

1

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:


- Να περιγράφεις το ατομικό πρότυπο του Bohr, εξηγώντας τις δύο φερώνυμες συνθήκες και την εξίσωση Planck.
- Να περιγράφεις το κβαντομηχανικό πρότυπο του ατόμου, με βάση την κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie, την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg και την κυματική εξίσωση του Schrödinger.
- Να εξηγείς τι είναι τροχιακό και να το διακρίνεις από τη τροχιά. Να ορίζεις τι είναι στιβάδα και τι υποστιβάδα, με βάση την έννοια του τροχιακού.
- Να αναφέρεις τι εκφράζει ο κάθε κβαντικός αριθμός και τι τιμές παίρνει.
- Να περιγράφεις τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (απαγορευτική αρχή του Pauli, αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κανόνας του Hund). Να γράφεις την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση, αν γνωρίζεις τον ατομικό του αριθμό.
- Να συνδέεις την ηλεκτρονιακή δόμηση με την κατάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Να ταξινομείς τα στοιχεία, ανάλογα με την ηλεκτρονιακή τους δόμηση, στους τομείς *s*, *p*, *d*, *f*.
- Να διακρίνεις την περιοδική τάση των στοιχείων από το Na έως το Ar ($3^{\text{η}}$ περίοδος) με εφαρμογή στα οξείδια και χλωρίδια τους.
- Να αναφέρεις και να αιτιολογείς τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως.
- Να ορίζεις τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου: ατομική ακτίνα, ενέργεια ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένεια και να συνδέσεις τις τιμές αυτών με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.
- Να γράφεις τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis καθαρών ουσιών (στοιχείων ή ενώσεων).
- Να αναπτύσσεις τη θεωρία VSEPR και να περιγράφεις με βάση αυτή τη γεωμετρία ορισμένων μορίων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 1.1 Τροχιακό-κβαντικοί αριθμοί
 - 1.2 Αρχές δόμησης
 - 1.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς *s*, *p*, *d*, *f*)-στοιχεία μετάπτωσης
 - 1.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων
 - 1.5 Ηλεκτρονιακοί τύποι - σχήματα μορίων (θεωρία VSEPR)
- Ερωτήσεις - προβλήματα

Η κβαντομηχανική μας έχει δείξει τι συμβαίνει, και στο βαθύτερο δυνατό επίπεδο...έχει χρησιμοποιήσει τις ιδέες του πειραματικού χημικού - η φανταστική αντίληψη που ήλθε σ' αυτούς που έζησαν στα εργαστήρια τους και άφηναν τις σκέψεις τους να επιμένουν δημιουργικά στα δεδομένα που έβρισκαν - και έχει δείξει πως συμφωνούν όλες μαζί, πως, εάν επιθυμείται, έχουν όλες μαζί μία μόνο εξήγηση, και πως αυτή η κρυφή σχέση μεταξύ τους μπορεί να αποκαλυφθεί»

C.A. Coulson



Ρίζωμένοι στο
μακρόκοσμο μας
αδυνατούμε εύκολα να
κατανοήσουμε ένα άλλο
κράτος, το κράτος της
κβαντομηχανικής, όπου
οι γνωστές
συμπεριφορές των
αντικειμένων
καταργούνται. Εκεί όπου
τα μικροσκοπικά
σωματίδια, όπως είναι τα
ηλεκτρόνια, μπορούμε
κάποιες φορές να τα
θεωρούμε κύματα. Εκεί
όπου δεν μπορούμε να
προσδιορίσουμε με
απόλυτη ακρίβεια και την
ταχύτητα και τη θέση
τους, αφού σαν
πεταλούδες, όσο τα
στριμώχνουμε στη γωνία
για να βρούμε τη θέση
τους, τόσο η ταχύτητα
τους γίνεται πιο
απροσδιόριστη-με
αποτέλεσμα να υπάρχει
αβεβαιότητα.
Αυτό τον ασύλληπτα
μικροσκοπικό κόσμο
έχουν οι επιστήμονες τα
τελευταία χρόνια
«φωτογραφήσει» με μια
καινούργια τεχνική της
Μικροσκοπικής
Σάρωσης Σήραγγας. Στη
διπλανή φωτογραφία
απεικονίζονται τα
κύματα των ηλεκτρονίων
ατόμων σιδήρου,
διατεταγμένων κυκλικά,
σε χάλκινη επιφάνεια.

1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται προσπάθεια να δοθούν οι «σύγχρονες» απόψεις γύρω από τη δομή του ατόμου. Είναι πραγματικά μια δύσκολη προσπάθεια μια και από την «εύληπτη» τροχιά του Bohr περνάμε σε στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά. Περνάμε από τη «βεβαιότητα» στην αβεβαιότητα και στην πιθανότητα, με το τροχιακό σαν το χώρο που είναι δυνατόν να βρίσκεται το κάθε ηλεκτρόνιο. Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί και οι αρχές δόμησης (*απαγορευτική αρχή Pauli, αρχή ελάχιστης ενέργειας και κανόνας του Hund*) θα μας βοηθήσουν να κατανοήσουμε τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου γύρω από τον πυρήνα του. Με την κατανομή των ηλεκτρονίων αυτή θα αποκαλυφθεί όλη η «λογική» του περιοδικού πίνακα. Θα ερμηνευθούν με τον τρόπο αυτό και η θέση και οι ιδιότητες (όπως π.χ. η ηλεκτρονιοσυγγένεια) των στοιχείων.

Έπειτα θα ασχοληθούμε με το μόριο. Με βάση τη δομή των στοιχείων θα δοθεί μια άποψη για τον «τύπο» της ένωσης, που δίνουν τα άτομα όταν ενώνονται. Και οι ηλεκτρονιακοί κατά Lewis τύποι είναι μια πολύ καλή προσέγγιση στο θέμα αυτό. Με τους τύπους αυτούς αρκετές ιδιότητες των ενώσεων μπορούν πλέον να ερμηνευθούν. Όμως το παζλ δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί. Για να συμπληρωθεί έρχεται η μοριακή γεωμετρία, η οποία μας δίνει κανόνες για να προβλέψουμε πλέον το σχήμα του μορίου σαν ένα γεωμετρικό «αντικείμενο». Η θεωρία VSEPR είναι εδώ ένα πολύτιμο «εργαλείο».

1.1 Τροχιακό - κβαντικοί αριθμοί

Τροχιακό

Το απλό ατομικό μοντέλο που περιγράψαμε στην Α' Λυκείου στηρίχτηκε κυρίως στις απόψεις του Bohr. Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913) αποτελεί συνέχεια του ατομικού πλανητικού προτύπου του Rutherford, στο οποίο ο Bohr ενσωμάτωσε τις πρωτοποριακές για εκείνη την εποχή ιδέες της κβαντικής θεωρίας. Το ατομικό πρότυπο του Bohr μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τις περίφημες δύο συνθήκες του:

I^η συνθήκη (μηχανική συνθήκη)

- Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.



Niels Bohr (1885-1962). Δανός φυσικός. Ήταν μαθητής του Rutherford (πανεπιστήμιο Manchester) και του Thomson (πανεπιστήμιο Cambridge). Αργότερα έγινε διευθυντής στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής στην Κοπεγχάγη. Κοντά του μαθήτευσαν μεγάλες προσωπικότητες από τους οποίους επτά τιμήθηκαν αργότερα με βραβεία Nobel, όπως ο Heisenberg και ο Pauli.

Ο Bohr εφάρμοσε τις βασικές αρχές της κλασικής φυσικής σε συνδυασμό με τις αρχές της κβαντικής θεωρίας (της φυσικής του μικρόκοσμου), με αποτέλεσμα το ατομικό του πρότυπο να αποτελεί υβρίδιο δύο διαφορετικών τρόπων σκέψης. Παρά το γεγονός ότι τελικά η παραδοχή του για κυκλικές τροχιές αποδείχτηκε λανθασμένη, οι σκέψεις του Bohr εξακολουθούν να έχουν μεγάλη αξία, καθώς αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων περί ατόμου (κβαντομηχανικό πρότυπο ατόμου).

Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel 1922, ενώ προς χάριν του ονομάστηκε το υπ' αριθμό 107 στοιχείο του περιοδικού πίνακα Ns (nielsbohrium).

Στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπολογίστηκε ότι είναι:

$$E_n = \frac{-2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$$

όπου, $n = 1, 2, 3, \dots$ ο **κύριος κβαντικός αριθμός**, ο οποίος καθορίζει την ενεργειακή στάθμη του ηλεκτρονίου.

Το αρνητικό πρόσημο στην παραπάνω έκφραση έχει τη φυσική έννοια ότι όσο μεγαλώνει η τιμή του n , τόσο μεγαλώνει η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, όσο το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τον πυρήνα, τόσο μεγαλώνει η ενέργεια του. Αναμένεται μάλιστα να πάρει τη μέγιστη τιμή ($E = 0$), όταν το ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί αρκετά και η έλξη του πυρήνα μηδενιστεί. Σ' αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρόνιο παύει πλέον να ανήκει στο άτομο και έχει επέλθει **ιοντισμός**.

Ένα άτομο λέμε ότι είναι σε **θεμελιώδη κατάσταση**, όταν τα ηλεκτρόνια του είναι κατά το δυνατό πλησιέστερα στον πυρήνα. Αντίθετα, λέμε πως το άτομο είναι σε **διέγερση**, όταν π.χ. με θέρμανση τα ηλεκτρόνια μεταπηδήσουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.

2^η συνθήκη (οπτική συνθήκη)

- Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή στάθμη.

Ειδικότερα, όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε εκπέμπει ακτινοβολία, ενώ όταν μεταπίπτει από χαμηλότερη σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε απορροφά ενέργεια.

Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Γερμανού φυσικού Planck (1900), οι οποίες εγκαινιάζουν μια νέα θεώρηση στην ερμηνεία του μικρόκοσμου (**κβαντική θεωρία**), έχουμε :

- Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (**κβάντα**). Τα κβάντα φωτός ή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται **φωτόνια**.

Με βάση τις σκέψεις του Planck κάθε κβάντο μεταφέρει ενέργεια, E , ανάλογη προς τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν . Δηλαδή,

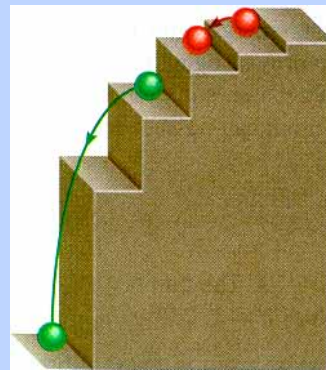
$$E = h \nu$$

όπου, h : η σταθερά Planck, που είναι ίση με $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

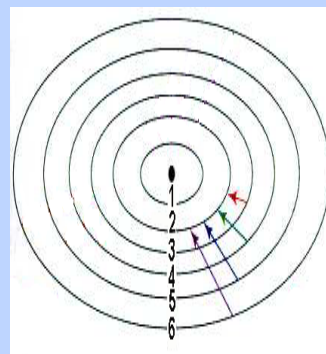
Υιοθετώντας τις ιδέες του Planck, ο Bohr οδογήθηκε στην παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h \nu$$

η οποία συσχετίζει τη διαφορά ενέργειας, ΔE , κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή στάθμη (E_i), σε μια άλλη μικρότερης (E_f), με τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν . Το πρότυπο του Bohr είχε μεγάλη επιτυχία στην ερμηνεία του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου. Κάθε φασματική γραμμή



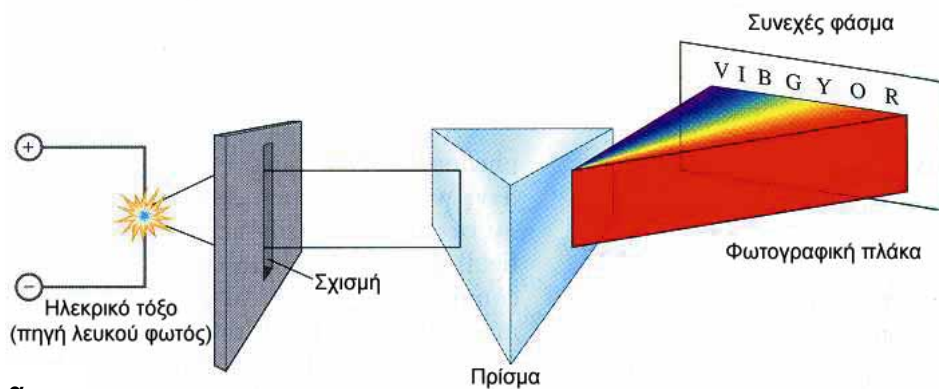
Μηχανικό ανάλογο των αντιλήψεων του Bohr. Το e^- κινείται σε ορισμένες τροχιές με καθορισμένες ενεργειακές στάθμες. Όταν το e^- μετακινείται από τη μια ενεργειακή στάθμη στην άλλη, τότε αποβάλλει ή προσλαμβάνει ενέργεια.



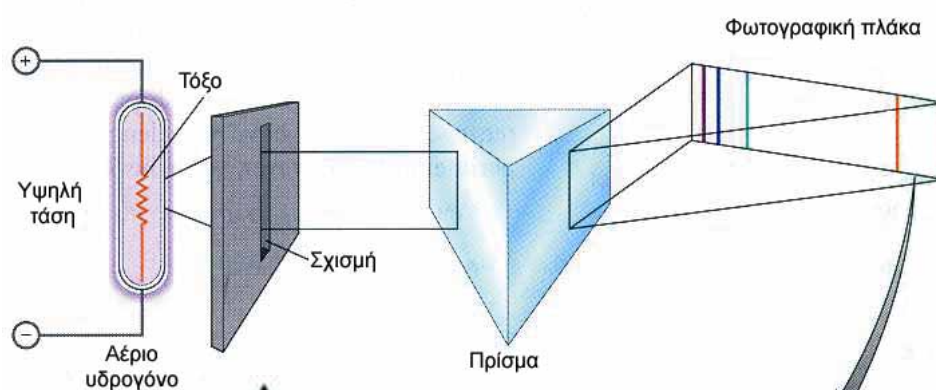
Η παραμονή του ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση διαρκεί ελάχιστα ($10^{-10} - 10^{-8} \text{ s}$). Το άτομο μεταπίπτει σε μια λιγότερη διεγερμένη κατάσταση ή στη θεμελιώδη του κατάσταση. Κάθε μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή ενός φωτονίου.

- Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου των φωτονίων της.

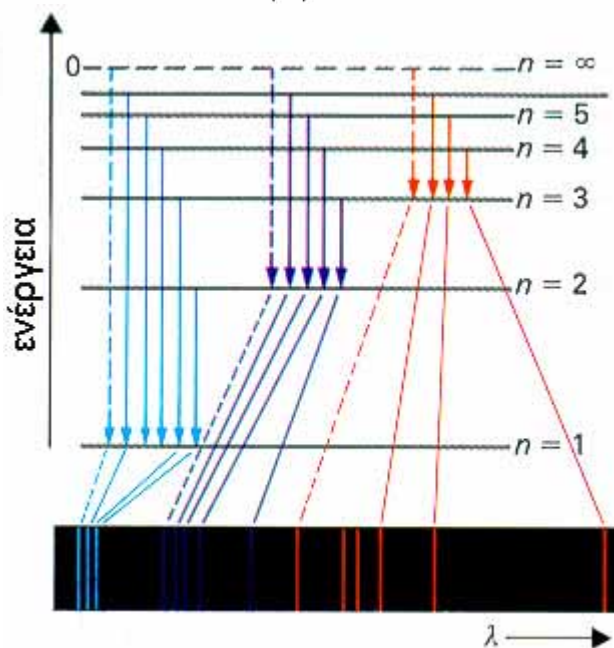
μπορούσε να συσχετιστεί με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων προς την ίδια ενεργειακή στάθμη (βλέπε σχήμα 1.1).



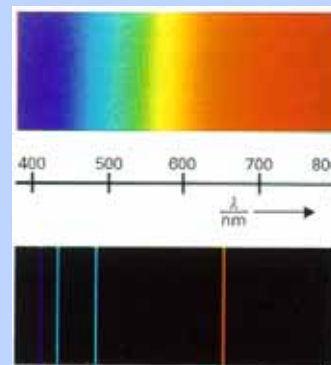
α.



β.



Η θεωρία του Bohr, παρά τη μεγάλη επιτυχία που γνώρισε στην αρχή, έπρεπε να εγκαταλειφθεί δώδεκα μόλις χρόνια μετά, καθώς δεν κατάφερε να ερμηνεύσει, ούτε τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων (πολυηλεκτρονικά άτομα π.χ. He^+ , Li^{2+} κλπ.), ούτε το χημικό δεσμό.



Συνεχές φάσμα (πάνω).
Γραμμικό φάσμα (κάτω).

ΣΧΗΜΑ 1.1

α. Πηγή λευκού φωτός αναλύεται σε πρίσμα και δημιουργεί μια συνεχή χρωματιστή ταινία (συνεχές φάσμα εκπομπής), που αποτυπώνεται σε φωτογραφική πλάκα.

β. Σωλήνας καθοδικών ακτίνων, που περιέχει υδρογόνο σε κατάσταση διέγερσης, εκπέμπει φως το οποίο μετά την ανάλυση του σε πρίσμα, σχηματίζει σε φωτογραφική πλάκα μια σειρά από φωτεινές γραμμές (φασματικές γραμμές). Κάθε γραμμή αντιστοιχεί σ' ένα διαφορετικό μήκος κύματος ή χρώματος. Αυτό είναι το γραμμικό ατομικό φάσμα εκπομπής του υδρογόνου. Γενικώς, τα ατομικά φάσματα εκπομπής είναι χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου, αποτελούν, δηλαδή, ένα είδος «δακτυλικού αποτυπώματος», γι' αυτό και βρίσκουν εφαρμογές στη στοιχειώδη χημική ανάλυση.

Τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από το άτομο έδωσε η **κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie** (1924):

- Το φως, του οποίου το κβάντο ονομάζεται φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα) .

Βέβαια θα πρέπει να διευκρινίσουμε, ότι η φύση του φωτός (ή ηλεκτρονίου) είναι μία, δηλαδή, δεν αλλάζει συνεχώς, απλώς, άλλοτε εκδηλώνεται ο σωματιδιακός και άλλοτε ο κυματικός χαρακτήρας του, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζουμε. Για παράδειγμα η σωματιδιακή φύση των ηλεκτρονίων εκδηλώνεται με την περίθλαση των ηλεκτρονίων σε κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία βρίσκει εφαρμογή στη λειτουργία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Το μήκος κύματος, λ , ενός σωματιδίου μάζας, m , και ταχύτητας, u , δίνεται από τη σχέση:

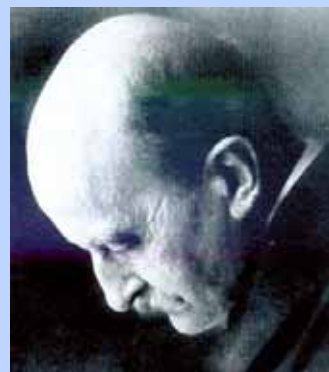
$$\lambda = \frac{h}{m u}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας ενός σωματιδίου θα πρέπει αυτό να έχει μικρή μάζα και μεγάλη ταχύτητα. Π.χ. μπάλα του τένις, κινούμενη με ταχύτητα 65 km h^{-1} αντιστοιχεί σε υλικό μήκους κύματος $\lambda < 10^{-33} \text{ m}$, το οποίο υπολείπεται κατά πολύ ακόμη και της διαμέτρου των ατομικών πυρήνων. Αντίθετα, η πολύ μικρή μάζα και η σχετικά μεγάλη ταχύτητα των ηλεκτρονίων μας επιτρέπουν να ανιχνεύσουμε την κυματική φύση της κίνησης τους ($\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$).

Θεμελιώδης επίσης συμβολή στην ανάπτυξη της σύγχρονης αντίληψης για το άτομο έδωσε η **αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg** (1927):

- Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ($p = m u$) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου.

Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια για τον προσδιορισμό της θέσης του σωματιδίου (π.χ. ηλεκτρονίου), τόσο μεγαλύτερο είναι το σφάλμα, δηλαδή, τόσο μεγαλύτερη αβεβαιότητα υπάρχει κατά τον προσδιορισμό της ορμής του, και αντιστρόφως. Στην περίπτωση μεγάλων σωμάτων, π.χ. κινούμενη μπάλα ποδοσφαίρου, τα σφάλματα αυτά είναι αμελητέα. Έτσι, μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ταυτόχρονα η θέση και η ταχύτητα της μπάλας, οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση, όμως, υποατομικών σωματιδίων π.χ. ηλεκτρονίων τα σφάλματα αυτά δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα και κατά συνέπεια υπάρχει πάντοτε κάποια αβεβαιότητα, είτε ως προς τη θέση, είτε ως προς την ορμή τους. Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρριψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατομικού πρότυπου Bohr. Πράγματι η παραδοχή της κίνησης του ηλεκτρονίου σε καθορισμένη κυκλική τροχιά προϋποθέτει, με βάση τους νόμους της κυκλικής κίνησης, επακριβή γνώση της θέσης και της ταχύτητας.



Max Planck (1858-1947)
Γερμανός φυσικός. Από έφηβος αποφάσισε να σπουδάσει φυσική, παρόλο που ο πρόεδρος του τμήματος φυσικής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου προσπάθησε να τον αποτρέψει: «ότι είχε να δώσει η φυσική το έχει δώσει, ασχολήσου με κάτι άλλο». Ευτυχώς, ο Planck δεν άκουσε τη συμβουλή του. Σπούδασε φυσική στο πανεπιστήμιο του Μονάχου και αργότερα έγινε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου. Σήμερα ο Planck θεωρείται ο πατέρας της κβαντικής θεωρίας. Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1918.



Όπως στις παραπάνω φωτογραφίες συνυπάρχει ένας λαγός με ένα πουλί (πάνω), μια όμορφη με μια άσχημη γυναίκα (κάτω), έτσι και στο ηλεκτρόνιο συνυπάρχει το σωματίδιο και

Την ίδια εποχή ο Schrödinger έδωσε την περίφημη **κυματική εξίσωση**, η οποία μαθηματικά συσχετίζει τη σωματιδιακή και κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Εδώ ανοίγει ο δρόμος για την ανάπτυξη της **κβαντομηχανικής**, μιας νέας μηχανικής που μπορεί να εφαρμοστεί στο μικρόκοσμο του ατόμου. Σήμερα δε θεωρούμε πλέον ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση ένα ηλεκτρόνιο.

Με βάση την εξίσωση Schrödinger υπολογίζεται η ενέργεια, E_n , του ηλεκτρονίου, η οποία βρίσκεται σε πλήρη ταύτιση με αυτή που προσδιόρισε ο Bohr (κβάντωση ενέργειας). Επιπλέον η εξίσωση προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο, πράγμα που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με τις αντιλήψεις του Bohr (καθορισμένες τροχιές). Πιο αναλυτικά, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις **κυματοσυναρτήσεις ψ** , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται **ατομικά τροχιακά**. Η ονομασία αυτή δόθηκε για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr.

Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο π.χ. είναι της μορφής $\psi(x, y, z)$, όπου x, y, z είναι οι συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Το ψ αυτό καθαυτό δεν έχει φυσική σημασία. Βέβαια, αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ($\psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία και $\psi \neq 0$ την παρουσία του ηλεκτρονίου). Αντίθετα, το ψ^2 έχει σημαντική φυσική σημασία, καθώς

➤ Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Για παράδειγμα:

Στη θέση A: $\psi = 0,1$ ή $\psi^2 = 0,01$

Στη θέση B: $\psi = -0,3$ ή $\psi^2 = 0,09$

Δηλαδή, η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση B είναι εννιά φορές μεγαλύτερη από όσο στη θέση A.

Με άλλα λόγια μπορούμε να πούμε ότι,

➤ Το ψ^2 (ή ακριβέστερα το $-e\psi^2$, όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.

Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι η εξίσωση Schrödinger διατυπώθηκε για να περιγράψει μαθηματικά τη συμπεριφορά του ηλεκτρονίου του ατόμου του υδρογόνου. Μπορεί βέβαια με κατάλληλες προσεγγίσεις να εφαρμοστεί και σε πολυηλεκτρονικά άτομα, παρόλο που η επίλυση της εξίσωσης και ο προσδιορισμός των κυματοσυναρτήσεων, ψ , για τα ηλεκτρόνια σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα. Ωστόσο, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το υδρογόνο, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για να μελετήσουμε την ηλεκτρονιακή δομή βαρύτερων ατόμων.



L. de Broglie (1892-1977)
Γάλλος δούκας, φυσικός (με πρώτο πτυχίο στην ιστορία). Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1929 για την ανακάλυψή του ότι το ηλεκτρόνιο έχει κυματική φύση. Η εργασία του αυτή αποτελεί τη βάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

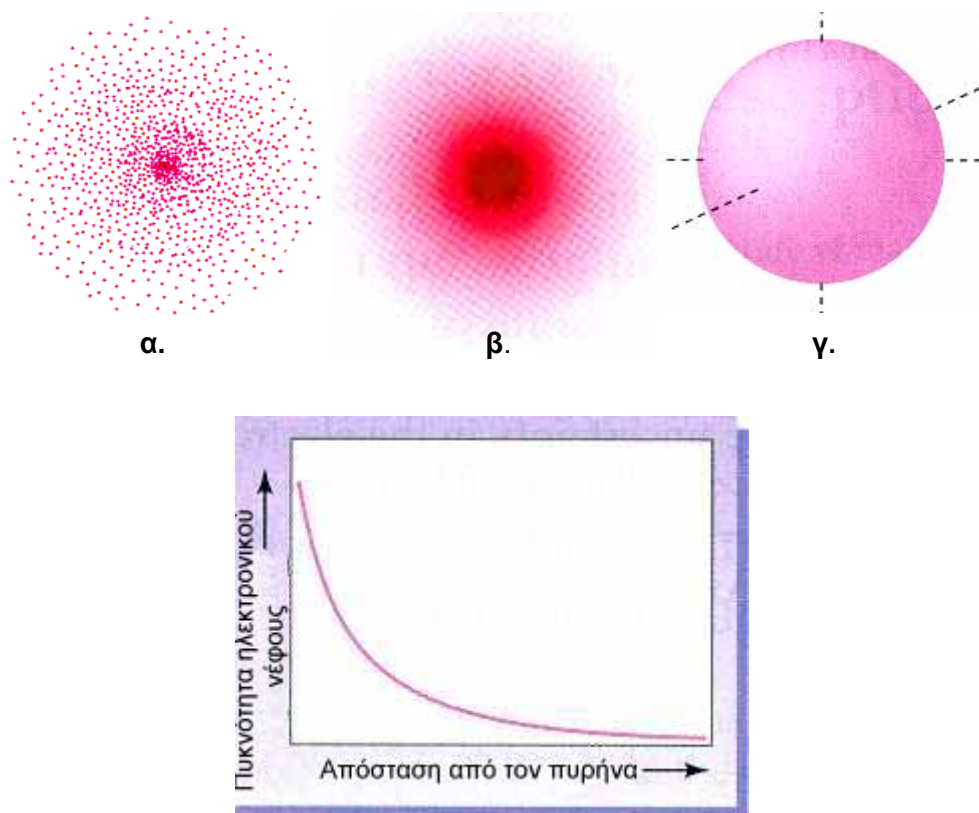


W. Heisenberg (1901-1976)
Γερμανός βοηθός του Bohr, σε ηλικία μόλις 32 ετών, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ.



E. Schrödinger (1887-1961)
Αυστριακός φυσικός. Η θεωρία του συνοψίζεται στην περίφημη κυματική εξίσωση, που περιγράφει με επιτυχία την κίνηση των μικρών σωματιδίων. Για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1933. Διαδέχτηκε τον καθηγητή

Παρακάτω δίνεται υπό μορφή παραδείγματος, η σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρονιακού νέφους (της συνάρτησης ψ^2) του ατόμου του υδρογόνου, στη θεμελιώδη του κατάσταση.



ΣΧΗΜΑ 1.2 Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση: α) με «στιγμές» β) με πυκνότητα χρώματος γ) με «οριακές» καμπύλες (πάνω). Γραφική παράσταση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σε συνάρτηση με την απόσταση από τον πυρήνα (κάτω).

Στην παρουσίαση με «στιγμές» (βλέπε σχήμα α.) η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους, που είναι και ανάλογη της πιθανότητας παρουσίας του ηλεκτρονίου, καθορίζεται από τον αριθμό των κουκκίδων ανά μονάδα όγκου. Η παράσταση αυτή μας θυμίζει την εικόνα εντόμων γύρω από ένα λαμπτήρα. Στο β' σχήμα, η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι ανάλογη της πυκνότητας του χρώματος. Να παρατηρήσουμε, ότι το ηλεκτρονιακό νέφος έχει τη μέγιστη πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι εκεί γίνεται εξουδετέρωση φορτίων. Στις «οριακές» καμπύλες, που είναι και η πιο συνηθισμένη απεικόνιση των της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2), το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους π.χ. 90-99% αυτής.

Τέλος, ξεκαθαρίσουμε ότι οι παραπάνω γραφικές παραστάσεις απεικονίζουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2) και όχι το τροχιακό (ψ), όπως πολλές φορές αναφέρεται (χάριν απλούστευσης).

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΟ ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

«... Το ατομικό τροχιακό δεν είναι απλά ο χώρος που συχνάζει το ηλεκτρόνιο. Τα ατομικά τροχιακά (το τετράγωνό του για την ακρίβεια) δίνει την πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους στα διάφορα σημεία του χώρου....Τα ατομικά τροχιακά είναι οι λύσεις ψ της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου, όχι οι λύσεις των εξισώσεων Schrödinger πολυηλεκτρονικών ατόμων.... ...Στο πρότυπο Bohr η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στον πυρήνα είναι μηδέν, στα ατομικά τροχιακά είναι συχνά διαφορετική από μηδέν...»

(Πνευματικάκης - Κατάκης «Ανόργανος Χημεία Α'»)



«Ένα φανταστικό πέραμα για τη μέτρηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε χώρο ΔV , γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου, με τη βοήθεια ενός μικροσκοπικού ακουστικού μεγέθους ΔV . Κάθε φορά που περνά το ηλεκτρόνιο από τον όγκο ΔV ακούγεται ένας κτύπος, όπως μετράμε τους κτύπους της καρδιάς. Ο αριθμός των κτύπων αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για το χώρο που εξετάζουμε ΔV .».

(Κ. Τσίπης «Χημεία 1. Άτομα και Μόρια »)

«...αν και δεν γνωρίζουμε την ακριβή θέση του ηλεκτρονίου σε δεδομένη στιγμή, το ψ^2 (το τετράγωνό του τροχιακού) προσδιορίζει την περιοχή του χώρου, γύρω από τον πυρήνα όπου μπορούμε να το αναζητήσουμε...»

(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)

Κβαντικοί αριθμοί

Στο ατομικό πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), εισάγεται αυθαίρετα, για τον καθορισμό της ενεργειακής στάθμης του ηλεκτρονίου. Στην κβαντομηχανική εισάγονται τρεις κβαντικοί αριθμοί για τον καθορισμό της κατανομής των ηλεκτρονιακού νέφους (ατομικού τροχιακού). Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l). Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου. Να παρατηρήσουμε, ότι οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί μπορούν άνετα να εφαρμοστούν και σε άλλα άτομα εκτός του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (π.χ. He^+ , Li^{2+}). Τέλος, ορίστηκε ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s), ο οποίος όμως δε συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στο καθορισμό του ατομικού τροχιακού.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) παίρνει ακέραιες τιμές 1, 2, 3 ...

Με βάση το πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει την τροχιά που κινείται το ηλεκτρόνιο. Με βάση την κβαντομηχανική:

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού).

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος. Να θυμηθούμε επίσης ότι ο κύριος κβαντικός αριθμός έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου (βλέπε ατομικό πρότυπο Bohr).

- Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.

Ο συμβολισμός των στιβάδων ή φλοιών γίνεται με γράμματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

κύριος κβαντικός αριθμός, n	1	2	3	4
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή που έχει ο n , δηλαδή, 0, 1, 2, ..., ($n-1$).

- Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού). Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό.

Οι υποστιβάδες ή υποφλοιοί συμβολίζονται με γράμματα. Με τον ίδιο τρόπο συμβολίζονται και τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα:

• Στιβάδα ή φλοιός είναι το σύνολο των τροχιακών με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, n .

• Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου.

• Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός, l	0	1	2	3
υποστιβάδα	s	p	d	f	
ατομικό τροχιακό	s	p	d	f

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός(m_l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή του l και συγκεκριμένα παίρνει τις τιμές $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, l, (l-1), +l$

➤ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z .

Το όνομα «μαγνητικός» προέρχεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτίο που είναι, δημιουργεί μαγνητικό πεδίο καθορισμένης φοράς.

➤ Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό.

Σε κάθε υποστιβάδα με τιμή δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού αντιστοιχούν $(2l+1)$ τροχιακά. Δηλαδή, με $l=0$ (υποστιβάδα s), έχουμε $(2 \cdot 0 + 1) = 1$ τροχιακό s όταν $l=1$ (υποστιβάδα p), έχουμε $(2 \cdot 1 + 1) = 3$ τροχιακά p . Για το τροχιακό p χρησιμοποιούνται τα παρακάτω σύμβολα:

μαγνητικός κβαντικός αριθμός, m_l	+1	0	-1
ατομικό τροχιακό	p_x	p_z	p_y

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) παίρνει τιμές ή $+1/2$ ή $-1/2$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

➤ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).

Δηλαδή, για τιμή $m_s = +1/2$, λέμε ότι έχουμε παράλληλο spin ή spin προς τα πάνω (\uparrow), ενώ για τιμή $m_s = -1/2$, λέμε ότι έχουμε αντιπαράλληλο spin ή spin προς τα κάτω (\downarrow). Σε κάθε τροχιακό δε μπορούμε να έχουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια. Μάλιστα το ένα περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του αντίθετα από το άλλο, δηλαδή έχουν αντίθετη ιδιοπεριστροφή (spin). Τέλος να παρατηρήσουμε ότι ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Συμπερασματικά, οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο. Δηλαδή,

οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l, m_s) προσδιορίζουν, αντίστοιχα:

- τη στιβάδα (φλοιό)
- την υποστιβάδα (υποφλοιό)
- το τροχιακό και
- το spin του ηλεκτρονίου

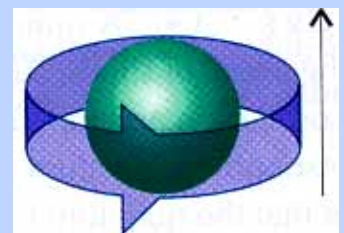
• Υποστιβάδα είναι το σύνολο των τροχιακών με τις ίδιες τιμές κβαντικών αριθμών n και l .

• Οι συμβολισμοί των τροχιακών προκύπτουν από τα αρχικά των λέξεων που χαρακτηρίζουν τις φασματικές γραμμές
 s : sharp (οξύς)
 p : principal(κύριος)
 d : diffuse (διάχυτος)
 f : fundamental (θεμελιώδης).

• Το ατομικό τροχιακό καθορίζεται με βάση τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς, n, l, m_l .



$m_s = -1/2$



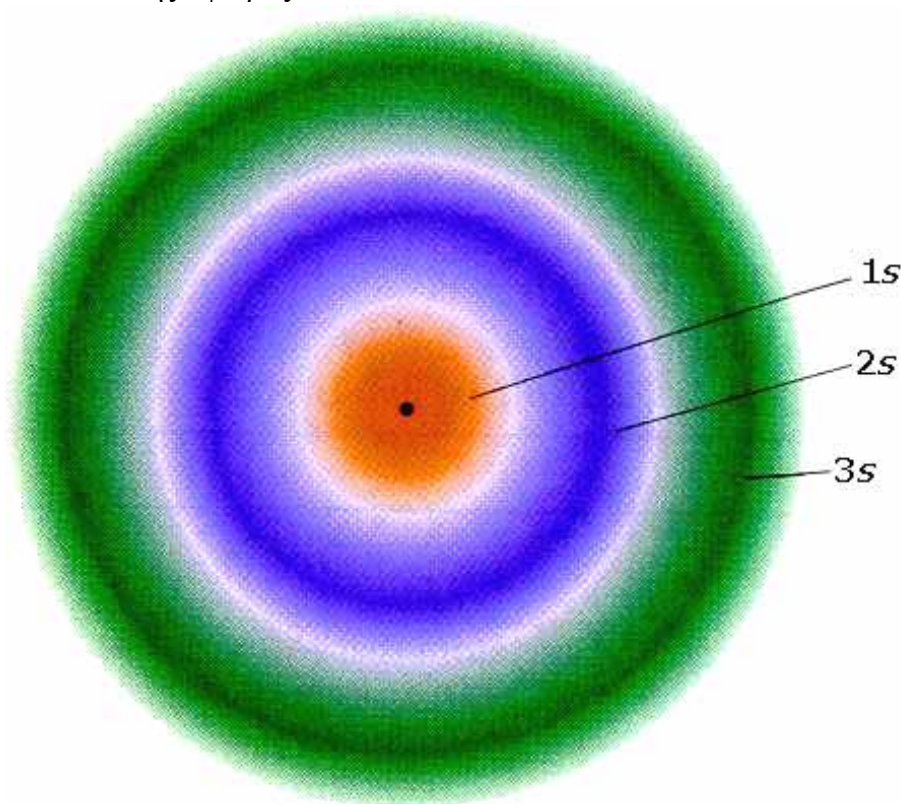
$m_s = +1/2$

Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί γύρω από τον άξονα του (spin ηλεκτρονίου), είτε με τη φορά των δεικτών του ρολογιού, είτε αντίστροφα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε $m_s = -1/2$ και στη δεύτερη περίπτωση $m_s = +1/2$.

Γραφική απεικόνιση ατομικών τροχιακών

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η απεικόνιση των ατομικών τροχιακών ή ακριβέστερα της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η παράσταση των τροχιακών (συναρτήσεων ψ^2) με οριακές καμπύλες είναι από τις πιο συνηθισμένες. Να θυμίσουμε, ότι το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει το 90-99% της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους.

Τα s τροχιακά ($l = 0$) έχουν σφαιρική συμμετρία, που σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση. Τα s τροχιακά συμβολίζονται με σφαίρες, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον κύριο κβαντικό αριθμό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός n , στον οποίο ανήκει το τροχιακό s , τόσο μεγαλύτερη είναι και η ακτίνα της σφαίρας.



ΣΧΗΜΑ 1.3 Σχηματική παρουσίαση των 1s, 2s και 3s τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2). Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους.

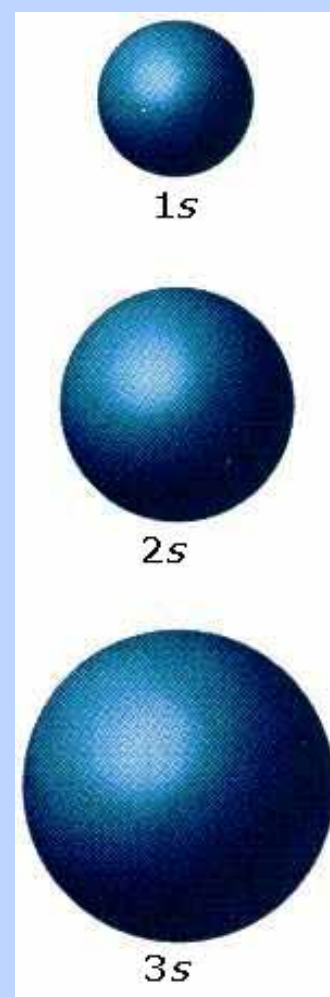
Με ανάλογη σκέψη, τα p τροχιακά έχουν το σχήμα διπλού λοβού, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Το σχήμα του λοβού είναι το σχήμα που προκύπτει αν ένα σφαιρικό μπαλόνι «τραβηχτεί» από κάποιο σημείο του, π.χ. από εκεί που είναι δεμένο. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι το ηλεκτρόνιο στο p τροχιακό, αντίθετα από ότι συμβαίνει στο s , έχει ελάχιστη πιθανότητα να βρεθεί κοντά στον πυρήνα.

Όπως γνωρίζουμε, σε κάθε τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού με $n \geq 2$, αντιστοιχούν τρία p τροχιακά, που έχουν ίδιο μέγεθος και σχήμα αλλά διαφορετικό προσανατολισμό. Το καθένα απ' αυτά τα

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

«Είναι εύκολο να απεικονίσουμε ένα ηλεκτρόνιο ως να εκτείνεται για να σχηματίσει ένα νέφος. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε αυτό το νέφος σαν ένα είδος θολής φωτογραφίας του ταχέως κινουμένου ηλεκτρονίου. Το σχήμα του νέφους είναι το σχήμα του τροχιακού. Το νέφος δεν είναι ομοιόμορφο, αλλά είναι πυκνότερο σ' εκείνες τις περιοχές που η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο είναι μεγαλύτερη, δηλαδή σ' εκείνες τις περιοχές που το μέσο αρνητικό φορτίο ή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι μεγαλύτερη.»

(Morrison και Boyd
«Οργανική Χημεία τόμος 1»)

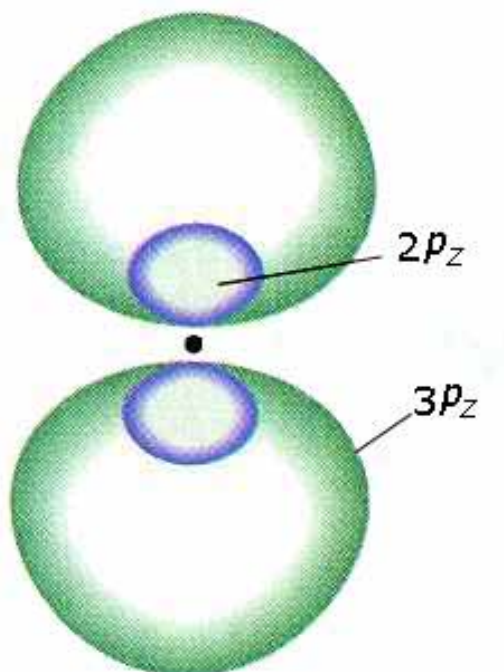
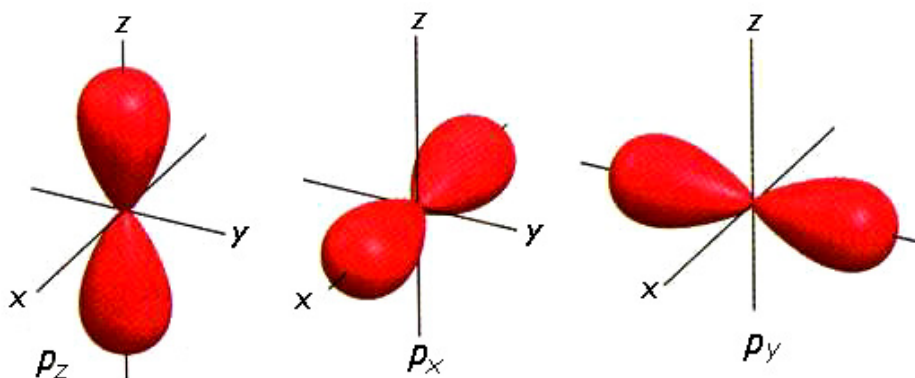


Απεικόνιση s τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2) με οριακές καμπύλες και σφαιρικά

τροχιακά, p_x , p_y και p_z , προσανατολίζεται στον αντίστοιχο άξονα, x , y και z , όπως

φαίνεται στο σχήμα 1.4. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των s , το μέγεθος του p τροχιακού καθορίζεται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός n στον οποίο ανήκει το τροχιακό p , τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του τροχιακού.

Τέλος, τα d τροχιακά ($l = 2$) είναι πέντε (m_l : -2, -2, 0, +1, +2) με σχετικά πολύπλοκη απεικόνιση, που ξεφεύγει από τα όρια διδασκαλίας του παρόντος βιβλίου. Το ίδιο ισχύει και για τα f τροχιακά ($l = 3$) που είναι συνολικά 7 (m_l : -3, -2, -2, 0, +1, +2, +3).

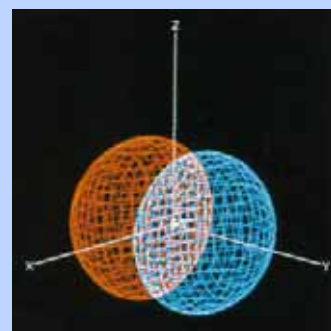
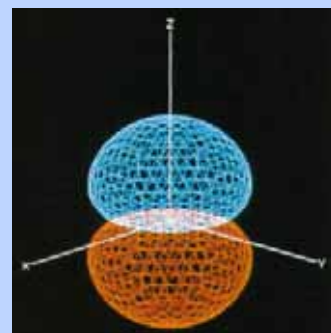
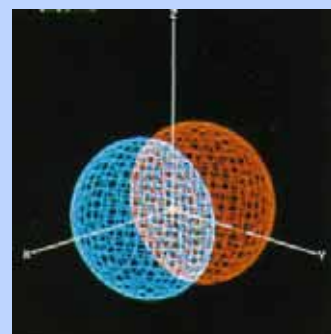


ΣΧΗΜΑ 1.4 α. Σχ (συναρτήσεων ψ_p^2) β. Σχετικά μεγέθη των τροχιακών $2p_z$ και $3p_z$. Τα τροχιακά p έχουν σχήμα παρόμοιο με τα «βαράκια» της γυμναστικής.

p_y και p_z

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

Μπορούμε να σκεφτούμε ένα τροχιακό σαν μια διαρκή κίνηση ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Μια τέτοια φωτογραφία θα εμφάνιζε το τροχιακό σαν ένα σύννεφο από στίγματα, το οποίο θα έδειχνε την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα όπου βρίσκεται το ηλεκτρόνιο. Αυτό το νέφος ηλεκτρονίων δεν έχει σαφώς καθορισμένα όρια, αλλά για πρακτικούς λόγους μπορούμε να θέσουμε τέτοια όρια, λέγοντας ότι το τροχιακό αντιπροσωπεύει το χώρο όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται το περισσότερο χρόνο (90-95%).
(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)



Άλλος τρόπος απεικόνισης των p τροχιακών (συναρτήσεων ψ_p^2).

1.2 Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων

Στο άτομο του υδρογόνου, το μοναδικό ηλεκτρόνιο τοποθετείται στο τροχιακό $1s$. Στην περίπτωση αυτή λέμε πως το άτομο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση. Η τοποθέτηση του σε οποιαδήποτε άλλο τροχιακό είναι δυνατή μετά από διέγερση του ατόμου. Στα πολυηλεκτρονικά άτομα προφανώς τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα. Η συμπλήρωση των τροχιακών με ηλεκτρόνια, η λεγόμενη ηλεκτρονιακή δόμηση, ακολουθεί ορισμένους κανόνες (αρχές) τους οποίους αναπτύσσουμε παρακάτω. Τέλος, να υπογραμμίσουμε ότι ηλεκτρονιακή δόμηση έχει θεμελιώδη σημασία, γιατί με βάση αυτή διαμορφώνεται η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και κατ' επέκταση η χημική συμπεριφορά τους.

Απαγορευτική αρχή του Pauli

- Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s). Συνεπώς, δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια

Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα, όπως φαίνεται στον πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Πλήρωση στιβάδων, υποστιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια

n	l	m_l	m_s	
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα K ($n = 1$), έχει μία υποστιβάδα s ($l = 0$), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό s , στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: $(1, 0, 0, +1/2)$ $(1, 0, 0, -1/2)$
2	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα L ($n = 2$), έχει δύο υποστιβάδες ($l = 0, 1$) τις s και p αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	
	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα M ($n = 3$), έχει τρεις υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2$) τις s, p και d αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, στην p τρία τροχιακά με $3 \cdot 2 = 6$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο) και στην d πέντε τροχιακά με $5 \cdot 2 = 10$ ηλεκτρόνια (το μέγιστο).
	1	-1 0 +1	+1/2, -1/2 +1/2, -1/2 +1/2, -1/2	



W. Pauli (1900-1958).

Αμερικάνος φυσικός Αυστριακής καταγωγής. Σε μαθητική ηλικία δημοσίευσε μια κριτική ανάλυση των εργασιών του Einstein. Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής για την διατύπωση της φερώνυμης απαγορευτικής αρχής.

3	2	-2	+1/2, -1/2	
		-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
		+2	+1/2, -1/2	

Με τον ίδια λογική προκύπτει ότι η στιβάδα N ($n = 4$), έχει 4 υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2, 3$) τις s, p, d, f , αντίστοιχα και η τέταρτη υποστιβάδα (f) έχει 7 τροχιακά ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) με μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων $2 \cdot 7 = 14$.

Στο πίνακα 1.2 φαίνεται ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια στιβάδα και μια υποστιβάδα. Να παρατηρήσουμε ότι δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες $5g$ ή $6f$ κλπ σε μη διεγερμένα άτομα.

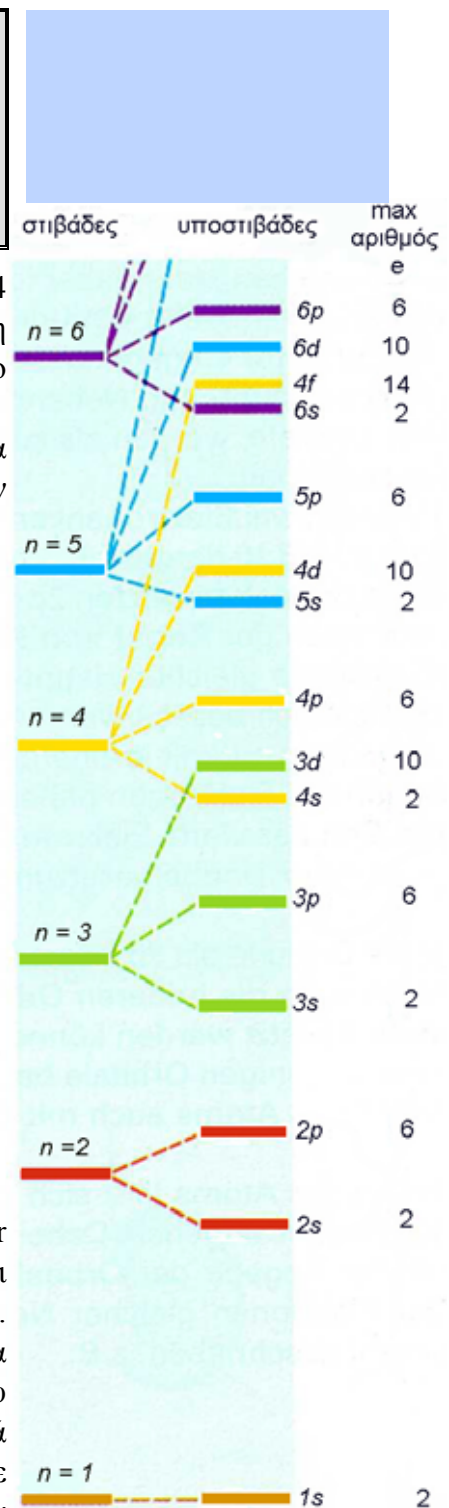
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων ανά στιβάδα και

$1 s^2$
 $2 s^2 p^6$
 $3 s^2 p^6 d^{10}$
 $4 s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
 $5 s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
 $6 s^2 p^6 d^{10}$
 $7 s^2$

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

Κατ' αρχάς θα πρέπει να θυμίσουμε ότι οι εξισώσεις Schrödinger μπορούν να επιλυθούν ακριβώς μόνο στην περίπτωση του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (ιόντων με ένα μόνο ηλεκτρόνιο π.χ. $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}$ κλπ.). Παρόλα αυτά έχει αποδειχτεί ότι η μορφή των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα δε διαφέρει αισθητά απ' αυτήν που περιγράφηκε για το άτομο του υδρογόνου. Αντίθετα, υπάρχει διαφορά στη διαδοχή των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου. Για να γίνουμε σαφείς, σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, πλην των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό), ασκούνται απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από το δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό). Για το λόγο αυτό διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

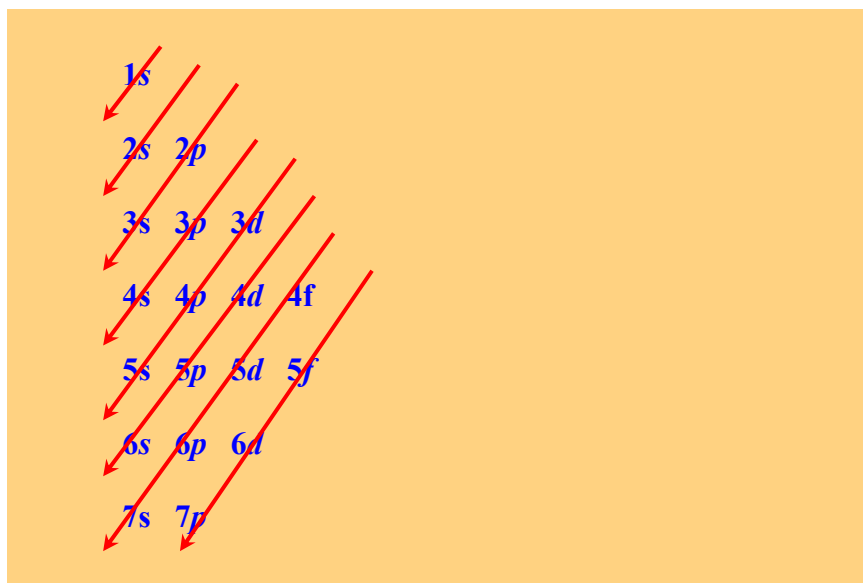
- Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.



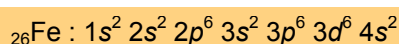
ΣΧΗΜΑ : Ενεργειακές στάθμες των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα. Να παρατηρήσουμε, ότι στο υδρογόνο και τα υδρογονοειδή οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων, που ανήκουν στην ίδια στιβάδα, ταυτίζονται.

Επειδή δύσκολα μπορεί να θυμηθεί κανείς το διάγραμμα διαδοχής των ενεργειακών σταθμών, που παρατίθεται παραπλεύρως, δίνεται ένα μνημονικό διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Κατ' αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονιακά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Μνημονικός κανόνας για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονικά άτομα.



Ας δούμε για παράδειγμα, πως κατανέμονται τα 26 ηλεκτρόνια στο άτομο του σιδήρου, στη θεμελιώδη του κατάσταση. Πρώτα τοποθετούνται δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s, και γράφουμε $1s^2$, μετά τοποθετούμε δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s ($1s^2 2s^2$), ακολουθούν έξι ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p ($1s^2 2s^2 2p^6$), δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), έξι στην υποστιβάδα 3p ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) και δύο στην 4s ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$). Τα τελευταία έξι ηλεκτρόνια πάνε στην υποστιβάδα 3d, η οποία χωράει συνολικά δέκα ηλεκτρόνια. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του σιδήρου

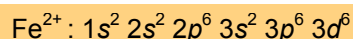


είναι:

Να παρατηρήσουμε στην παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή ότι γράφουμε πρώτα την 3d και μετά την 4s, παρόλο που η υποστιβάδα 4s συμπληρώθηκε πρώτη, σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας. Αυτό συμβαίνει επειδή μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή αποκτά λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για τις 4d και 5s. Για τον ίδιο λόγο κατά τον ιοντισμό του Fe σε Fe^{2+} αποβάλλονται τα 4s και όχι τα 3d ηλεκτρόνια. Δηλαδή, η ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος Fe^{2+} είναι:

Αν γράψουμε τα ηλεκτρόνια σε στιβάδες και όχι σε υποστιβάδες έχουμε:

Τέλος, να σημειώσουμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η κατανομή των



ηλεκτρονίων δεν είναι αυτή που προβλέπεται, με βάση τις αρχές δόμησης. Π.χ. η ηλεκτρονιακή δομή του ${}_{24}\text{Cr}$ είναι (2-8-13-1) και όχι (2-8-12-2). Οι περιπτώσεις όμως αυτές ξεφεύγουν από τα όρια μελέτης μας.

Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας ισχύει:

1. Ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n+l$)
2. Στην περίπτωση που το άθροισμα ($n+l$) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n .

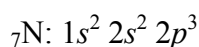
- Να παρατηρήσουμε ότι μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την 4s. Ανάλογα ισχύει και για τις 4d και 5s.

Κανόνας του Hund

Παρόλο που έχουμε ήδη δώσει παραδείγματα ηλεκτρονιακής δόμησης, εντούτοις παραμένουν αδιευκρίνιστα ορισμένα σημεία. Στο παράδειγμα του Fe, δεν ξέρουμε πως ακριβώς κατανέμονται τα 6 ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά. Γνωρίζουμε ότι η συνολική χωρητικότητα των 3d είναι 10 ηλεκτρόνια, αλλά δεν γνωρίζουμε αν μένει ή όχι κάποιο d τροχιακό κενό. Την απάντηση σ' αυτού του είδους τα ερωτήματα δίνει ο **κανόνας του Hund** σύμφωνα με τον οποίο:

- *Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας), έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin, ώστε τα ηλεκτρόνια να αποκτήσουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin ».*

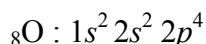
Για παράδειγμα στο άτομο του αζώτου ${}^7\text{N}$ η κατανομή σε υποστιβάδες είναι:



ή αναλυτικότερα, αν θέλουμε να δείξουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}^7\text{N}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Ομοίως, η κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες στο άτομο του οξυγόνου είναι,



ή αναλυτικότερα σε τροχιακά:

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}^8\text{O}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

Εφαρμογή

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων ${}^6\text{C}$, ${}^9\text{F}$, ${}^{10}\text{Ne}$, ${}^{15}\text{P}$.

Η αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) περιλαμβάνει :

1. την αρχή ελάχιστης ενέργειας,
2. την απαγορευτική αρχή του Pauli και
3. τον κανόνα του Hund.

1.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς s, p, d, f) - στοιχεία μετάπτωσης

Δομή του περιοδικού πίνακα σε σχέση με την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων

Είναι γνωστό από την Α' Λυκείου ότι η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley «*η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού*». Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους.

Ως παράδειγμα αναφέρουμε την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του αζώτου ${}^7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$

Το άζωτο ανήκει στη 2^η περίοδο (οριζόντια στήλη) επειδή έχει τα ηλεκτρόνια του δομημένα σε δύο στιβάδες. Επίσης ανήκει στη VA ομάδα επειδή έχει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι,

- ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.
- ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.

Ωστόσο, το τελευταίο ισχύει μόνο για τα στοιχεία που ανήκουν στις A ομάδες (πρωτεύουσες ομάδες) του περιοδικού πίνακα.

Τομείς του περιοδικού πίνακα

Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή και συγκεκριμένα τον τύπο της υποστιβάδας στην οποία ανήκει το τελευταίο ηλεκτρόνιο (με τη μεγαλύτερη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) ο περιοδικός πίνακας μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις τομείς *s*, *p*, *d*, *f*, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5.

Για παράδειγμα το άζωτο, που έχει την ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^3$, ανήκει στον τομέα *p*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι στην υποστιβάδα *p*.

Ανάλογα, ο ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ανήκει στον τομέα *d*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (με βάση τη σειρά δόμησης *aufbau*), είναι στην υποστιβάδα *d*. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι,

- Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μέγιστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης *aufbau*) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. *s*, *p*, *d* ή *f*.

Η διαίρεση αυτή του περιοδικού πίνακα σε τομείς δείχνει καθαρά τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ηλεκτρονιακής δομής του ατόμου ενός στοιχείου και της θέσης αυτού στον περιοδικό πίνακα.

Τομέας *s*: Ο τομέας *s* περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες (κατακόρυφες στήλες) του περιοδικού πίνακα Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων (Na, K κλπ.) και την ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg κλπ.). Επιπλέον στον τομέα αυτό ανήκει το υδρογόνο. Η υποστιβάδα *s* έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας *s* έχει δύο ομάδες. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς :	s^1	s^2
με την κλασική αρίθμηση :	IA	IIA
με τη νέα αρίθμηση ομάδων :	1	2

Τομέας *p*: Η υποστιβάδα *p* περιέχει το πολύ έξι ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας *p* περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες στοιχείων. Οι ομάδες αυτές είναι η ομάδα του βορίου, του άνθρακα, του αζώτου, του θείου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

• Η ηλεκτρονιακή δομή αποτελεί τη βάση του περιοδικού πίνακα, καθώς η περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων αντανάκλα την περιοδικότητα που χαρακτηρίζει την ηλεκτρονιακή δόμηση. Τώρα, δηλαδή, που γνωρίζουμε πως δομείται ηλεκτρονιακά ένα άτομο εύκολα μπορούμε δομήσουμε (να φτιάξουμε από μόνοι μας) τον περιοδικό πίνακα.

με βάση τους τομείς: $p^1 \quad p^2 \quad p^3 \quad p^4 \quad p^5 \quad p^6$
 με την κλασική αρίθμηση: III VIA VA VIA VIIA VIIIA ή 0
 με τη νέα αρίθμηση: 13 14 15 16 17 18

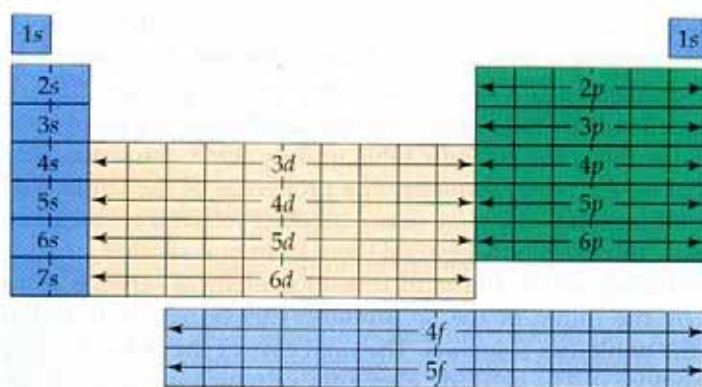
Έτσι, το ${}_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ μπορούμε να πούμε ότι ανήκει στο τομέα p και στην ομάδα p^3 , ή VA ή 15.

Τομέας d: Ο τομέας d περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα d . Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει τα **στοιχεία μετάπτωσης**. Η υποστιβάδα d χωράει 10 ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας d έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς : $d^1 \quad d^2 \quad d^3 \dots d^{10}$
 με την κλασική αρίθμηση: IIIB, IVB VB ... IIB
 με τη νέα αρίθμηση: 3 4 5 ... 12

Δηλαδή, το άτομο του σιδήρου ανήκει στον τομέα d , επειδή με βάση την ηλεκτρονιακή δομή ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα d . Επίσης μπορούμε να πούμε, ότι ο σίδηρος ανήκει στην ομάδα d^6 ή με βάση τον παλιό τρόπο αρίθμησης των ομάδων στις τριάδες (VIIB) ή με το νέο τρόπο αρίθμησης στην 8.

Τομέας f: Ο τομέας f περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο ανήκει σε υποστιβάδα f . Επειδή η υποστιβάδα f χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας f περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό ανήκουν οι λανθανίδες, οι οποίες ανήκουν στην 6^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 -71 και οι ακτινίδες, οι οποίες ανήκουν στην 7^η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90 -103.



ΣΧΗΜΑ 1.5 Διαίρεση περιοδικού πίνακα σε τομείς.

- Οι τομείς s και p συγκροτούν τις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα, ενώ οι τομείς d και f τις δευτερεύουσες ομάδες του περιοδικού πίνακα.

Τομέας s																		Τομέας p										18				
1																												VIIIA				
IA																												He				
1	H																	13	14	15	16	17	2									
	1																	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA										
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne								
	Πλήρωση 2s																		Πλήρωση υποστιβάδας 2p					10								
	3	4																	5	6	7	8	9									
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	VIII			11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar														
	Πλήρωση 3s		IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB				IB	IIB	Πλήρωση υποστιβάδας 3p					18														
	11	12																	13	14	15	16	17									
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
	Πλήρωση 4s		Πλήρωση υποστιβάδας 3d																Πλήρωση υποστιβάδας 4p					36								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35															
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
	Πλήρωση 5s		Πλήρωση υποστιβάδας 4d																Πλήρωση υποστιβάδας 5p					54								
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53															
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
	Πλήρωση 6s		Πλήρης πλήρωση υποστιβάδας 5d																Πλήρωση υποστί ιβάδας 6p					86								
	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85															
7	Fr	Ra	**Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut																			
	Πλήρωση 7s		Πλήρης 6d																													
	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113																			
																		Τομέας f														
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
																		Πλήρωση υποστιβάδας 4f														71
																		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
																		Πλήρωση υποστιβάδας 5f														103
																		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		

*Σειρά
Λανθανίου

**Σειρά
Ακτινίου

Κατά μήκος μιας περιόδου, ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων και των ενώσεων τους μεταβάλλονται προοδευτικά. Όταν αλλάζουμε περίοδο, τα στοιχεία ή οι ενώσεις τους, που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα έχουν παραπλήσιες ιδιότητες. Αυτή η περιοδικότητα στις φυσικές και χημικές ιδιότητες παρουσιάζεται στους πίνακες που ακολουθούν, με αναφορά τα χλωρίδια και τα οξειδία των στοιχείων της 2^{ης} και 3^{ης} περιόδου (τους οποίους όμως δε χρειάζεται να απομνημονεύσεις).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των χλωριδίων των στοιχείων της 2^{ης} περιόδου (Li- Ne) και 3^{ης} περιόδου (Na-Ar).

2 ^η περίοδος	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
μοριακός τύπος	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃	Cl ₂ O	FCl	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	αέριο	υγρό	υγρό	αέριο	αέριο	-
σημείο βρασμού / ° C	1350	487	12	77	71	2	-101	-
3 ^η περίοδος	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
μοριακός τύπος	NaCl	MgCl ₂	Al ₂ Cl ₆	SiCl ₄	PCl ₃ , PCl ₅	SCl ₂ , S ₂ Cl ₂	Cl ₂	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	υγρό	υγρό, στερεό	υγρό, υγρό	αέριο	-
σημείο βρασμού / ° C	1465	1418	423	57	74, 164	59, 138	-35	-

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδίων των στοιχείων της 2^{ης} περιόδου (Li- Ne) και 3^{ης} περιόδου (Na-Ar).

2 ^η περίοδος	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
μοριακός τύπος	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂ , CO	N ₂ O, NO...	O ₂	OF ₂	-
χημικός χαρακτήρας	βάση	επαμφ.	όξινο	όξινο	όξινο	-	όξινο	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο	αέριο	αέριο	αέριο	-
3 ^η περίοδος	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
μοριακός τύπος	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ , P ₄ O ₆	SO ₂ , SO ₃	Cl ₂ O	-
χημικός χαρακτήρας	βασικός	βασικός	επαμφ.	όξινο	όξινο	όξινο	όξινο	-
φυσική κατάσταση (20 °C)	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο (υγρό)	αέριο	-

Στοιχεία μετάπτωσης

Στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήσαμε την περιοδική μεταβολή στην οποία υπόκεινται ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων της 2^{ης} και 3^{ης} περιόδου. Οι δύο αυτοί περίοδοι περιέχουν αποκλειστικά και μόνο στοιχεία του *s* και *p* τομέα. Στην 4^η, όμως, περίοδο εκτός από τα στοιχεία του τομέα *s* και *p* υπάρχουν και τα στοιχεία του *d* τομέα. Αν επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των στοιχείων του τομέα *d*, παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά τη ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3*d*, ενώ η 4^η στιβάδα σε όλα σχεδόν αυτά τα στοιχεία παραμένει με δύο ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης. Δηλαδή,

➤ *Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν τον τομέα d του περιοδικού πίνακα.*

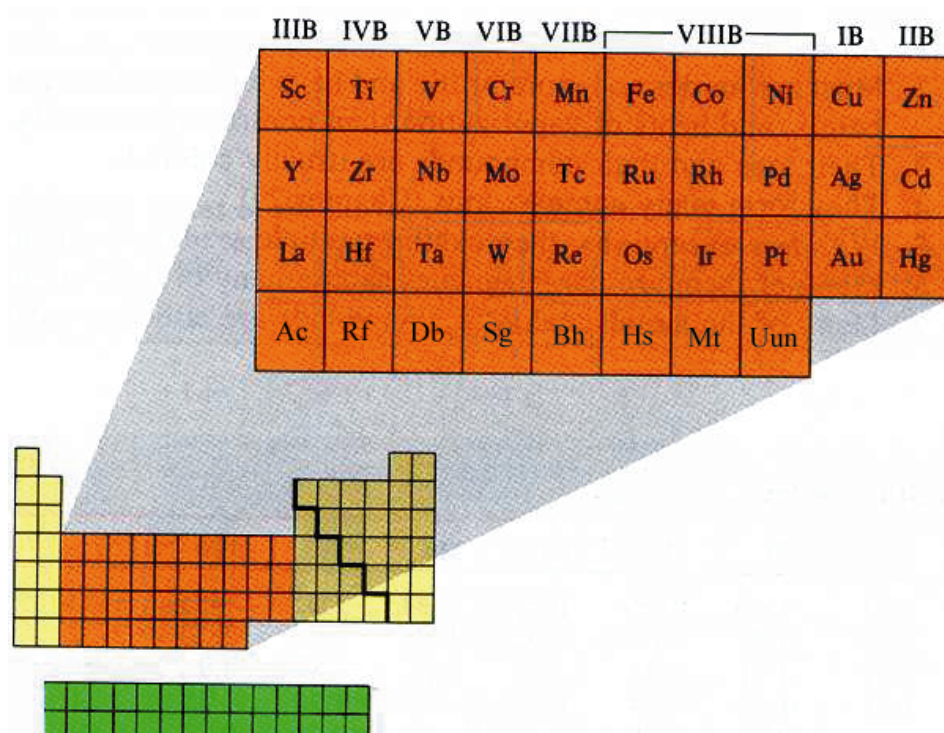
Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, βρίσκονται σε τρεις περιόδους και έτσι δημιουργούνται αντίστοιχα, οι τρεις σειρές των στοιχείων μετάπτωσης.

1^η σειρά: στοιχεία 4^{ης} περιόδου

2^η σειρά: στοιχεία 5^{ης} περιόδου

3^η σειρά: στοιχεία 6^{ης} περιόδου

Στα στοιχεία της 1^{ης} σειράς (4^{ης} περιόδου) γίνεται πλήρωση της 3*d* υποστιβάδας (η υποστιβάδα 4*s* είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια). Αναλογικά, στη 2^η σειρά πληρώνεται η 4*d* υποστιβάδα, ενώ η 5*s* είναι συμπληρωμένη. Επίσης στη 3^η σειρά πληρώνεται η 5*d* υποστιβάδα, ενώ η 6*s* είναι συμπληρωμένη



IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun		

- Παλιότερα ονόμαζαν στοιχεία μετάπτωσης όλα τα στοιχεία του τομέα *d* και του τομέα *f*. Σήμερα έχει καθιερωθεί να ονομάζουμε στοιχεία μετάπτωσης αποκλειστικά τα στοιχεία του τομέα *d*. Τα στοιχεία του τομέα *f* της 6^{ης} περιόδου ονομάζονται λανθανίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το λανθάνιο (⁵⁷La) και τα στοιχεία του τομέα *f* της 7^{ης} περιόδου ονομάζονται ακτινίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το ακτίνιο (⁸⁹Ac).

ΣΧΗΜΑ 1.7 Τα στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται ανάμεσα στους τομείς *s* και *p* γι' αυτό και οι ιδιότητες τους βρίσκονται μεταξύ των ιδιοτήτων των δύο αυτών τομέων.

Τα στοιχεία μετάπτωσης, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, που συνοψίζονται παρακάτω:

- έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης
- είναι παραμαγνητικά
- σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων της 1^{ης} σειράς παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ1.6 Ηλεκτρονιακή δομή της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

²¹ Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
²² Ti	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$
²³ V	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$
²⁴ Cr	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$
²⁵ Mn	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$
²⁶ Fe	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$
²⁷ Co	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$
²⁸ Ni	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$
²⁹ Cu	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$
³⁰ Zn	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$

ΠΙΝΑΚΑΣ1.7 Αριθμοί οξείδωσης της 1^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+2
	+4	+4		+4				+3	
		+5							
			+6	+6					
				+7					

- Παραμαγνητικές ουσίες είναι αυτές που έλκονται από το μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα ή ιόντα αυτών των ουσιών περιέχουν ένα ή περισσότερα μονήρη (μοναχικά) ηλεκτρόνια.

- Να παρατηρήσετε ότι, η ηλεκτρονιακή δομή του Cr και Zn παρουσιάζει μια ιδιομορφία. Δηλαδή, η υποστιβάδα 4s χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μένει με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Αυτό συμβαίνει όταν η υποστιβάδα 3d είναι ημισυμπληρωμένη (με 5 ηλεκτρόνια) ή συμπληρωμένη (με 10 ηλεκτρόνια), καθώς η εικόνα αυτή παρουσιάζει τη μέγιστη σταθερότητα.

- Πολλοί θεωρούν ότι το Sc και ο Zn καταχρηστικά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης, γιατί έχουν ένα μόνο αριθμό οξείδωσης και δε σχηματίζουν άλατα με χαρακτηριστικά χρώματα.

1.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων

Από τη προηγούμενη ενότητα φάνηκε καθαρά ότι, η περιοδικότητα στην ηλεκτρονιακή δομή αντανακλάται σε πολλές από τις ιδιότητες των στοιχείων. Η ηλεκτρονιακή δομή και κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους (τελευταία ηλεκτρόνια) προσδίδουν στο άτομο τη χημική του συμπεριφορά. Θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου είναι η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια, τα οποία καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά του ατόμου. Γι' αυτό τα θεμελιώδη αυτά μεγέθη θα εξεταστούν χωριστά και θα συσχετιστούν με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.

Ατομική ακτίνα - ενέργεια ιοντισμού - ηλεκτρονιοσυγγένεια

Ατομική ακτίνα

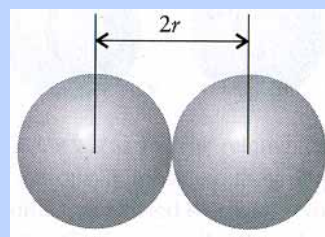
Στο σχήμα 1.8 φαίνονται διαγραμματικά οι ατομικές ακτίνες των 54 πρώτων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Το ύψος κάθε στήλης είναι ανάλογο της ατομικής ακτίνας. Παρατηρούμε ότι,

- Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Αυτό συμβαίνει γιατί όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα, αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και κατά συνέπεια αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο του ατόμου (κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων). Έτσι, λόγω μεγαλύτερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα, η ατομική ακτίνα μειώνεται.

- Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω.

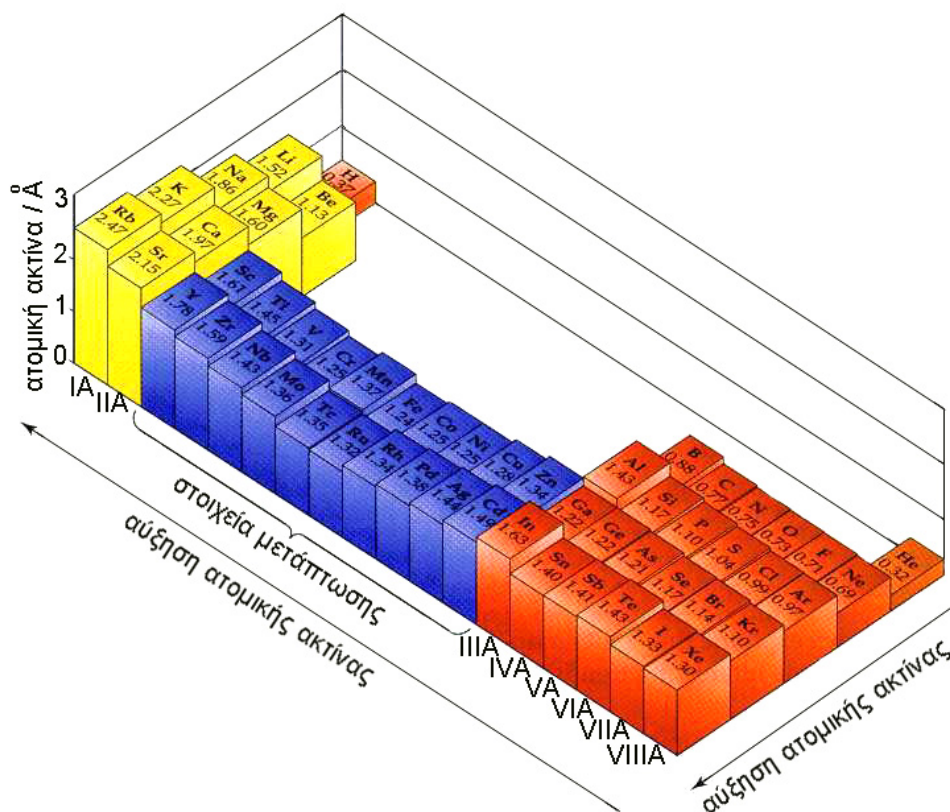
Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς διασχίζουμε προς τα κάτω τον περιοδικό πίνακα (προστίθενται στιβάδες στο άτομο), μεγαλώνει η απόσταση των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα, οπότε η έλξη των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα μειώνεται και συνεπώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται. Στα στοιχεία μεταπτώσεως, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά, συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες d , που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.



Η ατομική ακτίνα ορίζεται ως το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων, όπως αυτά διατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα στοιχείου.



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η ατομική ακτίνα των στοιχείων μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.



ΣΧΗΜΑ 1.8 Η ατομική ακτίνα μεταβάλλεται περιοδικά, σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

Ενέργεια ιοντισμού

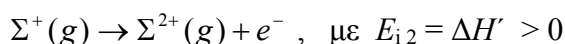
- Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, ονομάζεται ενέργεια πρώτου ιοντισμού και συμβολίζεται E_{i1} .

Δηλαδή έχουμε, $\Sigma(g) \rightarrow \Sigma^+(g) + e^-$, με $E_{i1} = \Delta H > 0$

Η ενέργεια ιοντισμού εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1}

Είναι λογικό να περιμένει κανείς ότι η ενέργεια ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση, αφού για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο χρειάζεται ενέργεια ικανή να «εξουδετερώσει» τις ελκτικές δυνάμεις του πυρήνα.

Αντίστοιχα, η ενέργεια δεύτερου ιοντισμού, E_{i2} , ορίζεται:



Είναι αναμενόμενο πως η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη, καθώς πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο απ' ότι από το φορτισμένο ιόν. Δηλαδή, έχουμε:

$E_{i2} > E_{i1}$. Με ανάλογο τρόπο προκύπτει: $E_{i3} > E_{i2}$. κ.ο.κ.

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι:

1. Η ατομική ακτίνα

Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου (με το μεγαλύτερο κύριο

- Η ενέργεια ιοντισμού πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται I . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_i .

κβαντικό αριθμό) από τον πυρήνα. Αυτό έχει ως συνέπεια να ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

2. Το φορτίο του πυρήνα

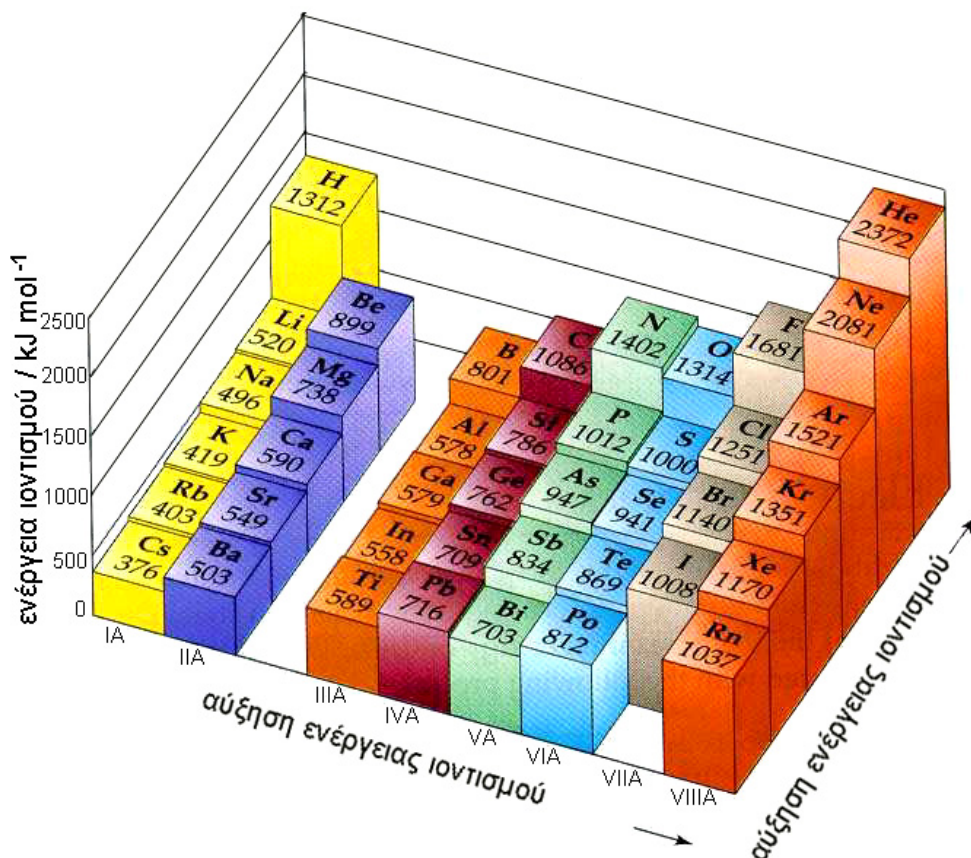
Όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του πυρήνα με συνέπεια η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας να γίνεται ισχυρότερη, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται.

3. Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Την έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου επηρεάζουν σημαντικά τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), τα οποία απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται. Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν την τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου.



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η πρώτη ενέργεια ιοντισμού μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Την ίδια λογική ακολουθεί και η ηλεκτροθετικότητα των στοιχείων.



ΣΧΗΜΑ 1.9 Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού μεταβάλλεται περιοδικά, ακολουθώντας την περιοδική ηλεκτρονική δομή του ατόμου.

Γενικά τα **μέταλλα** έχουν σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα εύκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτροθετικά ιόντα. Για το λόγο αυτό και τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροθετικά στοιχεία**. Η δε τάση που έχουν να αποβάλλουν ηλεκτρόνια **ηλεκτροθετικότητα**. Η μεταβολή της πρώτης ενέργειας ιοντισμού των στοιχείων των κύριων ομάδων των πρώτων έξι περιόδων σε σχέση με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα δίνεται στο σχήμα 1.9. Επίσης να σημειώσουμε, ότι την ίδια λογική μεταβολών εμφανίζει και η ηλεκτροθετικότητα των στοιχείων.

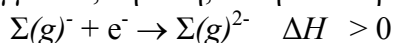
- Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού, όπως και η ηλεκτροθετικότητα, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

- Ηλεκτρονιοσυγγένεια (E_{ea}) στοιχείου είναι η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση. Όταν δηλαδή: $\Sigma(g) + e^- \rightarrow \Sigma(g)^-, \Delta H < 0$

Η ηλεκτρονιοσυγγένεια εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1} .

Η πρόσληψη ηλεκτρονίου είναι συνήθως εξώθερμο φαινόμενο. Αυτό συμβαίνει επειδή το ηλεκτρόνιο διατάσσεται σε περιβάλλον, όπου αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις από τον πυρήνα. Αντίθετα προς τη λογική αυτή, είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ευγενή αέρια, που είναι ενδόθερμη αντίδραση. Να παρατηρήσουμε ότι η δεύτερη ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή, αυτή που περιγράφεται από την εξίσωση:



είναι ενδόθερμη, καθώς το ηλεκτρόνιο διατάσσεται αυτή τη φορά σε αρνητικά φορτισμένο περιβάλλον, όπου ασκούνται απωστικές δυνάμεις, κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Γενικά τα **αμέταλλα** έχουν σχετικά μεγάλη (κατά απόλυτη τιμή) ηλεκτρονιοσυγγένειας, δηλαδή, έχουν μεγάλη τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτραρνητικά ιόντα. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτραρνητικά στοιχεία**. Η δε τάση που έχουν τα στοιχεία να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ονομάζεται **ηλεκτραρνητικότητα**.

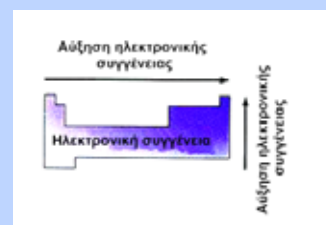
Η μεταβολή της ηλεκτρονιοσυγγένειας ενός στοιχείου σε σχέση με τη θέση του στον περιοδικό πίνακα ακολουθεί την ίδια πορεία με αυτή της ενέργειας ιοντισμού, δηλαδή,

- Η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται κατά κανόνα από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Την ίδια λογική ακολουθεί και η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.

Συνοψίζοντας έχουμε ότι, όσο προχωράμε αριστερά και κάτω τον περιοδικό πίνακα, τόσο συναντάμε πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Δηλαδή, στοιχεία με έντονο χαρακτήρα μετάλλου (π.χ. Cs, Rb). Αντίθετα, βαδίζοντας δεξιά και πάνω τον περιοδικό πίνακα συναντάμε τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, αυτά, δηλαδή, που αυτά που έχουν έντονο χαρακτήρα αμετάλλου (π.χ. F, O). Έτσι, με βάση τον περιοδικό πίνακα μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων. Τα αμέταλλα καταλαμβάνουν το πάνω δεξιό κομμάτι του περιοδικού πίνακα και κατέχουν περίπου το $\frac{1}{4}$ της συνολικής του έκτασης, ενώ τα μέταλλα καταλαμβάνουν σχεδόν όλο το υπόλοιπο κομμάτι του πίνακα, δηλαδή τα $\frac{3}{4}$ αυτού. Στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ αυτών, ή κοντά σ' αυτή, βρίσκονται τα **ημιμέταλλα ή μεταλλοειδή**, που έχουν ιδιότητες μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων.

- Η ηλεκτρονιοσυγγένεια πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται E_A . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_{ea} .

- Η ηλεκτραρνητικότητα αναφέρεται σε άτομο ενωμένο με άλλα άτομα στο μόριο ένωσης. Αντίθετα, η έννοια της ενέργειας ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένειας αναφέρεται σε ελεύθερα άτομα, που βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση.



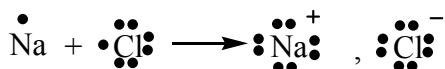
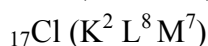
Με κάποιες εξαιρέσεις η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η ηλεκτραρνητικότητα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8 Σύμβολα Lewis των στοιχείων που ανήκουν σε κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα.

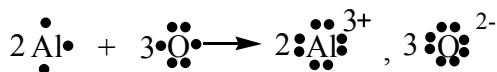
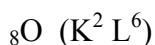
IA 1																		VIIIA 18
•H	IIA 2											IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	He:	
•Li	•Be•											•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•	
•Na	•Mg•	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIIB 7	VIIIB 8,9,10	IB 11	IIB 12			•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•	
•K	•Ca•											•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•	
•Rb	•Sr•											•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•	
•Cs	•Ba•											•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn•	
•Fr	•Ra•																	

Ιοντικές ενώσεις

Η ηλεκτρονιακή δομή του NaCl είναι:



Η ηλεκτρονιακή δομή του Al_2O_3 είναι:

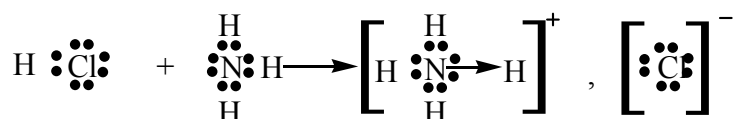


Ομοιοπολικές ενώσεις

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του HCl $\text{H} \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$ είναι:

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του H_2O $\text{H} \cdot\ddot{\text{O}}\cdot\text{H}$ είναι:

Χρησιμοποιώντας τους κατά Lewis τύπους μπορούμε να περιγράψουμε το σχηματισμό του χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) από NH_3 και HCl:



Ο δεσμός $\text{N} \rightarrow \text{H}$ ονομάζεται **ημιπολικός ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός**. Στους δεσμούς αυτούς το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων δεν προκύπτει με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, αλλά με προσφορά του ενός μόνο ατόμου. Σήμερα, ο δεσμός αυτός δεν αποτελεί ξεχωριστό είδος δεσμού, αλλά θεωρείται ως μια ειδική περίπτωση ομοιοπολικού δεσμού, καθώς δε διαφέρει σε κανένα ουσιαστικό σημείο από τον ομοιοπολικό δεσμό. Η προέλευση μόνο του κοινού ζεύγους είναι διαφορετική. Δηλα-

• Στους τύπους κατά Lewis για όλα τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούμε το ίδιο σύμβολο, π.χ. μια τελεία.

• Να παρατηρήσουμε ότι υπάρχουν περιπτώσεις ενώσεων, όπου τα άτομα δεν αποκτούν δομή ευγενούς αερίου (δεν ισχύει ο κανόνας της οκτάδας). Όμως, σε κάθε περίπτωση, όταν δημιουργείται χημικός δεσμός το σύστημα οδηγείται σε σταθερότερη κατάσταση.

δή, από τη στιγμή που δημιουργείται το κατιόν αμμωνίου τα 4 άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα με το άζωτο με τον ίδιο τρόπο.

Κανόνες για τη γραφή των τύπων κατά Lewis

Για να γράψουμε τους ηλεκτρονιακούς τύπους Lewis πολυπλοκότερων μορίων ή ιόντων ακολουθούμε την εξής σειρά πρακτικών κανόνων:

➤ Προσθέτουμε τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων που περιέχονται στο μόριο. Αν έχουμε ανιόν, προσθέτουμε τόσα ηλεκτρόνια επί πλέον, όσο είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ανιόντος, ενώ αν έχουμε κατιόν αφαιρούμε τόσα ηλεκτρόνια, όσο είναι το φορτίο του κατιόντος.

π.χ. στο SO_2 έχουμε : $6 + 2 \cdot 6 = 18$ ηλεκτρόνια σθένους

ομοίως, στο SO_4^{2-} : $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$

και στο NH_4^+ : $5 + 4 \cdot 1 - 1 = 8$

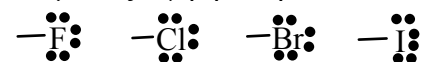
➤ Βρίσκουμε το κεντρικό άτομο της ένωσης. Κεντρικό άτομο είναι αυτό που έχει δείκτη 1 στον μοριακό τύπο της ένωσης. Αν υπάρχουν δύο άτομα με δείκτη 1, διαλέγουμε εκείνο που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Στη διαδικασία αυτή επιλογής του κεντρικού ατόμου αποκλείεται το άτομο του υδρογόνου. Π.χ. στο HNO_3 κεντρικό άτομο είναι το N.

➤ Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα περιφερειακά άτομα με απλούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων). Στις περιπτώσεις που έχουμε οξυγόνο και υδρογόνο στην ένωση, συνήθως συνδέουμε το τα άτομα υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου και αυτά με το κεντρικό άτομο.

➤ Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη (μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων) στα περιφερειακά άτομα, έτσι ώστε να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους των με 8 ηλεκτρόνια (εξαιρείται το άτομο H που συμπληρώνεται με δύο). Στο κεντρικό άτομο βάζουμε όσα ηλεκτρόνια περισσεύουν, ακόμα και αν χρειαστεί να υπερβούμε την οκτάδα ηλεκτρονίων.

➤ Αν το κεντρικό άτομο έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια, δοκιμάζουμε με διπλούς ή τριπλούς δεσμούς να καλύψουμε το ηλεκτρονιακό του έλλειμμα.

Επίσης, τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.



Τα άτομα O ή S στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν, είτε ένα απλό δεσμό και τρία μη δεσμικά ζεύγη, είτε δύο απλούς δεσμούς και δύο μη δεσμικά ζεύγη. Δηλαδή, $\text{—}\ddot{\text{S}}\cdot$ ή $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—H}$

Αν το άτομο N είναι στην άκρη του μορίου έχουμε:



- Κάθε απλή γραμμή παριστάνει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

Παράδειγμα 1.1

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HCN

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Προσθέτουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους: $1 + 4 + 5 = 10$

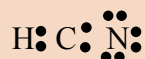
β. Κεντρικό άτομο επιλέγεται ο C, καθώς είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικός από το N.

γ. Συνδέουμε τα στο κεντρικό άτομο τα περιφερειακά άτομα με απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων):



Οπότε, χρησιμοποιούμε 4 ηλεκτρόνια και περισσεύουν $10 - 4 = 6$, δηλαδή, 3 ζεύγη ηλεκτρονίων.

δ. Τοποθετούμε τα 3 ζεύγη ηλεκτρονίων στο άτομο N, ώστε να αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων. Το άτομο H είναι ήδη τακτοποιημένο με δύο ηλεκτρόνια. Ο τύπος όμως δεν είναι αποδεκτός, γιατί το άτομο του C δεν έχει αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων.



ε. Για το λόγο αυτό δοκιμάζουμε το σχηματισμό διπλού ή τριπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων C και N.

1^η προσπάθεια



Το άτομο του άνθρακα εξακολουθεί να μην έχει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους του

2^η προσπάθεια



Όλα τα άτομα έχουν δομή ευγενούς, άρα ο ηλεκτρονιακός τύπος είναι αποδεκτός.

Παράδειγμα 1.2

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HClO

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Κεντρικό άτομο είναι το Cl

β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι: $1 + 7 + 6 = 14$

γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων: $\text{H} - \text{O} - \text{Cl}$

δ. $14 - 4 = 10$ (περισσεύουν άλλα 5 ζεύγη ηλεκτρονίων)

ε. Το άτομο του αλογόνου παίρνει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, ενώ τα υπόλοιπα 2 ζεύγη τοποθετούνται στο άτομο του οξυγόνου. Έτσι,



καταλήγουμε:

Παράδειγμα 1.3

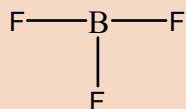
Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του BF_3

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι το B

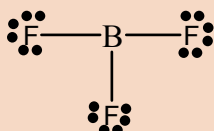
β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι : $3 + 3 \cdot 7 = 24$

γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων:



δ. Περισεύουν 18 ηλεκτρόνια.

Κάθε άτομο φθορίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, οπότε έχουμε:



Παράδειγμα 1.4

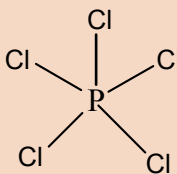
Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του PCl_5

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι ο P

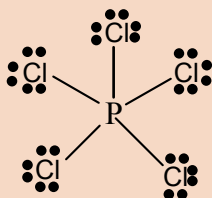
β. ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων είναι : $5 + 5 \cdot 7 = 40$

γ. Δημιουργούμε πέντε δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων :



δ. Περισεύουν 30 ηλεκτρόνια.

ε. Κάθε άτομο χλωρίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων και έχουμε:



Παράδειγμα 1.5

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO_2

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι το S.

β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι : $6 + 2 \cdot 6 = 18$

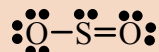
γ. Σχηματίζουμε δύο δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων: $\text{O} - \text{S} - \text{O}$

δ. Περισεύουν 14 ηλεκτρόνια

- Στην ένωση BF_3 το B δεν μπορεί να αποκτήσει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους της (γνωρίζουμε ότι τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμό).

- Στην ένωση PCl_5 το άτομο P έχει 10 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του.

Απ' αυτά 6 ζεύγη τοποθετούνται στα δύο άτομα του O, ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρονιακή οκτάδα. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που περισσεύει τοποθετείται στο κεντρικό άτομο (S). Όμως, αυτό δεν του εξασφαλίζει την ηλεκτρονιακή οκτάδα γι' αυτό δοκιμάζουμε διπλό δεσμό. Τελικά, ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO₂ είναι:

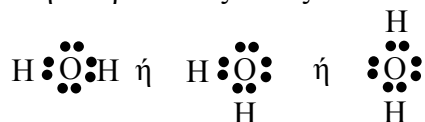


Εφαρμογές

Να γραφούν οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis των ενώσεων: HBrO, SF₆, SO₃, HNO₃

Σχήματα μορίων - Θεωρία VSEPR (βέσπερ)

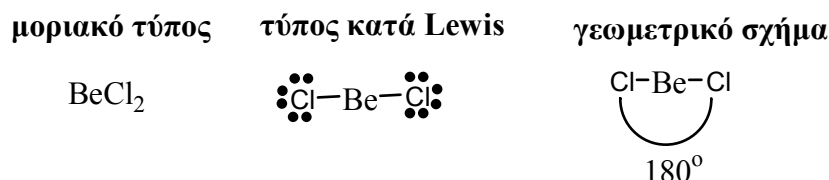
Ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του H₂O μπορεί να γραφεί:



Και οι τρεις αυτοί τύποι είναι σωστοί, γιατί στον τύπο του Lewis δεν καθορίζεται η γωνία μεταξύ των ατόμων, δηλαδή δεν περιγράφεται το σχήμα του μορίου. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διευθέτηση των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με μια σειρά από κανόνες που προκύπτουν από τη **θεωρία απόσωσης ηλεκτρονιακών ζευγών της στιβάδας σθένους VSEPR** (Valence, Shell, Electron, Pair, Repulsion). Η βασική ιδέα αυτής της θεωρίας είναι ότι τα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από ένα άτομο απωθούνται και παίρνουν θέση στο χώρο, ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα με το άλλο. Κατ' ανάλογο τρόπο απωθούνται οι τετράδες ηλεκτρονίων των διπλών δεσμών, οι εξάδες των τριπλών δεσμών και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, η γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση μια σειρά πρακτικών κανόνων:

Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει δύο ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι γραμμικό, δηλαδή, τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται ευθύγραμμα.

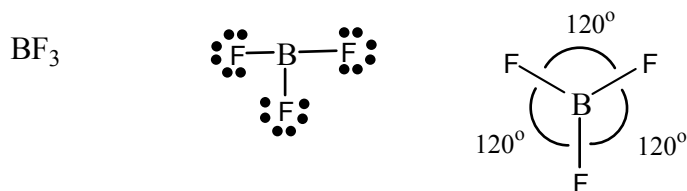
Παράδειγμα έχουμε το μόριο BeCl₂. Τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων του Be απομακρύνονται όσο το δυνατόν μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία 180°. Συνεπώς, το μόριο του BeCl₂ είναι γραμμικό.



Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι επίπεδο, καθώς τα τρία ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τριγωνικά γύρω από το άτομο.

Π.χ. το άτομο του B στο BF_3 διαθέτει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία διατάσσονται σ' ένα επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° .

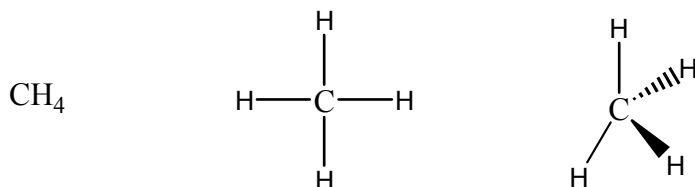
μοριακός τύπος τύπος κατά Lewis γεωμετρικό σχήμα



Όταν το κεντρικό άτομο έχει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι τετράεδρο, δηλαδή, τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο.

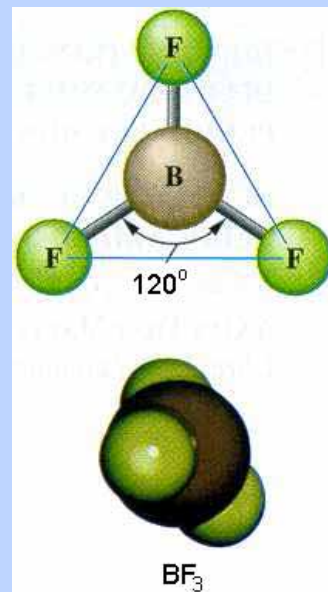
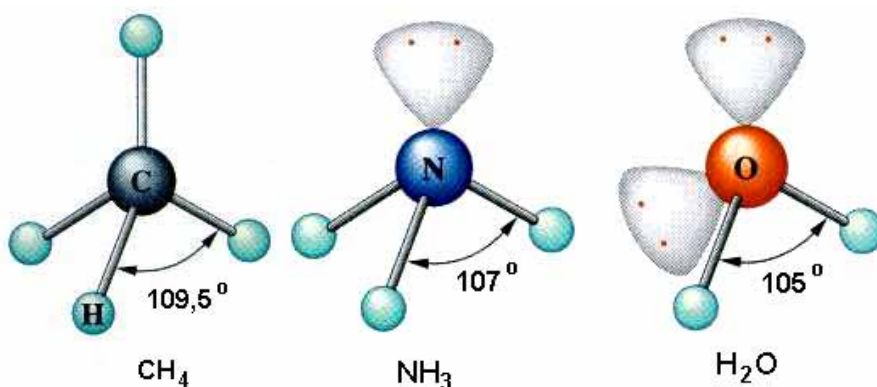
π.χ. τα άτομα του C στο μόριο του CH_4 διαθέτει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία διατάσσονται σε σχήμα κανονικού τετραέδρου. Η δε γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί μεταξύ τους είναι $109,5^\circ$.

μοριακός τύπος τύπος κατά Lewis γεωμετρικό σχήμα



Αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα

Τα πράγματα, όμως, περιπλέκονται όταν το κεντρικό άτομο διαθέτει και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μη δεσμικά ζεύγη απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ό,τι τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Έτσι, έχουμε αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τη γεωμετρία του μορίου του H_2O και της NH_3 σε συσχετισμό με αυτή του CH_4 , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



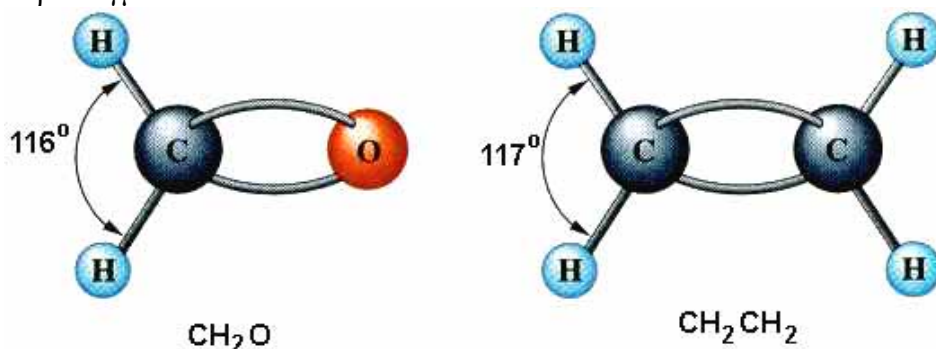
Τα μοριακά πρότυπα (μοντέλα) σε ανεπτυγμένη ή συμπιεσμένη μορφή πολλές φορές χρησιμοποιούνται για την παράσταση μοριακών ενώσεων, όπως του BF_3 που εικονίζεται παραπάνω.

- Στην τρισδιάστατη απεικόνιση η «γεμάτη σφήνα» χρησιμοποιείται για να δείξει δεσμό που είναι μπροστά από το χαρτί και η «διακεκομμένη σφήνα» δείχνει δεσμό που είναι πίσω από το χαρτί.

- Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι το ζεύγος που ανήκει μόνο σε ένα άτομο

ΣΧΗΜΑ 1.11 Αποκλίσεις από την κανονική τετραεδρική δομή, λόγω της παρουσίας των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων.

Επίσης οι πολλαπλοί δεσμοί, λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρονιακού φορτίου τους, απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ότι οι απλοί. Αυτό παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω μ' ένα παράδειγμα..



ΣΧΗΜΑ 1.12 Αποκλίσεις από την κανονική τριγωνική δομή λόγω της παρουσίας των πολλαπλών δεσμών

Συνοψίζοντας, η πρόβλεψή του σχήματος ενός μορίου με βάση τη θεωρία VSEPR ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

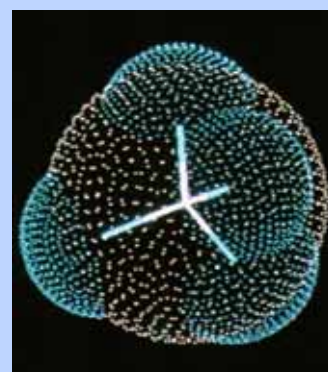
1. Γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis
2. Μετράμε το συνολικό αριθμό δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου
3. Με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR, βρίσκουμε τη γεωμετρική διάταξη των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο
4. Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα μη δεσμικά ζεύγη καθώς και οι πολλαπλοί δεσμοί καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο, απ' ότι τα δεσμικά και απλοί δεσμοί, αντίστοιχα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα σχήματα μορίων που προβλέπονται από τον τύπο Lewis και τους κανόνες της θεωρίας VSEPR.

Εφαρμογή


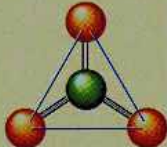


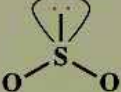
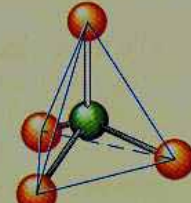
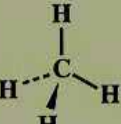
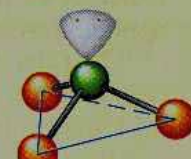
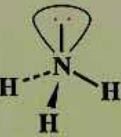
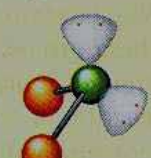
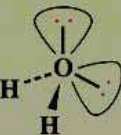
Να βρείτε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis καθώς και τη γεωμετρία των μορίων:

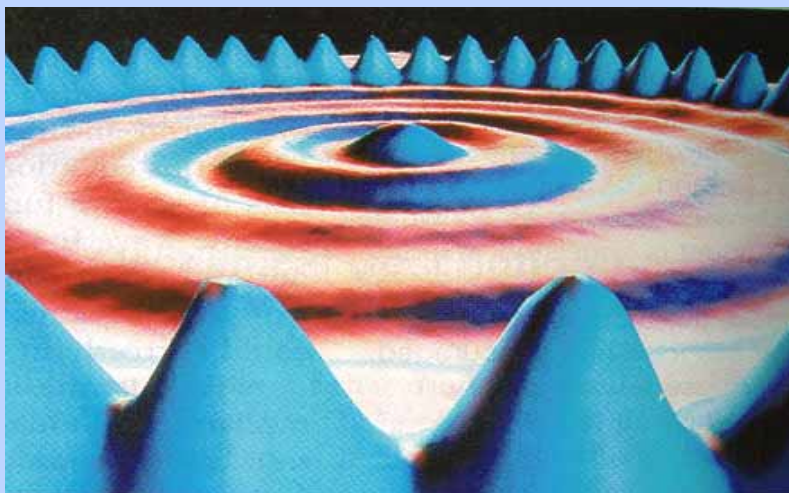
α. BeI₂ β. BBr₃ γ. CCl₄ δ. CS₂ ε. PH₃.



Μοριακό μοντέλο του μεθανίου: απεικόνιση μέσω υπολογιστή. Παρουσιάζεται η τετραεδρική κατανομή των δεσμών (δεσμικών ηλεκτρονίων), καθώς και η κατανομή των μη δεσμικών ηλεκτρονίων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9 Γεωμετρία μορίων με βάση τις αρχές της θεωρίας VSEPR

ΖΕΥΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ			ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Συνολικά	Δεσμικά	Μη δεσμικά			
2	2	0	Γραμμική		BeF_2 $\text{F} - \text{Be} - \text{F}$
3	$\left\{ \begin{array}{cc} 3 & 0 \\ 2 & 1 \end{array} \right\}$	0	Επίπεδη τριγωνική		BF_3 
					SO_2 
4	$\left\{ \begin{array}{cc} 4 & 0 \\ 3 & 1 \\ 2 & 2 \end{array} \right\}$	0	Τετραεδρική		CH_4 
					NH_3 
					H_2O 



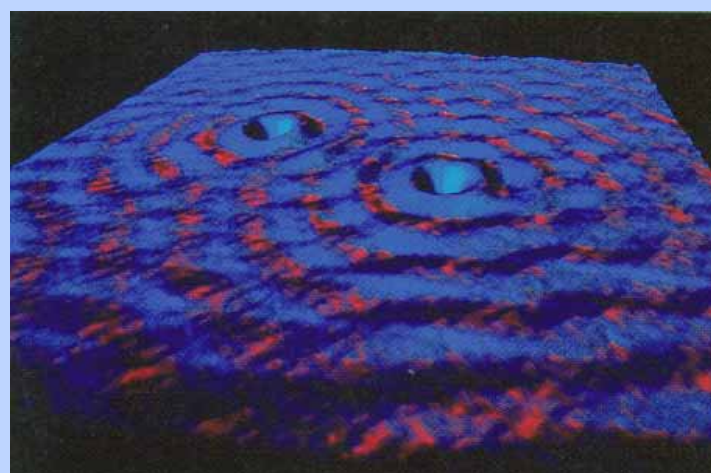
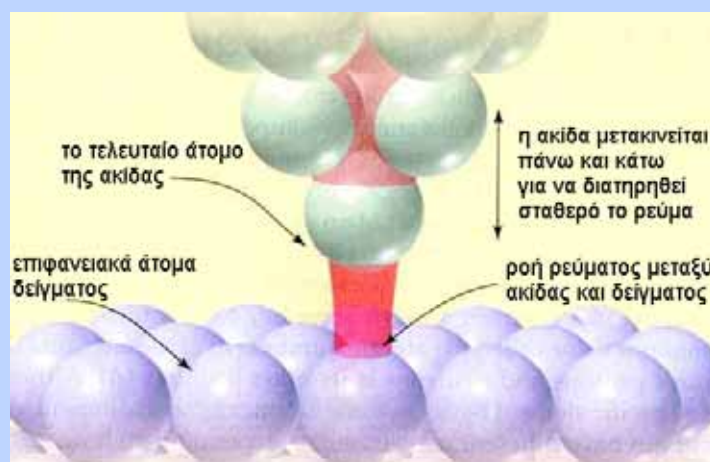
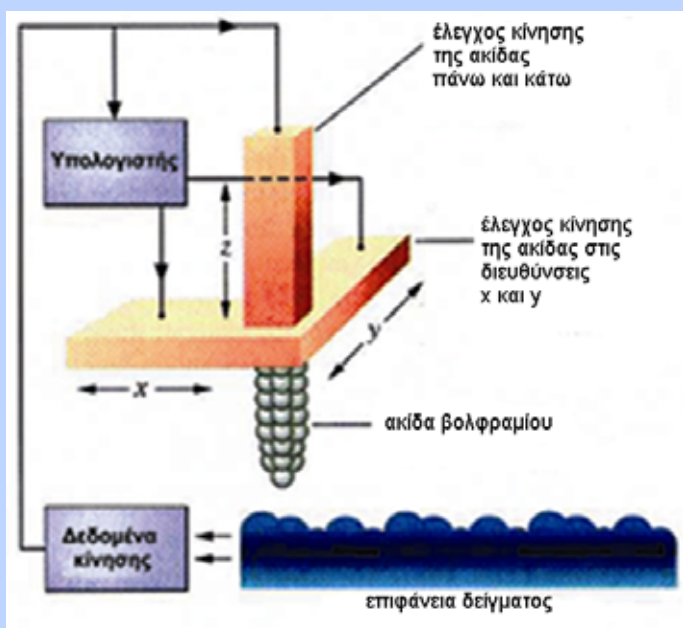
Γνωρίζεις ότι...

Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) σε δείγμα ατόμων σιδήρου

Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM)

Η Κβαντομηχανική είναι μια θεωρία που θεμελιώθηκε από τους De Broglie, Heisenberg και Schrödinger την περίοδο 1924 - 1927. Είναι μια θεωρία που περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης σε όλες τις λεπτομέρειές της και, συγκεκριμένα, όσα συμβαίνουν σε ατομική κλίμακα. Τα πράγματα σε πολύ μικρή κλίμακα συμπεριφέρονται κατά τρόπο που δε θυμίζουν σε τίποτα κάτι από την άμεση εμπειρία μας. Το άτομο δείχνει μια αραχνούφαντη οντότητα, περισσότερο χώρος παρά ουσία. Όλη του η μάζα είναι συγκεντρωμένη σ' ένα μικροσκοπικό κεντρικό πυρήνα. Έξω από τον πυρήνα, στο χώρο που κατοικείται με ηλεκτρόνια, εκεί όπου συντελείται η χημική δράση των ατόμων, βλέπουμε.... Η ακαταμάχητη εικόνα που οι περισσότεροι κρατούν είναι ότι τα μικροσκοπικά ηλεκτρόνια που διαγράφουν τροχιές γύρω από τον πυρήνα, όπως οι πλανήτες γύρω από τον ήλιο. Δηλαδή το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται σαν σωματίδιο. Όμως, τα πράγματα δεν είναι έτσι. Το ηλεκτρόνιο είναι κύμα, σαν πεταλούδα που κινείται εδώ και εκεί σ' ένα απέραντο χώρο, χωρίς να γνωρίζουμε επακριβώς τη θέση του, μόνο την πιθανότητα να βρεθεί κάπου γνωρίζουμε. Για την ακρίβεια όμως το ηλεκτρόνιο είναι και τα δύο και σωματίδιο και κύμα, «κυματοσωματίδιο» δηλαδή ή όπως αλλιώς θέλετε να το πούμε.

Αυτή η ατομική συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική απ' αυτή της καθημερινής μας εμπειρίας και είναι αρκετά δύσκολο να εξοικειωθεί κανείς μαζί της. Μοιάζει παράξενη και μυστηριώδης σε όλους, τόσο στους αρχάριους όσο και στους πεπειραμένους. Ακόμη και οι ειδικοί δεν την έχουν κατανοήσει στο βαθμό που θα ήθελαν - γεγονός απολύτως λογικό, εφόσον η άμεση ανθρώπινη εμπειρία, αλλά και ανθρώπινη διαίσθηση, συσχετίζονται με αντικείμενα μεγαλύτερου μεγέθους. Γνωρίζουμε πως συμπεριφέρονται τα μεγάλα αντικείμενα, αλλά τα πράγματα σε μικρή κλίμακα δε δρουν με τον ίδιο τρόπο. Επομένως, θα μάθουμε γι' αυτά μ' έναν κάπως αφηρημένο ή επινοητικό τρόπο, και όχι σχετίζοντας τα με την άμεση εμπειρία μας. Σ' αυτή την κατεύθυνση κινήθηκαν και τα βραβεία Νόμπελ φυσικής και χημείας 1998 που απονεμήθηκαν σε ανθρώπους που βοήθησαν την επιστήμη να διεισδύσει ακόμα περισσότερο στη συμπεριφορά των απειροελάχιστων σωματιδίων της ύλης, των ηλεκτρονίων. Εδώ όμως θα σταθούμε σε μια σχετικά νέα τεχνική που ανακαλύφθηκε το 1981 από τους Binnig και Rohrer στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης (βραβείο Νόμπελ 1986) και που φέρει το όνομα Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM-Scanning Tunneling Microscope). Έτσι, πραγματοποιήθηκε το όνειρο πολλών δεκαετιών και άνοιξε ο δρόμος για την απεικόνιση των ατόμων ή μορίων. Η αρχή λειτουργίας του STM στηρίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής. Ας πάρουμε δύο άτομα υδρογόνου δίπλα - δίπλα το ένα στο άλλο. Ας ονομάσουμε Α το ένα και Β το άλλο. Τότε το ηλεκτρόνιο του ενός ατόμου Α έχει κάποια πιθανότητα (όχι μεγάλη) να βρεθεί, σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, στο χώρο του άλλου ατόμου Β. Δηλαδή με άλλα λόγια, ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν μέσω «σήραγγας» από το ένα άτομο στο άλλο. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM), όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα, αποτελείται από μια ακίδα (probe) βολφραμίου που βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στο δείγμα ατόμων που θέλουμε να απεικονίσουμε.



ΣΧΗΜΑ α. Διαγραμματική παρουσίαση του Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (STM).

β. Η «σήραγγα» ηλεκτρονίων που δημιουργείται μεταξύ της ακίδας και δείγματος.

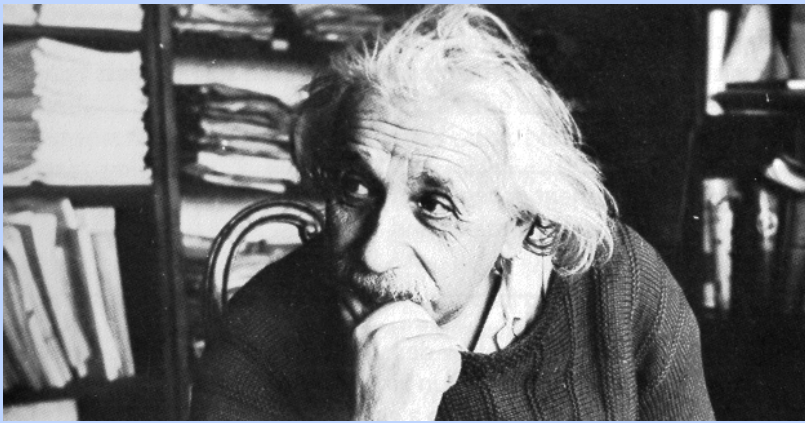
γ. Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) σε δείγμα ατόμων χαλκού

Η αιχμή αυτή της ακίδας, που είναι 1 - 2 άτομα, προσεγγίζει με ακρίβεια το δείγμα σε απόσταση ατομικής ακτίνας (10^{-8} cm). Τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από την ακίδα στο δείγμα ή αντίστροφα, όπως φαίνεται στο σχήμα, παράγοντας μικρή ποσότητα ρεύματος.

Η ένταση αυτού του ρεύματος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση ακίδας - δείγματος. Στη συνέχεια η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, μετακινούμενη πάνω - κάτω, δεξιά - αριστερά, ώστε να διατηρείται σταθερή η ένταση ρεύματος. Κατ' αυτό τον τρόπο η ακίδα ακολουθεί το περίγραμμα των καμπυλών των ατόμων του δείγματος. Οι μετακινήσεις αυτές ελέγχονται από ένα υπολογιστή, ο οποίος επεξεργαζόμενος τα δεδομένα δίνει τελικά την τοπογραφική απεικόνιση των ατόμων, με «κοιλάδες» και «λόφους», στην επιφάνεια του δείγματος.

Ο Μ. Crommie ερευνητής της IBM παρατηρώντας με STM τα άτομα μιας χάλκινης επιφάνειας έγραψε: «...παρά το γεγονός ότι όλοι είμαστε θιασώτες της κυματικής θεωρίας του ηλεκτρονίου, μόλις αντικρίσαμε τόσα κύματα στην επιφάνεια του χαλκού, πιστέψαμε ότι το μηχάνημα χάλασε. Αργότερα καταλάβαμε ότι είμαστε μάρτυρες της πιο εντυπωσιακής απεικόνισης των ηλεκτρονίων. Βλέπαμε τα ηλεκτρόνια σαν κύματα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης, κτυπούν τις προσμίξεις του χαλκού (βλέπε μπλε λακκούβες στο σχήμα), τα δε ανακλώμενα κύματα, λόγω συμβολής, δημιουργούν στάσιμο κύμα».

Αργότερα η ίδια πειραματική ομάδα πειραματιζόμενη με δείγμα ατόμων σιδήρου, κυκλικά διατεταγμένων σε περιφέρεια διαμέτρου 14 nm σε επιφάνεια χαλκού, πήραν την απεικόνιση που δίνεται στην προηγούμενη σελίδα. Τι πιο εντυπωσιακό! Περίτρηνη απόδειξη της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου.



Γνωρίζεις ότι...

Ο Αϊνστάιν και η αβεβαιότητα

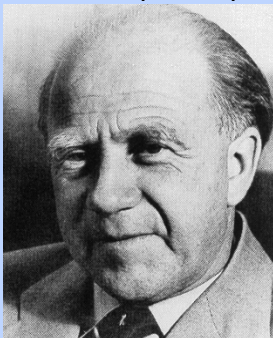
«Ο θεός δεν παίζει ζάρια με το σύμπαν» είπε ο Αϊνστάιν. Ήταν ο σύντομος τρόπος που διετύπωσε την αντίρρησή του για την εικόνα του σύμπαντος, που έδινε η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg. Το συμπέρασμα της αρχής αυτής είναι ότι το σύμπαν είναι απροσδιόριστο ακόμα και στα πιο βασικά του επίπεδα. Έτσι, μια και υπάρχει αβεβαιότητα στα πιο στοιχειώδη γεγονότα φαινόμενα, καμιά ακριβής σχέση η οποία να συνδέει το αίτιο με το αποτέλεσμα δεν μπορεί να υπάρξει. Αντίθετα, μάλιστα, σύμφωνα με τα λόγια του De Broglie, η κβαντική φυσική φαίνεται να «κυβερνιέται από στατιστικούς νόμους και όχι από αιτιατούς μηχανισμούς κρυμμένους ή όχι».

Ο Αϊνστάιν δεν μπορούσε ποτέ να δεχθεί αυτό το συμπέρασμα και αυτή του η θέση τον έφερε σε αύξουσα αντιπαράθεση με άλλους φυσικούς με το πέρασμα των χρόνων. Το έτος 1944 ο Αϊνστάιν εξέφρασε την άποψή του αυτή ξεκάθαρα σε μία επιστολή του προς τον M. Born. «Εσύ πιστεύεις», έγραφε, «σε ένα θεό που παίζει ζάρια και εγώ σε έναν ολοκληρωμένο νόμο και τάξη μέσα σε ένα κόσμο ο οποίος αντικειμενικά υπάρχει και τον οποίο προσπαθώ, μέσα στα όρια των δυνατοτήτων μου, να τον συλλάβω με υπολογισμούς. Σταθερά πιστεύω και ελπίζω, ότι κάποιος θ' ανακαλύψει έναν πιο ρεαλιστικό τρόπο ή καλύτερα μία πιο απτή βάση από αυτήν που έλαχε σε μένα να κάνω. Ακόμη και οι μεγάλες αρχικές επιτυχίες της κβαντομηχανικής δεν με κάνουν να πιστεύω στο παιχνίδι των ζαριών, παρόλο που φοβάμαι ότι οι νεότεροι συνάδελφοί μας παρουσιάζουν τη θέση μου αυτή σαν αποτέλεσμα των γηρατειών».

Ο Αϊνστάιν έκανε πολλές προσπάθειες να περιγράψει «νοητικά πειράματα» τα οποία θα έδειχναν, ότι το αίτιο και αιτιατό (αιτία και αποτέλεσμα) υπάρχουν και στο ατομικό και υποατομικό επίπεδο. Ένα νοητικό πείραμα είναι ένα πείραμα που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, παρά μόνο το φαντάζεται κανείς, αλλά το οποίο μπορεί να ελέγχει την ορθότητα μιας θεωρίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση των προσπαθειών του άλλοι φυσικοί έβρισκαν «ρωγμές», ψεγάδια, στα νοητικά του πειράματα. Έτσι, η αρχή της αβεβαιότητας επεκράτησε.

Η άποψη του Αϊνστάιν αναδεικνύεται και από μια άλλη δήλωση την οποία έκανε όταν άκουσε για κάποιο πείραμα το οποίο θα στόχευε στην κατάρριψη της θεωρίας της σχετικότητας. «Ο θεός», είπε, «είναι πανούργος αλλά δεν είναι μοχθηρός».

Πέρα όμως από αυτά, η κβαντομηχανική και η αρχή της αβεβαιότητας παραμένουν σαν οι ακρογωνιαίοι λίθοι της σύγχρονης φυσικής. Αν ο κόσμος του Αϊνστάιν στο θέμα αυτό είναι ορθός αυτό θα συμβαίνει σε κάποιο βαθύτερο επίπεδο στο οποίο ακόμα δεν έχουμε φτάσει



Heisenberg

«Ο θεός δεν παίζει ζάρια;
Εγώ όχι μόνο πιστεύω ότι παίζει,
αλλά ότι δεν ξέρει και που τα ρίχνει»
Steven Hawking



Ανακεφαλαίωση

1. Σήμερα, δε θεωρούμε ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση.
2. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις ψ , οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου και ονομάζονται *ατομικά τροχιακά*. Το ψ^2 προσδιορίζει την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα, στον οποίο είναι πιθανό να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Η πιο συνηθισμένη απεικόνιση του ψ^2 είναι οι οριακές καμπύλες. Το περίγραμμα των καμπυλών αυτών περικλείει το χώρο όπου ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο (90-99%).
3. Οι 4 κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου στο άτομο.
 - ❖ Ο κύριος κβαντικός αριθμός, $n = 1, 2, 3, \dots$, καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου. Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.
 - ❖ Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός, $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την διηλεκτρονιακή άπωση. Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l συγκροτούν την υποστιβάδα ή υποφλοιό.
 - ❖ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$, καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z . Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό.
 - ❖ Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin $m_s = +1/2, -1/2$, είναι ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου.Ηλεκτρόνια που έχουν τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς ίδιους ανήκουν στο ίδιο τροχιακό.
4. Έχουμε ένα μόνο είδος s τροχιακών τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα. Αντίθετα, υπάρχουν τρία είδη p τροχιακών που έχουν το σχήμα διπλού λοβού, με διαφορετικό προσανατολισμό το καθένα, στο χώρο. Απ' αυτά, το p_x , το p_y και το p_z , προσανατολίζονται αντίστοιχα στους άξονες x, y και z . Τέλος, έχουμε 5 είδη d τροχιακών και 7 είδη f τροχιακών τα οποία έχουν πολύπλοκα σχήματα.
5. Απαγορευτική αρχή Pauli: «είναι αδύνατον να υπάρχουν στο ίδιο άτομο ηλεκτρόνια με ίδιους όλους τους κβαντικούς αριθμούς». Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να έχει μια υποστιβάδα: $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$.
6. Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Αυτή είναι η αρχή της ελάχιστης ενέργειας.
7. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund: «Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα

spin. Μ' αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια έχουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin ».

8. Η αρχή δόμησης (aufbau) των ηλεκτρονίων σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση, είναι ο συνδυασμός της αρχής της ελάχιστης ενέργειας, της απαγορευτικής αρχής του Pauli και του κανόνα του Hund.
9. Τομέας του περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα ηλεκτρόνια σθένους (ηλεκτρόνια με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι του ίδιου είδους, π.χ. s , p , d , ή f . Ο τομέας s περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες. Ο τομέας p περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες. Ο τομέας d περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης και έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες). Ο τομέας f περιλαμβάνει τα στοιχεία της σειράς του λανθανίου και της σειράς του ακτινίου.
10. Κατά μήκος μιας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά (όταν το Z αυξάνεται), ενώ η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο χαρακτήρα αμετάλλου.
11. Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς κάτω (όταν το Z αυξάνεται), ενώ παράλληλα η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτροθετικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο μεταλλικό χαρακτήρα.
12. Οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis περιγράφουν με ικανοποιητικό τρόπο πως σχηματίζεται ένα μόριο. Για τη γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ο Lewis εισήγαγε σύμβολα για τα στοιχεία, όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες. Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας «Τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή, οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.»
13. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διεύθετη των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με βάση τη θεωρία VSEPR. Η βασική ιδέα της θεωρίας αυτής είναι ότι τα ζεύγη των ηλεκτρονίων (δεσμικά και μη δεσμικά) ενός ατόμου απομακρύνονται όσο μπορούν μεταξύ τους, ώστε να καταλαμβάνουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χώρο.

Λέξεις - κλειδιά

Συνθήκες του Bohr	Κβαντικοί αριθμοί
Αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg	Απαγορευτική Αρχή του Pauli
Κυματική θεωρία ύλης του De Broglie	Κανόνας του Hund
Κυματική εξίσωση του Schrödinger	Τομείς περιοδικού πίνακα
Ατομικό τροχιακό	Στοιχεία μετάπτωσης

Ατομική ακτίνα

Ηλεκτρονιακοί τύποι Lewis

Ενέργεια ιοντισμού

Κανόνας Οκτάδας

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

Θεωρία VSEPR



Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι τα κβάντα;
2. Ποιες είναι οι δυο συνθήκες του Bohr;
3. Ποια πειραματικά δεδομένα επαληθεύουν τη θεωρία του Bohr και ποια τη διαψεύδουν;
4. Τι είναι θεμελιώδης και τι διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου;
5. Ποια είναι η συμβολή της θεωρίας του de Broglie και της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg στην ανάπτυξη της κβαντομηχανικής;
6. Τι μπορούμε να προσδιορίσουμε με βάση τη κυματική εξίσωση του Schrödinger και σε ποια άτομα αναφέρεται;
7. Τι είναι το ατομικό τροχιακό και τι σχέση έχει με το ηλεκτρονιακό νέφος;
8. Τι τιμές παίρνει α) ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), β) ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (l), γ) ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) και δ) ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s); Τι εκφράζει ο καθένας απ' αυτούς;
9. Πόσα τροχιακά s , p , d και f έχει η στιβάδα N ενός ατόμου;
10. Πώς απεικονίζεται το s και πώς το p τροχιακό;
11. Να διατυπώσετε τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση (απαγορευτική αρχή του Pauli, η αρχή της ελάχιστης ενέργειας, ο κανόνας του Hund).
12. Με ποια σειρά συμπληρώνονται οι υποστιβάδες α) στο άτομο του υδρογόνου και β) σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο;
13. Τι κοινό έχουν τα στοιχεία που ανήκουν στην ίδια περίοδο και τι αυτά που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα;
14. Τι είναι η περιοδικότητα των στοιχείων και τι αντικατοπτρίζει;
15. Σε πόσους τομείς διαιρείται ο περιοδικός πίνακας και ποιες ομάδες περιλαμβάνει ο καθένας τομέας ;
16. Ποιες είναι οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως;
17. Σε ποιο τομέα του περιοδικού πίνακα ανήκουν οι λανθανίδες και οι ακτινίδες;
18. Πώς ορίζεται η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και πως η πρώτη ηλεκτρονιοσυγγένεια ενός στοιχείου;

- 19.** Πώς μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα, η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια των στοιχείων κατά μήκος μιας κύριας ομάδας και μιας περιόδου στον περιοδικό πίνακα;
- 20.** Τι περιγράφουν οι ηλεκτρονιακοί τύποι του Lewis;

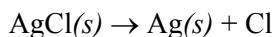
21. Τι αναφέρει ο κανόνας της οκτάδας;
22. Ποια είναι τα βασικά σημεία της θεωρίας VSEPR;
23. Τι σχήμα έχουν τα μόρια των ενώσεων: BeH_2 , BF_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O .

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Τροχιακά - Κβαντικοί αριθμοί

24. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη μετάβαση ηλεκτρονίου από τη τροχιά $n = 4$ σε $n = 2$ στο άτομο του υδρογόνου. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
25. Κατά τη διέγερση ατόμου υδρογόνου, ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την ενεργειακή στάθμη με $n = 1$ στην ενεργειακή στάθμη με $n = 4$. Ποια από τα παρακάτω δεδομένα είναι σωστά και ποια λάθος;
- Η ενεργειακή στάθμη με $n = 4$ αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.
 - Χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να ιοντιστεί ένα διεγερμένο άτομο υδρογόνου από ότι όταν το άτομο είναι στη θεμελιώδη του κατάσταση.
 - Το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται σε κατάσταση διέγερσης είναι κατά μέσο όρο πιο μακριά από τον πυρήνα
 - Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι η ίδια με αυτή της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$
 - Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι μεγαλύτερη αυτής που προκύπτει κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$.

- * 26. Μερικά γυαλιά ηλίου διαθέτουν ειδικούς φακούς που αλλάζουν χρώμα. Δηλαδή, οι φακοί γίνονται σκουρόχρωμοι, όταν εκτίθενται σε έντονο φως και ανοιχτόχρωμοι, όταν εκτίθενται στη σκιά. Αυτό συμβαίνει επειδή οι φακοί διαθέτουν μικρή ποσότητα AgCl το οποίο διασπάται από το φως σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο $\text{Ag}(s)$ που σχηματίζεται σκουραίνει το χρώμα του φακού. Απουσία φωτός η αντίστροφη αντίδραση λαμβάνει χώρα. Η ενέργεια που χρειάζεται για να γίνει η παραπάνω αντίδραση είναι 310 kJ mol^{-1} . Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να βρείτε την ελάχιστη συχνότητα ακτινοβολίας, ώστε να γίνει η παραπάνω αντίδραση. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ και $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

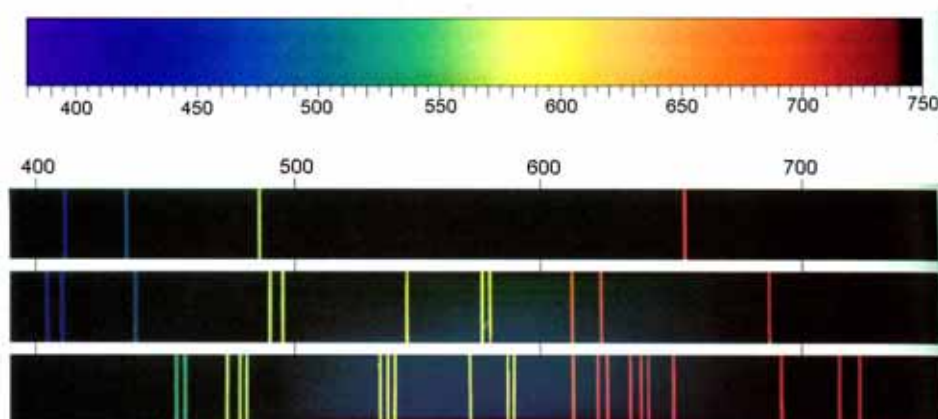
27. Ποιο είναι το μήκος κύματος ηλεκτρονίου, που έχει ταχύτητα $6 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ Δίνεται η μάζα του ηλεκτρονίου $9 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ και η σταθερά Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

$$6,7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$7,77 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$1,23 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

28. Ποια από τα παρακάτω φάσματα είναι συνεχή και ποια γραμμικά; Ποιο απ' αυτό αντιστοιχεί στο ατομικό φάσμα εκπομπής του H;



29. Να αντιστοιχίσετε τα ονόματα της πρώτης στήλης με θεωρία (ή εξίσωση) που αναφέρεται στη δεύτερη στήλη, καθώς και με τη φωτογραφία που βρίσκεται παρακάτω.

Bohr	κυματική θεωρίας της ύλης
de Broglie	αρχή της αβεβαιότητας
Heisenberg	κυκλική καθορισμένη τροχιά
Schrödinger	κυματική εξίσωση



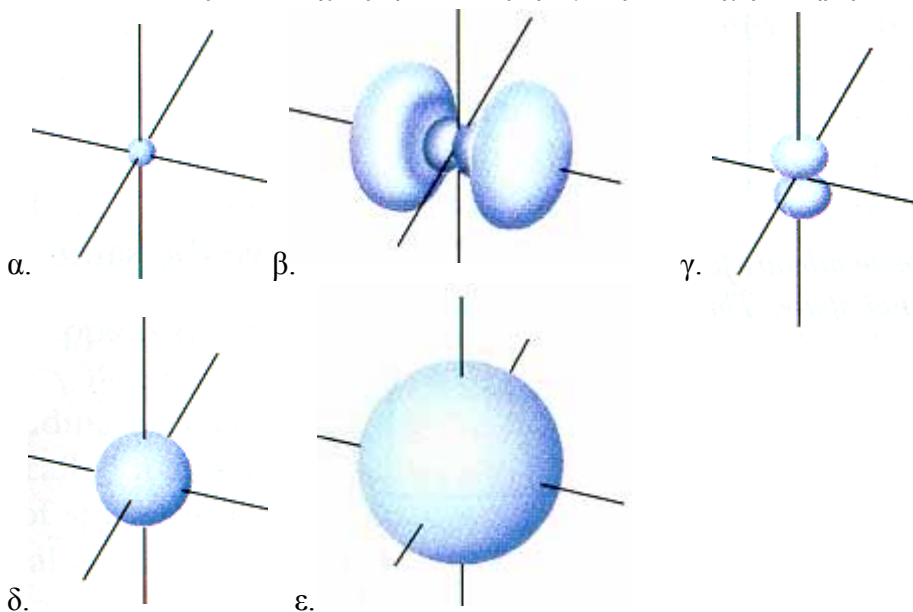
30. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
- Ο κύριος κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει ακέραιες τιμέςκαι καθορίζει το του τροχιακού.
- Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει τιμέςκαι καθορίζει το του ηλεκτρονιακού νέφους.
- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με, παίρνει τιμέςκαι δείχνει σε πιο ανήκει το ηλεκτρόνιο.
- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin συμβολίζεται με, παίρνει τιμέςκαι καθορίζει την του ηλεκτρονίου.
31. Να αιτιολογήσετε ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες:

- α. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας στιβάδας έχουν και τους 4 κβαντικούς αριθμούς ίδιους.
 β. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας υποστιβάδας έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό και τον ίδιο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό.
 γ. Τα ηλεκτρόνια του ίδιου τροχιακού έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, τον ίδιο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό και τον ίδιο μαγνητικό κβαντικό αριθμό.
 δ. Τα ηλεκτρόνια του τροχιακού $1s$ έχουν την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών $(1,1,1,+1/2)$

32. Να αντιστοιχίσετε τις υποστιβάδες της πρώτης στήλης με τις δυάδες των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών της δεύτερης στήλης.

$1s$	$(2,0)$
$2s$	$(3,2)$
$2p$	$(1,0)$
$3d$	$(4,3)$
$4f$	$(2,1)$
$3p$	$(3,1)$

33. Ποια από τα παρακάτω τροχιακά είναι το $1s$, $2s$, $2p_z$, $3p_x$ και $3s$ και να δώσετε τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς που τα χαρακτηρίζουν



34. Ένα ηλεκτρόνιο που ανήκει στο τροχιακό $3p_x$ έχει την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών.

- α. $(3, 0, 0, +1/2)$ β. $(3, 2, -1, -1/2)$ γ. $(3, 3, -1, +1/2)$ δ. $(3, 1, 1, +1/2)$

35. Ποιες από τις επόμενες τετράδες κβαντικών αριθμών είναι δυνατές και ποιες όχι;

- α. $(1, 0, 0, +1/2)$ β. $(1, 1, 1, -1/2)$ γ. $(2, 0, 0, +1/2)$
 δ. $(2, 1, -1, +1/2)$ ε. $(2, 0, 1, +1/2)$ στ. $(3, 2, -2, -1/2)$

36. Να δώσετε τα σύμβολα των τροχιακών που καθορίζονται από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών:

α. $n = 2, l = 1, m_l = -1$

β. $n = 3, l = 0, m_l = 0$

γ. $n = 4, l = 1, m_l = 1$

37. Πόσα τροχιακά υπάρχουν σε καθεμιά από τις παρακάτω υποστιβάδες:

α. $4s$ β. $4p$ γ. $6d$ δ. $5f$

38. Να γράψετε τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς καθενός ηλεκτρονίου που αντιστοιχεί σε ένα συμπληρωμένο $3p$ τροχιακό.

β. Αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης

39. Ποια από τις επόμενες ηλεκτρονιακές δομές ανταποκρίνεται στη θεμελιώδη κατάσταση του ${}_{26}\text{Fe}$

α. $K^2 L^8 M^8 N^8$

β. $K^2 L^8 M^9 N^5$

γ. $K^2 L^8 M^{14} N^2$

δ. $K^2 L^8 M^{16}$

40. Με ποια σειρά θα πληρωθούν τα παρακάτω τροχιακά, σύμφωνα με την αρχή δόμησης (aufbau): $4d, 4f, 5s, 5d, 6s$.

41. Ποια είναι σωστή ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου ${}_{25}\text{Mn}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

α. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

β. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^5$

γ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^2 4p^6$

δ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

42. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αναφέρεται στο άτομο ${}_{7}\text{N}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

α. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

β. $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

γ. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$

δ. $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow _ _ \uparrow$

43. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των παρακάτω ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση: ${}_{5}\text{B}, {}_{11}\text{Na}, {}_{18}\text{Ar}, {}_{16}\text{S}$.

44. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων: ${}_{20}\text{Ca}^{2+}, {}_{19}\text{K}^{+}, {}_{35}\text{Br}^{-}$.

Τι κοινό έχουν οι δομές αυτές;

45. Ορισμένες από τις ηλεκτρονιακές δομές ατόμων που δίνονται αναφέρονται σε διεγερμένη κατάσταση. Να γράψετε τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων.

α. $1s^1 2s^1$

β. $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$

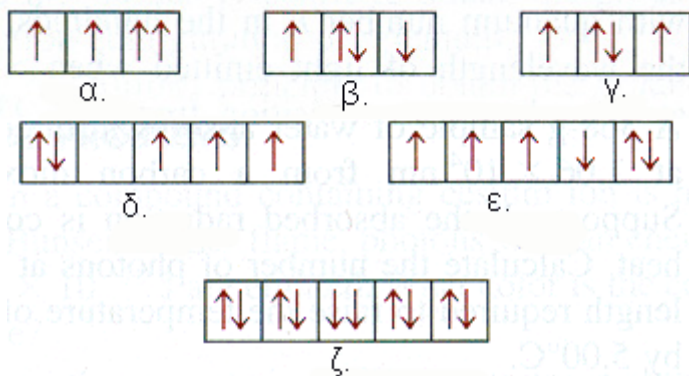
γ. $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$

δ. $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10} 4p^4$

ε. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4 3d^1$

46. Να βρείτε ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή του ${}^6\text{C}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση και να αναγράψετε τις τιμές όλων των κβαντικών αριθμών των ηλεκτρονίων του.

47. Ποιες από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές παραβιάζουν την απαγορευτική αρχή του Pauli και ποιες τον κανόνα του Hund;



γ. Περιοδικός πίνακας

48. Να γίνει αντιστοίχιση μεταξύ της παλιάς (1^η στήλη) και νέας αρίθμησης (2^η στήλη) των ομάδων του περιοδικού πίνακα.

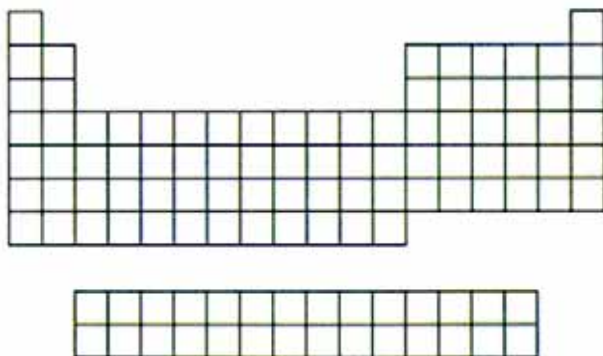
IA	3
IIIB	5
VB	18
VIIA	1

49. Να γίνει αντιστοίχιση μεταξύ του αριθμού της ομάδας (1^η στήλη) και του ονόματος που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

I _A	ευγενή αέρια
II _A	αλκάλια
VII _A	αλκαλικές γαίες
VIII _A	αλογόνα

50. Να βρείτε σε ποια περιοχή του περιοδικού πίνακα βρίσκονται:

- α. οι κύριες ομάδες β. τα αλκάλια γ. οι αλκαλικές γαίες
δ. οι λανθανίδες ε. τα αλογόνα στ. τα ευγενή αέρια



51. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε σε ποια περίοδο και ποιο τομέα ανήκουν τα στοιχεία $_{17}\text{Cl}$, $_{22}\text{Ti}$ (τιτάνιο), $_{36}\text{Kr}$ (κρυπτό) και $_{58}\text{Ce}$ (δημήτριο).

52. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{23}\text{V}$, $_{27}\text{Co}$, $_{31}\text{Ga}$, $_{35}\text{Br}$, $_{40}\text{Zr}$ ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης.

*** 53.** Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή τους να απαντήσετε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{17}\text{A}$, $_{24}\text{B}$, $_{35}\text{Γ}$, $_{56}\text{Δ}$ σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις και ποια από τα $_{16}\text{X}$, $_{36}\text{Ψ}$, $_{41}\text{Ω}$, $_{53}\text{Τ}$ σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα;

*** 54.** Να κάνετε τις αντιστοιχίες:

Ελαφρά κίτρινο αέριο που αντιδρά με το νερό	N_2
Μεταλλοειδές σκληρό με υψηλό σ.π.	Al
Αέριο, άχρωμο, άοσμο	F_2
Μέταλλο πιο δραστικό από το Fe το οποίο δεν διαβρώνεται στον αέρα	Na
Μαλακό μέταλλο	B

55. Να γίνει αντιστοίχιση των στοιχείων της πρώτης στήλης με την ατομική ακτίνα τους που είναι γραμμένη στη δεύτερη στήλη.

Στοιχείο	ατομική ακτίνα / \AA
$_{11}\text{Na}$	2,27
$_{17}\text{Cl}$	1,54
$_{19}\text{K}$	2,48
$_{37}\text{Rb}$	0,99

- 56.** Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
- Στοιχεία που εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο κάτω αριστερό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ ή με ισχυρό χαρακτήρα.
 - Στοιχεία που εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο δεξιό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ ή με ισχυρό χαρακτήρα.....
 - Στα στοιχεία της ίδιας κύριας όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός ελαττώνεται η ενέργεια ιοντισμού και το άτομο πιο εύκολα μεταπίπτει σε
 - Στα στοιχεία της ίδιας όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός κατά κανόνα αυξάνεται η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας. Δηλαδή, τα στοιχεία πιο εύκολα μεταπίπτουν σε
- 57.** Να κυκλώσετε τις περιοχές του περιοδικού πίνακα στις οποίες
- τα στοιχεία έχουν τη μικρότερη πρώτη ενέργεια ιοντισμού
 - τα στοιχεία έχουν τη μέγιστη ατομική ακτίνα
 - τα στοιχεία έχουν την πιο αρνητική τιμή ηλεκτρονιοσυγγένειας

- 58.** Να αιτιολογήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες:
- Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ${}_9\text{F}$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του ${}_3\text{Li}$.
 - Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του ${}_{11}\text{Na}$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του ${}_3\text{Li}$.
 - Η ενέργεια ιοντισμού του ${}_{19}\text{K}$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ${}_3\text{Li}$.
 - Η ενέργεια ιοντισμού του ${}_9\text{F}$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ${}_3\text{Li}$.
- 59.** Τα στοιχεία Rb ($Z=37$) και Na ($Z=11$) ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων (IA). Ποιο από τα δύο στοιχεία έχει μικρότερη ατομική ακτίνα, ποιο μικρότερη ενέργεια ιοντισμού και ποιο μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα και γιατί;
- 60.** Γιατί η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του Li ($Z=3$) είναι πολύ μεγαλύτερη της αντίστοιχης του Be ($Z=4$);

61. Να ερμηνεύσετε με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή γιατί η ηλεκτρονιοσυγγένεια του F έχει αρνητική τιμή, ενώ του Ne θετική.

γ. Ηλεκτρονιακοί Τύποι κατά Lewis - Σχήματα μορίων

62. Να γράψετε τα σύμβολα Lewis των παρακάτω στοιχείων: O, Cl, Al, Na, Ca, P, Ne.

63. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ιοντικών ενώσεων: Na_2O , MgCl_2 , CaO , AlN και K_2S .

64. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ομοιοπολικών ενώσεων: NH_3 , CO_2 , AlCl_3 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, SBr_6 .

65. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των παρακάτω ενώσεων: HNO_2 , H_2SO_4 , HClO_4 , NH_4ClO_4 , NH_4NO_3 .

****66.** Με βάση τα σύμβολα Lewis να προβλέψετε τα προϊόντα των αντιδράσεων:

1. $\text{Mg} + \text{N}$ 2. $\text{Al} + \text{Br}$ 3. $\text{Na} + \text{S}$ 4. $\text{I} + \text{Cl}$

67. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis της ομοιοπολικής ένωσης BeH_2 και να περιγράψετε το γεωμετρικό της σχήμα.

68. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis του αιθινίου $\text{HC}\equiv\text{CH}$ και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.

69. Να γράψετε τον τύπο κατά Lewis του CF_4 και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.

70. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι γραμμικό;

α. CH_4 β. BeCl_2 γ. NH_3 δ. BCl_3

71. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι επίπεδο;

α. CH_4 β. H_2O γ. NH_3 δ. BCl_3

72. Ποιο από τα επόμενα μόρια έχει σχήμα κανονικού τετραέδρου;

α. $\text{CH}\equiv\text{CH}$ β. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ γ. CBr_4 δ. HCl

Γενικά προβλήματα

- * **73.** Ο ήλιος περιβάλλεται από λευκό αέριο που ονομάζεται κορώνα, το οποίο είναι ορατό κατά τη διάρκεια ολικής έκλειψης του ηλίου. Η θερμοκρασία της κορώνας είναι της τάξεως των εκατομμυρίων βαθμών Κελσίου. Κάτω από αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες τα μόρια διασπώνται και πολλά ηλεκτρόνια αποσπώνται από τα άτομα τους. Οι αστρονόμοι έχουν καταφέρει να προσδιορίσουν τη θερμοκρασία της κορώνας, μελετώντας το φάσμα εκπομπής των ιόντων ορισμένων στοιχείων. Για παράδειγμα το φάσμα εκπομπής των ιόντων Fe^{14+} έχει ανιχνευθεί στην ηλιακή ακτινοβολία. Με βάση το δεδομένο ότι η ενέργεια που χρειάζεται για να μετατραπεί ο Fe^{13+} σε Fe^{14+} είναι $3,5 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$ και ότι η μέση κινητική ενέργεια 1 mol αερίων είναι $3/2 RT$ και $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία της κορώνας.



$2,8 \cdot 10^6 \text{ K}$

- 74.** Οι κβαντικοί αριθμοί 4 ηλεκτρονίων που ανήκουν στο ίδιο άτομο είναι:

α. $n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = +1/2$

β. $n = 3, l = 2, m_l = 1, m_s = +1/2$

γ. $n = 3, l = 2, m_l = -2, m_s = -1/2$

δ. $n = 3, l = 1, m_l = 1, m_s = -1/2$

Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνια κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

- 75.** Οι τέσσερις πρώτες ενέργειες ιοντισμού ενός στοιχείου είναι αντίστοιχα: $E_{i1} = 738 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{i2} = 1450 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{i3} = 7,7 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $E_{i4} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Σε ποια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό και γιατί.

- * **76.** Δίνονται οι παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές:

α. $[\text{He}] 2s^1 2p^5$

β. $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$

γ. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2 4s^1$

δ. $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$

Να βρείτε σε ποια στοιχεία ανήκουν οι ηλεκτρονιακές αυτές δομές αφού προηγουμένως προσδιορίσετε αν αυτές ανήκουν σε διεγερμένα άτομα.

- * **77.** Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει μεγαλύτερο μέγεθος και γιατί;

α. $\text{}^{7}\text{N}^{3-}$ ή $\text{}^{7}\text{F}^{-}$

β. Mg^{2+} ή Ca^{2+}

γ. Fe^{2+} ή Fe^{3+}

- 78.** Δίνονται τα στοιχεία ${}_8\text{A}$ και ${}_6\text{B}$ και ζητούνται:

α. Σε ποια περίοδο και ποιο τομέα του περιοδικού συστήματος ανήκει το καθένα από αυτά;

β. Αν σχηματίζουν ένωση BA_2 , ποιος είναι ο τύπος κατά Lewis της ένωσης;

γ. Ποιο είναι το σχήμα του μορίου BA_2 ;

✿ ✿

79. Το διάγραμμα αναπαριστά ένα μέρος του περιοδικού πίνακα όπου αναφέρονται μερικά στοιχεία όχι με τα σύμβολα τους, αλλά με γράμματα από το Α έως το Κ.

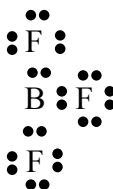
[illegible]

Να απαντήσετε στις επόμενες ερωτήσεις αναφερόμενοι στα γράμματα Α έως Κ.

- α. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει ως κατιόν ιοντικές ενώσεις.
- β. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει ως ανιόν ιοντικές ενώσεις.
- γ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει επαμφοτερίζον οξείδιο.
- δ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει έγχρωμο σύμπλοκο ιόν.
- ε. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει οξείδιο με τύπο XO.
- στ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει με το υδρογόνο αέρια ένωση με τύπο ΨH_3 .
- ζ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που είναι ευγενές αέριο.

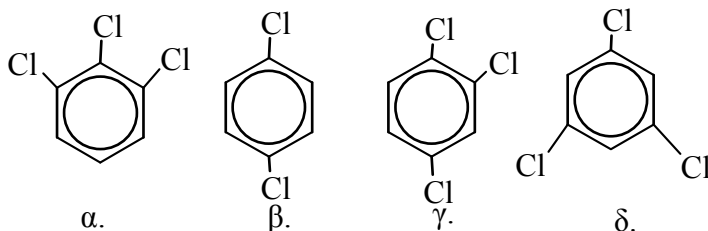
80. Στην άσκηση αυτή δίνονται 4 προτάσεις, να απαντήσετε με:

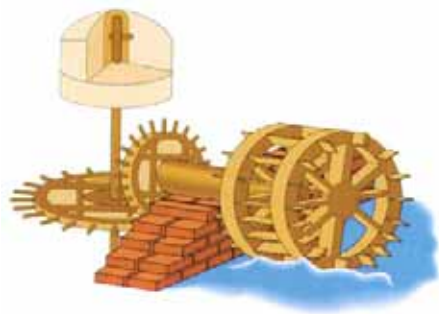
- A: αν μόνο οι προτάσεις 1, 2, 3 είναι σωστές
B: αν μόνο οι προτάσεις 1,2 είναι σωστές
Γ: αν όλες είναι σωστές
Δ: αν όλες είναι λάθος.
Ο ηλεκτρονιακός τύπος του BF_3 είναι:



1. Το BF_3 είναι επίπεδο μόριο.
2. Η γωνία F—B—F είναι 120° .
3. Το BF_3 λόγω συμμετρίας δεν παρουσιάζει πολικότητα.
4. Κάθε άτομο στο μόριο του BF_3 έχει αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου.

81. Να τοποθετήσετε τα επόμενα σώματα κατά σειρά αυξανόμενης διπολικής ροπής.





Δραστηριότητα

Τα ηλεκτρικά καλώδια οικιακής χρήσεως είναι κατά κύριο λόγο από χαλκό. Όμως, ο χαλκός δεν είναι το μοναδικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα που παρουσιάζει τις επιθυμητές αυτές ιδιότητες αγωγής ρεύματος. Βασιζόμενοι στις γνώσεις σχετικά με το περιοδικό πίνακα και την περιοδική τάση που παρουσιάζουν τα στοιχεία να επιλέξετε κατάλληλο μέταλλο που θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική λύση. Να υποστηρίξετε την επιλογή αυτή στηριζόμενοι στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων που προτείνετε.

Απαντήσεις στις ασκήσεις

- | | | |
|--|---|--|
| 25. Λ, Λ, Σ, Σ, Σ | (1, 0, 0, -1/2) | δομή ευγενούς αερίου |
| 31. α. Λ β. Σ γ. Σ δ. Λ | (2, 0, 0, +1/2) | Με πρόσληψη 1 e ⁻ |
| 33. α. 1s (1, 0, 0) | (2, 0, 0, -1/2) | από το άτομο του Ne |
| β. 3p _x (3, 1, 1) | (2, 1, 1, -1/2) | φεύγει από τη δομή |
| γ. 2p _z (2, 1, 0) | (2, 1, 0, -1/2) | ευγενούς αερίου |
| δ. 2s (2, 0, 0) | | |
| ε. 3s (3, 0, 0) | | |
| 34. δ | 47. οι α, ζ δεν | 70. β |
| 35. α, γ, δ, στ | υπακούουν στον Pauli | 71. δ |
| 36. 2p _y , 3s, 4p _x | και β, δ, ε στο Hund. | 72. γ |
| 37. 1, 3, 5, 7 | 51. ¹⁷ Cl (3 ^η περίοδος, | 74. 3p < 3d < 4s |
| 38. (3, 1, -1, ±1/2) | τομέας p) | 75. ΙΙΑ |
| (3, 1, 0, ±1/2) | ²² Ti (4 ^η περ., τομ. d) | 76. Ο διεγερμένο, Br |
| (3, 1, 1, ±1/2) | ³⁶ Kr (4 ^η περ., τομ. p) | σε θεμελιώδη |
| 39. γ | ⁵⁸ Ce (6 ^η περ., τομ. f) | κατάσταση, P |
| 40. 5s, 4d, 6s, 4f, 5d | 52. V, Co, Zr | διεγερμένο, In σε |
| 41. δ | 53. ²⁴ B, ⁴¹ Ω | θεμελιώδη κατάσταση. |
| 42. γ | 58. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ | 77. α. ⁷ N ³⁻ β. Ca ²⁺ |
| 45. α. 1s ² , β. 1s ² 2s ² 2p ³ | 59. Na, Rb, Rb | γ. Fe ²⁺ |
| γ. 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹ | 60. Περισσότερη | 78. Γραμμικό |
| δ. [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | ενέργεια χρειάζεται | 79. α. Α, β. Ζ, γ. Ε, |
| ε. [Ne] 3s ² 3p ⁵ | για να απομακρυνθεί | δ. Δ, ε. Γ, στ. Ε, ζ. Κ |
| 46. 1s ² 2s ² 2p ² | ένα 1s e ⁻ από ότι ένα | 80. Α |
| (1, 0, 0, +1/2) | 2s e ⁻ . | 81. β=δ<γ<α |
| | 61. Με πρόσληψη 1 e ⁻ | |
| | το άτομο του F αποκτά | |



2

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 2.1. Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος
 - 2.2. Εντροπία, δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος και χημικές αντιδράσεις
 - 2.3. Ελεύθερη ενέργεια, χημικές αντιδράσεις και ισορροπία
 - 2.4. Εφαρμογές των θερμοδυναμικών νόμων για την εξήγηση διαφόρων φαινομένων της καθημερινής ζωής
- Ερωτήσεις - Προβλήματα

«Στο τεράστιο εργοστάσιο της Φύσεως η Αρχή της Εντροπίας διαδραματίζει ρόλο διευθυντού, διότι υπαγορεύει τον τρόπο και τη μέθοδο ολόκληρης της επιχειρήσεως, ενώ η Αρχή της Ενέργειας απλώς χρησιμεύει στην τήρηση των λογιστικών βιβλίων και δίνει ισολογισμό των χρεώσεων και πιστώσεων»

R. Emden



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο και να τον εφαρμόζεις σε αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερό όγκο ή γίνονται υπό σταθερή πίεση. Να γράφεις τη σχέση μεταξύ της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας (ΔU) και της μεταβολής της ενθαλπίας (ΔH).
- Να εξηγείς τι είναι εντροπία (S) και να αναφέρεις το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Να συνδέεις την εντροπία ενός συστήματος με τη φυσική κατάσταση αυτού. Να προβλέπεις το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας (ΔS) σε ορισμένες φυσικές ή χημικές μεταβολές. Να υπολογίζεις τη μεταβολή της εντροπίας μιας αντίδρασης (ΔS), αν γνωρίζεις την εντροπία καθενός αντιδρώντος και προϊόντος.
- Να ορίζεις τι είναι ελεύθερη ενέργεια (G). Να συνδέεις τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG), με τις μεταβολές ενθαλπίας (ΔH) και τις μεταβολές εντροπίας (ΔS). Να υπολογίζεις τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) μιας αντίδρασης, αν γνωρίζεις τις μεταβολές (ΔG) καθενός αντιδρώντος και προϊόντος.
- Να προσδιορίζεις το πρόσημο του ΔG μιας αντίδρασης, αν γνωρίζεις το πρόσημο των ΔH και ΔS και τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Να προβλέπεις με βάση το πρόσημο της μεταβολής ΔG , αν μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι.
- Να συνδέεις τη τιμή της ΔG με τη θερμοδυναμική σταθερότητα μιας ένωσης, με το χρήσιμο έργο που μπορεί να παράγει ένα χημικό σύστημα και τη σύσταση ενός αντιδρώντος μίγματος.
- Να εξηγείς διάφορα φαινόμενα της καθημερινής ζωής με τη βοήθεια των νόμων της θερμοδυναμικής π.χ. στη βιολογία, στη βιομηχανία, στην οικοδομική, οικονομία κλπ.



Σε γενικές γραμμές, μια μεταβολή γίνεται αυθόρμητα, όταν το σύστημα οδηγείται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη ($\Delta H < 0$) και το μέτρο της αταξίας του συστήματος αυξάνει ($\Delta S > 0$) ή καλύτερα όταν $\Delta H - T\Delta S < 0$. Η κατάρρευση πολυώροφου κτιρίου με τη βοήθεια εκρηκτικών, στρατηγικά τοποθετημένων στο ισόγειο, μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τις αρχές της θερμοδυναμικής. Από τη στιγμή της πυροδότησης του εκρηκτικού μηχανισμού όλα συνηγορούν υπέρ της πτώσης του κτιρίου. Τόσο το $\Delta H < 0$ (κατεβαίνει η δυναμική ενέργεια του συστήματος), όσο και το $\Delta S > 0$ (αυξάνει το μέτρο της αταξίας του συστήματος, καθώς από ένα οργανωμένο κτιριακό συγκρότημα καταλήγουμε σ' ένα σωρό πέτρες τούβλα και άλλα οικοδομικά υλικά).

2 ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Εισαγωγή

Η Θερμοδυναμική μελετά τις ενεργειακές μετατροπές που συνοδεύουν τα φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Κλάδος αυτής είναι η Χημική Θερμοδυναμική που εστιάζεται στις χημικές αντιδράσεις. Η Θερμοχημεία, που μελετήσαμε στη Β' Λυκείου, αποτελεί μέρος αυτής και η ενθαλπία χαρακτηρίζεται ως ένα βασικό θερμοδυναμικό μέγεθος. Η θερμοδυναμική στηριζόμενη στους αντίστοιχους νόμους και χωρίς να αναφέρεται στην ατομική ή μοριακή σύσταση της ύλης, δίνει απάντηση στα εξής ερωτήματα:

1. Πότε μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα;
2. Πόσο μπορεί να προχωρήσει μια αντίδραση, ποια δηλαδή είναι η θέση χημικής ισορροπίας;
3. Ποιες ενεργειακές μεταβολές συνοδεύουν την αντίδραση;

Ωστόσο, το αδύνατο σημείο της θερμοδυναμικής είναι ότι δε θίγει καθόλου το θέμα του χρόνου. Αυτό αποτελεί αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής. Έτσι, υπάρχουν αυθόρμητες αντιδράσεις εξαιρετικά αργές, που θεωρούνται πρακτικά αδύνατες.

2.1 Πρώτος Θερμοδυναμικός νόμος

Πριν προχωρήσουμε στη διατύπωση των θερμοδυναμικών νόμων, είναι απαραίτητο να δώσουμε τους παρακάτω ορισμούς:

Σύστημα: είναι η ουσία ή το μίγμα ουσιών που μελετάμε.

Περιβάλλον: είναι οτιδήποτε άλλο εκτός από το σύστημα. π.χ. αν μελετάμε ποσότητα 3 mol CO_2 που περιέχονται σ' ένα δοχείο, τότε σύστημα είναι τα 3 mol CO_2 .

Αναφέρονται 3 τύποι συστημάτων:

Το ανοικτό σύστημα: είναι το σύστημα που ανταλλάσσει ύλη και ενέργεια με το περιβάλλον.

Το κλειστό σύστημα: είναι αυτό που ανταλλάσσει ενέργεια αλλά όχι ύλη με το περιβάλλον.

Το αδιαβατικό κλειστό ή απομονωμένο σύστημα: το σύστημα αυτό δεν ανταλλάσσει ούτε ύλη ούτε ενέργεια με το περιβάλλον.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Διάφοροι τύποι συστημάτων από αριστερά προς τα δεξιά: ανοικτό, κλειστό, αδιαβατικό κλειστό.



Αυθόρμητη μεταβολή.



Μη αυθόρμητη μεταβολή.

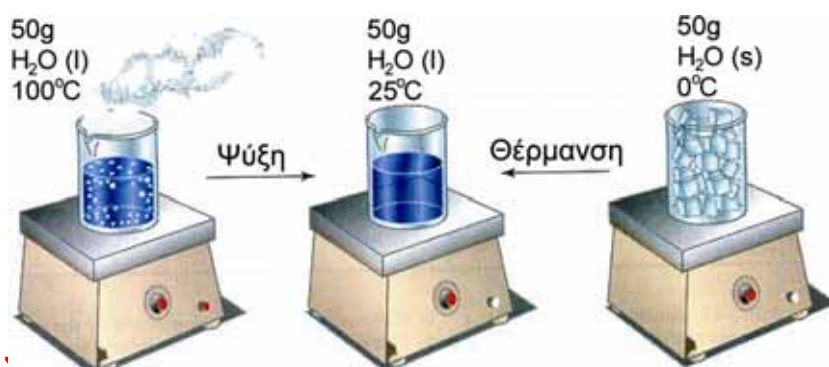
• Αυθόρμητη μεταβολή

Είναι μια μεταβολή που γίνεται από μόνη της χωρίς εξωτερική επίδραση, όπως π.χ. η πτώση μιας πέτρας από υψηλότερο σε χαμηλότερο σημείο, ή η ψύξη ενός υπέρθερμου μετάλλου κλπ.



Σύστημα και περιβάλλον. Συνήθως αναφερόμαστε σε κλειστά συστήματα, όπου γίνεται ανταλλαγή ενέργειας αλλά όχι ύλης με το περιβάλλον.

Κάθε σύστημα περιέχει ορισμένο ποσό ενέργειας που ονομάζεται **εσωτερική ενέργεια (U)**. Αυτή αντιπροσωπεύει την ολική ενέργεια, κινητική και δυναμική, όλων των σωματιδίων που υπάρχουν στο σύστημα (ατόμων, μορίων, ιόντων, υποατομικών σωματιδίων). Η εσωτερική ενέργεια, όπως η ενθαλπία (Κεφάλαιο 2 - θερμοχημεία, Β' Λυκείου), είναι **καταστατική ιδιότητα (ή καταστατική συνάρτηση)**. Δηλαδή, η τιμή της εξαρτάται μόνο από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με το οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή. Τέλος να παρατηρήσουμε, ότι η τιμή της εσωτερικής ενέργειας U ενός συστήματος δεν μπορεί να υπολογιστεί. Εκείνο που μπορεί να μετρηθεί, με τη βοήθεια της θερμοδυναμικής είναι το ΔU , δηλαδή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.



Η εσωτερική ενέργεια U ενός συστήματος εξαρτάται μόνο από την κατάσταση που το σύστημα βρίσκεται, ανεξάρτητα από το δρόμο που ακολουθεί το σύστημα για να φτάσει στην κατάσταση αυτή (καταστατική ιδιότητα).

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος ή πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Σύμφωνα με την αρχή αυτή η ενέργεια μεταβιβάζεται και μετασχηματίζεται, αλλά δε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται. Δηλαδή ενέργεια μπορεί να ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, αλλά η **ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή**.

Σύμφωνα με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Αν έχουμε δηλαδή ένα κλειστό σύστημα, που δεν ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον, τότε η εσωτερική του ενέργεια είναι σταθερή. Δηλαδή,

1^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος
(απομονωμένο σύστημα)

$$U = \text{σταθερή} \quad \text{ή} \quad \Delta U = 0$$

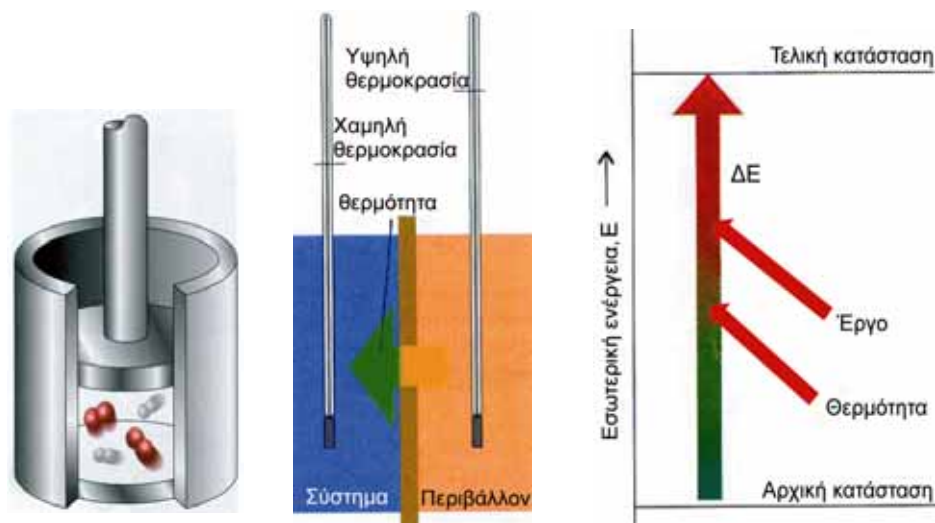
Ωστόσο, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί αν το σύστημα :

- ανταλλάξει ενέργεια μέσω έργου με το περιβάλλον
- ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον.

Να σημειώσουμε, ότι η θερμότητα και το έργο είναι δύο μορφές ενέργειας που μεταβιβάζονται από το περιβάλλον στο σύστημα και

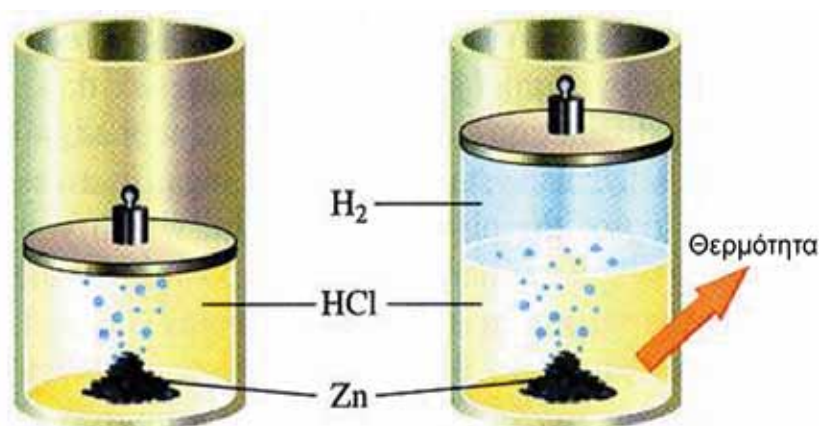
αντίστροφα. Δηλαδή δεν μπορούμε να πούμε ότι ένα σύστημα έχει θερμότητα ή ότι έχει έργο.

Ας πάρουμε ένα σύστημα π.χ. ένα αέριο σε κυλινδρικό δοχείο. Το σύστημα αυτό μπορεί να πάρει ενέργεια μέσω έργου, όταν συμπιέζεται ή ακόμα να πάρει ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον, όταν θερμαίνεται. Και στις δύο περιπτώσεις έχουμε αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, όπως σχηματικά παρουσιάζεται παρακάτω:



ΣΧΗΜΑ 2.3 Το σύστημα μπορεί να πάρει ενέργεια υπό μορφή έργου (συμπίεση), ή υπό μορφή θερμότητας (θέρμανση), οπότε η εσωτερική του ενέργεια αυξάνεται.

Αντίστροφα, ένα σύστημα μπορεί να παράγει ενέργεια, όπως π.χ. όταν αντιδρά Zn με διάλυμα HCl. Στην περίπτωση αυτή το παραγόμενο αέριο προκαλεί εκτόνωση του εμβόλου, ενώ παράλληλα εκλύεται θερμότητα (η αντίδραση είναι εξώθερμη).



ΣΧΗΜΑ 2.4 Το σύστημα δίνει ενέργεια υπό μορφή έργου (εκτόνωση) και υπό μορφή θερμότητας, οπότε η εσωτερική του ενέργεια μειώνεται.

Μια άλλη έκφραση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής όταν το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον, είναι η παρακάτω:

1^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος
(κλειστό σύστημα)

$$\Delta U = q + w$$

όπου,

$\Delta U = U_{\text{τελικό}} - U_{\text{αρχικό}}$, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

q : το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

w : η ενέργεια που ανταλλάσσεται μέσω έργου μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

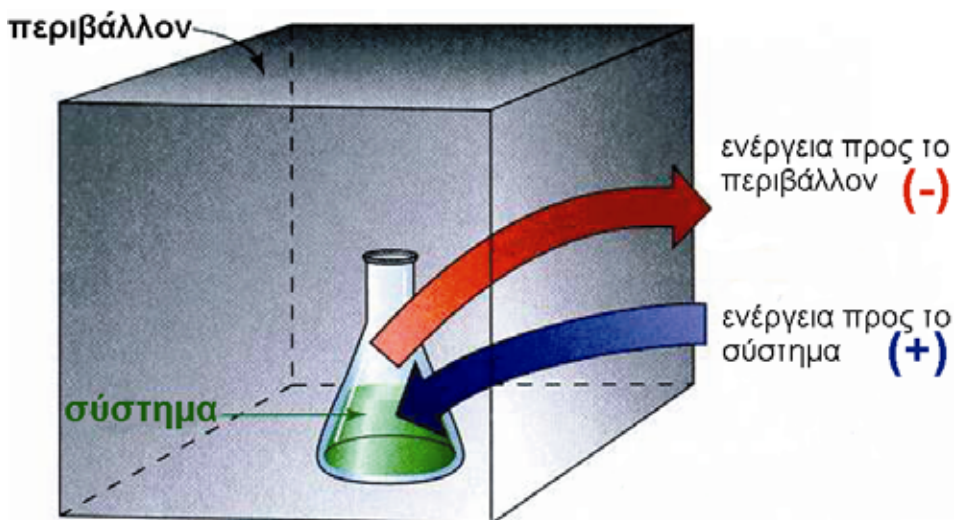
Τα πρόσημα που δίνονται στη θερμότητα q και το έργο w , ακολουθούν τους εξής κανόνες:

② προσφορά θερμότητας στο σύστημα (π.χ. ενδόθερμη αντίδραση) $\Rightarrow q > 0$

② προσφορά ενέργειας στο σύστημα μέσω έργου (π.χ. συμπίεση) $\Rightarrow w > 0$

② αποβολή θερμότητας από το σύστημα (π.χ. εξώθερμη αντίδραση) $\Rightarrow q < 0$

② αποβολή ενέργειας από το σύστημα μέσω έργου (π.χ. εκτόνωση) $\Rightarrow w < 0$



ΣΧΗΜΑ 2.5 Διαγραμματική απεικόνιση του πρόσημου που δίνεται στην ενέργεια, όταν αποβάλλεται (-) ή απορροφάται από το σύστημα (+).

• Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος αντιστοιχεί, σε μια κοινή αλήθεια. Η ενέργεια δεν μπορεί να δημιουργηθεί από το τίποτα, ούτε βέβαια να καταστραφεί. Από καταβολής κόσμου, η ενέργεια παραμένει σταθερή.



Διάταξη ενός αικίνητου. Ο εφευρέτης του πίστευε, ότι το βάρος του υγρού μέσα στο δοχείο θα εξασφάλιζε συνεχή ροή μέσα στο στενό σωλήνα. Πολλοί γοητεύτηκαν με την ιδέα της κατασκευής μιας αικίνητης μηχανής, όμως είχαν να αντιμετωπίσουν τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο. **Είναι δυνατό να παρακάμψεις την αρχή διατήρησης ενέργειας, όπως μερικοί ισχυρίζονται;** Η αλήθεια είναι ότι ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος έχει επαληθευτεί πειραματικά με απόκλιση $1:10^{15}$. Πόσο μικρή είναι η απόκλιση αυτή; Είναι όση αυτή ενός δακτυλογράφου, που γράφει 100 λέξεις το λεπτό, και σε 30 εκατομμύρια χρόνια κάνει ένα λάθος. Τέτοια είναι η απόκλιση. Γι' αυτό ισχυριζόμαστε, ότι ο νόμος διατήρησης της ενέργειας έχει καθολική ισχύ.

Παράδειγμα 2.1

Αέριο, που βρίσκεται σε κλειστό δοχείο, συμπιέζεται και θερμαίνεται. Η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα μέσω έργου είναι $w = +20 \text{ kJ}$ και

η θερμότητα $q = +50 \text{ kJ}$. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

ΛΥΣΗ

$$\Delta U = q + w = +50 \text{ kJ} + 20 \text{ kJ} = +70 \text{ kJ}$$

Δηλαδή η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυξάνει κατά 70 kJ.

Παράδειγμα 2

Αέριο εκτονώνεται και δίνει ενέργεια μέσω έργου $w = -20 \text{ kJ}$, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται παίρνοντας θερμότητα $q = +50 \text{ kJ}$. Ποια είναι η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος;

ΛΥΣΗ

$$\Delta U = q + w = -20 \text{ kJ} + 50 \text{ kJ} = +30 \text{ kJ}$$

Δηλαδή η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυξάνει κατά 30 kJ.

Εφαρμογή

Αέριο εκτονώνεται και δίνει ενέργεια μέσω έργου $w = -40 \text{ kJ}$, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται παίρνοντας θερμότητα $q = +30 \text{ kJ}$. Ποια είναι η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος;

$$\Delta U = -10 \text{ kJ}$$

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU για αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερό όγκο

Αν μια χημική αντίδραση λάβει χώρα υπό σταθερό όγκο, τότε $w = 0$ και με βάση τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής έχουμε:

$$q_V = \Delta U$$

Δηλαδή, η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται, ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Να παρατηρήσουμε, ότι ο δείκτης V υποδηλώνει πως το φαινόμενο εξελίσσεται υπό σταθερό όγκο, $V = \text{σταθερό}$. Επίσης η θερμότητα q_V μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια ενός θερμιδόμετρου, το οποίο έχει σταθερά και αδιαβατικά τοιχώματα (απομονωμένο σύστημα).

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU για αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερή πίεση - Ενθαλπία - Σχέση ΔH και ΔU

Αν όμως η αντίδραση γίνει υπό σταθερή πίεση, π.χ. σε ανοικτό δοχείο, τότε το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται δεν ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, καθώς η παράμετρος έργο (w) συμμετέχει στο ισοζύγιο ενέργειας. Όταν μάλιστα το μόνο επιτρεπτό έργο είναι το έργο πίεσης - όγκου τότε το έργο που μπορεί να παράγει ή να καταναλώνει το σύστημα δίνεται από τη σχέση:

$$w = -P\Delta V$$

Το αρνητικό πρόσημο δείχνει, ότι η σχέση ακολουθεί τη σύμβαση που έγινε. Είναι, δηλαδή, θετικό το έργο που προσφέρεται στο σύστημα κατά τη συμπίεση ($\Delta V < 0$ και $w > 0$) και αρνητικό το έργο που απορροφάται από το σύστημα κατά την εκτόνωση ($\Delta V > 0$ και $w < 0$). Έτσι, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος παίρνει τη μορφή :

$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

Με δεδομένο ότι οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται υπό σταθερή πίεση, μπορούμε να ορίσουμε μια νέα θερμοδυναμική συνάρτηση της οποίας η μεταβολή ισούται αριθμητικά με τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται σε μια χημική αντίδραση, υπό σταθερή πίεση. Η συνάρτηση αυτή είναι καταστατική, όπως η εσωτερική ενέργεια, ονομάζεται **ενθαλπία (H)** και ορίζεται ως το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας και του γινομένου πίεση - όγκου του συστήματος. Δηλαδή,

$$H = U + PV$$

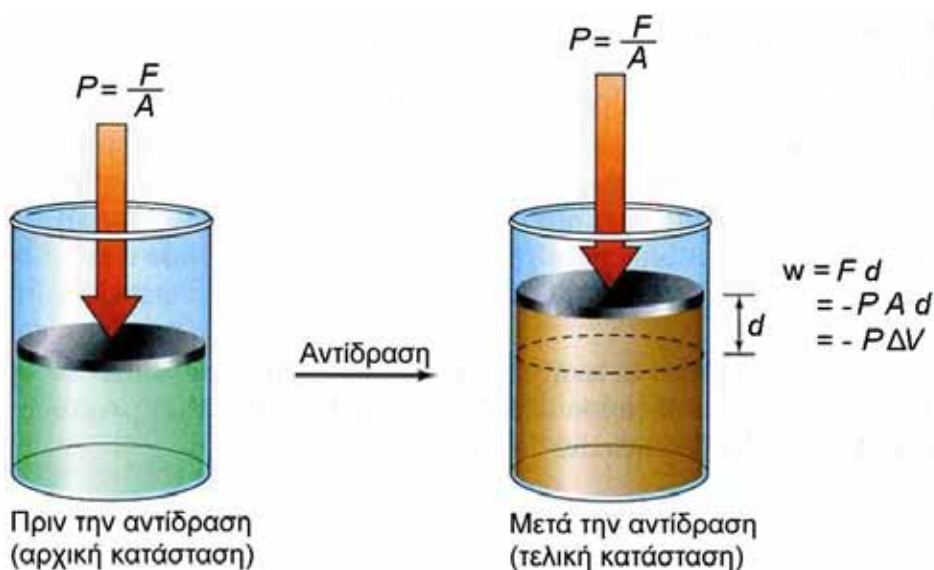
Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Οπότε,

$$q_P = \Delta H$$

Παρακάτω δίνεται σχηματικά, ο υπολογισμός παραγωγής έργου πίεσης - όγκου (εκτόνωση αερίου), σε μια αντίδραση που γίνεται υπό σταθερή πίεση.



ΣΧΗΜΑ 2.6 Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής έργου πίεσης - όγκου με εκτόνωση εμβόλου, σε μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση.

Υπολογισμός ΔH° αντίδρασης από τις ΔH° σχηματισμού των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση

Είναι γνωστό από την ύλη της Β' Λυκείου ότι,

$$\Delta H = \Sigma H_{\text{προϊόντων}} - \Sigma H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Αν $\Delta H < 0$, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται εξώθερμη, ενώ αν $\Delta H > 0$ η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Η πρότυπη ενθαλπία ΔH° μιας αντίδρασης, αναφέρεται σε πρότυπες καταστάσεις (25°C , 1 atm , $c = 1\text{M}$) και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n \Delta H^\circ_{\text{f προϊόντων}} - \Sigma m \Delta H^\circ_{\text{f αντιδρώντων}}$$

Όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n , m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, δηλαδή η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , για το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπες καταστάσεις (βλέπε κεφάλαιο 2, Β' Λυκείου). Να θυμίσουμε επίσης, ότι η $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ στοιχείου που βρίσκεται στη σταθερότερη μορφή του, λαμβάνεται συμβατικά ίση με μηδέν.

Τέλος, οι τιμές των $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ διάφορων ουσιών, δίνονται σε μορφή πίνακα στο παράρτημα, στο τέλος του βιβλίου.

Παράδειγμα 2.3

Να υπολογιστεί η τιμή ΔH° της αντίδρασης: $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$.

Δίνονται οι τιμές $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $\text{CO}(g)$: $-110,5\text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(g)$: $-393,5\text{ kJ mol}^{-1}$.

ΛΥΣΗ

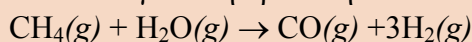
$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = 2\Delta H^\circ_{\text{CO}_2} - 2\Delta H^\circ_{\text{CO}} - \Delta H^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = 2\text{ mol } (-393,5\text{ kJ mol}^{-1}) - 2\text{ mol } (-110,5\text{ kJ mol}^{-1}) - 0$$

$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = -787\text{ kJ} + 221\text{ kJ} = -566\text{ kJ}.$$

Εφαρμογή

Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία ΔH° της αντίδρασης:



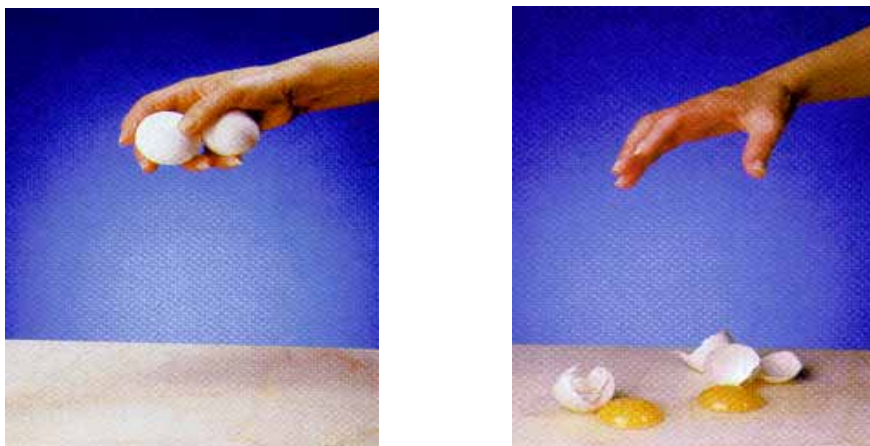
Δίνονται οι τιμές $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $\text{CH}_4(g)$: -75 kJ mol^{-1} , $\text{H}_2\text{O}(g)$: -242 kJ mol^{-1} , $\text{CO}(g)$: -110 kJ mol^{-1} .

$$\Delta H^\circ = + 207\text{ kJ}$$

2.2 Εντροπία, δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος και χημικές αντιδράσεις

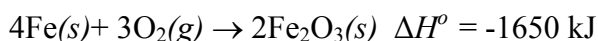
Εντροπία

Είναι προφανές, ότι μια φυσική μεταβολή γίνεται αυθόρμητα, όταν το σύστημα μεταβαίνει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα :



ΣΧΗΜΑ 2.7 Αυθόρμητη μεταβολή από αριστερά προς τα δεξιά (και ποτέ από δεξιά προς τα αριστερά), λόγω μετάβασης του συστήματος από υψηλή σε χαμηλή ενεργειακή στάθμη.

Με την ίδια λογική θα περίμενε κανείς μια χημική αντίδραση να γίνεται αυθόρμητα μόνο όταν το σύστημα οδηγείται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Όταν δηλαδή η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$). Πράγματι οι περισσότερες αυθόρμητες αντιδράσεις είναι εξώθερμες. Παράδειγμα φέρνουμε την οξείδωση σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή γίνεται αργά προς την κατεύθυνση μόνο του Fe_2O_3 με αποτέλεσμα να σκουριάζει όλη η ποσότητα του σιδήρου. Ας θεωρήσουμε τώρα την αντίθετη αντίδραση, δηλαδή τη μετατροπή του $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ σε $\text{Fe}(s)$. Η αντίδραση αυτή αποτελεί τη βάση για τη βιομηχανική παραγωγή του σιδήρου από το μετάλλευμα αιματίτη (Fe_2O_3). Όμως, η αντίδραση αυτή, παρόλο που είναι δυνατή, επ' ουδενί δε γίνεται αυθόρμητα, γιατί έχει μεγάλο ενεργειακό κόστος.

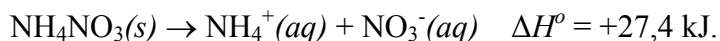


ΣΧΗΜΑ 2.8 Το σκούριασμα του σιδήρου γίνεται αυθόρμητα, επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η αντίστροφη αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη.

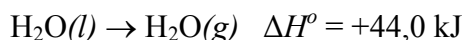
• Τη λέξη εντροπία έπλασε ο Γερμανός φυσικός Clausius, από τα εν- (περιεχόμενο) και -τροπία (από το τρέπιν, μετασχηματίζω) με πρόθεση να αποδώσει την έννοια του μετασχηματισμού της θερμότητας σε έργο. Η επιλογή των ελληνικών λέξεων έγινε με το σκεπτικό ότι «τα ονόματα των σημαντικών μεγεθών πρέπει να σημαίνουν το ίδιο πράγμα σε όλες τις ζωντανές γλώσσες». Σήμερα η εντροπία χαρακτηρίζει το μέτρο της ενέργειας που δεν είναι διαθέσιμη να παράγει έργο σε θερμοδυναμικό σύστημα ή το μέτρο της αταξίας των δομικών μονάδων της ύλης ή κατ' επέκταση κάθε κατάσταση ή ροπή της κοινωνίας προς αταξία ή αποδιοργάνωση.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε, ότι αν μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα σε ορισμένες συνθήκες, η αντίστροφη της δεν είναι αυθόρμητη στις συνθήκες αυτές. Δηλαδή, **οι αυθόρμητες αντιδράσεις δεν είναι αντιστρεπτές**. Επίσης οι αυθόρμητες δράσεις κατά κανόνα ελευθερώνουν ενέργεια, ενώ οι μη αυθόρμητες απορροφούν ενέργεια. Υπάρχουν όμως και κάποιες ενδόθερμες φυσικοχημικές δράσεις ($\Delta H > 0$) που γίνονται αυθόρμητα. Ενδεικτικά αναφέρουμε:

1. τη διάλυση στερεού NH_4NO_3 στο H_2O

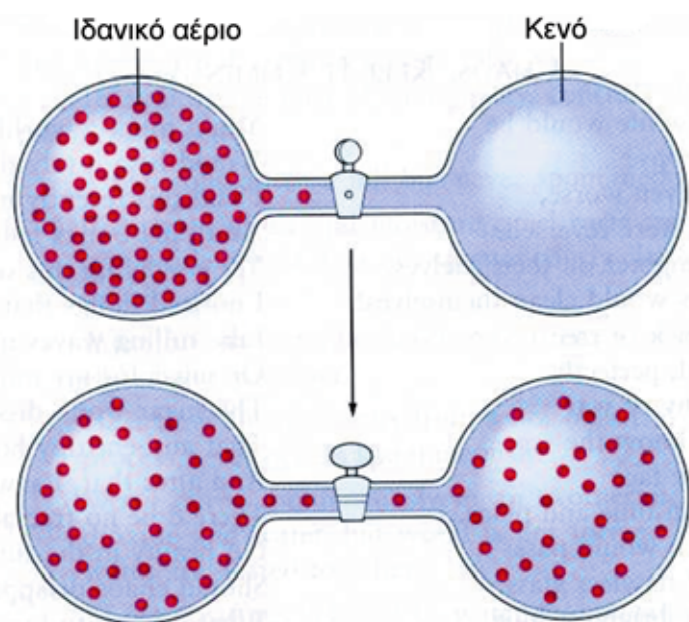


2. την εξάερωση υγρού νερού σε ανοικτό δοχείο:



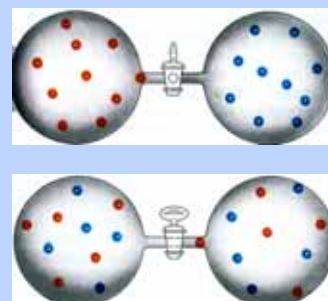
Συνεπώς, η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) δεν μπορεί να αποτελέσει ασφαλές κριτήριο για το χαρακτηρισμό μιας αντίδρασης ως αυθόρμητης ή μη. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να αναζητηθεί μια άλλη καταλληλότερη θερμοδυναμική συνάρτηση.

Για να αντιληφθούμε καλύτερα την αληθινή αιτία μιας αυθόρμητης μεταβολής, ας παρακολουθήσουμε ένα αυθόρμητο φαινόμενο στο οποίο δεν παρατηρείται η παραμικρή μεταβολή στην ενέργεια του συστήματος. Ένα τέτοιο φαινόμενο είναι η εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 2.9 Η εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου είναι αυθόρμητη μεταβολή, επειδή αυξάνεται η αταξία του συστήματος. Η αντίθετη μεταβολή (συμπύεση) δεν είναι αυθόρμητη.

Το αυθόρμητο αυτό φαινόμενο οφείλεται στην αδιάκοπη τυχαία κίνηση των μορίων του αερίου, που οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία. Ανάλογα συμβαίνουν αν στο χώρο του πρώτου δοχείου έχουμε ένα αέριο Α και στο χώρο του δεύτερου δοχείου ένα αέριο Β. Μόλις ανοίξουμε τη στρόφιγγα τα δύο αέρια διαχέονται το ένα στο χώρο του άλλου μέχρι να καταλήξουμε σε ένα ομογενές μίγμα με μεγαλύτερη αταξία.



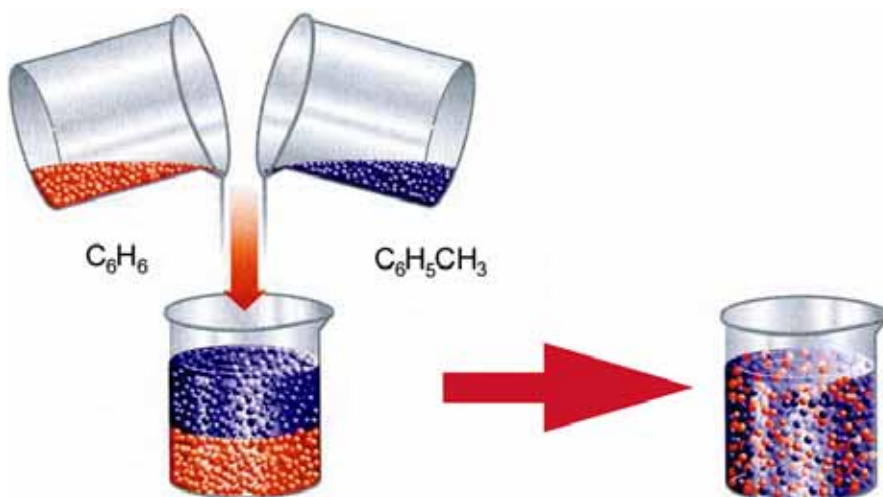
Η ανάμιξη δύο αερίων είναι αυθόρμητη μεταβολή.

Το ίδιο παρατηρούμε αν ανακατέψουμε μια καινούργια τράπουλα, όπου τα χαρτιά είναι τακτοποιημένα κατά σειρά αριθμών και χρωμάτων. Η σειρά των χαρτιών αλλάζει και όσο προχωράμε τα χαρτιά ανακατώνονται περισσότερο και η κατανομή τους γίνεται όλο και πιο τυχαία. Είναι δε μάλλον απίθανο να καταλήξουμε στην αρχική κατάσταση γιατί υπάρχουν τόσες πολλές κατανομές χαρτιών και μόνο μία έχει την αρχική τακτοποίηση.



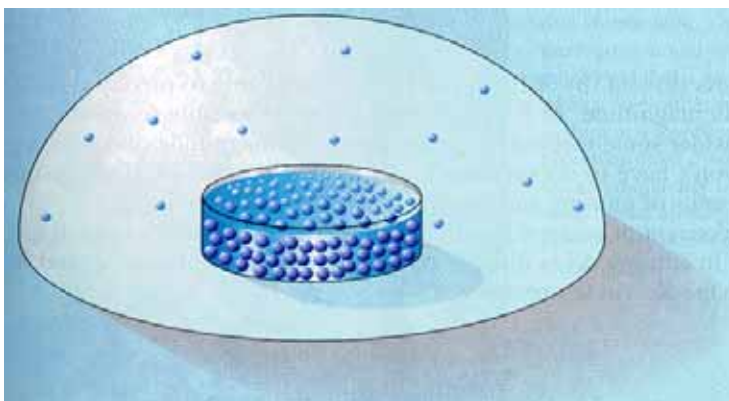
ΣΧΗΜΑ 2.10 Το ανακάτεμα της τράπουλας αυξάνει την αταξία του συστήματος. Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να πούμε, ότι στις χημικές αντιδράσεις το «ανακάτεμα» των δομικών μονάδων της ύλης (μορίων, ατόμων, ιόντων), οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία.

Με ανάλογο σκεπτικό η διάλυση δυο υγρών, π.χ. βενζολίου και τολουολίου, είναι αυθόρμητη, παρόλο που δεν είναι εξώθερμη, καθώς οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία.



ΣΧΗΜΑ 2.11 Η διάλυση των παραπάνω υγρών γίνεται αυθόρμητα, παρόλο που το ΔH_{sol} είναι περίπου μηδέν, λόγω αύξησης της εντροπίας του συστήματος.

Το ίδιο συμβαίνει και με την εξάτμιση ενός υγρού. Παρόλο δηλαδή που το φαινόμενο είναι ενδόθερμο, εν τούτοις είναι αυθόρμητο, λόγω αύξησης της αταξίας του συστήματος.



ΣΧΗΜΑ 2.12 Η εξάτμιση ενός υγρού, παρόλο που έχει $\Delta H > 0$ (ενδόθερμο φαινόμενο), γίνεται αυθόρμητα λόγω αύξησης της εντροπίας

Συμπερασματικά, η κινητήρια δύναμη που κρύβεται πίσω από πολλές αυθόρμητες μεταβολές (όπως π.χ. η εκτόνωση ενός αερίου, η ανάμιξη αερίων ή ορισμένων υγρών, η εξάτμιση ενός υγρού) είναι η αύξηση της αταξίας των δομικών μονάδων του συστήματος.

- Το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος εκφράζεται με μια νέα θερμοδυναμική ιδιότητα, την εντροπία, η οποία συμβολίζεται με S . Και όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αταξίας του συστήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία αυτού.

Η εντροπία, όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα. Έτσι για παράδειγμα, μίγμα που αποτελείται από 2 mol CO_2 και 3 mol H_2 σε $P = 2 \text{ atm}$ και $\theta = 25^\circ \text{C}$ έχει ορισμένη εντροπία, ανεξάρτητα από το πώς έφτασε το μίγμα στην κατάσταση αυτή.

Δεύτερος Θερμοδυναμικός νόμος

Η μεταβολή όμως της εντροπίας ενός συστήματος δεν μπορεί να αποτελέσει ισχυρό κριτήριο για το χαρακτηρισμό μιας μεταβολής ως αυθόρμητης ή όχι. Για παράδειγμα φέρνουμε την πήξη του νερού στους -5°C . Πώς είναι δυνατό η μεταβολή αυτή να γίνεται αυθόρμητα τη στιγμή που η εντροπία του συστήματος μειώνεται; Το κλειδί στην απάντηση δίνει η εντροπία του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο:

- Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ολική εντροπία του σύμπαντος, δηλαδή του συστήματος και του περιβάλλοντος, αυξάνεται. Συνεπώς, όλες οι αυθόρμητες μεταβολές οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας του

2^{ος} Θερμοδυναμικός νόμος

Στις αυθόρμητες μεταβολές:
 $\Delta S_{\text{συστήματος}} + \Delta S_{\text{περιβάλλοντος}} > 0$

Άλλες διατυπώσεις του 2^{ου} νόμου της θερμοδυναμικής.

- «Η θερμότητα δεν μπορεί εξ' ολοκλήρου να μετατραπεί σε μηχανικό έργο», (λόγω της εντροπίας - της «άχρηστης» ενέργειας).
- «Η θερμότητα δεν μπορεί να μεταδοθεί από το κρύο σώμα στο ζεστό». Ούτε πάλι γίνεται να «συμπυκνώσουμε» τη θερμότητα. π.χ. να αξιοποιήσουμε το νερό της μπανιέρας για να βράσουμε νερό για καφέ.



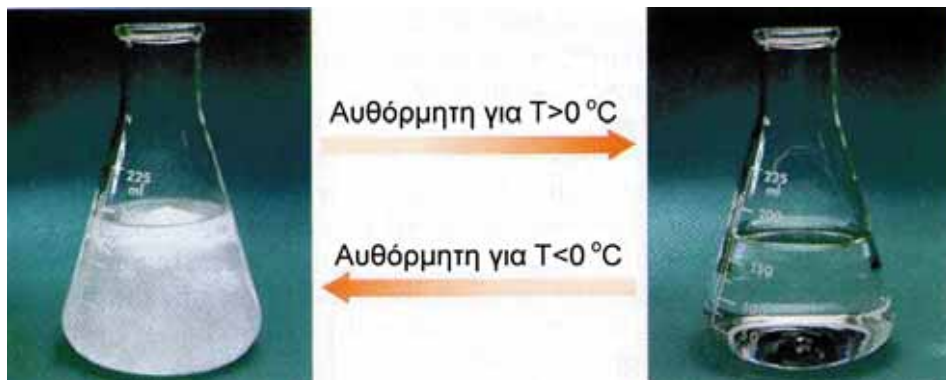
- Είναι εύκολο να διασπείρεις ένα υλικό, καθώς έτσι αυξάνεις την εντροπία του συστήματος. Έτσι, εύκολα μπορείς να μολύνεις ένα ποτάμι ή μια λίμνη με ένα βαρέλι τοξικής ουσίας. Όμως για το αντίθετο, την ανάκτηση δηλαδή της τοξικής ουσίας από το νερό της λίμνης ή του ποταμού, χρειάζεται τεράστιο ποσό ενέργειας

- Η αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος, χαρακτηρίζεται ως «το βέλος του χρόνου», καθώς δείχνει την κατεύθυνση στην οποία ρέει ο χρόνος, δηλαδή σε καταστάσεις μεγαλύτερης εντροπίας.

Συνένωση των δύο νόμων της θερμοδυναμικής οδηγεί στην πρόταση:

➤ Η ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή, όμως η εντροπία του σύμπαντος τείνει προς ένα μέγιστο.

Στην περίπτωση της πήξης του νερού, η εντροπία του περιβάλλοντος αυξάνεται περισσότερο απ' όσο ελαττώνεται η εντροπία του συστήματος, με αποτέλεσμα η ολική μεταβολή εντροπίας να είναι θετική και η πήξη του υγρού να είναι αυθόρμητη σε θερμοκρασία κάτω από 0 °C.



ΣΧΗΜΑ 2.13 Η πήξη του νερού γίνεται αυθόρμητα σε θερμοκρασία κάτω των 0 °C επειδή $\Delta S_{\text{ολικό}} > 0$

Υπολογισμός ΔS° συστήματος σε μια μεταβολή

Σε πολλές περιπτώσεις μπορούμε να προβλέψουμε τη μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος. Για παράδειγμα, έχουμε αύξηση της εντροπίας στις εξής περιπτώσεις:

1. κατά τη μετάβαση ενός στερεού στην υγρή φάση και ενός υγρού στην αέρια φάση. Δηλαδή έχουμε,

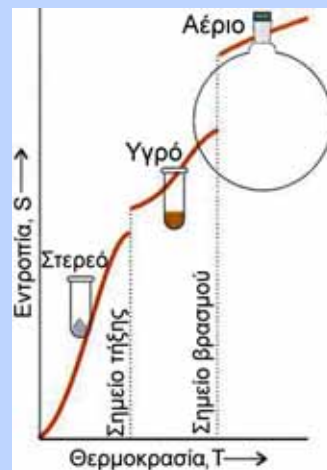
$$S_{\text{αερίου}} \gg S_{\text{υγρού}} > S_{\text{στερεού}}$$

2. κατά τη διάλυση στερεών σε υγρά.
3. όταν η αντίδραση οδηγείται σε μεγαλύτερο αριθμό μορίων αερίου.
4. όταν αυξάνεται η θερμοκρασία..

Τέλος η τιμή ΔS° μιας αντίδρασης σε πρότυπη κατάσταση (25 °C, 1 atm, $c = 1 \text{ M}$) με

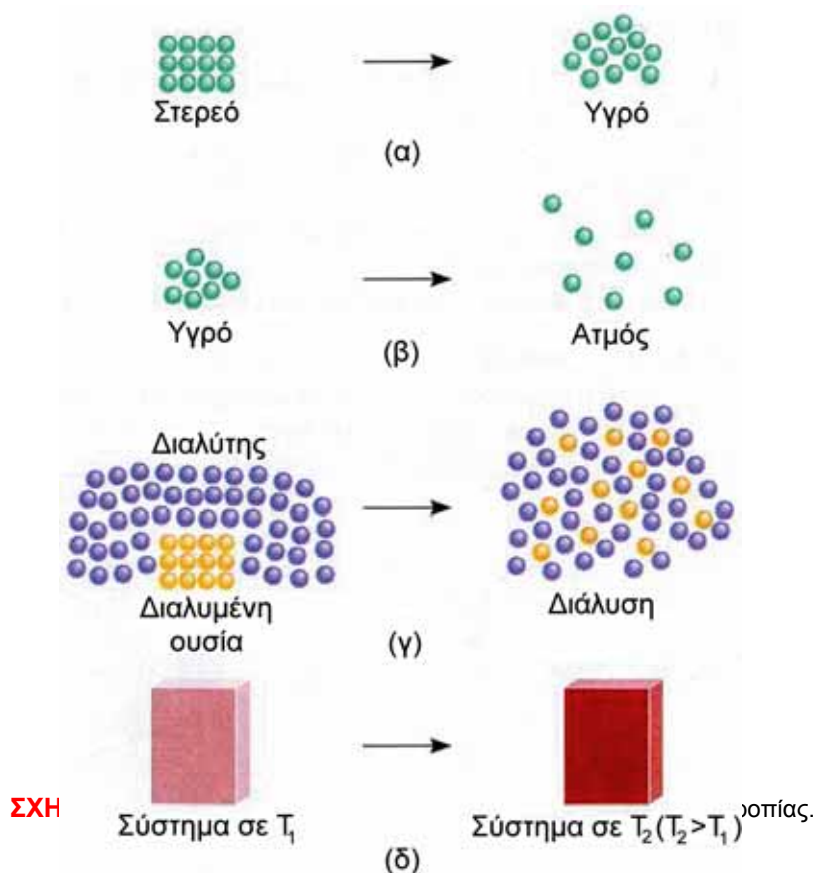
$$\Delta S^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum n S^\circ_{\text{προϊόντων}} - \sum m S^\circ_{\text{αντιδρώντων}}$$

όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n , m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. S° είναι η εντροπία των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, σε πρότυπη κατάσταση (βλέπε πίνακα με τιμές S° διάφορων ουσιών στο παράρτημα



Μεταβολή της εντροπίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη μετάβαση του συστήματος από μια φυσική κατάσταση σε μια άλλη.

ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου). Να επισημάνουμε, ότι η πρότυπη εντροπία ενός στοιχείου, S° , δεν ισούται με μηδέν.

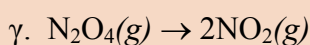
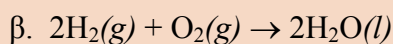
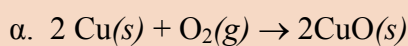


ΟΙ ΔΥΟ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ από το μεγάλο Δάσκαλο Atkins (καθηγητή στο πανεπιστήμιο της Οξφόρδης)

«Η αλλαγή (μεταβολή) εμφανίζεται με πολλά πρόσωπα. Υπάρχουν απλές αλλαγές, όπως το σταμάτημα μιας κινούμενης μπάλας ή το λιώσιμο του πάγου. Υπάρχουν και πιο πολύπλοκες αλλαγές, όπως η πέψη, η ανάπτυξη, η αναπαραγωγή, ο θάνατος. Πίσω απ' όλες τις αλλαγές αυτές υπάρχει μια κατάρρευση στο χάος, μια άσκοπη και χωρίς κανένα κίνητρο αποσύνθεση. Καθώς πραγματοποιείται η αλλαγή εντοπισμένη ενέργεια, η ενέργεια δηλαδή που έχει ικανότητα να παράγει έργο, διασπείρεται, παίρνει χαοτική μορφή (όπως όταν καταρρέει ένα οικοδόμημα). Με το σκόρπισμα της ενέργειας στο χάος αυτό που αποσυντίθεται είναι η ποιότητα και όχι η ποσότητα της. Η υποβάθμιση της ποιότητας της ενέργειας μοιάζει με την αργή εκτύλιξη ενός ελατηρίου. Καθώς το ελατήριο του σύμπαντος εκτυλίσσεται η ποιότητα της ενέργειας αποδυναμώνεται. Όταν μιλάμε για «ποιότητα» ενέργειας εννοούμε το βαθμό διασπορά της. Η εντοπισμένη ενέργεια είναι υψηλής ποιότητας ωφέλιμη ενέργεια (μικρή τιμή εντροπίας) ενώ η χαοτικά διασπαρμένη ενέργεια είναι χαμηλής ποιότητας άχρηστη ενέργεια (μεγάλη τιμή εντροπίας). Το φως είναι ενέργεια υψηλής ποιότητας, ενώ η θερμότητα είναι ενέργεια χαμηλής ποιότητας».

Παράδειγμα 2.4

Να προβλέψετε το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας, ΔS° , στις παρακάτω αντιδράσεις:



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Τα 2 mol CuO που είναι στερεό έχουν πολύ μικρότερη εντροπία από 1 mol αερίου O_2 και 2 mol στερεού Cu. Άρα $S^\circ_{\text{προϊόντων}} < S^\circ_{\text{αντιδρώντων}}$ και $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{προϊόντων}} - S^\circ_{\text{αντιδρώντων}} < 0$

β. Εδώ έχουμε μεγάλη ελάττωση της εντροπίας, καθώς 3 mol αερίων δίνουν 2 mol υγρού. Άρα $\Delta S^\circ < 0$.

γ. 1 mol αερίου δίνουν 2 mol αερίων, οπότε η εντροπία αυξάνεται. Δηλαδή, $\Delta S^\circ > 0$.

Εφαρμογή

Να προβλέψετε το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας, ΔS° , στις παρακάτω αντιδράσεις:

- α. $\text{NH}_3(g) + \text{HBr}(g) \rightarrow \text{NH}_4\text{Br}(s)$
 β. $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(g)$
 γ. $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow \text{NH}_3(g)$
 ε. $\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(s) + \text{CO}_2(g)$
 δ. $\text{ZnO}(s) + \text{CO}_2(g) \rightarrow \text{ZnCO}_3(s)$

Παράδειγμα 2.5

Να βρεθούν οι τιμές ΔS° των αντιδράσεων, με βάση τον πίνακα τιμών S° , που δίνεται στο παράρτημα ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου:

- α. $2\text{Cu}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CuO}(s)$
 β. $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

- α. $\Delta S^\circ = 2S^\circ_{\text{CuO}} - [2S^\circ_{\text{Cu}} + S^\circ_{\text{O}_2}]$
 $\Delta S^\circ = 2 \text{ mol}(43,5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) - [2\text{mol}(33,3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) + 204,9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}]$
 $\Delta S^\circ = 87 \text{ J K}^{-1} - 66,6 \text{ J K}^{-1} - 204,9 \text{ J K}^{-1} = -184,5 \text{ J K}^{-1}$
 β. $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{CaO}} + S^\circ_{\text{CO}_2} - S^\circ_{\text{CaCO}_3}$
 $\Delta S^\circ = 1\text{mol}(3801 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) + 1\text{mol}(213,7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) - 1\text{mol}(92,9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 158,9 \text{ J K}^{-1}$

Εφαρμογή

Να βρεθεί το ΔS° των αντιδράσεων, με βάση τον πίνακα τιμών S° , που δίνεται στο παράρτημα ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου:

- α. $4\text{Fe}(s) + 3\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$
 β. $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{CO}(g) \rightarrow 2\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$
 γ. $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$

2.3 Ελεύθερη ενέργεια

Χημικές αντιδράσεις και ισορροπία

Με βάση αυτά που αναφέρθηκαν, δύο είναι οι παράμετροι που καθορίζουν αν μια μεταβολή π.χ. χημική αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι. Πρώτον, η ενεργειακή μεταβολή του συστήματος (ΔH) και δεύτερον η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος ($\Delta S_{\text{συστήματος}}$) ή ακριβέστερα η μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος ($\Delta S_{\text{ολικό}}$). Αρνητικές τιμές ΔH (εξώθερμη αντίδραση) και θετικές τιμές ΔS (αύξηση της εντροπίας) ευνοούν την αυθόρμητη δράση. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών μερικές φορές συνηγορούν υπέρ του αυθόρμητου ή μη της μεταβολής. Άλλες φορές, όμως, οι δύο αυτοί παράμετροι, δίνουν διαφορετική εκτίμηση ως προς το αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι η μεταβολή (αντίδραση) π.χ. $\Delta H > 0$ και $\Delta S > 0$.

Η παραπάνω θεώρηση αφορά απομονωμένα συστήματα, δηλαδή κλειστά και αδιαβατικά. Αν αυτό δεν ισχύει, θα πρέπει να προσδιορίσουμε επιπλέον τη μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος χώρου. Και αυτό πολλές φορές μας είναι άβολο. Μη ξεχνάμε, ότι η αύξηση της εντροπίας του συστήματος δεν αποτελεί ασφαλή κριτήριο για να προσδιορίσουμε το αυθόρμητο ή μη της αντίδρασης, αν το σύστημα δεν είναι απομονωμένο και μπορεί να ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον (και αυτό συμβαίνει συνήθως στις χημικές αντιδράσεις). Π.χ. η εντροπία ενός συστήματος μπορεί να ελαττώνεται ($\Delta S_{\text{συστήματος}} < 0$), ενώ η εντροπία του περιβάλλοντος να αυξάνεται έτσι ώστε συνολικά να έχουμε $\Delta S_{\text{ολικό}} > 0$.

Δημιουργείται λοιπόν η ανάγκη καθορισμού ενός πλέον ασφαλούς κριτηρίου για τις αυθόρμητες αντιδράσεις, που να βασίζεται αποκλειστικά και μόνο στις ιδιότητες του συστήματος που μελετάμε. Ο θεωρητικός φυσικός Gibbs όρισε ένα νέο θερμοδυναμικό μέγεθος για το σκοπό αυτό το οποίο ονόμασε **ελευθέρα ενέργεια** (κατά Gibbs) και συμβολίζεται προς τιμήν του με G από το αρχικό του ονόματός του.

Η ελευθέρα ενέργεια, G , ορίζεται :

$$G = H - TS$$

και είναι συνάρτηση κατάστασης, όπως οι άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις (U, H, S).

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Η τελευταία εξίσωση οδηγεί σ' ένα τελικό κριτήριο για αυθόρμητες αντιδράσεις, σύμφωνα με το οποίο, **σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται**. Δηλαδή,

Αν $\Delta G < 0$ τότε η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα

Αν $\Delta G > 0$ τότε η αντίδραση δε γίνεται αυθόρμητα

Αν $\Delta G = 0$ η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας

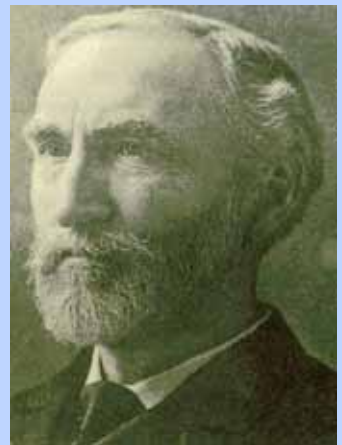
Η διαφορά ΔG , όπως και οι διαφορές ΔH και η ΔS εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από την πορεία που ακολουθούμε (καταστατική ιδιότητα).

Προφανώς η τιμή του ΔG διαμορφώνεται με βάση τις τιμές των ΔH και ΔS . Έτσι διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις:

1. Αν $\Delta H < 0$ και $\Delta S > 0$ τότε ισχύει $\Delta G < 0$

Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G < 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) είναι αυθόρμητη.

2. όταν $\Delta H > 0$ και $\Delta S < 0$ τότε ισχύει $\Delta G > 0$



Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) Αμερικάνος Θεωρητικός Φυσικός και Χημικός. Ήταν ο πρώτος που πήρε διδακτορικό δίπλωμα από Αμερικάνικο Πανεπιστήμιο. Μετά από μικρή περίοδο σπουδών στη Γαλλία και Γερμανία επέστρεψε στη πατρίδα του, όπου έγινε καθηγητής της Θεωρητικής Φυσικής στο πανεπιστήμιο Yale, θέση που κράτησε μέχρι το θάνατό του. Θεωρείται από πολλούς ως ο σπουδαιότερος Αμερικανός επιστήμονας. Όμως ο ίδιος ήταν μετριοφρων και συχνά έλεγε, ότι ήταν μόνο ένας φτωχός δάσκαλος. Δούλεψε μόνος του και εφάρμοσε τη θερμοδυναμική στις χημικές αντιδράσεις κατά τρόπο μοναδικό και επιτυχή. Η εργασία του αυτή, που έθεσε τα θεμέλια της Χημικής Θερμοδυναμικής, δεν είχε στην αρχή καθολική αναγνώριση, λόγω της δυσκολίας στην κατανόησή της. Ακόμη και ο Αϊνστάιν είχε πει για ένα βιβλίο του «ένα αριστούργημα πολύ δυσνόητο». Έζησε ήσυχη ζωή του, χωρίς να παντρευτεί ποτέ, απολαμβάνοντας το βαθύ θαυμασμό των λίγων μαθητών του και την ελάχιστη αναγνώριση από τη διεθνή κοινότητα. Είχε επίγνωση της σημασίας του έργου του και ήταν ικανοποιημένος από τη βεβαιότητα ότι το έργο του θα επιβραβευόταν από τις επόμενες γενιές.

Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G > 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) δεν γίνεται αυθόρμητα.

3. όταν ΔH και ΔS έχουν το ίδιο πρόσημο, τότε η παράμετρος θερμοκρασία παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής του ΔG .

Δηλαδή, σε υψηλές θερμοκρασίες η τιμή του ΔS καθορίζει το πρόσημο του ΔG ενώ, σε χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή του ΔH καθορίζει το πρόσημο του ΔG . Με άλλα λόγια έχουμε:

Αν $\Delta H > 0$ και $\Delta S > 0$ τότε $\Delta G < 0$ (σε υψηλές θερμοκρασίες)

ή $\Delta G > 0$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες)

Αν $\Delta H < 0$ και $\Delta S < 0$ τότε $\Delta G > 0$ (σε υψηλές θερμοκρασίες)

ή $\Delta G < 0$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες)

Συνοψίζοντας και συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω, εύκολα καταλήγουμε στον εξής πίνακα:

ΔH	ΔS	ΔG	Χαρακτηρισμός αντίδρασης
-	+	-	αυθόρμητη
+	-	+	μη αυθόρμητη
+	+	+ όταν T μικρό - όταν T μεγάλο	μη αυθόρμητη σε χαμηλές θερμοκρασίες αυθόρμητη σε υψηλές θερμοκρασίες
-	-	- όταν T μικρό + όταν T μεγάλο	αυθόρμητη σε χαμηλές θερμοκρασίες μη αυθόρμητη σε υψηλές θερμοκρασίες

Υπολογισμός ΔG°

Η πρότυπη τιμή ΔG° (25 °C, 1 atm, $c = 1$ M) μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum n \Delta G^\circ_{\text{f προϊόντων}} - \sum m \Delta G^\circ_{\text{f αντιδρώντων}}$$

όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n , m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. $\Delta G^\circ_{\text{f}}$ είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όταν 1 mol ένωσης σχηματίζεται από τα στοιχεία της σε πρότυπες καταστάσεις. (βλέπε στο παράρτημα ΣΤ πίνακα με τιμές $\Delta G^\circ_{\text{f}}$ διάφορων ουσιών, στο τέλος του βιβλίου).

Επίσης η τιμή ΔG° μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Υπολογισμός ΔG

Θεωρούμε ότι πρακτικά η τιμή των ΔH και ΔS δε μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, δηλαδή $\Delta H \approx \Delta H^\circ$ και $\Delta S \approx \Delta S^\circ$. Συνεπώς, και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία T μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

- Υπάρχουν αντιδράσεις με $\Delta G < 0$, οι οποίες πρακτικά δεν πραγματοποιούνται, γιατί έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης.

Μια τέτοια αντίδραση είναι η φωτοσύνθεση η οποία παρόλο που έχει $\Delta G^\circ < 0$, δεν πραγματοποιείται στο σκοτάδι, καθώς χρειάζεται ηλιακή ενέργεια για να ενεργοποιηθούν τα αντιδρώντα μόρια.

- Πειραματικά έχει υπολογιστεί, ότι μεταβολή της θερμοκρασίας περίπου 100 °C, προκαλεί μεταβολή στη τιμή του ΔH μικρότερη του 1% και στη τιμή ΔS μεταξύ 2%-3%.

Παράδειγμα 2.6

Να εξετάσετε αν είναι δυνατόν να σχηματιστούν «παγάκια» σ' ένα ψυγείο α) στους 25 °C και β) στους -10 °C. Δίνεται ότι η πήξη του νερού: $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$ έχει $\Delta H^\circ = -6,01 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = -22 \text{ J K}^{-1}$

ΛΥΣΗ

Η ΔG° της μεταβολής είναι: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

α) στους 25 °C έχουμε $\Delta G^\circ = -6010 \text{ J} - 298 \text{ K}(-22 \text{ J K}^{-1}) = +546 \text{ J} > 0$

Συνεπώς, στους 25 °C η μεταβολή δεν γίνεται αυθόρμητα, οπότε δεν μπορούν να σχηματιστούν «παγάκια».

β) στους -10 °C έχουμε $\Delta G^\circ = -6010 \text{ J} - 263 \text{ K}(-22 \text{ J K}^{-1}) = -224 \text{ J} < 0$

Συνεπώς, στους -10 °C η μεταβολή γίνεται αυθόρμητα και σχηματίζονται «παγάκια».

Εφαρμογή

Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(g) + \text{H}_2(g)$ έχει $\Delta H^\circ = +68,95 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = +114,2 \text{ J K}^{-1}$. Να ελέγξετε αν η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα: α. στους 25 °C β. στους 527 °C

α. $\Delta G > 0$ όχι
β. $\Delta G < 0$ ναι

Παράδειγμα 2.7

Η παραγωγή ασβεστού (CaO) από ασβεστόλιθο (CaCO_3) στηρίζεται στην αντίδραση: $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

Η οποία έχει $\Delta H^\circ = +178,3 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = +160,6 \text{ J K}^{-1}$

α. Να βρεθεί η τιμή ΔG° της αντίδρασης

β. Να βρεθεί η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να αρχίσει η διάσπαση του CaCO_3 .

ΛΥΣΗ

α. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$\Delta G^\circ = 178300 \text{ J} - 298 \text{ K}(160,6 \text{ J K}^{-1}) = 130,4 \text{ kJ} > 0$. Συνεπώς η διάσπαση του CaCO_3 δε γίνεται αυθόρμητα στους 298 K.

β. Για να γίνει αυθόρμητα η αντίδραση πρέπει:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

$$\text{ή } \Delta H < T\Delta S$$

$$\text{ή } T > \Delta H/\Delta S$$

$$\text{ή } T > 178300 \text{ K}/160,6$$

$$\text{ή } T > 1110 \text{ K}$$

άρα η T_{\min} για να αρχίσει η διάσπαση του CaCO_3 είναι 1110 K.

Εφαρμογή

Να βρεθεί η τιμή ΔG° της αφυδάτωσης της αιθανόλης σε αιθάνιο:



Δίνονται για την παραπάνω αντίδραση οι τιμές: $\Delta H^\circ = +45,8 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = +125,6 \text{ J K}^{-1}$

$\Delta G^\circ = +8,6 \text{ kJ}$

Παράδειγμα 2.8

Να βρεθεί η τιμή ΔG° της αντίδρασης: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$
και η ΔG° σχηματισμού του HI σε kJ mol^{-1} , με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

ουσία	H_2	I_2	HI
$\Delta H^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	26,48
$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	130,7	116,1	206,6

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τη ΔH° της αντίδρασης:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{HI}} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2} - \Delta H^\circ_{\text{I}_2}$$

$$\Delta H^\circ = 2 \text{ mol} (26,48 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 - 0 = 52,96 \text{ kJ}$$

Με ανάλογο σκεπτικό υπολογίζουμε το ΔS° της αντίδρασης:

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{\text{HI}} - S^\circ_{\text{H}_2} - S^\circ_{\text{I}_2}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \text{ mol} (206,6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) - 1 \text{ mol} (130,7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) - 1 \text{ mol} (116,1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad \text{ή} \quad \Delta S^\circ = +166,4 \text{ J K}^{-1} = +0,1664 \text{ kJ K}^{-1}$$

Τέλος, υπολογίζουμε το ΔG° της αντίδρασης :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 52,96 \text{ kJ} - 298\text{K} (0,1664 \text{ kJ K}^{-1}) = +3,4 \text{ kJ}.$$

Η ΔG° της αντίδρασης είναι +3,4 kJ. Συνεπώς, η ΔG° σχηματισμού του HI είναι +1,7 kJ mol^{-1} .

Εφαρμογή

Να βρεθεί η τιμή της ΔG° της αντίδρασης: $\text{C}_{\text{γραφίτης}} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$,
με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

Ουσία	$\text{C}_{\text{γραφίτης}}$	O_2	CO_2
$\Delta H^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	-393,7
$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	5,694	205,03	197,9

$$\Delta G^\circ = -299,92 \text{ kJ}$$

Παράδειγμα 2.9

Για την μεταβολή: $\text{Cl}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

δίνονται ότι, $\Delta H^\circ = 20,4 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = 85,4 \text{ J K}^{-1}$.

Με βάση τα δεδομένα αυτά να υπολογιστεί το σημείο ζέσεως του Cl_2 .

ΛΥΣΗ

Στο σημείο ζέσεως επέρχεται ισορροπία μεταξύ της υγρής $\text{Cl}_2(\text{l})$ με αέριας φάσης $\text{Cl}_2(\text{g})$. Αν η ισορροπία επέρχεται σε θερμοκρασία T (σημείο ζέσεως), τότε σε αυτή τη θερμοκρασία έχουμε: $\Delta G = 0$

Όπως αναφέραμε, πρακτικά η τιμή των ΔH° και η ΔS° δε μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, οπότε έχουμε:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{ή}$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \quad \text{ή}$$

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 239 \text{ K}$$

Δηλαδή το σημείο ζέσεως του Cl_2 είναι 239 K ή -34 °C.

Εφαρμογή

Για την εξαέρωση του βενζολίου: $\text{C}_6\text{H}_6(l) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(g)$

δίνονται οι τιμές των $\Delta H^\circ = +7,413 \text{ kcal}$ και $\Delta S^\circ = +21 \text{ cal K}^{-1}$. Με την προϋπόθεση ότι οι ποσότητες ΔH και ΔS είναι ανεξάρτητες από την θερμοκρασία να υπολογισθεί το σημείο ζέσεως του βενζολίου σε πίεση 1 atm.

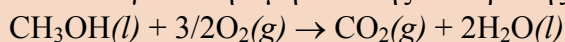
353 K

Παράδειγμα 2.10

Η τιμή ΔG° μιας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από τις τιμές ΔG°_f των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση. Με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα :

ουσία	$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$\Delta G^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$	-116,4	0	-394,4	-237,2

να υπολογιστεί η τιμή ΔG° της αντίδρασης:



ΛΥΣΗ

Με βάση τη σχέση:

$$\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum n \Delta G^\circ_{\text{προϊόντων}} - \sum m \Delta G^\circ_{\text{αντιδρώντων}}, \quad \text{έχουμε}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} + 2\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G^\circ_{\text{CH}_3\text{OH}} - 3/2\Delta G^\circ_{\text{O}_2}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = 1 \text{ mol}(-394,4 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \text{ mol}(-237,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1 \text{ mol}(-116,4 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 = -752,4 \text{ kJ}$$

Σχόλιο: Αν έχουμε σε ανοικτό δοχείο CH_3OH , η οποία έρχεται σε επαφή με το O_2 του αέρα στους 25°C, δε γίνεται αυθόρμητα καύση της CH_3OH . Αυτό συμβαίνει, γιατί η αντίδραση έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και χρειάζεται σπινθήρας για να ενεργοποιηθούν τα μόρια και να ξεκινήσει η αντίδραση. Δηλαδή η τιμή του ΔG° προβλέπει αν μια αντίδραση έχει την τάση να γίνει αυθόρμητα, αλλά δεν προβλέπει αν κινητικά μπορεί να γίνει μια αντίδραση.

Εφαρμογή

Να βρεθεί η ΔG° της αντίδρασης: $2 \text{ MgO}(s) \rightarrow 2 \text{ Mg}(s) + \text{O}_2(g)$, από τις τιμές των ΔG°_f των ουσιών που αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα:

Ουσία	$\text{Mg}(s)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{MgO}(s)$
$\Delta G^\circ_f / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	-569,6

$\Delta G^\circ = +1139,2 \text{ kJ}$

Ελεύθερη ενέργεια και θερμοδυναμική σταθερότητα ένωσης σε σχέση με τα στοιχεία της

Η σύνθεση του βενζολίου από τα συστατικά της στοιχεία του στους 25°C



δεν είναι αυθόρμητη αντίδραση. Με άλλα λόγια, δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατός ο σχηματισμός βενζολίου από C(s) και H₂(g), κάτω από συνθήκες $P = 1 \text{ atm}$ και $\theta = 25^\circ\text{C}$.

Προφανώς, όταν η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μιας ένωσης είναι θετική, η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίθετης αντίδρασης, της διάσπασης δηλαδή στα στοιχεία της, είναι αρνητική, οπότε ευνοείται η διάσπαση. Δηλαδή, το βενζόλιο είναι **θερμοδυναμικά ασταθές** και μπορεί να διασπαστεί στα στοιχεία του, σε $P = 1 \text{ atm}$ και $\theta = 25^\circ\text{C}$, σύμφωνα με την αντίδραση:



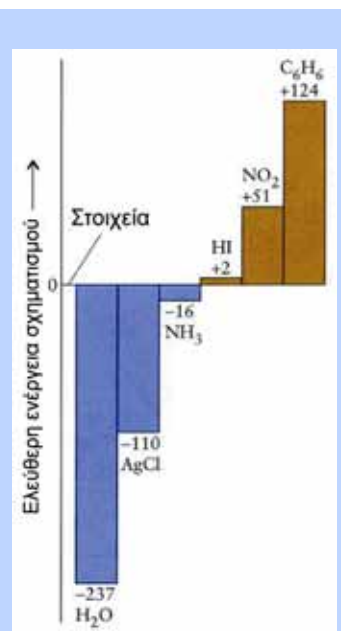
Τελικά, όμως, μπορούμε να έχουμε βενζόλιο στους 25 °C και $P = 1 \text{ atm}$, χωρίς κίνδυνο να διασπαστεί, γιατί η αντίδραση διάσπασης έχει σχετικά μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και κινητικά είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί.

Όταν λοιπόν λέμε ότι μια ουσία είναι θερμοδυναμικά ασταθής, αυτό σημαίνει ότι έχει την τάση να διασπαστεί. Μπορεί όμως αυτή η τάση να μην εκδηλώνεται επειδή ο ρυθμός (ταχύτητα) της αντίδρασης είναι πολύ μικρός, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση του βενζολίου.

Συμπερασματικά:

- η τιμή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μιας ένωσης αποτελεί το μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας της ένωσης. Όταν $\Delta G^\circ_f > 0$ ($\Delta G^\circ_{\text{διάσπασης}} < 0$), η ένωση χαρακτηρίζεται θερμοδυναμικά ασταθής (ευνοείται η διάσπαση). Αντίθετα, όταν $\Delta G^\circ_f < 0$ ($\Delta G^\circ_{\text{διάσπασης}} > 0$), η ένωση χαρακτηρίζεται θερμοδυναμικά σταθερή (δεν ευνοείται η διάσπαση).

Θα πρέπει πάντως να παρατηρήσουμε, ότι η παραπάνω θεώρηση αφορά τη διάσπαση μιας ένωσης στα συστατικά της στοιχεία της και καθόλου δεν θίγεται η δυνατότητα διάσπασης της ένωσης σε άλλα προϊόντα.



Η τιμή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μιας ένωσης χαρακτηρίζει τη θερμοδυναμική σταθερότητα της ένωσης σε σχέση με τα στοιχεία της. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ΔG° τόσο πιο ασταθής είναι η ένωση.

Παράδειγμα 2.11

Είναι το επιτραπέζιο αλάτι (NaCl) θερμοδυναμικά σταθερή ένωση σε σχέση με τα στοιχεία της; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας, κάνοντας χρήση του πίνακα θερμοδυναμικών σταθερών, που βρίσκεται στο παράρτημα ΣΤ του βιβλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με βάση τον πίνακα τιμών έχουμε $\Delta G^\circ_{f, \text{NaCl}} = -384,05 \text{ kJ mol}^{-1}$

Η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι η ένωση είναι σταθερή σε σχέση με τα στοιχεία της.

Εφαρμογή

Είναι το ακετυλένιο (C₂H₂) θερμοδυναμικά σταθερή ένωση σε σχέση με τα στοιχεία της; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας, κάνοντας χρήση

του πίνακα θερμοδυναμικών σταθερών, που βρίσκεται στο παράρτημα ΣΤ του βιβλίου.

Ελεύθερη ενέργεια και χρήσιμο έργο

Όπως έχετε καταλάβει, μια από τις κυρίαρχες εφαρμογές των χημικών αντιδράσεων είναι η παραγωγή ενέργειας σε μορφή χρήσιμου έργου. Τέτοιες αντιδράσεις είναι π.χ. οι καύσεις, όπου η θερμότητα που ελευθερώνεται μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή θερμών αερίων ή υδρατμών, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να προκαλέσουν την κίνηση στα έμβολα μιας μηχανής. Άλλες τέτοιες ενεργειακά χρήσιμες αντιδράσεις είναι αυτές που οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (αντιδράσεις οξειδοαναγωγής) και βρίσκουν εφαρμογές στις μπαταρίες, όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 4. Το ζητούμενο σ' όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις είναι πόσο χρήσιμο έργο μπορεί να παραχθεί από την ενέργεια που ελευθερώνει η αντίδραση. Την απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνει η θερμοδυναμική.

- *Το ΔG μιας αυθόρμητης αντίδρασης παριστάνει το μέγιστο διαθέσιμο χρήσιμο έργο, δηλαδή τη διαφορά μεταξύ της ελευθερούμενης κατά την αντίδραση θερμότητας υπό σταθερή πίεση (ΔH) και του ποσού που δεν μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο ($T\Delta S$). Με άλλα λόγια, ο όρος ΔG αντιπροσωπεύει την ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο, καθώς επίσης και την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να πραγματοποιήσουμε την αντίστροφη αντίδραση (μη αυθόρμητη μεταβολή).*

Συνεπώς έχουμε,

$$\Delta G = w_{\max}$$

Θα πρέπει να τονίσουμε, ότι μέρος μόνο της χρήσιμης αυτής ενέργειας αξιοποιείται. Για παράδειγμα, οι ζώντες οργανισμοί αξιοποιούν μόλις το 40% της ελεύθερης ενέργειας, που προκύπτει από την οξείδωση της γλυκόζης. Το υπόλοιπο 60% χάνεται υπό μορφή θερμότητας.

Ελεύθερη ενέργεια και χημική ισορροπία

Το ΔG° μιας αντίδρασης είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων σε πρότυπη κατάσταση (π.χ. $c = 1\text{M}$) και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του συστήματος για την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Στην πράξη βέβαια οι περισσότερες αντιδράσεις δεν είναι πλήρεις, οδηγούνται σε καταστάσεις χημικής ισορροπίας και οι συνθήκες αντίδρασης δεν είναι πρότυπες. Κάτω από τα δεδομένα αυτά, ορίζεται το ΔG (ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης). Η τιμή του ΔG συσχετίζεται με τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος (αντιδρώντα και προϊόντα) και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του μίγματος να φτάσει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η ελεύθερη ενέργεια του χημικού συστήματος συσχετίζεται με τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος με βάση τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Όπου,

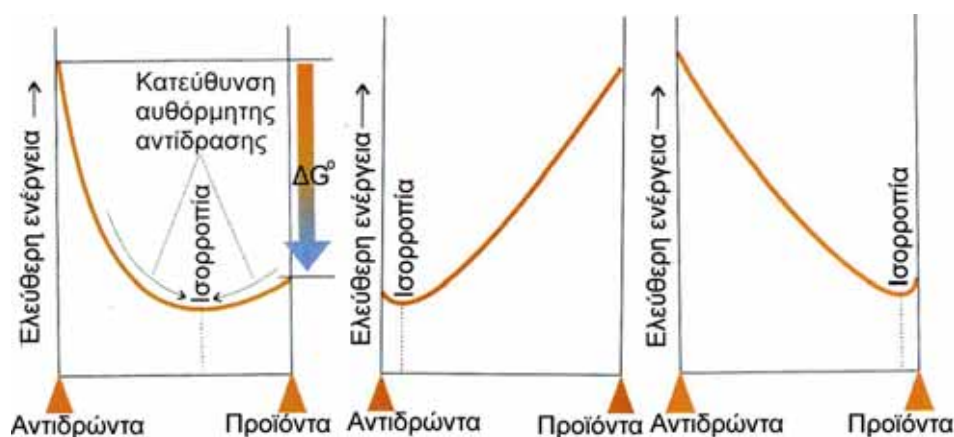
Q : το πηλίκο αντίδρασης εκφρασμένο με μερικές πιέσεις, π.χ. atm (Q_P) ή εκφρασμένο με μοριακές συγκεντρώσεις, mol L⁻¹ (Q_C).

ΔG° : είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων σε πρότυπες καταστάσεις π.χ. c = 1 M.

Δηλαδή, $\Delta G^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum n \Delta G^\circ_{\text{προϊόντων}} - \sum m \Delta G^\circ_{\text{αντιδρώντων}}$.

ΔG : είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων σε συγκεντρώσεις που αναφέρονται στο δεδομένο σημείο της αντίδρασης (μη πρότυπες καταστάσεις).

Η γραφική παράσταση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας ενός αντιδρώντος συστήματος και της σύστασης αυτού δίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το σύστημα κινείται σύμφωνα με τις αρχές της θερμοδυναμικής προς την κατεύθυνση εκείνη που ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια. Στο σημείο αυτό αποκαθίσταται χημική ισορροπία. Στο διάγραμμα μπορούμε να διαβάσουμε τη σύσταση του μίγματος στη θέση ισορροπίας.



ΣΧΗΜΑ 2.15 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη σύσταση του αντιδρώντος συστήματος

- στη θέση ισορροπίας συνυπάρχουν αντιδρώντα και προϊόντα. Η σταθερά ισορροπίας είναι κοντά στο 1.
- το μίγμα ισορροπίας περιέχει σχεδόν αποκλειστικά τα αντιδρώντα. Η απόδοση είναι σχεδόν μηδενική. Η αντίδραση ουσιαστικά δεν πραγματοποιείται
- το μίγμα ισορροπίας περιέχει σχεδόν αποκλειστικά τα προϊόντα. Η απόδοση είναι πολύ μεγάλη. Η αντίδραση θεωρείται πλήρης.

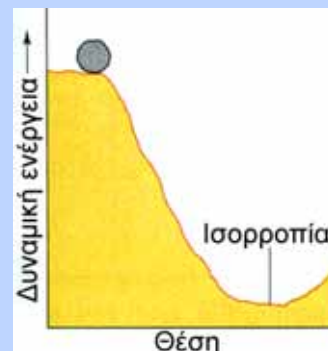
Όταν αποκατασταθεί η ισορροπία $\Delta G = 0$ και $Q = K$, η εξίσωση

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ γίνεται:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί, ίσως την πιο σημαντική εξίσωση της Χημικής Θερμοδυναμικής, καθώς συνδέει το θερμοδυναμικό μέγεθος ΔG° με τη σταθερά ισορροπίας K .

- Αν $\Delta G^\circ < 0$ τότε $K > 1$ και μάλιστα, όσο μικρότερη είναι η τιμή της ΔG° , τόσο προς τα δεξιά προχωρεί η αντίδραση.
- Κατ' αναλογία, αν $\Delta G^\circ > 0$ τότε $K < 1$ και μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ΔG° , τόσο προς τα αριστερά προχωρεί η αντίδραση.



Μηχανικό ανάλογο: όπως ακριβώς η σφαίρα ισορροπεί όταν έχει την ελάχιστη δυναμική ενέργεια, έτσι και μια χημική αντίδραση για να ισορροπήσει πρέπει να πάρει την ελάχιστη τιμή ελεύθερης ενέργειας.

Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε την πρακτική σημασία της παραπάνω εξίσωσης, καθώς με την χρησιμοποίηση των ΔG°_f διαφόρων ενώσεων μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K οποιασδήποτε αντίδρασης μεταξύ των ενώσεων αυτών.

Παράδειγμα 2.12

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια, όταν η μερική πίεση κάθε αερίου είναι 100 atm.

ΛΥΣΗ

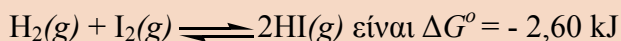
Υπολογίζουμε την τιμή του Q_P :

$$Q_P = P_{\text{NH}_3}^2 / (P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3) = 100^2 / (100 \cdot 100^3) = 10^{-4}$$

Συνεπώς, η τιμή της $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -55,7 \text{ kJ}$

Εφαρμογή

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης ΔG όταν

$$P_{\text{H}_2} = 4,26 \text{ atm}, P_{\text{I}_2} = 0,024 \text{ atm} \text{ και } P_{\text{HI}} = 0,23 \text{ atm}$$

$$\Delta G = 0,97 \text{ kJ}$$

Παράδειγμα 2.13

Να υπολογιστεί η K_P της αντίδρασης στους 25 °C: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

Δίνονται οι τιμές των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων $\Delta G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} = +97,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\Delta G^\circ_{\text{NO}_2} = +51,31 \text{ kJ mol}^{-1}$

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης

$$\Delta G^\circ = 2\Delta G^\circ_{\text{NO}_2} - \Delta G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2\text{mol}(+51,31 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1\text{mol}(+97,89 \text{ kJ mol}^{-1})$$

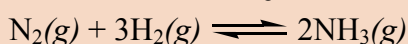
$$\text{ή } \Delta G^\circ = +4,73 \text{ kJ}$$

$$\text{Συνεπώς, } \ln K_P = -\Delta G^\circ / RT = -4,73 \text{ kJ mol}^{-1} / 2,479 \text{ kJ mol}^{-1} = -1,91$$

$$\text{ή } K_P = 0,15$$

Εφαρμογή

Να υπολογιστεί η K_P της αντίδρασης στους 25 °C



Δίνεται η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

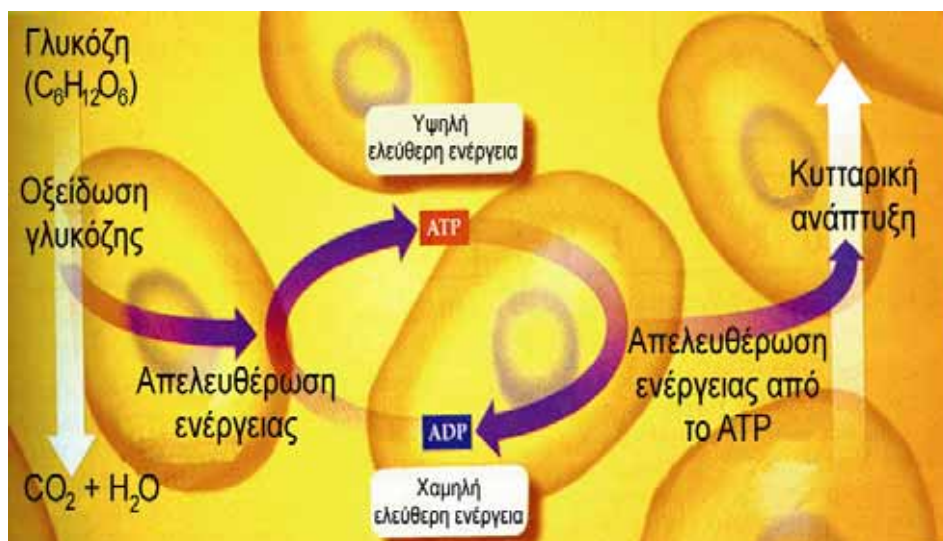
$$\Delta G^\circ_{\text{NH}_3} = -16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_P = 5,68 \cdot 10^5$$

2.4 Εφαρμογές των θερμοδυναμικών νόμων για την εξήγηση διαφόρων φαινομένων της καθημερινής ζωής

Η θερμοδυναμική στους ζώντες οργανισμούς

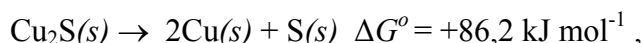
Στους ζώντες οργανισμούς η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στα τρόφιμα, μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια (π.χ. αναπνοή). Οι ενεργειακές αυτές μετατροπές ακολουθούν τους νόμους της θερμοδυναμικής. Ο μεταβολισμός των τροφίμων αποτελεί τη βασική πηγή ελεύθερης ενέργειας που χρειάζονται τα βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα, η πλήρης οξείδωση της γλυκόζης, με $\Delta G^\circ = -2880 \text{ kJ mol}^{-1}$, είναι μια αυθόρμητη αντίδραση. Η ελεύθερη ενέργεια αυτής της αντίδρασης, διατίθεται για τη μετατροπή του ATP σε ADP (ενδόθερμη δράση). Κατ' αυτό τον τρόπο αποθηκεύεται ενέργεια στο ATP, η οποία στη συνέχεια διατίθεται για οποιαδήποτε χρήση στο βιολογικό σύστημα π.χ. κυτταρική ανάπτυξη. Η ζωή είναι δηλαδή ελεγχόμενη εκτύλιξη της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στο ATP. Παράλληλα, το ATP μεταπίπτει σταδιακά στο χαμηλής ενέργειας ADP, γι' αυτό και οργανισμός γρήγορα θα χρειαστεί τροφοδότηση.



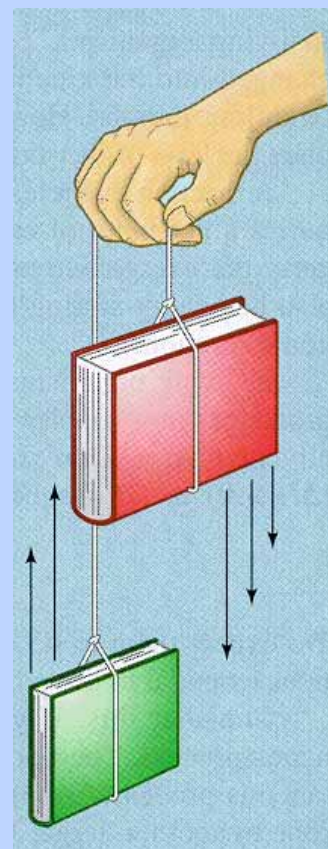
ΣΧΗΜΑ 2.16 Οι βασικές ενεργειακές μεταβολές που λαμβάνουν στα βιολογικά συστήματα, ακολουθούν τους νόμους της θερμοδυναμικής

Η θερμοδυναμική στη βιομηχανία

Η παραγωγή του χαλκού από το ορυκτό χαλκοσίνη βασίζεται στην αντίδραση:



η οποία όμως είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, λόγω της θετικής τιμής του ΔG° . Η επίλυση στο πρόβλημα αυτό, επιτυγχάνεται, με τη χρήση μιας δευτέρας αντίδρασης, η οποία παρέχει την ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται η πρώτη για την εξαγωγή του μετάλλου. Η αντίδραση αυτή είναι: $\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SO}_2(g)$ με $\Delta G^\circ = -300,4 \text{ kJ mol}^{-1}$



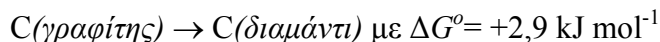
Μηχανικό ανάλογο:

Σε πολλές περιπτώσεις μια αυθόρμητη αντίδραση «σηκώνει το βάρος» μιας μη αυθόρμητης, παρέχοντας της την ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται.

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές αντιδράσεις έχουμε συνολικά την αντίδραση: $\text{Cu}_2\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{Cu}(s) + \text{SO}_2(g)$ με $\Delta G^\circ = (+86,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-300,4 \text{ kJ mol}^{-1}) = -214,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η συνολική δηλαδή αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή.

Θερμοδυναμική στην μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι

Από το 1797, που ανακαλύφθηκε ότι ο γραφίτης και το διαμάντι αποτελούν δύο διαφορετικές μορφές του ίδιου στοιχείου (αλλοτροπικές μορφές άνθρακα), πολλοί χημικοί γοητεύτηκαν με την ιδέα να μετατρέψουν το γραφίτη σε διαμάντι:



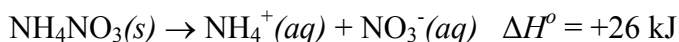
Όμως, είχαν να αντιμετωπίσουν τις αρχές της θερμοδυναμικής που τους απέτρεπε να κάνουν κάτι τέτοιο, καθώς η τιμή ΔG° της παραπάνω μετατροπής είναι θετική. Η λύση στο θέμα δόθηκε πολύ αργότερα, όταν βρέθηκε ότι υπό εξαιρετικά υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (π.χ. 2100 °C και 100000 atm) η τιμή του ΔG° παίρνει αρνητική τιμή, δηλαδή η αντίδραση καθίσταται θερμοδυναμικά δυνατή. Έτσι, άνοιξε ο δρόμος για την παραγωγή βιομηχανικής χρήσης διαμαντιού (με πολύ υψηλό βέβαια κόστος), που υπολογίζεται σε 1 εκατομμύριο καράτια το χρόνο.

Θερμοδυναμική στην οικοδομική

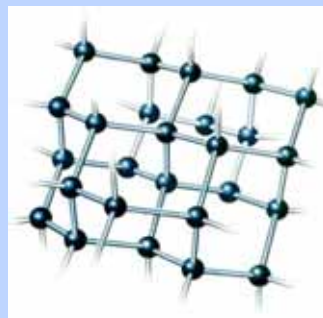
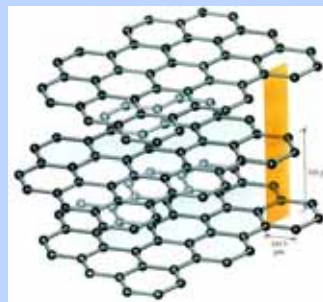
Η δημιουργία αταξίας (δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα) φαίνεται πολλές φορές να έρχεται σε αντίφαση με την καθημερινή πρακτική. Για παράδειγμα το κτίσιμο ενός σπιτιού μειώνει την αταξία της ύλης. Όμως, αν προσέξουμε περισσότερο τους υπολογισμούς μας, θα διαπιστώσουμε ότι τα οικοδομικά υλικά που χρειάστηκαν για το στήσιμο της οικοδομής, προκάλεσαν τόσο μεγάλη αναταραχή, αταξία δηλαδή στο σύμπαν (π.χ. εξόρυξη ορυκτών για την παραγωγή μετάλλων και ασβέστη, κοπή δέντρων για τη ξυλεία κλπ.), ώστε συνολικά η εντροπία αυξάνεται.

Θερμοδυναμική στον αθλητισμό (ψυχρές και θερμές κύστες)

Στους μικροτραυματισμούς αθλητών πολλές φορές γίνεται χρήση ψυχρών επιθεμάτων, όπως είναι οι κύστες με πάγο. Εναλλακτικά, αντί πάγου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις «ψυχρές κύστες». Μια ψυχρή κύστη είναι ένα σακουλάκι που περιέχει νιτρικό αμμώνιο, NH_4NO_3 , το οποίο είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη και νερό το οποίο χωρίζεται από το νιτρικό αμμώνιο με ειδική μεμβράνη. Όταν χρειαστούμε το ψυχρό επίθεμα, σπάμε τη μεμβράνη που χωρίζει το νιτρικό αμμώνιο από το νερό, οπότε το νιτρικό αμμώνιο αρχίζει να διαλύεται στο νερό. Η διάλυση του NH_4NO_3 είναι ενδόθερμο φαινόμενο :

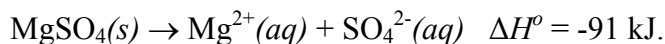
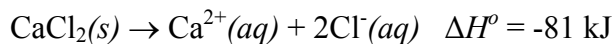


Κατά τη διάλυση του νιτρικού αμμωνίου απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον, που είναι το τραυματισμένο μέλος του αθλητή, το οποίο κατ' αυτό τον τρόπο ψύχεται.



Ο γραφίτης (πάνω) και το διαμάντι (κάτω) αποτελούν αλλοτροπικές μορφές του ίδιου στοιχείου.

Οι ορειβάτες, συχνά στις ορειβατικές εξορμήσεις τους κατά το χειμώνα έχουν στα σύνεργά τους «θερμές κύστες» για την περίπτωση που χρειαστεί να θερμανθούν επειγόντως. Αυτές οι «θερμές κύστες» περιέχουν, όπως και στις «ψυχρές κύστες», άλας και νερό. Η διάλυση αυτών των αλάτων πρέπει να είναι εξώθερμο φαινόμενο, ώστε να αποδώσει θερμότητα στο περιβάλλον. Τα άλατα που περιέχονται στις «θερμές κύστες» είναι συνήθως CaCl_2 ή MgSO_4 , των οποίων η διάλυση στο νερό εκφράζεται με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Και οι δύο περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, αποτελούν εφαρμογή του νόμου διατηρήσεως ενέργειας (πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα). Δηλαδή, η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τη διάλυση ισούται με την ενέργεια που κερδίζει ή χάνει ο αθλητής.

Θερμοδυναμική στην οικονομία

Ιδιαίτερα καρποφόρα είναι επίσης η εφαρμογή των αρχών της θερμοδυναμικής στις οικονομικές επιστήμες, αφού το χρήμα μπορεί να θεωρηθεί ως αποθηκευμένη ενέργεια, ενώ η αγορά αγαθών έχει σχέση με την κατανάλωση ενέργειας. Ο πληθωρισμός, εξ άλλου, πάντοτε αυξάνει, όπως η εντροπία. Όσο πλησιάζει προς ένα μέγιστο, τόσο η αγοραστική δύναμη πέφτει.



Γνωρίζεις ότι.....

Εντροπία και φυσικό περιβάλλον

Όταν κανείς εφαρμόζει τις μεγάλες και γενικές αρχές της Θερμοδυναμικής σε διαδικασίες και φαινόμενα καθημερινής ζωής πρέπει να το κάνει με μεγάλη προσοχή. Έτσι π.χ. ένας αμύητος μπορεί να παρατηρήσει, ότι διαδικασίες που αφορούν ζωντανούς οργανισμούς παραβιάζουν φανερά το *δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα* (αυξανόμενης εντροπίας). Κι' αυτό γιατί η ύλη σ' ένα οργανισμό είναι πολύ πιο τακτικά οργανωμένη σε σχέση με αυτή των τροφίμων που λαμβάνει. Θα πρέπει λοιπόν να γίνουν ορισμένες ουσιώδεις διευκρινήσεις.

Οι γενικές αρχές των θερμοδυναμικών σχέσεων έγιναν αναφορικά με μία ή περισσότερες ιδανικές συνθήκες τις οποίες οι επιστήμονες προσεγγίζουν στα πειράματα τα οποία κάνουν προκειμένου να ελέγξουν τους νόμους και τις θεωρίες. Παραδείγματα τέτοιων, ιδανικών, συνθηκών είναι το **ισόθερμο** (το σύστημα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος ή τουλάχιστον οι αρχικές και τελικές μετρήσεις έγιναν στην ίδια θερμοκρασία). Άλλες συνθήκες είναι το **ισοβαρές** (ίδια πίεση) και το **αδιαβατικό** (το σύστημα είναι απομονωμένο, ώστε να μη δίνει ή παίρνει θερμότητα από το περιβάλλον).

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο: «σ' ένα απομονωμένο (αδιαβατικά κλειστό) σύστημα κάθε αυθόρμητη μεταβολή συνοδεύεται από αύξηση της *εντροπίας* του συστήματος». Όμως ένα αδιαβατικό σύστημα είναι ένα ειδικό σύστημα, το οποίο μπορεί σε κάποιο βαθμό να προσεγγίσει κανείς στο εργαστήριο, με πολύ καλά μονωμένο δοχείο, και μόνο για μικρό χρονικό διάστημα. Στη φύση μέρη μόνο των συστημάτων μπορούν να προσεγγίσουν αδιαβατικές μεταβολές. Για παράδειγμα μεγάλη ατμοσφαιρική ανατάραξη μπορεί να προκαλέσει μεταφορά μεγάλων μαζών αέρα τόσο γρήγορα, ώστε μέρος αυτού, του αέρα, να εκτονωθεί λόγω της πτώσης πίεσης και να ψυχθεί κάτω από, σχεδόν, αδιαβατικές συνθήκες. Ο πλανήτης Γη δεν είναι αδιαβατικό σύστημα. Κάθε άλλο παρά απομονωμένος είναι μια και δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας από τον Ήλιο και επανεκπέμπει ακτινοβολία μικρής ενέργειας, μεγάλου μήκους κύματος, προς το διάστημα. Η ακτινοβολία του Ήλιου είναι πηγή ενέργειας η οποία καθιστά δυνατές αντιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς, οι οποίες δεν είναι ναι αυθόρμητες με την θερμοδυναμική σημασία του όρου. Έτσι λοιπόν κάθε ζώο βρίσκεται σε συνεχή επίδραση με το περιβάλλον του και δέχεται ενέργεια απ' αυτό γι' αυτό θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως «αντιεντροπικό», σύμφωνα με τους κανόνες των ανοικτών συστημάτων.

Οι φιλόσοφοι εφάρμοσαν τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο στο τεράστιας κλίμακας μονωμένο σύστημα, το *σύμπαν*. Αν εξ ορισμού το σύμπαν είναι ένα αδιαβατικό σύστημα, τότε σ' αυτό το τελικό αποτέλεσμα όλων των φυσικών φαινομένων θα είναι η αύξηση της εντροπίας του. Τότε το «τέλος» έρχεται σαν μία κατάσταση μεγίστης αταξίας με θερμοκρασίες της ύλης κοντά στο απόλυτο μηδέν και μηδενική διαθέσιμη ενέργεια. «Τέλος» το οποίο αναφέρεται σαν ο *θερμικός θάνατος του σύμπαντος*. Ευτυχώς που στην καθόλου αυτή ενθαρρυντική προοπτική, δεν μετράει ο παράγων χρόνος. Αυτό σημαίνει ότι για να φτάσουμε στο σημείο αυτό θα χρειαστούν δισεκατομμύρια χρόνια. Εξ' άλλού σύμφωνα με ένα πιθανότερο σενάριο, θα προηγηθεί η διαστολή του Ήλιου, η υπερθέρμανση θα καταστρέψει τη ζωή και τελικά ο Ήλιος θα μας «καταπιεί».

Ανακεφαλαίωση

1. Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος: $\Delta U = q + w$.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος ή πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Δηλαδή ενέργεια μπορεί να ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, αλλά η ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.

2. Ορισμός ενθαλπίας: $H = U + PV$

3. Η πρότυπη ενθαλπία ΔH° μιας αντίδρασης, αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση (25°C , 1 atm , $c = 1\text{ M}$) και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \sum n \Delta H^\circ_{\text{f προϊόντων}} - \sum m \Delta H^\circ_{\text{f αντιδρώντων}}$$

4. Η εντροπία είναι το μέτρο της αταξίας του συστήματος και συμβολίζεται με S . Και όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αταξίας του συστήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία αυτού. Επίσης, $S_{\text{αερίου}} \gg S_{\text{υγρού}} > S_{\text{στερεού}}$.

5. Η ΔS° αντίδρασης υπολογίζεται από τις πρότυπες εντροπίες των αντιδρώντων και προϊόντων με βάση τη σχέση:

$$\Delta S^\circ = \sum n S^\circ_{\text{προϊόντων}} - \sum m S^\circ_{\text{αντιδρώντων}}$$

6. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ολική εντροπία του σύμπαντος, δηλαδή του συστήματος και του περιβάλλοντος, αυξάνεται. Συνεπώς, όλες οι αυθόρμητες μεταβολές οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος. Δηλαδή, $\Delta S_{\text{συστήματος}} + \Delta S_{\text{περιβάλλοντος}} > 0$

7. Η ελεύθερα ενέργεια, G , ορίζεται: $G = H - TS$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

8. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , για μια χημική ή φυσική αυθόρμητη μεταβολή σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι αρνητική. Δηλαδή, $\Delta G < 0$.

9. Η πρότυπη τιμή ΔG° (25°C , 1 atm , $c = 1\text{ M}$) μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $\Delta G^\circ = \sum n \Delta G^\circ_{\text{f προϊόντων}} - \sum m \Delta G^\circ_{\text{f αντιδρώντων}}$

10. Σχέση μεταξύ ΔG° και σταθεράς ισορροπίας: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Λέξεις - κλειδιά

Χημική θερμοδυναμική

Εντροπία

Σύστημα - Περιβάλλον

Αυθόρμητη μεταβολή

Ανοικτό - Κλειστό - Απομονωμένο

Αταξία

Εσωτερική ενέργεια

Ελεύθερη ενέργεια

Ενθαλπία

Πρότυπες καταστάσεις

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι σύστημα; Τι είναι περιβάλλον;
2. Τι αναφέρει ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος;
3. Πώς ορίζεται η ενθαλπία;
4. Πώς ονομάζεται και πώς συμβολίζεται το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος;
5. Τι αναφέρει ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος;
6. Με την πάροδο του χρόνου τι παθαίνει η ενέργεια και τι η εντροπία του σύμπαντος;
7. Πώς ορίζεται η ελεύθερη ενέργεια (G) ενός συστήματος;
8. Πώς υπολογίζεται η μεταβολή ΔG° αν γνωρίζουμε τις τιμές των ΔH° και ΔS° ενός συστήματος;
9. Τι μεταβολή έχει η ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος στις αυθόρμητες μεταβολές;
10. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν το πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας μιας αντίδρασης;
11. Ποια σχέση συνδέει τη ΔG° αμφίδρομης αντίδρασης και την K_p σε θερμοκρασία T ;



Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Πρώτος Θερμοδυναμικός νόμος

12. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
 - α. Σε απομονωμένο σύστημα η εσωτερική ενέργεια παραμένει
 - β. Αέριο σύστημα βρίσκεται σε δοχείο και συμπιέζεται, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται με προσφορά θερμότητας από το περιβάλλον. Αποτέλεσμα των μεταβολών αυτών είναι η εσωτερική..... του συστήματος να
13. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
 - α. Η εσωτερική ενέργεια ενός ανοικτού συστήματος παραμένει σταθερή.
 - β. Η εσωτερική ενέργεια κλειστού συστήματος παραμένει σταθερή.
 - γ. Σε μια εξώθερμη αντίδραση η μεταβολή της ενθαλπίας είναι θετική ($\Delta H > 0$).

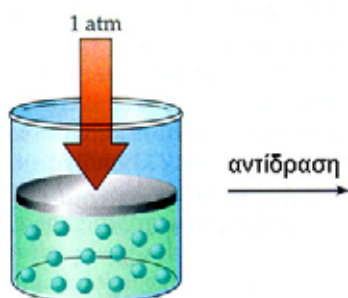
14. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση που γίνεται στο δοχείο προκαλεί αύξηση του όγκου και της θερμοκρασίας του συστήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα:



- α. τότε παράγεται ή καταναλώνεται έργο, w , από το σύστημα ; Αν ναι ποιο είναι το πρόσημο του w ;
 β. έχει προσφερθεί ή απορροφηθεί θερμότητα, q , προς ή από το σύστημα ; Αν ναι ποιο είναι το πρόσημο του q ;

15. Να σχεδιάσετε το σύστημα όταν:

- α. έχει προσφερθεί έργο πίεσης - όγκου στο σύστημα
 β. έχει απορροφηθεί έργο πίεσης - όγκου από το σύστημα.



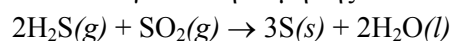
16. Κατά την αντίδραση: $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ που γίνεται σε δοχείο με κινητό έμβολο εκτελείται έργο εκτόνωσης 12 kJ και ελευθερώνεται θερμότητα 30 kJ. Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος;

-42 kJ

17. Αέρια A(g) και B(g) βρίσκονται σε δοχείο με κινητό έμβολο. Στο σύστημα προσφέρεται θερμότητα 50 kJ, οπότε τα αέρια αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow 2\text{Γ(g)} + \Delta(\text{g})$. Κατ' αυτό τον τρόπο λαμβάνει χώρα εκτόνωση υπό σταθερή πίεση και παράγεται έργο 30 kJ. Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

+20 kJ

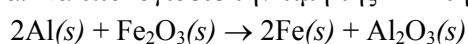
- * 18. Να υπολογίσετε την τιμή της ΔH° της αντίδρασης:



χρησιμοποιώντας τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $\text{H}_2\text{S(g)}$: -20,6 kJ mol⁻¹, $\text{SO}_2(\text{g})$: -296,9 kJ mol⁻¹, $\text{H}_2\text{O(l)}$: -285,9 kJ mol⁻¹.

-233,7 kJ

- * 19. α. Να υπολογίσετε την τιμή της ΔH° της αντίδρασης:



χρησιμοποιώντας τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού:

$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$: $-822,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ και $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$: $1675,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

β. Το μίγμα Al και Fe_2O_3 ονομάζεται θερμίδης και η θερμότητα που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση χρησιμοποιείται για τη θέρμανση, τήξη και στη συνέχεια συγκόλληση σιδηροτροχιών. Πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί, αν αντιδράσει πλήρως ποσότητα θερμίδης που περιέχει 1 kg Al και 1,6 kg Fe_2O_3 .

α. $-853,5 \text{ kJ}$ β. 8535 kJ

β. Δεύτερος Θερμοδυναμικός νόμος

20. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος εκφράζεται με μια θερμοδυναμική ιδιότητα που ονομάζεται

β. Σε κάθε αυθόρμητη η ολική του σύμπαντος

21. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Η ενέργεια του σύμπαντος με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται.

β. Η εντροπία του σύμπαντος με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται.

γ. Σε μια αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερα ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται.

δ. Σε θερμοκρασία 25°C ισχύει η σχέση: $\Delta G^\circ = \Delta S^\circ$

*** 22.** Να αντιστοιχίσετε τις ποσότητες των ουσιών της πρώτης στήλης με τις πρότυπες εντροπίες της δεύτερης στήλης.

Ποσότητα	S°
2 mol $\text{Cl}_2(g)$	$5,7 \text{ J K}^{-1}$
1 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$	223 J K^{-1}
1 mol $\text{C}(s)$	446 J K^{-1}
1 mol $\text{Cl}_2(g)$	70 J K^{-1}

α. $-131,9 \text{ J K}^{-1}$
β. $+140,9 \text{ J K}^{-1}$

23. Να προβλέψετε χωρίς υπολογισμούς το πρόσημο του ΔS° για τις αντιδράσεις:

α. $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{COCl}_2(g)$

β. $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$

24. Να προβλέψετε χωρίς υπολογισμούς το πρόσημο ΔS° για τις αντιδράσεις:

α. $2\text{KClO}_3(s) \rightarrow 2\text{KCl}(s) + 3\text{O}_2(g)$

β. $2\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}(g)$

α. $494,1 \text{ J K}^{-1}$
β. $179,5 \text{ J K}^{-1}$

*** 25.** Να βρείτε την τιμή του ΔS° των αντιδράσεων της άσκησης 23, δηλαδή:

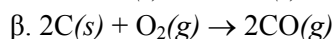
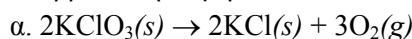
α. $\text{CO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{COCl}_2(g)$

β. $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$

με βάση τις τιμές των S° που αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα και να συγκριθούν οι τιμές με την πρόβλεψη που έγινε στην άσκηση 23.

ουσία	CO(g)	Cl ₂ (g)	COCl ₂ (g)	H ₂ O ₂ (l)	H ₂ O(l)	O ₂ (g)
$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	197,9	223	289	102	70	204,9

* 26. Να βρείτε την τιμή του ΔS° των αντιδράσεων της άσκησης 24, δηλαδή:



με βάση τις τιμές των S° που αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα και να συγκριθούν οι τιμές με την πρόβλεψη που έγινε στην άσκηση 24.

ουσία	KClO ₃ (s)	KCl(s)	O ₂ (g)	C(s)	CO(g)
$S^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	143	82,7	204,9	5,7	197,9

27. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ενθαλπία του συστήματος ελαττώνεται.

β. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η εντροπία του συστήματος αυξάνεται.

γ. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται.

δ. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή.

ε. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται.

* 28. Για ποιες θερμοκρασίες είναι αυθόρμητη η αντίδραση με:

α. $\Delta H = -12,6 \text{ kJ}$ και $\Delta S = 42 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

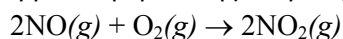
β. $\Delta H = +12,6 \text{ kJ}$ και $\Delta S = 42 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

α. Σε όλες τις θερμοκρασίες,
β. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 K.

* 29. α. Σε ποιες συνθήκες και υπό ποια προϋπόθεση μια ενδόθερμη αντίδραση μπορεί να προχωρήσει αυθόρμητα;

β. Να εξηγήσετε γιατί στις περισσότερες των περιπτώσεων η τιμή του ΔH° μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε αν η αντίδραση είναι αυθόρμητη.

* 30. Να βρεθεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης:



αν δίνονται για την αντίδραση:

$\Delta H^\circ = -171,6 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = 322 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta G^\circ = -75,6 \text{ kJ}$

* 31. α. Να βρεθεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στους 25 °C και $P = 1 \text{ atm}$, της αντίδρασης: $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$

αν δίνονται για την αντίδραση: $\Delta H^\circ = -177,2 \text{ kJ}$ και $\Delta S^\circ = -285 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

β. Η αντίδραση αυτή είναι αυθόρμητη στους 25 °C και $p=1 \text{ atm}$;

α. $\Delta G^\circ = -92,27 \text{ kJ}$ β. ναι

Γενικά Προβλήματα

- **32.** Η παραγωγή MgO από το MgCO₃ στηρίζεται στην αντίδραση:



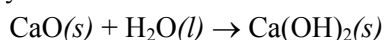
α. Να βρεθεί η ΔG° της αντίδρασης από τα δεδομένα του πίνακα:

ουσία	MgCO ₃ (s)	MgO(s)	CO ₂ (g)
$\Delta H^\circ_{\text{σχημ}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1112,9	-601,7	-393,7
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	65,7	26,8	197,9

β. Να βρεθεί η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να αρχίσει η διάσπαση του MgCO₃.

α. $\Delta G = 70,02 \text{ kJ}$, β. 739 K

- **33.** α. Να βρεθεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° της αντίδρασης:

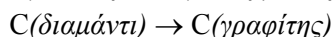


με βάση τα δεδομένα του πίνακα:

ουσία	CaO(s)	Ca(OH) ₂ (s)	H ₂ O(l)
$\Delta H^\circ_{\text{σχημ}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-636,5	-986,6	-285,9
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	39,7	76,1	70

β. Η αντίδραση αυτή είναι αυθόρμητη στους 25 °C και $p = 1 \text{ atm}$;

- **34.** α. Να υπολογιστεί η ΔG° για τη μετατροπή:



β. Είναι αυθόρμητη η μεταβολή στους 25 °C;

γ. Αν ναι, γιατί τα διαμάντια δε μετατρέπονται σε «κάρβουνο» (γραφίτης) στους 25 °C; Δίνονται:

$$\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}(\text{γραφίτης}) = 0$$

$$S^\circ_{\text{γραφίτης}} = 5,69 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{σχημ}}(\text{διαμάντι}) = 1,9 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\circ_{\text{διαμάντι}} = 2,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

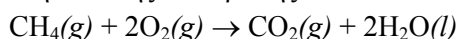
α. -7512 kJ, β. ναι

- *35.** Η θερμότητα τήξεως του βενζολίου είναι 10,9 kJ/mol και το σημείο τήξεως του βενζολίου σε πίεση 1 atm είναι 5,5 °C. Να βρεθεί η εντροπία τήξεως του βενζολίου.

-2,87 kJ

Υποδ: στο σημείο τήξεως υπάρχει ισορροπία:
 $\text{C}_6\text{H}_6(s) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(l)$
 $39,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- **36.** α. Να βρεθεί η ΔG° της αντίδρασης:



με βάση τις πληροφορίες του πίνακα:

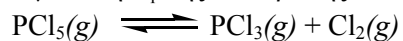
ουσία	CH ₄ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-50,8	0	-394,4	-237,2

β. Η καύση του CH₄ είναι αυθόρμητο φαινόμενο στους 25 °C και $p = 1 \text{ atm}$;

γ. Γιατί δε γίνεται αυτόματα η καύση του CH₄ που περιέχεται στο φυσικό αέριο, αλλά χρειάζεται σπινθήρας για να ξεκινήσει η αντίδραση;

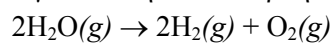
α. -810 kJ,
 β. είναι, γ. Λόγω μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης

****37.** Να υπολογιστεί η K_p της αντίδρασης:



αν δίνονται $\Delta G^\circ_{\text{σχ.}}$: $\text{PCl}_5(g)$: $-325 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, PCl_3 : $-286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ και Cl_2 : 0.

****38.** Να υπολογιστεί α. η ΔG° και β. η K_p της αντίδρασης στους 25°C .



αν $\Delta G^\circ_{\text{σχ.μ.}}$: $\text{H}_2\text{O}(g)$ = $-228,6 \text{ kJ/mol}$

Υποδ: Χρησιμοποιείστε τη σχέση: $\Delta G^\circ \approx -2,3 RT \log K_p$

Υποδ: Χρησιμοποιείστε τη σχέση: $\Delta G^\circ \approx -2,3 RT \log K_p$

α. $457,2 \text{ kJ}$ β. $4,5 \cdot 10^{-81}$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

3. α. Λ, β. Σ, γ. Λ

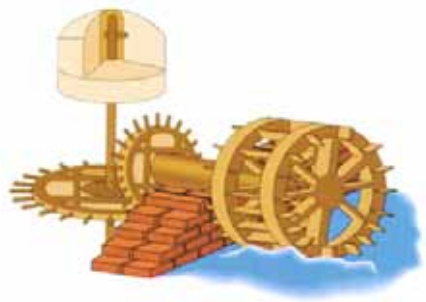
21. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

23. α -, β +

24. α +, β +

27. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Σ





Δραστηριότητα

Εντροπία - Πιθανότητες - Τυχαίο

Ένα από τα πιο πετυχημένα μοντέλα, που εξηγεί πως εξελίσσονται τα διάφορα φαινόμενα, είναι το μοντέλο των πιθανοτήτων. Προσπαθήστε μέσα από τα παρακάτω παραδείγματα - προβλήματα να κατανοήσετε την έννοια του πιθανού και να βρείτε τις πρώτες απλές μαθηματικές σχέσεις που εκφράζουν την πιθανότητα.

1. Στο παρακάτω σχήμα δίνονται ζεύγη ορθογωνίων στα οποία τοποθετούνται αριθμημένες μάρκες (1,2,3,4,...). Να θεωρήσετε ότι υπάρχουν οι εξής δύο εκδοχές : Η μία είναι όλες οι μάρκες να είναι στο ένα ορθογώνιο και η άλλη να υπάρχουν μάρκες και στα δύο ορθογώνια (χωρίς καμιά ιδιαίτερη σχέση μεταξύ τους). Ανά μία, από αυτές τις δύο εκδοχές, φαίνονται στο παρακάτω σχήμα με τρεις μάρκες.

1		1	3
2		2	
3			

Ξεκινήστε από μία, δύο, τρεις μάρκες και καταλήξτε στη γενική σχέση που να δίνει το συνολικό αριθμό των δυνατών τοποθετήσεων. Να υπολογίσετε ποια είναι η πιθανότητα να βρεθούν όλες οι μάρκες σε ένα ορθογώνιο. Σκεφθείτε τώρα ότι οι "μάρκες" είναι τα μόρια ενός αερίου τα οποία περιέχονται σε όγκο 1 L σε STP. Ποια είναι η πιθανότητα να βρεθούν όλα μόρια στο ένα ορθογώνιο;

2. Θεωρείστε ότι σε ένα τοίχο υπάρχουν πέντε ράφια τα οποία αρχίζουν από το πάτωμα και απέχουν μεταξύ τους 1 m , όπως φαίνεται στο σχήμα:

4 _____
 3 _____
 2 _____
 1 _____
 0 _____

Σε αυτά πρέπει να τοποθετήσετε βάρη του ενός κιλού, ώστε πάντα το άθροισμα της δυναμικής τους ενέργειας να είναι 3 kg·m.

Κάντε ένα διάγραμμα στο οποίο να φαίνονται οι αριθμοί των βαρών του 1 kg σε κάθε ράφι.

Τι θα συνέβαινε αν τα βάρη ήταν του 1,5 kg αντί του ενός ;

Τι θα συνέβαινε αν τα ράφια απέιχαν 0,5 m αντί του ενός μέτρου;

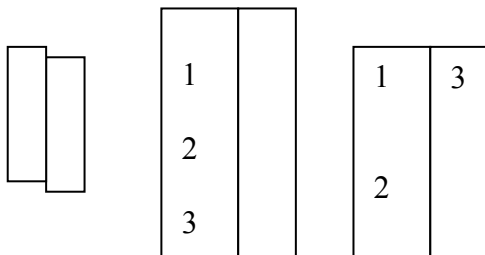
2

Δραστηριότητες

ΕΝΤΡΟΠΙΑ – ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΕΣ - ΤΥΧΑΙΟ

Ένα από τα πιο πετυχημένα μοντέλα τα οποία εξηγούν το γιατί συμβαίνουν τα διάφορα γεγονότα είναι το μοντέλο των πιθανοτήτων. Προσπαθήστε μέσα από τα παρακάτω παραδείγματα – προβλήματα να κατανοήσετε την έννοια του πιθανού και να βρείτε και τις πρώτες απλές μαθηματικές σχέσεις.

1. Στο διπλανό σχήμα υπάρχουν δύο ορθογώνια . Σε αυτά τοποθετούνται αριθμημένες μάρκες (1,2,3,4,...). Εσείς πρέπει να εξετάσετε τις εξής δύο περιπτώσεις. Στην μία όλες οι μάρκες πρέπει να είναι στο ένα από τα ορθογώνια και στην άλλη υπάρχουν μάρκες και στα δύο ορθογώνια (χωρίς καμιά ιδιαίτερη σχέση μεταξύ τους). Ανά μία από αυτές φαίνονται παρακάτω σχήμα για την περίπτωση με τρεις μάρκες.



Ξεκινήστε από μία , δύο , τρεις μάρκες και καταλήξτε στην γενική σχέση που να δίνει το συνολικό αριθμό των δυνατών τοποθετήσεων. Βρείτε έτσι ποια είναι η πιθανότητα να είναι όλες σε ένα τετράγωνο. Σκεφθείτε τώρα ότι οι "μάρκες " είναι τα μόρια ενός αερίου τα οποία περιέχονται σε όγκο 1 L σε stp. Ποια είναι η πιθανότητα να βρεθούν όλα στο ένα ορθογώνιο ;

2. Θεωρείστε ότι σε ένα τοίχο υπάρχουν πέντε ράφια τα οποία αρχίζουν από το πάτωμα και απέχουν το καθένα 1 m , όπως φαίνεται στο σχήμα :



Σε αυτά πρέπει να τοποθετήσετε βάρη του ενός κιλού ώστε πάντα το άθροισμα της δυναμικής τους ενέργειας να είναι 3 kg·m.

Κάντε ένα διάγραμμα στο οποίο να φαίνονται οι αριθμοί των βαρών του 1 kg σε κάθε ράφι.

Τι θα συνέβαινε αν τα βάρη ήταν του 1,5 kg αντί του ενός ;

Τι θα συνέβαινε αν τα ράφια απείχαν 0,5 m αντί του ενός μέτρου

ΟΞΕΑ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι οξύ και τι βάση με τις αντιλήψεις του Arrhenius και των Brønsted - Lowry και να αναφέρεις χαρακτηριστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο θεωρίες.
- Να αναγνωρίζεις από ένα σύνολο ουσιών ποια είναι τα συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων.
- Να ορίζεις τι είναι σχετική ισχύς ενός ηλεκτρολύτη με βάση το βαθμό ιοντισμού και τη σταθερά ιοντισμού. Να περιγράφεις τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ισχύς του ηλεκτρολύτη. Να ταξινομείς τους ηλεκτρολύτες (οξέα και βάσεις) σε ισχυρούς και ασθενείς.
- Να γράφεις τις χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και τις αντίστοιχες εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού για τα ασθενή μονοπρωτικά οξέα και βάσεις (K_a , K_b). Να υπολογίζεις τις τιμές των παρακάτω μεγεθών: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, συγκεντρώσεις ιόντων στην ισορροπία, βαθμός ιοντισμού, σταθερά ιοντισμού, αν γνωρίζεις τις τιμές ορισμένων εξ αυτών.
- Να ορίζεις τι είναι σταθερά ιοντισμού του νερού, K_w . Να ορίζεις τι είναι pH και να ταξινομείς τα διαλύματα σε όξινα, βασικά και ουδέτερα με βάση τη τιμή του pH. Να υπολογίζεις το pH ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όταν γνωρίζεις τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις την επίδραση κοινού ιόντος και να αναφέρεις τις συνέπειες που έχει στο βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη.
- Να ορίζεις τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα και να αναφέρεις τρόπους παρασκευής αυτών, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγείς τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και να επισημαίνεις τη χρησιμότητά τους.
- Να ορίζεις τι είναι δείκτες, να εξηγείς τη δράση τους και να αναφέρεις τη χρησιμότητά τους στην ογκομετρική ανάλυση.
- Να ορίζεις τι είναι γινόμενο διαλυτότητας (K_s), να υπολογίζεις τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και να προβλέπεις το σχηματισμό ή όχι ενός ιζήματος με βάση την τιμή του K_s .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 3.1 Οξέα και βάσεις κατά Brønsted - Lowry
- 3.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων
- 3.3 Ιοντισμός ασθενών οξέων, βάσεων και νερού - pH
- 3.4 Επίδραση κοινού ιόντος
- 3.5 Ρυθμιστικά διαλύματα
- 3.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση (οξυμετρία-αλκαλιμετρία)
- 3.7 Γινόμενο διαλυτότητας Ερωτήσεις - προβλήματα



Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν έννοιες θεμελιώδους σημασίας στη χημεία. Η χημεία των οξέων - βάσεων έχει πάρα πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, γεωργία κλπ. Στην καθημερινή ζωή απίστευτα πράγματα μπορούν να ερμηνευθούν με τη λογική των οξέων - βάσεων. Για παράδειγμα τα άνθη της ορτανσία αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το pH του χυμού τους. Δηλαδή τα άνθη διαθέτουν κάποιο δείκτη που αλλάζει χρώμα με το pH. Έτσι, υπάρχουν ορτανσίες που σε όξινα εδάφη έχουν μπλε άνθη, σε βασικά ροζ και σε ουδέτερα μοβ. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να δοθούν κάποιες ερμηνείες για τις αλλαγές στα χρώματα των φύλλων των δέντρων το φθινόπωρο. Με τη ψύξη, δηλαδή, αλλάζει το pH (η τιμή του pH επηρεάζεται από τη θερμοκρασία), συνεπώς και το χρώμα των δεικτών που υπάρχουν στα φύλλα.

3 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

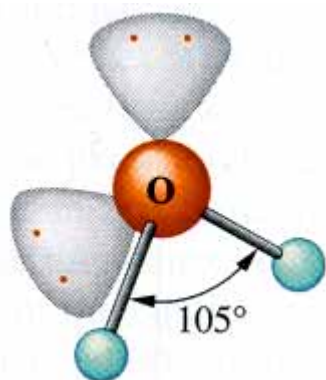
Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό επανερχόμαστε σε ένα «γνωστό» θέμα. Στα «οξέα, βάσεις και άλατα». Όμως τώρα έχουμε «περισσότερα βέλη στη φαρέτρα μας». Μπορούμε πια να αναβαθμίσουμε τις γνώσεις μας πάνω στους ηλεκτρολύτες, βασισμένοι αφενός στις θεωρίες του *χημικού δεσμού* και αφετέρου στη *χημική ισορροπία*. Έτσι, θα ξεκινήσουμε με το μηχανισμό της διάστασης των ιοντικών ή ιοντισμού των μοριακών ενώσεων και τον καθοριστικό ρόλο του νερού. Θα προχωρήσουμε με τη θεωρία των Brønsted - Lowry, ώστε να περιλάβουμε περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (εξουδετερώσεις). Στη συνέχεια θα γίνει η διάκριση των ηλεκτρολυτών σε ισχυρούς και ασθενείς, στηριζόμενοι κατά κύριο λόγο στη σταθερά ιοντισμού (που είναι μια σταθερά ισορροπίας) και όχι απλά μόνο στο βαθμό ιοντισμού, που είναι η απόδοση της αντίδρασης ιονισμού. Ο αυτοϊοντισμός του νερού θα δώσει τη βάση για τον καταρτισμό της κλίμακας του pH. Η αρχή του *Le Chatelier* θα κάνει την επίδραση κοινού ιόντος «εύκολη υπόθεση». Έτσι, ερμηνεύεται και η δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, των οποίων ο ρόλος έχει μεγάλη σημασία στη φυσιολογία και το περιβάλλον. Το πρώτο μέρος του κεφαλαίου κλείνει με μια εργαστηριακή εφαρμογή των αντιδράσεων οξέων - βάσεων, τον ογκομετρικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων. Στην εφαρμογή αυτή οι δείκτες οξύμετρίας - αλκαλιμετρίας παίζουν καθοριστικό ρόλο. Το κεφάλαιο τελειώνει με μια ετερογενή ισορροπία, την ισορροπία μεταξύ *ιζήματος* και του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος, που είναι γνωστή ως γινόμενο διαλυτότητας.

3.1 Οξέα - Βάσεις

Ιοντικά υδατικά διαλύματα

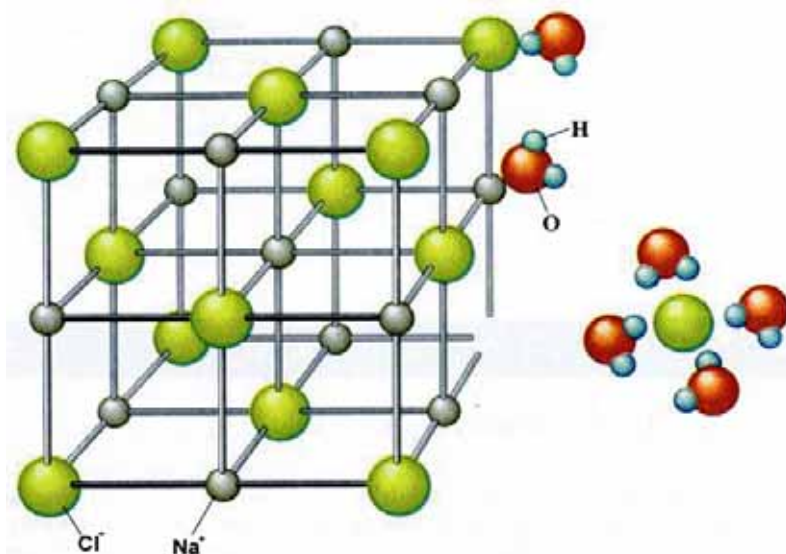
Ο ρόλος των διαλυμάτων είναι σημαντικότερος. Για παράδειγμα οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται σε διαλύματα, καθώς ο διαλύτης φέρνει σε στενή επαφή τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνει. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο τα ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό (H_2O). Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη μοριακή δομή του (βλέπε σχήμα 3.1) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.



ΣΧΗΜΑ 3.1 Εικονική παρουσίαση της δομής του νερού με μοριακό μοντέλο.

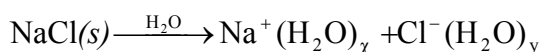
Οι ιοντικές ενώσεις γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Ο μηχανισμός της διάλυσης συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσπαση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπών ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση). Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε:

Ηλεκτρολυτική διάσπαση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Διαγραμματική παρουσίαση της διάλυσης ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl, στο νερό.

Η διάσπαση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:

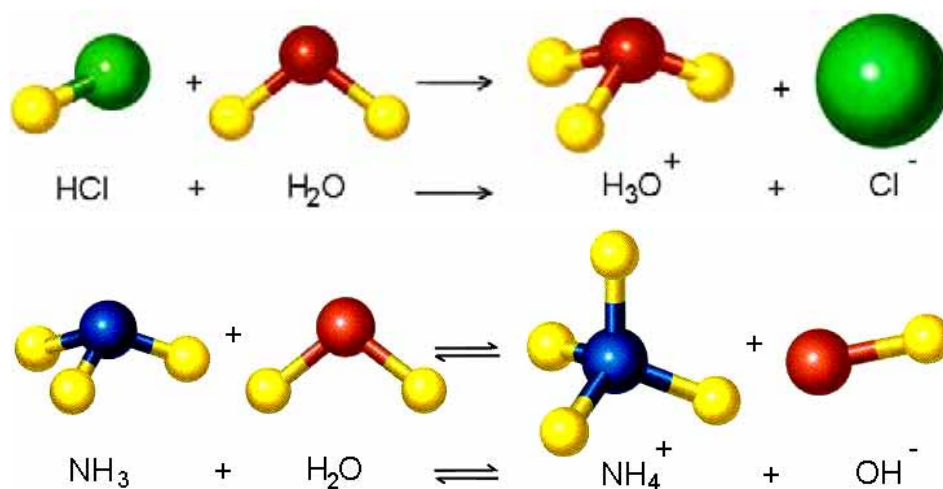


ή απλούστερα $\text{NaCl}(s) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο διίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).

Από τις **ομοιοπολικές ενώσεις**, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **αντιδράσεις ιοντισμού**. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH₃. Στην πρώτη περίπτωση, πρακτικά, όλα τα μόρια του HCl δίνουν πρωτόνιο στο H₂O, δημιουργώντας ιόντα H₃O⁺ (οξωνίου) και Cl⁻. Έχουμε δηλαδή **πλήρη ιοντισμό**. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ένα πολύ μικρό ποσοστό των μορίων της NH₃ δέχεται πρωτόνια από το H₂O, σχηματίζοντας ιόντα NH₄⁺ και OH⁻. Στην περίπτωση αυτή έχουμε **μερικό ιοντισμό**. Συμπερασματικά έχουμε:

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.



ΣΧΗΜΑ 3.3 Εικονική παρουσίαση με μοριακά μοντέλα α. του πλήρη ιοντισμού του HCl στο νερό β. του μερικού ιοντισμού της NH₃ στο νερό.

Οξέα -Βάσεις κατά Brønsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του *Arrhenius*, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α' Λυκείου. Σύμφωνα μ' αυτές έχουμε:

Θεωρία Arrhenius	<p>Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης H⁺</p> <p>Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν λόγω διάστασης OH⁻</p>
------------------	---

- Συχνά στη βιβλιογραφία γίνεται αδιάκριτη χρήση των όρων: διάσταση, ιοντισμός, ιονισμός.



Svante Arrhenius (1859 - 1927) Σουηδός χημικός. Τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1903 για τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης. Συχνά του άρεσε να διηγείται την υποδοχή που του επεφύλαξε η επιστημονική κοινότητα για τις αντιλήψεις του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης: «...έτρεξα στον καθηγητή μου Cleve, που τόσο εκτιμούσα (στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας) και του ανακοίνωσα με ενθουσιασμό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που είχα διαμορφώσει για την ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών. «Χάρηκα πολύ και για σας!!!» μου απάντησε κοφτά. Πολύ αργότερα μου εκμυστηρεύτηκε, πόσο ανόητες του φάνηκαν, τότε, οι σκέψεις μου». Οι αντιλήψεις του Arrhenius, πολύ δύσκολα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές την εποχή που διατυπώθηκαν, αφού, ακόμα η παρουσία του ηλεκτρονίου ήταν αμφισβητούμενη.

Όμως, υπάρχουν και άλλες θεωρίες σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις, πιο γενικές, χωρίς τον περιορισμό που βάζει η θεωρία του Arrhenius, δηλαδή το νερό να είναι διαλυτικό μέσο. Οι σημαντικότερες είναι των:

α. Brønsted - Lowry

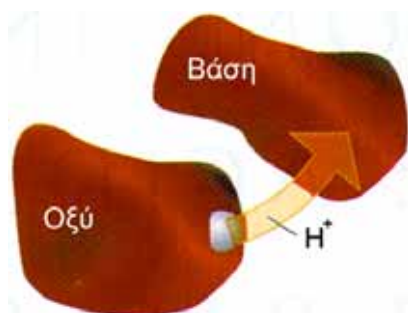
β. Lewis

Απ' αυτές ιδιαίτερα «βολική» για τη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων είναι των Brønsted - Lowry. Σύμφωνα με τις απόψεις των Brønsted -Lowry, τα οξέα και οι βάσεις ορίζονται :

Θεωρία
Brønsted -
Lowry

Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια

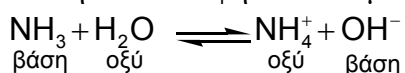
Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια



ΣΧΗΜΑ 3.4 Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού οξέος - βάσης κατά Brønsted - Lowry.

Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων και το H_2O βάση, ως δέκτης πρωτονίων. Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξόνιο H_3O^+ και βάση το ιόν F^- .

Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της NH_3 έχει τη μορφή :



Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brønsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

- Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ). Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl εκδηλώνονται, όταν αυτό διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.



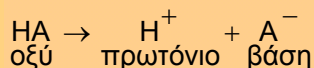
Johanes Brønsted (1879 - 1947) Δανός χημικός και χημικός μηχανικός. Καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Διακρίθηκε για τις αντιναζιστικές του αντιλήψεις στη διάρκεια του Β' παγκοσμίου πολέμου. Εξελέγη βουλευτής το 1947, όμως δεν πρόλαβε να χαρεί τη νίκη του, λίγους μήνες αργότερα πέθανε.



Thomas Lowry (1874 - 1936) Άγγλος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Λονδίνου. Οι Brønsted και Lowry, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, διατύπωσαν την ομώνυμη θεωρία περί οξέων και βάσεων. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι την αντίληψη αυτή περί οξέων (ότι είναι δηλαδή δότες πρωτονίων) πρώτος διατύπωσε ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Manchester Lapworth (1872 - 1941), του οποίου μαθητής ήταν ο Lowry.

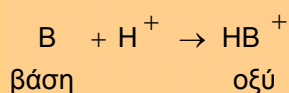
- Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ. Αν συμβολίσουμε ένα οξύ HA, μπορούμε να γράψουμε:



Η βάση A^- λέγεται συζυγής του οξέος HA και το οξύ HA λέγεται συζυγές της βάσης A^- . **Το δε ζεύγος HA και A^- λέγεται συζυγές ζεύγος.**

Αν συμβολίσουμε μια βάση με B, μπορούμε να γράψουμε:



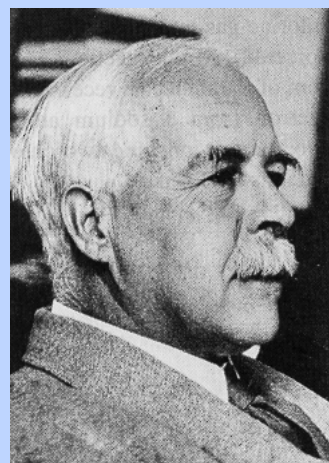
Το οξύ HB^+ λέγεται συζυγές της βάσης B και η βάση B λέγεται συζυγής του οξέος HB^+ . **Το ζεύγος HB^+ και B λέγεται συζυγές ζεύγος.**

Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά ένα πυρήνα ατόμου H). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών ζευγών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών οξέων - βάσεων

Παραδείγματα συζυγών - ζευγών	
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl^-
HF	F^-
H_2S	HS^-
HS^-	S^{2-}
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
NH_4^+	NH_3
NH_3	NH_2^-

Το H_2O , στην μεν ισορροπία $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ παίζει το ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ παίζει το ρόλο του οξέος.



Lewis (1875-1946)

Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis: Οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. AlCl_3 και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. NH_3 .

- Η ονομασία πρωτόνιο, χρησιμοποιείται ως συνώνυμο του H^+ , καθώς η απώλεια ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του H αφήνει μόνο τον πυρήνα του ατόμου, δηλαδή ένα πρωτόνιο. Ωστόσο, τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις π.χ. παρουσία νερού σχηματίζουν H_3O^+ .

- Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται **αμφιπρωτικές ή αμφολύτες**.
- Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1.
- Η θεωρία των Brønsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

- Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτρολυτικής διάστασης των ηλεκτρολυτών αναφέρεται απλά ως διάσταση

3.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων

Εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3 . Σ' αυτές η διάσταση, ή ακριβέστερα ο ιοντισμός για να διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brønsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να διίστανται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού (α).

- Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

Λέμε ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, γιατί η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος.

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος π.χ. HCl είναι μονόδρομη:

$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$$

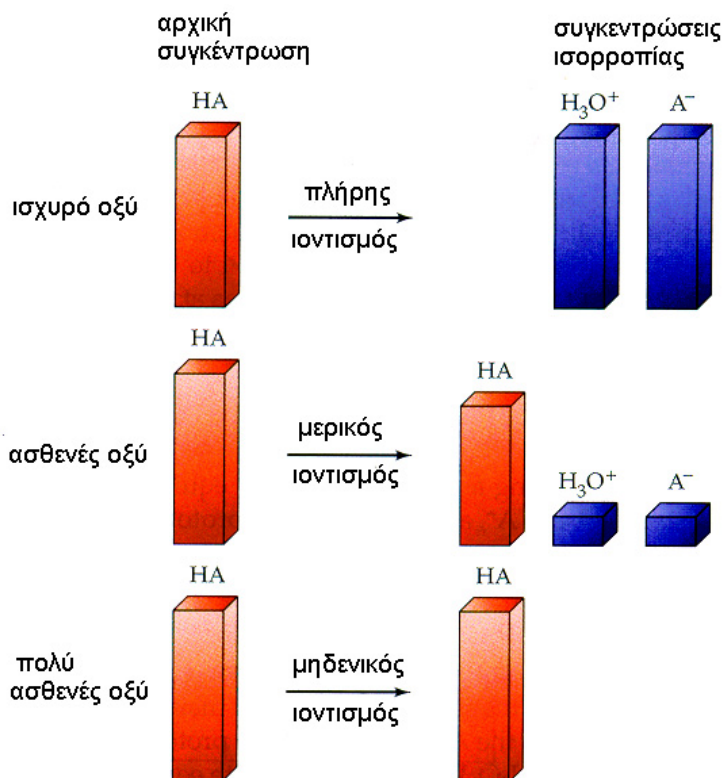
Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι $\alpha = 1$.

- Ο βαθμός ιοντισμού (α) εξαρτάται από τη:
 1. **φύση του ηλεκτρολύτη.** (βλέπε σχέση ισχύος και μοριακής δομής ηλεκτρολύτη).
 2. **φύση του διαλύτη.** Για παράδειγμα το CH_3COOH σε υδατικό διάλυμα είναι ασθενές οξύ, ενώ σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.
 3. **θερμοκρασία.** Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η τιμή του α αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση.
 4. **συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τόσο η τιμή του α μειώνεται
 5. **παρουσία κοινού ιόντος.** Στην περίπτωση αυτή η τιμή του α μειώνεται.

- Ο βαθμός ιοντισμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών, με την προϋπόθεση ότι η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, στον ίδιο διαλύτη, χωρίς να υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος.

Ισχυρά οξέα είναι τα : HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος π.χ. του HF στο νερό συμβολίζεται ως εξής: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
 Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN , HClO , HCOOH , CH_3COOH .



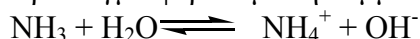
ΣΧΗΜΑ 3.5 Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος

Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το H_2S ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:



Με ανάλογο σκεπτικό τα **τριπρωτικά** οξέα, όπως είναι το H_3PO_4 ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο H_2O ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία NH_3 .



Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν π.χ. το F^- , του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι: $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από **την ηλεκτραρνητικότητα** και **το μέγεθος** αυτού. Έτσι,

- Τα ισχυρά οξέα στην πραγματικότητα δεν ιοντίζονται 100%, αλλά θεωρούμε ότι ιοντίζονται πλήρως.

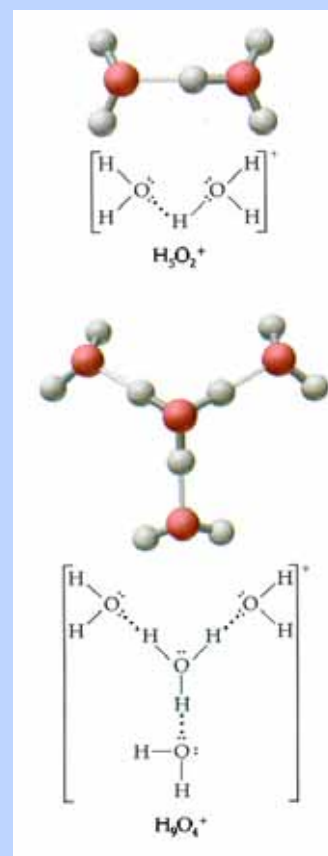
• Ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά Arrhenius

Οξέα: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Βάσεις: Τα υδροξειδία των μετάλλων της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας του περιοδικού πίνακα, που είναι διαλυτά στο νερό.

Άλατα: όλα τα διαλυτά στο νερό άλατα.

- Το ιόν του οξωνίου H_3O^+ ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων π.χ. H_5O_2^+ ή H_9O_4^+ , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



- Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H .

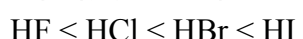
Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:



Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο X , τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού $H-X$, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+ . Επίσης,

- Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς του οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H .

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:



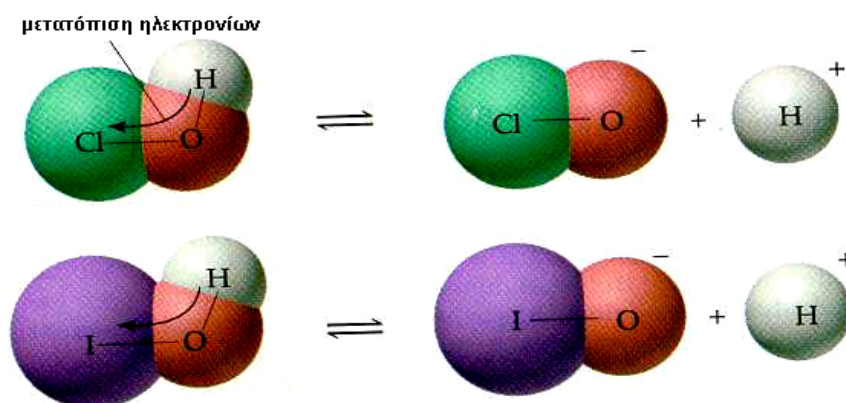
Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του X , ο δεσμός $H-X$ εξασθενίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ .

Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. **Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.**

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα προκαλούν το **-I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Το **-I επαγωγικό φαινόμενο** πολώνει εντονότερα το δεσμό $H-X$ με αποτέλεσμα, να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.



Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

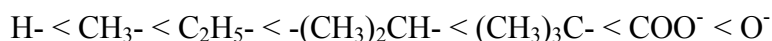
- Γενικά όξινος χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου X αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω στο περιοδικό πίνακα. Σε γενικές γραμμές η ισχύς των βάσεων ακολουθεί τον αντίθετο δρόμο αυτού της ισχύος των οξέων, δηλαδή, ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου ψ αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω.

ΣΧΗΜΑ 3.6 Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού $O-H$, απ' ό,τι το ιώδιο. Το χλώριο, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το ιώδιο. Έτσι, ο δεσμός $O-H$ γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του $HClO$ και η απόσπαση του H^+ γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το $HClO$ είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO .

- *Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στο περιοδικό πίνακα.*

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- *η παρουσία ενός υποκαταστάτη π.χ. CH_3- , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.*

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 .

Παράδειγμα 3.1

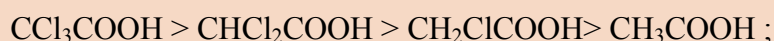
Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το H_2SO_3 ή το H_2SO_4 και γιατί;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου O στο μόριο του H_2SO_4 αυξάνει, λόγω το -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του H_2SO_4 έναντι του H_2SO_3 .

Παράδειγμα 3.2

Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα



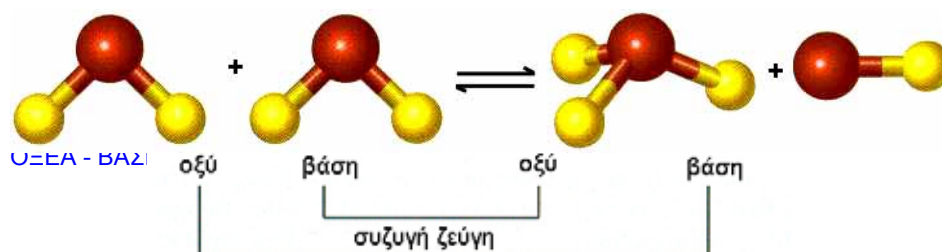
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6.

3.3 Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH

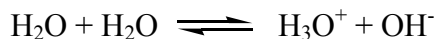
Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού, έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και OH^- (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του **ιοντισμού** του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.7
Διαγραμματική απεικόνιση του
αυτοϊοντισμού του νερού.

Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:



έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού** ή **γινόμενο ιόντων του νερού**, συμβολίζεται με K_w και δίνεται από τη σχέση,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g}}{\text{L}} \text{ ή } \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{\text{L}} = 55,5 \text{ M},$$

κάνοντας την παραδοχή, ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι $\rho = 1 \text{ g mL}^{-1}$ (25 °C)

Η K_w , όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

Επίσης οι μονάδες του K_w (mol^2/L^2) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως συνήθως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε, ότι η ισορροπία ιοντισμού του νερού γίνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ως εκ τούτου σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (στους 25 °C). Στο καθαρό νερό: αν θέσουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ M}$, τότε $x^2 = 10^{-14}$ ή $x = 10^{-7} \text{ M}$. Δηλαδή,

➤ Στο καθαρό νερό στους 25 °C έχουμε: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

➤ Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 °C που περιέχει οξύ έχουμε:

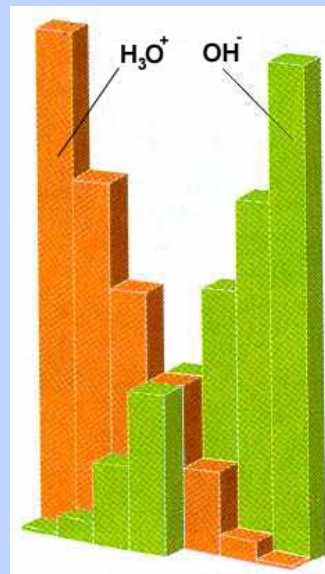
$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} \text{ και } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ M}.$$

Π.χ. αν $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$, τότε από τη σχέση $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ προκύπτει ότι $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στα όξινα υδατικά διαλύματα υπάρχουν και ιόντα OH^- που προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Αντίστοιχα,

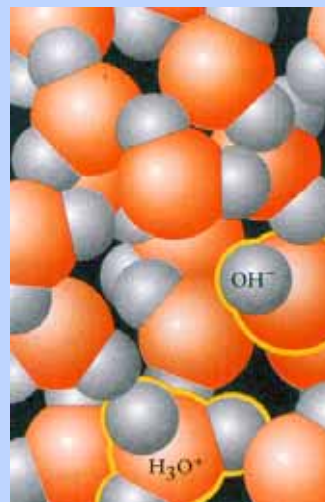
➤ Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε:

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M} \text{ και } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}.$$

Συνοπτικά καταλήγουμε στον ακόλουθο πίνακα:



Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων H_3O^+ και OH^- παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός τόσο πέφτει η τιμή του άλλου



Ο ιοντισμός του νερού γίνεται σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό. Δηλαδή, σε διακόσια περίπου εκατομμύρια μόρια νερού, ένα μόνο μόριο έχει ιοντιστεί. Στο καθαρό νερό στους 25 °C ισχύει : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C :	$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$[H_3O^+] = 10^{-7} M = [OH^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$[H_3O^+] > 10^{-7} M > [OH^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$[H_3O^+] < 10^{-7} M < [OH^-]$

Πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα εξαρτώνται από την **οξύτητα**, δηλαδή την συγκέντρωση των H_3O^+ του διαλύματος. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωσης H_3O^+ ο S★rensen εισήγαγε το 1909 την έννοια του pH:

➤ **Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.**

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

δηλαδή, αν $[H_3O^+] = 10^{-3} M$, τότε $pH = -\log 10^{-3} = 3$.

Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

$$pOH = -\log [OH^-]$$

και γενικά $pX = -\log X$.

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

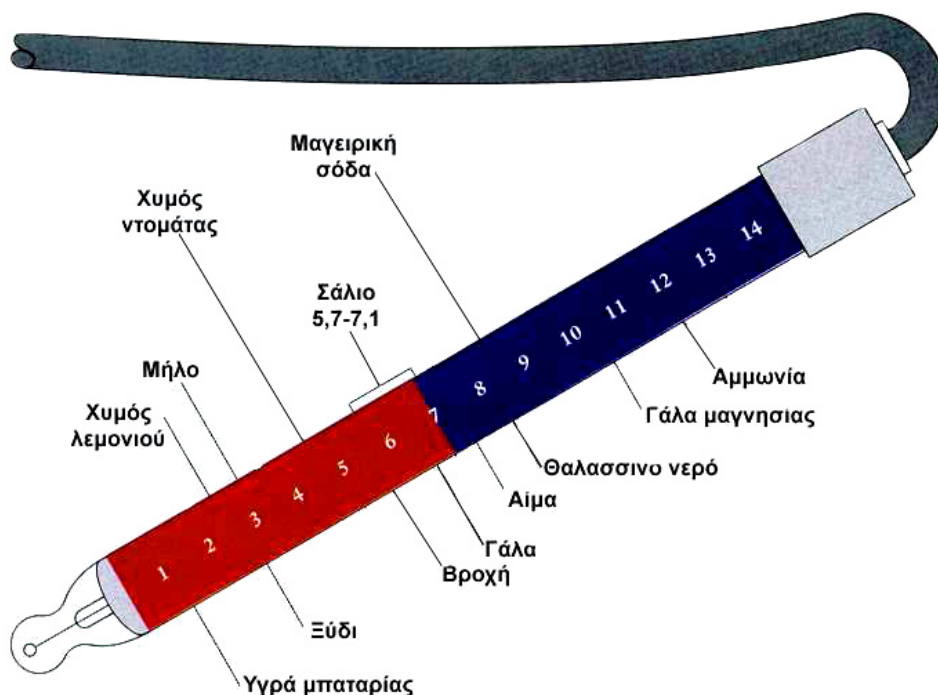
Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C:	$pH + pOH = 14$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$pH = 7 = pOH$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$pH < 7 < pOH$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$pH > 7 > pOH$

Δηλαδή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα υπάρχουν H_3O^+ και OH^- . Αν σε μια άσκηση μας ζητάνε να υπολογίσουμε τις τιμές των : $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH και pOH, είναι προφανές ότι αν βρούμε την τιμή ενός εξ' αυτών, εύκολα μπορούμε να βρούμε τις τιμές των υπολοίπων. Π.χ. αν γνωρίζουμε ότι $[OH^-] = 10^{-3} M$ εύκολα υπολογίζουμε την τιμή $[H_3O^+] = 10^{-11} M$ και στη συνέχεια των $pH = 11$ και $pOH = 3$.



S.P.L. S★rensen (1868 - 1939). Δανός χημικός. Διετέλεσε διευθυντής στα εργαστήρια της ζυθοποιίας Carlsberg. Το 1909 εισήγαγε την κλίμακα pH (πε-χα) για το χαρακτηρισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Το επιστημονικό του έργο συμπεριλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών, τη σύνθεση αμινοξέων και τη μελέτη της ζύμωσης.

• Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε :
 $pK_w = -\log K_w$
 $pK_a = -\log K_a$
 $pK_b = -\log K_b$



ΣΧΗΜΑ 3.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.

Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κλπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας, όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κλπ. θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι από τα πλέον δημοφιλή και απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό εργαστήριο.



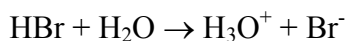
ΣΧΗΜΑ 3.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα $Mg(OH)_2$ β. ξύδι - διάλυμα CH_3COOH .

Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

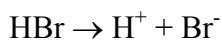
Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε διαλύματα ουσιών, οι οποίες ιοντίζονται πλήρως στο νερό, όπως είναι τα διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ισχυρών οξέων είναι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει :

➤ ***HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄ και το H₂SO₄ (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).***

Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιονίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε, ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιοντισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:

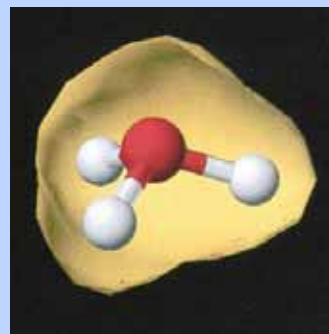
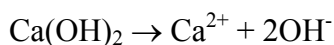


ή χάριν ευκολίας:



Ισχυρές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^- , το ιόν O^{2-} , το ιόν CH_3O^- , οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που διίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα OH^- (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα NaOH ή KOH ή Ca(OH)_2 κλπ.

Και γράφουμε π.χ. :



Στα διαλύματα ισχυρών οξέων έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ιόντων οξωνίου (H_3O^+). Η δομή ενός οξωνίου με την κατανομή ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, εικονίζεται στο παραπάνω προσομοίωμα (μοντέλο).

Παράδειγμα 3.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl.

ΛΥΣΗ

Κατ' αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ιοντισμός	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$		
αρχικά / mol L ⁻¹	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται	0,01	0,01	0,01

Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διαλύτη, δηλαδή το H₂O. Το H₂O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H₃O⁺ και x M OH⁻



Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς : [H₃O⁺] = (10⁻² + x) M και [OH⁻] = x M

Το διάλυμα είναι όξινο και [OH⁻] = x < 10⁻⁷ M.

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2} \text{ M και}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.$$

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

Τα H₃O⁺ προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του HCl όσο και από τον ιοντισμό του H₂O. Επειδή όμως η ποσότητα των H₃O⁺ που προέρχονται από το H₂O είναι πολύ μικρότερη αυτής του HCl, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση H₃O⁺ βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στον ιοντισμό του HCl.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το pH διαλύματος HBr περιεκτικότητας 8,1 g/L;

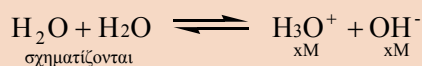
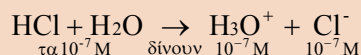
(pH = 0)

Παράδειγμα 3.4

Ποια είναι η συγκέντρωση H₃O⁺ σε διάλυμα HCl 10⁻⁷ M;

ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και H₂O.



Στο διάλυμα έχουμε: [H₃O⁺] = 10⁻⁷ + x M και [OH⁻] = x M

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το x < 10⁻⁷ M. Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε, ότι 10⁻⁷ + x ≈ 10⁻⁷ M, καθώς το x δεν είναι πολύ μικρότερο του 10⁻⁷. Για τον υπολογισμό του x χρησιμοποιούμε την σταθερά K_w:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x (10^{-7} + x) = 10^{-14} \quad \text{ή} \quad x = 0,62 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{και } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + 0,62 \cdot 10^{-7} = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- σε διαλύματα: α. $\text{KOH } 10^{-3} \text{ M}$ και β. $\text{KOH } 10^{-7} \text{ M}$;

(α. 10^{-3} M β. $0,62 \cdot 10^{-7} \text{ M}$)

➤ *Συμπερασματικά, κατά τον υπολογισμό του pH διαλύματος ηλεκτρολύτη δε λαμβάνεται υπ' όψη ο ιοντισμός του νερού. Ο ιοντισμός του νερού λαμβάνεται υπ' όψη μόνο στην εξαιρετικά ειδική περίπτωση που η συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^- , που προέρχεται από τον ιοντισμό (ή διάσταση) των ηλεκτρολυτών, είναι μικρότερη από 10^{-6} M .*

Παράδειγμα 3.5

Σε 2 L διαλύματος HNO_3 που έχει $\text{pH} = 1$ προσθέτουμε 198 L H_2O . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο HNO_3 , όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

$\text{pH} = 1$ άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$ και επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol HNO_3 τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

Άρα: $c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{200 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ M}$, συνεπώς $\text{pH} = 3$.

Εφαρμογή

Σε 10 L διαλύματος NaOH με $\text{pH} = 13$ προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος ;

($\text{pH}=12$)

➤ *Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέσουμε H_2O , τότε προκύπτει διάλυμα με pH μεγαλύτερο του αρχικού.*

Παράδειγμα 3.6

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 με $\text{pH} = 12$ προσθέτουμε 0,09 mol HNO_3 Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Από το pH του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 10^{-2} mol/L . Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol HNO_3 . Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει: $(0,01 + 0,09) \text{ mol} = 0,1 \text{ mol HNO}_3$ και

$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$, συνεπώς $\text{pH} = 1$

Εφαρμογή

Σε 4 L διαλύματος KOH με pH = 12 προσθέτουμε 0,36 mol KOH και παίρνουμε 4 L διαλύματος A. Ποιο είναι το pH του A;

(pH=13)

- *Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του H_3O^+ , άρα το pH ελαττώνεται.*

Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος.

Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA, έχουμε την ισορροπία



Ονομάζουμε **σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA** την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Στην παραπάνω σχέση δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του H_2O , καθώς όπως συμβαίνει σ' όλα τα αραιά υδατικά διαλύματα, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με 55,5 M. **Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.** Επειδή μάλιστα η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της K_a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

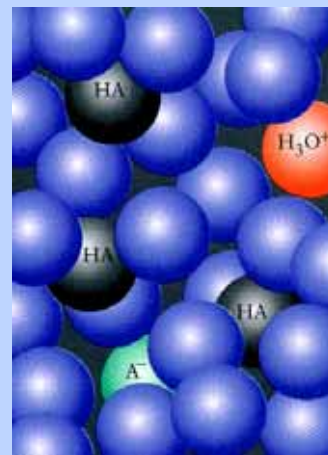
- *Η τιμή της K_a είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.*

Με την ίδια λογική σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης B, έχουμε:



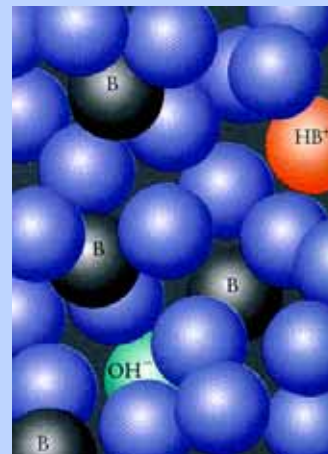
Ονομάζουμε **σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης B** την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$



Στα ασθενή οξέα ένα μικρό ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

- Η σταθερά ιοντισμού οξέος συμβολίζεται K_a από το αρχικό της αγγλικής λέξης acid που σημαίνει οξύ.



Στις ασθενείς βάσεις ένα μικρό ποσοστό των μορίων τους δέχονται H^+ από τα μόρια νερού.

- Η σταθερά ιοντισμού βάσης συμβολίζεται K_b από το αρχικό της αγγλικής λέξης base που σημαίνει βάση.

➤ Η τιμή της K_b αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ. 10^2 - 10^9). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ. 10^{-4} - 10^{-15}). Πίνακας με τις τιμές των K_a διαφόρων χαρακτηριστικών οξέων στους 25 °C και των K_b των συζυγών τους βάσεων δίνεται μετά τα παραδείγματα

- Οι K_a και K_b έχουν μονάδες (mol/L), οι οποίες συνήθως παραλείπονται χάριν ευκολίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να εκφράζονται σε mol/L

Παράδειγμα 3.7

Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης 0,01 M, έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 0,01$. Να βρεθεί η K_a του οξέος και το pH του διαλύματος.

ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέος που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέος}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη c M, τότε ιοντίζονται αc M. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

ιοντισμός	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
αρχικά / M	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται / M	$0,01 \cdot 0,01$	10^{-4}	10^{-4}
ισορροπία / M	$0,01(1 - 0,01)$	10^{-4}	10^{-4}

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,01 \cdot 0,99}$$

Θεωρούμε ότι $0,99 \approx 1$, οπότε προκύπτει $K_a = 10^{-6}$. Επίσης, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ M. Συνεπώς, $\text{pH} = 4$.

Εφαρμογή

Διάλυμα NH_3 , 0,1 M έχει $K_b = 10^{-5}$. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό και το pH του διαλύματος.

($\alpha = 10^{-2}$, $\text{pH} = 11$)

Παράδειγμα 3.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης c M έχει βαθμό ιοντισμού α . Να βρεθεί η τιμή της K_a σε συνάρτηση με τα c και α .

ΛΥΣΗ

ιοντισμός	HA + H ₂ O \rightleftharpoons H ₃ O ⁺ + A ⁻		
αρχικά / M	c		
ιοντίζονται - παράγονται / M	αc	αc	αc
ισορροπία	$c(1-\alpha)$	αc	αc

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε $1 - \alpha \approx 1$ και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

Εφαρμογή

Δίνεται διάλυμα βάσης B συγκέντρωσης c M και βαθμού ιοντισμού α . Να βρεθεί η K_b της βάσης

Νόμος αραιώσεως του Ostwald

Οι σχέσεις

$$K_a = \alpha^2 c / (1-\alpha)$$

$$K_b = \alpha^2 c / (1-\alpha)$$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιοντισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του νόμου

$$K_a = \alpha^2 c$$

$$K_b = \alpha^2 c$$

βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του α αυξάνει.

Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

➤ Αν $\alpha \leq 0,1$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$



W. Ostwald (1853-1932).

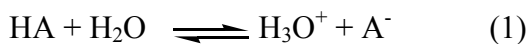
Γερμανός χημικός. Σε συνεργασία με τον Arrhenius και van't Hoff έθεσε τα θεμέλια της φυσικοχημείας. Το 1902 ανέπτυξε μέθοδο για την παραγωγή του HNO₃, η οποία εξακολουθεί και σήμερα να έχει τεράστιο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η συμβολή του στη μελέτη της κατάλυσης και χημικής ισορροπίας του απέδωσε το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1909. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι ο Ostwald είναι πιθανόν ο τελευταίος μεγάλος χημικός που αρνήθηκε την αντίληψη περί ατόμων. Πίστευε πως όλα μπορούν να ερμηνευθούν με τη βοήθεια των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις φυσικοχημικές μεταβολές.

(όπου η x συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται). Αν πάλι δίνεται η τιμή των K_a και c και ζητείται ο βαθμό ιοντισμού α , μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

➤ Αν $K_a/c \leq 0,01$, τότε $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

Σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχουμε:



Το ιόν A^- , όπως έχουμε αναφέρει, είναι η **συζυγής βάση** του οξέος HA.

Το A^- αντιδρά με το νερό



Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η K_a του HA.

Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η K_b της βάσης A^- .

Αν γράψουμε αυτές τις δύο K και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} K_{aHA} &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_{bA^-} &= \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_{aHA} K_{bA^-} = [H^+][OH^-] = K_w$$

δρ. Γ. Σάκας

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 Σχετική ισχύς οξέων/ βάσεων κατά Brønsted – Lowry με βάση τις σταθερές ιοντισμού K_a / K_b αυτών στους 25 °C.

Τη σχέση αυτή επαληθεύεται στον παρακάτω πίνακα:

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^{-9}	HI	I^-	10^{-23}
10^{-8}	HBr	Br^-	10^{-22}
$1,3 \cdot 10^{-6}$	HCl	Cl^-	$7,7 \cdot 10^{-21}$
10^{-3}	H_2SO_4	HSO_4^-	$1 \cdot 10^{-17}$
$3 \cdot 10^{-1}$	HNO_3	NO_3^-	$3 \cdot 10^{-16}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$9,1 \cdot 10^{-13}$
$7,2 \cdot 10^{-4}$	HNO_2	NO_2^-	$1,4 \cdot 10^{-11}$
$6,6 \cdot 10^{-4}$	HF	F^-	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,6 \cdot 10^{-10}$
$4,4 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,3 \cdot 10^{-8}$
$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$4,7 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$3,2 \cdot 10^{-16}$	CH_3OH	CH_3O^-	$3,1 \cdot 10^{-1}$

Η ισχύς αυξάνεται

Η ισχύς αυξάνεται

• Η αντίστροφη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στη ισχύ του οξέος και της συζυγούς της βάσης μπορεί να γίνει κατανοητή αν σκεφτούμε ότι, το ισχυρό οξύ αποβάλλει εύκολα το πρωτόνιο του, πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μικρή «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ασθενής βάση. Αντίθετα, το ασθενές οξύ χάνει με δυσκολία το πρωτόνιο του πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μεγάλη «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ισχυρή βάση.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστηριότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brønsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:



Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

➤ *Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερα δραστικά ή πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.*

Παράδειγμα 3.9

Με βάση τον πίνακα 3.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το HCO_3^- είναι ασθενέστερο του CH_3COOH) και της ασθενέστερης βάσης (το CH_3COO^- είναι ασθενέστερο του CO_3^{2-})

Εφαρμογή

Να απαντήσετε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 3.2 προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία: $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{HF}$

Παρατήρηση

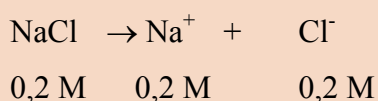
Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O . Επίσης ιόντα όπως το I^- , το Cl^- και το NO_3^- , με τιμή K_b μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O .

Παράδειγμα 3.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl 0,2 M.

ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυση του στο H_2O το NaCl άλας διασπάται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:



Το Na^+ το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και

δεν αντιδρά με το H_2O . Επίσης το Cl^- όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H_2O . Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα Na^+ και Cl^- κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O , χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του NaCl όπως και το καθαρό H_2O έχει: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ και $\text{pH} = 7$.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KBr 0,2 M.

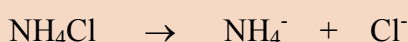
($\text{pH} = 7$)

Παράδειγμα 3.11

Να βρεθεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,1 M αν $K_{\text{bNH}_3} = 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Το NH_4Cl ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως



0,1 M δίνουν 0,1 M 0,1 M

Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν Cl^- , όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το H_2O . Το άλλο ιόν, δηλαδή το NH_4^+ , είναι συζυγές οξύ της NH_3 και αντιδρά με το H_2O .

Η K_{a} του NH_4^+ βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = K_{\text{w}} \quad \text{ή} \quad K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
αρχικά / M	0,1		
αντιδρούν - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή} \quad 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Θεωρούμε ότι, $0,1 - x \approx 0,1$ και βρίσκουμε $x = 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ και $\text{pH} = 5$.

Εφαρμογή

- Το διάλυμα NH_4F c M περιέχει το οξύ NH_4^+ c M και τη βάση F^- c M σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Γι' αυτό και ο υπολογισμός του pH ενός τέτοιου διαλύματος είναι αρκετά πολύπλοκος. Εύκολα όμως, μπορούμε να προβλέψουμε αν είναι το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, συγκρίνοντας τις τιμές των K_{a} και K_{b} . Δηλαδή, το διάλυμα του NH_4F είναι όξινο γιατί, $K_{\text{aNH}_4^+} > K_{\text{bF}^-}$ (βλέπε πίνακα 3.2).

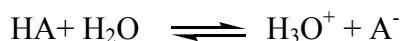
Να βρεθεί το pH διαλύματος KF 1 M αν $K_{a\text{ HF}} = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

(pH = 9)

3.4 Επίδραση κοινού ιόντος

- *Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.*

Δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA:



μετατοπίζεται προς τα αριστερά αν, στο διάλυμα του οξέος HA προσθέσουμε H_3O^+ (προσθήκη ισχυρού οξέος) ή A^- (προσθήκη άλατος που περιέχει ιόντα A^-). Για παράδειγμα ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος HF ελαττώνεται με προσθήκη ισχυρού οξέος π.χ. HCl (με κοινό ιόν H_3O^+) ή φθοριούχου άλατος π.χ. NaF (κοινό ιόν το F^-), αλλά όχι με προσθήκη NaCl που δεν έχει κοινό ιόν με το HF. Η μελέτη των ιοντικών υδατικών διαλυμάτων στις περιπτώσεις αυτές στηρίζεται στην παρακάτω παρατήρηση:

- *Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ιόν π.χ. το A^- , τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- , που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες, είναι μία και μόνο. Η συγκέντρωση αυτή του A^- προκύπτει, αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των A^- στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.*

Παράδειγμα 3.11

Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HF:

- α) Σε διάλυμα HF 1 M;
β) Σε διάλυμα που περιέχει HF 1M και NaF 1 M;
γ) Να βρεθεί το pH των δύο προηγούμενων διαλυμάτων.
Δίνεται: $K_{a\text{ HF}} = 10^{-4}$

ΛΥΣΗ

α) Για το πρώτο διάλυμα έχουμε:

$$\alpha_I = 10^{-2} \quad \text{και} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

β) Στο δεύτερο διάλυμα, το NaF ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως:



1 M δίνουν 1 M 1 M

Στη συνέχεια γράφουμε τον ιοντισμό του HF παρουσία του κοινού ιόντος F^- .

ιοντισμός	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$		
αρχικά / M	1		1
ιοντίζονται – παράγονται / M	x	x	x

ισορροπία / M	1-x	x	1+x
---------------	-----	---	-----

$$K_{a_{HF}} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x(1+x)}{(1-x)} = 10^{-4}$$

Θεωρούμε $1 - x \approx 1$ και $1 + x \approx 1$ και από την $\frac{x \cdot 1}{1} = 10^{-4}$ ή $x = 10^{-4}$,

$$\text{άρα } \alpha_2 = \frac{x}{1} = 10^{-4} \quad \text{και} \quad [H_3O^+] = 10^{-4} \text{ M}$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση F^- που αναγράφεται στην κατάσταση ισορροπίας είναι η συνολική συγκέντρωση, που προκύπτει από τη διάσταση ή ιοντισμό όλων των ηλεκτρολυτών. Επίσης παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του HF ελαττώθηκε από 10^{-2} σε 10^{-4} , λόγω του κοινού ιόντος F^- .

γ. Το pH του πρώτου διαλύματος είναι 2 και του δευτέρου 4.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,02 M, αν δίνεται $K_{b_{NH_3}} = 2 \cdot 10^{-5}$;

(pH =10)

Παράδειγμα 3.12

Να δείξετε ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση $c_{οξ}$ M και τη συζυγή βάση αυτού A^- με συγκέντρωση $c_{βασ}$ M η συγκέντρωση των H_3O^+ δίνεται από τον τύπο:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$$

με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[H_3O^+] \ll c_{οξ}$ και $[H_3O^+] \ll c_{βασ}$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
αρχικά / M	$c_{οξ}$		$c_{βασ}$
ιοντίζονται – παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	$c_{οξ} - x$	x	$c_{βασ} + x$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(c_{βασ} + x)}{c_{οξ} - x}$$

Θεωρούμε $c_{οξ} - x \approx c_{οξ}$ και $c_{βασ} + x \approx c_{βασ}$ και καταλήγουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$$

- Θυμηθείτε τις προσεγγίσεις:
αν $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$
επίσης
αν $K_a / c \leq 0,01 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$
και $c - x \approx c$

Εφαρμογή

Να αποδειχθεί ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση B συγκέντρωσης $c_{\text{βασ}}$ M και το συζυγές του οξύ BH^+ $c_{\text{οξ}}$ M, η συγκέντρωση των OH^- δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{βασ}}}{c_{\text{οξ}}}$$

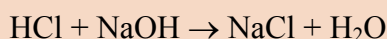
με την προϋπόθεση ότι ισχύει $[\text{OH}^-] \ll c_{\text{βασ}}$ και $[\text{OH}^-] \ll c_{\text{οξ}}$.

Παράδειγμα 3.13

Σε 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,3 M και παίρνουμε 5 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος ;

ΛΥΣΗ

Κατά την ανάμιξη γίνεται η μονόδρομη αντίδραση:



Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών. Τα 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M περιέχουν 0,8 mol NaOH. Το 1 L διάλυμα HCl

0,3 M περιέχει 0,3 mol HCl. Οπότε, έχουμε:

αντίδραση	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$		
αρχικά / mol	0,8	0,3	
αντιδρούν - παράγονται / mol	0,3	0,3	0,3
τελικά / mol	0,5	-	0,3

Το NaCl που σχηματίζεται, όπως όλα τα άλατα που προκύπτουν από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, δεν επηρεάζει τις $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Στο τελικό διάλυμα έχουμε: $c_{\text{NaOH}} = \frac{n}{V} = \frac{0,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$ και

Το NaOH διίσταται πλήρως:



0,1 M δίνει 0,1 M 0,1 M

Συνεπώς, $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$ ή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ M}$ και $\text{pH} = 13$.

Εφαρμογή

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 0,1M (διάλυμα Α) προσθέτουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M (διάλυμα Β) και παίρνουμε 1,5 L διαλύματος. Να υπολογιστούν:

α. Το pH του διαλύματος Α.

β. Το pH του διαλύματος Β.

γ. Η συγκέντρωση των H_3O^+ στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

(α. $\text{pH} = 1$ β. $\text{pH} = 13$ γ. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,033 \text{ M}$)

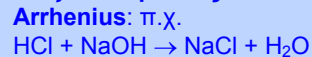
Μεθοδολογία για την επίλυση ασκήσεων με ανάμιξη διαλυμάτων ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, όταν μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση:

Όταν αναμινγνούνται δύο ή περισσότερα διαλύματα ή καθαρή ουσία με διάλυμα και μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση τότε για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό ιοντικό διάλυμα εργαζόμαστε ως εξής:

α. Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις (προσοχή! όχι τις διαστάσεις ή ιοντισμούς).

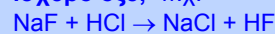
Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius: π.χ.



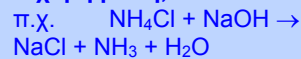
II. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ.



III. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση,



β. Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα αρχικά διαλύματα.

γ. Υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες των ουσιών που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.

δ. Βρίσκουμε τη μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση (Molarity) των συστατικών του τελικού διαλύματος και με βάση τα δεδομένα αυτά επιλύουμε το πρόβλημα.

3.5 Ρυθμιστικά διαλύματα

Ορισμός - Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

- Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA/A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B/BH^+).

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι: διάλυμα HF και NaF (HF/F^-) ή διάλυμα NH_4Cl και NH_3 (NH_3/NH_4^+)

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος-βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμηση οδηγεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή, είναι γνωστή ως εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**, και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις π.χ. για ένα το ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA/A^- θα πρέπει:

α. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $c_{\text{οξ}} = [HA]_{\text{αρχικό}}$

β. η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $c_{\text{βάσης}} = [A^-]_{\text{αρχικό}}$

Παράδειγμα 3.14

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει $HCOOH$ 0,2 M και $HCOONa$ 0,4 M, αν είναι γνωστό ότι $K_{a \text{ HCOOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος $HCOOH$ 0,2 M / $HCOO^-$ 0,4M και

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}} = -\log(2 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{0,4}{0,2} = 4$$

Συνεπώς, $pH = 4$.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος CH_3COOH 0,5 M και CH_3COONa 0,9 M, αν δίνεται $K_{a \text{ CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(pH = 5)

Αναλογικά ισχύει:

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

και

$$pOH = pK_b + \log \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- π.χ. HF / NaF με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση

Π.χ. προσθήκη διαλύματος HF σε διάλυμα NaF

2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Π.χ. προσθήκη $x \text{ mol NaOH}$ σε διάλυμα που περιέχει $y \text{ mol HF}$, όπου $x < y$. Στην περίπτωση αυτή $x \text{ mol NaOH}$ αντιδρούν με $x \text{ mol HF}$ και σχηματίζουν $x \text{ mol NaF}$. Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει $(y-x) \text{ mol HF}$ και $x \text{ mol NaF}$.

Αντίστοιχα, μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής B / BH^+ π.χ. $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$ με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ

π.χ. προσθήκη διαλύματος NH_3 με διάλυμα NH_4Cl .

2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

π.χ. προσθήκη $x \text{ mol NH}_3$ σε διάλυμα $y \text{ mol HCl}$, όπου $y < x$.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Δηλαδή, μεγάλη δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

Παράδειγμα 3.15

Πόσα λίτρα διαλύματος NaOH $0,4 \text{ M}$ πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HF $0,2 \text{ M}$ για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με $\text{pH} = 4$. Κατά την ανάμιξη θεωρούμε ότι δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Δίνεται $K_{\text{a HF}} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Προφανώς το τελικό διάλυμα, αφού είναι ρυθμιστικό, θα περιέχει NaF και HF που περισσεύει. Άρα το NaOH αντιδρά όλο. Αν είναι $x \text{ L}$ ο όγκος του διαλύματος NaOH $0,4 \text{ M}$, τότε αρχικά έχουμε:

$0,4 x \text{ mol NaOH}$ και $2 \cdot 0,2 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol HF}$.

αντίδραση	HF	+	NaOH	\rightarrow	NaF	+	H_2O
αρχικά / mol	0,4		0,4x				
αντιδρούν - παράγονται	0,4x		0,4x		0,4x		
τελικά / mol	(0,4-0,4x)		0		0,4x		

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $(2 + x) \text{ L}$, συνεπώς:

$$c_{\text{HF}} = \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad c_{\text{NaF}} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad \text{δηλαδή} \quad c_{\text{F}^-} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M και}$$

από τον τύπο $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ έχουμε $10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}}{\frac{0,4x}{2 + x}}$

οπότε $x=5$, άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,4 M.

Εφαρμογή

Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,2 M πρέπει να αναμιχθεί με 500 mL διαλύματος NH_3 0,6 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH}=9$. Δίνονται $K_{\text{b NH}_3}=10^{-5}$ και $K_{\text{w}}=10^{-14}$.

(1 L)

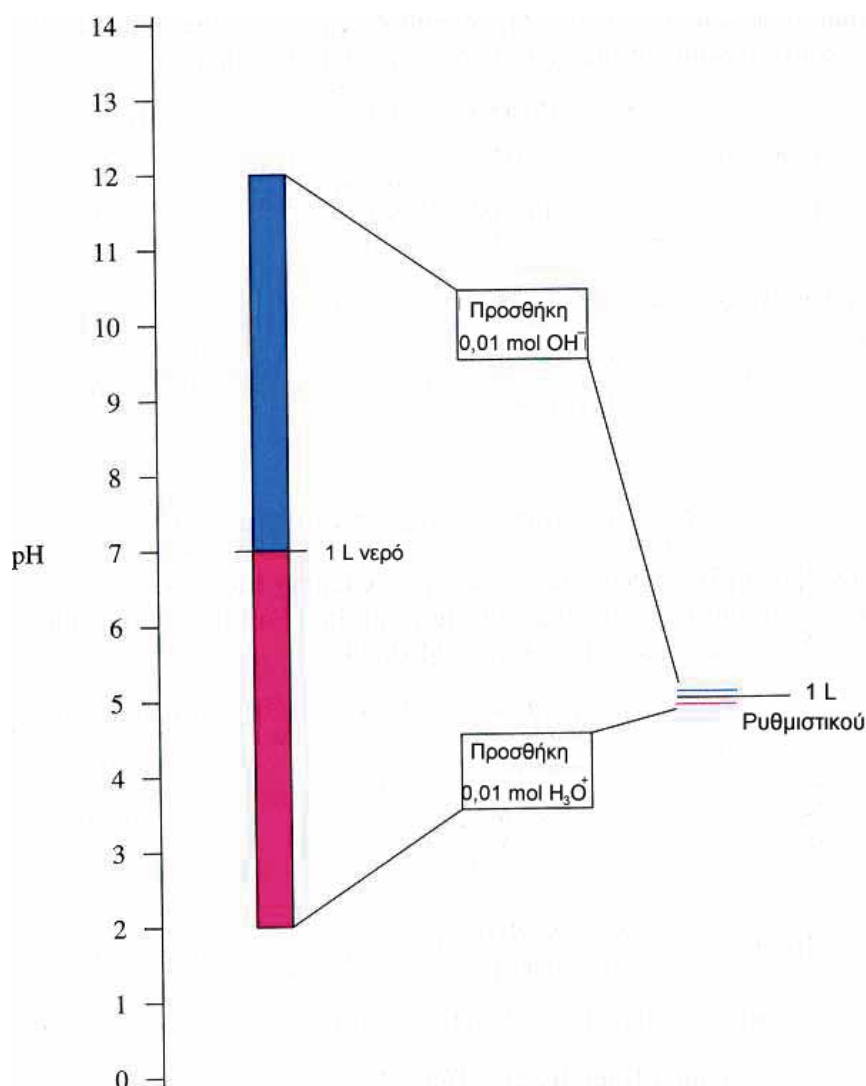
Πως δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

Τα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως έχουμε αναφέρει:

1. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων

2. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.

Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται η ρυθμιστική ικανότητα, η αντίσταση δηλαδή στη μεταβολή του pH, ενός ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa και του καθαρού νερού.



ΣΧΗΜΑ 3.9 Μεταβολή pH κατά την προσθήκη 0,01 mol H_3O^+ ή 0,01 mol OH^-
α. σε 1 L καθαρού νερού και
β. σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa

Προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα

- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξύ-βάση. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.

Για να καταλάβουμε καλύτερα τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων παίρνουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

1) Ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH και CH_3COONa

Στο διάλυμα περιέχεται το ασθενές οξύ CH_3COOH και η συζυγής βάση CH_3COO^- , που προκύπτει από την πλήρη διάσταση του CH_3COONa .

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl , τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^- , σύμφωνα με την εξίσωση:
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

β. Ανάλογα αν προσθέτουμε μια ισχυρή βάση π.χ. NaOH , τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH δεσμεύονται πρακτικά πλήρως από το CH_3COOH , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος.

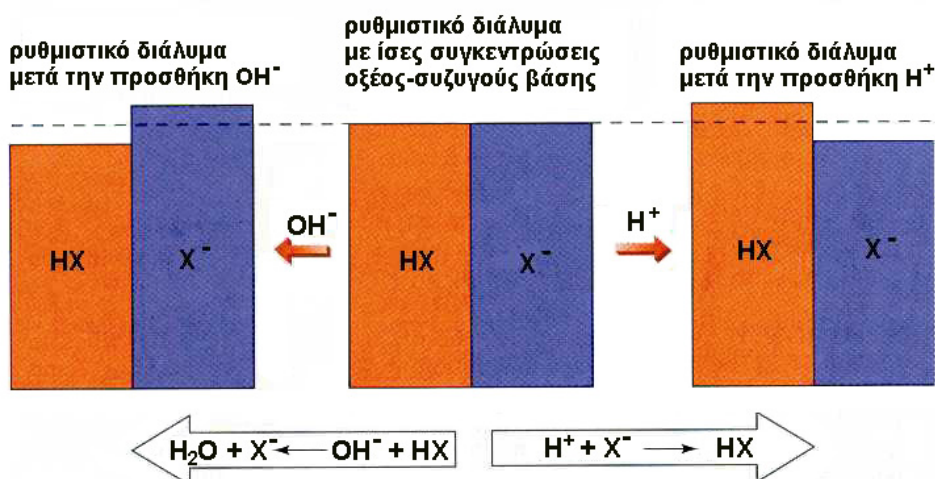
Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH_3COONa ή CH_3COOH , ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

2) Ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 και NH_4Cl

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl , τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση NH_3 :
 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

β. Αναλογικά, αν προσθέσουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH , τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το NH_4^+ :
 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Διαγραμματικά μπορούμε να δείξουμε την ικανότητα που έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί σταθερό το pH του με το παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.10 Διαγραμματική απεικόνιση της ρυθμιστικής ικανότητας ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HX / X^- .

Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Αν έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα: HA c_1 M και NaA c_2 M

τότε ισχύει, $[H_3O^+] = K_a \cdot c_1/c_2$

Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές με νερό, τότε το διάλυμα που θα προκύψει θα περιέχει: HA $0,1c_1$ M και NaA $0,1c_2$ M οπότε,

$$[H_3O^+] = K_a \cdot (0,1c_1)/(0,1c_2) = K_a \cdot c_1/c_2$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά την αραιώση, το pH του ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό. Αυτό βέβαια με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή της σχέσης:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot c_{\text{οξέος}}/c_{\text{βάσης}}$$

Όταν, με συνεχή αραιώση, φτάσουμε στο σημείο να μη ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Παράδειγμα 3.16

1. Σε 100 ml H_2O προσθέτουμε 0,001 mol HCl. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των H_3O^+ στο H_2O και στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση μεταξύ τους.

2. Σε 100 ml διαλύματος A που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα B. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο A και στο B και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{a\text{HF}} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

1. Στο καθαρό H_2O και στους 25 °C γνωρίζουμε ότι $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. Το

$$\text{διάλυμα HCl έχει } c_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M},$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως άρα $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M. Δηλαδή, αυξήθηκε η $[H_3O^+]$ κατά την προσθήκη του HCl στο H_2O κατά 100.000 φορές.

2. Το διάλυμα A είναι ρυθμιστικό. Συνεπώς έχουμε :

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \cdot \frac{1}{0,5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

κατά την προσθήκη του HCl γίνεται η αντίδραση:

	HCl	+	NaF	→	NaCl	+	HF
αρχικά / mol	0,001		0,05		-		0,1
αντ. – παράγ.	0,001		0,001		0,001		0,001
τελικά / mol	-		0,049		0,001		0,101

Το διάλυμα B περιέχει NaCl, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, και HF 0,101 mol και NaF 0,049 mol. Συνεπώς έχουμε:

$$c_{\text{HF}} = \frac{0,101}{0,1} \text{ M} = 1,01 \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{\text{NaF}} = \frac{0,049}{0,1} \text{ M} = 0,49 \text{ M}$$

Το διάλυμα B είναι ρυθμιστικό, οπότε έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1,01}{0,49} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

Παρατηρούμε, ότι η ίδια ποσότητα HCl όταν προστίθεται σε 100 ml H₂O αυξάνει τη [H₃O⁺] κατά 100.000 φορές, ενώ όταν προστίθεται σε 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει τη [H₃O⁺] μόνο κατά περίπου 3%.

Εφαρμογή

Σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος Γ που περιέχει NH₃ 0,2 M και NH₄Cl 0,4 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,05 M και παίρνουμε 2 L διαλύματος Δ. Να βρεθεί η [H₃O⁺] στο Γ και στο Δ.

Δίνονται: $K_{\text{b NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5}$ και $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Χρησιμότητα ρυθμιστικών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως :

1. Στην αναλυτική χημεία για τη βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση κλπ.
2. Στη βιομηχανία. Πολλές χημικές και βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε καθορισμένη τιμή pH (βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων κλπ.). Αυτό διασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ρυθμιστικών διαλυμάτων.
3. Στην ιατρική, βιολογία, φαρμακευτική. Στον ενόργανο κόσμο τα περισσότερα υγρά των ζώων και φυτών είναι ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία ρυθμίζουν τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα το αίμα είναι ρυθμιστικό διάλυμα, γι' αυτό και οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

3.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση

➤ *Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.*

Οι δείκτες αυτοί είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Αν ο ιοντισμός του δείκτη παρασταθεί με την εξίσωση:



τότε σύμφωνα με τον ορισμό τα μόρια HΔ (όξινη μορφή του δείκτη) έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα Δ⁻ (βασική μορφή του δείκτη). Κατά κανόνα επικρατεί το χρώμα του HΔ (παρατήρηση με γυμνό μάτι),



Φάσμα λευκού φωτός

• Τα μόρια του δείκτη (HΔ) καθώς και τα ιόντα του (Δ⁻) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.



Συμπληρωματικά είναι τα χρώματα που βρίσκονται διαμετρικά αντίθετα στο παραπάνω σχήμα.

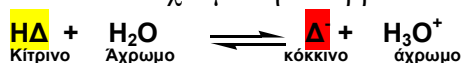
όταν η συγκέντρωση του $\text{H}\Delta$ είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Δ^- . Αντίθετα, αν η συγκέντρωση του $\text{H}\Delta$ είναι 10 φορές μικρότερη του Δ^- επικρατεί το χρώμα του Δ^- . Με σταδιακή προσθήκη οξέος, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά, οπότε το χρώμα 1 επιβάλλεται στο διάλυμα. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε το Δ^- επιβάλλει το χρώμα του. Το χρώμα δηλαδή που τελικά παίρνει το διάλυμα εξαρτάται από το pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{a\text{H}\Delta}$. Ο κάθε δείκτης έχει τη δική του περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Η περιοχή αυτή καθορίζεται ως εξής:

Αν $\text{pH} < \text{p}K_{a\text{H}\Delta} - 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του $\text{H}\Delta$

Αν $\text{pH} > \text{p}K_{a\text{H}\Delta} + 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του Δ^-

όπου, $\text{p}K_{a\text{H}\Delta} = -\log K_{a\text{H}\Delta}$

Ας πάρουμε για παράδειγμα το δείκτη ερυθρό της φαινόλης (phenol red), για το οποίο έχουμε την ισορροπία:



και του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 6,6- 8,2. Με $\text{pH} < 6,6$ δηλαδή, επικρατεί το χρώμα του $\text{H}\Delta$ που είναι κίτρινο, ενώ με $\text{pH} > 8,2$ επικρατεί το χρώμα του Δ^- , δηλαδή το κόκκινο.

Συνεπώς, αν προσθέσουμε οξύ στο διάλυμα που περιέχει το δείκτη ερυθρό της φαινόλης, μετατοπίζεται η ισορροπία προς τα αριστερά και όταν $[\text{H}\Delta] > 10 [\Delta^-]$ επικρατεί το κίτρινο χρώμα. Προσθήκη βάσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά και όταν $[\Delta^-] > 10 [\text{H}\Delta]$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα. Σε ουδέτερο pH το διάλυμα παίρνει ένα ενδιάμεσο χρώμα, δηλαδή πορτοκαλί. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



• Στους πρωτολυτικούς δείκτες ισχύει:
 $K_{a\text{H}\Delta} = [\text{H}^+][\Delta^-] / [\text{H}\Delta]$

• Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη ($\text{H}\Delta$) εφόσον $[\text{H}\Delta] > 10[\Delta^-]$, που σημαίνει $[\text{H}^+] / K_{a\text{H}\Delta} > 10$ δηλαδή, $\text{pH} < \text{p}K_{a\text{H}\Delta} - 1$

• Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη (Δ^-) εφόσον $[\Delta^-] > 10[\text{H}\Delta]$, που σημαίνει $[\text{H}^+] / K_{a\text{H}\Delta} < 0.1$ δηλαδή, $\text{pH} > \text{p}K_{a\text{H}\Delta} + 1$

ΣΧΗΜΑ 3.11 Διαγραμματική παρουσίαση της δράσης του δείκτη ερυθρού της φαινόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο δείκτης παίρνει χρώμα κίτρινο ($\text{pH} < 6,6$), σε σχεδόν ουδέτερο περιβάλλον παίρνει πορτοκαλί χρώμα ($6,6 < \text{pH} < 8,2$), ενώ σε βασικό περιβάλλον παίρνει χρώμα κόκκινο ($\text{pH} > 8,2$).

Ένας άλλος δείκτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η **φαινολοφθαλεΐνη**. Η φαινολοφθαλεΐνη είναι ένα ασθενές οξύ, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 8,2-10. Δηλαδή, με $\text{pH} < 8,2$ ο δείκτης είναι άχρωμος (το χρώμα του ΗΔ), ενώ με $\text{pH} > 8,2$ επικρατεί το χρώμα του Δ⁻ δηλαδή το κόκκινο.

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως :

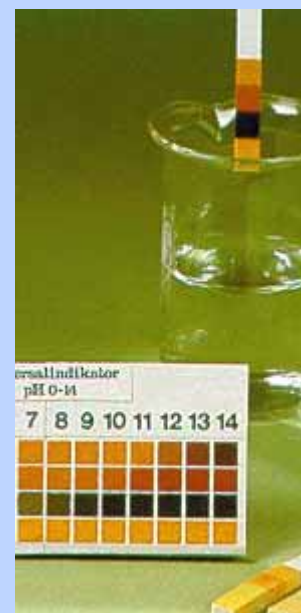
1. Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Πολλές φορές μάλιστα για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή, ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.

2. Για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο, που θα εξετάσουμε στην επόμενη ενότητα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πρωτολυτικών δεικτών με τις περιοχές pH αλλαγής χρώματος τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 Κυριότεροι δείκτες και περιοχή pH αλλαγής χρώματος τους

Όνομα δείκτη	Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος
	0 2 4 6 8 10 12
Ιώδες μεθυλίου	κίτρινο → ιώδες
Κυανό θυμόλης (όξινη περιοχή)	κόκκινο → κίτρινο
Κυανό βρωμοφαινόλης	κίτρινο → μπλε
Πορτοκαλί μεθυλίου	κόκκινο → κίτρινο
Βρωμοκρεζόλη	κίτρινο → μπλε
Κόκκινο μεθυλίου	κόκκινο → κίτρινο
Κυανό βρωμοθυμόλης	κίτρινο → μπλε
Κυανό θυμόλης (βασική περιοχή)	κίτρινο → μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο → ροζ
Κίτρινο αλιζαρίνης	κίτρινο → κόκκινο



Πεχαμετρικό χαρτί για τον προσδιορισμό του pH

- Ο ακριβής προσδιορισμός του pH γίνεται με πεχάμετρο (ηλεκτρομετρική μέθοδος)

Παράδειγμα 3.17

Τι χρώμα θα πάρει το καθαρό νερό όταν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες από δείκτη: α) φαινολοφθαλεΐνης και β) πορτοκαλί του μεθυλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επειδή το καθαρό νερό έχει $\text{pH} = 7$, είναι εύκολο από τον πίνακα 3.4 να διαπιστώσουμε ότι στην α) περίπτωση το νερό θα παραμείνει άχρωο και στη β) περίπτωση θα χρωματιστεί κίτρινο.

(α. κόκκινο β. μπλε)

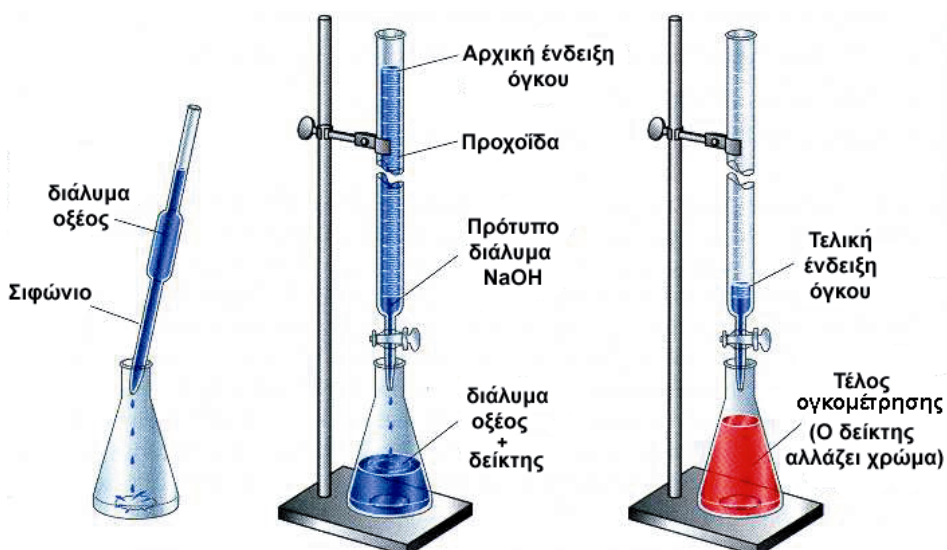
Εφαρμογή

Τι χρώμα θα πάρει διάλυμα NaOH 0,01 M αν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες α) φαινολοφθαλείνης και β) κυανού της βρωμοθυμόλης.

Ογκομέτρηση (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

- *Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.*

Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.12 Διαγραμματική παρουσίαση της ογκομετρίας: α) εισάγεται με το σιφώνιο στην κωνική φιάλη ορισμένη ποσότητα διαλύματος οξέος (άγνωστο) β) δείκτης προστίθεται στο «άγνωστο» και ακολουθεί προσθήκη σιγά - σιγά του πρότυπου διαλύματος με τη βοήθεια της προχοΐδας γ) η χρωματική αλλαγή του δείκτη φανερώνει το τέλος της ογκομέτρησης.

- *Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.*

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου διασφαλίζεται με τη βοήθεια των δεικτών, οι οποίοι αποκαλύπτουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματος τους.

- *Το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται τελικό σημείο ή πέρας ογκομέτρησης.*

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

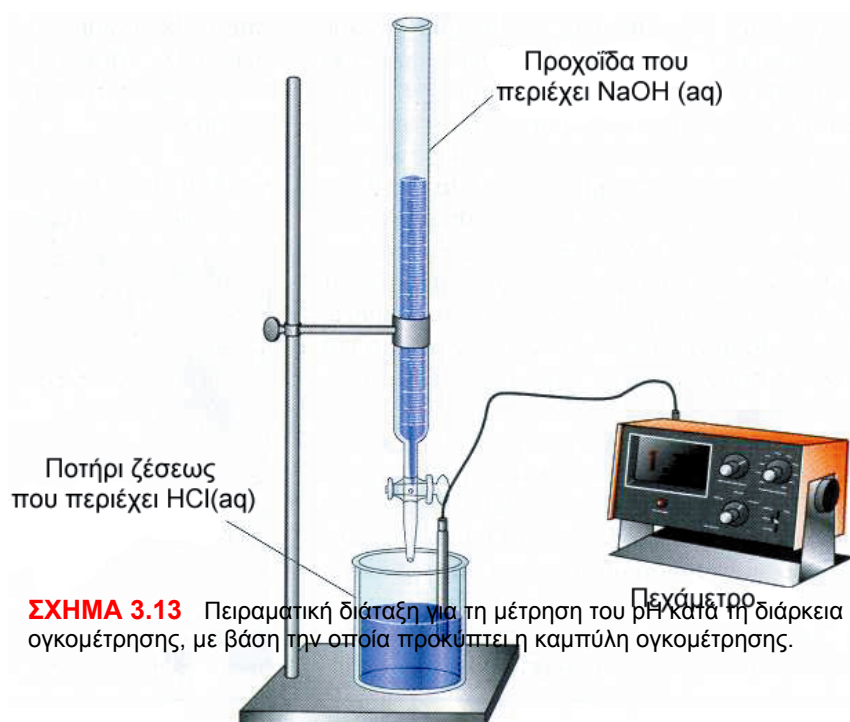
Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ, **αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Η αλκαλιμετρία - οξυμετρία με άλλα λόγια είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Έχουμε δηλαδή:



Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς.

- Αν παραστήσουμε γραφικά τη τιμή του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.

Με τη βοήθεια της καμπύλης αυτής μπορεί να γίνει η επιλογή του δείκτη για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Οποσδήποτε, δηλαδή, θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν). Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

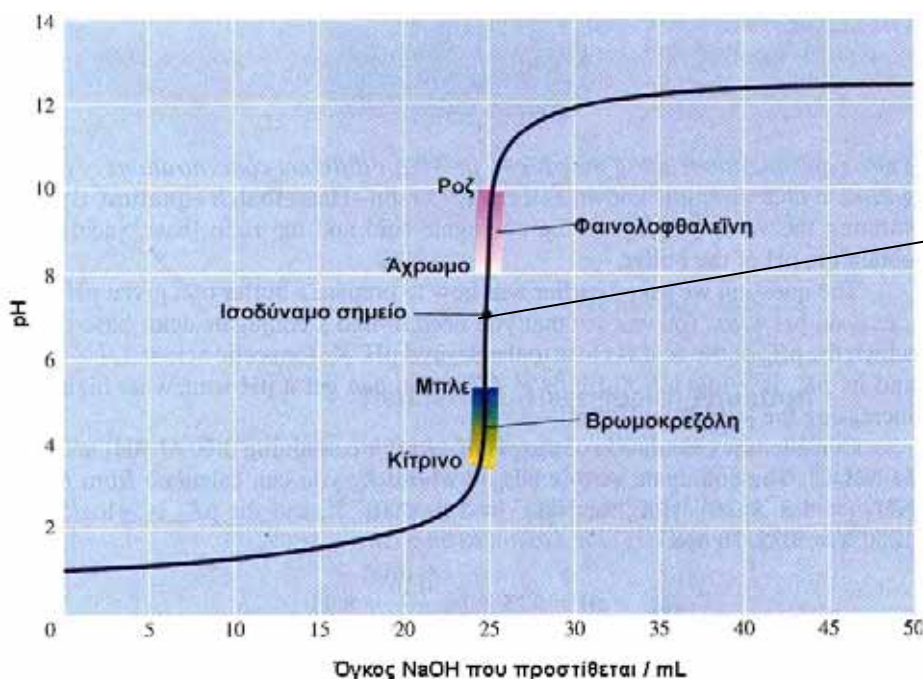


ΣΧΗΜΑ 3.13 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του pH κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης, με βάση την οποία προκύπτει η καμπύλη ογκομέτρησης.

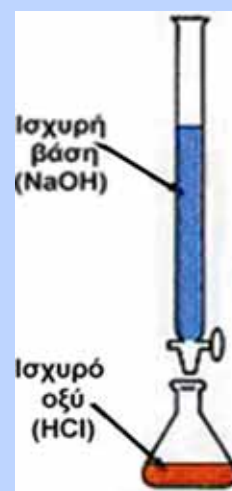
Στη συνέχεια θα δούμε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομετρικών αναλύσεων.

1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} = 7$ (έχουμε μάθει ότι το διάλυμα NaCl έχει ουδέτερο χαρακτήρα). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη και το πράσινο της βρωμοκρεζόλης γιατί τα πεδία pH αλλαγής χρώματος των δεικτών βρίσκονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14, στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.



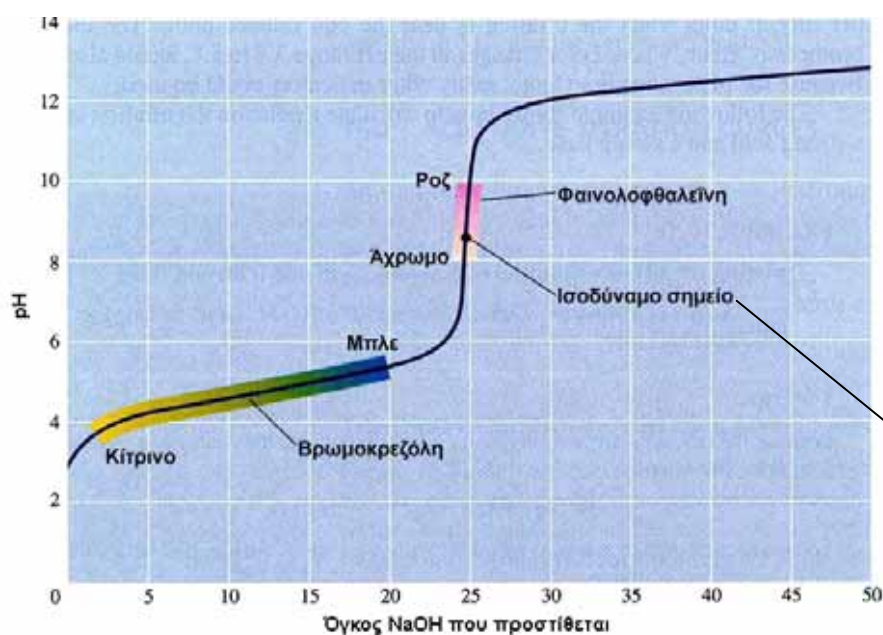
Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	1.00
5	1.18
10	1.37
15	1.60
20	1.95
21	2.06
22	2.20
23	2.38
24	2.69
25	7.00
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

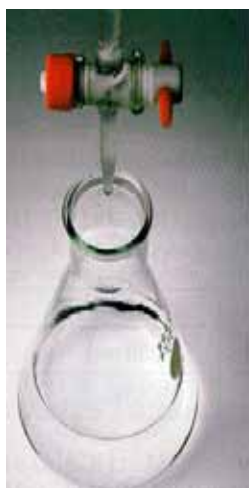
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} > 7$ (το διάλυμα CH_3COONa έχει βασικό χαρακτήρα, λόγω της βάσης CH_3COO^-). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο (βλέπε σχήμα 3.15). Αντίθετα, ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης κρίνεται ακατάλληλος, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν

περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης (βλέπε σχήμα 3.15).

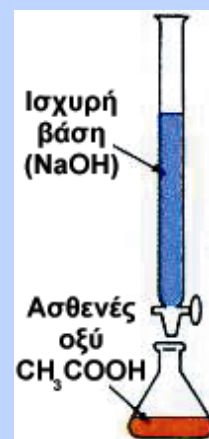


ΣΧΗΜΑ 3.15 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση π.χ. διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH .

Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	2.92
1	3.47
2	3.79
3	3.98
4	4.13
5	4.25
10	4.67
15	5.03
20	5.45
21	5.57
22	5.72
23	5.91
24	6.23
25	8.78
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



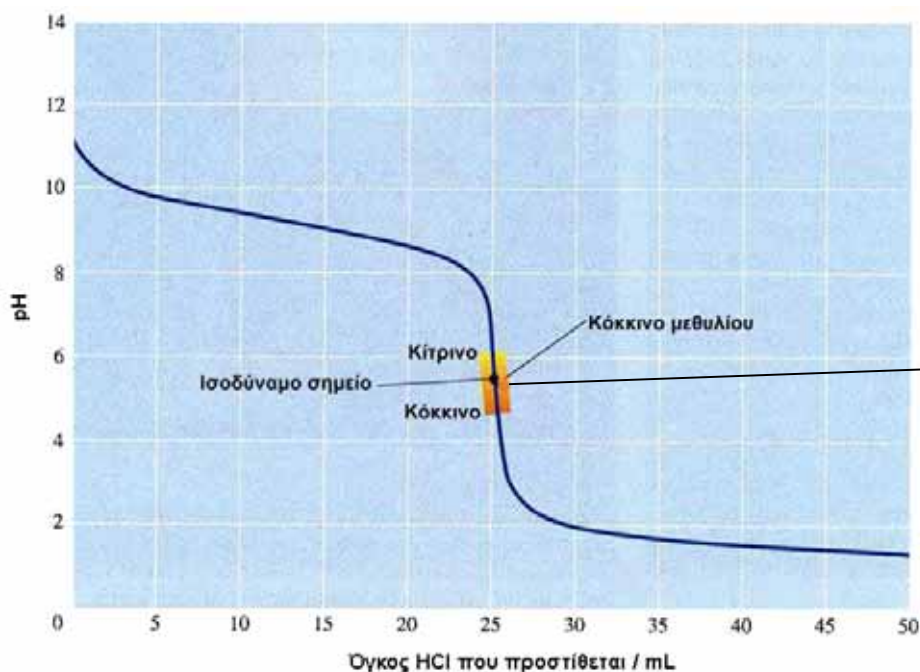
ΣΧΗΜΑ 3.16 Κατά την ογκομέτρηση οξέος (άγνωστο) με πρότυπο διάλυμα NaOH η αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλείνης από άχρωμο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).



3. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl . Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο

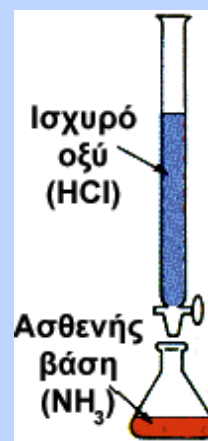
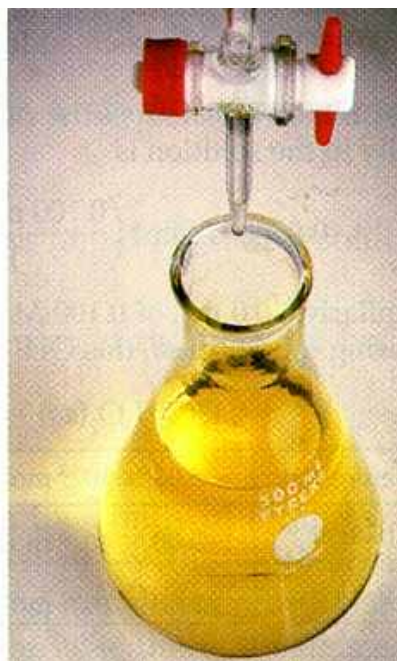
σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} < 7$ (το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω του οξέος NH_4^+). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. το κόκκινο του μεθυλίου (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο). Ενώ ακατάλληλος κρίνεται ο δείκτης φαινολοφθαλείνη (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης).



Comment [PB1]: ΣΤΑΘΗ ΤΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΣΗΜΕΙΟ ΝΑ ΕΧΕΙ ΤΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΡΙΣΤΕΡΑ

Comment [PB2]: ΣΤΑΘΗ ΤΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΣΗΜΕΙΟ ΝΑ ΕΧΕΙ ΤΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΡΙΣΤΕΡΑ

ΣΧΗΜΑ 3.17 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ π.χ. διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl .



ΣΧΗΜΑ 3.18 Κατά την ογκομέτρηση της ασθενούς βάσης NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl η αλλαγή του χρώματος του ερυθρού του μεθυλίου από κίτρινο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

Παράδειγμα 3.18

Διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος HA όγκου 500 mL και άγνωστης περιεκτικότητας ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M.

Μετρήσεις του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου οδήγησε στον παρακάτω πίνακα:

NaOH / mL	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10	10,1	11	12
pH	2,50	2,62	2,81	3,10	3,41	4,41	7,00	9,60	10,6	10,9

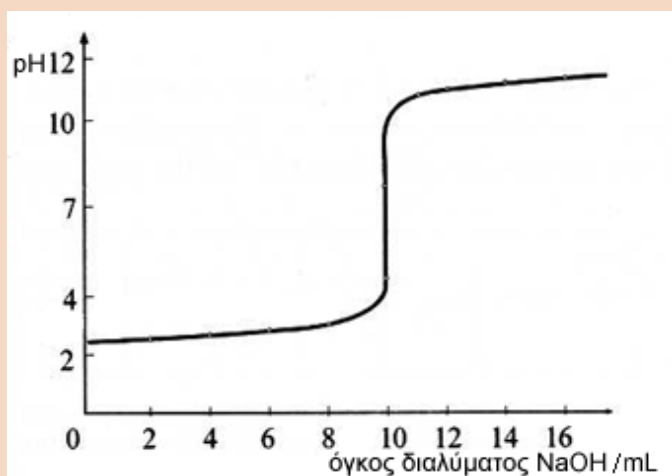
α. Να χαράξετε την καμπύλη ογκομέτρησης.

β. Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του HA;

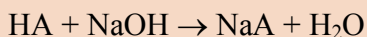
γ. Ποιο δείκτη θα διαλέγατε, ανάμεσα σ' αυτούς που δίνονται παρακάτω, για την ογκομέτρηση. Δίνονται οι περιοχές αλλαγής χρώματος αυτών: ηλιανθίνη (pH : 3 - 4,5), μπλε της βρωμοθυμόλης (pH : 6 - 7,5), φαινολοφθαλείνη (pH : 8 - 10).

ΛΥΣΗ

α. Με βάση τα δεδομένα η καμπύλη ογκομέτρησης είναι:



β. Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα θα περιέχει μόνο NaA (άλας που προκύπτει από ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση) και επομένως θα έχει pH = 7. Συνεπώς, όπως φαίνεται από τη καμπύλη αντίδρασης, η εξουδετέρωση του οξέος HA γίνεται με 10 mL διαλύματος NaOH 0,2 M που περιέχουν 0,002 mol NaOH. Αν θεωρήσουμε ότι η Molarity του διαλύματος HA είναι c M, τότε έχουμε:



$$\frac{1 \text{ mol}}{\frac{c}{2} \text{ mol}} = \frac{1 \text{ mol}}{0,002 \text{ mol}} \quad \text{ή} \quad c = 0,004 \text{ M}$$

Άρα η Molarity του διαλύματος HA είναι 0,004 M.

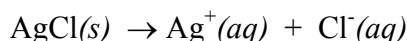
γ. Διαλέγουμε δείκτη του οποίου το πεδίο pH αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH του ισοδύναμου σημείου, δηλαδή το 7. Τέτοιος δείκτης είναι το μπλε της βρωμοθυμόλης.

3.7 Γινόμενο διαλυτότητας

Ορισμός γινομένου διαλυτότητας

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε τις ετερογενείς ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους, σε κορεσμένα διαλύματα. Δε θα αναφερθούμε σε διαλύματα ευδιάλυτων ιοντικών ουσιών π.χ. διάλυμα NaCl, ούτε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ομοιοπολικών ενώσεων π.χ. διάλυμα H₃BO₃. Θα επικεντρωθούμε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων). Στα διαλύματα αυτά η ελάχιστη ποσότητα που περιέχεται στο διάλυμα βρίσκεται αποκλειστικά σε μορφή ιόντων.

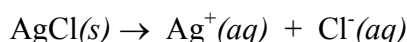
Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε 1 mol AgCl σε 10⁶ L H₂O (διάλυμα Δ₁), όλη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί, καθώς ο όγκος του H₂O είναι σχετικά μεγάλος. Έτσι έχουμε:



διαλύονται - παράγονται / mol L⁻¹: 10⁻⁶ 10⁻⁶ 10⁻⁶

και $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ M} \cdot 10^{-6} \text{ M} = 10^{-12} \text{ M}^2$

Με ανάλογο τρόπο, αν προστεθούν 2 mol AgCl σε 10⁶ L H₂O (διάλυμα Δ₂), ολόκληρη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί στο νερό και θα έχουμε:



διαλύονται -παράγονται / mol L⁻¹: 2·10⁻⁶ 2·10⁻⁶ 2·10⁻⁶

και $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-6} \times 2 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ M}^2$

Αν τώρα προσθέσουμε 12 mol AgCl σε 10⁶ L H₂O (διάλυμα Δ₃), τότε θα παρατηρήσουμε ότι διαλύονται μόνο 10 mol AgCl, ενώ τα υπόλοιπα 2 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα.. Το ίδιο συμβαίνει αν προσθέσουμε 24 mol AgCl σε 10⁶ L H₂O (διάλυμα Δ₄). Δηλαδή, 10 mol AgCl διαλύονται, ενώ 14 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα. Στις δύο αυτές τελευταίες περιπτώσεις έχουμε:

	$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$		
διαλύονται / M	10 ⁻⁵		
παράγονται / M		10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

με $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$

Έχει δηλαδή αποκατασταθεί **ετερογενής ισορροπία μεταξύ του εν διαλύσει και αδιάλυτου στερεού** της μορφής:



Η δυναμική αυτή ισορροπία έχει την έννοια ότι, όσα ιόντα Ag⁺ και Cl⁻ εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl σε ορισμένο χρόνο.

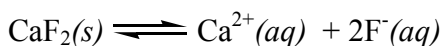
άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- επιστρέφουν στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα

Η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας** ή απλά **γινόμενο διαλυτότητας** και συμβολίζεται K_s . Η τιμή της K_s , όπως όλες οι σταθερές χημικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη φύση της ιοντικής ένωσης και τη θερμοκρασία.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl , δίνεται από τη σχέση: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

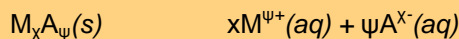
Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του στερεού AgCl δεν αναγράφεται στη σχέση K_s , αφού είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση ενός στερεού είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Επίσης να παρατηρήσουμε ότι το γινόμενο $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ εκφράζει την τιμή $K_s=10^{-10}$ μόνο όταν τα διαλύματα είναι κορεσμένα (διαλύματα Δ_3 και Δ_4). Αντίθετα, στα ακόρεστα διαλύματα το γινόμενο $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ είναι μικρότερο του K_s , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 , όπου έχουμε $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ίσο με 10^{-12} και $4 \cdot 10^{-12}$, αντίστοιχα.

Με ανάλογο σκεπτικό έχουμε για τη δυσδιάλυτη ένωση CaF_2 :



$$\text{και } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Γενικεύοντας για μια δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής M_xA_ψ έχουμε:



$$K_s = [\text{M}^{\psi+}]^x [\text{A}^{x-}]^\psi$$

➤ Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (K_s) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη) ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα του.

Η τιμή της σταθεράς K_s μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη, για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_s τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Διαλυτότητα

Στο προηγούμενο παράδειγμα είδαμε ότι η συγκέντρωση του κορεσμένου υδατικού διαλύματος AgCl ήταν 10^{-5} mol/L . Η συγκέντρωση αυτή εκφράζει τη διαλυτότητα του AgCl στο νερό. Δηλαδή,

➤ Διαλυτότητα μιας ουσίας είναι η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και ορισμένη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια εκφράζει τη συγκέντρωση του αντίστοιχου κορεσμένου διαλύματος.

Η διαλυτότητα εκφράζεται συνήθως σε:

- Το γινόμενο διαλυτότητας πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται K_{sp} . Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται K_s .

- Στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων ουσιών θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος ισούται με τον όγκο του διαλύτη και αντίστοιχα η μάζα του διαλύματος ισούται με την μάζα του διαλύτη.

1. **% κ.ο**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύτη
2. **% κ.β**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύτη
3. **mol / L**, δηλαδή σε mol διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύτη.

Η διαλυτότητα ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται:

1. από τη φύση του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη.

Γενικά ισχύει ο κανόνας «όμοια ομοίοις διαλύονται», που σημαίνει ότι οι ιοντικές (πολικές) ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι ομοιοπολικές (μη πολικές ή ασθενώς πολικές) σε μη πολικούς διαλύτες. Γι' αυτό το NaCl διαλύεται στο νερό και όχι στη βενζίνη.

2. από τη θερμοκρασία.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας, K_s .

3. από την επίδραση κοινού ιόντος.

Αν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί άλλος ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με τον πρώτο, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του αδιάλυτου στερεού, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς με την προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού. Π.χ. αν προσθέσουμε ευδιάλυτο AgNO_3 ή NaCl σε διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη AgCl , η διαλυτότητα αυτού ελαττώνεται, δηλαδή ~~η ισορροπία~~ $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ μετατοπίζεται αριστερά, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος (Ag^+ ή Cl^-).

Σχέση μεταξύ της διαλυτότητας (s) και του γινομένου διαλυτότητας (K_s)

Έστω s η διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης M_xA_y , τότε έχουμε:

	$\text{M}_x\text{A}_y(s) \rightleftharpoons x\text{M}^{y+}(aq) + y\text{A}^{x-}(aq)$		
διαλύονται - παράγονται / M	s	x s	y s
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	x s	y s

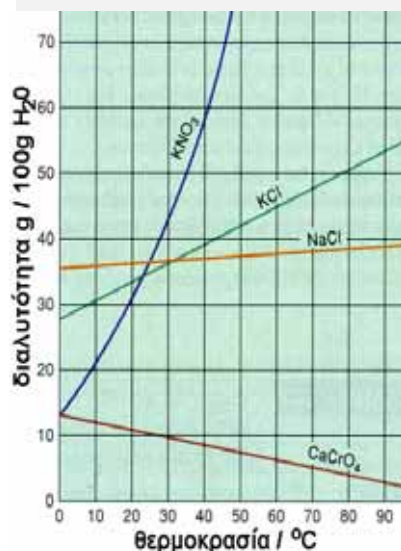
$$\text{Συνεπώς, } K_s = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y = (xs)^x (ys)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

Δηλαδή,

$$K_s = x^x y^y s^{x+y}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα από την τιμή του K_s , και το αντίθετα το K_s , από τη διαλυτότητα

- Συνήθως η διαλυτότητα των αερίων στα υγρά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνει με την αύξηση της πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 3.19 Διαλυτότητες διαφόρων αλάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Παράδειγμα 3.19

Δίνεται ότι το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 είναι $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$.

α. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο H_2O ;

- β. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα AgNO_3 0,1 M;
 γ. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M;
 δ. Συγκρίνετε τις δύο τελευταίες διαλυτότητες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Πρώτα υπολογίζουμε τη διαλυτότητα (s) του Ag_2CrO_4 στο H_2O .



διαλύονται - παράγονται / M s $2s$ s

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot 10^{-12} \quad \text{ή} \quad s = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

δηλαδή η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

β. Έστω s_1 η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M AgNO_3 .
 Στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής διαστάσεις και διαλύσεις:

	AgNO_3	\rightarrow	$\text{Ag}^+(aq)$	$+$	$\text{NO}_3^-(aq)$
διίστανται / M	0,1				
παράγονται			0,1		0,1
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	\rightleftharpoons	$2\text{Ag}^+(aq)$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}(aq)$
διαλύονται / M	s_1				
παράγονται			$2s_1$		s_1
ισορροπία / M			$0,1 + 2s_1$		s_1

Όμως, $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_s$ ή $(0,1 + 2s_1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$
 Θεωρούμε $0,1 + 2s_1 \approx 0,1$, οπότε έχουμε: $(0,1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή
 $s_1 = 4 \cdot 10^{-10}$. Δηλαδή, η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M AgNO_3 είναι $4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

γ. Έστω $s_2 \text{ mol / L}$ η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1M.
 Στο διάλυμα αυτό έχουμε τις εξής διαστάσεις:

	K_2CrO_4	\rightarrow	$2\text{K}^+(aq)$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}(aq)$
διίστανται/ M	0,1				
παράγονται			0,2		0,1
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$	\rightleftharpoons	$2\text{Ag}^+(aq)$	$+$	$\text{CrO}_4^{2-}(aq)$
διαλύονται/ M	s_2		$2s_2$		s_2
παράγονται					
ισορροπία / M			$2s_2$		$(0,1 + s_2)$

Αφού το διάλυμα θα είναι **κορεσμένο** σε Ag_2CrO_4 , ισχύει:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_s \quad \text{ή} \quad (2s_2)^2 \cdot (0,1 + s_2) = 4 \cdot 10^{-12}$$

Θεωρούμε $0,1 + s_2 \approx 0,1$ και έχουμε:

$$(2s_2)^2 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-12} \quad \text{ή} \quad s_2 = 10^{-5,5} \text{ M}$$

δ. Βλέπουμε ότι με την παρουσία κοινού ιόντος Ag^+ ή CrO_4^{2-} η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 ελαττώνεται. Η επίδραση του κοινού ιόντος Ag^+ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CrO_4^{2-} , γιατί είναι μεγαλύτερη η δύναμη στην οποία υψώνεται η $[\text{Ag}^+]$ από αυτήν που υψώνεται η $[\text{CrO}_4^{2-}]$ στην έκφραση της K_s . Με άλλα λόγια, **προκαλείται μεγαλύτερη επίδραση από το κοινό ιόν που έχει μεγαλύτερο συντελεστή στην εξίσωση διάστασης**.

Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

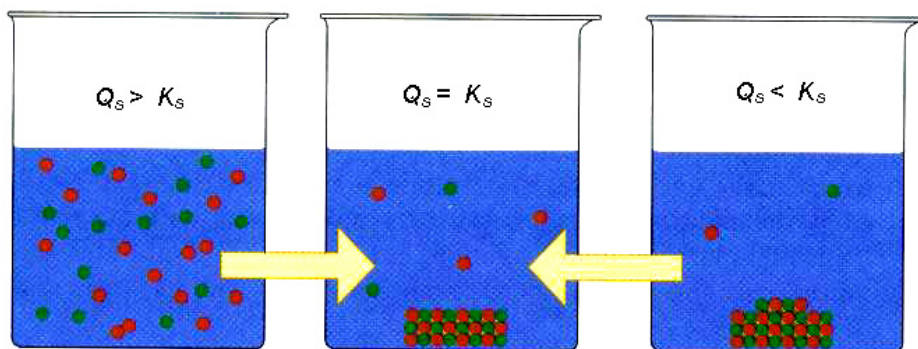
Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προκύπτει ότι για να σχηματιστεί ένα ίζημα, είναι απαραίτητο να υπάρχουν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των ιόντων τους στο διάλυμα. Θα πρέπει δηλαδή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων τους αφού υψωθούν στην κατάλληλη δύναμη να υπερβαίνει τη τιμή της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας, K_s . Το γινόμενο αυτό ονομάζεται **γινόμενο ιόντων** και συμβολίζεται Q_s . Για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη της μορφής M_xA_y έχουμε: $Q_s = [\text{M}^{y+}]^x [\text{A}^{x-}]^y$.

Κριτήριο λοιπόν για την πρόβλεψη σχηματισμού ή μη ιζήματος, είναι η σύγκριση του γινομένου των ιόντων Q_s που υπάρχουν μια δεδομένη στιγμή στο διάλυμα με την τιμή της K_s . Αν τότε:

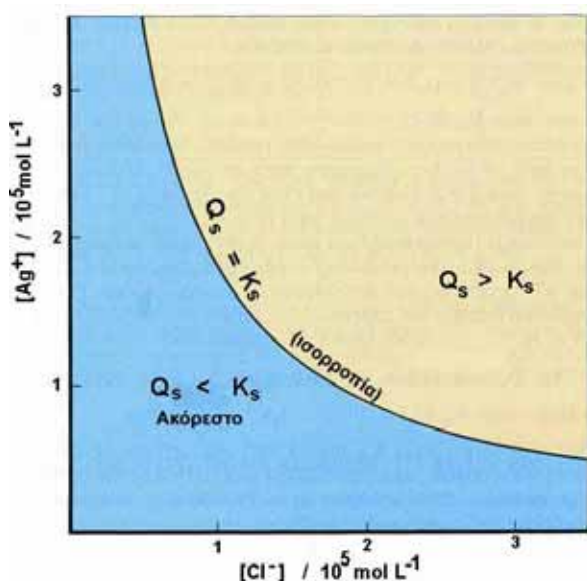
$Q_s < K_s$: ακόρεστο διάλυμα και αν υπάρχει ίζημα αυτό διαλύεται.

$Q_s = K_s$: κορεσμένο διάλυμα, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα.

$Q_s > K_s$: σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q'_s = K_s$.



K_s έχουμε, είτε καταβύθιση (αριστερό δοχείο), είτε διάλυση του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη (δεξιό δοχείο), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία που εικονίζεται στο μεσαίο δοχείο.



ΣΧΗΜΑ 3.21 α. Διαγραμματική απεικόνιση των συνθηκών κάτω από τις οποίες σχηματίζεται ίζημα AgCl β. σχηματισμός ιζήματος AgCl κατά την ανάμιξη διαλύματος AgNO₃ με διάλυμα NaCl



ΣΧΗΜΑ 3.22 Σχηματισμός ιζήματος PbI₂ κατά την ανάμιξη διαλύματος Pb(NO₃)₂ με διάλυμα KI.

Παράδειγμα 3.20

Σε διάλυμα MgCl₂ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH. Αν

$$K_{s \text{ Mg(OH)}_2} = 9 \cdot 10^{-12}, \text{ να βρεθούν:}$$

- η μέγιστη επιτρεπτή [OH⁻] για να μη σχηματιστεί ίζημα Mg(OH)₂,
- η ελάχιστη επιτρεπτή [OH⁻] για να καταβυθιστεί Mg(OH)₂.

ΛΥΣΗ

Κατά την προσθήκη καθαρού NaOH στο διάλυμα δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Στο νέο διάλυμα η συγκέντρωση του MgCl₂ παραμένει 0,01 M, ενώ η συγκέντρωση του NaOH έστω ότι είναι x M.

Προφανώς μετά από πλήρη διάσπαση του MgCl₂ και του NaOH έχουμε: [Mg²⁺] = 0,01 M και [OH⁻] = x M.

α. Για να μη σχηματιστεί ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$ πρέπει:

$$Q_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \leq K_s \quad \text{ή} \quad 0,01 \cdot x^2 \leq 9 \cdot 10^{-12} \quad \text{ή} \quad x \leq 3 \cdot 10^{-5}$$

άρα: $[\text{OH}^-]_{\max} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

β. Για να καταβυθιστεί $\text{Mg}(\text{OH})_2$ πρέπει:

$$Q_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > K_s \quad \text{ή} \quad 0,01 \cdot x^2 > 9 \cdot 10^{-12} \quad \text{ή} \quad x > 3 \cdot 10^{-5}$$

Δηλαδή για να σχηματιστεί ίζημα πρέπει η συγκέντρωση OH^- να είναι λίγο μεγαλύτερη από $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Εφαρμογή

Σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M όγκου 1 L, προσθέτουμε καθαρό NaF. Να βρεθούν:

α. η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2 ,

β. η ελάχιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να καταβυθιστεί CaF_2 .

Δίνεται $K_{s \text{ CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-12}$.

$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol NaF}$

Παράδειγμα 3.21

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος AgNO_3 10^{-4} M με 2 L διαλύματος NaCl $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Να προβλέψετε αν θα σχηματιστεί ίζημα AgCl και αν ναι, πόσα mol AgCl καταβυθίζονται; Δίνεται $K_{s \text{ AgCl}} = 10^{-10}$.

ΛΥΣΗ

Τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις των δύο αλάτων στο διάλυμα είναι:

$\text{AgNO}_3 : 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ και $\text{NaCl} : 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Τα άλατα διίστανται πλήρως και δίνουν: $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ και $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Τη στιγμή της ανάμιξης:

$$Q_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \times 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-9} > K_s$$

Συνεπώς, μετά την ανάμιξη θα καταβυθιστεί ποσότητα AgCl μέχρις ότου το Q_s γίνει $Q'_s = K_s$.

	Ag^+	+	Cl^-	\rightleftharpoons	$\text{AgCl}_{(s)}$
αρχικά / M	$5 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-5}$		-
καταβυθίζονται σχηματίζονται / M	x		x		x
ισορροπία / M	$(5 \cdot 10^{-5} - x)$		$(2 \cdot 10^{-5} - x)$		x

Στην ισορροπία:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s \quad \text{ή} \quad (5 \cdot 10^{-5} - x)(2 \cdot 10^{-5} - x) = 10^{-10} \quad \text{ή} \quad x_1 = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ και } x_2 = 5,3 \cdot 10^{-5},$$

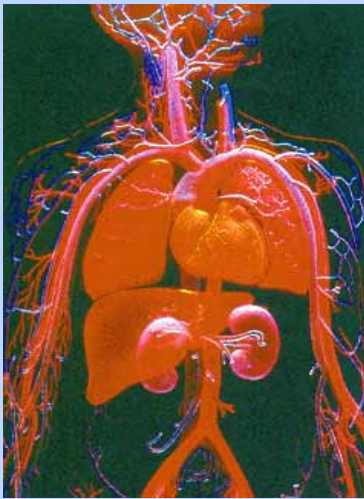
πρέπει: $0 < x < 2 \cdot 10^{-5}$ και η δεκτή ρίζα είναι $x_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ και αφού το διάλυμα έχει όγκο 4 L η ποσότητα του AgCl που θα καταβυθιστεί είναι $4 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Εφαρμογή

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος BaCl_2 0,01 M με 8 L διαλύματος Na_2SO_4 10^{-5} M . Πόσα mol ιζήματος θα σχηματιστούν;

Δίνεται $K_{s \text{ BaSO}_4} = 10^{-10}$

$7,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol BaSO}_4$



Γνωρίζεις ότι.....

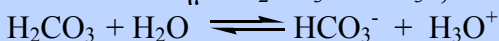
Ρυθμιστικά διαλύματα στο αίμα μας

Η παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων στο αίμα, καθώς και σε άλλα υγρά του οργανισμού μας, έχει θεμελιώδη σημασία. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας, γίνονται παρουσία ενζύμων, που ως γνωστό η δράση τους επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 – 7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH της τάξεως του δέκατου της μονάδος μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα το θάνατο.

Οξέωση έχουμε όταν η τιμή του pH πέσει κάτω από την κανονική τιμή π.χ. γίνει 7,2. Αυτό μπορεί να προέλθει από καρδιακή ή νεφρική ανεπάρκεια, από παρατεταμένη διάρροια ή ακόμα από εξαντλητική γυμναστική κλπ. Συνέπεια αυτού είναι ο ασθενής να περιέλθει σε κωματώδη κατάσταση. Με άλλα λόγια αυτή η ελάχιστη μεταβολή στο pH, που αντιστοιχεί σε αύξηση της $[H_3O^+]$ της τάξεως του $4 \cdot 10^{-8} M$, μπορεί να φέρει ένα υγιή άνθρωπο κοντά στο θάνατο.

Αλκάλωση έχουμε όταν το pH του αίματος υπερβεί την τιμή 7,6 και αυτό συνοδεύεται με μυϊκή ακαμψία. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ορειβάτες που σκαρφαλώνουν σε μεγάλα ύψη, π.χ. στην κορυφή του Έβερεστ (8848 m), παρουσιάζουν υψηλές τιμές pH στο αίμα τους π.χ. 7,7-7,8, λόγω της ταχύπνοιας που παρουσιάζουν εξ αιτίας της πολύ χαμηλής πίεσης του οξυγόνου.

Το πλάσμα του αίματος διατηρείται σε σχεδόν σταθερή τιμή pH με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως ανθρακικών, φωσφορικών αλάτων και πρωτεϊνών. Απ' αυτά ίσως σημαντικότερο είναι το σύστημα H_2CO_3 / HCO_3^- , του οποίου η ρυθμιστική δράση στηρίζεται στην ισορροπία:



Το CO_2 εισέρχεται στο αίμα, σε μορφή H_2CO_3 , κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αναπνοής (το CO_2 ανταλλάσσεται με το O_2 στους πνεύμονες). Η περιεκτικότητα του αίματος σε H_2CO_3 καθορίζεται από το ποσό του CO_2 που εκπνέουμε, το οποίο συσχετίζεται με την ταχύτητα και το βάθος εισπνοής. Η κανονική γραμμομοριακή σχέση HCO_3^- / H_2CO_3 στο αίμα είναι 20/1. Αν η συγκέντρωση του HCO_3^- αυξηθεί σε σχέση με αυτή του H_2CO_3 , τότε το pH του αίματος αυξάνεται (αλκάλωση). Αν η συγκέντρωση του H_2CO_3 αυξηθεί σε σχέση με αυτή του HCO_3^- , τότε το pH του αίματος μειώνεται (οξέωση).

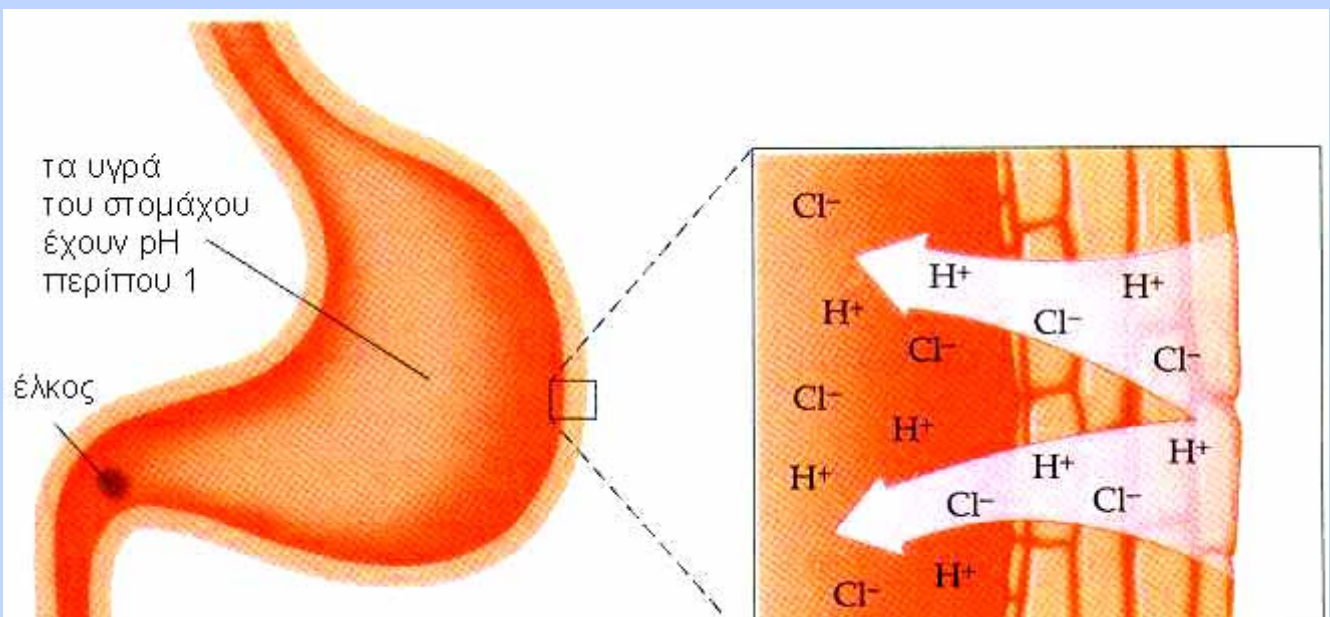
Για να αντιληφθείτε την υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του αίματος, ας υποθέσουμε ότι προσθέτουμε 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος. Τότε, το pH του αίματος μεταβάλλεται από 7,4 σε 7,2. Αν κάνουμε το ίδιο πείραμα, προσθέτοντας 0,01 mol HCl σε 1 L αλατόνευρου (που είναι ισοτονικό προς το αίμα), το pH θα μεταβληθεί από 7,0 σε 2,0.



Η αιμογλοβίνη που υπάρχει στα ερυθρά αιμοσφαίρια, που εικονίζονται παραπάνω, μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς. Η ισορροπία κλειδί γι' αυτή τη δράση είναι: $\text{HHb} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$. Δηλαδή η θεμελιώδης αυτή δράση ελέγχεται από το pH. Σε όξινο περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δε μπορεί να συγκρατήσει σταθερά το O_2 , ενώ σε βασικό περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δεν αφήνει εύκολα το O_2 στους ιστούς.

Οξέα στο στομάχι μας

Το pH στο στομάχι μας είναι περίπου 1 και οφείλεται στην παρουσία υδροχλωρικού οξέος, που εκκρίνεται από τα τοιχώματα του στομάχου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτή η συγκέντρωση του οξέος είναι ικανή να διαλύσει ακόμα και ένα κομμάτι μέταλλο π.χ. Zn. Σε μερικούς ανθρώπους η ποσότητα του οξέος που εκκρίνεται στο στομάχι είναι περισσότερη από ότι χρειάζεται για τη χώνευση των τροφών, με αποτέλεσμα να προκαλούνται στομαχικές διαταραχές. Για την καταπολέμηση αυτού χρησιμοποιούνται οι λεγόμενες αντιόξινες ουσίες (antacids), δηλαδή βάσεις, όπως η σόδα - NaHCO_3 , το γάλα της μαγνησίας - Mg(OH)_2 κλπ., τα οποία εξουδετερώνουν την περίσσεια του οξέος.



Ανακεφαλαίωση

- Διάσταση ιοντικής ηλεκτρολυτικής ένωσης είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ηλεκτρολυτική διάσταση επιτυγχάνεται συνήθως με διάλυση στο H_2O π.χ. $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$.
Ιοντισμός ομοιοπολικής ένωσης σε υδατικό διάλυμα ονομάζεται η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του νερού προς σχηματισμό ιόντων. Αν η ένωση δίνει πρωτόνιο στο H_2O ονομάζεται οξύ (θεωρία Brönsted - Lowry). Για παράδειγμα το HCl είναι οξύ επειδή $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. Αν η ένωση δέχεται πρωτόνιο από το H_2O ονομάζεται βάση. Για παράδειγμα η NH_3 είναι βάση, επειδή $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.
- Ένα οξύ που ιοντίζεται πλήρως ($\alpha = 1$) στο H_2O λέγεται ισχυρό, ενώ ένα οξύ που ιοντίζεται μερικώς ($\alpha < 1$) λέγεται ασθενές. Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις βάσεις.
- Γενικώς ισχύει $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Η βάση A^- ονομάζεται συζυγής του οξέος HA και το ζεύγος HA / A^- ονομάζεται συζυγές ζεύγος.
- Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους $25^\circ C$ έχουμε: $[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$.
- Ορίζουμε $pH = -\log[H_3O^+]$ και $pOH = -\log[OH^-]$
- Σε όξινα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH < 7 < pOH$
Σε βασικά υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH > 7 > pOH$
Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH = 7 = pOH$
- Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA είναι: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$
- Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B είναι: $K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$
- Ο νόμος αραίωσης του Ostwald είναι: $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$. Αν $\alpha \leq 0,1$ τότε $K_a = \alpha^2 c$
- Δείκτες οξέων - βάσεων (πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το H σχέδιο που συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA και την K_b της συζυγούς του βάσης A^- είναι: $K_{HA} \cdot K_A = K_w$
- Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του V σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα όγκο διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης, που χρειάζεται για την πλήρη κοινό ιόν, π.χ. το A^- , τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- που ικανοποιεί όλες αντίδραση με την ουσία.
τις ισορροπίες είναι μία και μόνη.
- Σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας (K_s) για ένα Σε ένα διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA $c_{οξ}$ M και τη συζυγή του βάση π.χ. δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη π.χ. το $Ca_3(PO_4)_2$ είναι η τιμή του γινομένου $K_{Ca_3(PO_4)_2}$ σε κορεσμένο διάλυμα του Na_3PO_4 10^{-12} M , μετά από τις σχετικές προσεγγίσεις, ισχύει: $[H_3O^+] = K_a \frac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$
- Διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη και καθορισμένη θερμοκρασία, Αντίστοιχη σχέση ισχύει για διάλυμα ασθενούς βάσης BOH και του συζυγούς ονομάζεται η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L στο αντίστοιχο κορεσμένο διάλυμα.
οξέος της π.χ. BCl : $[OH^-] = K_b \frac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$
- Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος:
- Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH μένει περίπου σταθερό, Αν $c_{οξ} \leq K_a$ το διάλυμα είναι ακορεστό.
οταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα αυτά διατηρούν σταθερό το pH και κατά την αραίωση του σε κάποια όρια, τα οποία ορίζονται το pH μεταβάλλεται το Henderson και Hasselbalch: $pH = pK_a + \log \frac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

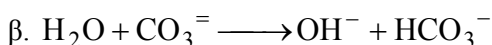
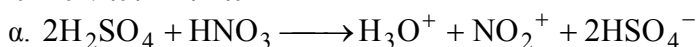
1. Πώς γίνεται η διάλυση μιας ιοντικής ένωσης π.χ. NaCl στο νερό;
2. Τι ονομάζεται οξύ και τι βάση σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted-Lowry;
3. Πώς γίνεται η διάλυση του HF στο νερό;
4. Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της NH_3 στο νερό;
5. Πότε ένα οξύ χαρακτηρίζεται ασθενές σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρό; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.
6. Πότε μια βάση χαρακτηρίζεται ασθενής σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρή; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.
7. Πώς ορίζονται το pH και το pOH;
8. Ποια σχέση ισχύει μεταξύ pH και pOH στους 25 °C;
i. σε ουδέτερα διαλύματα, ii. σε όξινα διαλύματα, iii. σε βασικά διαλύματα;
9. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;
10. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;
11. Ποιος είναι ο νόμος αραίωσης του Ostwald;
12. Ποια ονομάζεται K_a ο συντελεστής ιοντισμού ενός οξέος HA και K_b της συζυγούς βάσης B. Δώστε ένα πρωτόνια.
13. Η βάση A^- λέγεται του οξέος HA.
Τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα; της βάσης B.
Το οξύ HB⁺ λέγεται της βάσης B.
14. Τι ονομάζονται πρωτολυτικοί δείκτες και που χρησιμοποιούνται;
15. Το ζεύγος HF και F^- ονομάζεται συζυγές ζεύγος.
Τι ονομάζεται διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη.
16. Πώς ορίζεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_s) ενός δυσδιάλυτου.
Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ ή Λ τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές ή λανθασμένες.
α. Το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+ .

Ασκήσεις Προβλήματα

- β. Η συζυγής βάση του H_3O^+ είναι το H_2O .
γ. Σε κάθε υδατικό διάλυμα και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ισχύει η σχέση $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.
- α. Υδατικά διαλύματα ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων.**
δ. Στα υδατικά διαλύματα οξέων: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

- ε. Στα υδατικά διαλύματα βάσεων: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$
17. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.

- α. Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία και δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.
β. Να σημειώσετε ποια ουσία δρα ως οξύ και ποια είναι η συζυγής βάση της.



*

26. Σε κάθε διάλυμα που αναφέρεται στην πρώτη στήλη (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	13
HBr 10^{-4} M	4
NaOH 0,1 M	11
KOH 10^{-3} M	2

- * 27. Το pH διαλύματος NaOH 10^{-8} M έχει μία από τις επόμενες τιμές:
 α. pH=6 β. pH=8 γ. pH=7,02 δ. pH=14
 Να διαλέξετε τη σωστή απάντηση.

28. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 0,08 g NaOH και παίρνουμε 200 mL διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 12

29. Σε 2 L διαλύματος HNO_3 , που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H_2O και παίρνουμε 200 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 3

30. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες για ένα διάλυμα ισχυρού οξέος HA 1 M;
 α. $[A^-] > [H_3O^+]$
 β. το pH του διαλύματος είναι 0

36. 0,12 g Ca προστίθενται σε 600 mL H_2O . Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος; Θεωρούμε ότι ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 600 mL.
 (Υπόδειξη: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$).

pH = 12

31. Σε κάποιο υδατικό διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = 100[OH^-]$. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος.

β. Ασθενή Οξέα - Ασθενείς Βάσεις

- * 32. α. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl 1 M με
 37. Σε κάποιο διάλυμα, της πρώτης στήλης (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).
 β. Να αναμείξουμε διάλυμα HCl με pH = 1 και διάλυμα HCl με pH = 3, για να πάρουμε διάλυμα με pH = 2;

33. Σε α.

I	II
HCl 10^{-2} M	3
HA 0,1 M ($\alpha = 0,01$)	2
NaOH 10^{-2} M	11
NH ₃ 0,1 M ($\alpha = 0,01$)	12

 είναι:
34. Πόσοι από δύο υδατικοί οξέος HNO_3 ατά δύο

38. Προστίθεται HCl σε pH 10 σε 5 L ασθενούς οξέος HA 10^{-2} M, προκύπτει διάλυμα όγκου 500 mL. 10 mL από το διάλυμα αναδρασιώνεται με νερό σε όγκο 100 mL. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 1. Ποια είναι η τιμή του x;

39. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M αραιώνεται με νερό. Να εξηγήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και να τις

43. Ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA σε διάλυμα 1 M και στους 25 °C είναι 1%. Ποια είναι η σταθερά ιοντισμού K_a του HA στους 25 °C;

$$K_a = 10^{-4}$$

44. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες για ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M;

α. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1.

β. $[H_3O^+] \gg [A^-]$

γ. $[H_3O^+] = [A^-]$

δ. Το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 1.

ε. Το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 1.

45. Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 3 L διαλύματος οξέος HA 0,1 M για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά 1 μονάδα; Δίνεται $K_a = 10^{-7}$.

$$297 \text{ L}$$

46. Σε 25 mL διαλύματος ασθενούς μονόξινης βάσης B 1 M με $K_b = 10^{-6}$ προσθέτουμε 75 mL H_2O και παίρνουμε 100 mL διαλύματος. Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1:\alpha_2$ της B στα δύο διαλύματα;

$$\alpha_1/\alpha_2 = 1/2$$

47. Πόσα mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M περιέχουν την ίδια ποσότητα κατιόντων H_3O^+ με αυτή που περιέχουν 10 mL διαλύματος HCl 0,05 M; Δίνεται: $K_a CH_3COOH = 10^{-5}$.

$$500 \text{ mL}$$

48. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

51. α. Αν ένα ασθενές οξύ HA σε διάλυμα 10^{-2} M έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-3}$ και ένα άλλο οξύ HB σε διάλυμα 1 M έχει βαθμό ιοντισμού οξέος HB είναι ίσος με 4%. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο; το HA ή το HB;
β. Αν η K_a ασθενούς οξέος HA είναι μεγαλύτερη από την K_a ασθενούς

*** 52.** οξέος HB σε $\theta = 25^\circ C$, τότε το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB. Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του οξικού γ%. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ισχυρού οξέος π.χ. HCl 1 M οξέος είναι 1%. Η συγκέντρωση $[H_3O^+]$ σε υδατικό διάλυμα $HCOOH$ 1 M ($\alpha = 1$) ο βαθμός ιοντισμού του οξέος μεταβάλλεται.
δ. Κατά την αραιώση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος π.χ. HF 1 M ο

$$\text{To } HCOOH$$

53. βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται.
Έχουμε 5 L διαλύματος $NaCl$ 0,1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

$$pH = 7$$

*** 49.** Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα $HCOOH$ του οποίου το pH να είναι 5. Ποιο είναι το pH διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,1 M; Δίνονται $K_b NH_3 = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή μάζα $HCOOH$ που μπορούμε να προσθέσουμε σε 200 mL νερού θεωρώντας ότι με την

$$pH = 5$$

55. προσθήκη του $HCOOH$ δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος; Δίνεται Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 1,36 g $HCOONa$. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνονται $K_a HCOOH = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

$$pH = 8,5$$

*** 50.** Δύο υδατικά διαλύματα μονόξιων βάσεων B και Γ έχουν την ίδια Σε 10 L διαλύματος CH_3COONa 1 M με $pH=10$ προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει;
α. Αν το διάλυμα της B έχει μικρότερο pH από το διάλυμα της Γ, ποια από

$$pH=9,5$$

57. τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη;
Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M που αναγράφονται β. Αν έχουμε ίσους όγκους από τα διαλύματα των βάσεων, ποιο διάλυμα στην πρώτη στήλη (I) με το pH των διαλυμάτων που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II). Το HA είναι ασθενές οξύ.

59. Να βρείτε το βαθμό ιοντισμού του CH_3COOH στα ακόλουθα δύο διαλύματα και να συγκρίνετε τα αποτελέσματα.

α. CH_3COOH 0,1 M

β. CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M

Δίνεται $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$.

α. 1%, β. 0,01%

60. Να αντιστοιχίσετε τους βαθμούς ιοντισμού των οξέων που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη με τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη.

I	II
HCl 0,1 M	10^{-2}
HA 0,1 M	1
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	1
HA 0,1 M και NaA 0,1 M	10^{-4}

61. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 και ποιο το pH του διαλύματος που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M;
Δίνονται $K_{b \text{NH}_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

$\alpha = 10^{-4}$, pH=9

62. Σε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 6 % w/v προσθέτουμε 0,82 g CH_3COONa και παίρνουμε 400 mL διαλύματος (Α). Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα Α; Δίνεται $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$.

$\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$

* 63. Σε 4 L διαλύματος NH_3 πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HNO_3 0,14 M προκειμένου να μεταβληθεί το NH_4Cl στο 0,5 M. Μόλις (προσέγγιση) τα διαλύματα (Δ) έχουν κίνηση τιμή της K_b της NH_3 και ποια η $[\text{OH}^-]$ στο διάλυμα (Δ). Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

6,57 g

* 68. Πόσα mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH 0,1 M που έχει γίνει 0,2 M για να πάρουμε διάλυμα Α, το οποίο ονομάζεται ακετυλοσαλικυλικό οξύ και έχει $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$. Να βρείτε τον βαθμό ιοντισμού της ασπιρίνης σε διάλυμα 0,3 M.

222,22 mL

* 69. Με 2 ποσά αναλογία οξογονόιστη να τριπλάσιζομε ένα διάλυμα οξυφλίας 0,1 M με 2 ποσά απερίλυμα KOH πίντε για H_2O 1 στα 2 αναλογία οξογονόιστη H_2O 0,1 M. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της ασπιρίνης στο γαστρικό υγρό και να συγκριθεί με τον αντίστοιχο του πρώτου

9:1

70. Σε 100 mL διαλύματος HCl 0,1 M (Α) προσθέτουμε 200 mL διαλύματος NH_3 0,1 M (Β) και παίρνουμε 300 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH

65. Το HCl του πρώτου βήματος είναι 10% και $K_w = 10^{-14}$. Το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και ιοντίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ιοντίζεται

1, 11, 9

71. Από ένα διάλυμα CH_3COOH 0,1 M και 0,1 M CH_3COONa θα φασκευάσουμε διάλυμα (Α) συγκέντρωσης CH_3COOH 0,1 M και 0,1 M CH_3COONa σε διάλυμα H_2SO_4 0,1 M. α. Πόσα mL από το αρχικό διάλυμα θα χρησιμοποιήσουμε;

66. Αν προσθέσουμε 200 mL 0,1 M διαλύματος (Α) 0,1 M CH_3COOH και 0,1 M CH_3COONa σε 100 mL 0,1 M διαλύματος (Β) 0,1 M CH_3COOH και 0,1 M CH_3COONa θα πάρουμε διάλυμα (Γ) με pH = 5.

γ. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του (Α) για να πάρουμε διάλυμα (Δ) με pH = 5;

- α. Ένα διάλυμα που περιέχει ένα ασθενές οξύ HA 0,1 M και άλας που δίνει κοινό ιόν με το οξύ 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
 β. Το διάλυμα που περιέχει NaF και KF είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
 γ. Το διάλυμα που περιέχει NH₃ 0,1 M και NH₄Cl 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
 δ. Το διάλυμα που περιέχει NH₄Cl 0,1 M και NaCl 0,2 M είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

77. Ποια από τα παρακάτω διαλύματα είναι ρυθμιστικά;

- α. HCN 0,1 M - NaCN 0,2 M
 β. NH₃ 0,1 M - NH₄Cl 0,3 M
 γ. NH₄Cl 0,1 M - HCl 0,2 M
 δ. H₂S 0,1 M - NaHS 0,1 M
 ε. CH₃COONa 0,2 M NaOH 0,1 M

78. Δίνονται η $K_a \text{ HF} = 10^{-4}$, $K_b \text{ NH}_3 = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) με το pH τους, που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
NH ₃ 0,1 M και NH ₄ Cl 0,1 M	1
HF 1 M και NaF 0,1 M	3
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	10
NH ₃ 1 M και NH ₄ Cl 0,1 M	9

* **83.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HClO₂ 0,9 M σε 0,2 L διαλύματος CH₃COOH 0,1 M προσθέτουμε 3,28 g CH₃COONa με διάλυμα NaClO₂ 0,3 M για να πάρουμε διάλυμα με pH=7, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος. Ποιο είναι το pH του δίνονται $K_a = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$ ρυθμιστικού διαλύματος που σχηματίστηκε; ($K_a = 2 \cdot 10^{-5}$)

1:30

* **84.** Μια ιδιότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει ασθενές οξύ HA σε 2 L διαλύματος NH₃ 0,5 M προσθέτουμε 8 L διαλύματος NH₄Cl και το άλας του NaA είναι μία από τις παρακάτω:
 0,125 M και παίρνουμε 10 L ρυθμιστικού διαλύματος. Ποιο είναι το pH
 α. Το pH του παραμένει αμεταβλητό με προσθήκη οποιασδήποτε του ρυθμιστικού διαλύματος; ($K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$)

* **81.** β. Το pH του είναι μικρότερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το Δίνεται ρυθμιστικό διάλυμα Α που περιέχει CH₃COOH 0,1 M και αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
 CH₃COONa 0,1 M, και έχει pH=5.
 γ. Το pH του είναι μεγαλύτερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο α. Ποια είναι η τιμή της K_a του CH₃COOH;
 το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
 β. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 18 L H₂O και παίρνουμε διάλυμα Β. Ποιο δ. Το pH του παραμένει αμεταβλητό με προσθήκη οποιασδήποτε είναι το pH του Β;
 ποσότητας H⁺.
 γ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και παίρνουμε διάλυμα Γ.

* **85.** Ποιο είναι το pH του Γ;
 Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα CH₃COOH 0,1 δ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 8 L διαλύματος HCl 0,001 M και παίρνουμε Μ και διάλυμα NaOH 0,2 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με 10 L διαλύματος Δ. Ποιο είναι το pH του Δ;
 pH=5; Δίνεται: $K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$.

4:1

* **82.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NH₄Cl 0,1 M Σε 400 mL ρυθμιστικού διαλύματος NH₃ 0,1 M και NH₄Cl 0,1 M που έχει pH=5, για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH=9.
 pH=9, προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο είναι το pH του νέου διαλύματος; Πώς εξηγείτε αυτή τη μεταβολή του pH; Δίνεται $K_w = 10^{-14}$

pH=11

- * **89.** Για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M απαιτούνται 25 mL διαλύματος NaOH . Το τελικό σημείο αυτής της εξουδετέρωσης πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, που είχαμε προσθέσει στην αρχή στο διάλυμα του οξέος.
- α. Ποια είναι η Molarity του διαλύματος του NaOH ;
- β. Ποια είναι η τιμή του pH του διαλύματος στο τελικό σημείο;
- γ. Ποιον από τους δύο δείκτες θα χρησιμοποιούσατε για την ογκομέτρηση αυτή: ηλιανθίνη με περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη pH:3 - 4,4 ή φαινολοφθαλείνη με περιοχή αλλαγής pH:8,3 - 10,1;
- Δίνεται: $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$.
- * **90.** Ποιον από τους παρακάτω δείκτες θα διαλέγατε για την ταυτοποίηση του σημείου εξουδετέρωσης CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) με NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$); Στη παρένθεση δίνονται οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα..
- α. ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)
- β. ερυθρό του αιθυλίου (pH: 4,5 - 6,5)
- γ. κυανού της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)
- δ. ερυθρό της κρεζόλης (pH: 7,2 - 8,8)

α. 0,2 M, β. pH=8,95,
γ. φαινολοφθαλείνη

στ. Γινόμενο διαλυτότητας

- 91.** Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.
- α. Η διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη είναι η συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος.
- 94.** Πόσα γραμμάρια CaF_2 μπορούμε να διαλύσουμε σε 100 L H_2O ; Για το β. $K_s \text{AgCl} > K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4$, άρα η διαλυτότητα του AgCl θα είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 . Δίνονται $K_s \text{CaF}_2 = 4 \cdot 10^{-10}$ και $M_r \text{CaF}_2 = 78$.
- * **95.** γ. Η συγκέντρωση ακόρεστου διαλύματος μιας ουσίας είναι μικρότερη από τη διαλυτότητα της ουσίας. Η διαλυτότητα άλατος του τύπου B^+A^- σε διάλυμα Na^+A^- 0,1 M είναι 10^{-8} M. Να βρεθεί η K_s του BA .
- δ. Δύο ουσίες που έχουν ίσες τιμές K_s , θα έχουν και ίσες διαλυτότητες.
- 96.** Ποιο άλας από τα δύο έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό: ο AgCl με $K_s \text{AgCl} = 10^{-10}$ ή ο Ag_2CrO_4 με $K_s \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 4 \cdot 10^{-12}$; αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I), τις τιμές των K_s των ουσιών που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη (II).
- 97.** Το pH κορεσμένου διαλύματος $\text{Mn}(\text{OH})_2$ είναι 10. Να υπολογιστεί η τιμή K_s του $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.
- | I | II |
|------------------------------------|----------------------|
| $\text{Mg}(\text{OH})_2: 10^{-10}$ | 10^{-10} |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2: 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-31}$ |
| $\text{Al}(\text{OH})_3: 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-34}$ |
- 98.** Σε πόσο νερό πρέπει να προσθέσουμε 0,39 g CaF_2 ώστε να διαλυθεί ολόκληρη η ποσότητα του άλατος και να προκύψει κορεσμένο διάλυμα; Δίνονται: $K_s \text{CaF}_2 = 4 \cdot 10^{-10}$ και $M_r \text{CaF}_2 = 78$.
- 99.** Στους 60 °C η διαλυτότητα στο νερό ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη A_2B είναι τριπλάσια από τη διαλυτότητά αυτού στους 15 °C. Ποια είναι η σχέση που συνδέει το γινόμενο διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη στους 60 °C με το γινόμενο διαλυτότητας του στους 15 °C.
- 93.** Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος BaSO_4 περιέχονται 0,00256 g διαλυμένου BaSO_4 . Να υπολογίσετε το γινόμενο διαλυτότητας του BaSO_4 . Δίνεται $M_r \text{BaSO}_4 = 233$.
- * **100.** Πόσα λίτρα διαλύματος MgCl_2 0,1 M χρειάζονται για να διαλύσουν ποσότητα AgCl ίδια με αυτή που διαλύεται σε 1 L καθαρού νερού;

0,78 g

$K_s = 10^{-9}$

Ag_2CrO_4

$5 \cdot 10^{-13}$

50 L

$K_s' = 27K_{sp}$

- κατά την ανάμειξη; Δίνεται: $K_s \text{BaSO}_4 = 10^{-9}$.
- **106.** Αναμειγνύονται 20 mL διαλύματος άλατος MCl 0,1 M (το ιόν M^+ δεν αντιδρά με το νερό) με 10 mL διαλύματος NaOH 0,1 M, οπότε καταβυθίζεται MOH, ενώ το διάλυμα έχει $\text{pH} = 8$. Να βρείτε την τιμή K_s του MOH.
- **107.** α. Σε 3 L διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 0,06 M, οπότε καταβυθίζονται το 50% των Pb^{2+} ως PbCl_2 . Ποια είναι η τιμή της K_s του PbCl_2 ;
β. Σε 3 L διαλύματος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 10^{-3} M. Θα σχηματιστεί ίζημα PbCl_2 ;

3,3 10^{-8}

α. 10^{-6} , β. όχι

ζ. Γενικά Προβλήματα

- *108.** Σε ένα υδατικό διάλυμα βρέθηκε ότι $[\text{OH}^-] = 10^6 [\text{H}_3\text{O}^+]$. Να εξηγήστε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.
α. Το διάλυμα είναι όξινο.
β. Το διάλυμα μπορεί να είναι NaOH 10^{-4} M.
γ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει μόνο NH_4Cl .
δ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει ισομοριακές ποσότητες ασθενούς οξέος HA και άλατος NaA.
- *109.** Δίνονται πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M. Στην πρώτη στήλη (I) αναγράφονται οι διαλυμένες ουσίες και στη δεύτερη στήλη (II) το pH των διαλυμάτων. Δίνονται $K_b \text{NH}_3 = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.
δ. Σε 2 L του ορτικού διαλύματος HA 1 M προσθέτουμε 2 L υδατικού διαλύματος NaOH 0,5 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.
ε. Να υπολογίσετε την τιμή της K_a του ασθενούς οξέος HA.

α. $K_a = 10^{-6}$, β. $\text{pH} = 3$,
γ. $\text{pH} = 5$, α $= 2 \cdot 10^{-5}$
δ. $\text{pH} = 6$

- *111.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 M.
- | | I | II |
|----------------------------|---|----|
| α. διάλυμα HCOOH | | 5 |
| β. διάλυμα HCl | | 1 |
| γ. διάλυμα NaOH | | 11 |
| δ. διάλυμα HCOONa | | 7 |
| ε. διάλυμα NaCl | | 10 |
- Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο, λαμβάνοντας υπ' όψη τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:
- | δοχείο | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|----|---|---|---|---|
| pH | 14 | 2 | 0 | 7 | 9 |
- γ. Σε 1 L διαλύματος NaA 0,1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος MgCl_2 10^{-2} M. Να σχηματιστεί ίζημα.

- *110.** Ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς HA να αναμειχθεί με τα διαλύματα που περιέχονται στο δοχείο Ι και αμέσως να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει $\text{pH} = 4$, το pH του διαλύματος;
- γ. Σε 4 L του διαλύματος προσθέτουμε 0,4 mol NaA. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

- *112.** Δοθέντος υδατικού διαλύματος NH_3 0,1 M, α βρούμε K_b του NH_3 αν το pH του διαλύματος είναι 10,5.

1-Γ, 2-Α, 3-Β, 4-Ε, 5-Δ
1:2

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

(Υπόδειξη: να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις)

1,279

- * 115. Ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M και δίνεται. $K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$.

Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες.

α. Το διάλυμα έχει $\text{pH} = 5$

β. Προσθέτουμε μικρή ποσότητα NaOH και το pH του νέου διαλύματος γίνεται περίπου 5.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και το pH του νέου διαλύματος είναι ίσο με 5,5.

δ. Αραιώνουμε 4 L του αρχικού διαλύματος με νερό και παίρνουμε 40 L διαλύματος του οποίου το pH του είναι ίσο με 6.

- * 116. Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 0,1 M.

A: Διάλυμα KNO_3

B: Διάλυμα KOH

Γ: Διάλυμα HNO_3

Δ: Διάλυμα NH_3

E: Διάλυμα NH_4Cl

α. Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

δοχείο	1	2	3	4	5
γ. Η K_b του RCOO^- είναι μικρότερη της K_b της $\text{R}'\text{COO}^-$.					

δ. Το οξύ $\text{R}'\text{COOH}$ είναι πιο ισχυρό από το RCOOH .

β. 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 4 αναμιγνύονται

- * 119. με 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 5. Που είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 5; Η σωστή απάντηση είναι: α) 0,1 M, β) 0,2 M, γ) 0,5 M, δ) 1 M, ε) 2 M.

- * 117. α. Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα ΣΤ όγκου 100 mL με

- * 117. pH 4, χρησιμοποιώντας νερό διαλύματα Α και Β. Το διάλυμα Α (ΑΓ) δίνεται: $K_a = 10^{-4}$ και $K_b = 10^{-14}$.

β. Ποιες είναι το pH και το pOH του διαλύματος Α;

β. Σε 20 mL του (Α) προσθέτουμε 10 mL διαλύματος ΗΓ (Β) και παίρνουμε 30 mL διαλύματος Γ. Ποιο είναι το pH του Β διαλύματος; Τα διαλύματα Α και Β είναι:

Δίνεται $K_a \text{ HAc} = 10^{-4}$. προσθέτουμε 50 mL διαλύματος χλωριούχου

αλάτος διασθενούς μετάλλου MCl_2 0,1 M και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Β) ο οποίος είναι $\text{M}(\text{OH})_2$ και περιέχει $0,001 \text{ M}$ $\text{M}(\text{OH})_2$. Που προσθέτουμε $K_{sp} \text{ M}(\text{OH})_2 \text{Cl}_2$ και διατηρείται ο όγκος 500 mL. Θα σχηματιστεί ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$;

- * 118. Το pH ενός διαλύματος αλάτος $\text{R}'\text{COONa}$ 0,50 M είναι 9,0. Από το διάλυμα αυτό, ώστε να αρχίσει να σχηματίζεται ίζημα $\text{Mg}(\text{OH})_2$, από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή: $K_{sp} = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$

α. Και τα δύο διαλύματα έχουν $\text{pH} < 7$.

- ** 121. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα λαμβάνεται από τη συγκέντρωση οξέος HA με διάλυμα NaOH και της συγκέντρωσης. Όταν προσθέτει

α. 50 mL (Γ), 50 mL (Δ)
β. ρυθμιστικό

α. όχι, β. 0,01 mol

- γ. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του ισχυρού οξέος, του διαλύματος NaOH και των διαλυμάτων των άλλων δύο οξέων (πριν την αραιώση).
 δ. Να υπολογίσετε την K_a ενός από τα δύο ασθενή οξέα.

α. H_2G , β. $a_{H_2G}=1$, γ. $10^{-3} M$,
 $10^{-2} M$, δ. $1,6 \cdot 10^{-2} M$, $10^{-3} M$,
 ε. $K_{HA}=10^{-4}/9$.

123. 0,3 g μαγνησίου διαλύονται σε 500 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος 0,05 M που έχει $pH = 3$. (Θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος παραμένει αμετάβλητος).

- α. Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP.
 β. Παίρνουμε 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (μετά την προσθήκη του μαγνησίου) και το αραιώνουμε με H_2O μέχρις όγκου 250 mL. Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος.
 γ. Να υπολογίσετε τον αριθμό mol $MgCl_2$ που μπορούμε να προσθέσουμε στα 250 mL του αραιωμένου διαλύματος του ερωτήματος (β), ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου.
 Δίνεται $K_s Mg(OH)_2 = 10^{-11}$

α. 0,28 L, β. $pH = 8,5$
 γ. $3 \cdot 10^{-2} mol$

124. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος σε AgCl και Ag_2CrO_4 έχουμε τις συγκεντρώσεις ισορροπίας: $[Ag^+]=10^{-4} M$, $[Cl^-]=10^{-6} M$, $[CrO_4^{2-}]=8 \cdot 10^{-4} M$.

- α. Να υπολογίσετε τις τιμές των K_s του AgCl και του Ag_2CrO_4 .
 β. Προσθέτουμε σιγά-σιγά μικρή ποσότητα Ag^+ , χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος, οπότε καταβυθίζονται $8 \cdot 10^{-7} mol$ AgCl. Πόσα mol Ag_2CrO_4 καταβυθίζονται;

α. 10^{-10} και $8 \cdot 10^{-12}$
 β. $7,68 \cdot 10^{-4} mol$

125. Διάλυμα περιέχει $[Cl^-] = 10^{-2} M$ και $[Br^-] = 10^{-3} M$. Προσθέτουμε στο διάλυμα σιγά-σιγά $AgNO_3$, το οποίο θεωρούμε ότι δεν αλλάζει τον όγκο του διαλύματος.

- α. Ποιο ίζημα θα αρχίσει να σχηματίζεται πρώτο, αν $K_s AgCl = 10^{-10}$ και $K_s AgBr = 10^{-13}$;
 β. Ποια θα είναι η $[Br^-]$ όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;
 γ. Πόσα mol Br^- ανά λίτρο διαλύματος έχουν καταβυθιστεί όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;

α. ο AgBr
 β. $10^{-5} M$
 γ. $99 \cdot 10^{-5} M$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

18. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ

21. γ

22. β

23. δ

27. γ

30. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

33. α

38. γ

39. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ

44. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Σ

48. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ

51. δεν μπορούμε να

ξέρουμε

73. δ

76. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ

77. α, β, δ

84. γ

88. β

90. γ

91. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ

108. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ

112. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

113. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ

115. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ

118. δ



4

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

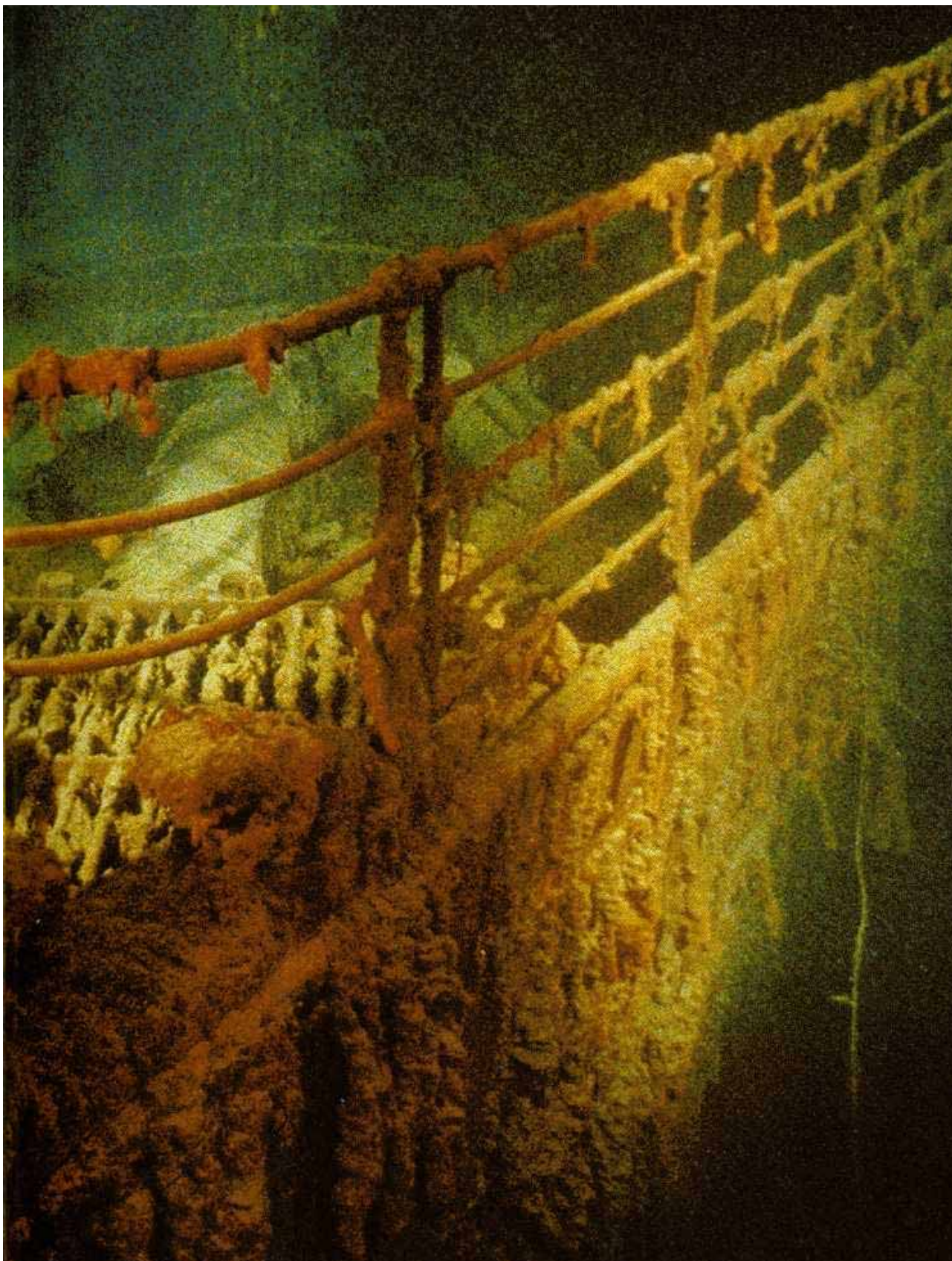
- 4.1 Γαλβανικά στοιχεία
- 4.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές
- 4.3 Μπαταρίες
- Ερωτήσεις - Προβλήματα



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις τη δομή και τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου. Να εξηγείς το ρόλο της γέφυρας άλατος (ηλεκτρολυτικού συνδέσμου). Να αιτιολογείς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου (E°). Να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του E° μιας ημιαντίδρασης π.χ. $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$ με τη βοήθεια προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου. Να συσχετίζεις την τιμή του E° ενός στοιχείου με την οξειδωτική ή αναγωγική ισχύ του και κατ' επέκταση με τη σειρά ηλεκτροθετικότητας ή ηλεκτραρνητικότητας.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό στοιχείου (ΔE°) και να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του ΔE° μιας αντίδρασης. Να προβλέπεις με βάση την τιμή της ΔE° αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής.
- Να εξηγείς τι είναι μπαταρίες και ταξινομείς αυτές σε κατηγορίες, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα και εξηγώντας σε κάθε περίπτωση τη λειτουργία τους.



Η σκουριά ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) που φυτρώνει σαν τα μαλλιά, στη μεταλλική επιφάνεια της πλώρης του Τιτανικού είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης του σιδήρου με το λιγοστό οξυγόνο που υπάρχει σε 4000 μέτρα βάθος στο βυθό του Ατλαντικού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ και $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Ο Fe^{2+} στη συνέχεια οξειδώνεται σε Fe^{3+} (σκουριά - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Η παρουσία των H^+ , όπως φαίνεται στις χημικές εξισώσεις, είναι απαραίτητη για την δράση αυτή. Φανταστείτε ότι αν το pH της θάλασσας ήταν μεγαλύτερο του 9, τότε ο Τιτανικός δεν δε θα είχε πάθει καμιά διάβρωση.

4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Εισαγωγή

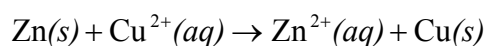
Στο κεφάλαιο αυτό ξεπερνάμε το «μαθητικό μύθο» που θέλει την οξειδοαναγωγή σαν ένα σύνολο «στρυφνών» αντιδράσεων. Εδώ, με τη βοήθεια πάλι της ισορροπίας και της θερμοδυναμικής, απαντάμε στο ερώτημα *πότε γίνεται μια αντίδραση οξειδοαναγωγής*. Όπως στο κεφάλαιο των οξέων - βάσεων μετράμε την ισχύ με κριτήριο την K_a ή K_b , έτσι και εδώ η ισχύς των οξειδοαναγωγικών ουσιών προσδιορίζεται με βάση την τιμή του **πρότυπου δυναμικού**, E° . Επίσης, προσέξτε την έννοια του *οξειδοαναγωγικού ζεύγους*, που είναι σε πλήρη αντιστοιχία με αυτή του ζεύγους οξέος - συζυγούς βάσης.

Το κεφάλαιο ξεκινά «ανάποδα» από πρώτη όψη. Όμως, προτάσσει κανείς την έννοια του **γαλβανικού στοιχείου** ως μια πειραματική διάταξη που μετατρέπει τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Έτσι, εξοικειώνεται κανείς με το **ηλεκτρόδιο** ή **ημιστοιχείο** και το **γαλβανικό στοιχείο**, που είναι συνδυασμός δύο ηλεκτροδίων. Αν ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το **πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου** τότε το μετρούμενο δυναμικό (κάτω από ορισμένες συνθήκες) είναι το **πρότυπο δυναμικό** E° . Προσεκτική ανάγνωση της τιμής του E° και της θέσης του στον σχετικό πίνακα θα μας δώσει τη σχετική ισχύ ενός *οξειδοαναγωγικού ζεύγους*. Έτσι, θα απαντάμε σε ερωτήσεις της μορφής «γιατί ο σίδηρος διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ, ενώ ο χαλκός όχι;». Και γενικότερα θα μπορούμε να προβλέπουμε αν μια αντίδραση οξείδωσης - αναγωγής μπορεί να γίνει αυθόρμητα ή όχι.

Το κεφάλαιο κλείνει με την πιο δημοφιλή εφαρμογή της ηλεκτροχημείας, τις **μπαταρίες** που είναι οι πιο προσιτές διατάξεις που μετατρέπουν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής σε ρεύμα ηλεκτρικό.

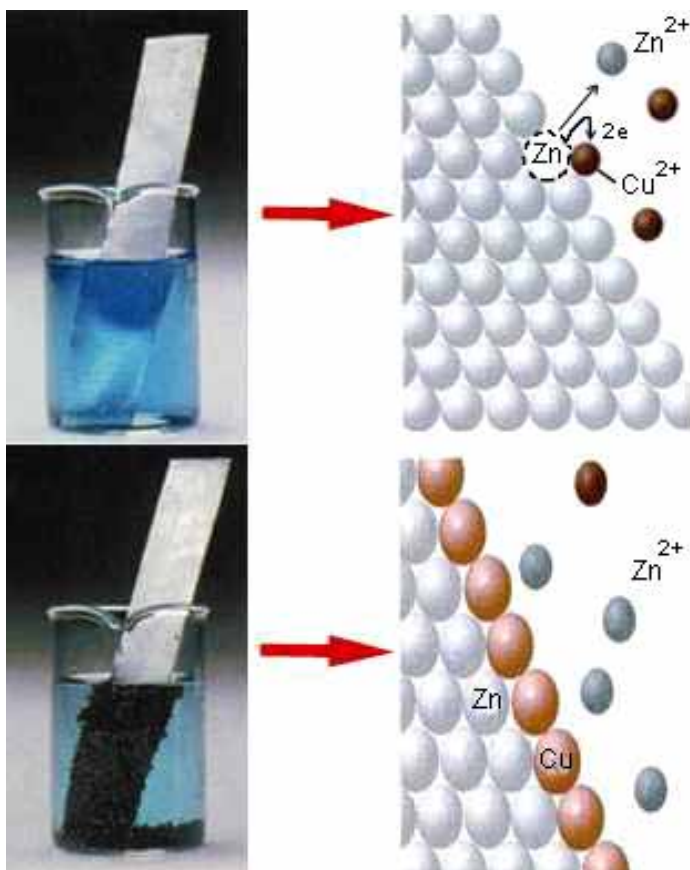
4.1 Γαλβανικά στοιχεία

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μία μεταφορά ηλεκτρονίων -πραγματική ή φαινομενική- η οποία γίνεται όταν έλθουν σε επαφή τα αντιδρώντα σώματα. Για παράδειγμα, αν βυθίσουμε ένα φύλλο Zn (τσίγκος) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (γαλαζόπετρα), τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό Zn και γίνεται η αυθόρμητη αντίδραση, που είναι εξώθερμη:



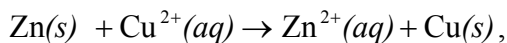
Η ενέργεια που ελευθερώνεται υπό τη μορφή θερμότητας δε χρησιμοποιείται πουθενά δηλαδή «πάει χαμένη». Ας δούμε τώρα πως θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή την ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δηλαδή, να τη μετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια.

- Μη ξεχνάτε τη διαφορά μεταξύ του ηλεκτρολυτικού και του γαλβανικού στοιχείου. Στην ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια αντίδραση (μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική). Στα γαλβανικά στοιχεία παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα με τη βοήθεια μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική).



ΣΧΗΜΑ 4.1 Φύλλο Zn βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} . Τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος εκφορτίζονται και επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού Zn καθώς και στον πυθμένα του δοχείου. Παράλληλα το διάλυμα αρχίζει να αποχρωματίζεται.

Η αντίδραση οξειδοαναγωγής:

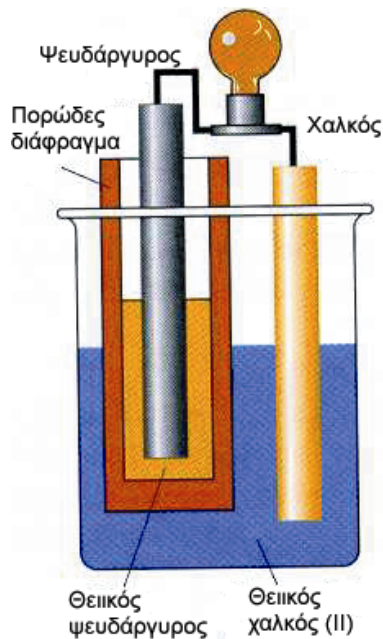


μπορεί θεωρητικά να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μία οξείδωση και μία αναγωγή:



Αν φροντίσουμε οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις να γίνουν χωριστά, όπως φαίνεται στη διάταξη του σχήματος 4.2., τότε τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στο έλασμα που συμβαίνει η οξείδωση του Zn, κινούνται μέσω του σύρματος προς το έλασμα του Cu, όπου συμβαίνει η αναγωγή των Cu^{2+} . Κατ' αυτόν τον τρόπο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η συσκευή του σχήματος 4.2 ονομάζεται **στοιχείο Daniell** προς τιμήν του John Daniell, ο οποίος την εφεύρε το 1836.

Μια πληρέστερη μορφή του γαλβανικού στοιχείου του Daniell είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 4.3. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+} , όπου εμβαπτίζεται έλασμα μεταλλικού Zn (**ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Zn / Zn^{2+}**) και το άλλο Cu^{2+} με μεταλλικό Cu (**ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Cu / Cu^{2+}**). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα που έχει σχήμα ανάποδου ύψιλον και ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3 . Ο σωλήνας με το περιεχόμενό του ονομάζεται **ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος** ή γέφυρα άλατος. Το διάλυμα που περιέχεται στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο δε διαρρέει γιατί εμποδίζεται από ένα πορώδες υλικό, όπως πορώδη ύαλο (fritte) ή υαλοβάμβακα.



ΣΧΗΜΑ 4.2 Το στοιχείο Daniell αποτελείται από φύλλα Zn και Cu βυθισμένα σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. CuSO_4 και ιόντα Zn^{2+} π.χ. ZnSO_4 , αντίστοιχα. Τα δύο διαλύματα έρχονται σε επαφή μεταξύ τους μέσω πορώδους διαφράγματος, με τη βοήθεια του οποίου κλείνει το ηλεκτρικό κύκλωμα.

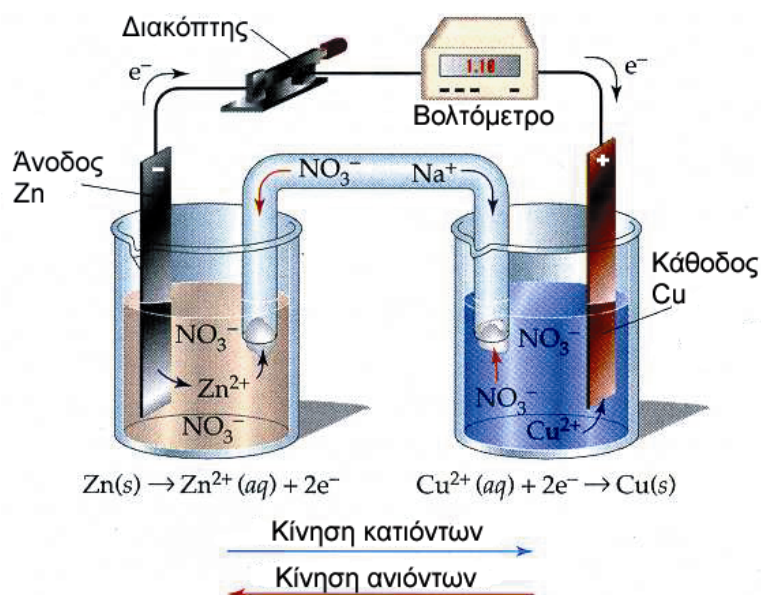
Όταν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια με έναν αγωγό, στον οποίο έχει παρεμβληθεί ένα βολτόμετρο, διαπιστώνουμε ότι συμβαίνουν τα εξής: το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Η συγκέντρωση Zn^{2+} αυξάνεται στο διάλυμα των Zn^{2+} και η συγκέντρωση Cu^{2+} ελαττώνεται στο διάλυμα Cu^{2+} .

Αναλυτικά δηλαδή συμβαίνουν τα εξής:

Άνοδος (-): οξείδωση στο ηλεκτρόδιο Zn, $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (+): αναγωγή στο ηλεκτρόδιο Cu, $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$

Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του Zn στο ηλεκτρόδιο του Cu. Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται όσο το κύκλωμα είναι κλειστό και τα αντιδρώντα σώματα δεν έχουν εξαντληθεί.



- Για το γαλβανικό στοιχείο πρέπει συνοπτικά να θυμόμαστε ότι οξείδωση λαμβάνει χώρα στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο. Το ηλεκτρικό κύκλωμα κλείνει με την κίνηση ιόντων μέσα στο διάλυμα και στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο. Άνοδος λοιπόν είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση και κάθοδος αυτό στο οποίο γίνεται αναγωγή. Και αυτό ανεξάρτητα με την πολικότητα (\pm) του ηλεκτροδίου.

- Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ονομάζεται και γέφυρα άλατος (salt bridge).

ΣΧΗΜΑ 4.3 Διαγραμματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Τα δύο διαλύματα συνδέονται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.

Ο ρόλος του ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος)

- Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.

Πιο αναλυτικά στην περίπτωση του στοιχείου Daniell η γέφυρα άλατος παίζει τον εξής ρόλο:

Αρχικά το διάλυμα Zn^{2+} είναι ηλεκτρικά ουδέτερο γιατί τα αρνητικά φορτία των SO_4^{2-} είναι απολύτως ίσα με τα θετικά φορτία των Zn^{2+} . Με τη δημιουργία των Zn^{2+} , λόγω οξείδωσης του Zn, το διάλυμα αναμένεται να φορτιστεί θετικά. Αντίθετα, στο διάλυμα του ηλεκτρόδιου Cu φτάνουν ηλεκτρόνια τα οποία ανάγουν Cu^{2+} και ελαττώνουν τη συγκέντρωση του. Έτσι αναμένεται το διάλυμα του Cu^{2+} να φορτιστεί αρνητικά.

Τέτοιος όμως διαχωρισμός ηλεκτρικών φορτίων δεν είναι εύκολο να υπάρξει ή απαιτεί δαπάνη σημαντικού ποσού ενέργειας. Έτσι, πρακτικά δε θα μπορούσε να λειτουργήσει το γαλβανικό στοιχείο. Η χρησιμότητα της γέφυρας άλατος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3, είναι να εμποδίζει αυτή τη συσσώρευση φορτίων στα δύο δοχεία. Αυτό επιτυγχάνεται με μετακίνηση θετικών ιόντων προς στο δεξιό δοχείο και αρνητικών στο αριστερό.

Αν δε γινότανε αυτή η μετακίνηση ιόντων, τα φορτία που θα συσσωρεύονταν στα δύο δοχεία θα προκαλούσαν άμεση διακοπή στη ροή των ηλεκτρονίων και η αντίδραση θα σταματούσε. Η γέφυρα, δηλαδή, άλατος δε συμμετέχει στη χημική αντίδραση, αλλά είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του στοιχείου.

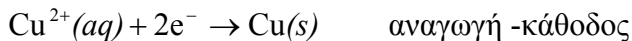
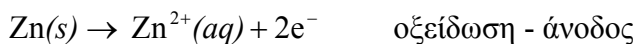
Στα συνηθισμένα στοιχεία, δηλαδή, στις μπαταρίες που χρησιμοποιούμε στο σπίτι, η επαφή μεταξύ των δύο διαλυμάτων γίνεται με μία πορώδη μεμβράνη που επιτρέπει στα ιόντα να κινούνται μεταξύ των δύο διαλυμάτων. Να σημειωθεί ότι μια μπαταρία είναι ένα ή περισσότερα εν σειρά συνδεδεμένα γαλβανικά στοιχεία.



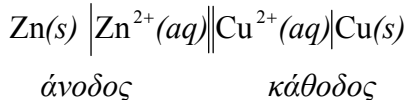
ΣΧΗΜΑ 4.4 Το στοιχείο Daniell στο εργαστήριο.

Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου

Στο γαλβανικό στοιχείο Daniell που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$, επιτελούνται οι εξής επιμέρους ημιαντιδράσεις:



Το στοιχείο αυτό συμβολίζεται ως εξής:

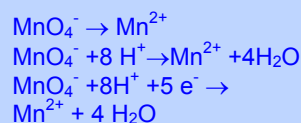


Η διπλή γραμμή συμβολίζει τη γέφυρα άλατος που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ η απλή κάθετη γραμμή συμβολίζει το διαχωρισμό μεταξύ της στερεής φάσης (μέταλλο) και της υγρής(διάλυμα) φάσης. Αριστερά γράφουμε την άνοδο, όπου γίνεται η οξείδωση και δεξιά την κάθοδο, όπου γίνεται η αναγωγή.

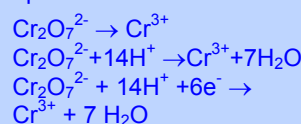
Η μέθοδος των ιόντων ηλεκτρονίων ή των ημιαντιδράσεων

Στη Β' Λυκείου μάθαμε να συμπληρώνουμε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με τη μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης. Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της οξειδοαναγωγής και της λειτουργίας των γαλβανικών στοιχείων είναι απαραίτητο να μάθουμε να συμπληρώνουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής ως άθροισμα μιας ημιαντιδράσης οξείδωσης και μιας ημιαντιδράσης αναγωγής. Στην περίπτωση αυτή φροντίζουμε όσα ηλεκτρόνια αποβάλλει το αναγωγικό για να οξειδωθεί, τόσα να προσλαμβάνει το αναγωγικό για να αναχθεί.

- Συμπλήρωση ημιαντιδράσεων:

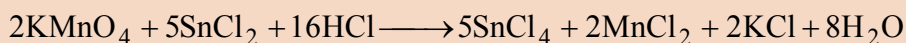


όμοια

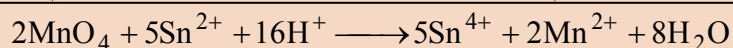
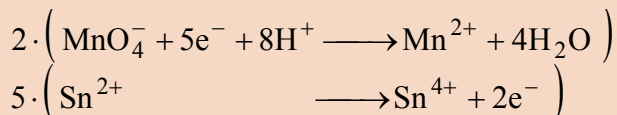


Παράδειγμα 4.1

Την αντίδραση οξειδοαναγωγής:



την οποία συμπληρώσαμε κατά τα γνωστά στη Β' Λυκείου, θα τη συμπληρώσουμε με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων ως εξής:



Εφαρμογή

Να γραφεί η οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από διάλυμα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον (παρουσία H^+).

- Από την ιοντική μορφή της αντίδρασης του παραδείγματος 4.1 περνάμε εύκολα στην μοριακή που δίνεται αρχικά.

Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου - Πρότυπο δυναμικό στοιχείου

➤ Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου, ονομάζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

Το δυναμικό του στοιχείου συμβολίζεται με ΔE . Το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου, που συμβολίζεται με ΔE° , αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1 \text{ M}$.

Πρόσημο του πρότυπου δυναμικού ΔE°

Με βάση την τιμή του πρότυπου δυναμικού ΔE° ενός στοιχείου μπορούμε να προβλέψουμε αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι η αντίστοιχη αντίδραση οξειδοαναγωγής. Δηλαδή, έχουμε:

Αν $\Delta E^\circ > 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά (σε πρότυπη κατάσταση).

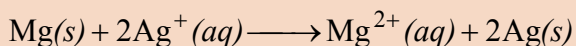
Αν $\Delta E^\circ < 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα αριστερά (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν $\Delta E^\circ = 0$, τότε το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία (σε πρότυπη κατάσταση).

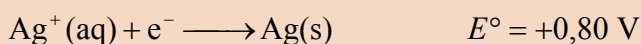
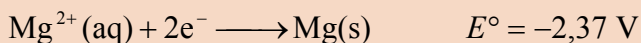
Αν είχαμε λοιπόν ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά όλων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής ΔE° , θα μπορούσαμε με βάση τις τιμές αυτού να προβλέψουμε αν μία αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι σε πρότυπη κατάσταση. Ένας τέτοιος πίνακας όμως θα ήταν ένα πολυσέλιδο βιβλίο και θα δυσκόλευε τα πράγματα. Θα ήταν πολύ πιο απλό να πάρουμε ως βάση ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων αναγωγής και οξείδωσης E° . Αν γνωρίζουμε τα πρότυπα δυναμικά των δύο ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, στις οποίες χωρίζεται η αντίδραση οξειδοαναγωγής, τότε το κανονικό δυναμικό του στοιχείου υπολογίζεται με βάση τη σχέση: $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξείδωσης}} + E^\circ_{\text{αναγωγής}}$

Παράδειγμα 4.2

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό ΔE° του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση:



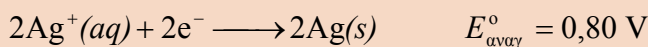
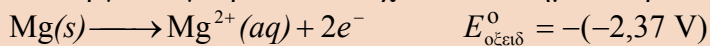
αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:



Αυτοσχέδιο γαλβανικό στοιχείο με τη βοήθεια ενός λεμονιού και δύο συρμάτων Zn, Cu. Το δυναμικό αυτού του στοιχείου είναι περίπου 914 mV.

ΛΥΣΗ

Χωρίζουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής με βάση την οποία λειτουργεί το γαλβανικό στοιχείο σε δύο ημιαντιδράσεις:



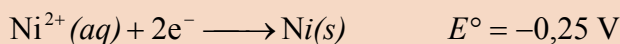
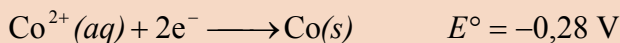
$$\text{και } \Delta E^{\circ} = E_{\text{οξειδ}}^{\circ} + E_{\text{αναγ}}^{\circ} = 2,37 \text{ V} + 0,80 \text{ V} = 3,17 \text{ V}$$

Εφαρμογή

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό ΔE° του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση:



αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:



$$(\Delta E^{\circ} = +0,03 \text{ V})$$

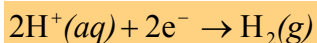
4.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές

Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου E°

Δυναμικό οξείδωσης -Δυναμικό αναγωγής

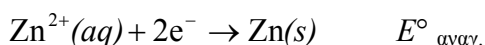
Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης αναγωγής ή μιας ημιαντίδρασης οξείδωσης δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με ένα βολτόμετρο. Είναι προφανές ότι είναι αδύνατο σ' ένα γαλβανικό στοιχείο να λαμβάνει χώρα μία μόνο ημιαντίδραση. Για να μετρηθεί λοιπόν το δυναμικό μιας ημιαντίδρασης πρέπει να πάρουμε ως βάση το δυναμικό μιας άλλης, πρότυπης ημιαντίδρασης.

Μπορούμε να ορίσουμε ως **ημιαντίδραση αναφοράς**, της οποίας το πρότυπο δυναμικό E° θεωρείται ίσο με μηδέν, την ημιαντίδραση :



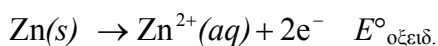
$$E^{\circ} = 0$$

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:



ονομάζεται **πρότυπο δυναμικό αναγωγής**.

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:



ονομάζεται **πρότυπο δυναμικό οξείδωσης**.

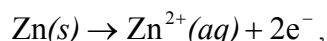
Προφανώς ισχύει η σχέση: $E_{\text{οξειδ}}^{\circ} = -E_{\text{αναγ}}^{\circ}$.

- Όταν θέλουμε να μετρήσουμε το υψόμετρο που βρίσκεται ένας τόπος ορίζουμε αυθαίρετα ότι η επιφάνεια της θάλασσας έχει υψόμετρο $h = 0 \text{ m}$ και με βάση αυτό λέμε ότι η πλατεία Ομονοίας έχει $h = 30 \text{ m}$, η κορυφή του Ολύμπου έχει $h = 2917 \text{ m}$ και ορισμένες περιοχές στο Ν. Φάληρο έχουν $h = -2 \text{ m}$ γιατί βρίσκονται χαμηλότερα από την επιφάνεια της θάλασσας.

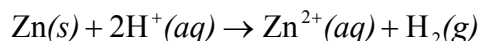
- Προσέξτε δύο σημεία :Την αντιστροφή του πρόσημου του δυναμικού με την αλλαγή της φοράς της ημιαντίδρασης και την μη αλλαγή της τιμής του αν η ημιαντίδραση πολλαπλασιαστεί επί κάποιο αριθμό

Μέτρηση E° ημιαντίδρασης

Αν για παράδειγμα, θέλουμε να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης (πρότυπο δυναμικό οξειδωσης):



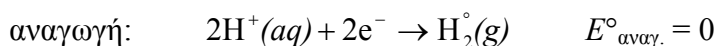
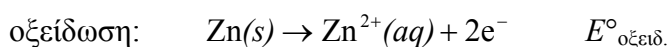
τότε με κατάλληλη διάταξη (βλέπε σχήμα 4.5) μετράμε σε πρότυπη κατάσταση την ηλεκτρεγερτική δύναμη του γαλβανικού στοιχείου που αντιστοιχεί στην αντίδραση:



Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκουμε 0,76 V και επειδή γνωρίζουμε πειραματικά ότι η παραπάνω αντίδραση είναι αυθόρμητη, έχουμε:

$$\Delta E^\circ = + 0,76 \text{ V}$$

Αναλύοντας την αντίδραση σε δύο ημιαντιδράσεις:



και επειδή $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ.}} + E^\circ_{\text{αναγ.}}$ καταλήγουμε

$$E^\circ_{\text{οξειδ.}} = \Delta E^\circ - E^\circ_{\text{αναγ.}} = 0,76 \text{ V} - 0 = + 0,76 \text{ V}.$$

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε τα κανονικά δυναμικά και άλλων ημιαντιδράσεων και έτσι καταλήγουμε σ' ένα πίνακα κανονικών δυναμικών ημιστοιχείων (βλέπε πίνακα 4.1).

Τελικά ορίζουμε:

Πρότυπο Δυναμικό Ημιστοιχείου ή Ηλεκτροδίου (E°) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου, σε πρότυπη κατάσταση ($P = 1 \text{ atm}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$, $c = 1 \text{ M}$).

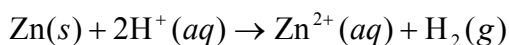
Πρότυπο Δυναμικό Στοιχείου (ΔE°) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, σε πρότυπη κατάσταση ($P = 1 \text{ atm}$, $\theta = 25^\circ \text{C}$, $c = 1 \text{ M}$) και ισούται με το άθροισμα του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που οξειδώνεται και του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που ανάγεται, δηλαδή έχουμε:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδωσης}} + E^\circ_{\text{αναγωγής}}$$

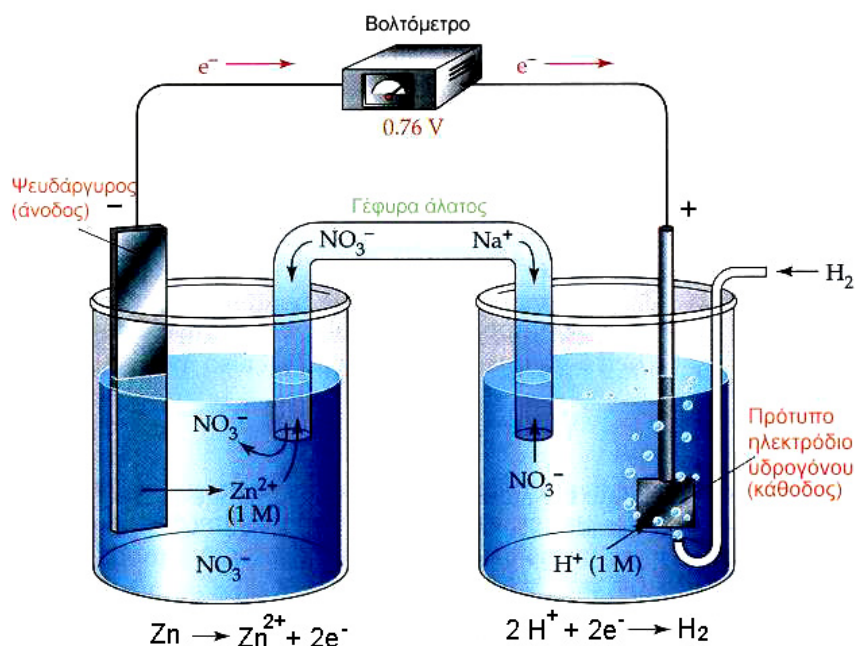
• Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης δε μεταβάλλεται αν αλλάξουμε τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης. Δηλαδή οι δύο ημιαντιδράσεις:
 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$
 $2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2e^-$
έχουν το ίδιο:
 $E^\circ_{\text{οξειδ.}} = - 0,77 \text{ V}$

Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Για να μετρήσουμε το ΔE° της αντίδρασης:

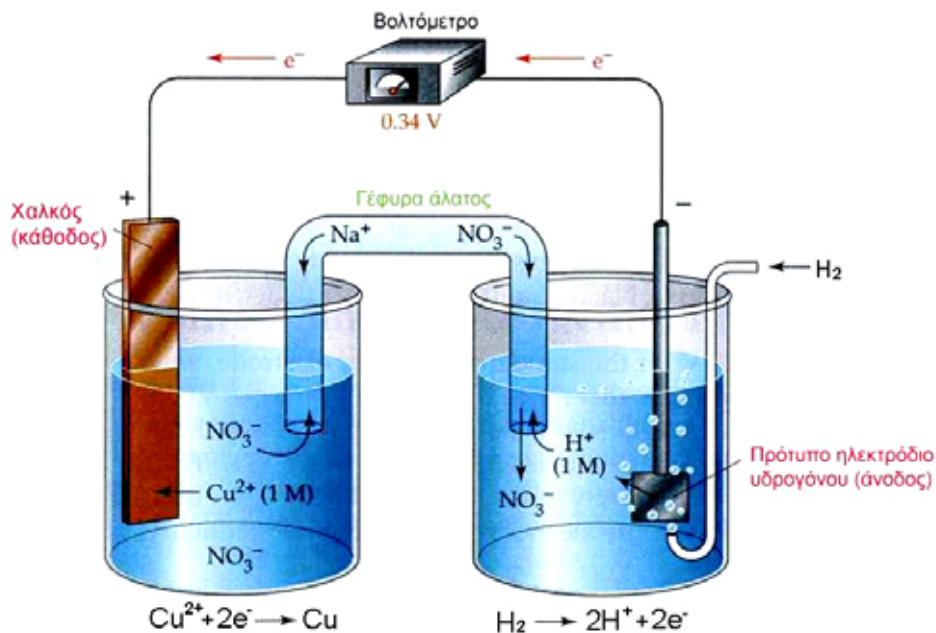


θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη διάταξη του σχήματος 4.5



ΣΧΗΜΑ 4.5 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης Zn/Zn^{2+} .

Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να μετρήσουμε το ΔE° της αντίδρασης $\text{Cu}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$, χρησιμοποιώντας τη διάταξη του σχήματος 4.6.

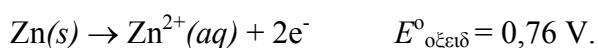


ΣΧΗΜΑ 4.6 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$.

Στα σχήματα 4.4 και 4.5 βλέπουμε ότι ως κάθοδος ή ως άνοδος χρησιμοποιείται το λεγόμενο «πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου». Αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου βυθισμένο σε ένα διάλυμα HCl 1 M. Αέριο υδρογόνο υπό πίεση 1 atm διαβιβάζεται στην επιφάνεια του

λευκόχρυσου, όπως φαίνεται παραπλεύρως. Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου δεν είναι τόσο εύχρηστο και γι' αυτό χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια των οποίων έχει μετρηθεί το δυναμικό αναγωγής σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλανος ή ηλεκτρόδιο $\text{Ag} | \text{AgCl}$

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 4.1 με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E°) οξειδωτικών σωμάτων. Ο ίδιος ο πίνακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν πίνακας πρότυπων δυναμικών οξείδωσης αναγωγικών σωμάτων γιατί όπως είπαμε $E^\circ_{\text{οξειδ}} = -E^\circ_{\text{αναγωγ}}$ δηλαδή, όταν:

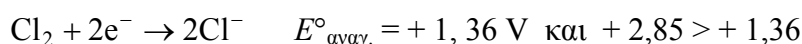


Συμπεράσματα από τον πίνακα των E°

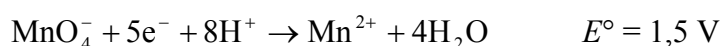
α. Ισχύς οξειδωτικής ουσίας

- Θετική τιμή του $E^\circ_{\text{αναγ.}}$ σημαίνει ότι η «οξειδωτική μορφή», δηλαδή η μορφή με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $\text{H}^+(\text{aq})$.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή $E^\circ_{\text{αναγ.}}$ μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι.

(α) Δηλαδή, το F_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το Cl_2 γιατί:



(β) Το MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον γιατί:



Είναι φανερό ότι τα παραπάνω συγκριτικά αποτελέσματα ισχύουν σε πρότυπη κατάσταση. Δηλαδή στην περίπτωση (β) όταν τα διαλύματα έχουν συγκέντρωση 1 M.

Στην ερώτηση ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, το διάλυμα KMnO_4 0,1 M σε όξινο περιβάλλον ή το διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 M σε όξινο περιβάλλον, δεν μπορούμε να απαντήσουμε γιατί δε γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται το $E^\circ_{\text{οξειδ.}}$ με τη συγκέντρωση. Υπάρχει όμως μια εξίσωση που συσχετίζει το δυναμικό ενός ημιστοιχείου με τη συγκέντρωση των συστατικών του. Αυτή είναι η εξίσωση του Nernst. Η μελέτη της εξίσωσης αυτής του Nernst ξεπερνά τα όρια του διδακτικού αυτού βιβλίου.



Ηλεκτρόδιο υδρογόνου, όπου επικρατεί ισορροπία:



ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

(Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αναφέρονται σε πρότυπη κατάσταση)

ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	E° / V
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87

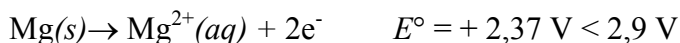
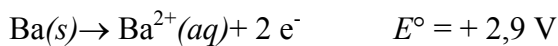
**Ισχυρότερα
οξειδωτικά****Ισχυρότερα
αναγωγικά**

β. Ισχύς αναγωγικής ουσίας

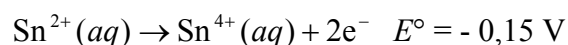
(α) Θετική τιμή του $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ σημαίνει ότι η «αναγωγική μορφή» είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το $\text{H}_2(\text{g})$.

(β) Όσο μεγαλύτερη τιμή $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ έχει μια ουσία, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό χαρακτήρα έχει.

Το Ba είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Mg γιατί έχουμε:



Ο Sn^{2+} είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Fe^{2+} γιατί έχουμε:



Τέλος, με βάση τους πίνακες των πρότυπων δυναμικών αναγωγής και οξείδωσης, προκύπτει η σειρά οξειδωτικής ισχύος των αμετάλλων και η αντίστοιχη σειρά αναγωγικής ισχύος των μετάλλων.

Σειρά οξειδωτικής ισχύος αμετάλλων: $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{S}$.

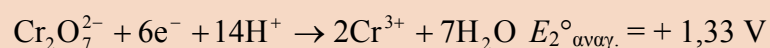
Σειρά αναγωγικής ισχύος μετάλλων: $\text{K}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{H}_2, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$.

Παράδειγμα 4.3

Ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, ο Au^{3+} ή το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν δε διευκρινίζεται κάτω από ποιες συνθήκες βρίσκονται τα οξειδωτικά/αναγωγικά σώματα, τότε θεωρούμε ότι έχουμε πρότυπη κατάσταση, δηλαδή, συγκέντρωση ιόντων 1 M και θερμοκρασία 25°C. Κατόπιν τούτου, μπορούμε να συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των οξειδωτικών που δόθηκαν στην άσκηση, από τον πίνακα 4.1.



και επειδή $E_1^\circ > E_2^\circ$, ο Au^{3+} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Παράδειγμα 4.4

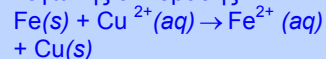
Ποιο είναι ισχυρότερο αναγωγικό, το $\text{Ca}(\text{s})$ ή ο $\text{Zn}(\text{s})$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

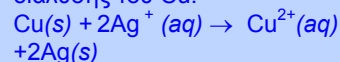
Συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά οξείδωσης των αναγωγικών που δόθηκαν στην άσκηση από τον πίνακα 4.1



α. Σιδερένιο καρφί σε διάλυμα CuSO_4 καλύπτεται με καστανοκόκκινο στρώμα Cu, λόγω της αντίδρασης:

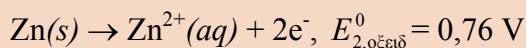
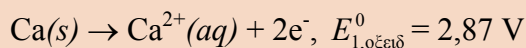


β. Σύρμα Cu σε διάλυμα AgNO_3 καλύπτεται με στρώμα Ag, ενώ το διάλυμα χρωματίζεται μπλε, λόγω της διάλυσης του Cu:



γ. Φύλλο Zn σε διάλυμα PbNO_3 καλύπτεται με στρώμα Pb, λόγω της αντίδρασης:





Και επειδή $E_{1,\text{οξειδ}}^0 > E_{2,\text{οξειδ}}^0$ το Ca είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον Zn.

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά αναγωγικής ισχύος τα ιόντα: Cl^- , Br^- , F^- , J^- βάζοντας πρώτο το ισχυρότερο αναγωγικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής).

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά οξειδωτικής ισχύος τα ιόντα: Ba^{2+} , Au^{3+} , Zn^{2+} , H^{1+} , Ag^{+1} βάζοντας πρώτα το ισχυρότερο οξειδωτικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των προτύπων δυναμικών αναγωγής).

γ. Πως προβλέπουμε αν γίνεται μία αντίδραση οξειδοαναγωγής

Αν μία αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E^\circ > 0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά, με την προϋπόθεση ότι όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

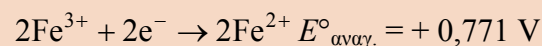
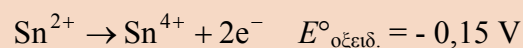
Όσο προχωράει η αντίδραση και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται, μεταβάλλεται και η τιμή του ΔE° και όταν γίνει $\Delta E = 0$, καταλήγουμε σε ισορροπία. Από την τελευταία αυτή παρατήρηση φαίνεται ότι το ΔE συσχετίζεται με την σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης.

Παράδειγμα 4.5

Αν σε διάλυμα έχουμε Sn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{2+} και Fe^{3+} το καθένα με συγκέντρωση 1 M (πρότυπη κατάσταση) προς ποια κατεύθυνση θα γίνει η αντίδραση; $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Υπολογίζουμε το ΔE° της αντίδρασης, όπως είναι γραμμένη, με βάση τις τιμές του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής



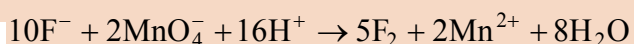
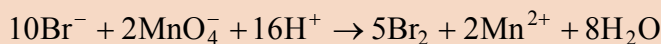
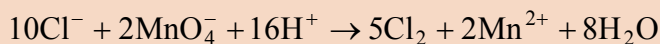
Οπότε για την αντίδραση $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ έχουμε,

$$\Delta E^\circ = E_{\text{οξειδ.}}^\circ + E_{\text{αναγ.}}^\circ = -0,15 \text{ V} + 0,771 \text{ V} = +0,621 \text{ V} > 0$$

Επειδή $\Delta E^\circ > 0$ η αντίδραση θα προχωρήσει προς τα δεξιά. Η τιμή του ΔE θα μεταβάλλεται όσο προχωράει η αντίδραση και αλλάζουν οι συγκεντρώσεις και όταν γίνει $\Delta E = 0$ θα επέλθει χημική ισορροπία.

Εφαρμογή

Αν τα σώματα που συμμετέχουν στις αντιδράσεις βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις προχωράνε αυθόρμητα προς τα δεξιά;



(Τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων θα τα βρείτε από τους πίνακες)

4.3 Μπαταρίες

Εκατομμύρια μπαταρίες χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στην Ελλάδα και δισεκατομμύρια σε όλο τον κόσμο. Χρησιμοποιούμε μπαταρίες για τα ραδιόφωνα, για τις κινητές τηλεοράσεις, για τα ρολόγια, για τους φακούς, για τα αυτοκίνητα κλπ.

Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (ο θετικός πόλος του ενός συνδέεται με τον αρνητικό πόλο του άλλου). Η μπαταρία παρουσιάζει δυναμικό ίσο με το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών των γαλβανικών στοιχείων.

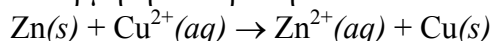
Παρόλο που θεωρητικά μπαταρίες μπορούν να κατασκευαστούν από μια μεγάλη ποικιλία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, λίγες από αυτές τις αντιδράσεις έχουν βρει εφαρμογή στη δημιουργία μπαταριών.

Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

1. Μπαταρίες πρώτου είδους (primary)

Είναι γαλβανικά στοιχεία που παράγουν ενέργεια, λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής δράσης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτά. Όταν η αυθόρμητη αυτή αντίδραση μεταξύ των ουσιών φτάσει σε ισορροπία, η μπαταρία αχρηστεύεται και δεν μπορεί να επαναλειτουργήσει. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές είναι μιας χρήσεως, μη αντιστρεπτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι:

(α) Το **στοιχείο Daniell** που έχουμε ήδη περιγράψει και στηρίζεται στην αυθόρμητη αντίδραση:



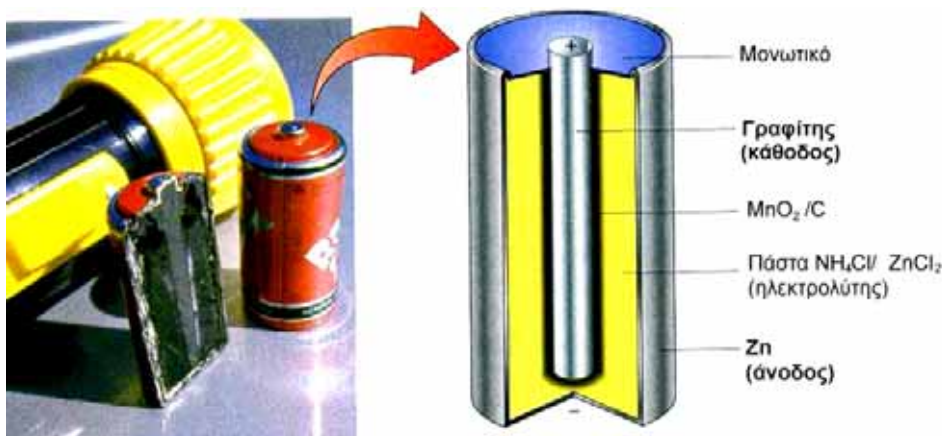
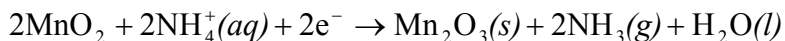
(β) Τα **ξηρά στοιχεία** τα οποία δεν περιέχουν διάλυμα, όπως στην περίπτωση του στοιχείου **Daniell** (υγρά στοιχεία), αλλά το υγρό έχει αντικατασταθεί από μία «πάστα». Χαρακτηριστικό παράδειγμα ξηρού στοιχείου είναι το **στοιχείο Leclanché**, που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ραδιόφωνα, ρολόγια, φωτογραφικές μηχανές κλπ. Αυτό αποτελείται από ένα δοχείο από Zn, που αποτελεί την άνοδο (δηλαδή τον αρνητικό πόλο)

και από μια ράβδο από γραφίτη σε επαφή με MnO_2 που αποτελεί την κάθοδο (θετικό πόλο). Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα χρησιμοποιείται μίγμα ZnCl_2 και NH_4Cl σε νερό, ροφημένο σε άμυλο, ώστε ν' αποκτήσει στερεή υφή (πάστα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πολύπλοκες, αλλά μπορούμε να τις απλοποιήσουμε στις εξής:

Άνοδος (αρνητικός πόλος –οξείδωση): $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (θετικός πόλος-αναγωγή):

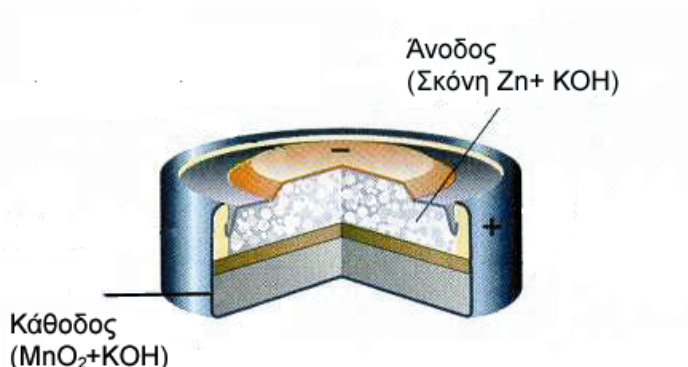
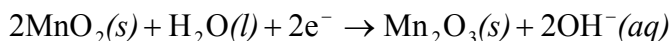


ΣΧΗΜΑ 4.7 Leclanché ξηρό στοιχείο.

Οι **αλκαλικές μπαταρίες** είναι παρόμοιες με αυτές του Leclanché με τη διαφορά ότι αντί για τον όξινο ηλεκτρολύτη NH_4Cl χρησιμοποιείται ο αλκαλικός KOH . Κατ' αυτό τον τρόπο η μπαταρία αποκτά καλύτερη απόδοση ακόμα και σε ξηρές ή υγρές συνθήκες. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

Άνοδος(-) οξείδωση: $\text{Zn}(s) + 2\text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(s) + 2e^-$

Κάθοδος (+) αναγωγή:



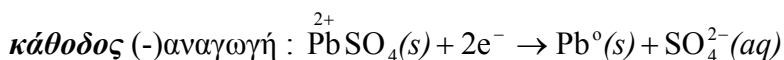
ΣΧΗΜΑ 4.8 Αλκαλική μπαταρία.

2. Μπαταρίες δευτέρου είδους (secondary cell)

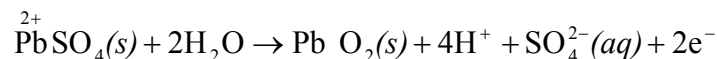
Οι μπαταρίες αυτού του τύπου αρχικά **φορτίζονται**, ώστε να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα. Οι νέες αυτές ουσίες μπορούν να δώσουν πάλι τις αρχικές, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (**εκφόρτιση**). Στη συνέχεια η μπαταρία ξαναφορτίζεται κ.ο.κ. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές, σε αντίθεση με τις μπαταρίες πρώτου είδους, είναι αντιστρεπτές.

Ο πλέον κοινός τύπος αυτών των μπαταριών είναι οι συσσωρευτές μολύβδου, οι οποίες αποτελούνται από ηλεκτρόδια Pb και PbO₂ εμβαπτισμένα σε διάλυμα H₂SO₄ 20%. Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα και η φόρτιση τους γίνεται από ηλεκτρική ενέργεια που δημιουργείται από την κίνηση του αυτοκινήτου μέσω γεννήτριας (δυναμό ή alternator).

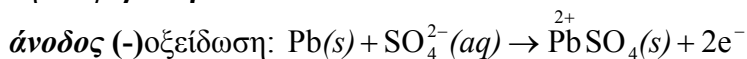
Κατά την διαδικασία της **φόρτισης**, όπου ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:



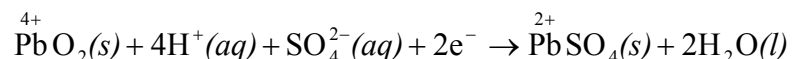
άνοδος (+) οξείδωση:



Τα σώματα Pb και PbO₂ που δημιουργήθηκαν κατά τη φόρτιση μπορούν μέσα στο διάλυμα να αντιδράσουν αυθόρμητα και να ελευθερωθεί χημική ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Αυτά συμβαίνουν κατά την **εκφόρτιση**.



κάθοδος (+) αναγωγή:



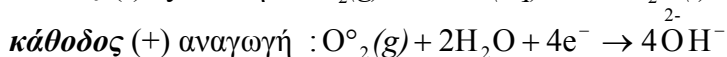
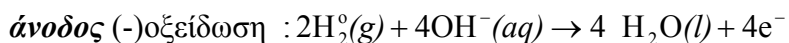
Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής κατά την εκφόρτιση είναι:



3. Μπαταρίες καυσίμου (fuel cells)

Οι μπαταρίες καυσίμου είναι γαλβανικά στοιχεία, όπου ένα από τ' αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. CH₄ ή H₂. Τα αντιδρώντα δε περιέχονται στο στοιχείο αλλά διαβιβάζονται συνεχώς, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10. Στην περίπτωση που καύσιμο είναι το H₂ η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: 2H₂(g) + O₂(g) → 2H₂O(l)

η οποία χωρίζεται στις δύο ημιαντιδράσεις

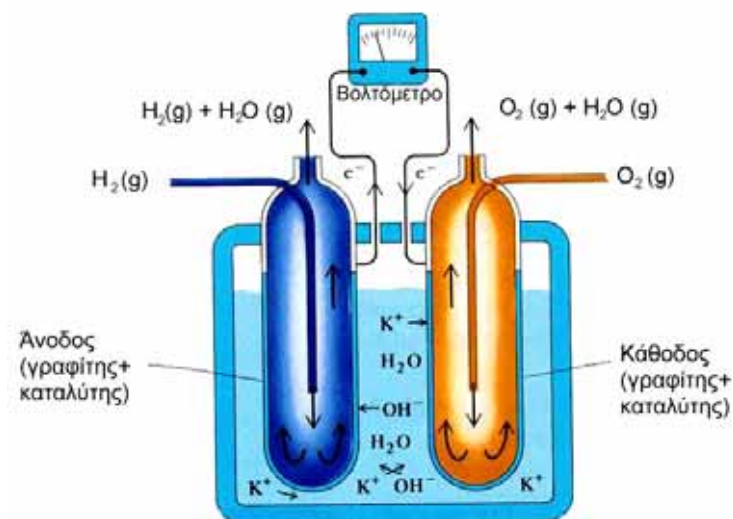
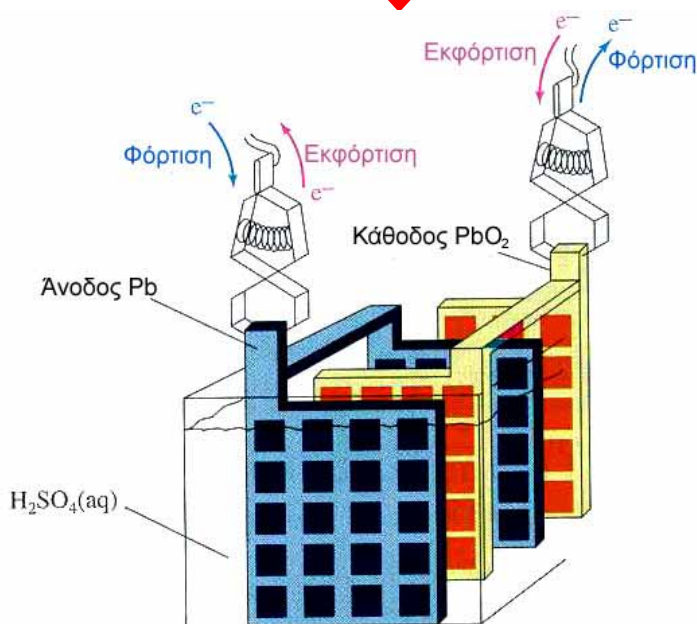


• Ζώα - μπαταρίες

Υπάρχουν ζωικοί οργανισμοί που δημιουργούν ηλεκτρική ενέργεια από αντιδράσεις που συντελούνται στον οργανισμό τους. Στο ζώο electrophorus electricus το κεφάλι λειτουργεί ως κάθοδος και η ουρά ως άνοδος. Αντίθετα, στο σαλάχι που είναι ψάρι, στο κεφάλι συντελείται η οξείδωση άρα είναι άνοδος και στην ουρά η αναγωγή όπου αντιστοιχεί η κάθοδος.

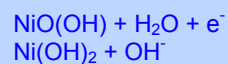
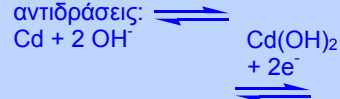
• Γεννήτρια: μηχανή που μετατρέπει την κινητική ενέργεια σε ηλεκτρική.

Αυτού του τύπου μπαταρία χρησιμοποιείται στα διαστημόπλοια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το νερό που σχηματίζεται χρησιμοποιείται ως πόσιμο από τους αστροναύτες.



Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι μπαταρίες νικελίου - καδμίου (Ni-Cd γνωστές και σαν *Nicad*. Αποτελούνται από άνοδο Cd και κάθοδο από NiO(OH), ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται KOH. Κατά την εκφόρτιση, δεξιά και την φόρτιση, αριστερά, γίνονται οι αντιδράσεις:



ΣΧΗΜΑ 4.9 Συσσωρευτής μολύβδου.

ΣΧΗΜΑ 4.10 Μπαταρία καυσίμου.



Γνωρίζεις ότι.....

Μεγίστη ταχύτητα: 90 km h^{-1} Επιτάχυνση: $0-50 \text{ km h}^{-1}$ σε 9s Αυτονομία: 8 h

Το ηλεκτρικό αυτοκίνητο

Από τις αρχές της δεκαετίας του '70 άρχισε μια συστηματική προσπάθεια σε κυβερνητικό αλλά και σε ιδιωτικό επίπεδο σε πολλές χώρες για την κατασκευή των «υπερμπαταριών» ("superbatteries"), μια και αυτές μπορούσαν να αποτελέσουν μία απάντηση στη μεγάλη ενεργειακή κρίση που είχε εκδηλωθεί. Η έρευνα για την «υπερμπαταρία» είχε την βάση της σε δύο δεδομένα. Το ένα ήταν η τιμή του πετρελαίου, για την οποία η πρόβλεψη έλεγε ότι θα αύξανε συνεχώς και συνεπώς τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα θα ήταν ανταγωνίσιμα με τα κλασικού τύπου βενζινοκίνητα. Η άλλη ήταν η άποψη, ότι οι μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος, οι οποίες επί σειρά ετών κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά σαν οι, σχεδόν, μόνες επαναφορτιζόμενες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, δεν ήταν επαρκείς για την νέα γενιά των ηλεκτρικών αυτοκινήτων.

Με βάση το σκεπτικό αυτό καταστρώθηκαν φιλόδοξα σχέδια. Στις ΗΠΑ η κυβέρνηση είχε ανακοινώσει το σχεδιασμό και την παραγωγή ενός «στόλου» από περισσότερα από 500 ηλεκτρικά αυτοκίνητα, που θα λειτουργούσαν με «υπερμπαταρίες», για τις αρχές της δεκαετίας του '80. Μία από τις μεγαλύτερες αυτοκινητοβιομηχανίες στον κόσμο η General Motors είχε ανακοινώσει την κυκλοφορία και εμπορική διάθεση ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου για «μέσα στην πόλη» γύρω στα μέσα του 1980.

Όμως, τα σχέδια αυτά σε γενικές γραμμές δεν υλοποιήθηκαν τουλάχιστον με τους ρυθμούς και την έκταση που είχαν προαγγελθεί. Ο κύριος λόγος γι' αυτό ήταν η σταθεροποίηση των τιμών του πετρελαίου στις αρχές του 1980. Μάλιστα μία παγκόσμια συγκράτηση των αναγκών σε πετρέλαιο τις κρατά έκτοτε σε σχετικά σταθερά επίπεδα. Χωρίς μία διαρκή αύξηση των τιμών του πετρελαίου το ηλεκτρικό αυτοκίνητο δεν γινόταν ανταγωνιστικό από άποψη κόστους με τα βενζινοκίνητα και μάλιστα μεγάλης ισχύος αυτοκίνητα. Κάποια πρόοδος στην κατασκευή «υπερμπαταριών» έγινε αλλά όχι σε κλίμακα τέτοια που να δικαιολογεί εμπορική έκρηξη και παραγωγή βιομηχανική.

Οι κλασικές μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος έχουν μία μέση ισχύ $30 \text{ bat} \cdot \text{watt hr Kg}^{-1}$ ανά χιλιόγραμμα βάρους τους ($30 \text{ watt hr Kg}^{-1}$) και μία διάρκεια ζωής της τάξεως των 700 κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Ένα τυπικό ηλεκτρικό αυτοκίνητο 1700 Kg θα χρειάζεται με τα σημερινά δεδομένα μία μπαταρία μολύβδου - θειικού οξέος βάρους 500 Kg για να έχει μία αυτονομία 30 Km με σταθερή ταχύτητα 11 Km την ώρα. Επιδόσεις που το κάνουν σαφώς κατώτερο των συμβατικών αυτοκινήτων. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην κατασκευή και παραγωγή «υπερμπαταριών» που θα δώσουν μεγαλύτερη αυτονομία με ταυτόχρονη μείωση του βάρους των μπαταριών κατά τουλάχιστον 50%.

Μία υποψήφια με αυτές τις προδιαγραφές ήταν η μπαταρία ψευδαργύρου - οξειδίου του νικελίου.

Το 1979 η GM παρουσίασε ένα πειραματικό μοντέλο τέτοιας μπαταρίας που είχε ισχύ $60 \text{ watt hr Kg}^{-1}$. Μία άλλη πρόταση χρησιμοποιεί τετηγμένο Na σαν άνοδο, ένα μίγμα τετηγμένου θείου και πολυθειούχου νατρίου σαν κάθοδο και ένα στερεό κεραμικό υλικό, το οποίο σημειωτέον είναι πολύ καλός αγωγός των Na^+ , σαν αγωγό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Μία τέτοια μπαταρία νατρίου - θείου που λειτουργεί στους 600 K πετυχαίνει ισχύ της τάξεως των $120 \text{ watt hr Kg}^{-1}$.

Η μεγαλύτερη δυσκολία τέτοιων συστημάτων είναι η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την λειτουργία τους. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με ένα σύστημα ψευδαργύρου - χλωρίου με ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη. Μία ασυνήθιστη τεχνική χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του χλωρίου κατά την φάση της φόρτισης της μπαταρίας. Το αέριο Cl_2 ψύχεται παρουσία νερού και σχηματίζει στερεούς υδρίτες - ένυδρες ενώσεις - χλωρίου. Για την εκφόρτιση άρα και λειτουργία το χλώριο που έχει ψυχθεί θερμαίνεται. Το χλώριο εξαερώνεται και μπορεί να πάρει μέρος στην αντίδραση.

Εξακολουθεί να είναι πιθανό οι δρόμοι της πόλης και οι αυτοκινητόδρομοι να γεμίσουν με αθόρυβα αντιρρυπαντικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα που θα χρησιμοποιούν βελτιωμένες τέτοιες «υπερμπαταρίες». Προς το παρόν, όμως, η οικονομική πραγματικότητα κάνει την μαζική παραγωγή του ηλεκτρικού αυτοκινήτου να μοιάζει με μακρινή προοπτική.

Ανακεφαλαίωση

1. Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται μια διάταξη με την οποία μετατρέπουμε την ενέργεια που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη χημική αντίδραση σε ηλεκτρική ενέργεια.
2. Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση και κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.
3. Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.
4. Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου ΔE ονομάζεται η διαφορά στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.
5. Τα γαλβανικά στοιχεία λειτουργούν με βάση αυθόρμητες αντιδράσεις που γίνονται σε πρότυπη κατάσταση έχουν $\Delta E^\circ > 0$.
6. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1\text{ M}$.
7. Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου ή ηλεκτροδίου E° είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του H_2 σε πρότυπη κατάσταση.
8. Ορίζουμε ως ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας το πρότυπο δυναμικό ισούται με 0 ($E^\circ=0$), την ημιαντίδραση $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$.
9. Για την αναγωγή $\Sigma^{+x} + \text{xe}^- \rightarrow \Sigma$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό αναγωγής $E^\circ_{\text{αναγ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{αναγ}} > 0$, τότε το Σ^{+x} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το H^+ .
10. Για την οξείδωση $\text{M} \rightarrow \text{M}^{+y} + \text{ye}^-$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}} > 0$, τότε το M είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το H_2 .
11. Μεταξύ δύο αναγωγικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό οξείδωσης και μεταξύ δύο οξειδωτικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής.
12. Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μια οξείδωση που έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και μια αναγωγή που έχει $E^\circ_{\text{αναγ}}$. Η ΔE° του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση αυτή της οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ}} + E^\circ_{\text{αναγ}}$.
13. Σε πρότυπη κατάσταση, αν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E^\circ > 0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά.
14. Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα στη σειρά.
15. Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

α. Πρώτου είδους: Παράγουν ενέργεια λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι (i) Το στοιχείο Daniell και (ii) τα ξηρά στοιχεία.

β. Δεύτερου είδους: Οι μπαταρίες αυτές αρχικά φορτίζονται για να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα και μετά την αυθόρμητη αντίδραση (εκφόρτιση) δεν αχρηστεύονται, όπως οι μπαταρίες πρώτου είδους, αλλά ξαναφορτίζονται.

γ. Μπαταρίες καυσίμου: Στις μπαταρίες αυτές ένα από τα αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. H_2 , οπότε το προϊόν της αυθόρμητης αντίδρασης είναι το νερό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο.



Λέξεις - κλειδιά

Γαλβανικό στοιχείο	Πρότυπο δυναμικό στοιχείου
Ημιαντίδραση οξείδωσης	Δυναμικό οξείδωσης
Ημιαντίδραση αναγωγής	Δυναμικό αναγωγής
Ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο	Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου
Ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος	Μπαταρία
Άνοδος – Οξείδωση	Ξηρά στοιχεία
Κάθοδος – Αναγωγή	Φόρτιση – εκφόρτιση
Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου	Μπαταρίες καυσίμου

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι γαλβανικό στοιχείο;
2. Τι ρόλο παίζει στο γαλβανικό στοιχείο ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος;
3. Πώς συμβολίζεται το γαλβανικό στοιχείο που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$;
4. Τι ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου;
5. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης της ημιαντίδρασης: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$;
6. Ποια είναι η ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας θεωρούμε $E^\circ=0$;
7. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό στοιχείου που λειτουργεί με βάση μια συγκεκριμένη αντίδραση οξειδοαναγωγής;

8. Αν σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ}} + E^\circ_{\text{αναγ}} > 0$, τι συμπεραίνουμε;
9. Τι είναι μπαταρίες;
10. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες πρώτου είδους;
11. Ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτιση των συσσωρευτών μολύβδου και ποιες κατά την εκφόρτιση;
12. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες καυσίμου;

Ασκήσεις – Προβλήματα

13. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
- Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται η διάταξη με την οποία μετατρέπουμε τη ενέργεια που ελευθερώνεται από μια αντίδραση οξειδοαναγωγής σε ενέργεια.
 - Άνοδος ονομάζεται το στο οποίο λαμβάνει χώρα
 - Κάθοδος ονομάζεται το στο οποίο λαμβάνει χώρα
 - Τα ηλεκτρόνια κινούνται στα γαλβανικά στοιχεία από την προς την
 - Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση μεταξύ των δύο ημιστοιχείων για να
14. Αντιστοιχίστε κάθε όρο της πρώτης στήλης με το φαινόμενο που συμβαίνει σε αυτό και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

Κάθοδος	Χημική ενέργεια σε ηλεκτρική
Άνοδος	Αναγωγή
Γαλβανικό στοιχείο	Ηλεκτρική ενέργεια σε χημική
Ηλεκτρόλυση	Οξείδωση

15. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.
- Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.
 - Κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση.
 - Στα γαλβανικά στοιχεία τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο.
 - Κατά την ηλεκτρόλυση προσφέρουμε ηλεκτρική ενέργεια για να πραγματοποιηθούν μη αυθόρμητες αντιδράσεις.
 - Κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου χημική ενέργεια που ελευθερώνεται από αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια.

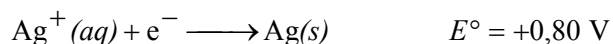
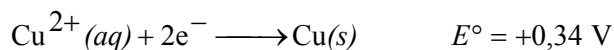
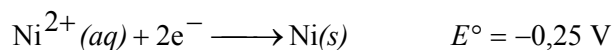
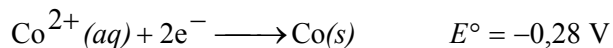
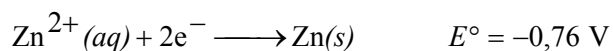
- * 16. Να αντιστοιχίσετε την αναγωγή που λαμβάνει χώρα και αναγράφεται στην πρώτη στήλη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το οξειδωτικό και αναφέρονται στη δεύτερη στήλη.

Αναγωγή	Αριθμός e^-
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	1
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	2
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$	6
BrO^-	5

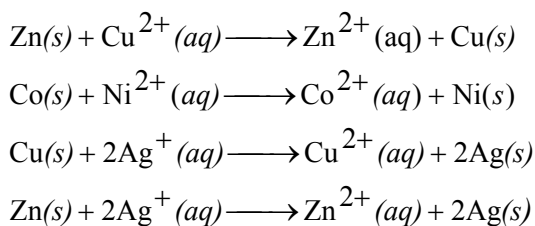
17. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
- Οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
 - Οξείδωση O_2^{2-} σε O_2 από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
 - Οξείδωση S^{2-} σε S^0 από Cl_2 .
18. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
- Οξείδωση Sn^{2+} σε Sn^{4+} από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
 - Οξείδωση Hg σε Hg^{2+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
 - Οξείδωση I^- σε I_2^0 από F_2 .
19. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ηλεκτρόδιο Mg βυθισμένο σε διάλυμα $Mg(NO_3)_2$ 1 M και ηλεκτρόδιο Ag βυθισμένο σε διάλυμα $AgNO_3$ 1 M.
- Υπολογίστε το πρότυπο δυναμικό ΔE° του στοιχείου.
 - Αναφέρατε ποιο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος και ποιο ως κάθοδος.
 - Να γίνει συμβολισμός του γαλβανικού στοιχείου.
- Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:
- $$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \quad E^\circ = -2,37 \text{ V}$$
- $$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \quad E^\circ = +0,80 \text{ V}$$

+3,17 V

20. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των ακόλουθων ημιαντιδράσεων:



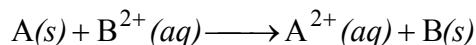
Να βρείτε ποιο είναι το πρότυπο δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων που λειτουργούν με βάση τις αντιδράσεις



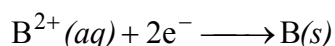
+1,1 V, +0,03 V, +0,46 V,
+1,56 V

*

21. Το πρότυπο δυναμικό ΔE° του στοιχείου



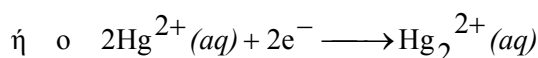
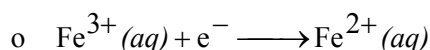
είναι $\Delta E^\circ = +1,5 \text{ V}$. Αν το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης $\text{A}^{2+}(aq) \rightarrow \text{A}(s) + 2e^-$ είναι $E^\circ_{\text{αναγ}} = 1,2 \text{ V}$, να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης:



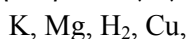
+2,7 V

22. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής, να βρείτε ποιο είναι το πιο αναγωγικό από τα στοιχεία: Co, Fe, H_2 , Zn, Al.

23. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής να βρείτε πιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό:



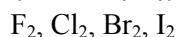
24. Γνωρίζοντας την ακόλουθη σειρά αναγωγικής ισχύος:



να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό οξείδωσής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

$\text{K}(s) \rightarrow \text{K}^{+}(aq) + e^-$	+ 2,37 V
$\text{Mg}(s) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^-$	- 0,34 V
$\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}^{+}(aq) + 2e^-$	+ 2,93 V
$\text{Cu}(s) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^-$	0

25. Δίνεται η ακόλουθη σειρά οξειδωτική ισχύος των αλογόνων

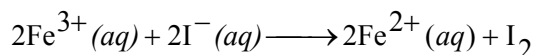


Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

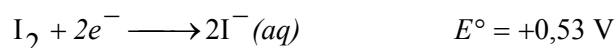
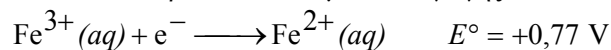
$\text{F}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^{-}(aq)$	+ 1,07 V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(aq)$	+ 2,87 V
$\text{Br}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^{-}(aq)$	+ 1,36 V
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^{-}(aq)$	+ 0,35 V

26. Ποιο από τα αλογόνα μπορεί να οξειδώσει τον $\text{Ag}(s)$ σε $\text{Ag}^+(aq)$ σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής

27. Αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση θα λάβει χώρα η αντίδραση:



Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:



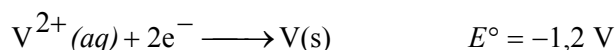
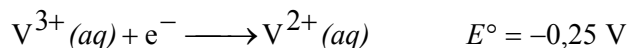
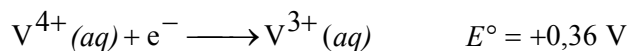
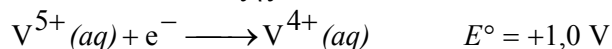
28. Μπορεί ο $\text{Sn}(s)$ να προκαλέσει αναγωγή σε $\text{Zn}^{2+}(aq)$ αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής.

όλα εκτός από το I_2 .

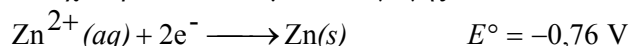
Γενικά προβλήματα

***29.** α) Το Βανάδιο έχει ατομικό αριθμό 23 και έχει το σύμβολο V. Γιατί το V έχει πολλούς διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης;

β) Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής ορισμένων αναγωγών ιόντων Βαναδίου είναι τα εξής:

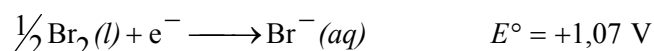
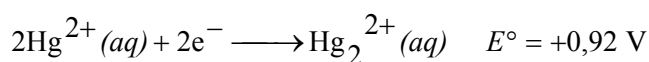
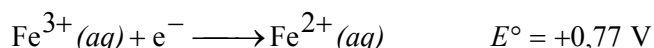
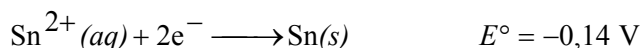


Ποιες από τις παραπάνω αναγωγές μπορούν να γίνουν από το στοιχείο Zn που έχει πρότυπο δυναμικό αναγωγής:



30. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής που αναγράφονται στο σχετικό πίνακα, να προβλέψετε τι θα συμβεί αν προσθέσουμε $\text{Br}_2(l)$ σε διάλυμα που περιέχει NaCl και NaI στους 25°C . Θεωρούμε ότι όλες οι ουσίες βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

***31.** Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των 4 ημιαντιδράσεων:



Με βάση αυτές τις τιμές προβλέψτε ποιες από τις επόμενες αντιδράσεις θα λάβουν χώρα αν όλα τα σώματα είναι σε πρότυπη κατάσταση.

1. $\text{Sn} + 2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$
2. $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$
3. $2\text{Br}^{-}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + \text{Sn}(\text{s})$
4. $2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Br}^{-}(\text{aq})$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

15. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ, ε. Σ

23. ο Hg^{2+}

27. ναι

28. όχι

29. ναι, ναι, ναι, όχι

30. οξειδώνει μόνο τα $\text{I}^{-} \rightarrow \text{I}_2$

31. ναι, ναι, όχι, ναι



5

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ



ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

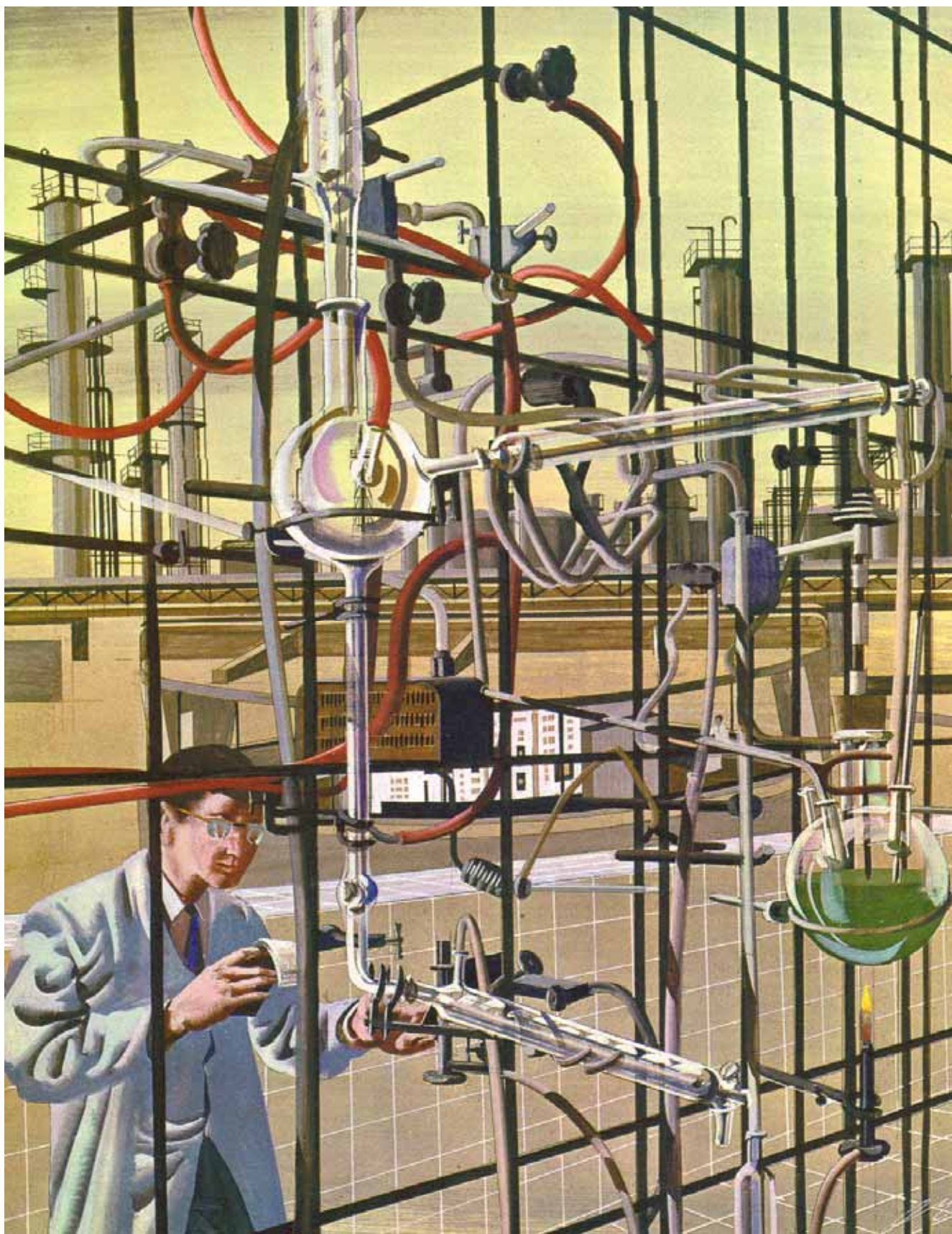
- Να εξηγήεις ποιος είναι ο σ και ποιος ο π δεσμός και να αναγνωρίζεις τα δύο αυτά είδη δεσμών σε ορισμένα μόρια.
- Να εξηγήεις τι είναι υβριδισμός. Να διακρίνεις τις διάφορες κατηγορίες υβριδικών τροχιακών, καθορίζοντας τη γεωμετρική τους διάταξη και δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να ερμηνεύεις με βάση τα προηγούμενα το σχηματισμό του απλού δεσμού C-C, του διπλού δεσμού C=C και του τριπλού δεσμού C \equiv C.
- Να αναγνωρίζεις τη σημασία του επαγωγικού φαινομένου για την ερμηνεία ορισμένων ιδιοτήτων χημικών ενώσεων, καθώς και του μηχανισμού ορισμένων αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι στερεοϊσομέρεια και να ταξινομείς αυτή σε κατηγορίες (εναντιομέρεια και διαστερομέρεια).
- Να αναφέρεις τι είναι εναντιομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγήσεις τι είναι πολωμένο φως, τότε μια ένωση στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός και τι είναι ειδική στροφική ικανότητα. Να αναφέρεις ποιες είναι οι στερεοχημικές διατάξεις με το σύστημα R, S, να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των εναντιομερών και να ορίζεις τι είναι ρακεμικό μίγμα.
- Να αναφέρεις τι είναι διαστερομέρεια, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να βρίσκεις τον αριθμό των στερεοϊσομερών που έχει μια οργανική ένωση με n ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να ξεχωρίζεις ποια εξ' αυτών είναι εναντιομερή και ποια διαστερομερή. Να περιγράφεις τις διαφορές στις ιδιότητες μεταξύ των διαστερομερών και να ορίζεις τι είναι μεσομορφή.
- Να ορίζεις τι είναι γεωμετρική ισομέρεια στις άκυκλες οργανικές ενώσεις, να εξηγήεις ποια είναι η βασική αιτία στην οποία οφείλεται και να δίνεις σχετικά παραδείγματα.
- Να ταξινομείς τις οργανικές αντιδράσεις και να διακρίνεις από ένα σύνολο αντιδράσεων ποιες είναι αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, πολυμερισμού, υποκατάστασης, οξειδοαναγωγής κλπ.
- Να εξηγήεις το μηχανισμό ορισμένων οργανικών αντιδράσεων π.χ. υποκατάσταση και προσθήκη.
- Να γράφεις μια σειρά χημικών εξισώσεων που οδηγεί, θεωρητικά, στη σύνθεση ορισμένων οργανικών ενώσεων. Να διακρίνεις ορισμένες οργανικές ενώσεις με βάση τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 5.1 Δομή οργανικών ενώσεων - Διπλός και τριπλός δεσμός - Επαγωγικό φαινόμενο
- 5.2 Στερεοϊσομέρεια (Εναντιομέρεια και διαστερομέρεια)
- 5.3 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων
- 5.4 Οργανικές συνθέσεις. Διακρίσεις Ερωτήσεις - προβλήματα

«Η Οργανική Χημεία σχεδόν με τρελαίνει. Μου φαίνεται ως ένα προϊστορικό τροπικό δάσος γεμάτο από τα πλέον αξιοσημείωτα πράγματα, μια φοβερή απέραντη ζούγκλα όπου κανείς δεν τολμά να μπει διότι δεν φαίνεται να υπάρχει έξοδος.»

Friedrich Wöhler, 1935



Η διαδικασία οργανικής σύνθεσης είναι πολύπλοκη. Πολλές φορές περιλαμβάνει δοκιμασίες σε πιλοτική κλίμακα (pilot plant), όπως φαίνεται στο σχήμα. Στο βάθος διακρίνεται η βιομηχανική μονάδα παραγωγής του προϊόντος, ενώ στο μέσο της εικόνας διακρίνεται η μονάδα ελέγχου της παραγωγής (χημείο).

5 ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

5.1 Δομή οργανικών ενώσεων - διπλός και τριπλός δεσμός - επαγωγικό φαινόμενο

Θεωρία δεσμού σθένους (Valence bond theory)

Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού έχουν διατυπωθεί πολλές θεωρίες. Κατ' αρχάς η ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους, που στηρίζεται στον κανόνα της οκτάδας, οι ηλεκτρονικοί τύποι κατά Lewis και η θεωρία VSEPR, δίνουν την πληρέστερη προ-κβαντική αντίληψη για την περιγραφή των χημικών δεσμών, θεωρώντας τα ηλεκτρόνια ως σωματίδια τοποθετημένα σε ορισμένες θέσεις.

Σύμφωνα όμως με τις αρχές της κβαντομηχανικής το ηλεκτρόνιο δεν έχει καθορισμένη θέση, αλλά απλώνεται σε μια περιοχή του χώρου που ονομάζεται τροχιακό. Για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού, έχουν διατυπωθεί ποικίλες κβαντομηχανικές θεωρίες, καθεμιά από τις οποίες στηρίζεται σε ορισμένη σειρά παραδοχών. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι η *θεωρία δεσμού σθένους* και η *θεωρία των μοριακών τροχιακών*. Κάθε μοντέλο έχει τα πλεονεκτήματά και τα μειονεκτήματά του, και οι χημικοί τα χρησιμοποιούν εναλλακτικά ανάλογα με τις περιστάσεις. Όμως, η θεωρία δεσμού σθένους φαίνεται πιο απλή, γι' αυτό και την επιλέξαμε σ' αυτό το βιβλίο. Για συγκριτικούς λόγους παραθέτουμε τα βασικά σημεία της θεωρίας των μοριακών τροχιακών στο πλαίσιο δίπλα.

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους είναι:

1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου.
2. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσα τους.
3. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο) είναι μεγαλύτερος.

Δεσμοί σ (σίγμα) και δεσμοί π (πι)

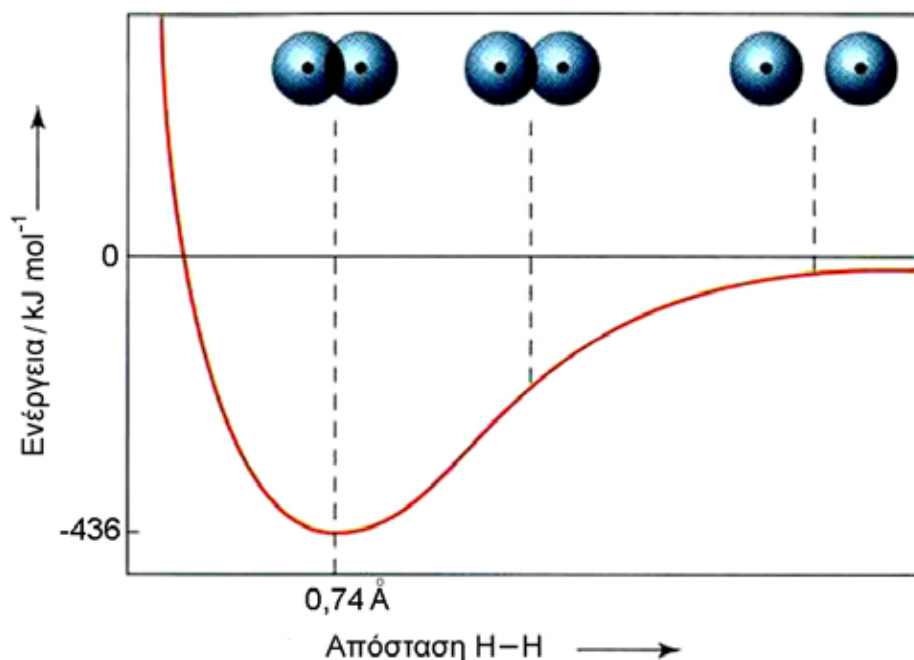
Για να εμπεδώσουμε τα προηγούμενα θα εφαρμόσουμε τη θεωρία δεσμού σθένους για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού H-H στο απλούστερο μόριο, το μόριο του υδρογόνου. Όταν πλησιάζουν δύο άτομα υδρογόνου για να σχηματίσουν το μόριο H₂, το τροχιακό του ενός αρχίζει να επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου. Όσο μάλιστα πλησιάζουν

ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Τα βασικά σημεία της θεωρίας είναι:

1. Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν με συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Σχηματίζονται δε τόσα μοριακά τροχιακά όσα είναι τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται.
2. Τα μοριακά τροχιακά είναι για τα μόρια ότι τα ατομικά τροχιακά για τα άτομα. Τα μοριακά τροχιακά, δηλαδή, περιγράφουν τις περιοχές του χώρου σ' ένα μόριο, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθούν τα ηλεκτρόνια. Τα μοριακά τροχιακά, με άλλα λόγια, περιβάλλουν δύο ή περισσότερους πυρήνες, σε αντίθεση με τα ατομικά τροχιακά που περιβάλλουν ένα μόνο πυρήνα.
3. Τα μοριακά τροχιακά έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενεργειακό επίπεδο.
4. Υπάρχουν δύο είδη μοριακών τροχιακών τα δεσμικά (με χαμηλή ενέργεια) και τα αντιδεσμικά (που έχουν μεγάλη ενέργεια).

τα δύο άτομα υδρογόνου και το ένα έλκεται από τον πυρήνα του άλλου, τόσο ελαττώνεται η συνολική τους ενέργεια. Από ένα σημείο και πέρα όμως οι πυρήνες απωθούνται ισχυρότατα και αρχίζει να αυξάνεται δραματικά η ενέργεια του συστήματος (βλέπε σχήμα 5.1). Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μία απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία επιτυγχάνεται η ελαχίστη ενέργεια. Αυτή η απόσταση ονομάζεται **μήκος δεσμού**. Το μήκος δεσμού για το δεσμό υδρογόνου-υδρογόνου είναι $0,74 \text{ \AA}$ (74 pm). Στο σχήμα 5.1 φαίνεται επίσης ότι, η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού H-H, είναι 436 kJ/mol .

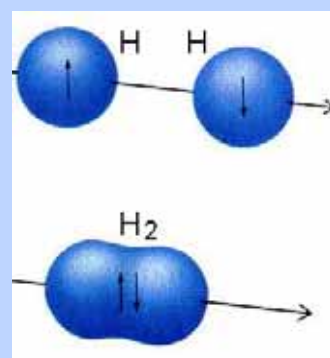


ΣΧΗΜΑ 5.1 Ενέργεια του συστήματος H-H σε συνάρτηση με την απόσταση των πυρήνων των δύο ατόμων υδρογόνου.

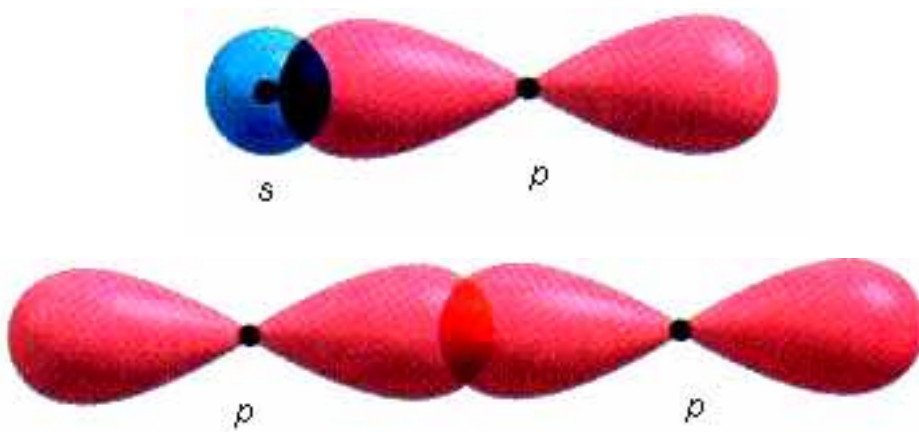
Το ηλεκτρονιακό νέφος, που προκύπτει από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων του H, έχει **κυλινδρική συμμετρία**, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Είναι διευθετημένο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες H και περικλείει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που δημιουργείται. Ο ομοιοπολικός αυτός δεσμός, που είναι προϊόν της *s-s* επικάλυψης χαρακτηρίζεται **σ (σίγμα) δεσμός**.

Ο σ (σίγμα) δεσμός που περιγράψαμε δημιουργήθηκε από επικάλυψη (overlap) *s* τροχιακού + *s* τροχιακού. Σίγμα (σ) δεσμοί μπορούν να δημιουργηθούν και με επικαλύψεις *s-p* και *p-p*, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2. Συνοψίζοντας, έχουμε:

- σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις *s-s*, *s-p* και *p-p* ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη.



Δημιουργία σ δεσμού στο μόριο του υδρογόνου. Στο σ δεσμό ο άξονας του δεσμού (η ευθεία που ενώνει τους πυρήνες των δύο ατόμων) συμπίπτει με τους άξονες συμμετρίας των τροχιακών που επικαλύπτονται.



ΣΧΗΜΑ 5.2 Με επικάλυψη ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού ή ενός p με ένα p ατομικό τροχιακό, κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων, προκύπτει ο δεσμός σ .

Αν τα δύο ατομικά τροχιακά είναι παράλληλα, δεν είναι δυνατόν να γίνει επικάλυψη αυτών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε **πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών νεφών με αποτέλεσμα τη δημιουργία του π (πι) δεσμού**. Στο π (πι) δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια), όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι:

1. Τα s τροχιακά δε συμμετέχουν σε π δεσμούς, καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική τους επικάλυψη.
2. Ο δεσμός π δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού.
3. Ο σ δεσμός είναι ισχυρότερος του π , καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.

Συνοψίζοντας, έχουμε:

- Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ .

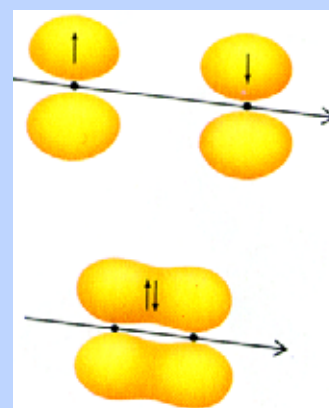
Παραδείγματα σχηματισμού μορίων

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε το σχηματισμό ορισμένων μορίων με τη θεωρία δεσμού σθένους.

α. HF: Κατ' αρχάς γράφουμε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων:

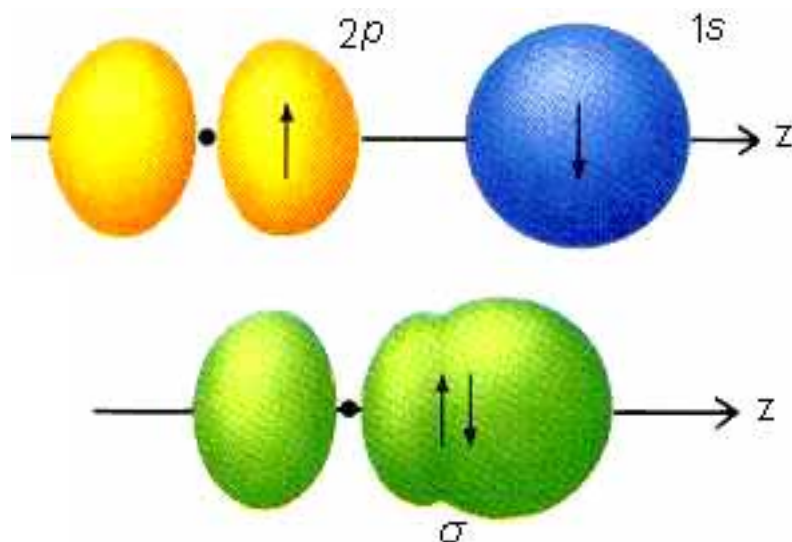
	1s				
${}_1\text{H}$	\uparrow				
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
${}_9\text{F}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow

Μεταξύ του ηλεκτρονίου 1s του υδρογόνου και 2p_z του F δημιουργείται δεσμός σ , όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, ο οποίος κατά τα γνωστά χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία. Ανάλογοι δεσμοί



Η επικάλυψη ενός p τροχιακού με ένα p τροχιακό, με παράλληλους άξονες οδηγεί στο σχηματισμό ενός π δεσμού.

σχηματίζονται και στα μόρια των υπολοίπων υδραλογόνων (HCl, HBr, HI).

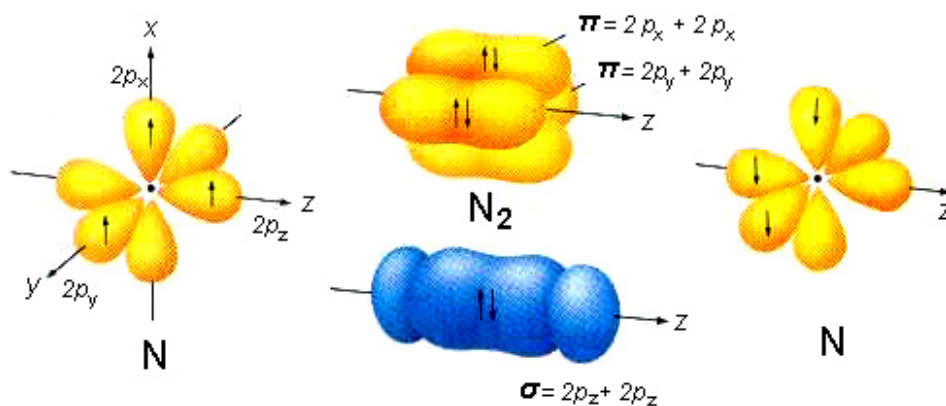


ΣΧΗΜΑ 5.3 Σχηματισμός ενός σ δεσμού στο μόριο του HF.

β. N_2 : Για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του N_2 γράφουμε πρώτα την κατανομή ηλεκτρονίων στα άτομα που θα συνδεθούν:

	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
${}_7N$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
${}_7N$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Κάθε άτομο N διαθέτει τρία p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Το ένα εξ αυτών επικαλύπτεται με το αντίστοιχο του άλλου ατόμου κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες, σχηματίζοντας ένα σ δεσμό, ωστόσο, απομένουν δύο ακόμη p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, τα οποία με πλευρική p - p επικάλυψη δημιουργούν δύο π δεσμούς, όπως δείχνει το σχήμα 5.4.



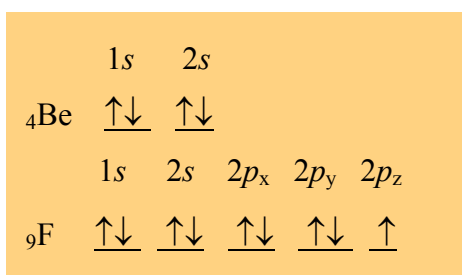
ΣΧΗΜΑ 5.4 Ο σχηματισμός του μορίου του N_2 περιλαμβάνει ένα σ και δύο π δεσμούς.

Υβριδισμός

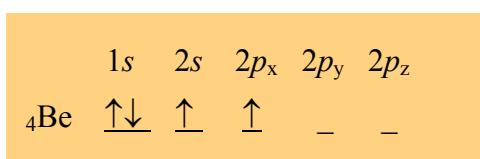
Ο σχηματισμός όμως δεσμών με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών, σε πολλές περιπτώσεις, αδυνατεί να ερμηνεύσει τη δομή των μορίων, όπως π.χ. των οργανικών ενώσεων. Μια προωθημένη αντίληψη για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους αποτελεί ο υβριδισμός.

sp υβριδισμός

Για να ερμηνεύσουμε τη δομή στο μόριο του φθοριούχου βηρυλλίου (BeF_2) με τη θεωρία δεσμού σθένους θα πρέπει κατ' αρχάς να πάρουμε την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους:



Παρατηρούμε ότι το Be δεν μπορεί να σχηματίσει κανένα ομοιοπολικό δεσμό, αφού δε διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο. Για να εξηγήσουμε το σχηματισμό του BeF_2 θεωρούμε ότι το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού 2s προωθείται σε τροχιακό 2p. Δηλαδή, έχουμε:



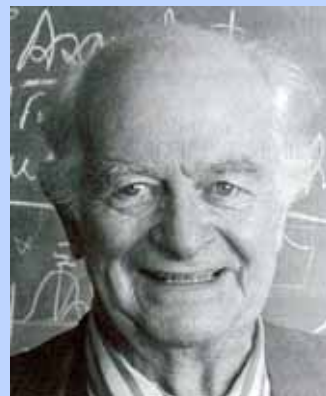
Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονιακή διάταξη, θα περίμενε κανείς ότι οι δεσμοί που σχηματίζει το Be στο BeF_2 είναι διαφορετικοί, ο ένας s + p και ο άλλος p + p. Έχει όμως αποδειχθεί πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί στο BeF_2 είναι ισότιμοι μεταξύ τους.

Αυτή η ομοιότητα των δύο δεσμών μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τον υβριδισμό των ατομικών τροχιακών, ο οποίος προτάθηκε από τον Pauling το 1931.

➤ *Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).*

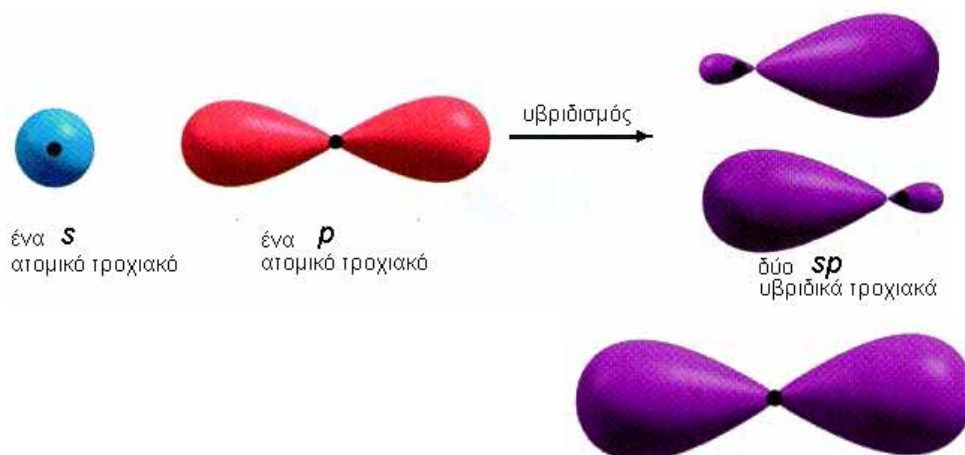
Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό. Έχουν σχήμα ζεύγους ομοαξονικών αλλά άνισου μεγέθους λοβών (βλέπε σχήμα 5.5). Τέλος, να σημειωθεί ότι, τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά, κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν, σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης, π.χ. αρχή ελάχιστης ενέργειας.

Έτσι, στην περίπτωση του Be στο BeF_2 τα s και p ατομικά τροχιακά του ατόμου του Be συνδυάζονται και δημιουργούν δύο νέα όμοια μεταξύ τους τροχιακά. Τα δύο αυτά νέα τροχιακά ονομάζονται **sp**



Linus Pauling (1901- 1994)
Αμερικανός χημικός μηχανικός μια από τις μεγαλύτερες μορφές που σημάδεψαν τον 20^ο αιώνα. Μεταξύ των άλλων, εισήγαγε την έννοια της ηλεκτραρνητικότητας, της μεσομέρειας και του υβριδισμού των ατομικών τροχιακών. Συσχέτισε την ηλεκτρονιακή δομή με τις μαγνητικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως. Ανακάλυψε την ελικοειδή δομή που έχει η πολυεπεπιδική αλυσίδα των πρωτεϊνών. Το σύγγραμμα του « Η φύση του χημικού δεσμού και η δομή των μορίων και κρυστάλλων» αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κείμενα χημείας, που έχουν γραφεί ποτέ. Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε το 1954 με το βραβείο Νόμπελ χημείας, ενώ το 1962 του απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ ειρήνης ως αναγνώριση για την προσπάθεια του υπέρ της ένταξης των πυρηνικών οπλοστασίων κάτω από διεθνή έλεγχο και της διακοπής των πυρηνικών δοκιμών.

υβριδικά τροχιακά και στη δημιουργία τους έχει συνεισφέρει κατά 50% το τροχιακό s και κατά 50% το τροχιακό p . Στο σχήμα 5.5 φαίνεται ο σχηματισμός αυτών των δύο υβριδικών τροχιακών. Να παρατηρήσουμε ότι τα υβριδικά τροχιακά έχουν ευθύγραμμη διάταξη.



- Ο ένας από τους δύο λοβούς του υβριδικού τροχιακού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον άλλο γι' αυτό και ο βαθμός επικάλυψης των υβριδικών τροχιακών με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου είναι μεγαλύτερος. Αυτό οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς.

ΣΧΗΜΑ 5.5 Από το συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού σχηματίζονται δύο sp υβριδικά τροχιακά που είναι ευθύγραμμα διατεταγμένα.

Τα δύο αυτά sp υβριδικά τροχιακά του Be επικαλύπτουν τα δύο p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν δύο σ δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



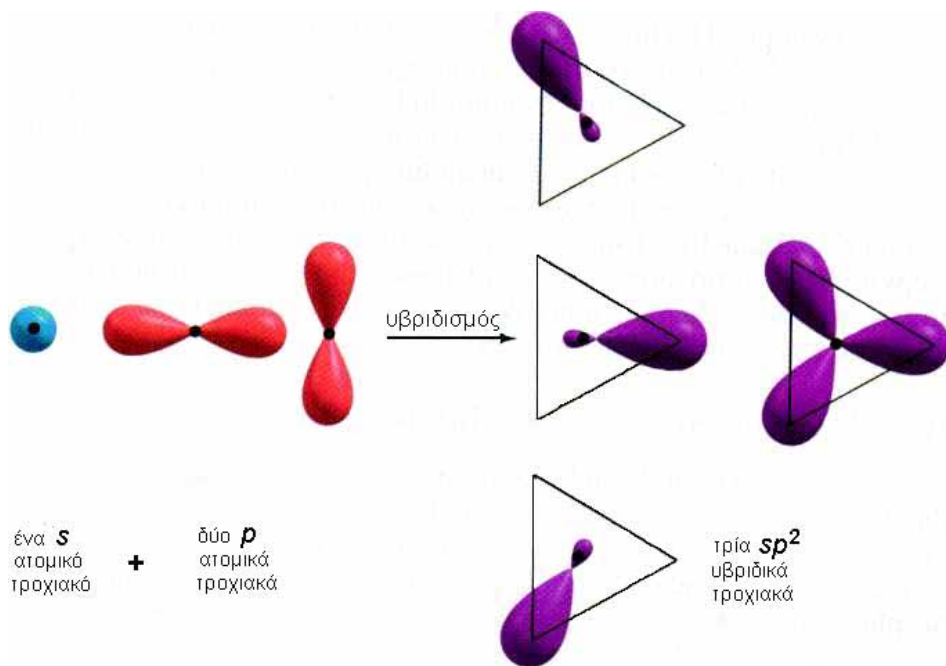
ΣΧΗΜΑ 5.6 Σχηματισμός δύο σ δεσμών με επικάλυψη δύο sp υβριδικών τροχιακών του Be με ισάριθμα p τροχιακά του F για τη δημιουργία του μορίου BeF_2 .

sp^2 υβριδισμός

Αντίστοιχα, για την ερμηνεία των δεσμών στο μόριο του BF_3 έχουμε σχετικά με την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου B:

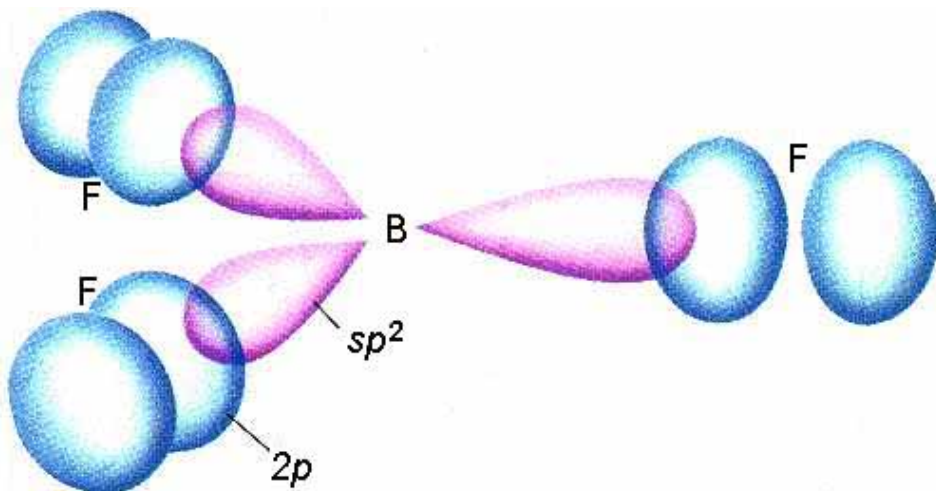
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_5\text{B}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—	θεμελιώδης κατάσταση
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_5\text{B}$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	προωθημένη κατάσταση
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_5\text{B}$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	υβριδισμός sp^2
			sp^2			

Στο άτομο, δηλαδή, του Β σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά (sp^2), με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών. Παρατηρούμε ότι τα sp^2 υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα..



ΣΧΗΜΑ 5.7 Με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.

Τα τρία αυτά sp^2 υβριδικά τροχιακά του Β επικαλύπτουν τα τρία p τροχιακά των ατόμων του F και σχηματίζουν τρεις σ δεσμούς, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 5.8 Σχηματισμός τριών σ δεσμών με επικάλυψη των τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών του Β με ισάριθμα τρία $2p$ τροχιακά ατόμων F.

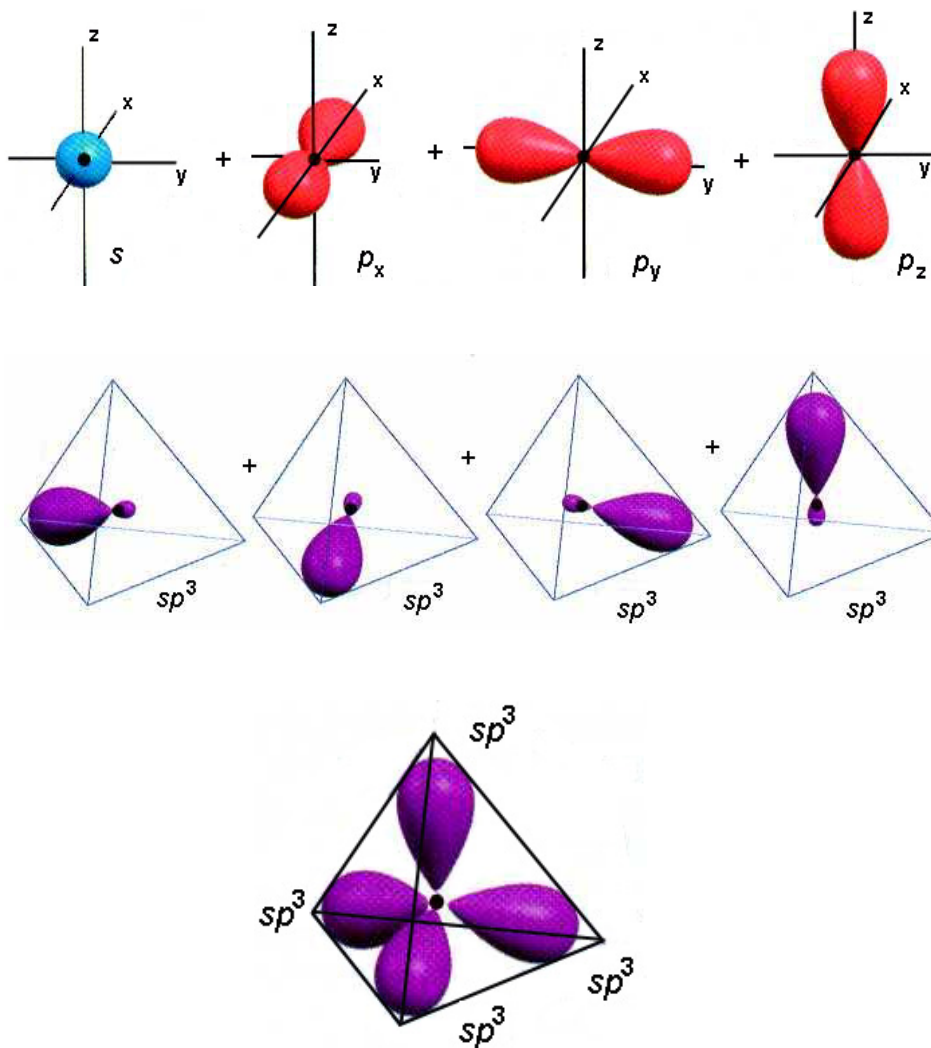
sp^3 υβριδισμός

Για να ερμηνεύσουμε τους δεσμούς στο μόριο του CH_4 με τη θεωρία δεσμού σθένους και να εξηγήσουμε τη στερεοχημική του διάταξη

σκεφτόμαστε ανάλογα με τα προηγούμενα παραδείγματα. Δηλαδή, κατ' αρχάς παίρνουμε την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου C:

	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_6\text{C}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$_$	θεμελιώδης κατάσταση
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_6\text{C}$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	προωθημένη κατάσταση
	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
${}_6\text{C}$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	υβριδισμός sp^3
		$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$				
		sp^3				

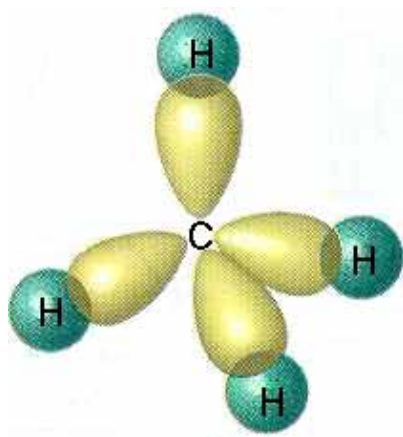
Τα τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά (sp^3) προκύπτουν με συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών και έχουν τετραεδρική διάταξη:



ΣΧΗΜΑ 5.9 Με συνδυασμό ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών, προκύπτουν τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά που έχουν τετραεδρική διάταξη.

- Ο υβριδισμός δεν περιορίζεται μόνο μεταξύ s και p τροχιακών. Υπάρχουν υβριδικά τροχιακά, στα οποία συμμετέχουν s , p και d τροχιακά π.χ. dsp^2 .

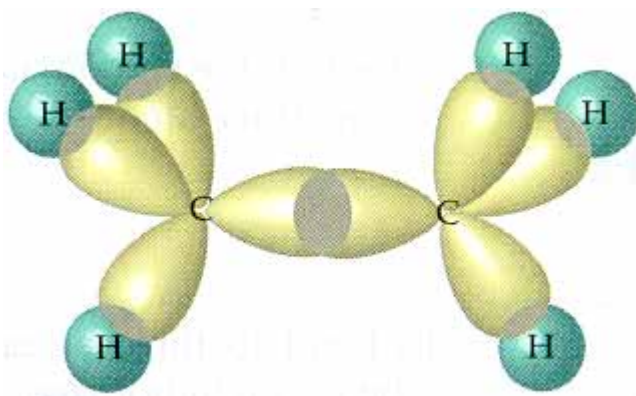
Με βάση τα παραπάνω μπορεί να ερμηνευθεί ο σχηματισμός του CH_4 . Στην περίπτωση αυτή έχουμε σχηματισμό τεσσάρων σ δεσμών με επικάλυψη των τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών του C με τέσσερα s τροχιακά των ατόμων H, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10.



ΣΧΗΜΑ 5.10 Σχηματισμός μορίου του CH_4 .

Απλός δεσμός C-C

Στα μόρια των κορεσμένων υδρογονανθράκων υφίστανται σ δεσμοί του τύπου s-sp^3 ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου και σ δεσμοί του τύπου $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ ανάμεσα στα άτομα άνθρακα.



ΣΧΗΜΑ 5.11 Σχηματισμός μορίου του C_2H_6

Διπλός δεσμός $\text{C}=\text{C}$

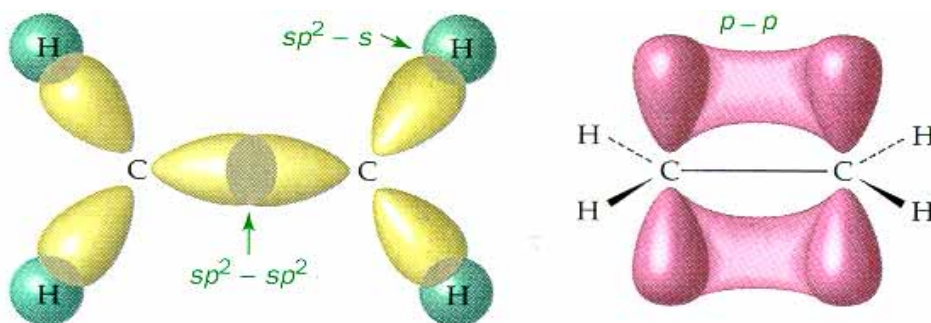
Με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους και τον υβριδισμό, μπορούμε να ερμηνεύσουμε το διπλό δεσμό $>\text{C}=\text{C}<$ π.χ. στο αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Ως γνωστόν η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου του άνθρακα είναι η ακόλουθη:

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑↓	↑	↑	—	θεμελιώδης κατάσταση
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑	↑	↑	↑	προωθημένη κατάσταση
	1s	2	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑	↑	↑	↑	υβριδισμός sp^2

Στο μόριο του αιθυλενίου κάθε άτομο άνθρακα έχει τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά και παραμένει ένα τροχιακό p , το οποίο είναι προσανατολισμένο καθέτως προς το επίπεδο των υβριδικών τροχιακών.

Ανάμεσα στα άτομα του άνθρακα και στα άτομα του υδρογόνου δημιουργούνται σ δεσμοί του τύπου sp^2-s . Τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ δεσμό του τύπου sp^2-sp^2 και ένα π που προκύπτει με επικάλυψη p_z-p_z .

Δηλαδή, στο διπλό δεσμό $>C=C<$ ο ένας δεσμός είναι σ και ο άλλος είναι π . Ο σ δεσμός είναι πιο σταθερός από τον π . Η περιγραφή του διπλού δεσμού με τον υβριδισμό δικαιολογεί πολλές από τις ιδιότητες του διπλού δεσμού, π.χ. αντιδράσεις προσθήκης.



ΣΧΗΜΑ 5.12 Σχηματισμός μορίου του αιθενίου ($CH_2=CH_2$). Στο αριστερό διάγραμμα φαίνονται οι σ δεσμοί, ενώ στο δεξί οι π δεσμοί.

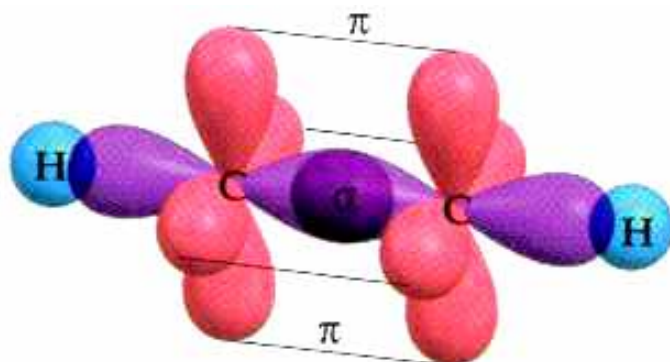
Με ανάλογες σκέψεις μπορεί να περιγραφεί ο σχηματισμός του τριπλού δεσμού στο ακετυλένιο $HC \equiv CH$.

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑↓	↑	↑	—	θεμελιώδης κατάσταση
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑	↑	↑	↑	προωθημένη κατάσταση

Στο άτομο του άνθρακα συνδυάζονται δύο τροχιακά ένα s και ένα p και δημιουργούνται δύο sp υβριδικά τροχιακά ενώ περισσεύουν δύο p τροχιακά (p_y, p_z), με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το καθένα.

	1s	sp	2p _y	2p _z
⁶ C	↑↓	↑↑	↑	↑

Κατά το σχηματισμό του HC ≡ CH, κάθε άτομο C ενώνεται με σ δεσμό μ' ένα άτομο H (επικάλυψη τροχιακών *sp-s*), ενώ τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ένα δεσμό σ (επικάλυψη τροχιακών *sp-p*) και δύο π δεσμούς (επικάλυψη τροχιακών *p-p*), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.13.



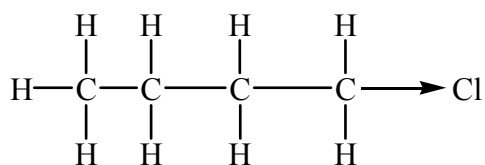
ΣΧΗΜΑ 5.13 Σχηματισμός μορίου του αιθινίου (C₂H₂). Διακρίνονται οι σ και οι π δεσμοί.

Επαγωγικό φαινόμενο

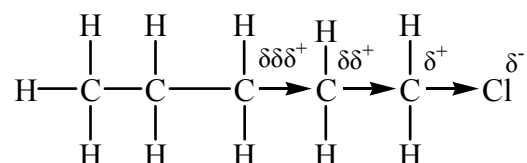
Πολλές φορές η κατανομή των ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς δεν είναι συμμετρική. Δηλαδή, τα δεσμικά ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από το ένα άτομο απ' ότι το άλλο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένας πολικός ομοιοπολικός δεσμός, ο οποίος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χημική δράση του μορίου. Η πολικότητα αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των συνδεδεμένων ατόμων. Όμως, η πόλωση ενός δεσμού μπορεί να επηρεαστεί και από γειτονικά άτομα ή ομάδες ατόμων που έλκουν ή απωθούν ηλεκτρόνια.

➤ *Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.*

Για παράδειγμα στο 1-χλωροβουτάνιο ο δεσμός C-Cl είναι πολικός γιατί το Cl, ως πλέον ηλεκτραρνητικό του C, έλκει περισσότερο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτό μπορούμε να το συμβολίσουμε ως εξής:



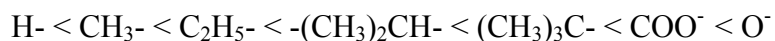
όπου, το βέλος από σύμβαση, κατευθύνεται προς το άτομο που έλκει περισσότερο το ζεύγος ηλεκτρονίων. Η πόλωση αυτή μεταξύ C-Cl μεταδίδεται και στους γειτονικούς δεσμούς C-C, με αποτέλεσμα να τους πολώνει, σύμφωνα με το σχήμα:



Δηλαδή, η παρουσία του Cl προκαλεί έλλειμμα ηλεκτρικού φορτίου στο πρώτο άτομο άνθρακα (φορτίο δ^+). Αυτό με τη σειρά του έλκει ηλεκτρόνια από το δεύτερο άτομο άνθρακα (που αποκτά μικρότερο φορτίο $\delta\delta^+$) και το δεύτερο έλκει ηλεκτρόνια από το τρίτο άτομο άνθρακα. (που αποκτά ακόμα μικρότερο φορτίο $\delta\delta\delta^+$). Μετά το τρίτο άτομο άνθρακα η μετατόπιση ηλεκτρονίων θεωρείται αμελητέα και μπορεί να αγνοηθεί.

➤ Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα προκαλούν το **-I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι: $\text{C}_6\text{H}_5- < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F} < -\text{CN} < -\text{NO}_2$.

➤ Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο**. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

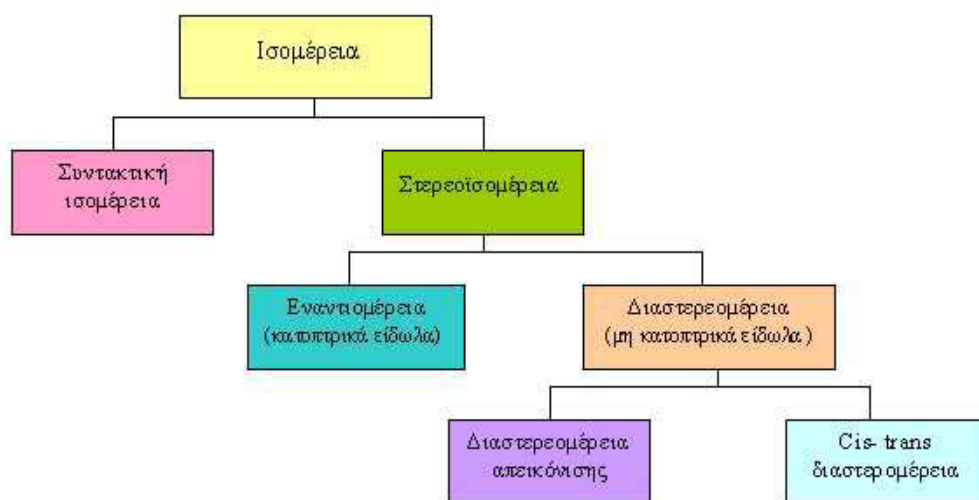


Με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύονται πολλές ιδιότητες οργανικών ενώσεων, καθώς και μηχανισμοί πολλών αντιδράσεων. Να θυμίσουμε ότι με το επαγωγικό φαινόμενο ερμηνεύεται πολλές φορές η ισχύς ενός οξέος ή μιας βάσης σε συσχετισμό με τη μοριακή δομή τους (π.χ. γιατί το χλωροαιθανικό οξύ είναι ισχυρότερο οξύ από το αιθανικό οξύ, βλέπε κεφάλαιο 3).

5.2 Στερεοϊσομέρεια (εναντιοστερεομέρεια και διαστερεομέρεια)

Γενικά

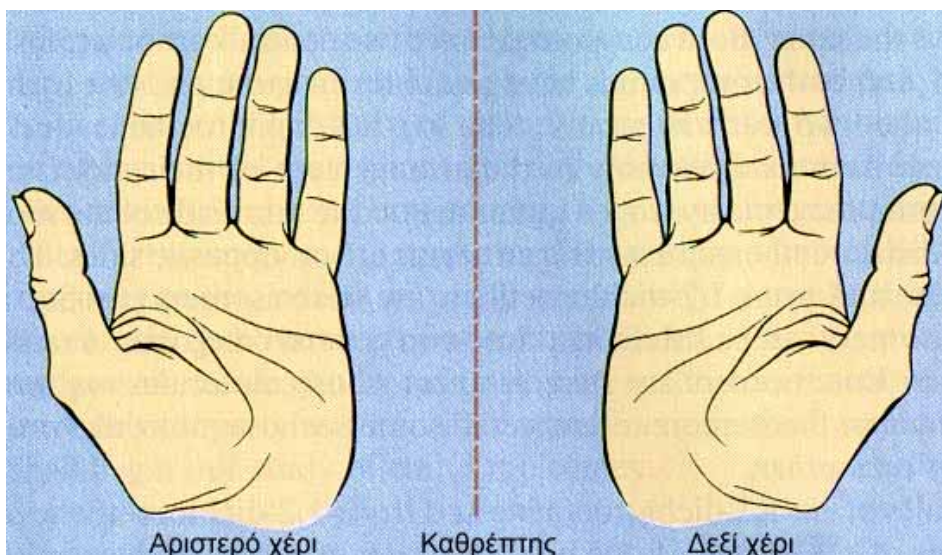
Ισομέρεια έχουμε όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο έχουν διαφορές στις ιδιότητες τους (φυσικές και χημικές). Μια μορφή ισομέρειας είναι και η στερεοϊσομέρεια, όπου οι ισομερείς ενώσεις (στερεοϊσομερείς) έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετική στερεοχημική διάταξη. Η στερεοϊσομέρεια μπορεί να διακριθεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες την εναντιομέρεια και τη διαστερεομέρεια. Η γεωμετρική ισομέρεια (cis-trans ισομέρεια), σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, εντάσσεται στη διαστερεομέρεια. Η παραπάνω διάκριση απεικονίζεται διαγραμματικά στο παρακάτω σχήμα:



Εναντιομέρεια - Χειρόμορφα ή χειρικά μόρια

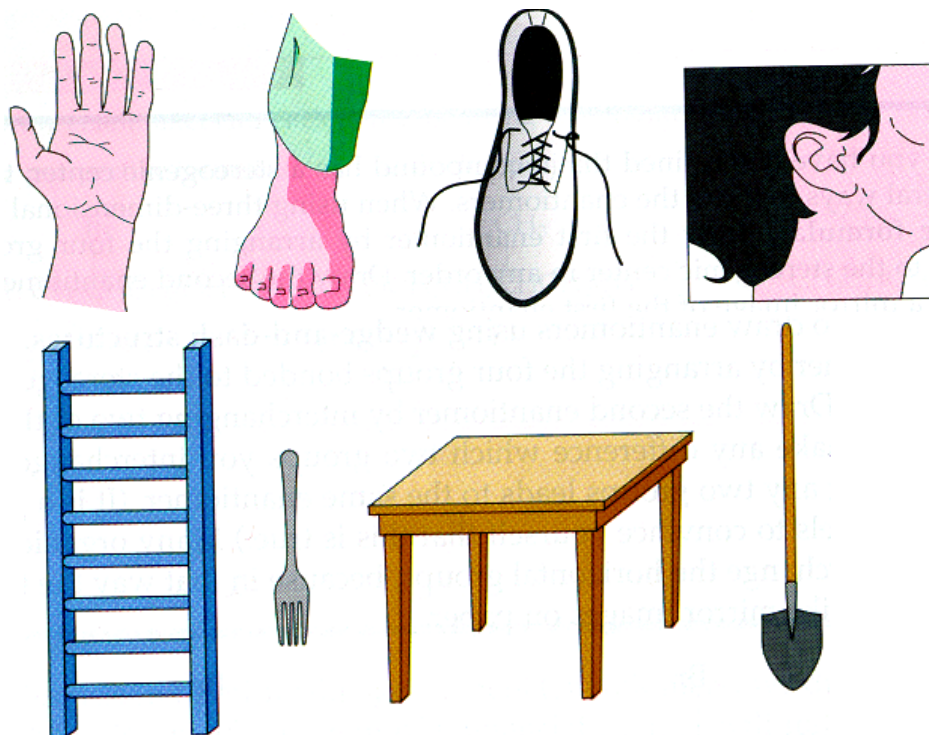
Αν πάρουμε για παράδειγμα το πλαστικό ομοίωμα της παλάμης ενός χεριού, μπορούμε χωρίς δυσκολία να πούμε αν η παλάμη αυτή ανήκει σε δεξί ή αριστερό χέρι. Αυτό οφείλεται στο ότι οι δύο παλάμες μας δεν είναι με τον ίδιο τρόπο διαμορφωμένες στο χώρο, παρ' όλο που έχουν τον ίδιο αριθμό δακτύλων, τοποθετημένων με την ίδια ακριβώς σειρά. Γι' αυτό και το δεξί γάντι μπαίνει στο δεξί χέρι και αντίστοιχα το αριστερό γάντι στο αριστερό χέρι. Οι παλάμες μας, δηλαδή, παρ' όλο που δεν είναι απολύτως ίδιες, έχουν κάποια συγκεκριμένη σχέση μεταξύ τους.

Αν το δεξί χέρι πλησιάσει ένα επίπεδο καθρέφτη, το είδωλό του μέσα στον καθρέφτη θα είναι το αριστερό χέρι. Δηλαδή, η διάταξη των δύο χεριών στο χώρο δεν είναι τυχαία, αλλά έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο σ' επίπεδο καθρέφτη.



ΣΧΗΜΑ 5.14 Οι παλάμες των χεριών μας έχουν σχέση ειδώλου προς αντικείμενο, χωρίς να συμπίπτουν μεταξύ τους.

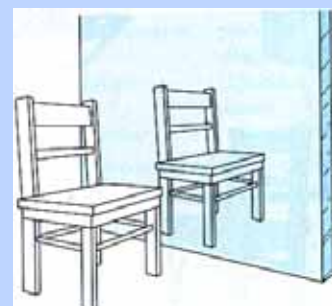
Υπάρχουν και άλλα αντικείμενα που παρουσιάζουν αυτή τη σχέση ειδώλου προς αντικείμενο π.χ. ένα ζευγάρι παπούτσια, ένα ζευγάρι βίδες με ανάποδες «βόλτες» κλπ. Τα σώματα αυτά ονομάζονται **χειρόμορφα** ή **χειρικά**. Υπάρχουν βέβαια και αντικείμενα που δεν είναι χειρικά π.χ. μια σκάλα, ένα τραπέζι κλπ. (βλέπε σχήμα 5.15).



ΣΧΗΜΑ 5.15 Υπάρχουν αντικείμενα χειρικά (πάνω σειρά) και μη χειρικά (κάτω σειρά).



Το αριστερό χέρι δε ταυτίζεται με το δεξί (κατοπτρικό είδωλο) με υπέρθεση.



Τεστ χειρομορφίας. Αν το είδωλο είναι διαφορετικό από το αντικείμενο, τότε το σώμα είναι χειρικό (πχ παλάμη). Αν το είδωλο ταυτίζεται με το αντικείμενο (π.χ. καρέκλα), τότε το σώμα είναι μη χειρικό).

Αντίστοιχα, στη χημεία υπάρχουν μόρια χειρικά και μόρια μη χειρικά .

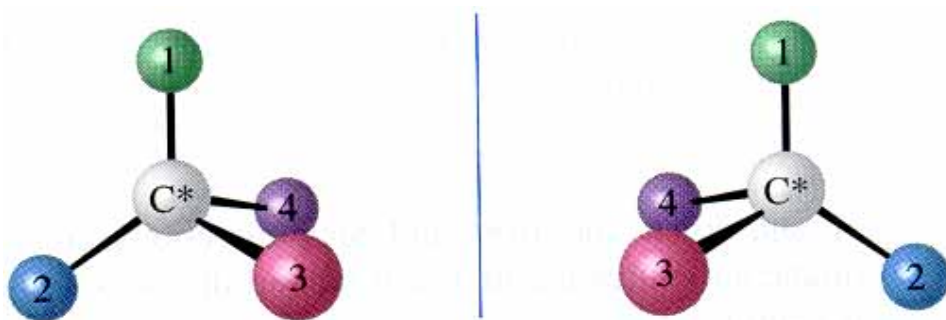
➤ *Χειρικά* (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι μιας ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια.

Μια ένωση χωρίς χειρικότητα δεν εμφανίζει εναντιομέρεια. Δηλαδή, η χειρικότητα αποτελεί την αναγκαία και ικανή συνθήκη για την ύπαρξη της εναντιομέρειας.

Μια ένωση για να παρουσιάζει εναντιομέρεια πρέπει να στερείται επιπέδου συμμετρίας. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως όταν στο μόριο της ένωσης περιέχεται τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικές ομάδες.

➤ Ένα άτομο άνθρακα το οποίο είναι συνδεδεμένο με τέσσερις διαφορετικές ομάδες, αποτελεί ένα **ασύμμετρο ή στερεογονικό κέντρο** και συμβολίζεται με C*.

Να ξεκαθαρίσουμε ότι η χειρομορφία είναι μια ιδιότητα που αφορά ολόκληρο το μόριο, ενώ το στερεογονικό κέντρο αποτελεί την αιτία της χειρομορφίας.



ΣΧΗΜΑ 5.16 Η παρουσία στερεογονικού κέντρου (ασύμμετρου κέντρου) στο μόριο μιας ένωσης οδηγεί σε δύο εναντιομερείς ενώσεις.

• Επίπεδο συμμετρίας αντικειμένου(μορίου) ονομάζεται το επίπεδο που χωρίζει το αντικείμενο (μόριο) με τέτοιο τρόπο, ώστε το μισό μόριο να αποτελεί ακριβές είδωλο του άλλου μισού.

Παράδειγμα 5.1

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν στερεογονικό (ή ασύμμετρο) κέντρο. Όπου υπάρχει αυτό να σημειωθεί κατάλληλα.

α) 1-προπανόλη

β) 2-βουτανόλη

γ) βουτανικό οξύ

δ) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ

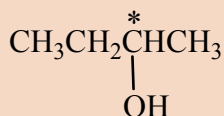
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα

β)

Ο σημειωμένος C* είναι ασύμμετρος και οι



τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι -H, -OH, -CH₃, -CH₂CH₃-

γ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ Δεν έχει ασύμμετρο κέντρο άνθρακα

δ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{COOH}$ Ο σημειωμένος C^* είναι ασύμμετρος και οι τέσσερις διαφορετικές ομάδες είναι $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Εφαρμογή

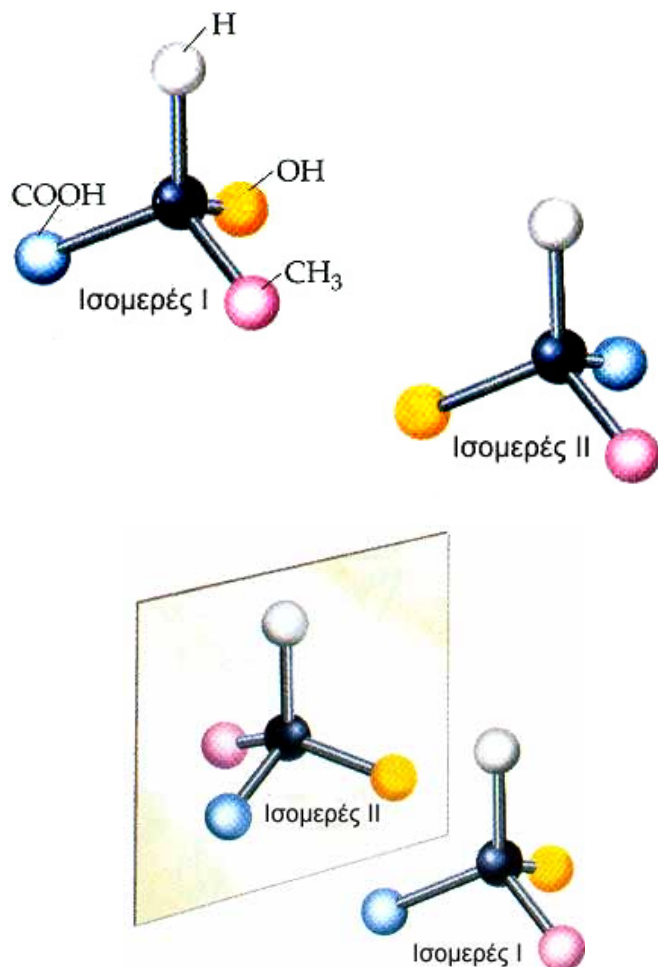
Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο κέντρο άνθρακα, όπου υπάρχει αυτό, να σημειωθεί κατάλληλα.

α) 1-χλωροβουτάνιο β) 2-βρωμοπεντάνιο

γ) 2-μεθυλοβουτανάλη δ) 1-εξένιο

Στεreoχημική απεικόνιση *R* και *S*

Όπως αναφέραμε, μια οργανική ένωση με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (C^*) έχει δύο στερεοϊσομερή. Ας πάρουμε για παράδειγμα το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ). Η ένωση αυτή, λόγω του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα που διαθέτει απαντά σε δύο μορφές (εναντιομερείς). Αυτό εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί με τη χρήση μοριακών μοντέλων, της μορφής που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.17.



ΣΧΗΜΑ 5.17 Απεικόνιση εναντιομερών του γαλακτικού οξέος με μοριακά μοντέλα. Όπως φαίνεται οι ενώσεις αυτές έχουν σχέση αντικειμένου-κατοπτρικού ειδώλου, χωρίς να ταυτίζονται με υπέρθεση.

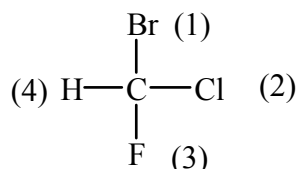
Γενικά, όμως, η απεικόνιση στερεοχημικών τύπων (**στερεοαπεικόνιση**) κατ' αυτό τον τρόπο δεν είναι εύκολη, ιδιαίτερα αν η ένωση είναι πολύπλοκη. Στη δεκαετία του '50, οι Cahn, Ingold και Prelog ανέπτυξαν μια μέθοδο για τη στερεοαπεικόνιση μιας ένωσης. Η μέθοδος στηρίζεται σε ορισμένους κανόνες, με βάση τους οποίους οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα διατάσσονται με μια ορισμένη **σειρά «προτεραιότητας»**. Με βάση τη διάταξη αυτή καθορίζεται η στερεοαπεικόνιση της ένωσης

Ας πάρουμε για παράδειγμα το μόριο του βρωμοφθοροχλωρομεθανίου (CHFCIBr). Στο μόριο αυτό, το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά άτομα: το H, το Br, το F και το Cl. Τα άτομα αυτά διατάσσονται σύμφωνα με τον εξής κανόνα:

1^{ος} κανόνας προτεραιότητας των υποκαταστατών που συνδέονται με

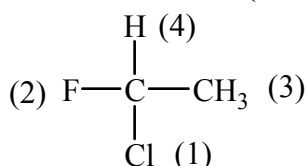
Το άτομο που συνδέεται με το C^* και έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό κατατάσσεται πρώτο (1), ακολουθεί το (2) με τον αμέσως μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, το (3) με τον αμέσως μεγαλύτερο, ενώ το άτομο με το χαμηλότερο ατομικό αριθμό χαρακτηρίζεται τέταρτο (4).

Έτσι, στην περίπτωση μας, το Br (με ατομικό αριθμό 35) προηγείται όλων των άλλων, το Cl (με ατομικό αριθμό 17) προηγείται των υπόλοιπων δύο και το F (με ατομικό αριθμό 9) προηγείται του H (με ατομικό αριθμό 1). Έτσι, συμβολικά έχουμε: **$\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$** . Επιπλέον, ο υποκαταστάτης που προηγείται όλων των άλλων χαρακτηρίζεται 1, ο αμέσως επόμενος 2, ο άλλος 3, και αυτός με την

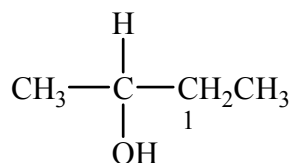


ελάχιστη προτεραιότητα 4. Δηλαδή,

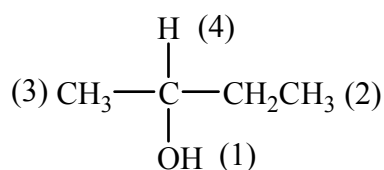
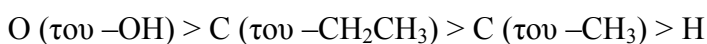
Ας δούμε τώρα ένα άλλο παράδειγμα: Στο μόριο του 1-φθορο-1-χλωροαιθανίου (CH_3CHFCI) υπάρχει μια διαφορά από το προηγούμενο παράδειγμα: ο ένας από τους τέσσερις υποκαταστάτες που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα δεν είναι άτομο, αλλά μια ομάδα ατόμων. Στην περίπτωση αυτή η σειρά προτεραιότητας καθορίζεται με βάση τους **ατομικούς αριθμούς μόνο των ατόμων που συνδέονται άμεσα με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα**. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα ενδιαφερθούμε μόνο για τον ατομικό αριθμό του άνθρακα που υπάρχει στο μεθύλιο, αφού αυτός είναι που συνδέεται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα. Η σειρά λοιπόν προτεραιότητας των υποκαταστατών είναι: **$\text{Cl} > \text{F} > \text{C (του } -\text{CH}_3) > \text{H}$** . Δηλαδή,



Στο μόριο, όμως, της 2-βουτανόλης ο πρώτος κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό της προτεραιότητας των υποκαταστατών. Γεννάται δηλαδή το ερώτημα, ποιος υποκαταστάτης προηγείται, το μεθύλιο ή το αιθύλιο;



Γενικά, όταν δύο (ή και περισσότερα) άτομα από αυτά που συνδέονται με το ασύμμετρο άτομο του άνθρακα είναι όμοια, οπότε ο βασικός κανόνας δεν επαρκεί για τον καθορισμό προτεραιότητας των υποκαταστατών, εξετάζουμε τι συνδέεται άμεσα με το καθένα από αυτά τα όμοια άτομα. Στην περίπτωση της 2-βουτανόλης, ο άνθρακας του CH_3 - συνδέεται με τρία άτομα υδρογόνου (H, H, H), ενώ ο άνθρακας-1 του CH_3CH_2 - συνδέεται με ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα υδρογόνου (C, H, H). Η πρώτη τριάδα προκρίνεται της δεύτερης, επειδή ο ατομικός αριθμός του άνθρακα είναι μεγαλύτερος του H, γι' αυτό και το CH_3CH_2 - προηγείται του CH_3 -. Έτσι έχουμε:



Συνοψίζοντας, έχουμε:

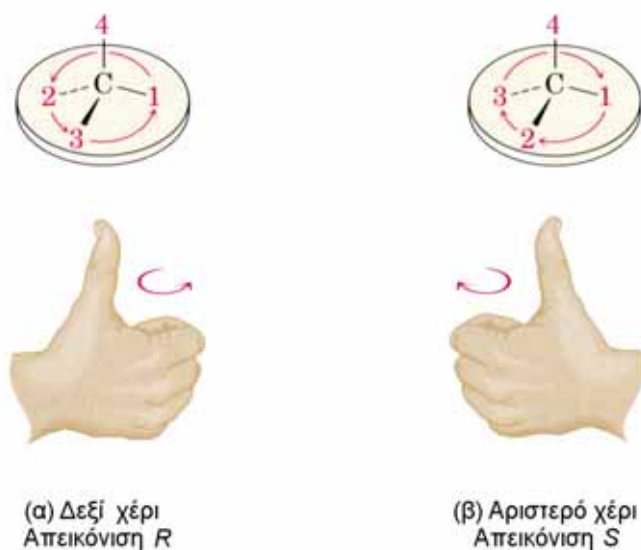
**2^{ος} κανόνας
προτεραιότητας
των
υποκαταστατών
που
συνδέονται με
C***

Αν η σχετική προτεραιότητα δύο ομάδων δε μπορεί να προσδιοριστεί με βάση τον κανόνα 1, τότε συγκρίνουμε τους ατομικούς αριθμούς των δεύτερων κατά σειρά ατόμων κάθε υποκαταστάτη. Αν είναι αναγκαίο συνεχίζουμε και στο τρίτο ή τέταρτο άτομο, ώσπου να καταλήξουμε σε κάποιο σημείο διαφοροποίησης.

Προσδιορισμός απεικόνισης *R* και *S*

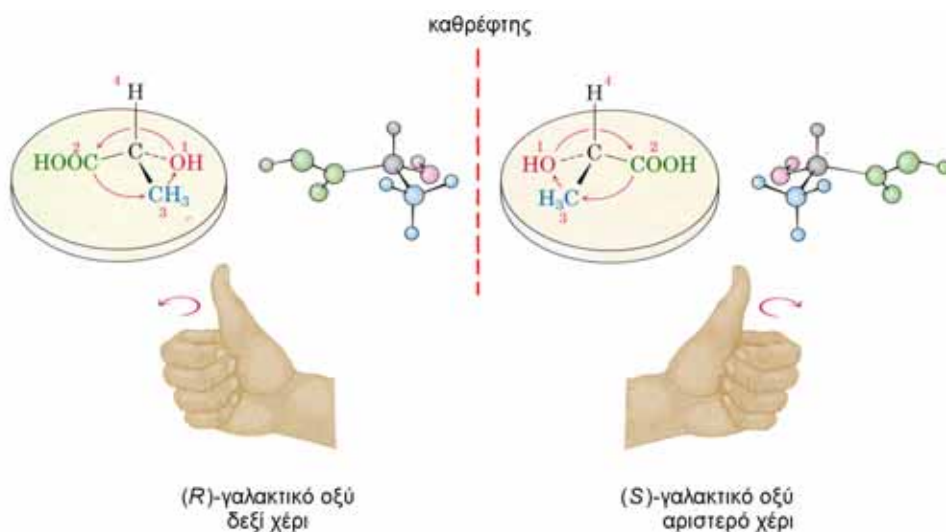
Έχοντας προσδιορίσει τη σειρά προτεραιότητας των τεσσάρων ομάδων του ασύμμετρου ατόμου άνθρακα, μπορούμε να απεικονίσουμε στερεοχημικά μια ένωση, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Προσανατολίζουμε το μόριο, ώστε ο υποκαταστάτης με τη μικρότερη προτεραιότητα (4) να βρεθεί στην πάνω θέση. Κρατάμε το ένα χέρι μας με τα δάχτυλα κλειστά, αλλά τον αντίχειρα τεντωμένο, ώστε να κατευθύνεται στον υποκαταστάτη με την ελάχιστη προτεραιότητα (4). Αν χρησιμοποιούμε το δεξί μας χέρι και τα δάχτυλα κλείνουν προς την κατεύθυνση των τριών ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1→2→3), τότε η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως *R* (από τη λατινική λέξη Rectus, δηλαδή δεξιό). Αν

χρησιμοποιούμε το αριστερό μας χέρι και τα δάχτυλα μας κλείνουν προς την κατεύθυνση των ομάδων με ελαττούμενη προτεραιότητα (1→2→3) τότε, η εξεταζόμενη στερεοαπεικόνιση του χειρικού μορίου χαρακτηρίζεται ως *S* (από τη λατινική λέξη *Sinister*, δηλαδή αριστερό). Όλη αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 5.18 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης ενός χειρικού μορίου.

Παρακάτω δίνεται σχηματικά ο προσδιορισμός της στερεοαπεικόνισης των δύο εναντιομερών μορφών του γαλακτικού οξέος.



ΣΧΗΜΑ 5.19 Εικονική παρουσίαση της διαδικασίας για τον προσδιορισμό της στερεοαπεικόνισης του γαλακτικού οξέος.

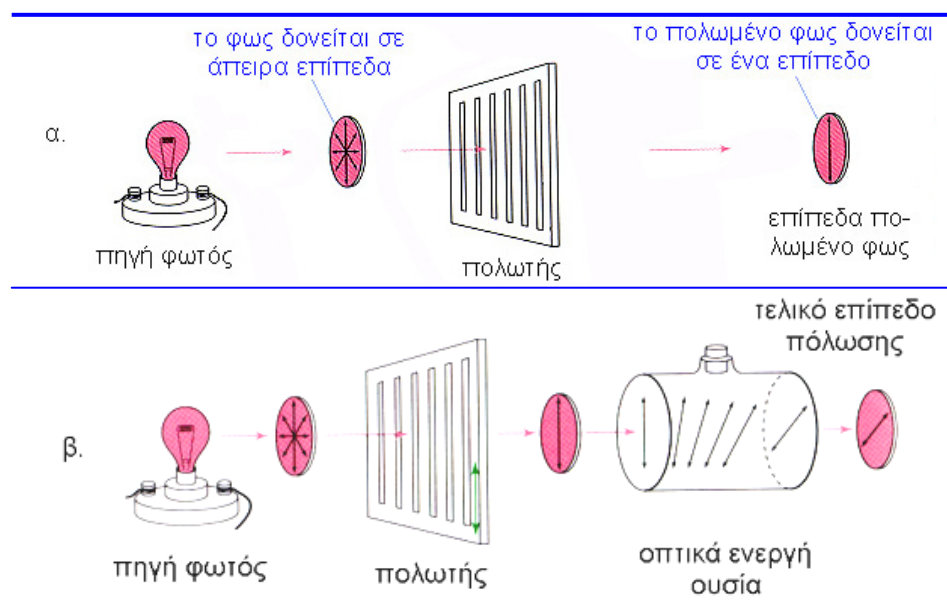
Ιδιότητες εναντιομερών - Στροφική ικανότητα - Ρακεμικά μίγματα

Τα εναντιομερή έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες (π.χ. το ίδιο σημείο ζέσεως, το ίδιο σημείο τήξεως, την ίδια διαλυτότητα). Διαφέρουν μόνο ως προς τη φορά στροφής του πολωμένου φωτός. Τι είναι όμως πολωμένο φως;

Το φως θεωρείται κύμα το οποίο δονείται σε απεριόριστο αριθμό επιπέδων που περνούν από τη γραμμή διάδοσής του.

- Πολωμένο είναι το φως του οποίου οι ταλαντώσεις γίνονται μόνο σ' ένα από τα δυνατά επίπεδα που περνάει από τη γραμμή διάδοσής του.

Το πολωμένο φως ονομάζεται και επίπεδα πολωμένο φως. Το κοινό φως μετατρέπεται σε επίπεδα πολωμένο φως αν διέλθει μέσα από ένα φακό Polaroid ή από πρίσμα Nicol.



ΣΧΗΜΑ 5.20

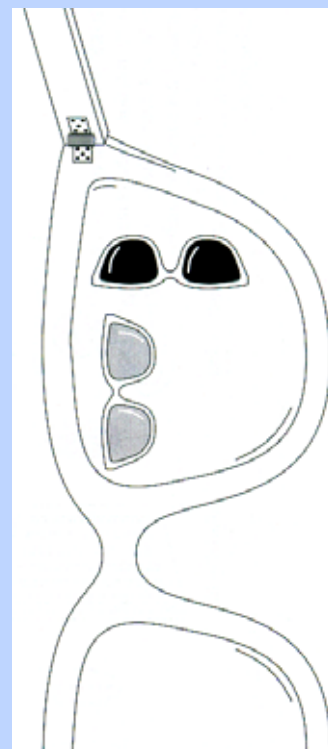
α. Μετατροπή κοινού φωτός σε επίπεδα πολωμένο φως.
β. η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός

- Οπτικά ενεργή ουσία είναι η ουσία που στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.
- Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες.

Τα εναντιομερή, δηλαδή, στρέφουν το επίπεδα πολωμένο φως κατά την ίδια απόλυτη τιμή, αλλά με αντίθετο σημείο στροφής. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με ένα (-). Δεν μπορούμε από τη στερεοχημική διάταξη να προβλέψουμε αν μια οπτικά ενεργή ένωση στρέφει δεξιά (+) ή αριστερά (-) το επίπεδο του πολωμένου φωτός. Υπάρχουν ενώσεις R που είναι (+), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (-), αλλά υπάρχουν και ενώσεις R που είναι (-), οπότε οι αντίστοιχες S είναι (+).

Η γωνία στροφής προσδιορίζεται πάντοτε πειραματικά.

- Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.



Αν τα επίπεδα πόλωσης του φωτός είναι κάθετα μεταξύ τους, τότε το φως δεν περνάει σχεδόν καθόλου (όπως συμβαίνει στα γυαλιά ηλίου).

Πολωσίμετρο – Ειδική στροφική ικανότητα

Η μέτρηση της γωνίας στροφής του πολωμένου φωτός γίνεται με ένα όργανο που λέγεται **πολωσίμετρο**. Το όργανο αυτό περιλαμβάνει μια πηγή φωτός, δύο φακούς Polaroid και μεταξύ των δύο φακών υπάρχει σωλήνας στον οποίο προσθέτουμε την προς εξέταση οπτικά ενεργό ουσία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 5.21 Σχηματική παρουσίαση ενός πολωσίμετρου. Η οπτικά ενεργή ουσία στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

Η γωνία στροφής, όπως μετριέται με το πολωσίμετρο, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της οπτικά ενεργής ουσίας καθώς και του μήκους της κυψελίδας στην οποία εισάγεται το δείγμα. Η γωνία στροφής εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός και τη θερμοκρασία του εξεταζόμενου διαλύματος. Για συγκριτικούς λόγους χρησιμοποιείται η ειδική στρόφη $[\alpha]$. Κάθε οπτικά ενεργή ουσία έχει τη δική της χαρακτηριστική **ειδική στροφική ικανότητα ή ειδική στρόφη**.

Η ειδική στροφική ικανότητα μιας οπτικά ενεργούς ουσίας συμβολίζεται με $[\alpha]_D^T$ όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέτρηση και λ το μήκος κύματος του πολωμένου φωτός. Η ειδική στροφική ικανότητα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{a}{l \cdot c}$$

a : η μετρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής.

l : το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου που περιέχει το διάλυμα σε dm (στην πραγματικότητα είναι ο αριθμός των dm).

c : η συγκέντρωση του διαλύματος του δείγματος σε g/mL (στην πραγματικότητα είναι ο αριθμός των g/mL).

Παράδειγμα 5.3

Σε διάλυμα όγκου 10 ml περιέχονται 2 g οπτικά ενεργούς ουσίας και εισάγονται σε δοχείο πολωσιμέτρου μήκους 100 cm. Η παρατηρούμενη κατά το πείραμα γωνία στροφής είναι $+13,4^\circ$. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας;

ΛΥΣΗ

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = +13,4^\circ \\ l = 100 \text{ cm} = 10 \text{ dm} \\ c = \frac{2 \text{ g}}{10 \text{ mL}} \end{array} \right\} \Rightarrow [a] = \frac{\alpha}{l \cdot c} = \frac{+13,4^\circ}{10 \cdot 0,2} = +6,7^\circ$$

Εφαρμογή

Διάλυμα οπτικά ενεργούς ουσίας (Α) έχει όγκο 50 mL και περιέχει 5 g ουσίας. Εισάγεται σε δοχείο πολωσιμέτρου που έχει μήκος 40 cm και κατά το πείραμα παρατηρείται στροφή του επιπέδου πόλωσης κατά $-8,2^\circ$. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της Α;

$(-32,8^\circ)$

Ενώσεις με 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C* - Διαστερεομέρεια

Είδαμε ότι αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο C*, τότε η ένωση αυτή μπορεί να έχει δύο στερεοϊσομερείς μορφές, που είναι οπτικοί αντίποδες. Οι ισομερείς αυτές ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς και η μία χαρακτηρίζεται R και η άλλη S.

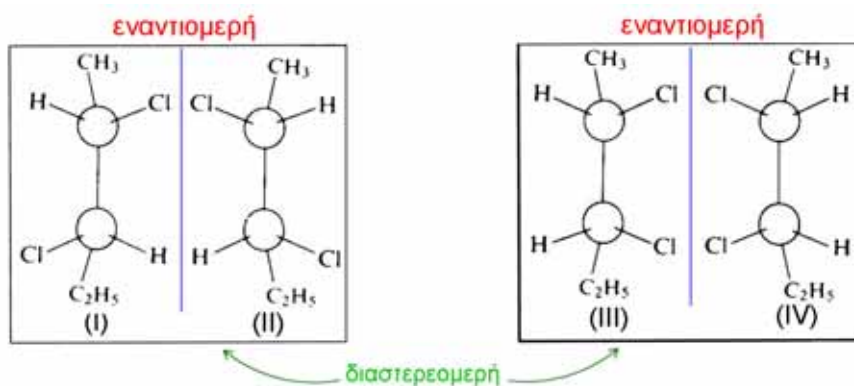
Όταν, όμως, στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 2 ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C, σε πόσες στερεοϊσομερείς μορφές μπορεί να βρίσκεται η ένωση; Η απάντηση είναι:

- Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν n ασύμμετρα άτομα C*, ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ 2^n .

Έτσι, αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν 3 ασύμμετρα άτομα (C*), η ένωση αυτή μπορεί να βρίσκεται σε $2^3 = 8$ το πολύ στερεοϊσομερείς μορφές. Λέμε το πολύ, γιατί όπως θα δούμε στη συνέχεια σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να βρίσκεται σε λιγότερες από 8, π.χ. σε 7 ή 6, ποτέ όμως σε περισσότερες από οκτώ.

Ας θεωρήσουμε τώρα την ένωση 2,3-διχλωροπεντάνιο.

Η ένωση περιέχει στο μόριό της δύο ασύμμετρα άτομα C* και απαντά σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Προφανώς το ζεύγος I και II είναι εναντιομερή. Το ίδιο ισχύει για το ζεύγος III και IV. Τα υπόλοιπα ζεύγη, όπως το I και το III, δεν είναι εναντιομερή και χαρακτηρίζονται ως **διαστερεομερή**.

Τα διαστερομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε ορισμένα (ένα ή περισσότερα) ασύμμετρα κέντρα, ενώ σε ορισμένα άλλα ασύμμετρα κέντρα έχουν την ίδια στερεοαπεικόνιση. Αντίθετα, τα εναντιομερή έχουν αντίθετες στερεοαπεικονίσεις σε όλα τα ασύμμετρα κέντρα.

➤ Γενικά, όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους, χαρακτηρίζονται διαστερομερείς. Δηλαδή, στερεομερή που δεν είναι κατοπτρικά είδωλα το ένα του άλλου ονομάζονται διαστερομερή.

Οι διαστερεοϊσομερείς ενώσεις, αντίθετα από τις εναντιομερείς, έχουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες και αρκετές διαφορές στις χημικές. Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε:

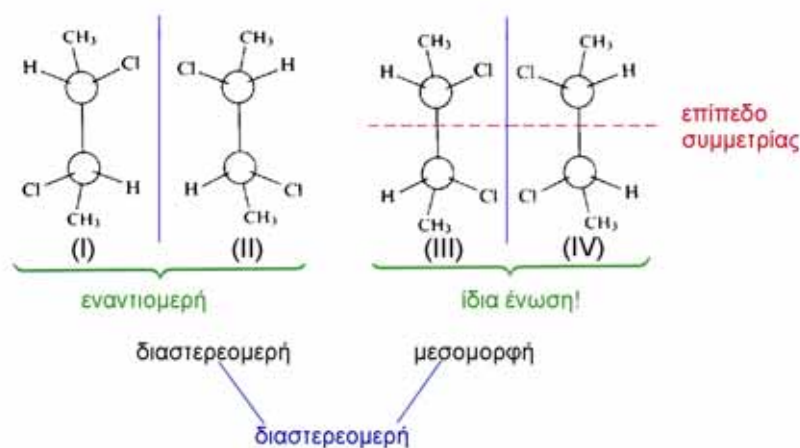
➤ Αν δύο στερεοϊσομερείς ενώσεις είναι οπτικοί αντίποδες είναι εναντιομερείς, αν δεν είναι, είναι διαστερεοϊσομερείς.

Μεσομορφή

Όταν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα C*, η ένωση αυτή δε βρίσκεται πάντοτε σε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές, μπορεί να βρίσκεται σε τρεις. Αυτό συμβαίνει όταν τα δύο ασύμμετρα άτομα C είναι ομοειδώς ασύμμετρα, δηλαδή, οι υποκαταστάτες του ενός είναι οι ίδιοι με τους υποκαταστάτες του άλλου.

Ας θεωρήσουμε το 2,3-διχλωροβουτάνιο

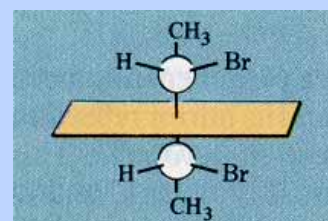
Η ένωση αυτή έχει τις παρακάτω τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές.



Οι δομές I και II χαρακτηρίζονται ως εναντιομερείς. Οι δομές III και IV συμπίπτουν, αφού το μόριο έχει επίπεδο συμμετρίας, άρα είναι μη χειρικό. Η τελευταία αυτή δομή είναι οπτικά ανενεργή και ονομάζεται μεσομορφή.

Δηλαδή, το 2,3-διχλωροβουτάνιο δεν εμφανίζεται σε τέσσερις, αλλά σε τρεις στερεοϊσομερείς μορφές.

Με την ίδια λογική, υπάρχουν ενώσεις με τρία ή περισσότερα ασύμμετρα άτομα C*, στις οποίες υπάρχουν τέτοια επίπεδα συμμετρίας, οπότε τα στερεοϊσομερή είναι λιγότερα από όσα προβλέπει ο τύπος 2^n .



Εμφάνιση μεσομορφής, λόγω του εσωτερικού επιπέδου συμμετρίας στο μόριο της ένωσης.

Παράδειγμα 5.4

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

- α. 2-βρωμοπεντάνιο
- β. 2,3-διβρωμοπεντάνιο
- γ. 2,4-διβρωμοπεντάνιο
- δ. 3-βρωμοπεντάνιο

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\overset{*}{\text{C}}$ έχουμε ένα ασύμμετρο C, άρα στην ένωση αντιστοιχούν δύο στερεοχημικοί τύποι

β. $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}\overset{*}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\overset{*}{\text{C}}$ έχουμε δύο ασύμμετρα C, άρα $2^2 = 4$ στερεοϊσομερή

γ. $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}\text{CH}_2\overset{*}{\text{CH}}\text{CH}_3$ $\overset{*}{\text{C}}$ έχουμε δύο ομοειδώς ασύμμετρα άτομα C με ίδιους υποκαταστάτες, άρα 3 στερεοϊσομερή.

δ. $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ Δεν έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα, δεν παρουσιάζει στερεοϊσομέρεια, άρα η ένωση αυτή έχει μία μόνο στερεοδιάταξη.

Εφαρμογή

Πόσες στερεοϊσομερείς μορφές έχουν οι παρακάτω ενώσεις:

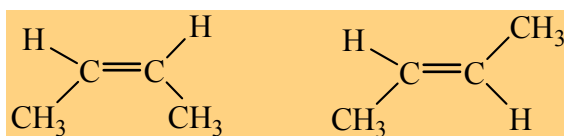
- α. 2-πεντανόλη
- β. 2,3-πεντανοδιόλη
- γ. 2,4-διχλωροπεντάνιο
- δ. 3-πεντανόλη

(α. 2, β. 4, γ. 3, δ. 1)

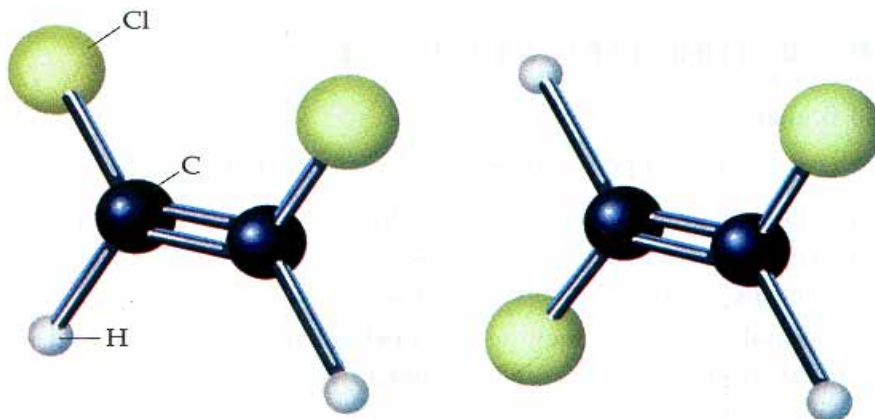
Γεωμετρική ισομέρεια

Όπως μάθαμε στο διπλό δεσμό ($>C=C<$) ο ένας δεσμός είναι σ (σίγμα) και ο άλλος π (πι). Ο π (πι) δεσμός εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή των ατόμων του άνθρακα γύρω από το διπλό δεσμό και αυτό αποτελεί τη βασική αιτία για την εμφάνιση στερεοϊσομέρειας. **Η στερεοϊσομέρεια αυτής της μορφής προϋποθέτει την παρουσία σε κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού δύο διαφορετικών υποκαταστατών.**

Αν πάρουμε για παράδειγμα το 2-βουτένιο, αυτό εμφανίζεται σε δύο στερεοϊσομερείς μορφές.

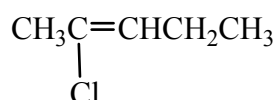


Η πρώτη μορφή όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) είναι από το ίδιο μέρος του επιπέδου, ονομάζεται *cis* και η άλλη μορφή, όπου δύο όμοιες ομάδες (τα δύο υδρογόνα) δεν είναι από την ίδια πλευρά, ονομάζεται *trans*. Αυτή η περίπτωση στερεοϊσομέρειας ονομάζεται **γεωμετρική** και απαντά μόνο σε οργανικές ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό $>C=C<$ εφ' όσον καθένα από τα άτομα του C συνδέεται με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες.

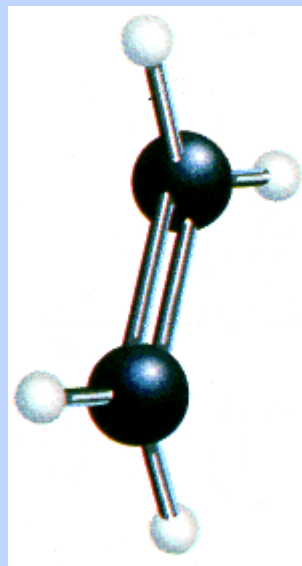
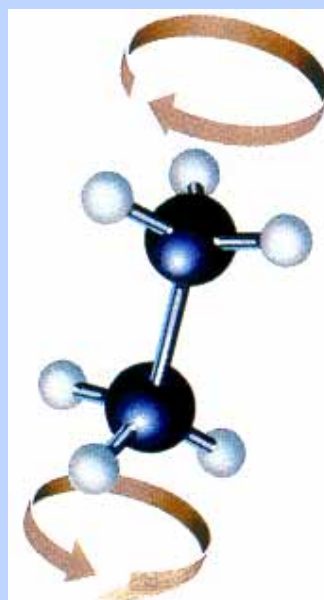


ΣΧΗΜΑ 5.22 Η γεωμετρική ισομέρεια με μοριακά μοντέλα. Αριστερά έχουμε το *cis*-1,2 διχλωροβουτένιο και δεξιά το *trans*-1,2 διχλωροβουτένιο.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια, χωρίς όμως να μπορούν να χαρακτηριστούν οι ενώσεις ως *cis* και *trans*. Παράδειγμα φέρνουμε το 2-χλωρο-2-πεντένιο,



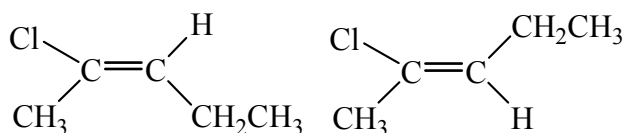
το οποίο εμφανίζει τα παρακάτω γεωμετρικά ισομερή.



Βασική αιτία για την εμφάνιση της γεωμετρικής ισομέρειας είναι η αδυναμία περιστροφής των ατόμων άνθρακα περί τον άξονα του διπλού δεσμού. Ακριβώς γι' αυτό στα αλκάνια, λόγω της ελεύθερης περιστροφής, είναι αδύνατον να εμφανιστεί γεωμετρική ισομέρεια.

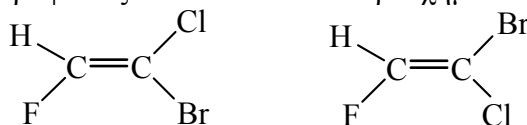
- Οι *cis* - *trans* στερεομερείς μορφές επειδή δεν είναι οπτικοί αντίποδες μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαστερεομερείς.

- Στην Οργανική Χημεία εμφανίζονται και άλλες περιπτώσεις γεωμετρικής στερεοϊσομέρειας, που δε θα μας απασχολήσουν.



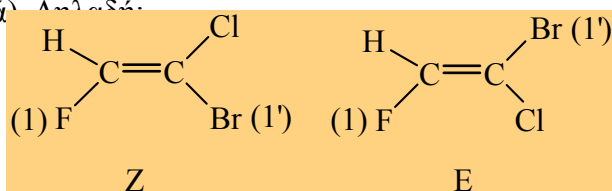
Z και E στερεοχημική διάταξη

Σήμερα υπάρχει ένας γενικότερος τρόπος χαρακτηρισμού των γεωμετρικά ισομερών ως Z ή E. Το 1-χλωρο-1-βρωμο-2-φθορο-αιθέριο $\text{CClBr} = \text{CHF}$ προφανώς απαντά σε δύο στερεοχημικούς τύπους:



που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν cis, trans. Σήμερα, τα γεωμετρικά ισομερή τα διακρίνουμε σε Z και E, λαμβάνοντας υπ' όψη τη γνωστή σειρά προτεραιότητας των υποκαταστατών. Έτσι, χαρακτηρίζουμε ως 1, 2 και 1', 2' τους υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με κάθε άτομο C του διπλού δεσμού. Χαρακτηρίζουμε 1 τον υποκαταστάτη που έχει το μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, ανάμεσα στους δύο υποκαταστάτες του πρώτου άνθρακα του διπλού δεσμού, (1^η προτεραιότητα) και 2 αυτόν με το μικρότερο ατομικό αριθμό (2^η προτεραιότητα). Με την ίδια λογική, χαρακτηρίζουμε και τους υποκαταστάτες του άλλου ατόμου άνθρακα του διπλού δεσμού ως 1' και 2'. Στο παραπάνω παράδειγμα έχουμε: 1 το ^9F , 2 το H, 1' το ^{35}Br , 2' το ^{17}Cl .

Αν οι υποκαταστάτες 1 και 1' είναι στο ίδιο μέρος του επιπέδου, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως Z (από το Zusammen = μαζί στα Γερμανικά), ενώ αν βρίσκονται στην αντίθετη μεριά, η στερεοαπεικόνιση χαρακτηρίζεται ως E (από το Entgegen = αντίθετα στα Γερμανικά).



Παράδειγμα 5.5

Σε ποιο από τα ισομερή διχλωροαιθένια εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τα διχλωροαιθένια είναι:

α. $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ 1,1-διχλωροαιθέριο

β. $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ 1,2-διχλωροαιθέριο

Στο (α), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού δεν είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες, άρα δεν εμφανίζει γεωμετρική ισομέρεια.

Στο (β), κάθε άτομο C του διπλού δεσμού είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες και εμφανίζει γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

Εφαρμογή

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των αλκενίων με μοριακό τύπο C_5H_{10} και να σημειωθεί σε ποια ή σε ποιες δομές εμφανίζεται γεωμετρική στερεοϊσομέρεια.

5.3 Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων και μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί βασικά να γίνει με δύο διαφορετικούς τρόπους :

α. Με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης

Δύο είναι τα κύρια είδη μηχανισμών: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αναπτύσσονται στην αμέσως επόμενη ενότητα.

β. Με βάση το είδος της αντίδρασης

Εδώ μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες αντιδράσεων:

την προσθήκη, την απόσπαση, την υποκατάσταση, τον πολυμερισμό, την οξειδωση - αναγωγή και τις αντιδράσεις οξέων - βάσεων.

Για εκπαιδευτικούς λόγους θα ξεκινήσουμε από τη δεύτερη κατηγορία ταξινόμησης, που είναι και πιο κοντά στα δεδομένα της ύλης της Β' Λυκείου και έτσι θα μας δοθεί η ευκαιρία να φρεσκάρουμε τις γνώσεις της προηγούμενης τάξης. Να παρατηρήσουμε, όμως, ότι μια οργανική αντίδραση μπορεί να ταξινομηθεί σε περισσότερες από μια κατηγορίες, όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω.

Αντιδράσεις προσθήκης

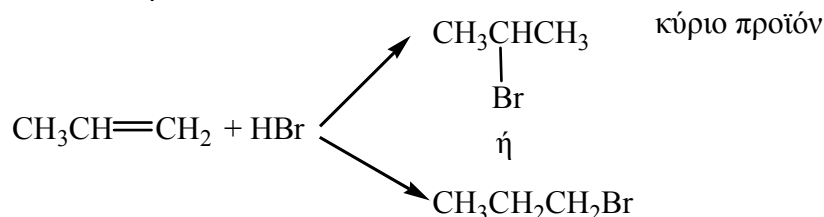
Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις προσθήκης είναι:

1. Προσθήκη στο διπλό δεσμό $>C=C<$



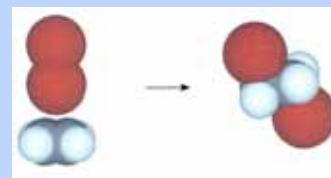
Γενικά, αν προσθέσουμε αλκένιο σε διάλυμα Br_2 σε τετραχλωράνθρακα, τότε το αλκένιο αντιδρά με το Br_2 και το διάλυμα του Br_2 , από κόκκινο που είναι, αποχρωματίζεται. Ανάλογες αντιδράσεις προσθήκης με Br_2 δίνουν και άλλοι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Γενικότερα, η προσθήκη Br_2 αποτελεί ένα απλό εργαστηριακό έλεγχο της ακορεστότητας, καθώς η άμεση εξαφάνιση της κόκκινης χροιάς του Br_2 σημαίνει ότι η ένωση είναι ακόρεστη.

Κατά την προσθήκη HBr ή HOH ή HA στο προπένιο είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα



Το κύριο προϊόν, δηλαδή αυτό που σχηματίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα από το άλλο, προβλέπεται από τον κανόνα του Markovnikov.

- Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$)



Εικονική παρουσίαση της αντίδρασης Br_2 με αιθένιο, κάνοντας χρήση μοριακών μοντέλων.



1. Ατμοί Br_2 διαχωρίζονται με γυάλινη επιφάνεια από αέριο αιθένιο.
2. Απομάκρυνση της γυάλινης επιφάνειας.
3. Το αιθένιο αποχρωματίζει ατμούς του Br_2 , ενώ παράλληλα σχηματίζονται σταγονίδια 1,2-διβρωμοαιθανίου.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov: όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως $H^{\delta+}$) στον άνθρακα με τα περισσότερα υδρογόνα.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν κατά την προσθήκη:

α. HCl σε 1-βουτένιο

β. HBr σε 2-μεθυλο-2-βουτένιο



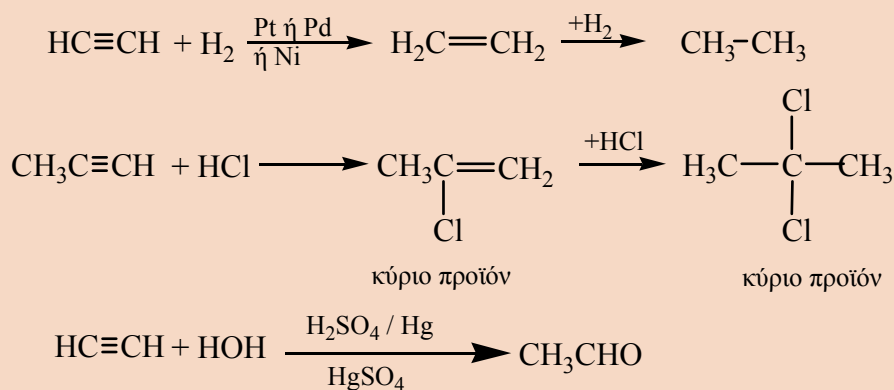
Vladimir Markovnikov (1837-1904). Γεννήθηκε στη Ρωσία. Ήταν καθηγητής στα πανεπιστήμια του Καζάν, της Οδησσού και της Μόσχας.

2. Προσθήκη στον τριπλό δεσμό $-C \equiv C-$

Οι αντιδράσεις αυτές μοιάζουν πολύ με τις αντίστοιχες αντιδράσεις προσθήκης του διπλού δεσμού, με τη διαφορά ότι εδώ καταναλώνεται διπλάσια ποσότητα αντιδραστήριου απ' ότι στο διπλό δεσμό, καθώς η προσθήκη γίνεται σε δύο βήματα. Πρώτα, προστίθεται ένα μόριο στον τριπλό δεσμό, οπότε προκύπτει ένωση με διπλό δεσμό και στη συνέχεια προστίθεται άλλο νέο μόριο, ώστε ο διπλός δεσμός να γίνει απλός.

Επίσης, οι αντιδράσεις προσθήκης στα ασύμμετρα αλκίνια ακολουθούν τον κανόνα του Markovnikov. Τέλος, να προσέξουμε την προσθήκη νερού στα αλκίνια, που όπως θα εξηγήσουμε στο παρακάτω παράδειγμα, γίνεται σε ένα στάδιο.

Παράδειγμα 5.6



Στην τελευταία αντίδραση σχηματίζεται ενδιάμεσα η ασταθής ένωση $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ (ενόλη) η οποία μετατρέπεται στη συνέχεια σε καρβονυλική ένωση.

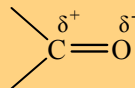
Εφαρμογή

Να γραφούν οι αντιδράσεις προσθήκης HCl και H_2O σε προπίνιο μέχρι να καταλήξουμε σε κορεσμένη ένωση.

• Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, στο πρώτο στάδιο προσθήκης.

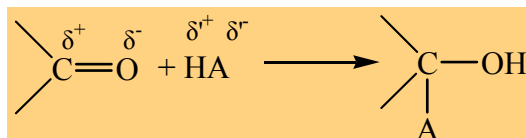
• Όταν σε μια ένωση, το ίδιο άτομο C συνδέεται με υδροξύλιο και με διπλό δεσμό με άλλο άτομο C, η ένωση είναι σε ισορροπία με καρβονυλική ένωση, η οποία συνήθως επικρατεί.

3. Προσθήκη στο καρβονύλιο των αλδευδών και κετονών:

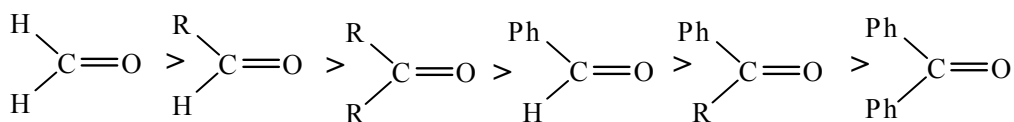


Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Γι' αυτό και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό των αλκενίων, είναι ισχυρά πολωμένος. Εξ' αιτίας αυτού οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν εύκολα αντιδράσεις προσθήκης με ενώσεις του $\delta^+ \delta^-$ τύπου:

σύμφωνα με το σχήμα:



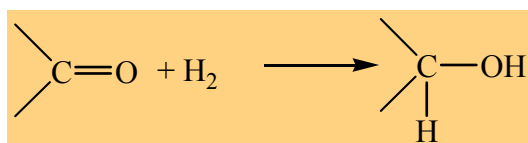
Η σειρά δραστηριότητας των καρβονυλικών ενώσεων, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, είναι:



Όπου, R- είναι αλκύλιο ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$) και Ph- είναι φαινύλιο (C_6H_5-)

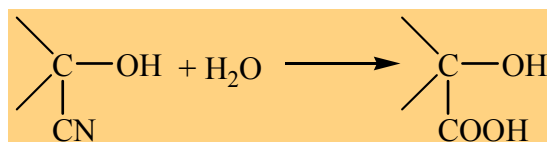
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων προσθήκης στο καρβονύλιο είναι:

1. Η προσθήκη H_2 προς σχηματισμό αλκοολών



2. Η προσθήκη HCN, προς σχηματισμό κυανιδρινών

Η υδρόλυση των κυανιδρινών οδηγεί στη σύνθεση α-υδροξυοξέων ή 2-υδροξυοξέων:



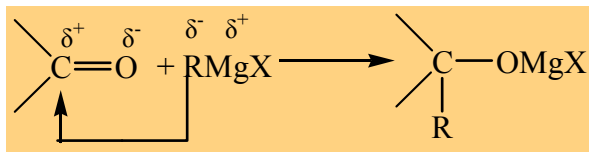
3. Η προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard που οδηγεί τελικά, μετά από υδρόλυση, στη σύνθεση αλκοολών.

Ο Γάλλος χημικός François Grignard συνέθεσε πρώτος ενώσεις του τύπου RMgX που ονομάζονται αλκυλομαγνησιοαλογονίδια ή αντιδραστήρια Grignard προς τιμή του.

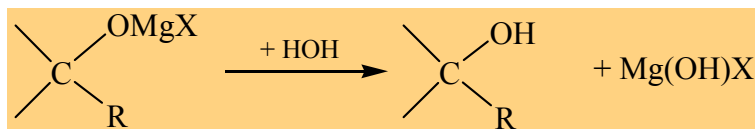


François Grignard (1871-1935). Γεννήθηκε στη Γαλλία. Η εργασία στην οποία ανέφερε τη σύνθεση των αντιδραστηρίων του δημοσιεύτηκε το 1900. Τα επόμενα 5 χρόνια έγιναν 200 επιστημονικές δημοσιεύσεις για τις οργανομαγνησιακές ενώσεις. Πήρε το βραβείο Νόμπελ για τη Χημεία το 1912.

Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα είναι: $R^{\delta-}(MgX)^{\delta+}$ και η προσθήκη αυτών στο καρβονύλιο $>C=O$ γίνεται σύμφωνα με το σχήμα:



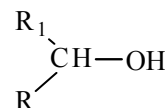
Το προϊόν της προσθήκης στη συνέχεια υδρολύεται, οπότε έχουμε:



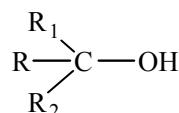
Να παρατηρήσουμε ότι,

α. Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης που χρησιμοποιούμε προκύπτει και άλλη αλκοόλη. Δηλαδή,

από φορμαλδεΐδη ($HCHO$) και $RMgX$ προκύπτει η πρωτοταγής αλκοόλη της μορφής RCH_2OH , από άλλες αλδεΐδες ($R_1CH=O$) προκύπτουν δευτεροταγείς αλκοόλες

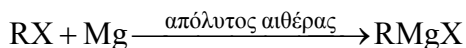


από κετόνες $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C=O \\ | \\ R_2 \end{array}$ προκύπτουν τριτοταγείς αλκοόλες



β. Στις αντιδράσεις αυτές αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα (αντιδράσεις ανοικοδόμησης).

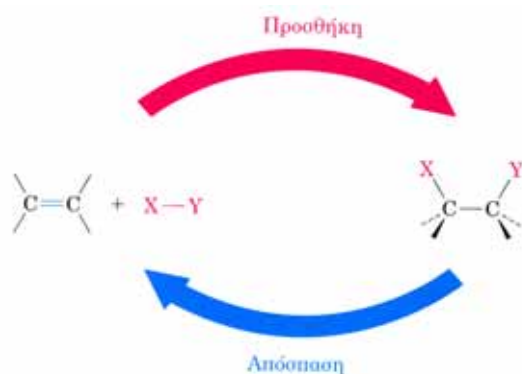
γ. Τα αντιδραστήρια Grignard παρασκευάζονται κατά την επίδραση Mg σε διάλυμα RX σε απόλυτο αιθέρα.



Ο αιθέρας πρέπει να είναι απόλυτος, γιατί η παραμικρή ποσότητα νερού αντιδρά με το $RMgX$ και δίνει αλκάνιο, οπότε καταστρέφεται το αντιδραστήριο Grignard: $RMgX + HOH \rightarrow RH + Mg(OH)X$

Αντιδράσεις απόσπασης

Οι αντιδράσεις απόσπασης είναι στην ουσία αντίθετες των αντιδράσεων προσθήκης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



• Τα αντιδραστήρια Grignard ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -μαγνησιοαλογονίδιο Π.χ. CH_3MgCl μεθυλομαγνησιοχλωρίδιο

• Θυμηθείτε ότι τα αλκύλια έχουν το γενικό τύπο $C_nH_{2n+1}-$

$n=1$ CH_3- μεθύλιο

$n=2$ CH_3CH_2- αιθύλιο

$n=3$ $CH_3CH_2CH_2-$ προπύλιο

$n=3$ $(CH_3)_2CH-$ ισοπροπύλιο

$n=4$ $CH_3CH_2CH_2CH_2-$ βουτύλιο

$n=4$ $(CH_3)_2CHCH_2-$ ισοβουτύλιο

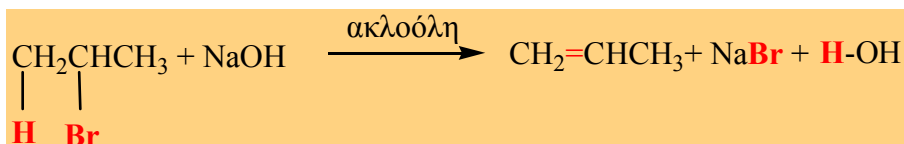
$n=4$ $(CH_3)_3C-$ τριτοταγές βουτύλιο

$n=4$ $(CH_3CH_2)(CH_3)CH-$ δευτεροταγές βουτύλιο

Συνήθως στις αντιδράσεις αυτές αποσπάται ένα ή και περισσότερα μόρια ανόργανης ουσίας (π.χ H_2 , HCl , HOH) από μία κορεσμένη ένωση, οπότε προκύπτει ακόρεστη ένωση με διπλό ή τριπλό δεσμό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι:

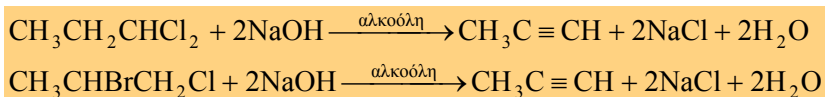
1. η αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκενίων

Π.χ κατά τη θέρμανση 1-βρωμοπροπανίου με αλκοολικό διάλυμα $NaOH$, αποσπάται ένα μόριο HBr και δημιουργείται προπένιο.

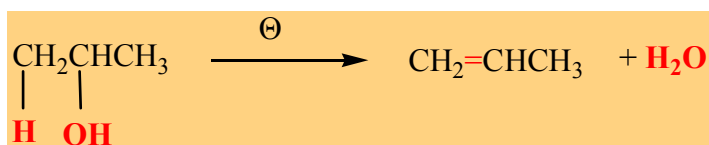


2. η αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων προς σχηματισμό αλκινίων

Αν αποσπάσουμε δύο μόρια HCl από το 1,1-διχλωροπροπάνιο ή από το 1,2-διχλωροπροπάνιο με αντίστοιχο τρόπο δημιουργείται προπίνιο.



3. η αφυδάτωση κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών προς σχηματισμό αλκενίων

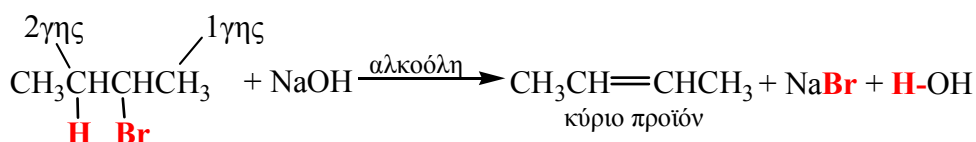


Η αντίδραση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με θέρμανση στους $170^\circ C$ παρουσία πυκνού H_2SO_4 .

Στις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών και αφυδραλογόνωσης αλκυλαλογονιδίων το κύριο προϊόν καθορίζεται από τον κανόνα του Saytseff

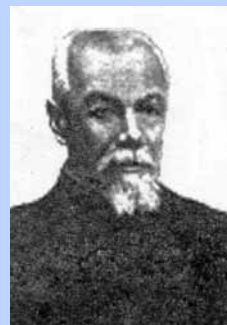
➤ Σύμφωνα με τον κανόνα του Saytseff, κατά την απόσπαση μορίου HA από οργανική ένωση, το H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.

Δηλαδή, κατά την απόσπαση HBr από το 2-βρωμοβουτάνιο το κύριο προϊόν είναι το 2-βουτένιο.



Εφαρμογή

Ποιο είναι το κύριο προϊόν της απόσπασης HBr από το 2-βρωμοπεντάνιο και από το 2-βρωμο-2-μέθυλο βουτάνιο;



Alexander Zaitsev ή Saytseff (1841-1910). Γεννήθηκε στο Καζάν της Ρωσίας. Σπούδασε Χημεία στο Παρίσι και έγινε καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Καζάν.

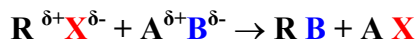
Αντιδράσεις υποκατάστασης

Στις αντιδράσεις αυτές δύο αντιδρώντα ανταλλάσσουν κάποιο τμήμα τους για να σχηματίσουν δύο νέα προϊόντα. Οι αντιδράσεις δηλαδή αυτές έχουν τη γενική μορφή: $A-B + \Gamma-\Delta \rightarrow A-\Gamma + B-\Delta$

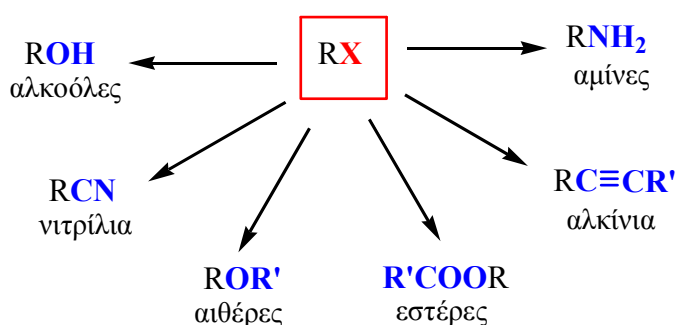
Σ' αυτή την κατηγορία αντιδράσεων ένα άτομο ή μία ομάδα ατόμων αντικαθίσταται από μία άλλη.

Χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης είναι :

1. Οι αντιδράσεις των αλκυλαλογονιδίων (RX) με ενώσεις του τύπου, $A^{\delta+}B^{\delta-}$. Οι αντιδράσεις αυτές έχουν τη γενική μορφή



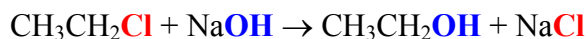
και αποτελούν τη βάση για τη σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών ενώσεων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



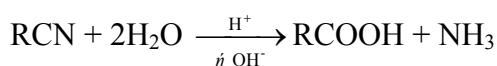
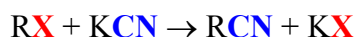
Να επισημάνουμε ότι τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C-X. Η δραστικότητα τους ακολουθεί τη σειρά: $RI > RBr > RCI > RF$.

Παραδείγματα αντιδράσεων αυτής της μορφής δίνονται παρακάτω:

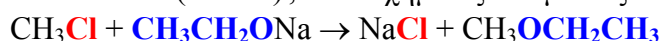
α. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με υδατικό διάλυμα NaOH στην οποία ευνοείται η υποκατάσταση του αλογόνου από υδροξύλιο, π.χ.



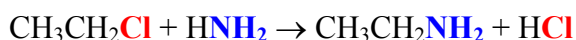
β. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με κυανιούχο κάλιο (KCN) οδηγεί στο σχηματισμό νιτρίλιου (RCN), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να υδρολυθεί προς σχηματισμό οξέος.



γ. Η αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με αλκοξείδιο του νατρίου (RONa) οδηγεί στο σχηματισμό αιθέρα. Αν διαλέξουμε διαφορετικά αλκύλια στο RX και στο R'ONa ($R \neq R'$), τότε σχηματίζεται μικτός αιθέρας. π.χ.



δ. Με αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με NH_3 παίρνουμε αμίνες. π.χ.



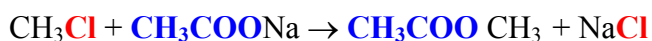
ε. Με άλατα καρβοξυλικών δίνουν εστέρες. π.χ.

• Κατά την αντίδραση $C_nH_{2n+1}Cl$ με αλκοολικό διάλυμα NaOH ευνοείται η απόσπαση HCl και η δημιουργία αλκενίου, ενώ κατά την αντίδραση $C_nH_{2n+1}Cl$ με υδατικό διάλυμα NaOH ευνοείται η αντικατάσταση -Cl από -OH και η δημιουργία αλκοόλης.

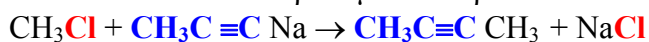
• Τα νιτρίλια της μορφής RCN ονομάζονται με βάση το συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα και τη κατάληξη -νιτρίλιο π.χ. CH_3CN αιθανονιτρίλιο

• Οι πρωτοταγείς αμίνες της μορφής RNH_2 , ονομάζονται με βάση την ονομασία του αλκυλίου και την κατάληξη αμίνη π.χ. CH_3NH_2 μεθυλαμίνη

• Στην πραγματικότητα η αμίνη αντιδρά με το HCl και δίνει άλας $CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$. Από το άλας αυτό με προσθήκη βάσης παράγεται αμίνη



στ. Με ακετυλίδια παίρνουμε ανώτερα αλκίνια. π.χ.



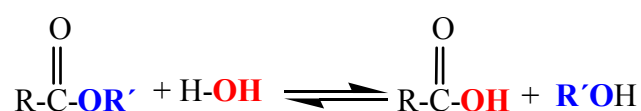
2. Οι αντιδράσεις αλογόνωσης των αλκοολών (ROH)

Χαρακτηριστική είναι η υποκατάσταση υδροξυλίου (-OH) με Cl κατά την αντίδραση αλκοόλης με θειονυλοχλωρίδιο SOCl_2 .



Το τελικό προϊόν (RCl) εύκολα απομονώνεται, καθώς τα δευτερεύοντα προϊόντα (SO₂, HCl) είναι αέρια και απομακρύνονται.

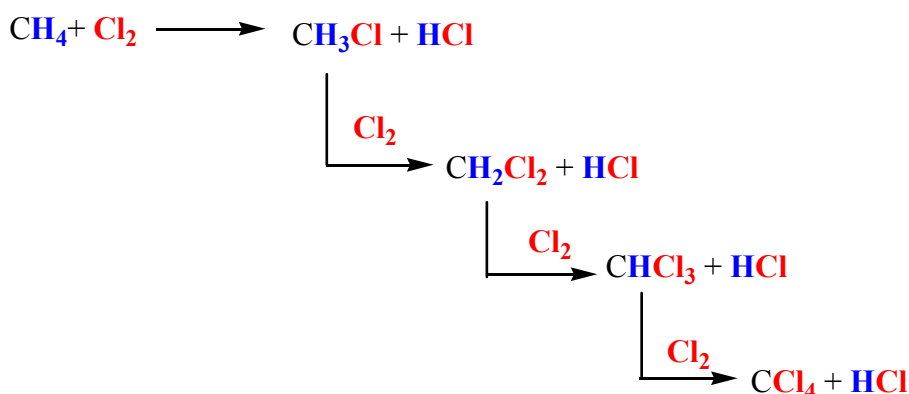
3. Οι αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης των εστέρων και της εστεροποίησης των αλκοολών



Η προς τα δεξιά αντίδραση χαρακτηρίζεται υδρόλυση και γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ η προς τα αριστερά ονομάζεται εστεροποίηση και γίνεται σε όξινο περιβάλλον (π.χ. H_2SO_4). Οι αντιδράσεις αυτές είναι σε χημική ισορροπία, οπότε ανάλογα με τις συνθήκες η αντίδραση ωθείται προς τα δεξιά (υδρόλυση) ή προς τα αριστερά (εστεροποίηση).

4. Η αλογόνωση των αλκανίων

Η αλογόνωση των αλκανίων είναι μια υποκατάσταση φωτοχημική που γίνεται μέσω ριζών και που δε σταματά στη λήψη μονοπαραγώγου, αλλά συνεχίζει, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται μίγματα προϊόντων. Π.χ η αλογόνωση του CH_4 παρουσία διάχυτου φωτός οδηγεί στις παρακάτω αντιδράσεις :

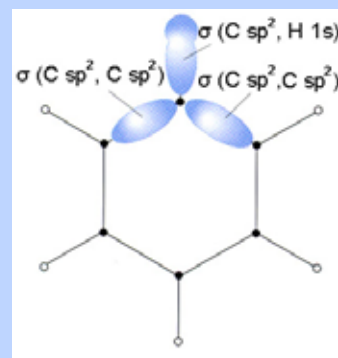


5. Η αρωματική υποκατάσταση

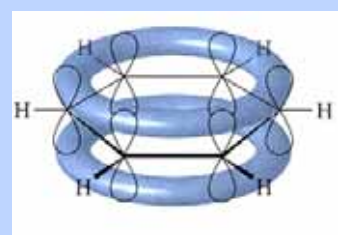
Είναι γνωστό ότι τα άτομα του άνθρακα του βενζολίου συνδέονται μεταξύ τους ανά δύο με τον ίδιο τρόπο που δεν είναι ούτε απλός ούτε διπλός δεσμός. Ο δεσμός αυτός είναι δηλαδή ένας ενδιάμεσος δεσμός μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.

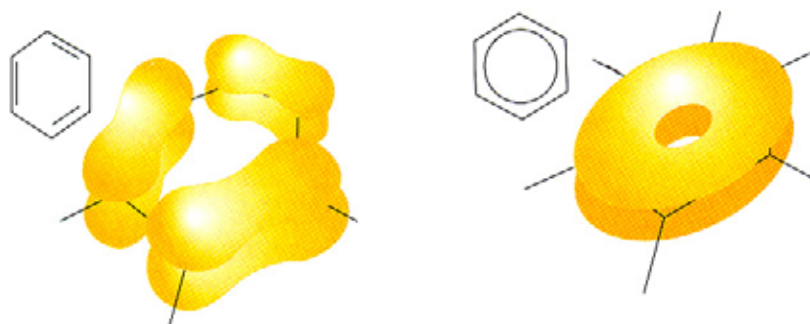
Κβαντομηχανική περιγραφή της δομής του βενζολίου

Στο βενζόλιο κάθε άτομο άνθρακα είναι συνδεδεμένο με δύο άλλα άτομα άνθρακα και ένα άτομο υδρογόνου με σ δεσμούς που προέρχονται από επικάλυψη sp^2 υβριδικών τροχιακών (όπως στο αιθένιο). Το βενζόλιο είναι ένα επίπεδο μόριο, καθώς όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Επίσης όλες οι γωνίες δεσμών είναι 120° .



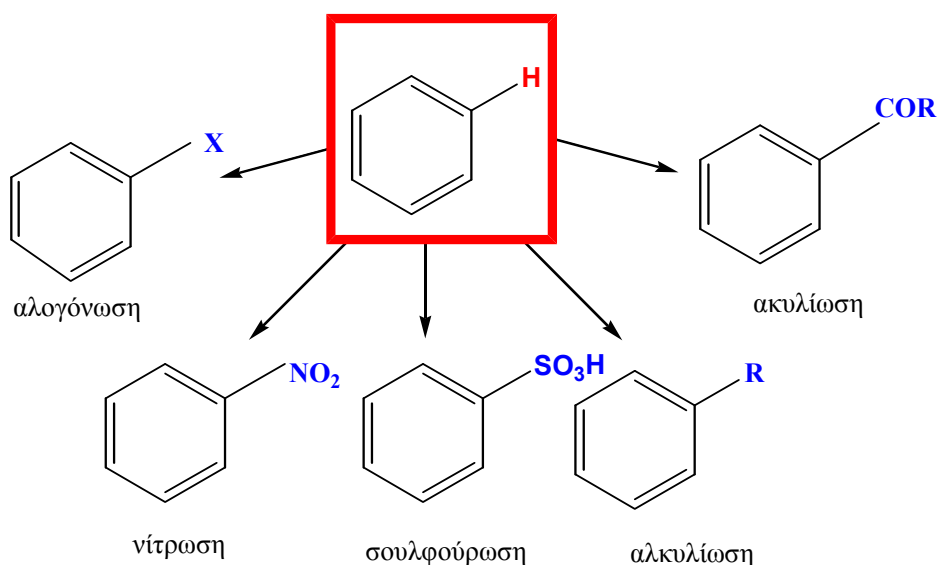
Επιπλέον κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει από ένα p τροχιακό κάθετο στο επίπεδο του εξαμελούς δακτυλίου τα οποία επικαλύπτονται σχηματίζοντας π -δεσμούς. Κατά το σχηματισμό των π -δεσμών κάθε p τροχιακό επικαλύπτεται με τα δύο γειτονικά του, με αποτέλεσμα το π τροχιακό να είναι **μη εντοπισμένο**, να συνδέει δηλαδή και τα έξι άτομα άνθρακα και να εκτείνεται πάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου.





5.23 Η δομή του βενζολίου δεν είναι αυτή που πρότεινε ο Kekulé (αριστερό σχήμα). Η δομή του βενζολίου χαρακτηρίζεται από δύο δακτυλοειδή ηλεκτρονιακά νέφη (μη εντοπισμένα) το ένα πάνω και το άλλο κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

Εξ' αιτίας αυτού ο βενζολικός δακτύλιος δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης και η συμπεριφορά αυτή αποτελεί τη βάση του χημικού χαρακτήρα των αρωματικών ενώσεων (*αρωματικός χαρακτήρας*). Παρακάτω δίνονται σχηματικά οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης του βενζολίου. Με βάση τις αντιδράσεις αυτές μπορούν να παρασκευαστούν χιλιάδες υποκατεστημένες αρωματικές ενώσεις.



- Η νίτρωση επιτυγχάνεται με χρήση μείγματος πυκνού HNO_3 και πυκνού H_2SO_4 (οξύ νίτρωσης).

- Η αλογόνωση γίνεται με X_2 παρουσία FeX_3 ή AlX_3 .

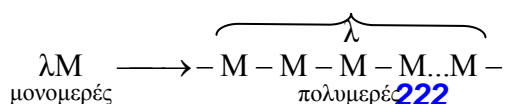
- Η σουλφούρωση γίνεται με πυκνού H_2SO_4 .

- Η αλκυλίωση γίνεται με RX παρουσία AlX_3 , ενώ η ακυλίωση γίνεται με παρουσία RCOX παρουσία AlX_3 .

Πολυμερισμός

Μέχρι τώρα η μελέτη των οργανικών ενώσεων είχε περιοριστεί σε μικρά μόρια. Όμως υπάρχουν και πελώρια μόρια, τα οποία περιέχουν εκατοντάδες χιλιάδες άτομα, τα *μακρομόρια*. Τα μακρομόρια τόσο τα φυσικά (π.χ. άμυλο), όσο και τα συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο) οφείλουν το μέγεθός τους στον πολυμερισμό, τη συνένωση δηλαδή μικρών μορίων (μονομερή). Η δε διαδικασία της συνένωσης ονομάζεται πολυμερισμός.

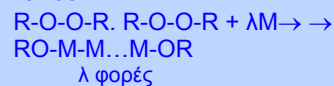
Αν συμβολίσουμε με M το μονομερές, μπορούμε να γράψουμε:



- Polymers, από τα ελληνικά: πολλά μέρη.

- Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πολυμερή. Στις ΗΠΑ παρασκευάζονται 12 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο.

- Πολλές φορές για να κλείσει η αλυσίδα ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία υπεροξειδικής ενώσεως του τύπου:



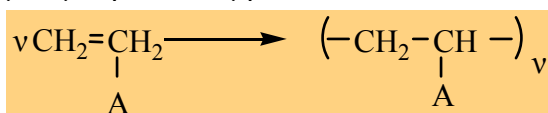
Όπως τα μικρά οργανικά μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις χημικές ιδιότητές τους, έτσι και τα πολυμερή που είναι γιγαντιαία μόρια παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τις φυσικές (μηχανικές) τους ιδιότητες. Τα πολυμερή έχουν επιφέρει επανάσταση τα τελευταία πενήντα χρόνια. Τα περισσότερα από τα υφάσματα, χρώματα, γυαλιά που χρησιμοποιούμε σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.

Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου καθώς και πολλών υποκατεστημένων παραγώγων του ακολουθεί ένα αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω ριζών, ο οποίος περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

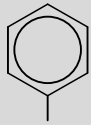
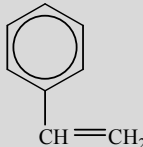
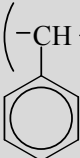
Χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων πολυμερισμού είναι:

α. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο $\text{CH}_2 = \text{CH}-$

Το μονομερές έχει το γενικό τύπο: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}$, όπου A είναι μονοσθενές στοιχείο ή μονοσθενής ρίζα. Η γενική αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να συμβολιστεί:



ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού των ενώσεων της μορφής $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}$

A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
H-	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ αιθυλένιο	πολυαιθυλένιο $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$	Πλαστικές σακκούλες, πλαστικά παιχνίδια
CH_3-	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ προπένιο	Πολυπροπένιο $\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \right)_n$	Πλαστικά σχοινιά
Cl-	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$ βινυλοχλωρίδιο	Πολυβινυλοχλωρίδιο $(-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -)_n$	Δίσκοι, πλαστικά χρώματα
φαινύλιο 	στυρόλιο  $\text{CH} = \text{CH}_2$	Πολυστυρόλιο $\left(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \right)_n$ 	Πλαστικά δάπεδα
κυάνιο CN-	ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$	Πολυακρυλονιτρίλιο $\left(-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}} - \right)_n$	Συνθετική υφάνσιμη ύλη (orlon)

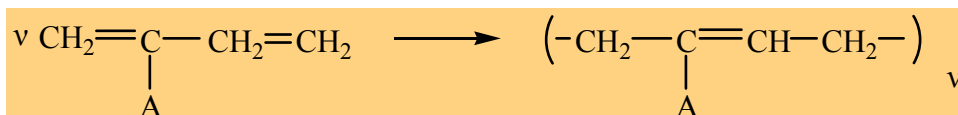


Απεικόνιση πολυαιθυλενίου σε μοριακό μοντέλο.

--	--	--	--

β. Πολυμερισμός 1,4

Την αντίδραση αυτή δίνουν τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους. Η γενική αντίδραση μπορεί να συμβολιστεί:



ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων πολυμερισμού 1, 4 των ενώσεων της μορφής: $\text{CH}_2=\underset{\text{A}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

A	Μονομερές	Πολυμερές	Χρήση
CH ₃ -	2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο ή ισοπρένιο $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_v$	Cis δομή, φυσικό καουτσούκ και συνθετικό καουτσούκ trans δομή, γουταπέρκα.
Cl-	2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right)_v$ νεοπρένιο	Τεχνητό καουτσούκ.
H-	1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_v$ Buna	Τεχνητό καουτσούκ.

γ. Συμπολυμερισμός

Δύο μόρια που το καθένα από μόνο του δίνει ένα πολυμερές, π.χ. το 1,3-βουταδιένιο που πολυμερίζεται σε Buna και το στυρόλιο που πολυμερίζεται σε πολυστυρόλιο, είναι δυνατόν να συμπολυμεριστούν και να δώσουν ένα νέο προϊόν το συμπολυμερές τους. Δηλαδή,

➤ Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται συμπολυμερισμός

Η δε κατανομή των μονομερών στο συμπολυμερές είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της αλυσίδας.

Το προϊόν συμπολυμερισμού του παραδείγματος που θίξαμε (1,3-βουταδιένιο και στυρόλιο) χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna S (από τα αρχικά Bu για το βουταδιένιο na για το Na παρουσία του οποίου γίνεται ο συμπολυμερισμός και S για το στυρόλιο). Αντίστοιχα από το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του



Απεικόνιση πολυαιθυλενίου με μοριακό μοντέλο σε συμπαγή μορφή

ακρυλονιτριλίου ($\text{CH}_2 = \text{CH-CN}$) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται και αυτό ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna N.

Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής

Οι αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής στην οργανική χημεία διέπονται από τις γενικές αρχές που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο της οξειδοαναγωγής στη Β' Λυκείου. Να θυμηθούμε λοιπόν τους ορισμούς :

Οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Αναγωγή είναι η ελάττωση του αριθμού οξείδωσης ατόμου ή ιόντος.

Ειδικά βέβαια στην οργανική μπορούμε να θεωρήσουμε:

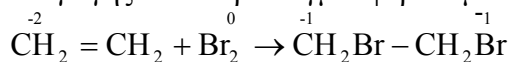
Οξείδωση είναι η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:

- με σχηματισμό των δεσμών C-O, C-N, C-X ή
- με διάσπαση των δεσμών C-H.

Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται:

- με σχηματισμό των δεσμών C-H ή
- με διάσπαση των δεσμών C-O, C-N, C-X.

Να παρατηρήσουμε ότι πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες έχουμε ήδη αναφερθεί, όπως αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξείδωσης - αναγωγής. Για παράδειγμα φέρνουμε την προσθήκη του Br_2 σε αιθένιο:



Ο C οξειδώνεται από A.O. = -2 σε -1 και το Br ανάγεται από A.O. = 0 σε -1. Επίσης μπορούμε να πούμε ότι το $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ οξειδώνεται, επειδή σχηματίζονται δύο δεσμοί C-Br.

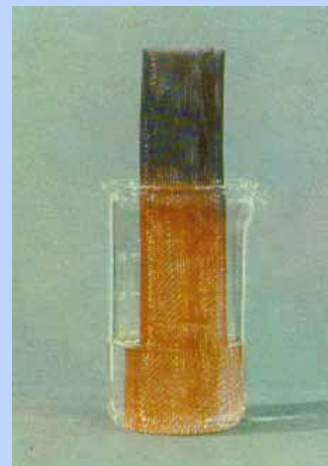
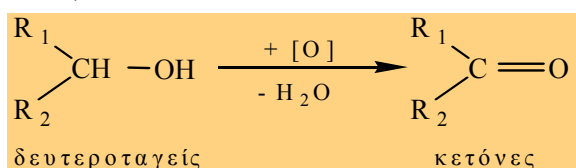
Αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην οργανική χημεία είναι οι εξής:

1. Οξείδωση αλκοολών

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε αλδεΐδες (διάσπαση ενός δεσμού C-H) και στη συνέχεια σε οξέα (σχηματισμός ενός δεσμού C-O), σύμφωνα με το σχήμα:



Οι δευτεροταγείς αλκοόλες οξειδώνονται σε κετόνες (διάσπαση ενός δεσμού C-H):



Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).



Αλκοτέστ μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

Από τα πιο κοινά οξειδωτικά μέσα για την οξείδωση των αλκοολών είναι το όξινο διάλυμα KMnO_4 και το όξινο διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Το πρώτο (KMnO_4) έχει χρώμα ιώδες και μετατρέπεται σε άχρωμο Mn^{2+} . Το δεύτερο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) είναι πορτοκαλί και μετατρέπεται σε πράσινο (Cr^{3+}). Το όξινο διάλυμα KMnO_4 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και οδηγεί τις πρωτοταγείς αλκοόλες αποκλειστικά σε καρβοξυλικά οξέα. Αντίθετα, η οξείδωση μιας πρωτοταγούς αλκοόλης μέχρι το στάδιο της αλδεΐδης γίνεται συνήθως με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε αλδεΐδες και οι δευτεροταγείς αλκοόλες σε κετόνες με θέρμανση παρουσία χαλκού (καταλυτική αφυδρογόνωση).

Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.

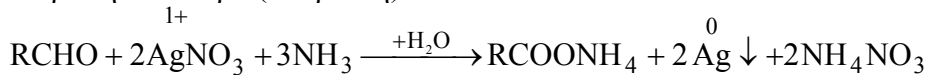
2. οξείδωση αλδεΐδης

Οι αλδεΐδες δεν οξειδώνονται μόνο από τα αντιδραστήρια που οξειδώνουν τις πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες (KMnO_4 και $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), αλλά και με πολύ ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι:

1. **Το αντιδραστήριο Fehling** (Φελίγγειο υγρό), που είναι αλκαλικό διάλυμα ιόντων Cu^{2+} , γαλάζιου χρώματος και το οποίο ανάγεται σε καστανέρυθρο ίζημα Cu_2O , σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

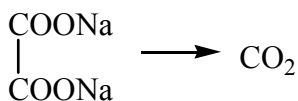
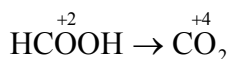


2. **Το αντιδραστήριο Tollens**, που είναι αμμωνιακό διάλυμα AgNO_3 , οξειδώνει την αλδεΐδη σε οξύ, ενώ ταυτόχρονα ο Ag^+ μετατρέπεται σε Ag , ο οποίος σχηματίζει στα τοιχώματα του δοχείου που γίνεται η αντίδραση κάτοπτρο (καθρέπτη).

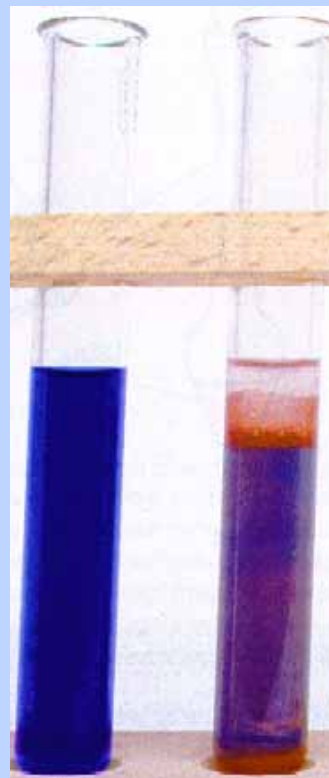


Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των αλδεϋδών.

3. Οξείδωση μεθανικού οξέος και αλάτων του και οξαλικού οξέος (αιθανοδικού) και αλάτων του.



Το παραγόμενο CO_2 προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο (διάλυμα Ca(OH)_2), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Φελίγγειο υγρό πριν και μετά την προσθήκη αλδεΐδης.



Οι αλδεΐδες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens και σχηματίζουν κάτοπτρο. Η αντίδραση αυτή χρησιμεύει για τη διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών.

Η συμπλήρωση των οργανικών αντιδράσεων οξείδωσης - αναγωγής, όπως αυτών που αναφέραμε παραπάνω, γίνεται με την ίδια σκέψη που κάναμε για τη συμπλήρωση των ανόργανων αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Η συνολική μεταβολή του Α.Ο. σε μια οργανική ένωση την μπορεί να υπολογιστεί με βάση τους εξής πρακτικούς κανόνες:

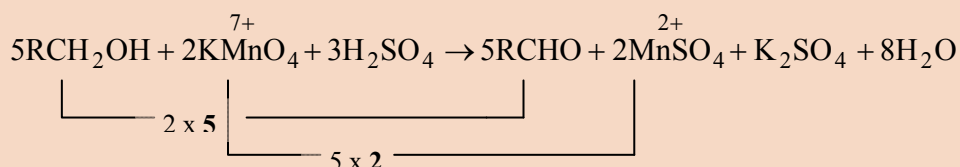
α. Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο H ή 1 άτομο αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση Α.Ο. = 1. Στην πραγματικότητα οξειδώνεται κάποιο άτομο C, αλλά αυτό δε

ΣΧΗΜΑ 5.24 Το CO₂ θολώνει το διάλυμα ασβεστόνευρου

β. Όταν μια οργανική ένωση κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου, έχουμε αύξηση Α.Ο. = 2.

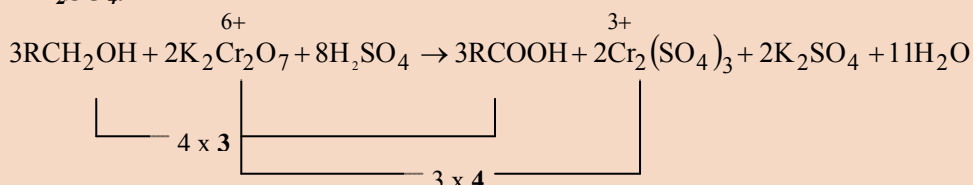
Παράδειγμα 5.7

α. Οξείδωση RCH_2OH σε $RCHO$ με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4



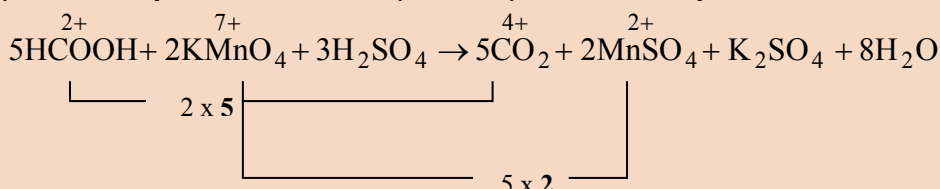
Κατά την οξείδωση αλκοόλης RCH_2OH σε αλδεΐδη $RCHO$ παρατηρείται αύξηση. Α.Ο. = 2, γιατί η αλκοόλη χάνει 2 άτομα H.

β. Οξείδωση RCH_2OH σε $RCOOH$ με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4 .



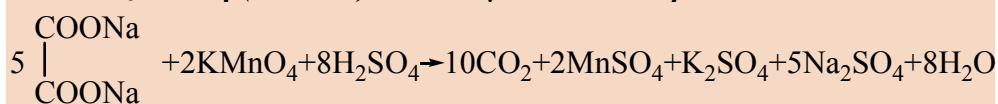
Κατά την οξείδωση $RCH_2OH \rightarrow RCOOH$ υπολογίζουμε ότι η συνολική αύξηση του Α.Ο. είναι 4, γιατί η ένωση χάνει 2 άτομα H και κερδίζει 1 άτομο οξυγόνου ($2+2=4$).

γ. Οξείδωση $HCOOH$ σε CO_2 με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 .



Εδώ ήταν εύκολο να βρούμε τη μεταβολή από τον Α.Ο. του C στο $HCOOH$ και στο CO_2 .

δ. Η οξείδωση $(COONa)_2$ σε CO_2 με $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4

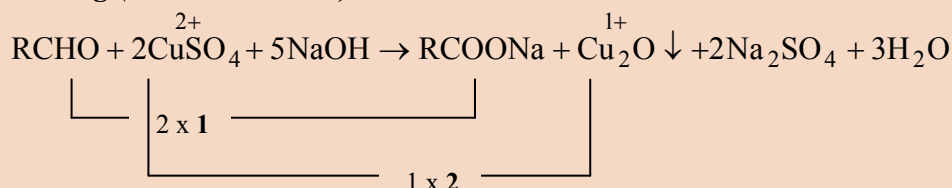


Η συνολική αύξηση του Α.Ο. είναι 2 γιατί χάνει 2 άτομα Na.

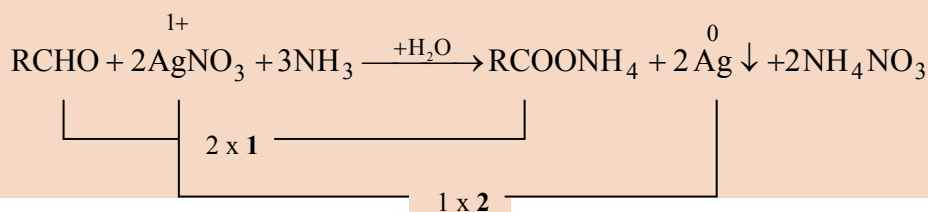
• Για παράδειγμα στην ένωση RCH_2OH ο Α.Ο. του C είναι -1. Αν αφαιρέσουμε 2 άτομα H και σχηματιστεί αλδεΐδη $RCHO$, ο Α.Ο. του C γίνεται +1, δηλαδή όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα παρατηρείται αύξηση Α.Ο. = 2.

• Ομοίως αν προσθέσουμε ένα άτομο O στην αλδεΐδη $RCHO$ και σχηματιστεί οξύ $RCOOH$ όπου ο Α.Ο. του C είναι +3, παρατηρούμε ότι έχουμε αύξηση του Α.Ο. κατά 2, όπως βρίσκουμε και με τον πρακτικό κανόνα.

ε. Οξείδωση $RCHO$ σε $RCOOH$ (που δημιουργεί $RCOONa$) με διάλυμα Fehling ($CuSO_4 + NaOH$).



στ. Οξείδωση $RCHO$ σε $RCOOH$ (που δημιουργεί $RCOONH_4$) με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$.

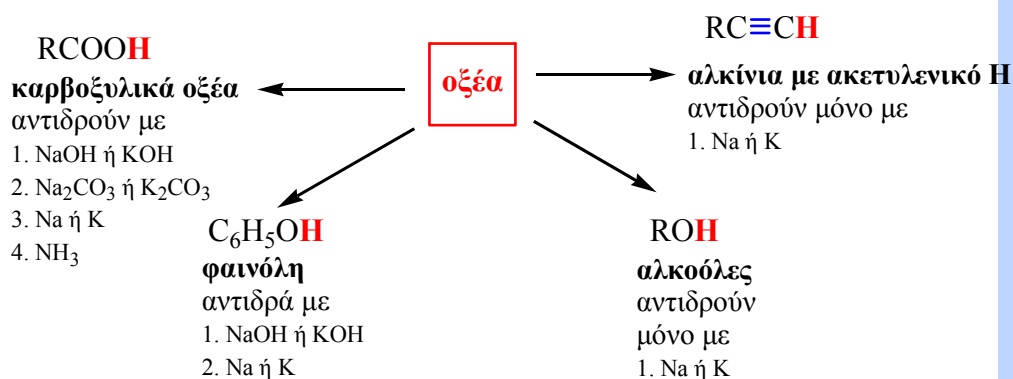


3. Αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων

Στις αντιδράσεις αυτές μπορούν να ενταχθούν οι αντιδράσεις προσθήκης με υδρογόνο των αλκενίων, αλκινίων, αλδεϋδών, κετονών και νιτριλίων.
π.χ. $CH_3C \equiv N + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$

Αντιδράσεις οξέων - βάσεων

Να θυμίσουμε, με βάση τις αντιλήψεις των Brønsted-Lowry, οξέα είναι οι δότες πρωτονίων, ενώ βάσεις οι δέκτες πρωτονίων. Τα οξέα διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λίγο. Η ισχύς των οξέων εκφράζεται με βάση τη σταθερά ισορροπίας, K_a , η οποία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Να θυμίσουμε, τέλος, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο ασθενής είναι η συζυγής βάση. Χαρακτηριστικές οργανικές ενώσεις με ιδιότητες

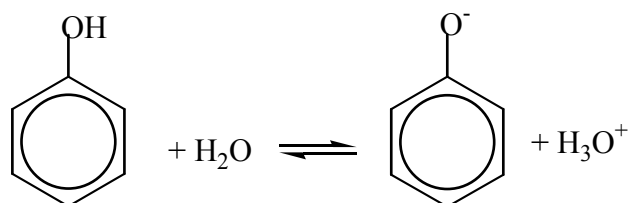
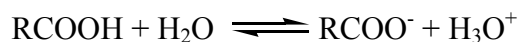


οξέων είναι:

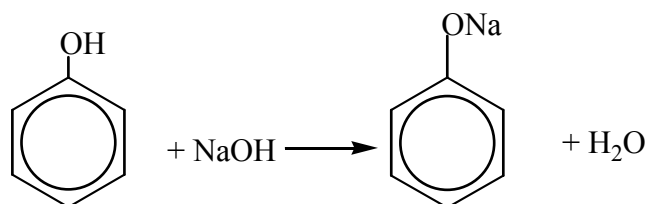
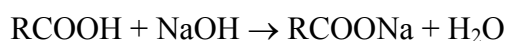
Η ισχύς των οξέων ακολουθεί το σχήμα:



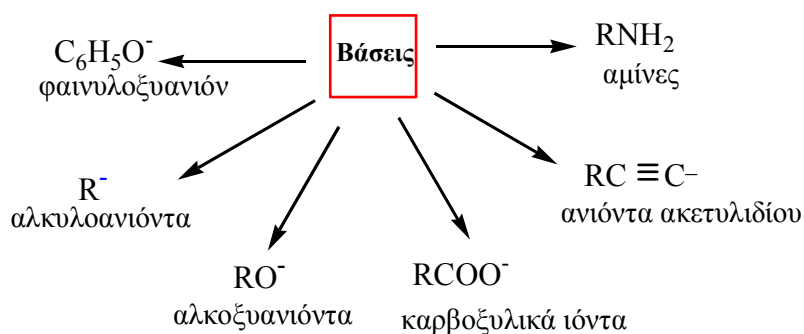
Από τα παραπάνω οξέα, μεγαλύτερη ισχύ από το νερό έχουν μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες. Για τις ενώσεις αυτές μπορούμε να γράψουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού τους.



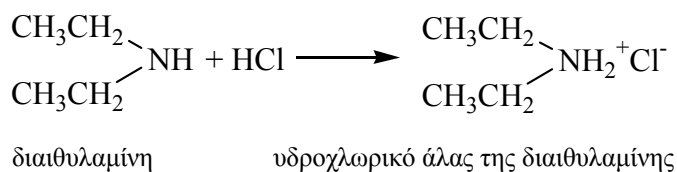
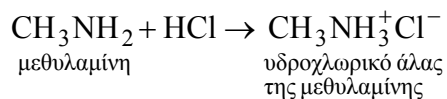
Συνέπεια αυτών είναι η αντίδραση τους με βασικά διαλύματα



Οργανικές βάσεις κατά Brønsted-Lowry είναι:



Χαρακτηριστικές είναι οι αντιδράσεις των **αμίνων** με διαλύματα οξέων.



Μερικοί μηχανισμοί οργανικών αντιδράσεων

Μερικές οργανικές αντιδράσεις είναι απλές και προχωρούν σε ένα στάδιο. Οι περισσότερες όμως οργανικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και συντελούνται με μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων. Στα ενδιάμεσα αυτά στάδια σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα (E) τα οποία καταναλίσκονται σε επόμενα στάδια.

Για παράδειγμα η αντίδραση:

$A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ μπορεί να συντελεστεί σε δύο βήματα:

$A \rightarrow E$

$E + B \rightarrow \Gamma + \Delta$,

όπου E ενδιάμεσο προϊόν.

Η σειρά αυτών των ενδιάμεσων σταδίων αποτελεί το **μηχανισμό της αντίδρασης**. Πριν προχωρήσουμε στην περιγραφή των μηχανισμών των αντιδράσεων, είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ορισμένα στοιχεία σχετικά με τη σχάση και το σχηματισμό των μορίων.

Είδη σχάσης / σχηματισμού μορίων

Όλες οι αντιδράσεις συνίστανται στη μετατροπή μορίων σε νέα μόρια. Η μετατροπή αυτή γίνεται με το σπάσιμο (σχάση) δεσμών και τη δημιουργία νέων δεσμών.

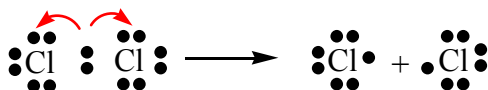
Σε ένα απλό ομοιοπολικό δεσμό υπάρχει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων που ανήκει σε δύο άτομα. Για παράδειγμα, στο μόριο του HCl



Η διάσπαση ή ο σχηματισμός ενός ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να γίνει με δύο τρόπους.

α. Ομολυτική σχάση / ομογονικός σχηματισμός δεσμού

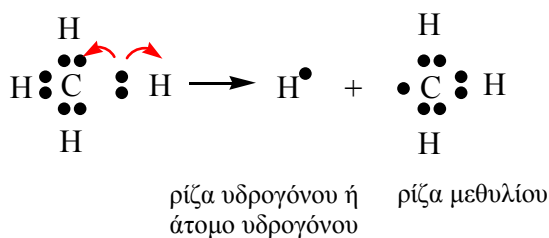
➤ Στην ομολυτική σχάση κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους και προκύπτουν δύο ουδέτερα άτομα. Π.χ.



Αυτά τα δύο ουδέτερα άτομα είναι πολύ δραστικά και ονομάζονται **ρίζες** (ή **ελεύθερες ρίζες**).

➤ **Ρίζα** (ή **ελεύθερη ρίζα**) είναι ένα χημικό είδος (άτομο ή συγκροτήματα ατόμων) που περιέχει περιττό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους και συνεπώς διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε κάποιο τροχιακό της.

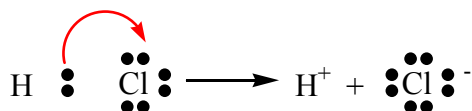
Αυτή η συμμετρική διάσπαση ενός δεσμού που οδηγεί σε ρίζες ονομάζεται ομολυτική σχάση. Άλλο παράδειγμα ομολυτικής σχάσης είναι η διάσπαση του μορίου του μεθανίου CH₄, σύμφωνα με το σχήμα:



- Ομογονικός ονομάζεται ο σχηματισμός δεσμού μέσω ριζών, όπου κάθε αντιδρών προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο.
- Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ομολυτική σχάση και ομογονικός σχηματισμός δεσμών ονομάζονται αντιδράσεις ριζών.

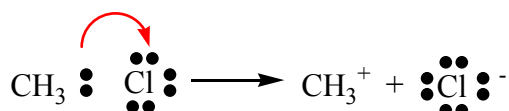
β. Ετερολυτική σχάση / Ετερογονικός σχηματισμός δεσμού

Στο μόριο του HCl ο δεσμός του H-Cl είναι έντονα πολωμένος, γι' αυτό η σχάση του δεσμού ακολουθεί κατά προτίμηση το σχήμα:

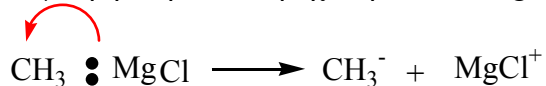


Το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει, δηλαδή, στο χλώριο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και αυτή η μορφή σχάσης ονομάζεται ετερολυτική. Συμπερασματικά, στην ετερολυτική σχάση το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων καταλήγει στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων.

Για παράδειγμα, στην ετερολυτική σχάση του CH₃Cl έχουμε:



Το ιόν CH₃⁺ που είναι φορτισμένο θετικά χαρακτηρίζεται **καρβοκατιόν**. Με την ίδια λογική η ετερολυτική σχάση του CH₃MgCl:



οδηγεί στο σχηματισμό του ιόντος CH₃⁻ το οποίο χαρακτηρίζεται **καρβανιόν**.

- Καρβοκατιόντα είναι οργανικά κατιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς (έξι ηλεκτρόνια) και φορτίο +1.
- Καρβανιόντα είναι οργανικά ανιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (οκτώ ηλεκτρόνια) και φορτίο -1.

• Τα καρβοκατιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -κατιόν, π.χ. CH₃CH₂⁺ αιθυλοκατιόν.

• Τα καρβανιόντα ονομάζονται με βάση την ονομασία των αλκυλίων και την κατάληξη -ανιόν, π.χ. CH₃CH₂⁻ αιθυλοανιόν.

Τόσο τα καρβοκατιόντα, όσα τα καρβανιόντα είναι ασταθέστατα και τα συναντάμε μόνο ως ενδιάμεσα βραχύβια σωματίδια ενδιάμεσων σταδίων μιας αντίδρασης.

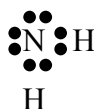
Οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνει χώρα ετερολυτική σχάση, ονομάζονται **πολικές αντιδράσεις**. Οι πολικές αντιδράσεις αποτελούν το πιο συνηθισμένο είδος αντιδράσεων στην οργανική χημεία.

Ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα

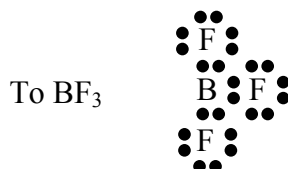
➤ *Ηλεκτρονιόφιλα*. είναι αντιδραστήρια που είναι «φιλικά» προς τα ηλεκτρόνια, περιέχουν δηλαδή κάποιο ηλεκτρονιακό φτωχό άτομο που μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο αντιδραστήριο που διαθέτει ένα ηλεκτρονιακά πλούσιο άτομο (πυρηνόφιλο).

Για παράδειγμα τα καρβανιόντα είναι πυρηνόφιλα, ενώ τα καρβοκατιόντα είναι ηλεκτρονιόφιλα

Οι όροι ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα δεν αναφέρονται μόνο σε ιόντα, αλλά και σε μόρια που περιέχουν περιοχές με περίσσεια αρνητικού φορτίου ή θετικού φορτίου. Π.χ. Η αμμωνία NH_3 :



που έχει περιοχή περίσσειας αρνητικών φορτίων είναι πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.



που έχει περιοχή με έλλειμμα αρνητικών φορτίων, δηλαδή ουσιαστικά με περίσσεια θετικών φορτίων είναι ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο.

Ταξινόμηση αντιδράσεων με βάση το μηχανισμό τους

Για τις βασικές κατηγορίες αντιδράσεων μπορούμε να διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

	Προσθήκη	Υποκατάσταση
Πυρηνόφιλη	✓	✓
Ηλεκτρονιόφιλη	✓	✓
Ελευθέρων ριζών		✓

Μετά από όσα αναφέραμε, θα προσπαθήσουμε με απλό τρόπο να περιγράψουμε μερικούς χαρακτηριστικούς μηχανισμούς οργανικών αντιδράσεων.

• Χαρακτηριστικά παραδείγματα ηλεκτρονιόφιλων: NO_2^+ , SO_3 , R^+

• Χαρακτηριστικά παραδείγματα πυρηνόφιλων: OH^- , CN^- , NH_3 , R^-

Θεωρία Lewis για τα οξέα - βάσεις

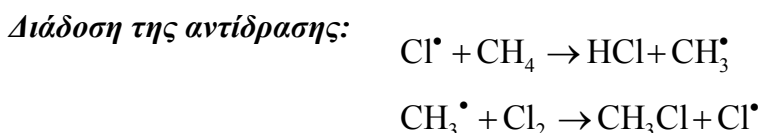
Πολλές αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας θεωρούνται αντιδράσεις οξέων – βάσεων σύμφωνα με τη θεωρία του Lewis, η οποία ορίζει ως οξύ: δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων και βάση: δότης ζεύγους ηλεκτρονίων.

α. Αντιδράσεις υποκατάστασης μέσω ριζών

Χαρακτηριστικό παράδειγμα υποκατάστασης με ρίζες είναι η χλωρίωση του μεθανίου.

Η αντίδραση αυτή δε γίνεται στο σκοτάδι, καθώς απαιτείται μια ελάχιστη ενέργεια για την ομολυτική σχάση του μορίου του χλωρίου (Cl-Cl).

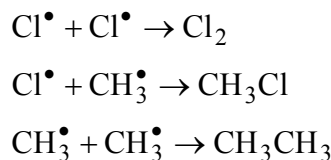
Ο μηχανισμός αυτής της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί με τα ακόλουθα στάδια.



Οι δύο προηγούμενες αντιδράσεις επαναλαμβάνονται δημιουργώντας ένα αυτοσυντηρούμενο κύκλο αντιδράσεων (αλυσιδωτή αντίδραση).

Τερματισμός της αντίδρασης:

Περιστασιακά δύο ρίζες μπορούν να συγκρουστούν και να σχηματίσουν ένα σταθερό προϊόν. Κατ' αυτό τον τρόπο η αλυσιδωτή αντίδραση αναστέλλεται. Οι παρακάτω αντιδράσεις αποτελούν τα πιο πιθανά στάδια τερματισμού της αντίδρασης:



Το αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός κυρίως χλωρομεθανίου και μικρής ποσότητας αιθανίου. Στη συνέχεια προχωρά η αντίδραση και σχηματίζονται:

CH₂Cl₂ διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενοχλωρίδιο

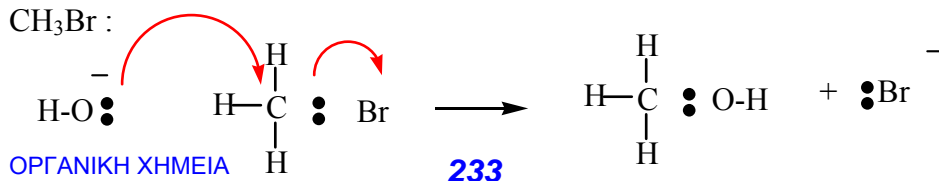
CHCl₃ τριχλωρομεθάνιο ή χλωροφόρμιο

CCl₄ τετραχλωρομεθάνιο ή τετραχλωράνθρακας

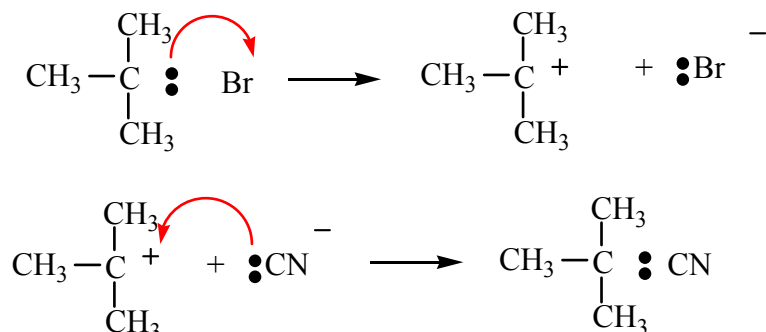
β. Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς.

Ο πρώτος περιλαμβάνει ένα στάδιο και ονομάζεται **μηχανισμός S_N2**. Το εισερχόμενο πυρηνόφιλο πλησιάζει από μια κατεύθυνση 180° σε σχέση με το ανιόν του αλογόνου που αποχωρεί, με συνέπεια την αναστροφή της στερεοχημείας του άνθρακα. Π.χ. η υποκατάσταση OH⁻ (πυρηνόφιλο) σε CH₃Br :



Ο δεύτερος ονομάζεται **μηχανισμός S_N1** και περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Πρώτα, γίνεται η διάσπαση του αντιδρώντος και σχηματισμός του καρβοκατιόντος (το στάδιο αυτό καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης) και στη συνέχεια επιδρά το πυρηνόφιλο στο καρβοκατιόν. Π.χ. η υποκατάσταση του CN⁻ (πυρηνόφιλο) σε (CH₃)₃C-Br:

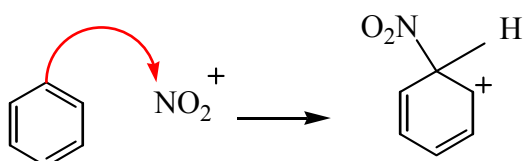


γ. Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης

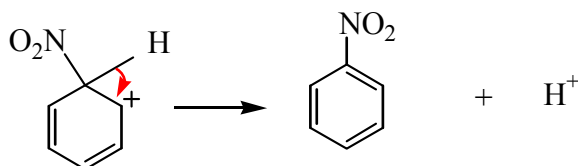
Παράδειγμα φέρνουμε τη νίτρωση βενζολίου με μίγμα νιτρικού οξέος και θειικού οξέος:



Ο βενζολικός δακτύλιος με τα έξι π ηλεκτρόνια σε κυκλικό συζυγιακό σύστημα έχει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα και προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο NO₂⁺, σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν:



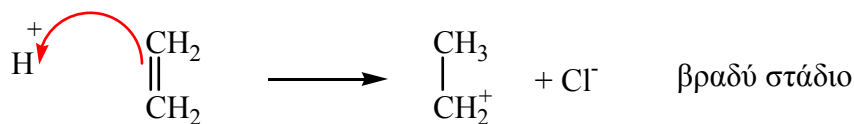
Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν χάνει ένα πρωτόνιο και σχηματίζεται το ουδέτερο προϊόν υποκατάστασης, καθώς δύο ηλεκτρόνια από το δεσμό C-H μετακινούνται προς το νέο αρωματικό δακτύλιο:



δ. Ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη

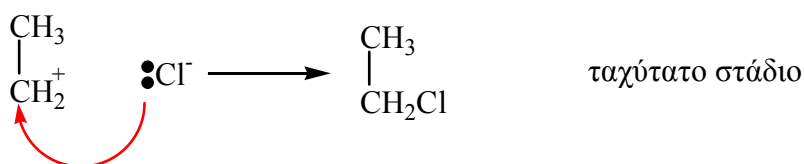
Χαρακτηριστικό παράδειγμα ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης αποτελεί η προσθήκη υδραλογόνου σε αλκένιο, π.χ. η προσθήκη HCl σε αιθυλένιο CH₂ = CH₂. Ο μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης περιλαμβάνει δύο στάδια:

Κατ' αρχάς το HCl είναι ισχυρό οξύ και συνεπώς είναι ισχυρός δότης πρωτονίων (H⁺). Το πρωτόνιο ως θετικό φορτισμένο (ηλεκτρονιόφιλο) προσβάλλεται από τα π- ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού, οπότε σχηματίζεται ένας νέος δεσμός σ C-H, ενώ το άλλο άτομο άνθρακα αποκτά θετικό φορτίο, δηλαδή σχηματίζεται καρβοκατιόν.



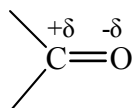
Το πρώτο αυτό στάδιο, της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης είναι το αργό, το δύσκολο στάδιο, και η ταχύτητα του ελέγχει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης. Γι' αυτό και συνολικά η αντίδραση χαρακτηρίζεται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη.

Στο δεύτερο στάδιο το Cl^- προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο θετικό φορτισμένο άτομο του άνθρακα, σχηματίζοντας ένα σ-δεσμό C-Cl , που αντιδρά ταχύτατα με το αρνητικά φορτισμένο Cl^- .



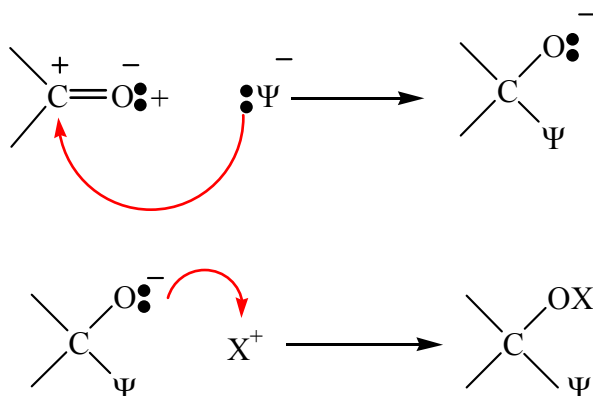
ε. Πυρηνόφιλη προσθήκη

Στο διπλό δεσμό $> \text{C} = \text{O}$ των καρβονυλικών ενώσεων ο ένας δεσμός είναι σ (σίγμα) και ο άλλος είναι π (πι). Ο δεσμός όμως αυτός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό $\text{C} = \text{C}$ των αλκενίων, είναι έντονα πολωμένος, σύμφωνα με το σχήμα:



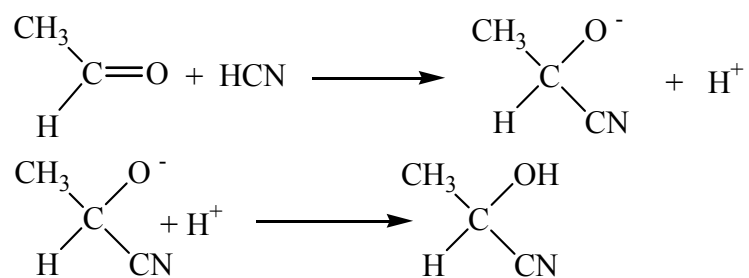
Η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους προς το άτομο του οξυγόνου καθιστά το άτομο του C προσφιλές στα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Κατά την αντίδραση το πυρηνόφιλο προσβάλλει το άτομο του C , διασπά τον π (πι) δεσμό, ενώ στη συνέχεια το θετικό φορτισμένο μέρος του προστιθέμενου αντιδραστηρίου ενώνεται με το καρβονυλικό οξυγόνο.

Αν παραστήσουμε με $\text{X}^{\delta+} - \text{Y}^{\delta-}$ το σώμα που προστίθεται στην καρβονυλική ένωση, έχουμε:

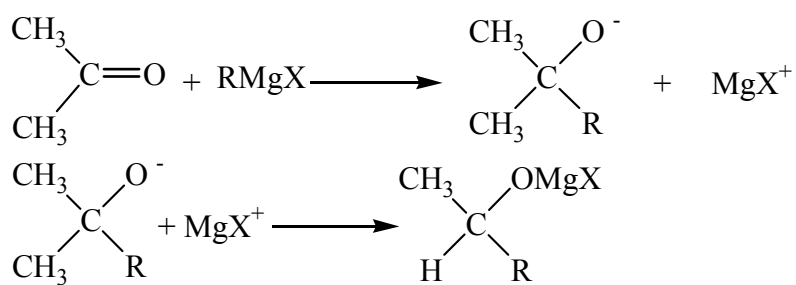


:

Αν το $\overset{\delta+}{X}-\overset{\delta-}{Y}$ είναι $\overset{\delta+}{H}\overset{\delta-}{CN}$, έχουμε :



Αν το $X-Y$ είναι $\overset{\delta-}{R}(\text{MgX})^{\delta+}$, έχουμε:



5.4 Οργανικές συνθέσεις – Διακρίσεις

Οργανικές συνθέσεις

Οργανική σύνθεση είναι μία διαδικασία παρασκευής οργανικής ουσίας με πρώτες ύλες μία ή περισσότερες οργανικές ενώσεις, όπου συνήθως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια. Είναι δυνατόν επίσης να ζητείται να συνθέσουμε μία οργανική ένωση μόνο από ανόργανες ουσίες.

Για να επιτύχουμε τη σύνθεσή μας είναι απαραίτητη η γνώση των σημαντικών αντιδράσεων της οργανικής χημείας και μια σχετική εμπειρία.

Για την καλύτερη αντιμετώπιση των οργανικών συνθέσεων σας προτείνουμε την εξής ταξινόμηση.

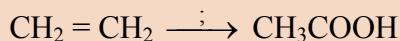
I. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Η ένωση της οποίας ζητείται η σύνθεση, έχει στο μόριο της τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με την ένωση που αποτελεί την πρώτη ύλη.

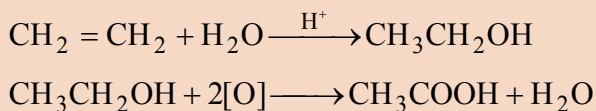
Παράδειγμα 5.8

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και τις απαραίτητες ανόργανες ουσίες, να παρασκευαστεί το αιθανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



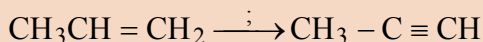
Τόσο το αιθυλένιο όσο και το αιθανικό οξύ έχουν στο μόριό τους δύο άτομα άνθρακα. Δε θα χρειαστεί λοιπόν να «πειράξουμε» την ανθρακική αλυσίδα. Το οξύ μπορεί να παρασκευαστεί από την οξείδωση της αιθανόλης που παρασκευάζεται εύκολα από το αιθυλένιο.



Παράδειγμα 5.9

Πως μπορούμε να παρασκευάσουμε προπίνιο από προπένιο και ανόργανες ουσίες;

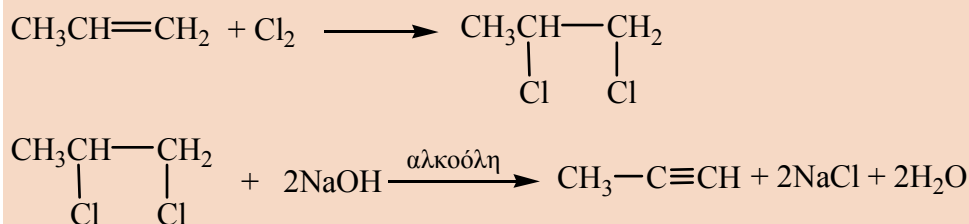
ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Το πρόβλημα είναι ουσιαστικά να μετατραπεί ο διπλός δεσμός σε τριπλό, χωρίς να αλλάξει η θέση του ή η ανθρακική αλυσίδα.

• Όταν θέλουμε να γράψουμε την οξείδωση μιας ένωσης, χωρίς να χρειάζεται να γράψουμε αναλυτικά την αντίδραση με ένα συγκεκριμένο οξειδωτικό σώμα, π.χ. KMnO_4 , τη γράφουμε χρησιμοποιώντας το σύμβολο $[\text{O}]$, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι χρησιμοποιούμε αέριο O_2 .

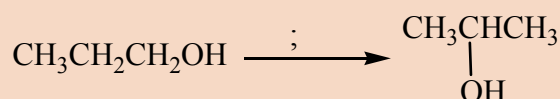
Γνωρίζουμε ότι ένα αλκίνιο παράγεται από την αντίδραση ενός κατάλληλου διαλογονοπαραγώγου με αλκοολικό διάλυμα NaOH. Το αλκένιο όμως μετατρέπεται εύκολα σε διαλογονοπαραγώγο:



Παράδειγμα 5.10

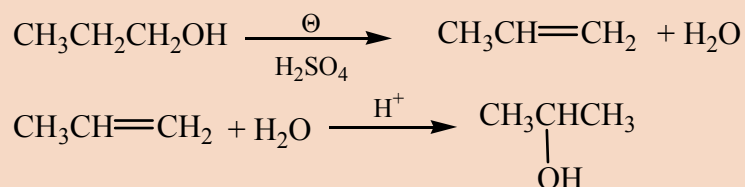
Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε 2-προπανόλη από 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Το πρόβλημα ουσιαστικά είναι να μετακινηθεί το υδροξύλιο μιας αλκοόλης από τη θέση 1 στη θέση 2.

Η 2-προπανόλη ως γνωστόν είναι το κύριο προϊόν της προσθήκης νερού σε προπένιο. Το προπένιο προκύπτει εύκολα από την αφυδάτωση της 1-προπανόλης.



Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη αιθίνιο και ανόργανες ουσίες, να παρασκευάσετε αιθανόλη.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.
3. Με πρώτη ύλη 1-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-βουτανόλη.

II. ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

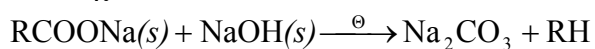
Η οργανική ένωση που δίνεται ως πρώτη ύλη έχει στο μόριό της n άτομα άνθρακα και αυτή που πρέπει να συνθέσουμε έχει μ άτομα άνθρακα ($\mu \neq n$).

Στην περίπτωση αυτή πρέπει να αλλάξει ο αριθμός των ατόμων του άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα, οπότε θα πρέπει να ψάξουμε για μια «αντίδραση - κλειδί», την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για τη λύση της άσκησης.

Διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις μεταβολής στην ανθρακική αλυσίδα:

α. Η ανθρακική αλυσίδα μικραίνει κατά ένα άτομο άνθρακα.

Στην ύλη της Β' Λυκείου είχαμε αναφερθεί σε μία αντίδραση που μας επιτρέπει μια τέτοια αποικοδόμηση και αυτή είναι η αποκαρβοξυλίωση, που λαμβάνει χώρα αν θερμάνουμε σε υψηλή θερμοκρασία άλας κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος με Na ή K με στερεό NaOH ή KOH αντίστοιχα.



Μια άλλη αντίδραση που οδηγεί σε προϊόν με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία για τις διακρίσεις που θα αναφέρουμε στην επόμενη ενότητα, είναι η αλογονοφορμική αντίδραση.

Αλογονοφορμική αντίδραση

Την αντίδραση αυτή δίνουν:

α. οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες που έχουν τον τύπο

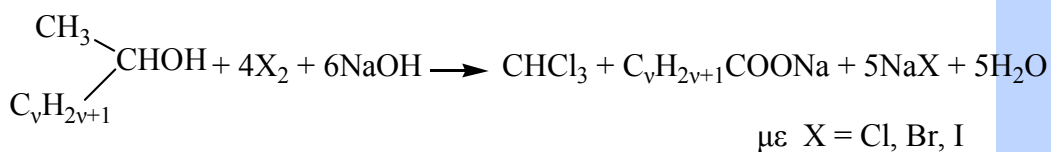


β. οι καρβονυλικές ενώσεις που έχουν τον τύπο



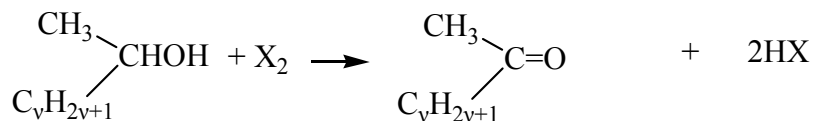
με διάλυμα Cl_2 , Br_2 ή I_2 παρουσία NaOH ή KOH.

Για τις αλκοόλες έχουμε:



Η αλογονοφορμική αντίδραση αποτελείται από τις παρακάτω απλούστερες αντιδράσεις:

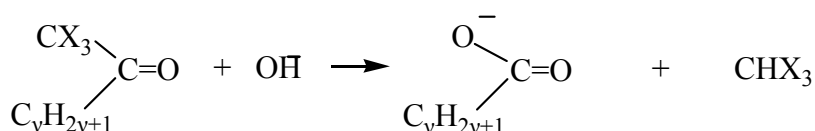
1. Οξείδωση της αλκοόλης από το αλογόνο.



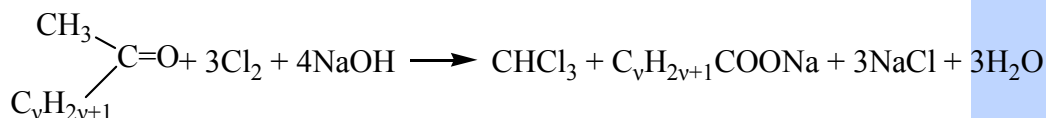
2. Υποκατάσταση των τριών υδρογόνων του μεθυλίου με αλογόνο.



3. Υποκατάσταση του $-\text{CX}_3$ με $-\text{O}^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμό αλογονοφορμίου (CHX_3).



Για τις καρβονυλικές ενώσεις, έχουμε:



Συνήθως χρησιμοποιούμε ιώδιο, οπότε σχηματίζεται το ιωδοφόρμιο (CHI_3) που είναι κίτρινο χαρακτηριστικό ίζημα.

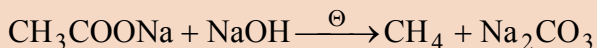
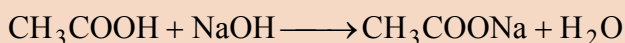
Παράδειγμα 5.11

Να παρασκευαστεί μεθάνιο με πρώτη ύλη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



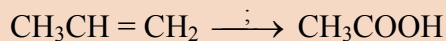
Θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα αλκάνιο, που στο μόριό του να έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από όσα έχει το μόριο της ένωσης που μας δόθηκε ως πρώτη ύλη. Σκεφτόμαστε ως κατάλληλη αντίδραση την αποκαρβοξυλίωση του CH_3COONa το οποίο μπορούμε σχετικά εύκολα να παρασκευάσουμε από αιθανόλη.



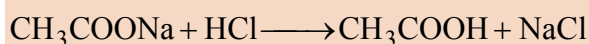
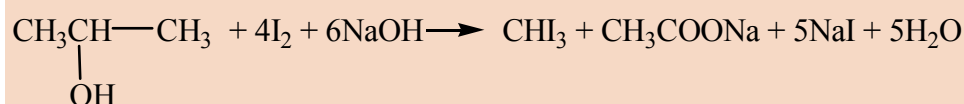
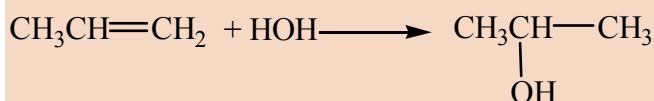
Παράδειγμα 5.12

Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευαστεί το οξικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Όταν η ουσία που μας ζητάνε να παρασκευάσουμε είναι οξύ και έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από την πρώτη ύλη η σκέψη μας πηγαίνει στην αλογονοφορμική αντίδραση. Στην προκειμένη περίπτωση μας, το προπένιο δίνει εύκολα τη 2-προπανόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.



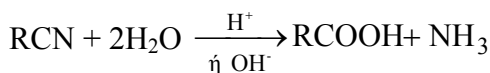
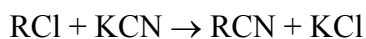
Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε αιθάνιο.
2. Με πρώτη ύλη 1-βουτένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

β. Η ανθρακική αλυσίδα μεγαλώνει κατά ένα άτομο άνθρακα

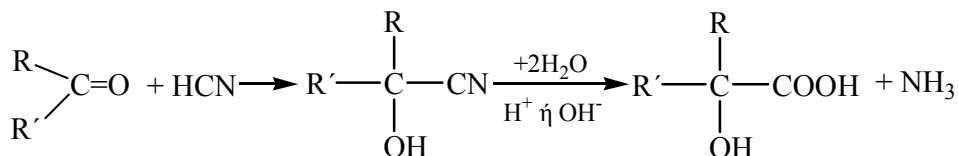
Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις από αυτές που έχουμε αναφέρει, που μας δίνουν τη δυνατότητα να μεγαλώσουμε την ανθρακική αλυσίδα κατά ένα άτομο άνθρακα, είναι οι εξής δύο:

i) Μετατροπή αλκυλαλογονιδίου σε οξύ



ii) Κυανυδρινική σύνθεση

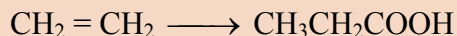
Η αντίδραση αυτή ξεκινάει από μια καρβονυλική ένωση, η οποία αντιδρά με υδροκυάνιο και δίνει κάποιο υδροξυνιτρίλιο ή κυανυδρίνη, από το οποίο μπορούμε να παρασκευάσουμε α - υδροξυοξύ.



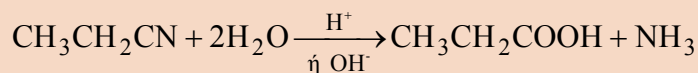
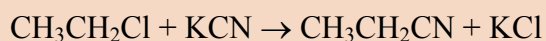
Παράδειγμα 5.13

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε προπανικό οξύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



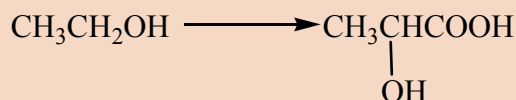
Μετατρέπουμε το αλκένιο σε αλκυλοχλωρίδιο από το οποίο παρασκευάζουμε εύκολα ένα οξύ με ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από το αλκυλαλογονίδιο.



Παράδειγμα 5.14

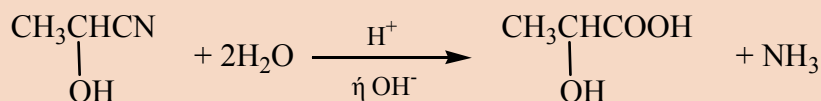
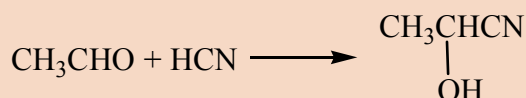
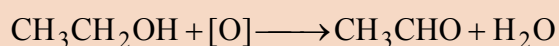
Με πρώτη αιθανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε το 2-υδροξυπροπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Αφού θέλουμε να παρασκευάσουμε α-υδροξυοξύ σκεφτόμαστε το αντίστοιχο υδροξυνιτρίλιο $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCN} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ που παρασκευάζεται κατά την προ-

σθήκη HCN σε ακεταλδεΐδη, η οποία παρασκευάζεται με οξείδωση της αιθανόλης.



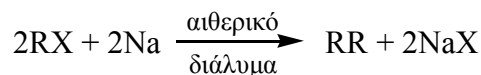
Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη την 1-προπανόλη και ανόργανες ουσίες, να παρασκευάσετε βουτανικό οξύ.
2. Με πρώτη ύλη την 2-προπανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-μεθυλο-2-υδροξυ προπανικό οξύ.

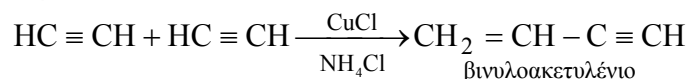
γ. Σχηματισμός ανθρακικής αλυσίδας με διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την αρχική ένωση

Αν η ένωση που θέλουμε να συνθέσουμε έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό της από την ένωση που διαθέτουμε, τότε μπορούμε να αξιοποιήσουμε μια από τις παρακάτω αντιδράσεις.

i) Μέθοδος Wurtz:



ii) Διμερισμός ακετυλενίου:



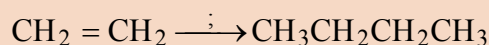
Η τελευταία αντίδραση δε μας επιτρέπει γενικά το διπλασιασμό των ατόμων του άνθρακα, αλλά μας επιτρέπει από ένωση με δύο άτομα άνθρακα να συνθέσουμε ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα.

iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard.

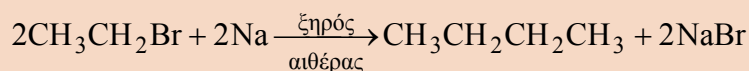
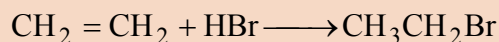
Παράδειγμα 5.15

Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε βουτάνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



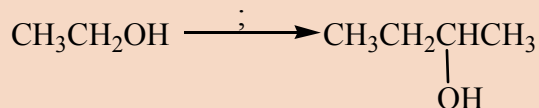
Το βουτάνιο έχει διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα από την πρώτη ύλη. Η πρώτη μας σκέψη είναι η μέθοδος Wurtz.



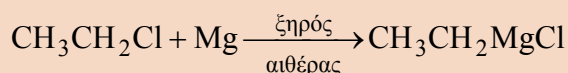
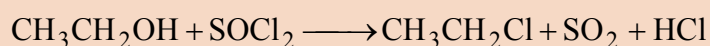
Παράδειγμα 5.16

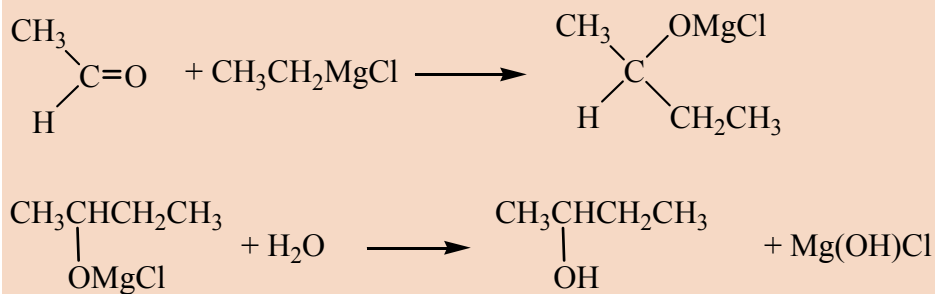
Με πρώτη ύλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε τη 2-βουτανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Η 2-βουτανόλη μπορεί να συντεθεί από $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ και CH_3CHO , τα οποία παρασκευάζονται εύκολα από την αιθανόλη.





Εφαρμογές

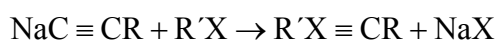
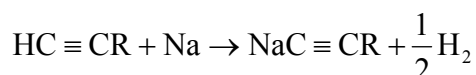
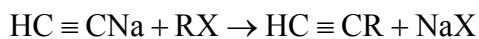
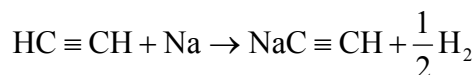
1. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλοβουτάνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη.

δ. Αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας

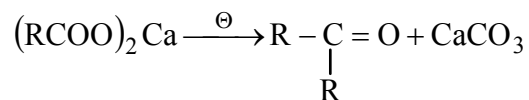
Αν η ανοικοδόμηση αυτή δεν υπάγεται σε μια από τις προηγούμενες κατηγορίες, τότε μπορεί αυτή να επιτευχθεί με μια από τις παρακάτω αντιδράσεις:

i) Αλκυλίωση ακετυλενίου

Μπορούμε να δημιουργήσουμε όποια ανθρακική αλυσίδα μας ζητάνε, επιλέγοντας τα αλκυλαλογονίδια που θα αντιδράσουν.



ii) Πύρωση αλάτων ασβεστίου κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων

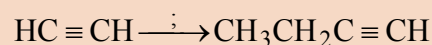


iii) Αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με αντιδραστήρια Grignard.

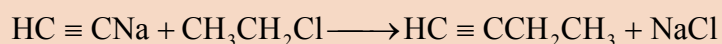
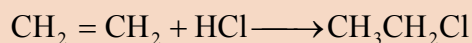
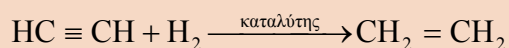
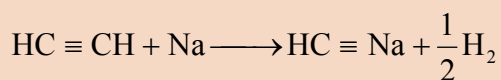
Παράδειγμα 5.17

1. Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-βουτίνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



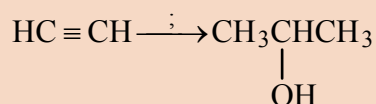
Σκεφτόμαστε μέσω νατριοακετυλιδίου να υποκαταστήσουμε υδρογόνο του ακετυλενίου με αιθύλιο. Το απαιτούμενο αιθυλοχλωρίδιο το παρασκευάζουμε από ακετυλένιο



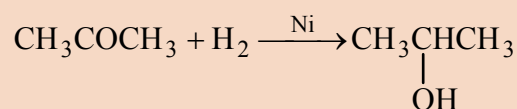
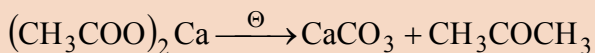
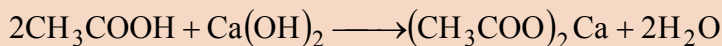
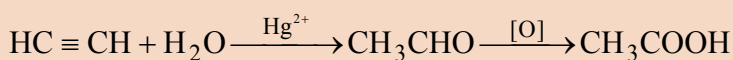
Παράδειγμα 5.18

Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-προπανόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Μια συμμετρική δευτεροταγή αλκοόλη μπορεί να παρασκευαστεί με αναγωγή μιας απλής κετόνης. Η απλή κετόνη παρασκευάζεται εύκολα από πύρωση άλατος ασβεστίου καρβοξυλικού οξέος.



Εφαρμογές

1. Με πρώτη ύλη ακετυλένιο και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 3-εξίνιο.
2. Με πρώτη ύλη προπανικό οξύ και ανόργανες ενώσεις να παρασκευάσετε 3-πεντανόλη.

Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις

Διακρίσεις

Όταν λέμε διάκριση μιας ένωσης, εννοούμε ότι δίνεται μία ένωση που είναι είτε η Α είτε η Β και ζητάμε να βρούμε μια δοκιμασία (αντίδραση) που μας επιτρέπει να διακρίνουμε ποια από τις δύο είναι η ένωση που διερευνάμε.

Η αντίδραση αυτή πρέπει να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αλλά και να έχει κάποιο παρατηρήσιμο αποτέλεσμα: έκλυση αερίου, αλλαγή χρώματος ενός διαλύματος, παραγωγή ιζήματος κ.ά. Παρόμοια, αλλά πιο πολύπλοκη, είναι η περίπτωση διάκρισης μιας ένωσης μεταξύ τριών ή περισσότερων ενώσεων.

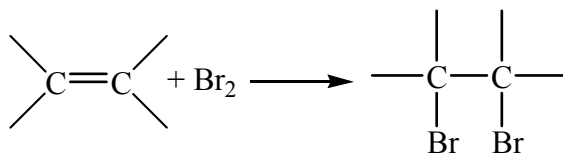
Ταυτοποιήσεις

Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία για τον καθορισμό μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες της ένωσης.

Στη συνέχεια δίνονται βασικές αντιδράσεις για κάθε κατηγορία οργανικών ενώσεων (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες - αιθέρες, αλδεΐδες - κετόνες, οξέα - εστέρες, οξέα - φαινόλες), που αποτελούν τη βάση για την ταυτοποίηση - διάκριση των.

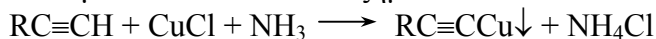
Υδρογονάνθρακες

I. Το διάλυμα του Br_2 σε CCl_4 έχει καστανοκόκκινο χρώμα και αποχρωματίζεται αν επιδράσει σ' αυτό περίσσεια ακόρεστης ένωσης, λόγω της αντίδρασης:



Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τους κορεσμένους από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες ή γενικότερα τις κορεσμένες από τις ακόρεστες ενώσεις.

II. Οι υδρογονάνθρακες της μορφής $\text{RC}\equiv\text{CH}$ αντιδρούν με αμμωνιακό διάλυμα CuCl και δίνουν ίζημα του τύπου $\text{RC}\equiv\text{CCu}$.



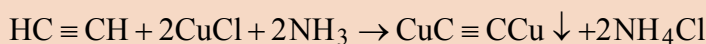
Κατ' αυτό τον τρόπο διακρίνουμε τα αλκίνια της μορφής $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ από τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες. Η ίδια διάκριση μπορεί να γίνει, λόγω έκλυσης αερίου H_2 που παρατηρείται κατά την επίδραση Na ή K σε υδρογονάνθρακες της μορφής $\text{RC}\equiv\text{CH}$.

Παράδειγμα 5.19

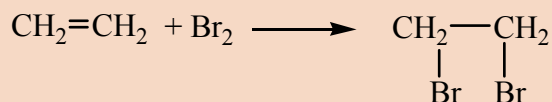
Δίνεται αέριο δείγμα με την ένδειξη ότι είναι ή αιθάνιο ή αιθυλένιο ή ακετυλένιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία είναι το αέριο που δόθηκε ;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Διοχετεύουμε μία μικρή ποσότητα του αερίου σε αμμωνιακό διάλυμα CuCl , αν σχηματιστεί κεραμέρυθρο ίζημα, τότε το αέριο είναι το ακετυλένιο:



(το αιθάνιο και το αιθυλένιο δεν αντιδρούν με το πιο πάνω διάλυμα, αφού δε διαθέτουν ψευδόξινα υδρογόνα). Αν δε σχηματιστεί ίζημα, διοχετεύουμε μια άλλη μικρή ποσότητά του αερίου σε αραιό ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4 . Αν παρατηρήσουμε αποχρωματισμό του διαλύματος, τότε το αέριο είναι το $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, αν όχι είναι το αιθάνιο.

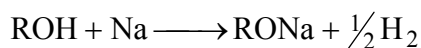


Εφαρμογές

1. Άκυκλος υδρογονάνθρακας έχει μοριακό τύπο C_4H_6 . Ποιος είναι ο υδρογονάνθρακας αυτός, αν είναι γνωστό ότι αντιδρά με νάτριο, ελευθερώνοντας υδρογόνο;
2. Δίνεται δείγμα αερίου υδρογονάνθρακα με την ένδειξη ότι είναι ή προπάνιο ή προπένιο ή προπίνιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο είναι το αέριο δείγμα;

Αλκοόλες - Αιθέρες

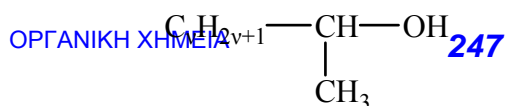
1. Μπορούμε να διακρίνουμε μια αλκοόλη από ένα αιθέρα, αν επιδράσουμε στην άγνωστη ένωση μεταλλικό νάτριο (Na). Αν η ένωση αντιδρά με το νάτριο και παράγεται αέριο υδρογόνο H_2 , τότε είναι αλκοόλη.



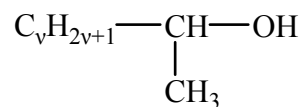
Αν δεν αντιδρά με το νάτριο, τότε η ένωση είναι αιθέρας.

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μια τριτοταγή αλκοόλη από ένα σύνολο αλκοολών, στηριζόμενοι στην ιδιότητα της τριτοταγούς αλκοόλης να μην οξειδώνεται (παρά μόνο σε έντονες οξειδωτικές συνθήκες και με διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της). Αντίθετα, οι δευτεροταγείς και οι πρωτοταγείς αλκοόλες οξειδώνονται εύκολα. Η οξείδωση γίνεται συνήθως με όξινο διάλυμα KMnO_4 . Έτσι, μια πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη προκαλεί τον αποχρωματισμό του ρόδινου χρώματος του διαλύματος KMnO_4 , ενώ μια τριτοταγής δεν προκαλεί τέτοια μεταβολή.

3. Μπορούμε να διακρίνουμε τις αλκοόλες που έχουν τη μορφή:



από ένα σύνολο αλκοολών, καθώς οι αλκοόλες αυτής της μορφής δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, αν η επίδραση διαλύματος $I_2 + NaOH$ στην άγνωστη αλκοόλη προκαλεί σχηματισμό κίτρινου ιζήματος (που είναι το ιωδοφόρμιο), τότε η αλκοόλη είναι της μορφής:



Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια πρωτοταγής αλκοόλη, η CH_3CH_2OH και καμιά τριτοταγής.

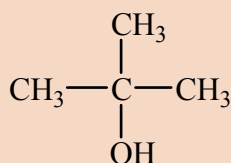
Παράδειγμα 5.20

Οργανική ένωση που έχει μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ διαπιστώθηκε ότι αντιδρά με Na και δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ένωσης και πώς ονομάζεται;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ενώσεις με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$, ως γνωστόν είναι οι αλκοόλες C_4H_9OH (4 ισομερή) και οι αιθέρες (3 ισομερή). Αφού αντιδρά με Na θα είναι κάποια από τις 4 αλκοόλες C_4H_9OH .

Αφού δεν οξειδώνεται η αλκοόλη θα είναι τριτοταγής, δηλαδή είναι η μεθυλο-2-προπανόλη (ή τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη):



Παράδειγμα 5.21

Τέσσερα δοχεία περιέχουν το καθένα τους μια από τις ενώσεις:

1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας, 2-προπεν-1-όλη.

Δε γνωρίζουμε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να το βρούμε αριθμούμε τα δοχεία (1,2,3 και 4) και εκτελούμε μερικά απλά πειράματα από τα οποία διαπιστώνουμε ότι:

- α. Μόνο το περιεχόμενο των δοχείων 1, 3 και 4 αντιδρά με νάτριο
- β. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 3 αποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου.
- γ. Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 4 δίνει κίτρινο ίζημα, αν υποστεί την επίδραση ιωδίου παρουσία $NaOH$.

Με βάση τα παραπάνω, να προσδιοριστεί ποια χημική ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από το δεδομένο (α) παρατηρούμε ότι το περιεχόμενο του δοχείου 2 δεν αντιδρά με το νάτριο. Από τις τέσσερις ενώσεις που έχουμε μόνο μία δεν αντιδρά με το νάτριο, ο αιθέρας. Άρα στο δοχείο 2 περιέχεται ο αιθυλομεθυλαιθέρας ($CH_3CH_2OCH_3$).

Από το δεδομένο (β) προκύπτει ότι στο δοχείο 3 βρίσκεται μία ακόρεστη ένωση. Από τις ενώσεις που έχουμε μόνο μία είναι ακόρεστη. Άρα στο δοχείο 3 βρίσκεται η 2-προπεν-1-όλη ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$). Από το δεδομένο (γ) συμπεραίνουμε ότι στο δοχείο 4 περιέχεται μία ένωση που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Από τις τέσσερις ενώσεις μόνο μία δίνει την αλοφορμική αντίδραση, η 2-προπανόλη. Άρα στο δοχείο 4 περιέχεται η 2-προπανόλη και στο δοχείο 1 περιέχεται η 1-προπανόλη.

Εφαρμογές

1. Πώς θα διαπιστώσουμε αν υγρό είναι η μεθυλο-1-προπανόλη ή η μέθυλο-2-προπανόλη;
2. Οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι η Α αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο; Ποια είναι η ένωση Α αν δίνεται ότι κατά την επίδραση ιωδίου σ' αυτή παρουσία NaOH παράγεται κίτρινο ίζημα;
3. Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις: μεθανόλη, αιθανόλη και διμεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο;

Αλδεΐδες - Κετόνες

Η διάκριση μεταξύ αλδεϋδών και κετονών στηρίζεται στην ιδιότητα των αλδεϋδων να οξειδώνονται ακόμα και με ήπια οξειδωτικά, ενώ οι κετόνες δεν οξειδώνονται.

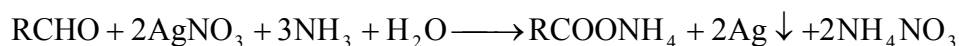
1. Για να εξακριβώσουμε αν μία ένωση είναι αλδεΐδη ή κετόνη, ελέγχουμε αν αντιδρά με φελίγγειο υγρό. Αν αντιδρά είναι αλδεΐδη, αν δεν αντιδρά είναι κετόνη. Η ίδια διάκριση μπορεί να πραγματοποιηθεί με αντιδραστήριο Tollen's (αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου).

Αντίδραση με φελίγγειο υγρό



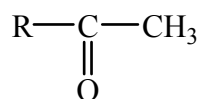
Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι ο σχηματισμός κεραμέρυθρου ιζήματος Cu_2O .

Αντίδραση με αμμωνιακό διάλυμα AgNO_3



Το αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής είναι η αποβολή Ag στον πυθμένα του δοχείου (συχνά υπό μορφή κατόπτρου).

2. Μπορούμε να διακρίνουμε μία κετόνη της μορφής:



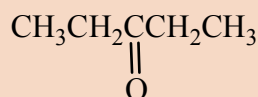
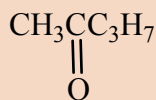
από ένα σύνολο κετονών, αν στηριχτούμε στην αλογονοφορμική αντίδραση. Δηλαδή, επιδρούμε με διάλυμα $I_2 + NaOH$ στην άγνωστη κετόνη, τότε αν σχηματιστεί κίτρινο ίζημα (CHI_3), τότε η κετόνη έχει την παραπάνω μορφή
Να σημειωθεί ότι την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο μια αλδεΐδη, η ακεταλδεΐδη.

Παράδειγμα 5.22

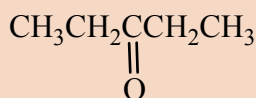
Καρβονυλική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$. Η Α δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος και το όνομα της Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η Α είναι κετόνη, αφού δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Αναλόγως με τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται «δεξιά» κι «αριστερά» από το καρβονύλιο, η Α θα έχει μία από τις παρακάτω μορφές:



Όμως, η πρώτη μορφή απορρίπτεται. Αν η Α είχε αυτή τη μορφή, θα έδινε την αλογονοφορμική αντίδραση. Επομένως, η Α έχει τη δεύτερη μορφή, είναι δηλαδή η 3-πεντανόνη.



Εφαρμογές

1. Καρβονυλική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο C_3H_8O . Αν η (Α) προστεθεί σε αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$ δίνει Ag . Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της (Α);
2. Οργανική ένωση (Α) με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ διαπιστώνεται ότι: (α) αντιδρά με νάτριο ελευθερώνοντας υδρογόνο και (β) οξειδώνεται προς καρβονυλική ένωση Β, η οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό και δε δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Ποια είναι η ένωση Α;

Οξέα -Εστέρες

Τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και οι εστέρες αυτών των οξέων με κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες είναι ενώσεις ισομερείς. Ο κοινός γενικός μοριακός τύπος τους είναι ο $C_nH_{2n}O_2$. Οι εστέρες διακρίνονται από τα οξέα, αφού μόνο τα οξέα εμφανίζουν «όξινο χαρακτήρα»:

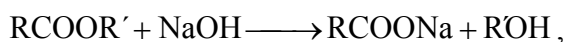
αλλάζουν το χρώμα των δεικτών, αντιδρούν με μέταλλα εκλύοντας υδρογόνο, διασπούν τα ανθρακικά άλατα εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα κλπ.

1. Μπορούμε να διακρίνουμε ένα οξύ από ένα εστέρα, αν χρησιμοποιήσουμε κάποιο δείκτη. Αν προσθέσουμε, για παράδειγμα, στην ένωση που έχουμε «βάμμα του ηλιοτροπίου», το οποίο είναι κυανό, και παρατηρήσουμε ότι ο δείκτης αλλάζει χρώμα και γίνεται κόκκινος, τότε συμπεράνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Αν ο δείκτης δεν αλλάξει χρώμα, τότε η ένωση είναι εστέρας. Την ίδια διάκριση μπορούμε να πραγματοποιήσουμε προσθέτοντας στην ένωση διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Αν γίνει αντίδραση και παραχθεί CO_2 , τότε η «άγνωστη» ένωση είναι οξύ. Αν δεν αντιδράσει, τότε είναι εστέρας.

2. Το μυρμηκικό και το οξαλικό οξύ διακρίνονται από τα υπόλοιπα καρβοξυλικά οξέα, επειδή μόνον αυτά παρουσιάζουν αναγωγικές ιδιότητες, δηλαδή, οξειδώνονται. Έτσι, τα παραπάνω οξέα μπορούν να προκαλέσουν μεταβολή στο χρώμα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού ή διχρωμικού καλίου. Τα υπόλοιπα οξέα δεν μπορούν να προκαλέσουν τέτοια μεταβολή, αφού δεν οξειδώνονται.

3. Η ταυτοποίηση ενός εστέρα μπορεί να γίνει με υδρόλυση αυτού, οπότε ταυτοποιούνται τα προϊόντα της υδρόλυσης (οξύ και αλκοόλη) που θα παραχθούν.

Με την ίδια λογική μπορεί να γίνει σαπωνοποίηση του εστέρα με θερμό διάλυμα NaOH ή KOH :



οπότε η ταυτοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης αποτελεί την βάση για την ταυτοποίηση του εστέρα.

Παράδειγμα 5.23

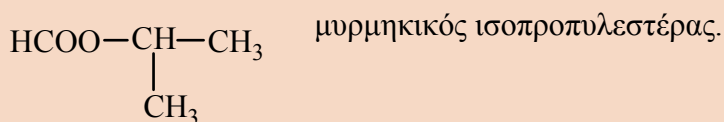
Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Όταν η Α υδρολύεται, παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Αν στο Β προστεθεί μια σταγόνα όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου, η σταγόνα αυτή θα αποχρωματιστεί. Αν στη Γ επιδράσει ιώδιο παρουσία καυστικού νατρίου, θα σχηματιστεί ένα κίτρινο στερεό. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από τον μοριακό τύπο της Α συμπεραίνουμε ότι αυτή πιθανόν είναι ένα κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ ή ένας εστέρας τέτοιου οξέος με κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη. Αφού η Α υδρολύεται προς οξύ και αλκοόλη, δεν είναι οξύ, άρα είναι εστέρας.

Το οξύ που παράγεται από την υδρόλυση της Α έχει αναγωγικές ιδιότητες, αφού ανάγει το υπερμαγγανικό κάλιο κι έτσι αποχρωματίζει το διάλυμά του. Όμως, μόνο ένα μονοκαρβοξυλικό οξύ έχει αναγωγικές ιδιότητες, το μυρμηκικό (HCOOH). Αφού το οξύ που παράχθηκε από τον

εστέρα έχει ένα άτομο άνθρακα, η αλκοόλη Γ θα έχει τρία άτομα άνθρακα. Θα είναι λοιπόν η 1-προπανόλη ή η 2-προπανόλη. Όμως, η Γ δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, αφού παράγει κίτρινο στερεό (ιωδοφόρμιο), όταν αντιδρά με ιώδιο σε αλκαλικό περιβάλλον. Από τις παραπάνω αλκοόλες μόνο η 2-προπανόλη δίνει την αντίδραση αυτή. Επομένως, η Α έδωσε με υδρόλυση το μυρμηκικό οξύ και την 2-προπανόλη. Μπορούμε τώρα εύκολα να γράψουμε το συντακτικό τύπο της Α και να την ονομάσουμε:



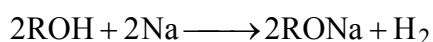
Εφαρμογές

1. Πώς θα διακρίνουμε αν μία οργανική ένωση είναι:
 - α) το οξικό ή το μυρμηκικό οξύ;
 - β) το προπανικό ή το προπενικό οξύ;
 - γ) ο οξικός αιθυλεστέρας ή ο μεθανικός προπυλεστέρας;
2. Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Η Α με υδρόλυση δίνει ένα οξύ Β και μία αλκοόλη Γ. Όταν η Γ οξειδώνεται, παράγεται πάλι το οξύ Β. Ποια είναι η ένωση Α;
3. Η υδρόλυση ενός εστέρα, με μοριακό τύπο $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, δίνει ένα οξύ Α και μία αλκοόλη Β. Το οξύ Α εξουδετερώνεται με υδροξείδιο του νατρίου, και το άλας που παράγεται πυρώνεται με νατράσβεστο, οπότε παράγεται αέριο Γ. Η Β μετατρέπεται στο αντίστοιχο αλκυλοϊδωδίδιο, το οποίο, με την επίδραση πυκνού διαλύματος υδροϊωδίου παρουσία ερυθρού φωσφόρου, δίνει και πάλι το αέριο Γ. Να προσδιοριστούν ο συντακτικός τύπος και το όνομα του εστέρα.

Διάκριση αλκοολών ROH , φαινολών ArOH και οξέων RCOOH

Γενικά

Έχουμε αναφέρει ότι το υδρογόνο του υδροξυλίου των αλκοολών είναι «ευκίνητο» και αντικαθίσταται από νάτριο.



Δεν είναι όμως τόσο ευκίνητο ώστε να δημιουργεί όξινα υδατικά διαλύματα, γιατί η K_a της αιθανόλης στο H_2O είναι περίπου 10^{-16} . Δηλαδή, υδατικό διάλυμα αιθανόλης έχει pH περίπου 7.

Η φαινόλη $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ και γενικώς οι φαινόλες δημιουργούν όξινα διαλύματα και η K_a της φαινόλης $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, είναι περίπου ίσο με 10^{-10} .

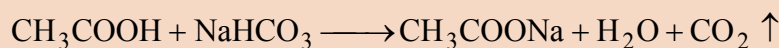
Δηλαδή η K_a της C_6H_5OH είναι μικρότερη από την K_{a1} του ανθρακικού οξέος H_2CO_3 , που είναι περίπου 10^{-6} και αυτή είναι μικρότερη από την K_a των κορεσμένων μονοκαρβονικών οξέων $RCOOH$ που είναι συνήθως περίπου 10^{-5} .

Παράδειγμα 5.24

Σε δύο δοχεία που είναι αριθμημένα 1 και 2 περιέχονται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH δεν ξέρουμε τι περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να βρούμε τι περιέχει το κάθε δοχείο εκτελούμε την εξής δοκιμασία. Προσθέτουμε στα δύο δοχεία όξινο ανθρακικό νάτριο και διαπιστώνουμε ότι στο δοχείο 2 εκλύεται αέριο, ενώ στο δοχείο 1 δεν εκλύεται αέριο. Τι συμπεραίνουμε για το περιεχόμενο των δύο δοχείων;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το διάλυμα του CH_3COOH αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα και δίνει διοξείδιο του άνθρακα:



Η φαινόλη που είναι οξύ ασθενέστερο του ανθρακικού οξέος δεν αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα. Μετά από αυτά είναι φανερό ότι στο δοχείο 2 περιέχεται διάλυμα οξικού οξέος CH_3COOH και στο δοχείο 1 περιέχεται διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH

Παράδειγμα 5.25

Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα φαινόλης ή διάλυμα 1-βουτανόλης. Πώς θα διαπιστώσετε τι περιέχει το δοχείο;

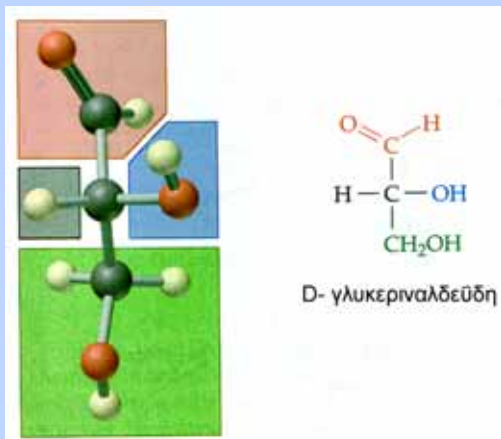
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα διαλύματος $NaOH$. Αν γίνει αντίδραση (αυτό μπορεί να διαπιστωθεί με κατάλληλο δείκτη), τότε το δοχείο περιέχει διάλυμα φαινόλης. Αν δε γίνει αντίδραση το διάλυμα περιέχει 1-βουτανόλη. $C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

Εφαρμογή

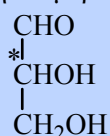
Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα ουσίας Α που είναι ή διάλυμα 1-προπανόλης ή διάλυμα φαινόλης C_6H_5OH ή διάλυμα προπανικού οξέος. Πώς θα διαπιστώσετε ποια ουσία περιέχεται στο διάλυμα;

Γνωρίζεις ότι.....



Στερεοχημικοί τύποι προβολής

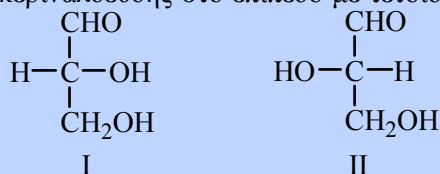
Πολύ πριν τον καθορισμό της χωροδιάταξης μιας ένωσης με τις *R* και *S* διατάξεις, ο Emil Fischer (1852-1919) είχε κατατάξει τα σάκχαρα σε δυο στερεοχημικές οικογένειες. Τα σάκχαρα είναι οι πρώτες οργανικές ενώσεις στις οποίες συναντήσαμε την οπτική ισομέρεια. Ο Fischer επέλεξε τη γλυκεριναλδεϋδη:



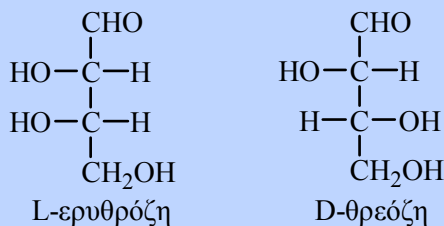
(2-υδροξυπροπανάλη) ως ένωση αναφοράς, γιατί είναι ο απλούστερος υδατάνθρακας που έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Επίσης, η γλυκεριναλδεϋδη περιέχει δραστικές χαρακτηριστικές ομάδες και μπορεί να μετατραπεί και συνεπώς να συσχετιστεί με άλλα είδη οργανικών ενώσεων.

Ο Fischer προέβαλε τους στερεοχημικούς τύπους της γλυκεριναλδεϋδης στο επίπεδο με τέτοιο τρόπο, ώστε να δίνονται πληροφορίες για την ακριβή διάταξη στο χώρο.

Οι προβολές αυτές για τη γλυκεριναλδεϋδη είναι:

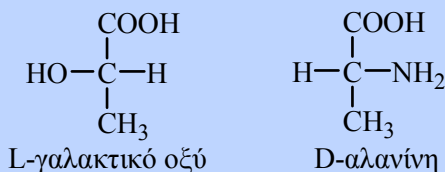


Τη μορφή I ο Fischer την ονόμασε *D* από το λατινικό *Dextrum*=δεξιό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο δεξιά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα και τη μορφή II την ονόμασε *L* από το λατινικό *Laevus*=αριστερό, γιατί περιέχει το υδροξύλιο αριστερά από το ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Το μόριο της γλυκεριναλδεϋδης αποτελεί όπως είπαμε το μόριο αναφοράς για το συμβολισμό των μορφών όλων των σακχάρων, όπως φαίνεται στα παραδείγματα που ακολουθούν.



Το μόριο ενός σακχάρου χαρακτηρίζεται ως *D* ή *L* ανάλογα με το αν το υδροξύλιο που συνδέεται με τον **κάτω** (στην προβολή κατά Fischer) ασύμμετρο άτομο άνθρακα βρίσκεται δεξιά ή αριστερά.

Εκτός από το συμβολισμό των σακχάρων, τα *D* και *L* χρησιμοποιούνται επίσης για το συμβολισμό των α-υδροξυοξέων και των α-αμινοξέων. Στην περίπτωση όμως αυτή, το «κλειδί» για το χαρακτηρισμό ενός μορίου ως *D* ή *L* είναι η θέση του α-υδροξυλίου ή της α-αμινομάδας, όπως φαίνεται στα παραδείγματα.



Πρέπει να τονιστεί ότι οι συμβολισμοί *D* και *L*, όπως και οι *R* και *S*, δεν έχουν καμία σχέση με τη στροφική ικανότητα ενός μορίου. Δηλαδή, υπάρχουν μόρια *D* που είναι δεξιόστροφα, π.χ. *D*-(+) γλυκεριναλδεϋδη, όπως υπάρχουν και μόρια *D* που είναι αριστερόστροφα, π.χ. *D*-(-) γαλακτικό οξύ.

Ανακεφαλαίωση

1. Οι σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις $s-s$, $s-p$ και $p-p$ ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη..
2. Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις $p-p$ ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ .
3. Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).
4. Με τον υβριδισμό μπορούμε να εξηγήσουμε τη γεωμετρία οργανικών μορίων, όπως του CH_4 , του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ και του $\text{CH}\equiv\text{CH}$. Επίσης, εξηγείται η φύση του διπλού δεσμού στα αλκένια και του τριπλού δεσμού στα αλκίνια.
5. Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.
6. Όταν δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο και διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους ονομάζονται στερεοϊσομερείς.
7. Χειρικά (ή χειρόμορφα) ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει ότι μιας ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρικά απαντά σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια. Στις οργανικές ενώσεις αυτό συμβαίνει συνήθως, όταν υπάρχει ένα άτομο C που συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και το οποίο ονομάζεται ασύμμετρο άτομο άνθρακα.
8. Όταν σε ένα μόριο υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα υπάρχουν δύο εναντιομερείς μορφές που χαρακτηρίζονται ως R ή S.
Τα εναντιομερή στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά αντίθετες γωνίες. Το ένα στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός προς τα δεξιά ως προς τον παρατηρητή και χαρακτηρίζεται με το πρόσημο (+) και το άλλο αριστερά και χαρακτηρίζεται με (-). Το ισομοριακό μίγμα των δύο εναντιομερών δεν έχει στροφική ικανότητα και ονομάζεται ρακεμικό μίγμα.
Αν στο μόριο μιας ένωσης υπάρχουν n ασύμμετρα άτομα C^* , ο συνολικός αριθμός των στερεοϊσομερών μορφών αυτής της ένωσης είναι το πολύ 2^n . Όσες στερεομερείς ενώσεις δεν είναι εναντιομερείς μεταξύ τους, χαρακτηρίζονται διαστερομερείς.
9. Γεωμετρική ισομέρεια εμφανίζεται συνήθως σε ενώσεις που έχουν διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα, με την προϋπόθεση ότι κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού έχει δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. Τα γεωμετρικά ισομερή χαρακτηρίζονται (όπου είναι δυνατόν) ως *cis* - *trans* και γενικότερα ως *Z* και *E*.
10. Η ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων μπορεί να γίνει τρόπους ή με βάση το μηχανισμό της αντίδρασης ή με βάση το είδος της αντίδρασης

11. Οι σημαντικότερες κατηγορίες αντιδράσεων της οργανικής χημείας είναι η προσθήκη, η απόσπαση, η υποκατάσταση, ο πολυμερισμός, η οξειδοαναγωγή και οι αντιδράσεις οξέων-βάσεων.
12. Οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις είναι πολύπλοκες και συντελούνται με μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων, η σειρά των οποίων αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης.
13. Η σχάση ενός ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να είναι είτε ομολυτική, είτε ετερολυτική. Στην ομολυτική σχάση κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του κοινού ζεύγους και προκύπτουν δύο ουδέτερα άτομα (ρίζες). Στην ετερολυτική σχάση σχηματίζονται ιόντα.
14. Καρβοκατιόντα είναι οργανικά κατιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς (έξι ηλεκτρόνια) και φορτίο $+1$, π.χ. CH_3^+ . Καρβανιόντα είναι οργανικά ανιόντα τα οποία περιέχουν ένα ανθρακοάτομο που έχει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (οκτώ ηλεκτρόνια) και φορτίο -1 , π.χ. CH_3^- .
15. Ηλεκτρονιόφιλα. είναι αντιδραστήρια που είναι «φιλικά» προς τα ηλεκτρόνια, περιέχουν δηλαδή κάποιο ηλεκτρονιακό φτωχό άτομο που μπορεί να σχηματίσει νέο δεσμό αποδεχόμενο την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από κάποιο αντιδραστήριο που διαθέτει ένα ηλεκτρονιακά πλούσιο άτομο (πυρηνόφιλο).
16. Οι οργανικές αντιδράσεις γίνονται ή μέσω ελευθέρων ριζών ή με ετερολυτική σχάση (πολικές αντιδράσεις). Οι πολικές αντιδράσεις αποτελούν το πιο συνηθισμένο είδος αντιδράσεων στην οργανική χημεία.
17. Οργανική σύνθεση είναι μια διαδικασία παρασκευής οργανικής ένωσης με πρώτες ύλες ανόργανες ουσίες ή οργανικές ενώσεις και οποιαδήποτε ανόργανα αντιδραστήρια.
18. Η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων Α και Β επιτυγχάνεται με μια διαδικασία που μας επιτρέπει να διαπιστώσουμε ποια είναι η ένωση που διαθέτουμε. Η αντίδραση που θα χρησιμοποιήσουμε για τη διάκριση πρέπει να γίνεται άμεση αντιληπτή (π.χ. σχηματισμός ιζήματος).
19. Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία καθορισμού μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός της τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές της ιδιότητες.
20. Η διάκριση μεταξύ αλκανίων και ακόρεστων υδρογονανθράκων επιτυγχάνεται με διάλυμα Br_2 σε CCl_4 .
21. Η ταυτοποίηση των αλκινίων της μορφής $\text{RC}\equiv\text{CH}$ μπορεί να στηριχτεί στην αντίδραση τους με Na ή με διάλυμα $\text{CuCl} + \text{NH}_3$.
22. Η διάκριση των αλκοολών από τους ισομερείς τους αιθέρες μπορεί να γίνει με Na .
23. Οι ισομερείς αλκοόλες διακρίνονται μεταξύ τους ή με οξείδωση ή με την αλογονοφομική αντίδραση.
24. Ένα καρβοξυλικό οξύ μπορεί να διακριθεί από τον ισομερή του εστέρα, λόγω της αντίδρασης του πρώτου με ανθρακικά άλατα π.χ. NaHCO_3 .
25. Η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων μπορεί να στηριχτεί στη διαφορετική ισχύ αυτών όσον αφορά τον όξινο χαρακτήρα τους.

.Δηλαδή, τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα οξέα από τις φαινόλες και αυτές είναι ισχυρότερες από τις αλκοόλες.

Λέξεις - κλειδιά

Σίγμα δεσμός	Z – E ισομερή
Πι δεσμός	Προσθήκη
Υβριδισμός	Απόσπαση
Επαγωγικό φαινόμενο	Υποκατάσταση
Στερεοϊσομέρεια	Ελεύθερες ρίζες
Χειρόμορφο μόριο	Ηλεκτρονιόφιλα
Εναντιομερή	Πυρηνόφιλα
Ασύμμετρο άτομο άνθρακα	Σύνθεση
R και S διάταξη	Αποικοδόμηση
Διαστερομερή	Ανοικοδόμηση
Γεωμετρική ισομέρεια	Διάκριση
cis – trans ισομερή	Ταυτοποίηση



Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Πώς γίνεται η περιγραφή των δεσμών με τη θεωρία δεσμού σθένους;
2. Τι ονομάζεται μήκος δεσμού;
3. Τι ονομάζεται σ (σίγμα) δεσμός;
4. Τι ονομάζεται π (πι) δεσμός;
5. Τι ονομάζονται υβριδικά τροχιακά;
6. Τι είναι επαγωγικό φαινόμενο;
7. Τι ονομάζεται στερεοϊσομέρεια;
8. Τι είναι χειρόμορφα μόρια;
9. Ποιο άτομο άνθρακα ονομάζεται ασύμμετρο;
10. Ποιες ενώσεις ονομάζονται εναντιομερείς;
11. Τι γνωρίζετε για την R και S στερεοχημική διάταξη;
12. Τι είναι στροφική ικανότητα και πώς μετρείται;
13. Τι είναι ειδική στροφική ικανότητα;

14. Τι ονομάζεται διαστερομερία;
15. Τι είναι μεσομορφή;
16. Τι γνωρίζετε για τη γεωμετρική στερεοϊσομερία;
17. Τι γνωρίζετε για τις cis – trans στερεοχημικές διατάξεις και τι για τις Z και E;
18. Ποιες είναι οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων;
19. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις προσθήκης και ποιες είναι οι σημαντικότερες από αυτές;
20. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις απόσπασης;
21. Ποιες αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις υποκατάστασης;
22. Τι γνωρίζετε για τον πολυμερισμό ενώσεων που περιέχουν τη ρίζα βινύλιο και τι για τον πολυμερισμό των συζυγών διενίων;
23. Τι ονομάζεται μηχανισμός αντίδρασης;
24. Ποια σχάση ονομάζεται ομολυτική και ποια ετερολυτική;
25. Τι είναι καρβοκατιόντα και τι καρβανιόντα;
26. Ποια αντιδραστήρια ονομάζονται ηλεκτρονιόφιλα και ποια πυρηνόφιλα;
27. Να περιγράψετε το μηχανισμό υποκατάστασης με ελεύθερες ρίζες.
28. Να περιγράψετε το μηχανισμό ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένιο.
29. Να περιγράψετε το μηχανισμό πυρηνόφιλης προσθήκης σε καρβονύλιο.
30. Τι ονομάζεται οργανική σύνθεση;
31. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις κατά τις οποίες το μόριο της ένωσης που παρασκευάζεται έχει ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από τα άτομα του άνθρακα που περιέχει το μόριο της ένωσης που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη;
32. Ποιες είναι οι πιο σημαντικές συνθέσεις αποικοδόμησης;
33. Πώς επιτυγχάνεται γενικά η διάκριση μεταξύ δύο ενώσεων A και B;
34. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ ενός αλκανίου και ενός αλκενίου με τα ίδια άτομα άνθρακα;
35. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκινίων με τύπο $RC\equiv CH$ και των ισομερών τους;
36. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ μιας αλκοόλης με τον ισομερή της αιθέρα;
37. Πώς διακρίνουμε τις ισομερείς αλκοόλες;
38. Πώς διακρίνουμε ένα οξύ από τον ισομερή του εστέρα;
39. Πώς επιτυγχάνεται η διάκριση μεταξύ των αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Δομή οργανικών ενώσεων

- 40.** Πώς γίνεται η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών κατά το σχηματισμό των μορίων HCl και Cl₂;
- *41.** Μπορούν δύο τροχιακά p να συγχωνευθούν και να δώσουν δύο υβριδικά τροχιακά;
- 42.** Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων που πλησιάζουν και στην οποία επιτυγχάνεται η ενέργεια ονομάζεται μήκος δεσμού.
β. Σίγμα δεσμός προκύπτει με επικάλυψη τροχιακών περί τον άξονα που τους πυρήνες των ατόμων.
γ. Αν τα δύο p τροχιακά δεν επικαλύπτονται γραμμικά, αλλά, τότε προκύπτει δεσμός.
δ. Δύο ατομικά που προκύπτουν από τη συγχώνευση ενός ατομικού τροχιακού s και ενός ατομικού τροχιακού p ονομάζονται τροχιακά sp , είναι όμοια μεταξύ τους και σχηματίζουν γωνία
- 43.** α. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp και sp στο ίδιο άτομο;
β. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp^2 και sp^2 στο ίδιο άτομο;
γ. Ποια είναι η γωνία μεταξύ δύο όμοιων υβριδικών τροχιακών sp^3 και sp^3 στο ίδιο άτομο;
- *44.** Να περιγραφεί ο σχηματισμός του μορίου CH₃CH₂Cl (χλωροαιθάνιο) με τη θεωρία δεσμού σθένους και να αναφέρετε πόσοι σ (σίγμα) και πόσοι π (πι) δεσμοί υπάρχουν σε αυτό;
- *45.** Να περιγραφούν οι δεσμοί στο μόριο του χλωροαιθένιου:
- $$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$$
- *46.** Να περιγραφούν οι δεσμοί στο μόριο του χλωροαιθίνιου, H-C≡C-Cl.
- 47.** Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.
α. Στο μόριο του CH₄ υπάρχουν τέσσερις σ (σίγμα) δεσμοί, καθένας από τους οποίους προκύπτει με επικάλυψη ενός sp^3 και ενός s τροχιακού.

- β. Ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αποτελείται από ένα σ (σίγμα) και ένα π (πι) δεσμό.
 γ. Ο δεσμός C-H στο αιθίνιο είναι π (πι) δεσμός.
 δ. Στο μόριο του CH_3Cl υπάρχουν τρεις σ (σίγμα) δεσμοί μεταξύ C-H και ένας π (πι) δεσμός μεταξύ C-Cl.

- 48.** Να αντιστοιχίσετε στο κάθε μόριο της πρώτης στήλης (I) το είδος του υβριδικού τροχιακού, που υπάρχει στο κεντρικό άτομο του μορίου, και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

I	II
BeH_2	sp^2
BCl_3	sp^3
CCl_4	sp

- 49.** Να γράψετε κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος τα οξέα:
 α. CCl_3COOH β. CH_2BrCOOH γ. CH_2ClCOOH δ. CF_3COOH

β. Στερεοϊσομέρεια

- 50.** Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
- Χειρόμορφο ονομάζεται ένα μόριο όταν δε συμπίπτει με το σε επίπεδο καθρέφτη.
 - Οι τύποι που συμβολίζουν τα δύο χειρόμορφα μόρια αντιστοιχούν σε δύο ενώσεις που ονομάζονται
 - Η στερεοϊσομέρεια που παρουσιάζεται μεταξύ δύο ονομάζεται 7 σ
 - Μια ένωση για να παρουσιάζει πρέπει να επιπέδου συμμετρίας.
 - Ασύμμετρο άνθρακα είναι αυτό που με τέσσερις ομάδες ή άτομα. 5 σ, 1 π
- 51.** Ποιες από τις επόμενες ενώσεις περιέχουν ασύμμετρο άτομο άνθρακα και όπου υπάρχει να σημειωθεί κατάλληλα. 3 σ, 2 π
- 2-πεντανόλη
 - 3-πεντανόνη
 - 3-πεντανόλη
 - 3-μεθυλοπεντανικό οξύ
- 52.** Να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπους για την 2-χλωρο-1-προπανόλη και να σημειωθεί ποια είναι η R και ποια η S μορφή.

***53.** Διάλυμα 200 mL που περιέχει 16 g ουσίας οπτικά ενεργούς ένωσης A, εισάγεται σε σωλήνα πολωσίμετρου που έχει μήκος 10 cm, οπότε προσδιορίζεται η γωνία στροφής της A και βρίσκεται ίση με $+6^\circ$.

α. Ποια είναι η ειδική στροφική ικανότητα της A;

β. Αν ένα άλλο διάλυμα 200 mL περιέχει 10 g της οπτικά ενεργούς ένωσης B (που είναι εναντιομερής της A), εισαχθεί στο ίδιο πολωσίμετρο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες που έγινε η μέτρηση της A, τι στροφή θα υποστεί το επίπεδο πόλωσης του φωτός αυτή τη φορά;

α. $+75^\circ$, β. $-3,75^\circ$

***54.** Η ειδική στροφική ικανότητα της ένωσης A είναι -24° , ενώ της ένωσης B είναι $+32^\circ$. 2 g ενός μίγματος των ενώσεων A και B, αφού διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη όγκου 20 mL, εισάγεται σε πολωσίμετρο με σωλήνα μήκους 10 cm, οπότε μετρείται η γωνία στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός και βρίσκεται ίση με $+0,4^\circ$. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να προσδιοριστεί η σύσταση του αρχικού μίγματος των A και B.

1 g A, 1 g B

***55.** Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου μέλους που έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα της ομόλογης σειράς των:

α. αλκανίων

β. αλκενίων

γ. αλκινίων

δ. κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών

ε. κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων.

56. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών με Μ.Τ. $C_5H_{11}OH$ και σημειώσετε σε ποιες από αυτές υπάρχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

57. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Όταν στο μόριο μιας οργανικής ουσίας υπάρχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε υπάρχουν δύο στερεοϊσομερείς μορφές που ονομάζονται εναντιομερείς.

β. Όταν στο μόριο μιας οργανικής ένωσης υπάρχουν δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα, τότε υπάρχουν οπωσδήποτε τέσσερις στερεοϊσομερείς μορφές της ένωσης.

γ. Εναντιομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που έχουν σχέση κατοπτρικού ειδώλου μεταξύ τους.

δ. Διαστερομερείς ονομάζονται οι στερεοϊσομερείς ενώσεις που δεν είναι εναντιομερείς.

58. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 2,3,4-τριυδροξυβουτανάλης και να σημειώσετε τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα. Στη συνέχεια να γράψετε τους δυνατούς στερεοχημικούς τύπους, να τους αριθμήσετε και να βρείτε τα ζεύγη των εναντιομερών και διαστερομερών.

4 τύποι, 2 και 4 ζεύγη

3,4-διμεθυλο-εξάνιο, 3 τύποι

59. Να γράψετε το συντακτικό τύπο του απλούστερου αλκανίου με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα και να βρείτε τους δυνατούς στερεοχημικούς του τύπους.
60. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε συντακτικό τύπο της στήλης (I) τον αριθμό των στερεοχημικών τύπων που είναι γραμμένοι στη στήλη (II).

I	II
2,3-διβρωμοπεντάνιο	1
2,3,4-τριβρωμοοκτάνιο	2
2,4-διβρωμοπεντάνιο	2
2-βρωμοπεντάνιο	3
2-βρωμο-2-βουτένιο	4
3-βρωμοπεντάνιο	8

61. Να συμπληρωθούν οι ακόλουθες αντιδράσεις και να βρεθεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που έχουν οι ενώσεις Α, Β, Γ, Δ και Ε:



- *62. α. Να γράψετε όλους τους δυνατούς συντακτικούς τύπους των ενώσεων με Μ.Τ. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$.

β. Να σημειωθούν τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα, εφόσον υπάρχουν, και να προσδιοριστεί ο αριθμός των στερεοϊσομερών που αντιστοιχεί σε κάθε συντακτικό τύπο.

- *63. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της 3-πεντεν-2-όλης και να προσδιοριστούν οι δυνατοί στερεοχημικοί της τύποι.

64. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των μονοχλωροβουτενίων $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ και να σημειωθεί σε ποιο από αυτά έχουμε γεωμετρική cis – trans στερεοϊσομέρεια και σε ποια εναντιομέρεια.

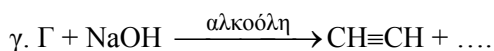
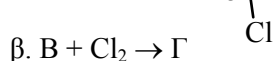
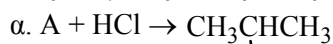
γ. Κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων

65. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκενίων με μοριακό τύπο C_4H_8 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2 , Br_2 , HCl και H_2O . Σε

περίπτωση που είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα, να γράψετε το κύριο προϊόν.

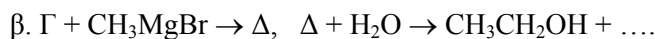
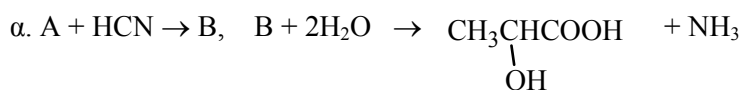
- 66.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκινίων με μοριακό τύπο C_4H_6 και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με H_2 , HCl και H_2O . Σε κάθε περίπτωση να καταλήξετε σε κορεσμένο προϊόν και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.

- *67.** Στις επόμενες αντιδράσεις να βρείτε ποιες είναι οι ενώσεις Α, Β, Γ.



- 68.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των καρβονυλικών ενώσεων με μοριακό τύπο C_3H_6O και τις αντιδράσεις κάθε ισομερούς με HCN και CH_3MgBr . Στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε προϊόντος των προηγούμενων αντιδράσεων με το H_2O .

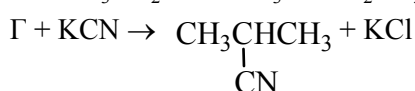
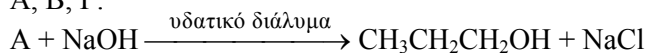
- *69.** Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ.



- *70.** Να παρασκευάσετε όλες τις αλκοόλες που έχουν μοριακό τύπο C_4H_9OH με όλους τους δυνατούς τρόπους, χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καρβονυλική ένωση και το κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard.

- *71.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ενώσεων με μοριακό τύπο C_4H_9Cl , στη συνέχεια να γράψετε την αντίδραση κάθε ισομερούς με αλκοολικό διάλυμα $NaOH$ και όπου είναι δυνατόν να σχηματιστούν διάφορα οργανικά προϊόντα να γράψετε το κύριο προϊόν.

- 72.** Στις επόμενες αντιδράσεις να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ.



- 73.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών που έχουν μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ και τις αντιδράσεις οξείδωσης των:

α. με διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 και

β. με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4 .

Σε περίπτωση που η αλκοόλη είναι πρωτοταγής, να γράψετε δύο αντιδράσεις.

- 74.** Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης της προπανάλης:
α. με διάλυμα KMnO_4 παρουσία H_2SO_4 ,
β. με το φελίγγειο υγρό,
γ. με αμμωνιακό διάλυμα AgNO_3 .
- 75.** Να γράψετε τις αντιδράσεις οξείδωσης των ακόλουθων οργανικών ουσιών με διάλυμα KMnO_4 παρουσία H_2SO_4 .
α. HCOOH β. $(\text{COOH})_2$ γ. HCOONa δ. $(\text{COONa})_2$
- 76.** Να γράψετε τις αντιδράσεις καθεμιάς από τις ακόλουθες οργανικές ενώσεις με διάλυμα NaOH .
α. αιθανικό οξύ β. βενζοϊκό οξύ γ. φαινόλη
- 77.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αμινών με μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ και την αντίδραση της κάθε μιας με διάλυμα HCl .
- 78.** Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις
α. Κατά την σχάση του δεσμού του μορίου του HCl , κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο του ζεύγους και έτσι προκύπτουν δύο άτομα. Τα αυτά άτομα είναι πολύ δραστικά και ονομάζονται
β. Κατά την σχάση του δεσμού του μορίου του HCl το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του μορίου καταλήγει στο που είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το
- * 79.** Να γράψετε τις ομολυτικές σχάσεις των δεσμών στα μόρια:
 H_2 , Br_2 , CH_4 , και C_2H_6 .
- * 80.** Να γράψετε τις ετερολυτικές σχάσεις των δεσμών στα μόρια:
 CH_3Br , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ και HBr .
- 81.** Να αντιστοιχίσετε κάθε σωματίδιο που υπάρχει στην πρώτη στήλη (I) με το είδος που ανήκει και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
CH_3^+	καρβανιόν
CH_3^-	μόριο
CH_3	ρίζα
Cl_2	καρβοκατιόν

- 82.** Να χαρακτηρίσετε ως πυρηνόφιλο ή ηλεκτρονιόφιλο καθένα από τα επόμενα: NH_3 , OH^- , CH_3^+ , CH_3^- , AlCl_3 , NH_2^- , NO_2^+ .

83. Να περιγράψετε το μηχανισμό της προσθήκης HCl σε προπένιο.

84. Να περιγράψετε το μηχανισμό της προσθήκης HCN σε διμεθυλοκετόνη.

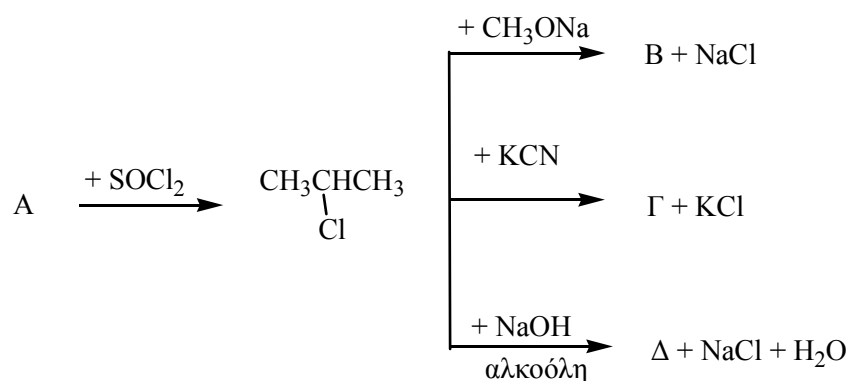
δ. Συνθέσεις - διακρίσεις

85. α. Με πρώτη ύλη αιθυλένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε ακεταλδεΐδη.

β. Με πρώτη ύλη 1-πεντανόλη και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 2-πεντανόλη

γ. Με πρώτη ύλη 1-πεντένιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε 1-πεντίνιο.

86. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α, Β, Γ και Δ.



***87.** Να παρασκευάσετε: α. αιθάνιο με πρώτη ύλη 1-χλωροπροπάνιο και ανόργανες ουσίες, β. προπανικό οξύ με πρώτη ύλη 2-βουτανόλη και ανόργανες ουσίες.

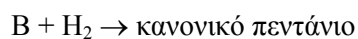
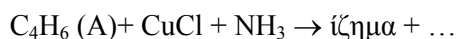
***88.** Με πρώτη ύλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. βουτάνιο β. 2-βουτανόλη γ. αιθανικό αιθυλεστέρα
δ. διμεθυλοκετόνη

***89.** Με πρώτη ύλη αιθανάλη, HCN, και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. 2-υδροξυπροπανικό οξύ β. οξικό αιθυλεστέρα γ. 2-βουτανόλη
δ. μεθανικό οξύ ε. βουτάνιο και στ. 3-πεντανόλη.

90. Με πρώτη ύλη προπίνιο και ανόργανες ουσίες να παρασκευάσετε:
α. προπανόνη β. 4-μεθυλο-2-πεντίνιο.

91. Αέριο δείγμα φέρει την ένδειξη: βουτάνιο ή 1-βουτένιο ή 1-βουτίνιο. Πώς θα διαπιστώσετε ποιο από τα τρία αέρια είναι το δείγμα;

92. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των Α και Β, αν δίνεται:



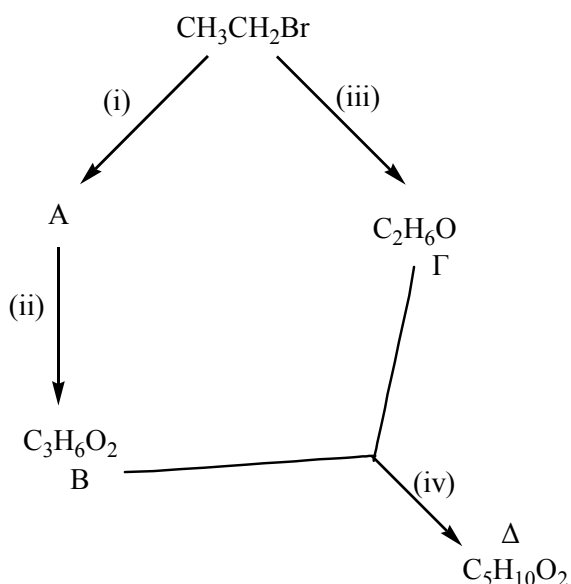
- 93.** Οργανική ένωση (Α) έχει μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ και διαπιστώθηκε ότι:
- Αντιδρά με νάτριο και εκλύεται H_2 .
 - Δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της.
- Να βρείτε το συντακτικό τύπο της.
- 94.** Σε τρία δοχεία περιέχονται οι ενώσεις:
- 1-προπανόλη, 2-προπανόλη και αιθυλομεθυλαιθέρας. Δεν ξέρουμε όμως ποια ουσία περιέχεται σε κάθε δοχείο. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση βρίσκεται σε κάθε δοχείο;
- *95.** Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος του Α και του Β.
- $$C_4H_9Cl \xrightarrow[\text{υδατικό δ/μα}]{+ NaOH} C_4H_9OH \xrightarrow{I_2 + NaOH} \text{κίτρινο ίζημα}$$
- (Α) (Β)
- *96.** Με βάση τις παρακάτω πληροφορίες να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της καρβονυλικής ένωσης Α.
- $$C_5H_{10}O (A) + CuSO_4 + NaOH \rightarrow \text{δε σχηματίζεται ίζημα}$$
- $$A + I_2 + NaOH \rightarrow \text{δε σχηματίζεται ίζημα}$$
- *97.** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.
- $$CH_3MgBr + C_3H_6O(A) \rightarrow C_4H_9OMgBr(B)$$
- $$B + H_2O \rightarrow \Gamma + Mg(OH)Br$$
- $$\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow C_4H_8O(\Delta) + \dots$$
- 98.** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, αν γνωρίζουμε ότι:
- $$C_5H_{10}O_2 (A) + NaOH \xrightarrow{\theta} \text{οργανική ουσία Β} + \text{οργανική ουσία Γ}$$
- $$B(s) + NaOH(s) \xrightarrow{\theta} CH_4 + Na_2CO_3$$
- $$\Gamma + I_2 + NaOH \longrightarrow \text{κίτρινο ίζημα}$$
- *99.** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και να γραφούν αναλυτικά οι ακόλουθες αντιδράσεις.
- $$C_4H_8O_2 + NaOH \xrightarrow{\theta} \text{οργανική ουσία Β} + \text{οργανική ουσία Γ}$$
- $$\Gamma + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \Delta + \dots$$
- $$B + HCl \longrightarrow \Delta + NaCl$$
- *100.** Κορεσμένη οργανική ένωση Α με μοριακό τύπο $C_7H_{14}O_2$, υδρολύεται και δίνει ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ, η οποία έχει το ίδιο μοριακό βάρος με το Β. Η οξείδωση της Γ οδηγεί σε καρβονυλική ένωση Δ, η



οποία δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της ένωσης Α;

Γενικά προβλήματα

- **101.** Το παρακάτω διάγραμμα δίνει τα επί μέρους στάδια για τη σύνθεση της ένωσης Δ ($C_5H_{10}O_2$ με πρώτη ύλη το βρωμοαιθάνιο:



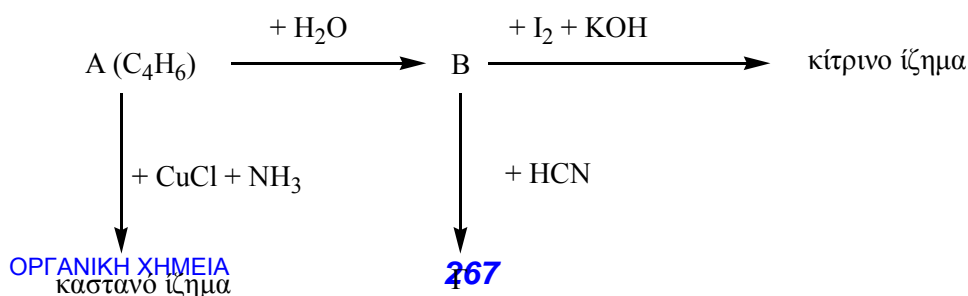
- Να βρείτε ποια είναι τα σώματα Α, Β, Γ, Δ.
- Να γράψετε με ποια αντιδραστήρια και σε ποιες συνθήκες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις i, ii, iii, και iv.

- **102.** Οργανική ουσία (Α) βρέθηκε ότι έχει εμπειρικό τύπο $(C_6H_6O)_x$. 4,71 g της (Α) διαλύονται σε 200 g οργανικού διαλύτη (Δ) ο οποίος έχει σημείο πήξεως $-20^\circ C$ και το διάλυμα που προκύπτει έχει σημείο πήξεως $-21,2^\circ C$. Ζητούνται:

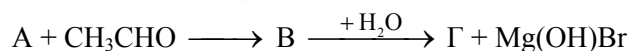
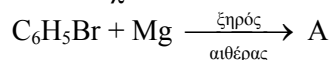
- Η πειραματική σχετική μοριακή μάζα της (Α), αν η κρυοσκοπική σταθερά του (Δ) είναι $K_f = 4,8^\circ C/m$
- Να βρεθεί ο μοριακός τύπος και η ακριβής σχετική μοριακή μάζα της (Α).
- Η (Α) διαπιστώθηκε ότι δεν αποχρωματίζει ψυχρό διάλυμα Br_2 σε CCl_4 και αντιδρά με διάλυμα $NaOH$ και δίνει άλας του τύπου C_6H_5ONa . Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος και το όνομα της (Α);

φαινόλη

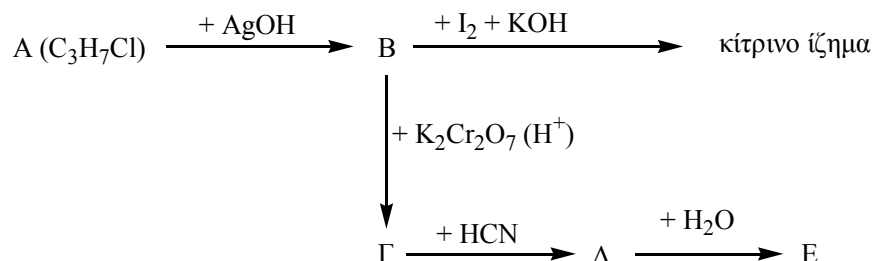
- *103.** Από το σχήμα που ακολουθεί, να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ, και να γραφούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που αναφέρονται:



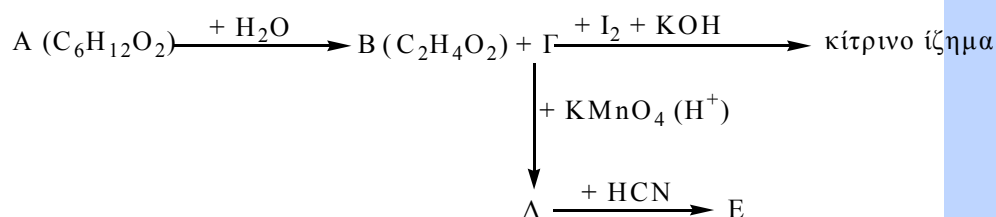
- 104.** Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της Γ και οι δυνατοί στερεοχημικοί που αντιστοιχούν σε αυτόν.



- *105.** Από το επόμενο σχήμα, να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε:



- *106.** Από το επόμενο σχήμα, να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε και να γραφούν όλες οι αντιδράσεις που αναφέρονται αναλυτικά.



- **107.** Δίνεται η αρωματική ένωση Α με μοριακό τύπο $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Η Α αντιδρά σε κατάλληλες συνθήκες με θερμό διάλυμα NaOH και δίνει την ένωση Β με μοριακό τύπο $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ και αλκοόλη Γ με μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Η Β θερμαίνεται με στερεό NaOH και δίνει βενζόλιο. Η Γ είναι οπτικά ενεργή. Ζητείται:

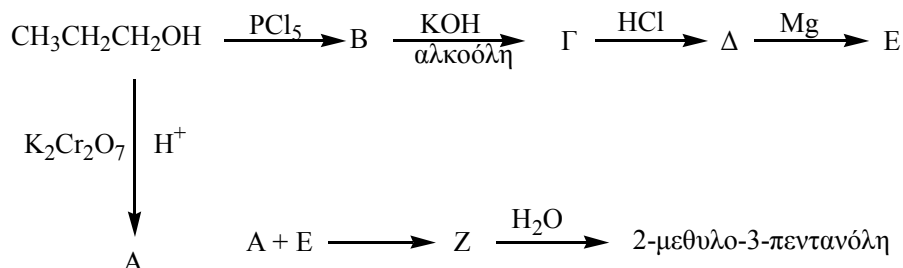
- Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ.
- Να γράψετε τους στερεοχημικούς τύπους της Γ.
- Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων της Γ:
 - με διάλυμα KMnO_4 παρουσία H_2SO_4 .
 - με $\text{I}_2 + \text{KOH}$.

- *108.** Έξι δοχεία, αριθμημένα από το 1 έως το 6, περιέχουν το καθένα μία από τις εξής ενώσεις: αιθανόλη, προπανόλη-1, ακετόνη, διαιθυλαιθέρα, ακεταλδεΐδη και οξικό οξύ. Να προσδιορίσετε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο, από τις επόμενες πληροφορίες.

- Το περιεχόμενο των δοχείων 3, 5 και 6 μπορεί να αντιδράσει με νάτριο.
- Οι ενώσεις που περιέχονται στα δοχεία 2, 4 και 5 δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση.
- Το περιεχόμενο του δοχείου 6 αλλάζει το χρώμα των δεικτών.

δ. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 4 παράγει μεταλλικό άργυρο, όταν αντιδρά με αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου.

- *109.** Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει σειρά χημικών διεργασιών κατά τις οποίες από 1-προπανόλη παρασκευάζεται 2-μεθυλο-3-πεντανόλη. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.



- *110.** Αλκένιο Α, με σχετική μοριακή μάζα ίση με 70, αντιδρά με νερό και δίνει αλκοόλη Β. Η Β δεν μπορεί να αποχρωματίσει το ροδόχροο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου. Ποια είναι η αλκοόλη Β; Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του Α;

- *111.** Αλκυλαλογονίδιο Α μετατρέπεται στην αντίστοιχη οργανομαγνησιακή ένωση, η οποία στη συνέχεια αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη. Το προϊόν αυτής της αντίδρασης υδrolύεται και παράγεται αλκοόλη Β. Εξάλλου, 3 g μιας αλκοόλης Γ, η οποία είναι ισομερής με τη Β, δίνουν με την επίδραση ιωδίου παρουσία καυστικού νατρίου, 19,7 g κίτρινου στερεού. Ζητούνται οι συντακτικοί τύποι και τα ονόματα των ενώσεων Γ, Β και Α.

- *112.** Κατά την καύση 6 g οργανικής ένωσης Α, που έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 60 παράγονται 13,2 g CO₂ και 7,2 g H₂O.
- Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α;
 - Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α, αν είναι γνωστό ότι αυτή αντιδρά με νάτριο; Ποια είναι η ένωση Α, αν δίνεται ότι αυτή παράγει κίτρινο ίζημα, όταν αντιδρά με ιώδιο παρουσία καυστικού αλκαλίου;
 - Ποιος όγκος διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου 0,2 Μ, οξειδισμένου με H₂SO₄, απαιτείται για την οξείδωση 12 g της Α;
 - Αν αναμιχτούν 60 g της Α με 1 mol οξικού οξέος, πόσα mol εστέρα θα παραχθούν; Ποια θα είναι η απόδοση της αντίδρασης; Η σταθερά ισορροπίας για την εστεροποίηση ισούται με 4.
 - Πώς μπορεί να παρασκευαστεί η Α από το ακετυλένιο; Πως θα παρασκευάσουμε την Α με τη μέθοδο των αντιδραστηρίων Grignard;

- **113.** Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 88 και περιέχει στο μόριό της μόνο άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.
- Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α, αν είναι γνωστό ότι στο μόριο της περιέχονται δύο άτομα οξυγόνου και τα άτομα του υδρογόνου είναι διπλάσια από τα άτομα του άνθρακα;

2 περιπτώσεις

Α: CH₃CH₂X,
Β: CH₃CH(OH)CH₃

β. CH₃CH(OH)CH₃
γ. 0,4 L, δ. 66,67%

Α: HCOOCH(CH₃)₂

β. Να γράψετε όλες τις (κορεσμένες) ενώσεις με τον πιο πάνω μοριακό τύπο.

γ. Η Α υδρολύεται, οπότε παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Το οξύ αυτό μπορεί να αποχρωματίσει το οξιμισμένο διάλυμα του διχρωμικού καλίου, ενώ η αλκοόλη μπορεί να δώσει κίτρινο ίζημα, αν αντιδράσει με ιώδιο στις κατάλληλες συνθήκες. Ποια είναι η ένωση Α;

δ. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί η Α από το αιθυλένιο;

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

41. όχι

43. α. 180° , β. 120° , γ. $109,5^\circ$

47. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ

49. $\delta > \alpha > \gamma > \beta$

51. α. και δ.

53. α. R, β. S, γ. R, δ. S

57. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ

61. Α(2) Γ(2) Δ(4) Ε(3)

67. Α: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

Β: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

69. Α: CH_3CHO , Γ: HCHO

72. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,

Β: CH_3ONa

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$

86. Α: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Β: $\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$

92. α. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

β. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

93. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$

95. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$

96. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

97. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

98. $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$

99. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

Ε: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$

101. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

103. Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

Β: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

104. Γ: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

105. Α: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$

106. Α: $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

Ε: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CN}$

107. Α: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$



109. A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

Γ: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$