχνική μέταξα, κελλουλοίτης, εβονίτης κ.α.), είτε παρασκευάζονται από πρώτες ύλες μικρού μοριακού βάρους (καλούμενες μονομερή). Η τελευταία κατηγορία, είναι η πολυπληθέστερη και τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν το μεγαλύτερο πρωτικό ενδιαφέρον. Κοινό χαρακτηριστικό των πολυμερών είναι το μεγάλο μοριακό βάρος.

Συχνά συναντώνται για αυτά και οι ονομασίες: Ρητίνες (μειονέκτημα, το γεγονός υπαρξης φυσικών ρητινών μικρού μοριακού βάρους που δεν εντάσσονται στα πολυμερή), Τεχητές ύλες (δεν καλύπτονται με την ονομασία αυτή τα φυσικά πολυμερή και τα παραγωγά τους), και πλαστικά (κύρια δημιουργία ονομασία αυτή έχει επιδρασθεί για μια κατηγορία, τα θερμοπλαστικά).

14.2. Φυσικά πολυμερή και παράγωγα: Σημαντικές μεγαλομοριακές ενώσεις συναντώνται στη φύση. Τέτοιες είναι το φυσικό καουτσούκ (υδρογονάνθρακες τύπου (C_5H_8) χ παραλαμβανόμενο από τροπικά δέντρα), η γουταπέρια, διάφορες πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες (όπως το δάμιο, το γλυκογόνο, η ινουλίνη, η κυτταρίνη και η κελουλόζη γενικού τύπου ($C_{6H_{10O_5}}$) χ). Άπο τις πρωτεΐνες ενδιαφέρον παρουσιάζουν σαν υφάνσιμες ύλες, το μαλλί και η φυσική μέταξα. Από τους πολυσακχαρίτες, ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τη πλευρά που εξετάζομε, παρουσιάζει η κυτταρίνη. Αυτή αποτελεί το κύριο συστατικό των τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων (και του βαμβακιού). Είναι κατά συνέπεια πολύ διαδεδομένη στη φύση. Παραλαμβάνεται από το ξύλο ή το βαμβάκι. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη κατασκευή βαμβακερών υημάτων και υφασμάτων, χαρτιού τεχνικής μέταξας, εκρηκτικών κ.α. Η τεχνική μέταξα (RAUON) αποτελεί τη πρώτη τεχνική υφάνσιμη ύλη και παρασκευάζεται από τη κυτταρίνη ή εστέρες της. Άν και από άποψη ορισμένων ιδιοτήτων μοιάζει με τη φυσική μέταξα, εν τούτοις μειονεκτεί σημαντικά απέναντί της. Άπο κυτταρίνη παράγεται επίσης το σελοφάν (διαφανή φύλλα που βρίσκουν πλαστικά εφαρμογή στη συσκευασία), ο κελλολουτίς κ.α.

14.3. Ταξινόμηση πολυμερών: Η διάκριση των πολυμερών σε διάτορες ομάδες, εξαρτάται από τη πλευρά που μας ενδιαφέρει ή μελετήσουμε. Ήδη συναντήσαμε το χωρισμό σε φυσικά και τεχνικά πολυμερή. Τα τεχνικά (συνθετικά), ανάλογα με το υπόπτο πολυμερισμού, χωρίζονται σε πολυμερή συμπήκνωσης και πολυμερή προσθήκης. Παραπέρα, ανάλογα με τις χημική τους σύσταση κατατάσσουμε τα πολυμερή είτε με βάση τη χημ. ή δομή των μονομερών (πολυαιθυλένια, πολυαιθέρες, πολυεστέρες, κ.α.) είτε με βάση την επαναλαμβανόμενη στο πολυμερές χαρακτηριστική

.//.

ομάδα (πολυμίδα κ.λ.π.).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο τρόπος μετατροπής των πολυμερών σε τελικά προϊόντα και αντικείμενα κοινής χρήσης, καθώς και η συμπεριφορά των πολυμερών κατά τη μετατροπή αυτή. Η κατεργασία γίνεται είτε με ταυτόχρονη εφαρμογή υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας, είτε με διάφορους άλλους τρόπους (έλαση, χύση ματοποίηση κ.λ.π.). Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση τα πολυμερή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: Τα θερμοπλαστικά που θερμαίνομενα, μαλακώνουν και φυσδύνενα σκληρύνονται. Και τα θερμοσκληρυνόμενα, ή θερμοστατικά. Αυτά δταν θερμανθούν κατ' αρχή μαλακώνουν αν διας η θέρμανση παραταθεί, σκληραίνουν οριστικά. Από αποκη χημικής σύνταξης, τα πρώτα ανήκουν στα γραμμικά πολυμερή, αγού τα δεύτερα στα δισδιάστατα ή τρισδιάστατα πολυμερή.

Τα θερμοπλαστικά παρουσιάζουν το τεχνολογικό πλεονέκτημα της ανακύκλωσης, της επαναχρησιμοποίησης δηλ. των υπολειμάτων, των κακότεχνων αντικειμένων, ακόμα και τών απορριμάτων τους.

Στη συνέχεια εξετάζομε σε συντομία τα σπουδαιότερα συνθετικά πολυμερή.

14.4. Πολυμερή συμπύκνωσης: Αυτά θεωρείται ότι προέρχονται από απλά σώματα με χημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε ένωση μορίων με αποβολή νερού, αιματίνας κ.α. Η αντιδραση συμπύκνωσης συντρίβεται με διαδοχική προσθήκη και άλλων απλών μορίων (πολυσυμπύκνωση) με αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντων υψηλού μοριακού βάρους.

Τα σημαντικότερα πολυμερή συμπύκνωσης είναι:

- **Φαινολοπλάστες:** Προκύπτουν από συμπύκνωση μορίων φαινολών και αλδευδών σε διάφορες αναλογίες. Διήκουν στα θερμοσκληρηνόμενα σώματα. Πρώτος αντιπρόσωπος της ομάδας, είναι ο βακελίτης. Χρησιμοποιούνται στη παρασκευή βερυτικών και συγκολητικών στη κατασκευή εξαρτημάτων αυτοκινήτων, ραδιοφώνων, καλθμάτων κ.α.

- **Διινοπλάστες:** Αυτοί διακρίνονται σε πολυμερή ουρίας και πολυμερή μελαμίνης. Τα πρώτα προέρχονται από συμπήκνωση μορίων ουρίας και φορμαλδεύδης. Τα προκύπτοντα πολυμερή είναι θερμοσκληρηνόμενα διαφώτιστα. Χρησιμοποιούνται για για τη κατασκευή διαφόρων αντικειμένων, σαν συγκολητικά, για προστατευτικές επικαλύψεις (προστατευτική επικαλύψη σε κόντρα-πλακέ, γυνωστή σαν φορμάικα) κ.α. Υπάρχει δυνατότητα βαφής σε οποιαδήποτε απόχρωση.

Τα πολυμερή μελαμίνης προκύπτουν από συμπήκνωση μορίων μελαμίνης και φορμαλδεύδης. Είναι επίσης θερμοσκληρηνόμενα, διχροα και πλεονεκτούν των προηγουμένων, δύον αφορά την αυτοχή τους στη θερμότητα το φως κ.α. Σημαντικό μειονέκτημα το υψηλό σχετικά κόστος τους.

- Πολεστέρες: Προκύπτουν από συμπύκνωση οργανικών οξέων και αλκοόλων. Χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή βερνικιών, χρωμάτων, υλικών επικαλύψης, συγκολητικών, πολυεστερικών υφάνσιμων υλών (TERYLENE, DACRON) κ.α.
- Πολυαμίδια: Προκύπτουν από αντιδράσεις συμπύκνωσης δικαρβονικών οξέων και διαμινών. Έδω ανήκουν τα NYLON (NYLON 66, 610, 6 κ.α.). Χρησιμοποιούνται σαν υφάνσιμες ύλες για κατασκευή ταπήτων, δικτύων ελαστικού αυτοκινήτων, χειρουργικών υημάτων κ.α.
- Πολυουρεθάνες: Έδω ανήκουν οι εποξειδικές ρητίνες (εποξειρητίνες) που βρίσκονται σημαντικές εφαρμογές στις συγκοληδεις (χρησιμοποιούνται ακόμα και για συγκόληση μετάλλων), στις προστατευτικές επικαλύψεις την ηλεκτροτεχνία κ.α.

14.5. Πολυμερή προσθήκης: Αυτά αποτελούν προϊόντα πολυμερισμού ακόρστων μονομερών. Πρωτικά χρησιμοποιούνται ενώσεις με διπλό δεσμό (παράδειγμα: πολυμερίσματος αιθυλενίου C_2H_2 CH_2 βλ. πετροχημικά). Η αντίδραση της προσθήκης είναι κατά πανόντα ταχύτερη από τις μεγαλύτερες δυσκολίες ελέγχου. Η παραγωγή των πολυμερών προσθήκης αναφέρθηκε ήδη στη παράγραφο των πετροχημικών. Βιθέτουμε τώρα σε συντομία τα κυριότερα πολυμερή αυτού του είδους.

-Πολυαιθυλένια: Προέρχονται από πολυμερίσματος του αιθυλενίου. Είναι τα πολυμερή με την μεγαλύτερη αφαρμογή: πλαστικά αντικείμενα, σωλήνες υλικά συσκευασίας, μονωτικά, στεγανωτικές μεμβράνες κ.λ.π.

-Πελυαλογονοαιθυλένια: Προέρχονται από πολυμερίσματος αλογονωμένων παραγώγων του αιθυλενίου. Χρησιμοποιούνται στη κατασκευή υφασμάτων ταινιών, μονωτικών και στεγανωτικών υλικών, υλικών επάλειψης μαγειρικών σκευών (TEFLON, FLUON) κ.λ.π.

-Πολυβιυνυλοπαράγωγα: Έδω ανήκει το πολυβιυνυλοχλωρίδιο (PVC) που βρίσκεται πλατιά εφαρμογή στη κατασκευή μονωτικών, υλικών συσκευασίας, τεχνητού δέρματος και καουτσούκ, συγκολητικών, σχοινιών σωλήνων κ.λ.π. Βγίσησε οι πολυβιυνυλολαχούλες και οι πολυβιυνυλοεστέρες που χρησιμοποιούνται σε συγκολητικά πορωδών υλικών, για επικαλύψεις πορωνών επιφανειών κ.α.

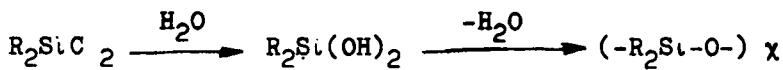
-Πολυστυρόλια: Προκύπτουν από πολυμερίσματος του στυρολίου ($C_7H_8CH_2$) Είναι όχρος, διαφανής, θερμοπλαστικά, σταθερά σε οξέα, αλκαλία και αλκοόλες. Παρουσιάζουν εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή υάλου ασφαλείας, οπτικών οργάνων, μονωτικών, υημάτων κ.λ.π.

-Πολυκριλοπαράγωγα: Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πολυμερή των εστέρων του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή υαλοπινάκων ασφαλείας (PLEXIGLAS, LUCITE κ.α.), οπτικών οργάνων, ελαστομερών, υλικών επικαλύψης κ.λ.π.

Επίσης, τα πολυμερή του ακριλονιτριλίου, που χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή υφάνσιμων υλών εξαιρετικών ιδιοτήτων (ORLON, ACRYLAN κ.α.) Συμπολυμερισμός ακριλονιτριλίου και βουταδιενίου δίνει το γνωστό BUNA N (τεχνητό καουτσούκ).

Αυτά είναι τα σπουδαιότερα πολυμερή που τόσο πλατιά χρησιμοποιούνται σήμερα. Θα μπορούσαμε να αναφέρουμε και όλα, δημοφιλή ιοντοανταλλακτικές ρητίνες (βλ. αποσκλήρωση νερού) κ.λ.π.

14.5. Σιλικόνες: Η αναλογία των ατόμων του άνθρακα και του πυριτίου οδήγησε στη παρασκευή ενώσεων του πυριτίου αναλόγων προς της οργανικές ενώσεις. Οι σπουδαιότερες από αυτές τις ενώσεις είναι οι σιλικόνες που παράγονται από τα χλωροπαράγωγα των οργανοπυριτικών ενώσεων (χλωροσιλάνια) δημοφιλή ρητίνες όπως τα R_2SiC_3 , R_2SiC_2 , R_3SiC κ.α. με αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού:



Οι σιλικόνες παρασκευάζονται σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση και βρίσκουν πλατιά εφαρμογή.

Έτσι, από στερεές σιλικόνες κατασκευάζεται καουτσούκ ανθεκτικό σε μεταβολές της θερμοκρασίας, ελαστικό από -20 ως 200°C (SILASTEX) πολύ σταθερό σε εξωτερικές συνθήκες και χημικά αντιδραστήρια. Υγρές σιλικόνες χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή διαφόρων λιπαντικών με σημαντική σταθερότητα στο ξέδες και μεγάλη αντοχή στην οξείδωση. Επίσης για τη παρασκευή βερνικιών.

Τέλος, αέριες σιλικόνες χρησιμοποιούνται για την αδιαβροχοποίηση διαφόρων αντικειμένων (υφάσματα, ρούχα, χαρτοσακούλες, τσιγάρα κ.α.). Προς τούτο το προς αδιαβροχοποίηση αντικείμενο εκτείθεται σε ατμούς των ενώσεων αυτών, οπότε δημιουργείται προστατευτικό στρώμα. (Ανάλογη χρήση βρίσκουν και οι υγρές σιλικόνες).

Εφαρμογές των πολυμερών

Οι χρήσεις των πολυμερών είναι ευρύτατες, δημοφιλής και από τη σύντομη αναφορά στις σημαντικότερες ομάδες τους. Τα συνθετικά πολυμερή αντικαθιστούν με μεγάλη επιτυχία ωστικές ή παραϊοστακές πρώτες ύλες. Παραπέρα, νέα υλικά με καλύτερες ιδιότητες κατασκευάζονται και βρίσκουν πλατιά εφαρμογή σε παλιά και νέα πεδία.

Οι σημαντικότερες εφαρμογές των συνθετικών πολυμερών είναι:

Δημιουργία υφάνσιμων υλών (πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυαλογονοαιθυλένια, πολυακριλοπαράγωγα, κ.λ.π.).

Θερμο-ηχομονωτικά (πολυστερίνη, πολυστυρόλη, πολυουρεθάνη, πολυαιθυλένιο κ.λ.π.).

Υλικά επικάλυψης (χρώματα: ακρυλικά, εποξειδικά, αλκυδ. κα. κ.α.)

Συγκολητικά (εποξειδικά, ακρυλικά κ.α.)

Υλικά αριμάν (σιλικόνες, πολυουρεθάνη, ακρυλικά, εποξειδικές μαστίχες κ.λ.π.).

Σωλήνες (πολυαιθυλένιο, PVC κ.λ.π.).

Μορφοποιημένα προϊόντα πλαστικών ευρείας χρήσης κ.λ.π.

Σημαντική είναι η εφαρμογή πολυμερών για δημιουργία υδρό-οβων επικαλύφεων (στεγανοποίηση σπιτιών, δεξαμενών, υπονόμων κ.λ.π., προστασία από προσβολή). Η υδρόφοβη επικάλυψη μπορεί να έχει τη μορφή της βαφής, της δημιουργίας μεμβράνης μικρού πάχους, ή της τοποθέτησης έτοιμης μεμβράνης κ.α. Συνθετικές πολυμερή που χρησιμοποιούνται προς το σκοπό αυτό είναι ακρυλικά, βυνιλικά, πολυεστερικά, PVC (έτοιμες μεμβράνες) κ.λ.π.

Η επίδραση των πολυμερών είναι μεγάλη και επεκτείνεται συνεχώς στη τεχνολογία υλικών. Νέα, με ακόμα καλύτερες ιδιότητες προϊόντα παρασκευάζονται, εκτοπίζοντας ακόμα και τα μέταλλα.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

	Ia	IIa	III _b	IV _b	V _b	VI _b	VII _b	VIII	I _b	II _b	III _a	IV _a	V _a	VI _a	VII _a	O		
I	H 1															He 2		
2	Li 3	Be 4									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
3	Na 11	Mg 12									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Ta 52	J 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	B 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89-103	Rf 104	Ha 105													

Σειρά Λανθανίου	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Cd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
--------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Σειρά Ακτινίου	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Esr 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103
-------------------	----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Σημείωση: Από αριστερά προς δεξιά (δυον αφορά τις κύριες ομάδες) κατεβαίνει η ηλεκτραρνητικότητα.
 Αντίστροφα για την ηλεκτροθετικότητα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Όνομασία	Συμβολ	ατομική αριθμ.	ατομικό βάρος	Όνομασία	Συμβολ	ατομική αριθμ.	ατομικό βάρος
Άζωτο	N	7	14,008	Μολυβδαΐνιο	Mo	42	95,95
Αίνιστάνιο	Es	99	247	Μόλυβδος	Pb	82	207,21
Δικτύο	Ac	89	227	Μπερκέλιο	Bk	97	245
Διερβίκιο	Am	95	243	Νάτριο	Na	II	22,991
Άνθρακας	C	6	12,011	Νεοδύμιο	Nd	60	144,27
Άντιμβνιο	Sb	51	121,76	Νέο	Ne	10	20,183
Άργιλο	Al	13	26,98	Νικέλιο	Ni	28	58,71
Άργιο	At	18	39,54	Νιόβιο	Nb	41	92,91
Άργυρος	Ag	47	107,88	Νομπέλιο	No	102	253
Άρσενικό	As	33	74,91	Ξένο	Xe	54	131,3
Άσβεστο	Ca	20	40,08	Όλμιο	Ho	67	164,94
Άστατο	At	85	210	Οεγγόνο	O	8	16
Άφνιο	Hf	72	178,6	Όσμιο	Os	76	190,2
Βανάδιο	V	23	50,95	Ουράνιο	U	92	238,07
Άρτιο	Ia	56	137,36	Παλλαΐο	Pd	46	106,4
Βηρόβλλιο	Be	4	9,013	Πλούτωνιο	Pu	94	242
Βισμούθιο	Bi	83	209	Πολώνιο	Po	84	210
Βολφράμιο	W	74	183,86	Ποσειδώνιο	Nr	93	237
Βρότο	B	5	10,82	Πρασινοδύμιο	Pt	59	140,92
Βρύνιο	Br	35	79,916	Προμήθειο	Pm	61	145
Γαδολίνιο	Gd	64	157,26	Πρωτακτήνιο	Pa	91	231
Γέλλιο	Ga	31	69,79	Πυρίτιο	Si	14	28,09
Γερμάνιο	Ge	32	72,66	Ράδιο	Ra	88	226,05
Δημήτριο	Ge	58	140,13	Ραδόνιο	Rn	86	222
Δυσπρόσιο	Dy	66	162,51	Ρήνιο	Re	75	186,22
Έρβιο	Er	68	167,27	Ρόδιο	Rf	45	102,91
Ευρώπιο	Eu	63	152	Ρουζίδιο	Rb	37	85,48
Ζερκνίο	Zr	40	91,22	Ρουθήνιο	Ru	44	101,1
Ήλιο	He	2	4,003	Σαμάριο	Sm	62	150,35
Θελλίο	Tl	81	204,39	Σελήνιο	Se	34	78,96
Θερο	S	16	32,066	Σιδηρός	Fe	26	55,85
Θερίο	Tb	90	232,05	Σικενδίο	Sc	21	44,96
Θούλιο	Tm	69	168,94	Στρόβντιο	St	38	87,63
Ίνδιο	In	49	114,82	Ταντάλιο	Ta	73	180,95
Ιρίδιο	Ir	77	192,2	Τελλαόριο	Tc	52	127,61
Ιώδιο	I	53	126,91	Τέρβιο	Tb	65	158,93
Κάδμιο	Cd	48	112,41	Τεχνήτιο	Tc	43	99
Καλσιού	Cs	55	132,91	Τιτάνιο	Ti	22	47,9
Κάλιο	K	19	39,1	Υδροδρυγός	Hg	80	200,61
Καλιφόρνιο	Cs	98	248	Υδρογόνο	H	1	1,08
Κασσιτέρος	Sn	50	116,7	Υτερίβιο	Yb	70	173,04
Κιοστρίο	Cm	96	245	Υττρίο	Y	39	88,92
Κοβάλτιο	Co	27	58,94	Φερμίο	Fm	100	254
Κρυπτό	Kr	36	83,8	Φθόριο	F	9	19
Λανθάνιο	La	57	138,92	Φρέγκιο	Fr	87	223
Λευκόχρυσος	Pt	78	195,09	Φωσφρός	P	15	30,975
Λευτίο	Li	3	6,94	Χαλκίς	Cu	29	63,54
Λουτήτιο	Lu	71	174,99	Χλωρίο	Cl	17	35,457
Λωρένσιο	Lw	103		Χρυσός	Au	79	197
Μαγγάνιο	Mn	25	54,94	Χρυμίο	Cu	24	52,01
Μαγνησίο	Mg	12	24,32	Ψευδόδρυγός	Zn	30	65,36
Μεντελεγέριο	Md	101	256				

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Ηλεκτρόδιο	Κανονικό δυναμικό
Li / Li ⁺	3,025
K / K ⁺	2,925
Ca / Ca ⁺⁺	2,763
Na / Na ⁺	2,714
Al / Al ⁺⁺⁺	1,690
Zn / Zn ⁺⁺	0,761
Cr / Cr ⁺⁺	0,600
Fe / Fe ⁺⁺	0,440
Co / Co ⁺⁺	0,277
Ni / Ni ⁺⁺	0,236
S _n / S _n ⁺⁺	0,141
Pb / Pb ⁺⁺	0,126
H ₂ / H ⁺	± 0,000
Cu / Cu ⁺	-0,344
Ag / Ag ⁺	-0,799
Au / Au ⁺	-1,360

Σημείωση

- 1) Άν συνδιασθούν δύο ημιστοιχεία από τα παραπάνω, αρνητικός πόλος του προκβητοντος γαλβανικού στοιχείου θα είναι αυτό που έχει το υψηλώτερο κανονικό δυναμικό.
- 2) Η πιο πάνω σειρά είναι ταυτόχρονα σειρά ελατούμενης προδιδύεοντος των μετάλλων προς οξείδωση (ή σειρή αυξανόμενης ευγένιας).
- 3) Κατά συνέπεια από πάνω προς τα κάτω μειώνεται η ευκολία διάλυσης, ιδιαίτερα του μετάλλου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (τα μετάλλα με υετικό δυναμικό διαλύονται, σε διαφορετική βαθμό, σε διάλυμα οξείας, τα με αρνητικό δρχε)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ Ο ΒΛΗΜΑΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Α Γενικά: Τα περισσότερα ηλεκτροθετικά του υδρογδνου



- ξ. Οξειδωτική δράση παρουσιάζουν τα οξέα: πυκνό H_2SO_4 , HNO_3 , μασιλικό όδωρο
 Πυκνό H_2SO_4 + Me \longrightarrow MeSO₄ + SO₂ + H₂O
 Αραιό HNO_3 + Me \longrightarrow MeNO₃ + NO + H₂O
 Πυκνό HNO_3 + Me \longrightarrow MeNO₃ + NO₂ + H₂O (εξαιρέση τα Au, Pt)

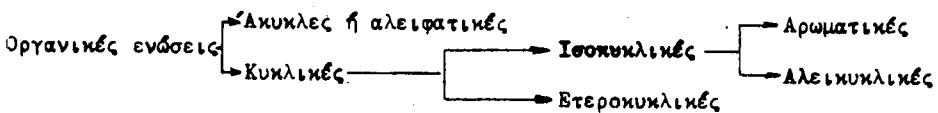
Γ Επίδραση επί των σημαντικότερων μεταλλών

Μέταλλο	Οξύ γενικά	HCl	α. H_2SO_4	οξειδωτική		
				π. H_2SO_4	α. HNO_3	π. HNO_3
Αργύριο (Αρ)	+	+	επιφανειακή	+	επιφανειακή επιφανειακή	
Κασσίτερος (Sb)	+		+	+	+	+
Χαλκός (Cu)	-	-	+	+	+	+
Ψευδόργυρος (Zn)	+	+	+	+	+	+
Σίδηρος (Fe)	+	+	+	+	επιφανειακή επιφανειακή	
Μόλυβδος (Pb)			επιφανειακή επιφανειακή επιφανειακή		+	+

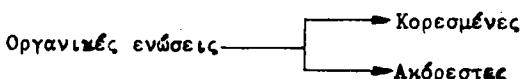
ΠΙΝΑΚΑΣ 5

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

I. Ανάλογα με τη μορφή της ανθρακικής αλυσοσύνης



2. Ανάλογα με το είδος των δεσμών



3. Ανάλογα με τη χαρακτηριστική ομέδα

Υδρογονάνθρακες

Αλκυλαλογονίδια

Αλκοόλες (άπαρξη υδροξυλίων -OH)

Αιθέρες (άπαρξη αιθερομέδας C = O = C)

Αλδενδρες (άπαρξη αλδεϊδομέδων - CHO)

Κετόνες (άπαρξη κετονομέδας $\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{= O}$)

Οργανικά οξέα (άπαρξη καρβοξυλομέδων - COOH)

Εστέρες (άπαρξη εστερομέδας - COO-)

Οι κυριώτερες ομβλογες σειρες

A Μονοπαράγωγα κορεσμένων υδρογονανθράκων (R $\text{C}_{\text{v}}\text{H}_{2\text{v}}$ I αλκόλιο)

Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ή αλκάντια

RH

Αλκυλαλογονίδια

RX

Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες

ROH

Αιθέρες

ROR'

Κορεσμένες μονοσθενείς αλδενδρες

RCHO

-"- -"- κετόνες

RCOR'

Κορεσμένα μονοκαρβονικά οξέα

RCOOH

Εστέρες

RCOOR'

B Αιδρεστοι υδρογονάνθρακες

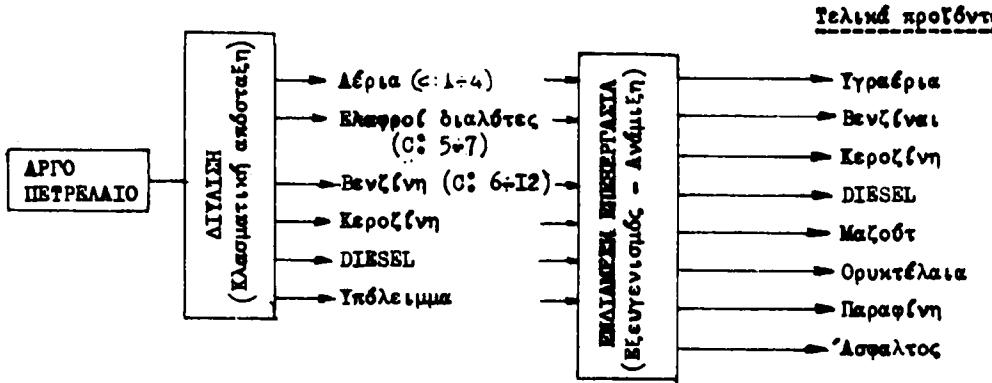
Αιδρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 δ.δ ή αλκένια $\text{C}_{\text{v}}\text{H}_{2\text{v}}$

-"- -"- με 1 τ.δ ή αλκίνια $\text{C}_{\text{v}}\text{H}_{2\text{v}-2}$

-"- -"- με 2 δ.δ ή αλκαδιένια $\text{C}_{\text{v}}\text{H}_{2\text{v}-2}$

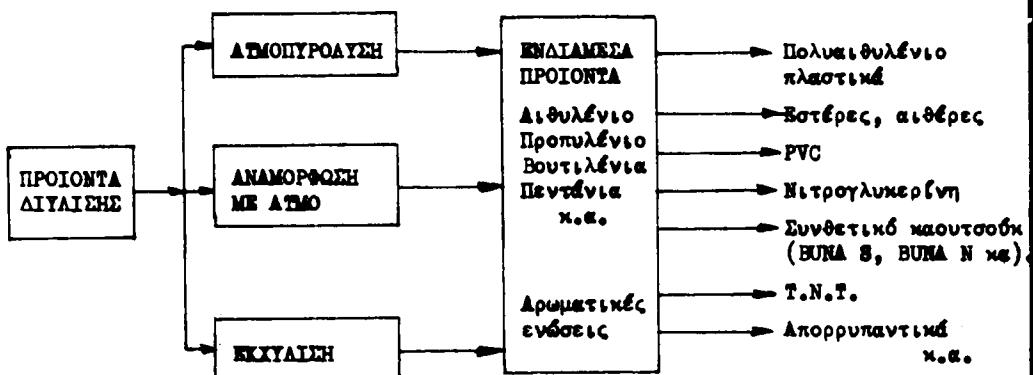
ΠΙΝΑΚΑΣ 6

ΠΡΟΤΟΝΤΑ ΔΙΥΛΙΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΣΙΑΝ)



ΠΙΝΑΚΑΣ 7

ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΙΧΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΤΑΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ (ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΑ)



COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

