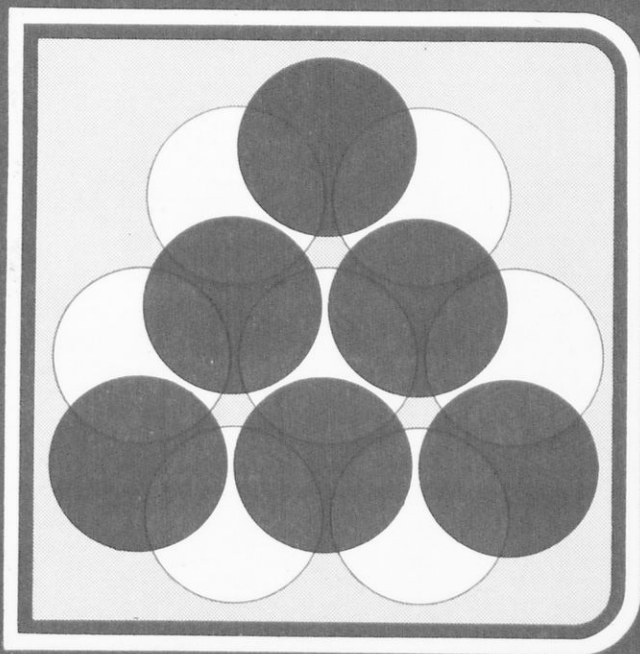




Β' ΤΑΞΗ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ

Παύλου Όδ. Σακελλαρίδη
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.





1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ



Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής



ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΤΕΡΙΟΥ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης, ὁ ἰδρυτὴς καὶ χορηγὸς τοῦ «Ἰδρύματος Εὐγενίδου», πολὺ νωρὶς πρόβλεψε καὶ σχημάτισε τὴν πεποίθησιν ὅτι ἡ ἄρτια κατάρτισις τῶν τεχνικῶν μας, σέ συνδυασμὸν μὲ τὴν ἐθνικὴν ἀγωγὴν, θὰ ἦταν ἀναγκαῖος καὶ ἀποφασιστικὸς παράγοντας τῆς προόδου τοῦ ἔθνους μας.

Τὴν πεποίθησίν του αὐτὴ ὁ Εὐγενίδης ἐκδήλωσε μὲ τὴ γενναιοφρόνα πράξιν εὐεργεσίας, νὰ κληροδοτήσῃ σεβαστὸ ποσὸ γιὰ τὴ σύστασιν Ἰδρύματος ποῦ θὰ εἶχε σκοπὸ νὰ συμβάλλῃ στὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν τῶν νέων τῆς Ἑλλάδας.

Ἔτσι τὸ Φεβρουάριον τοῦ 1956 συστήθηκε τὸ «Ἰδρυμα Εὐγενίδου», τοῦ ὁποίου τὴν διοίκησιν ἀνέλαβε ἡ ἀδελφὴ του κυρία Μαριάνθη Σίμου, σύμφωνα μὲ τὴν ἐπιθυμίαν τοῦ διαθέτη.

Ἀπὸ τὸ 1956 μέχρι σήμερα ἡ συμβολὴ τοῦ Ἰδρύματος στὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν πραγματοποιεῖται μὲ διάφορες δραστηριότητες. Ὅμως ἀπ' αὐτὲς ἡ σημαντικότερη, ποῦ κρίθηκε ἀπὸ τὴν ἀρχὴν ὡς πρώτης ἀνάγκης, εἶναι ἡ ἐκδοσις βιβλίων γιὰ τοὺς μαθητὰς τῶν τεχνικῶν σχολῶν.

Μέχρι σήμερα ἐκδόθησαν 150 τόμοι βιβλίων, ποῦ ἔχουν διατεθεῖ σὲ πολλὰ ἐκατομμύρια τεύχη, καὶ καλύπτουν ἀνάγκες τῶν Κατώτερων καὶ Μέσων Τεχνικῶν Σχολῶν τοῦ Ὑπ. Παιδείας, τῶν Σχολῶν τοῦ Ὄργανισμοῦ Ἀπασχολήσεως Ἑργατικῶν Δυναμικῶν (ΟΑΕΔ) καὶ τῶν Δημοσίων Σχολῶν Ἐμπορικοῦ Ναυτικοῦ.

Μοναδικὴ φροντίδα τοῦ Ἰδρύματος σ' αὐτὴ τὴν ἐκδοτικὴν του προσπάθειαν ἦταν καὶ εἶναι ἡ ποιότητα τῶν βιβλίων, ἀπὸ ἀποψη ὅχι μόνον ἐπιστημονικὴν, παιδαγωγικὴν καὶ γλωσσικὴν, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ ἀποψη ἐμφανίσεως, ὥστε τὸ βιβλίον νὰ ἀγαπηθεῖ ἀπὸ τοὺς νέους.

Γιὰ τὴν ἐπιστημονικὴν καὶ παιδαγωγικὴν ποιότητα τῶν βιβλίων, τὰ κείμενα ὑποβάλλονται σὲ πολλὰς ἐπεξεργασίας καὶ βελτιώνονται πρὶν ἀπὸ κάθε νέα ἐκδοσιν.

Ἰδιαιτέρη σημασίαν ἀπέδωσε τὸ Ἰδρυμα ἀπὸ τὴν ἀρχὴν στὴν ποιότητα τῶν βιβλίων ἀπὸ γλωσσικὴν ἀποψη, γιατί πιστεύει ὅτι καὶ τὰ τεχνικὰ βιβλία, ὅταν εἶναι γραμμένα σὲ γλῶσσα ἄρτια καὶ ὁμοιόμορφη ἀλλὰ καὶ κατάλληλη γιὰ τὴν στάθμην τῶν μαθητῶν, μποροῦν νὰ συμβάλλουν στὴν γλωσσικὴν διαπαιδαγώγησιν τῶν μαθητῶν.

Ἔτσι μὲ ἀπόφασιν ποῦ πάρθηκε ἤδη ἀπὸ τὸ 1956 ὅλα τὰ βιβλία τῆς Βιβλιοθήκης τοῦ Τεχνίτη, δηλαδὴ τὰ βιβλία γιὰ τίς Κατώτερες Τεχνικὰς Σχολάς, ὅπως ἀργότερα καὶ γιὰ τίς Σχολάς τοῦ ΟΑΕΔ, εἶναι γραμμένα σὲ γλῶσσα δημοτικὴ μὲ βάση τὴν γραμματικὴν τοῦ Τριανταφυλλίδου, ἐνῶ ὅλα τὰ ἄλλα βιβλία εἶναι γραμμένα στὴν ἀπλὴν καθαρεύουσα. Ἡ γλωσσικὴ ἐπεξεργασία τῶν βιβλίων γίνεται ἀπὸ φιλόλογους τοῦ Ἰδρύματος καὶ ἔτσι ἐξασφαλίζεται ἡ ἐνιαία σύνταξις καὶ ὁρολογία καθὲς κατηγορίας βιβλίων.



Ἡ ποιότητα τοῦ χαρτιοῦ, τὸ εἶδος τῶν τυπογραφικῶν στοιχείων, τὰ σωστά σχήματα καὶ ἡ καλαίσθητη σελιδοποίηση, τὸ ἐξώφυλλο καὶ τὸ μέγεθος τοῦ βιβλίου περιλαμβάνονται καὶ αὐτὰ στίς φροντίδες τοῦ Ἰδρύματος.

Τὸ Ἰδρυμα θεώρησε ὅτι εἶναι ὑποχρέωσή του, σύμφωνα μέ τὸ πνεῦμα τοῦ ἱδρυτῆ του, νά θέσει στήν διάθεση τοῦ Κράτους ὅλη αὐτή τήν πείρα του τῶν 20 ἐτῶν, ἀναλαμβάνοντας τήν ἐκδοση τῶν βιβλίων καὶ γιά τίς νέες Τεχνικές καὶ Ἐπαγγελματικές Σχολές καὶ τὰ νέα Τεχνικά καὶ Ἐπαγγελματικά Λύκεια, σύμφωνα μέ τὰ Ἀναλυτικά Προγράμματα τοῦ Κ.Ε.Μ.Ε.

Τά χρονικά περιθώρια γι' αὐτή τήν νέα ἐκδοτική προσπάθεια ἦταν πολύ περιορισμένα καὶ ἴσως γι' αὐτό, ἰδίως τὰ πρῶτα βιβλία αὐτῆς τῆς σειρᾶς, νά παρουσιάσουν ἀτέλειες στή συγγραφή ἢ στήν ἐκτύπωση, πού θά διορθωθοῦν στή νέα τους ἐκδοση. Γι' αὐτό τὸ σκοπὸ ἐπικαλούμαστε τήν βοήθεια ὅλων ὧσων θά χρησιμοποιήσουν τὰ βιβλία, ὥστε νά μᾶς γνωστοποιήσουν κάθε παρατήρησή τους γιά νά συμβάλλουν καὶ αὐτοὶ στή βελτίωση τῶν βιβλίων.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητὴς ΕΜΠ, Πρόεδρος.
Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἐπίτιμος Διοικητὴς ΟΤΕ, Ἀντιπρόεδρος.
Μιχαήλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητὴς ΕΜΠ, τ. Διοικητὴς ΔΕΗ.
Παναγιώτης Χατζηγιάννου, Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Γεν. Δ/ντὴς Ἐπαγ/κῆς Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας.
Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ροῦσσος, Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ.
Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανᾶφης, Καθηγητὴς Φιλοσοφικῆς Σχολῆς Παν/μίου Ἀθηνῶν.
Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης.

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδὴς † (1955 - 1959) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Ἀγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιδίας (1957 - 1965) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Μιχαήλ Σπετσιέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιλῆς (1960 - 1967), Θεόδωρος Κουζέλης (1968 - 1976) Μηχ.— Ἡλ. ΕΜΠ.



4 ΧΗΜ
Σακελλαρίδης, Παύλος 1908.

Β' ΤΑΞΗ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΧΗΜΕΙΑ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ
1981



002
4NE
ET2B
1726

ΧΗΜΕΙΑ
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΗΣ ΒΟΥΛΗΣ
ΕΔΩΡΗΣΑΤΟ
Οργ. Έκδ. βιβλίων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ἡ Χημεία ἀποτελεῖ βασικό τμήμα τῆς γενικῆς μορφώσεως. Εἶναι μιά σημαντική ἐπιστήμη καί μάλιστα τόσο πού μπορεῖ νά λεχθεῖ πώς εἶναι ἡ ἐπιστήμη «κλειδί» στή ζωή τοῦ σύγχρονου ἀνθρώπου. Πολλές ἀπό τίς γνώσεις πού παρέχει καί πολ- λά ἀπό τά συμπεράσματά της πρέπει νά γίνουν κτήμα τοῦ καθενός, γιατί εἶναι τε- λείως ἀπαραίτητα στή ζωή. Ἰδιαίτερα, ἡ βασική συμβολή της στήν πρόοδο ἑνός πλήθους ἐπιστημῶν καί προπαντός τῶν θετικῶν, ἀποτελεῖ ἐπαρκή δικαιολογία τοῦ γιατί εἶναι ἀπαραίτητη ἡ μέ κάποια πληρότητα μόρφωση στή Χημεία τῶν μαθητῶν πού σύγχρονη Χημεία ἀποτελεῖ ἕνα θαυμάσιο παράδειγμα τοῦ πόσο μακριά μπορεῖ νά φθάσει ἡ ἀνθρώπινη διάνοια ἐξετάζοντας τόν κόσμο πού βρίσκεται πέρα ἀπό τίς ἀνθρώπινες αἰσθήσεις μέ τή βοήθεια ὀργάνων μεγάλης ἀκρίβειας.

Χωρίς ἀμφιβολία ἡ πιά κρίσιμη περίοδος τῆς ἐκπαιδεύσεως εἶναι ἐκείνη τῶν τριῶν τάξεων τοῦ Λυκείου, ὅπου κυρίως πρόκειται νά τεθοῦν οἱ βάσεις κάθε μελ- λοντικῆς μορφώσεως. Εἶναι ἡ περίοδος πού μιά ἐμπνευσμένη ἐκπαίδευση μπορεῖ νά δώσει στούς νέους μιά σωστή στάθμη γενικῆς πνευματικῆς συγκροτήσεως καί ἕνα σωστό προσανατολισμό στήν καλύτερη γιά τόν καθένα μελλοντική ἐπιστημο- νική ἐξέλιξη.

Ἡ ἐκπλήρωση τῆς ἀποστολῆς αὐτῆς στηρίζεται βασικά στόν ἀκούραστο καί φωτισμένο «Δάσκαλο». Ὅμως τό πρῶτο παιδαγωγικό μέσο μετά τό «Δάσκαλο» εἶ- ναι τό βιβλίο. Καί ὅσο τό βιβλίο εἶναι καλύτερο, τόσο μικρότερος εἶναι ὁ κόπος τοῦ μαθητῆ καί τόσο μεγαλύτερη εἶναι ἡ μορφωτική του ἀπόδοση. Ὑποχρέωση λοιπόν καί ὄχι φιλοδοξία τοῦ καθενός πού ἀσχολεῖται μέ τή συγγραφή ἑνός διδακτικοῦ βι- βλίου εἶναι ἡ προσπάθεια πού καταβάλλει γιά νά πλησιάσει ὅσο τό δυνατό περισ- σότερο τό τέλειο.

Ἰδιαίτερη σημασία ἀποκτᾷ ὁ ρόλος τοῦ βιβλίου, ὅταν αὐτό καλεῖται νά ἀνταποκ- ριθεῖ στίς ἀνάγκες μιᾶς καινούργιας ἐκπαιδευτικῆς μεταρρυθμίσεως καί μάλιστα ὅ- ταν ἡ μεταρρύθμιση αὐτή ἀναθέτει στά Λύκεια τήν εὐθύνη τῆς ἐπιλογῆς τῶν μα- θητῶν, πού θά συνεχίσουν τίς σπουδές τους στά Ἀνώτερα καί Ἀνώτατα Ἐκπαι- δευτικά Ἰδρύματα τῆς χώρας.

Τά βιβλία χημείας τῶν τριῶν τάξεων τοῦ Λυκείου πού διαδοχικά συμπληρώνουν τό περιεχόμενο τοῦ μαθήματος τῆς Χημείας θά πρέπει μέ βάση τό ἐγκεκριμένο πρόγραμμα καί αὐστηρά μέσα στά πλαίσιά του, νά παρέχουν μέ τή μεγαλύτερη δυ- νατή πληρότητα τό σύνολο τῶν γνώσεων πού πρέπει νά ἀποκτήσει ὁ μαθητής προκειμένου νά ἀνταποκριθεῖ στίς ἀπαιτήσεις ἀξιολογήσεως πού καθορίζει τό πνεῦμα τῆς ἐκπαιδευτικῆς μεταρρυθμίσεως.



Μέ τό πνεῦμα ἀκριβῶς αὐτό ἔγινε ἡ συγγραφή τῶν τριῶν βιβλίων ΧΗΜΕΙΑ - Α, ΧΗΜΕΙΑ - Β καί ΧΗΜΕΙΑ - Γ, πού ἀνταποκρίνονται στό σύνολο τοῦ Προγράμματος (κοινοῦ καί ἐπιλογῆς) τῶν τριῶν τάξεων τοῦ Λυκείου.

Εὐχαριστῶ τοὺς συνεργάτες μου Χημικούς κ. Ν. Σπυρέλη, Σ. Πολυμένη καί Ζ. Λοῖζο γιά τήν πρόθυμη συμβολή τους στήν ἄρτια παρουσίαση τοῦ κειμένου.

Ὁ συγγραφέας τέλος εὐχαριστεῖ θερμά τήν Ἐπιτροπή Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος καί τό Τμήμα Ἐκδόσεων του γιά τίς προσπάθειες πού κατέβαλαν γιά τήν ἀρτιότερη ἔκδοση τοῦ βιβλίου.

Ὁ συγγραφέας

Νά θυμάσαι πάντα δι τὰ θαυμαστά πράγματα πού μαθαίνεις στό σχολεῖο σου εἶναι τό ἀποτέλεσμα τῆς προσπάθειας πολλῶν γενεῶν ἀπό κάθε χώρα τῆς γῆς πού ἐγίνε μέ ἐνθουσιασμό καί ἄπειρο κόπο. Ὅλα αὐτά σοῦ προσφέρονται σάν μιά κληρονομιά πού θά τή δεχθεῖς γιά νά τήν τιμήσεις, νά τήν πλουτίσεις καί μιά μέρα μέ πίστη νά τήν παραδώσεις στό παιδιά σου.

Ἀλβέρτος Ἀϊνστάιν

Ημερομηνία: 15/05/2023
Αριθμός: 123456789
Το παρόν έγγραφο αποτελεί μέρος της διαδικασίας...

Ενδεικτικά σημεία της διαδικασίας...

Ενδεικτικά σημεία της διαδικασίας...

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ – ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Από δω

1.1 Αρχικές κατατάξεις των στοιχείων.

Οι προσπάθειες μιάς συστηματικής ταξινομήσεως των στοιχείων άρχισαν κυρίως μετά τον ύπολογισμό των ατομικών τους βαρών. Οι σπουδαιότερες δέ από τις προσπάθειες αυτές, απέβλεπαν στη συσχέτιση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων με τα ατομικά βάρη, γεγονός που όφειλόταν στην ανακάλυψη διαφόρων νόμων (όπως ο νόμος των *Dulong* και *Petit*), οι οποίοι έδειχναν ότι οι φυσικές ιδιότητες των στοιχείων εύρισκονται σε σχέση με τα ατομικά τους βάρη.

Η πιο σημαντική πάντως από τις προσπάθειες αυτές, ή οποία και απέτέλεσε τον πρόδρομο του σημερινού περιοδικού συστήματος, οφείλεται στον *Newlands*, ο οποίος τό 1863 - 1866 πρότεινε την κατάταξη των στοιχείων κατ' αύξον ατομικό βάρος. Ο ίδιος διεπίστωσε ότι, με την αύξηση του ατομικού βάρους, οι ιδιότητες των στοιχείων είναι διαφορετικές στα πρώτα επτά στοιχεία, ενώ από τό 8ο (την εποχή εκείνη τά στοιχεία των εύγενών αερίων δέν ήταν γνωστά) οι ιδιότητες των στοιχείων επαναλαμβάνονται κατά τον ίδιο τρόπο, δηλαδή: τό 8ο στοιχείο έχει τις ίδιες ιδιότητες με τό πρώτο, τό 9ο με τό δεύτερο, τό 10ο με τό τρίτο κ.ο.κ. Την περιοδικότητα, που παρουσιάζουν με αυτό τον τρόπο τά στοιχεία στίς ιδιότητές τους κάθε 8τώ στοιχεία, ο *Newlands* την ονόμασε **Νόμο των οκτάδων**. Με τον τρόπο αυτό ο *Newlands* μπόρεσε νά κατατάξει τά 17 πρώτα στοιχεία. Από τό 17ο όμως στοιχείο καί πέρα οι ανωμαλίες, που είχε νά αντιμετωπίσει, δέν του επέτρεψαν νά ολοκληρώσει την κατάταξή τους.

1.2 Περιοδικό σύστημα των στοιχείων.

Η κατάταξη του συνόλου των στοιχείων με βάση τό ατομικό τους βάρος καί ή διαπίστωση ότι οι φυσικές καί χημικές ιδιότητές τους είναι περιοδική συνάρτησή του, οφείλεται κυρίως στίς εργασίες του Ρώσου Χημικού *Dimitri Ivanovitch Mendeleeff* (1869) καί του Γερμανού Χημικού *Lothar Mayer* (1870). Οι εργασίες τους οδήγησαν στη σύνταξη του πίνακα του περιοδικού συστήματος για τό σύνολο των τότε γνωστών στοιχείων. Τό αρχικό περιοδικό σύστημα που παρουσίασε ο *Mendeleeff* φαίνεται στον πίνακα 1.2.1, όπου αναγράφονται καί οι γενικοί χημικοί τύποι των ανωτέρων υδριδίων καί οξειδίων των στοιχείων των ομάδων καί όπου με τό γράμμα R συμβολίζεται οποιοδήποτε στοιχείο του πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.1.

Περιοδικό σύστημα του Mendelejeff

Σειρά	Όμάδα I RH R ₂ O	Όμάδα II RH ₂ RO	Όμάδα III RH ₃ R ₂ O ₃	Όμάδα IV RH ₄ RO ₂	Όμάδα V RH ₃ R ₂ O ₅	Όμάδα VI RH ₂ RO ₃	Όμάδα VII RH R ₂ O ₇	Όμάδα VIII RO ₄
1	H							
2	Li	Gl	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni Cu
5	(Cu)	Zn	—	—	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	;Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd Ag
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	
8	Cs	Ba	;Di	;Ce	—	—	—	
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	;Er	;La	Ta	W	—	Os Ir Pt Au
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12	—	—	—	Th	—	U	—	

Ο πίνακας αυτός, με μικρές μόνο αλλαγές και προσθήκες των στοιχείων που ανακαλύφθηκαν μετέπειτα, είναι ο ίδιος με τον πίνακα του περιοδικού συστήματος, που χρησιμοποιείται και σήμερα, με τη διαφορά ότι για την κατάταξη των στοιχείων δεν ακολουθείται η σειρά των ατομικών βαρών, αλλά των ατομικών αριθμών τους.

Τό περιοδικό σύστημα του *Mendelejeff* παρουσίαζε ορισμένες άνωμαλίες, όπως π.χ. η τοποθέτηση του κοβαλτίου (ατομικό βάρος 58,94) πριν από το νικέλιο (ατομικό βάρος 58,69) και του τελουρίου (ατομικό βάρος 127,61) πριν από το ιώδιο (ατομικό βάρος 126,91). Οι άνωμαλίες αυτές έπαψαν να υπάρχουν ύστερα από τη διαπίστωση, η οποία έγινε από τον Άγγλο Χημικό *Moseley*, ότι ως βασική ιδιότητα για την κατάταξη των στοιχείων, πρέπει να ληφθεί όχι το ατομικό βάρος, αλλά ο **άτομικός αριθμός** τους, ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των γύρω από τον πυρήνα ηλεκτρονίων του ατόμου ή τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα του. Δηλαδή **οι ιδιότητες των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού**.

Ο πίνακας 1.2.2 περιλαμβάνει την κατάταξη με βάση τον αυξανόμενο ατομικό αριθμό όλων των μέχρι σήμερα γνωστών στοιχείων και αποτελεί το **«περιοδικό σύστημα των στοιχείων»**.

Με βάση την κατάταξη αυτή, τα στοιχεία είναι τοποθετημένα σε κάθετες στήλες, οι οποίες ονομάζονται **ομάδες** και σε οριζόντιες σειρές, οι οποίες ονομάζονται **περίοδοι** του περιοδικού συστήματος.

Κάθε ομάδα διακρίνεται στην **κύρια ομάδα** και στη **δευτερεύουσα**. Τα στοιχεία της κύριας ομάδας μοιάζουν μεταξύ τους όπως επίσης μοιάζουν μεταξύ τους και τα στοιχεία της δευτερεύουσας ομάδας, ενώ μεταξύ των στοιχείων της κύριας και της δευτερεύουσας ομάδας υπάρχει αναλογία σθένους.

Οι τρεις πρώτες ομάδες (I - III) περιλαμβάνουν κυρίως μέταλλα, ενώ οι τέσσερις επόμενες (IV - VII) περιλαμβάνουν κυρίως άμεταλλα. Η όγδοη ομάδα (VIII) περιλαμβάνει τρεις τριάδες στοιχείων, τα οποία είναι μέταλλα με ανάλογες ιδιότητες.

Εκτός από τις οκτώ ομάδες, που αναφέρθηκαν, υπάρχει και μία μηδενική ομάδα, η οποία περιλαμβάνει τα στοιχεία των ευγενών αερίων. Η ομάδα αυτή προ-

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.2.
Περιοδικό σύστημα των στοιχείων

	Ομάδα I	Ομάδα II		Ομάδα III		Ομάδα IV		Ομάδα V		Ομάδα VI		Ομάδα VII		Ομάδα VIII				Ομάδα 0 ευγενή αέρια
	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β	α β					
1	1 H 1,0080																	2 He 4,003
2	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,010	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00											10 Ne 20,183
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,09	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,457											18 Ar 39,944
4	19 K 39,100 29 Cu 63,542	20 Ca 40,08 30 Zn 65,377	21 Sc 44,96 31 Ga 69,72	22 Ti 47,90 32 Ge 72,60	23 V 50,95 33 As 74,91	24 Cr 52,01 34 Se 78,96	25 Mn 54,93 35 Br 79,916	26 Fe 55,85 27 Co 58,94 28 Ni 58,69									36 Kr 83,80	
5	37 Rb 85,48 47 Ag 107,880	38 Sr 87,63 48 Cd 112,41	39 Y 88,92 49 In 114,76	40 Zr 91,22 50 Sn 118,70	41 Nb 92,91 51 Sb 121,76	42 Mo 95,95 52 Te 127,61	43 Tc 98,91 53 I 126,91	44 Ru 101,7 45 Rh 102,91 46 Pd 106,7									54 Xe 131,3	
6	55 Cs 132,91 79 Au 197,2	56 Ba 137,36 80 Hg 200,61	57-71 * 81 Tl 204,39	72 Hf 178,6 82 Pb 207,21	73 Ta 180,88 83 Bi 209,00	74 W 183,92 84 Po 210	75 Re 186,31 85 At 210	76 Os 190,2 77 Ir 193,1 78 Pt 195,23									86 Rn 222	
7	87 Fr 221	88 Ra 226,05	89-103 **	104 Rf	105 Ha													
* Σειρά Λανθανίου	57 La 138,92	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 158,9	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tm 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 175,0			
** Σειρά Ακτινίου	89 Ac 227	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 239	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk 243	98 Cf 244	99 Es 253	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 259	103 Lw 261			

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.3.

Ανεπτυγμένη μορφή του περιοδικού συστήματος των στοιχείων

	Ia	IIa	IIIβ	IVβ	Vβ	VIβ	VIIβ	VIII	IB	IIβ	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	O		
1	H 1															He 2		
2	Li 3	Be 4														Ne 10		
3	Na 11	Mg 12														Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	** 89-103	Rf 104	Ha 105													

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

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

στέθηκε στο περιοδικό σύστημα, μετά την ανακάλυψη των στοιχείων αυτών (1894).

Οι περίοδοι, έξ ἄλλου, εἶναι ἑπτά. Ἡ πρώτη περιλαμβάνει δύο μόνο στοιχεῖα (πολύ μικρὴ περίοδος) ἡ δεύτερη καὶ τρίτη ἀπὸ ὀκτώ (μικρὲς περίοδοι), ἡ τετάρτη καὶ ἡ πέμπτη ἀπὸ δεκαοκτώ, ἡ ἕκτη τριάντα δύο (μεγάλες περίοδοι) καὶ ἡ ἕβδομη δεκαεννέα.

Στὴν ἕκτη περίοδο καὶ μετὰ τὸ δεύτερο στοιχεῖο της, τὸ βάριο, ἀκολουθοῦν δεκαπέντε στοιχεῖα (τὰ στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν), τὰ ὁποῖα, ἂν καὶ ἔχουν συνεχῶς αὐξανόμενο ἀτομικὸ ἀριθμὸ, ἔχουν ἐντελῶς ἀνάλογες ιδιότητες καί, κατὰ συνέπεια, θὰ πρέπει νὰ τοποθετηθοῦν στὴν ἴδια (τὴν τρίτη) ὁμάδα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἐπειδὴ αὐτὸ εἶναι πρακτικὰ ἀδύνατο, τὰ στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν τοποθετοῦνται στὸ κάτω μέρος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, σὺν παράρτημα τῆς τρίτης ὁμάδας. Ἀπὸ τὸ πρῶτο δέ στοιχεῖο της, τὸ λανθάνιο, ἡ σειρά τῶν σπανίων γαιῶν ὀνομάζεται καὶ **σειρὰ τοῦ λανθανίου** ἢ **λανθανίδες**.

Κατὰ τρόπο ἀνάλογο, στὴν ἕβδομη περίοδο καὶ μετὰ τὸ δεύτερο στοιχεῖο της, τὸ ράδιο, ἀκολουθεῖ σειρά ἀπὸ δεκαπέντε στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ἔχουν συνεχῶς αὐξανόμενο ἀτομικὸ ἀριθμὸ καὶ ἐντελῶς ἀνάλογες ιδιότητες. Θὰ ἔπρεπε ἐπομένως τὰ στοιχεῖα αὐτὰ νὰ τοποθετηθοῦν στὴν ἴδια ὁμάδα (τὴν τρίτη) τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἐπειδὴ αὐτὸ δέν εἶναι δυνατό, τοποθετοῦνται στὸ κάτω μέρος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, σὺν παράρτημα τῆς τρίτης ἐπίσης ὁμάδας. Ἀπὸ τὸ πρῶτο τῆς στοιχεῖο, τὸ ἄκτινιο, ἡ σειρά αὐτὴ ὀνομάζεται **σειρὰ τοῦ ἄκτινίου** ἢ **ἄκτινίδες**.

Στὴ σειρά αὐτὴ περιλαμβάνονται καὶ τὰ πρῶτα ἔνδεκα ἀπὸ τὰ στοιχεῖα ποῦ παρασκευάσθηκαν τεχνητὰ (ποσειδώνιο, πλουτῶνιο, ἀμερίκιο, κιοῦριο, μπερκέλιο, καλιφόρνιο, αἰνσταίνιο, φέρμιο, μεντελέβιο, νομπέλιο καὶ λωρέντσιο).

Στὴν ἕβδομη ἐπίσης περίοδο περιλαμβάνονται καὶ τὰ δύο στοιχεῖα, ποῦ παρασκευάσθηκαν τελευταῖα, τὸ ραδεργόρντιο (Rf) ἢ κουρτσατόβιο (Ku) καὶ τὸ χάνιο (Ha).

Ἐκτός ἀπὸ τὸν πίνακα 1.2.2, ἔχει ἐπίσης προταθεῖ ἡ παρουσίαση τοῦ περιοδικοῦ συστήματος καὶ μὲ διάφορες ἄλλες μορφές, ποῦ διευκολύνουν τὴ συγκριτικὴ μελέτη τῶν στοιχείων. Π.χ. στὸν πίνακα 1.2.3 ἔχει γίνεи ἀνάπτυξη τοῦ μήκους τῶν ὀριζοντίων σειρῶν, μὲ ἀντίστοιχη αὐξηση τοῦ πληθους τῶν ὁμάδων, ὥστε τὰ μεταλλικὰ στοιχεῖα νὰ βρίσκονται στὸ ἀριστερὸ καὶ κάτω μέρος τοῦ πίνακα καὶ τὰ ἀμέταλλα στὸ δεξιὸ καὶ ἐπάνω μέρος του. Οἱ δύο αὐτές μεγάλες κατηγορίες στοιχείων διαχωρίζονται ἀπὸ τὴν μπλὲ γραμμὴ τοῦ πίνακα.

1.3 Περιοδικότητα τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων.

α) Ἡλεκτροχημικὸς χαρακτήρας τῶν στοιχείων.

Ἀπὸ τὴν πρώτη ὁμάδα πρὸς τὴν ἕβδομη (σὲ ὅλες τίς περιόδους), τὰ στοιχεῖα παρουσιάζουν προοδευτικὴ μεταβολὴ ἀπὸ τὸν ἰσχυρὰ ἠλεκτροθετικὸ χαρακτήρα (τῶν ἀλκαλίων τῆς πρώτης ὁμάδας) στὸν ἰσχυρὰ ἠλεκτραρνητικὸ (τῶν ἀλογόνων τῆς ἕβδομης ὁμάδας). Στὴ μέση τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰ στοιχεῖα παρουσιάζουν ἐλάχιστα ἠλεκτροθετικὸ ἢ ἠλεκτραρνητικὸ χαρακτήρα.

Σὲ κάθε ὁμάδα, ἐξ ἄλλου, ἀπὸ τὸ πρῶτο πρὸς τὸ τελευταῖο τῆς στοιχεῖο, παρουσιάζεται ἐπίσης κανονικὴ μεταβολὴ τοῦ ἠλεκτροθετικοῦ καὶ τοῦ ἠλεκτραρνητικοῦ

χαρακτήρα. Έτσι, στην πρώτη ομάδα, των αλκαλίων, ο ηλεκτροθετικός χαρακτήρας αυξάνεται από το λίθιο προς το καίσιο, ενώ στην έβδομη ομάδα, των αλογόνων, ο ηλεκτραρνητικός χαρακτήρας ελαττώνεται από το φθόριο προς το ιώδιο.

β) Περιοδικότητα του σθένους.

Όπως παρατήρησε ο *Mendelejeff*, το σθένος των στοιχείων ως προς οξυγόνο αντιστοιχεί στον αριθμό της ομάδας του περιοδικού συστήματος, στην οποία ανήκει το στοιχείο. Δηλαδή το σθένος αυτό μεταβάλλεται από την τιμή 1 (για τα στοιχεία της πρώτης ομάδας) στην τιμή 7 (για τα στοιχεία της έβδομης).

Στόν παρακάτω πίνακα φαίνεται η μεταβολή αυτή για τα οξείδια των στοιχείων της τρίτης περιόδου του περιοδικού συστήματος.

ΟΜΑΔΑ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ως προς οξυγόνο	1	2	3	4	5	6	7
Όξείδια	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇

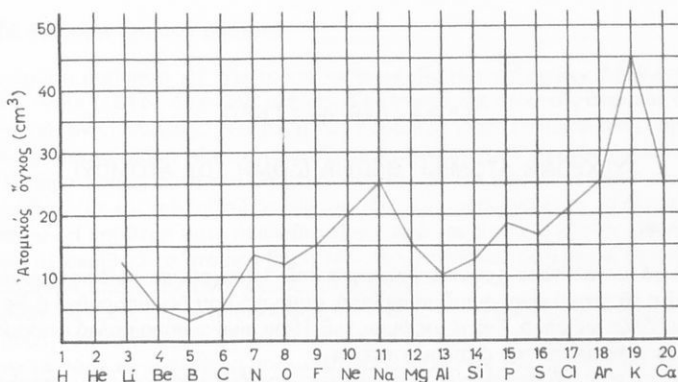
Διαφορετική είναι η μεταβολή του σθένους ως προς υδρογόνο μέσα σε μία περίοδο. Η τιμή του σθένους αυτού αυξάνεται από την τιμή 1 της πρώτης ομάδας, των αλκαλίων, μέχρι την τιμή 4 στην τέταρτη, του άνθρακα, και, στη συνέχεια, ελαττώνεται μέχρι την τιμή 1 στην έβδομη ομάδα, των αλογόνων. Στόν παρακάτω πίνακα φαίνεται η μεταβολή του σθένους αυτού στις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων της πρώτης περιόδου.

ΟΜΑΔΑ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ως προς υδρογόνο	1	2	3	4	3	2	1
Υδρογονούχες ενώσεις	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF

γ) Περιοδικότητα των φυσικών ιδιοτήτων.

Οι φυσικές ιδιότητες των στοιχείων παρουσιάζουν περιοδικότητα σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό, ανάλογα προς τις χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η καμπύλη, η οποία παριστάνει τη μεταβολή του ατομικού όγκου των στοιχείων σε στερεά κατάσταση (δηλαδή του όγκου που καταλαμβάνει 1 γραμμοάτομο του στοιχείου σε στερεά κατάσταση), σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό, είναι άσυνεχής και παρουσιάζει περιοδικά μέγιστα και ελάχιστα (σχ. 1.3).

Στά μέγιστα της καμπύλης αντιστοιχούν τα μέταλλα των αλκαλίων και στα ελάχιστα τα στοιχεία με τη μικρότερη χημική δραστικότητα. Τα τμήματα της καμπύλης, που ανεβαίνουν, κατέχονται από τα ηλεκτραρνητικά στοιχεία, τα οποία είναι άμεταλλα χαμηλού σημείου τήξεως και σε κανονικές συνθήκες είναι υγρά ή άερια. Τα



Στοιχεία και ατομικοί αριθμοί

Σχ. 1.3.

Καμπύλη μεταβολής του ατομικού όγκου των είκοσι πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό.

τμήματα της καμπύλης, που κατεβαίνουν, κατέχονται από τα μέταλλα, που έχουν υψηλά σημεία τήξεως.

Ανάλογη περιοδικότητα παρουσιάζουν και άλλες φυσικές ιδιότητες των στοιχείων, όπως το ειδικό βάρος, η σκληρότητα, η αγωγιμότητα, τα σημεία τήξεως, τα σημεία ζέσεως, η πτητικότητα κ.ά.

1.4 Ερωτήσεις.

1. Σέ ποιά παρατήρηση στηρίχθηκαν οι πρώτες προσπάθειες ταξινομήσεως των χημικών στοιχείων;
2. Τί ήταν ο «Νόμος των Όκτάδων» του Newlands;
3. Πώς ξεπεράσθηκαν οι ανωμαλίες, που παρουσίαζε τό Περιοδικό Σύστημα του Mendeléeff;
4. Πόσες ομάδες και πόσες περιόδους περιλαμβάνει τό Περιοδικό Σύστημα;
5. Τί καλείται ομάδα και τί καλείται περίοδος του Περιοδικού Συστήματος;
6. Τί είναι κυρία και τί δευτερεύουσα ομάδα και ποιές είναι οι σχέσεις των στοιχείων τους;
7. Ποιά είναι ή μηδενική ομάδα του Περιοδικού Συστήματος; Πόσα στοιχεία περιλαμβάνει κάθε μία από τίς περιόδους;
8. Γιατί οι λανθανίδες και οι ακτινίδες τοποθετούνται συνήθως σε σειρές εκτός του Περιοδικού Συστήματος;
9. Ποιά είναι τά πλεονεκτήματα της ανεπτυγμένης μορφής του Περιοδικού Συστήματος;
10. Πώς μεταβάλλονται ό ηλεκτροθετικός χαρακτήρας και τό σθένος των στοιχείων σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό τους;



ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ (ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ)

2.1 Γενικά.

Κατά τό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του 19ου αιώνα, οι έπιστήμονες πίστευαν ότι τά άτομα είναι σωματία σκληρά, συμπαγή πού δέν μπορούν νά διασπαστούν σέ άλλα πιό απλά. Στο τέλος όμως του 19ου αιώνα, πάρα πολλά πειραματικά δεδομένα διέφευσαν τήν αντίληψη εκείνη.

Ανάμεσα στίς πιό σημαντικές ανακαλύψεις, πού έπιβεβαίωσαν τήν ύπαρξη των ατόμων και οδήγησαν στον καθορισμό της δομής τους, είναι ή ανακάλυψη του ήλεκτρονίου (καθοδικών ακτίνων), των διαυλικών ακτίνων, των ακτίνων Χ, ή μελέτη των φασμάτων του ύδρογόνου, ή ανακάλυψη των φαινομένων της ραδιενέργειας και των ακτινοβολιών α, β και γ, πού εκπέμπουν τά ραδιενεργά στοιχεία κ.ά.

Τό πρώτο συμπέρασμα, στο όποιο οδήγησαν στήν αρχή του 20ου αιώνα οι παραπάνω ανακαλύψεις, ήταν ότι τά άτομα των στοιχείων αποτελούνται από τρία είδη στοιχειωδών σωματίων: τά ηλεκτρόνια, τά πρωτόνια και τά νετρόνια.

Τό **ηλεκτρόνιο** έχει αρνητικό φορτίο (—e), ίσο μέ $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb και μάζα, σέ ήρεμία, ίση μέ $9,108 \cdot 10^{-29}$ g.

Τό **πρωτόνιο** έχει φορτίο θετικό (+e) ίσο μέ $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb και μάζα ίση μέ $1,672 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδή 1836 φορές μεγαλύτερη από τή μάζα του ηλεκτρονίου.

Τό **νετρόνιο** δέν έχει φορτίο και ή μάζα του είναι ίση μέ $1,674 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδή 1836,6 φορές μεγαλύτερη από τή μάζα του ηλεκτρονίου.

Τό επόμενο βήμα, μετά τήν ανακάλυψη των παραπάνω στοιχειωδών σωματίων, ήταν ή εύρεση του τρόπου, μέ τόν όποιο τά άτομα συγκροτούνται από τά σωματία αυτά. Μέ πειραματικές μεθόδους διαπιστώθηκε ότι τά άτομα αποτελούνται από τό θετικά φορτισμένο πυρήνα, γύρω από τόν όποιο περιστρέφονται τά ηλεκτρόνια και καθορίστηκαν οι διαστάσεις των ατόμων και των πυρήνων τους.

Έτσι, βρέθηκε ότι ή διάμετρος των ατόμων των διαφόρων στοιχείων βρίσκεται μεταξύ $1 \text{ \AA}$ και $2 \text{ \AA}$ (δηλαδή μεταξύ $1 \cdot 10^{-8}$ cm και $2 \cdot 10^{-8}$ cm), ενώ ή διάμετρος των πυρήνων των ατόμων είναι μικρότερη από 10^{-12} cm. Δηλαδή, ή διάμετρος του πυρήνα είναι περίπου 10.000 φορές μικρότερη από τή διάμετρο του ατόμου. Από αυτό εξάγεται τό συμπέρασμα ότι ό όγκος του πυρήνα θα είναι $(10.000)^3 = 10^{12}$ φορές μικρότερος από τόν όγκο του ατόμου. Γνωρίζουμε όμως ότι ή μάζα του ηλεκτρονίου είναι περίπου 1836 φορές μικρότερη από τή μάζα του πρωτονίου και του νετρονίου. Άρα τό σύνολο σχεδόν της μάζας του ατόμου βρίσκεται στον πυρήνα του, μέ αποτέλεσμα ή πυκνότητα του πυρήνα νά είναι περίπου 10^{12} φορές μεγαλύτερη από τήν πυκνότητα του ατόμου.

Τό πρόβλημα πάντως του καθορισμού της δομής του ατόμου ανάγεται στον τρόπο της διατάξεως των ηλεκτρονίων γύρω από τόν πυρήνα και στον τρόπο της κατασκευής του πυρήνα.

2.2 Τά διάφορα άτομικά πρότυπα.

Ἡ πρώτη υπόθεση γιά τόν τρόπο κατασκευῆς τῶν στοιχείων ὀφείλεται στόν *William Prout* (1815), ὁ ὁποῖος, μετά τή διατύπωση τῆς ἀτομικῆς θεωρίας ἀπό τόν *Dalton* καί τόν ὑπολογισμό τῶν ἀτομικῶν βαρῶν μέ βάση τό ὕδρογόνο, παρετήρησε ὅτι τά ἀτομικά βάρη τῶν περισσοτέρων στοιχείων ἦταν σχεδόν ἀκέραιοι ἀριθμοί. Ἡ παρατήρηση αὐτή τόν ὁδήγησε στή σκέψη ὅτι ὅλα τά στοιχεῖα εἶναι συγκροτήματα ἑνός καί τοῦ αὐτοῦ ἀπλοῦ ὕλικου, πού πρέπει νά εἶναι τό ἄτομο τοῦ ὕδρογόνου. Ἡ υπόθεση αὐτή ἀμφισβητήθηκε ἀπό τόν *Stass*, ὁ ὁποῖος, ἀφοῦ προσδιόρισε μέ ἀκρίβεια τά ἀτομικά βάρη τῶν περισσοτέρων στοιχείων, βρῆκε ὅτι τά περισσότερα ἀπό αὐτά εἶναι δεκαδικοί ἀριθμοί.

Ἀργότερα ὁμως διαπιστώθηκε ἀπό τόν *Aston*, μέ τή βοήθεια τοῦ φασματογράφου μάζας, ὅτι τά στοιχεῖα μέ δεκαδικά ἀτομικά βάρη εἶναι μίγματα ἰσοτόπων, τῶν ὁποίων τά βάρη εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ βάρους τοῦ πρωτονίου. Αὐτό, βέβαια, δικαίωσε σέ ἕνα βαθμό τόν *Prout*, μέ τήν ἔννοια ὅτι πρῶτος αὐτός εἶχε προβλέψει ὅτι τά ἄτομα εἶναι συγκροτήματα τῆς ἴδιας δομικῆς μονάδας, γεγονός πού συμφωνεῖ, ὡς ἕνα σημεῖο, μέ τίς σύγχρονες ἀντιλήψεις γιά τή δομή τῶν ἀτόμων.

Οἱ πρῶτες ἀπόψεις, πού διατυπώθηκαν στίς ἀρχές τοῦ αἰῶνα μας, γιά τόν τρόπο συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων, ὀφείλονται στόν *J. Thomson* (1900) καί στόν *J. Perrin* (1901).

Ἡ πρώτη σκέψη, ὅτι τά ἠλεκτρόνια μετέχουν στήν κατασκευή τοῦ ἀτόμου ὀφείλεται στόν *J. Thomson*, ὁ ὁποῖος διέτύπωσε τήν ἄποψη ὅτι τό ἄτομο ἀποτελεῖται ἀπό σφαῖρα θετικοῦ ηλεκτρισμοῦ μέσα στήν ὁποία εἶναι ἐνσωματωμένα τόσα ἠλεκτρόνια, ὅσα ἀπαιτοῦνται γιά τήν ἐξουδετέρωση τοῦ θετικοῦ φορτίου τῆς σφαίρας. Ἡ σταθερότητα τοῦ ἀτόμου αὐτοῦ κατά τόν *J. Thomson* ὀφείλεται στήν ἐξισορρόπηση τῶν ἀπωστικῶν δυνάμεων μεταξύ τῶν ἠλεκτρονίων καί τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ αὐτῶν καί τοῦ κέντρου τῆς θετικά φορτισμένης σφαίρας.

Σύμφωνα μέ τό πρότυπο τοῦ *Perrin*, τά ἄτομα θεωροῦνται ὅτι εἶναι κατασκευασμένα ἀπό μία ἢ περισσότερες θετικά φορτισμένες μάζες (πρωτόνια), οἱ ὁποῖες ἀποτελοῦν ἕνα εἶδος θετικά φορτισμένων ἡλίων, καί ἀπό ἕνα πλῆθος ἀρνητικά φορτισμένων σωματίων (ἠλεκτρονίων), τά ὁποῖα, σάν μικροί πλανῆτες, ἔλκονται ἀπό τούς θετικούς ἡλίους. Τό σύνολο, βέβαια, τῶν θετικῶν καί ἀρνητικῶν φορτίων εἶναι ἴσο, ὥστε τό ἄτομο νά εἶναι ἠλεκτρικά οὐδέτερο.

Πιο σαφῆ ἀντίληψη γιά τόν τρόπο κατασκευῆς τῶν ἀτόμων διέτύπωσε ὁ *Rutherford* τό 1911, ὅστερα ἀπό μία σειρά πειραμάτων, κατά τά ὁποῖα βομβάρδιζε λεπτά φύλλα χρυσοῦ (10^{-4} cm) μέ σωματία α. Τά συμπεράσματα, στά ὁποῖα κατέληξε, εἶναι ὅτι τό ἄτομο ἀποτελεῖται ἀπό τό θετικά φορτισμένο πυρήνα, γύρω ἀπό τόν ὁποῖο περιστρέφονται τά ἠλεκτρόνια. Τό συνολικό ἀρνητικό φορτίο τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι ἴσο μέ τό θετικό φορτίο τοῦ πυρήνα, ὥστε τό ἄτομο νά εἶναι ἠλεκτρικά οὐδέτερο. Ἀπό τά παραπάνω πειράματα, ὁ *Rutherford* πέτυχε ἐπίσης νά καθορίσει ὅτι ἡ διάμετρος τῶν ἀτόμων εἶναι τῆς τάξεως τῶν 10^{-8} cm, ἐνῶ τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων τῆς τάξεως τῶν 10^{-12} cm.

Λίγο ἀργότερα (1913) ὁ *N. Bohr* διέτύπωσε ἀτομικό πρότυπο, σύμφωνα μέ τό ὁποῖο περιγράφεται μέ μεγαλύτερη ἀκρίβεια ἡ ἐνεργειακή κατάσταση τῶν ἠλεκτρονίων, πού στρέφονται γύρω ἀπό τόν πυρήνα. Μέ βάση τά πειραματικά δεδομένα τῶν φασμάτων ἐκπομπῆς τοῦ ὕδρογόνου καί ἐφαρμόζοντας τή θεωρία τῶν

κβάντα, πού μόλις πρίν από λίγα χρόνια είχε διατυπωθεί από τόν *M. Planck*, τό πρότυπο του *Bohr* περιγράφεται μέ τίς δύο παρακάτω συνθήκες:

1η συνθήκη του Bohr: Τά ηλεκτρόνια στρέφονται σέ καθορισμένες κυκλικές τροχιές γύρω από τόν πυρήνα, στίς οποίες ή στροφορμή του ηλεκτρονίου είναι άκέραιο πολλαπλάσιο τής ποσότητας $h/2\pi$. Είναι δηλαδή:

$$m \cdot u \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$$

όπου m ή μάζα του ηλεκτρονίου, u ή ταχύτητά του, r ή άκτίνα τής κυκλικής τροχιάς του γύρω από τόν πυρήνα, n ό φυσικός άριθμός πού, όπως αναφέρεται παρακάτω, όνομάζεται κύριος κβαντικός άριθμός καί h ή σταθερά του *Planck*. Οι παραπάνω τροχιές όνομάζονται **έπιτρεπόμενες**.

2η συνθήκη του Bohr: Τό άτομο άκτινοβολεί, μόνο όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από τροχιά ένέργειας $E_{\text{άρχ.}}$ σέ τροχιά χαμηλότερης ένέργειας $E_{\text{τελ.}}$. Στήν περίπτωση αυτή, ή συχνότητα τής άκτινοβολίας (ν), πού έκπέμπεται από τό άτομο, δίνεται από τή σχέση:

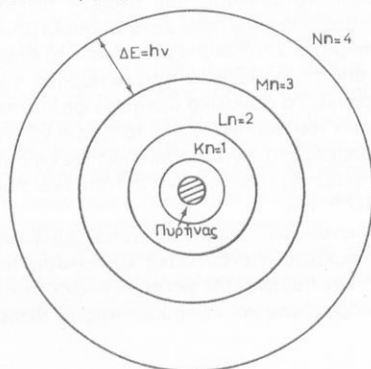
$$\Delta E = E_{\text{άρχ.}} - E_{\text{τελ.}} = h\nu$$

Σύμφωνα μέ τό πρότυπο του *Bohr*, ό άριθμός τών ηλεκτρονίων καί ή άκτίνα περιστροφής τους γύρω από τόν πυρήνα, είναι χαρακτηριστικά γιά κάθε στοιχείο.

Επίσης, ή ένέργεια, πού έχουν τά ηλεκτρόνια σέ κάθε έπιτρεπόμενη τροχιά, είναι σταθερή. Οι δυνατές τιμές ένέργειας, πού μπορεί νά πάρει τό ηλεκτρόνιο του ύδρογόνου καί πού άντιστοιχούν σέ κάθε μία έπιτρεπόμενη τροχιά, ύπολογίσθηκαν από τόν *Bohr* καί δίνονται από τόν τύπο:

$$E_n = - \frac{Rch}{n^2}$$

όπου R ή σταθερά του *Rydberg* καί c ή ταχύτητα του φωτός. Οι διάφορες στάθμες ένέργειας (δηλαδή οι τροχιές πού άντιστοιχούν στίς τιμές του $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$) χαρακτηρίζονται μέ τά γράμματα $K, L, M, N, O, \dots$ άντίστοιχα, ενώ ή άρίθμηση άρχίζει από τήν έπιτρεπόμενη τροχιά, πού είναι πιά κοντά στόν πυρήνα καί κατά συνέπεια έχει καί τή μικρότερη ένέργεια (σχ. 2.2).



Σχ. 2.2α.
Διάγραμμα του Bohr.

Τό παραπάνω άτομικό πρότυπο του *Bohr*, μέ τίς προβλεπόμενες κυκλικές τροχιές γύρω από τόν πυρήνα, διαπιστώθηκε ότι δέν αποτελεί παρά μόνο μία πρώτη προσέγγιση τής πραγματικής συγκροτήσεως τών ατόμων. Οι παραπέρα προσπάθειες γιά τή μελέτη του προβλήματος τής ατομικής δομής, ὀδήγησαν στή δημιουργία μιᾶς νέας μηχανικῆς, τής **Κυματομηχανικῆς** ἢ **Κβαντομηχανικῆς**, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται μέ ἐπιτυχία γιά τή μελέτη τών φαινομένων τών σχετικῶν μέ τά πολύ μικρά σωμάτια, ἀπό τά ὁποία εἶναι κατασκευασμένη ἡ ὕλη.

Σύμφωνα μέ τή μηχανική αὐτή, στά ηλεκτρόνια, πού στρέφονται γύρω ἀπό τόν πυρήνα, δέν εἶναι δυνατό νά ἀποδώσουμε μία καθορισμένη τροχιά, οὔτε νά περιγράψουμε τήν κίνησή τους καθορίζοντας μέ ἀκρίβεια τήν ταχύτητα καί τή θέση τους σέ κάθε χρονική στιγμή. Μποροῦμε νά ὑπολογίσουμε μόνο τήν πιθανότητα τῆς παρουσίας του ηλεκτρονίου, σέ δεδομένο σημεῖο του χώρου του ατόμου. Ὁ ὑπολογισμός τῆς πιθανότητας αὐτῆς γιά τά ηλεκτρόνια ἐνός ατόμου, ὀδηγεῖ στό συμπέρασμα ὅτι τό πρότυπο, τό ὁποῖο ἀνταποκρίνεται περισσότερο στή δομή του ατόμου, θά πρέπει νά ἀποτελεῖται ἀπό ἕνα θετικό πυρήνα, πού περιβάλλεται ἀπό ηλεκτρονικό νέφος. Ἡ πυκνότητα του ηλεκτρονικοῦ νέφους σέ ἕνα ὁρισμένο σημεῖο ἀντιπροσωπεύει τήν πιθανότητα παρουσίας ηλεκτρονίων στό θεωρούμενο σημεῖο. Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι ἡ ἀντικατάσταση τῆς ἔννοιας τῆς κυκλικῆς τροχιάς μέ τήν πιθανότητα παρουσίας του ηλεκτρονίου στό χώρο του ατόμου, δέν βρίσκεται σέ πλήρη ἀντίθεση μέ τό ἀτομικό πρότυπο του *Bohr*. Πραγματικά, ἡ μεγαλύτερη πιθανότητα παρουσίας ηλεκτρονίων, ὅπως ὑπολογίζεται ἀπό τήν Κβαντομηχανική, ἀντιστοιχεῖ σέ περιοχές, στίς ὁποῖες βρίσκονται οἱ ἐπιτρεπόμενες τροχιές, ὅπως καθορίζονται ἀπό τίς συνθήκες του *Bohr*.

Ὅπως δὴποτε μέ βάση τήν Κβαντομηχανική εἴμαστε σέ θέση νά δώσουμε ἱκανοποιητική ἀπάντηση γιά τόν τρόπο, μέ τόν ὁποῖο ἔχουν κατανεμηθεῖ τά ηλεκτρόνια, πού ἀποτελοῦν τό ηλεκτρονικό νέφος γύρω ἀπό τόν πυρήνα.

Ἡ κατάσταση κάθε ηλεκτρονίου γύρω ἀπό τόν πυρήνα, καθορίζεται ἀπό τέσσερις ἀριθμούς, οἱ ὁποῖοι ὀνομάζονται **κβαντικοί ἀριθμοί** καί εἶναι:

α) Ὁ **κύριος κβαντικός ἀριθμός** (n), πού παίρνει, ὅπως εἶδαμε, φυσικές τιμές 1, 2, 3, 4, 5,...

β) Ὁ **ἄξιομοιαιόος (δευτερεύων) κβαντικός ἀριθμός** (l), πού γιά κάθε τιμῆ του n παίρνει ὅλες τίς ἀκέραιες τιμές 0, 1, 2, 3, 4, ..., $n - 1$.

γ) Ὁ **μαγνητικός κβαντικός ἀριθμός** (m_l), πού γιά κάθε τιμῆ του l παίρνει ὅλες τίς ἀκέραιες τιμές $-l, \dots, 0, \dots, +l$.

δ) Ὁ **κβαντικός ἀριθμός του spin** (m_s), πού παίρνει μόνο δύο τιμές $-1/2$ καί $+1/2$.

Ὅπως ἀναφέραμε παραπάνω, σέ κάθε τιμῆ του n ἀντιστοιχεῖ καί μία στιβάδα, πού χαρακτηρίζεται μέ ἕνα ἀπό τά γράμματα K, L, M, N, O, ... καί στήν ὁποία ἡ πιθανότητα παρουσίας τών ηλεκτρονίων εἶναι μέγιστη. Κατά συνέπεια, στιβάδα ηλεκτρονίων εἶναι τό σύνολο τών ηλεκτρονίων ἐνός ατόμου, τά ὁποία ἔχουν τόν ἴδιο κύριο κβαντικό ἀριθμό n .

Ἡ κατανομή τών ηλεκτρονίων του ατόμου σέ στιβάδα γύρω ἀπό τόν πυρήνα του συντελεῖται κατά τέτοιο τρόπο, ὥστε νά συμπληρώνονται πρῶτα οἱ στιβάδες πού εἶναι πῶς κοντά στόν πυρήνα καί, κατά συνέπεια, ἔχουν καί τή μικρότερη ἐνέργεια. Ἡ κατάταξη αὐτή τών ηλεκτρονίων ἀντιστοιχεῖ στή **θεμελιώδη κατάσταση**

του ατόμου (μή διεγερμένο άτομο), η οποία χαρακτηρίζεται από την ελάχιστη ολική ενέργεια. Γενικά, η κατανομή των ηλεκτρονίων του ατόμου καθορίζεται με βάση την **απαγορευτική αρχή** του *Pauli*, σύμφωνα με την οποία σέ ένα άτομο δεν είναι δυνατό νά υπάρξουν δύο ηλεκτρόνια, πού νά έχουν την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών.

Μέ αυτό τόν τρόπο, δημιουργείται ό μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων, πού είναι δυνατό νά υπάρξουν σέ κάθε μία στιβάδα γύρω από τόν πυρήνα. Ό αριθμός αυτός είναι ό $2n^2$, όπου n ό κύριος κβαντικός αριθμός τής στιβάδας. Έτσι, ή στιβάδα K ($n = 1$) μπορεί νά περιλάβει τό πολύ 2 ηλεκτρόνια, ή στιβάδα L ($n = 2$) 8 ηλεκτρόνια, ή στιβάδα M ($n = 3$) 18 ηλεκτρόνια, ή στιβάδα N ($n = 4$) 32 ηλεκτρόνια κ.ο.κ.

Πρέπει νά τονισθεί ότι δεν είναι γνωστά στοιχεία στά όποία νά είναι συμπληρωμένες οι στιβάδες O, P, Q καί ότι δεν υπάρχει ελεύθερο άτομο πού νά περιλαμβάνει στήν έξωτατη στιβάδα του περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια.

Στόν Πίνακα 2.2.1 δίνεται ή ηλεκτρονική δομή τών 20 πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2.1.

Ήλεκτρονική δομή τών είκοσι πρώτων στοιχείων του περιοδικού συστήματος

	Όμάδα I	Όμάδα II	Όμάδα III	Όμάδα IV	Όμάδα V	Όμάδα VI	Όμάδα VII	Όμάδα O
Πρώτη περίοδος	1 Ύδρογόνο  H=1							2 Ήλιο  He=4
Δεύτερη περίοδος	3 Λίθιο  Li=7	4 Βηρύλλιο  Be=9	5 Βόριο  B=11	6 Άνθρακας  C=12	7 Άζωτο  N=14	8 Οξυγόνο  O=16	9 Φθόριο  F=19	10 Νέο  Ne=20
Τρίτη περίοδος	11 Νάτριο  Na=23	12 Μαγνήσιο  Ma=24	13 Άργιό  Al=27	14 Πυρίτιο  Si=28	15 Φώσφορος  P=31	16 Θείο  S=32	17 Χλώριο  Cl=35,5	18 Άργό  A=40
Τέταρτη περίοδος	19 Κάλιο  K=39	20 Ασβέστιο  Ca=40						

Άπό τόν πίνακα αυτό καθίσταται φανερό ότι ή περιοδικότητα, ή όποία παρουσιάζεται στίς ιδιότητες τών στοιχείων (όπως αυτά έχουν τοποθετηθεί στό περιοδικό σύστημα μέ αύξοντα ατομικό αριθμό), προέρχεται από άνάλογη περιοδικότητα, ή όποία χαρακτηρίζει τήν κατανομή τών ηλεκτρονίων στίς έπιτρεπόμενες στιβάδες γύρω από τόν πυρήνα.

Όπως θά μάθομε πιό κάτω, όλες οι ιδιότητες τών ατόμων (έκτός από τίς πυρηνικές μεταβολές) έχουν άμεση σχέση μέ τά ηλεκτρόνια τής έξωτατης στιβάδας, πού ονομάζονται **ηλεκτρόνια σθένους**. Έτσι, στοιχεία μέ τόν ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στήν έξωτατη στιβάδα, έχουν άνάλογες χημικές ιδιότητες.

Από τόν πίνακα 2.2.1 διαπιστώνεται επίσης, ότι τά στοιχεΐα τής πρώτης ομάδας έχουν όλα ένα ηλεκτρόνιο στήν εξώτατη στιβάδα τους, τής δεύτερης δύο, τής τρίτης τρία κ.ο.κ. μέχρι τή μηδενική ομάδα των ευγενών αερίων, στα όποια ή εξώτατη στιβάδα είναι συμπληρωμένη μέ όκτώ ηλεκτρόνια (έκτός από τό ήλιο, πού έχει μία μόνο στιβάδα, τήν Κ, τήν όποια συμπληρώνει φυσικά μέ δύο ηλεκτρόνια).

Κατά συνέπεια, άφού από τήν πρώτη προς τήν τελευταία ομάδα του περιοδικού συστήματος μεταβάλλεται ό αριθμός των ηλεκτρονίων τής εξώτατης στιβάδας, θά μεταβάλλονται καί οι ιδιότητες των στοιχείων από τήν πρώτη προς τήν τελευταία ομάδα. Έφ' όσον δέ τά στοιχεΐα τής ίδιας ομάδας του περιοδικού συστήματος έχουν τόν ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στήν εξώτατη στιβάδα τους, συμπεραΐνομε ότι τά στοιχεΐα αυτά θά έχουν ανάλογες χημικές ιδιότητες.

2.3. Κατασκευή των πυρήνων των ατόμων — Ίσότοπα καί ίσοβαρή στοιχεΐα.

Η μελέτη των φαινομένων τής ραδιενέργειας καί, στή συνέχεια, τά πειραματικά δεδομένα, τά σχετικά μέ τό βομβαρδισμό των πυρήνων των ατόμων μέ στοιχειώδη σωμάτια, όδήγησαν στό συμπέρασμα ότι οι πυρήνες των ατόμων σχηματίζονται από τή συνένωση πρωτονίων καί νετρονίων. Τά σωμάτια αυτά, τά όποια αποτελούν τόν πυρήνα, όνομάζονται **νουκλεόνια**. Ό αριθμός των πρωτονίων του πυρήνα (ό όποιος είναι ίσος μέ τόν αριθμό των περιφερειακών ηλεκτρονίων) συμβολίζεται μέ τό γράμμα Ζ καί όνομάζεται **ατομικός αριθμός** του στοιχείου. Τό σύνολο των σωμάτων του πυρήνα, πρωτονίων καί νετρονίων συμβολίζεται μέ τό γράμμα Α καί όνομάζεται **μαζικός αριθμός** του στοιχείου. Δηλαδή, ό πυρήνας κάθε στοιχείου χαρακτηρίζεται από τούς δύο αριθμούς Α καί Ζ. Έτσι, π.χ. γιά τό όξυγόνο, έχουμε $A = 16$ καί $Z = 8$, γεγονός πού σημαίνει ότι ό πυρήνας του όξυγόνου αποτελείται από 8 πρωτόνια καί 8 νετρόνια ($16 - 8$). Γιά νά παραστήσουμε τούς πυρήνες των στοιχείων, αναγράφομε τό σύμβολο του στοιχείου καί κάτω άριστερά του τόν ατομικό του αριθμό, ένw πάνω άριστερά του τό μαζικό του. Έτσι, γιά τό παραπάνω παράδειγμα του όξυγόνου, έχουμε ${}^8_{16}\text{O}$. Όπως αναφέραμε, μέ τή βοήθεια του φασματογράφου μάζας, διαπιστώθηκε ότι τά περισσότερα στοιχεΐα αποτελούνται από διαφορετικά άτομα, τά όποια έχουν τόν ίδιο ατομικό αριθμό (δηλαδή τόν ίδιο αριθμό πρωτονίων), αλλά διαφορετικό μαζικό αριθμό (δηλαδή διαφορετικό αριθμό νετρονίων) καί, κατά συνέπεια, διαφορετικό ατομικό βάρος. Έπειδή τά στοιχεΐα αυτά έχουν τόν ίδιο ατομικό αριθμό, θά πρέπει νά έχουν τήν ίδια θέση στό περιοδικό σύστημα. Γι' αυτό τό λόγο, όνομάζονται **ισότοπα**.

Γιά παράδειγμα, τό άέριο χλώριο, πού έχει ατομικό βάρος 35,45, αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα, μέ ατομικά βάρη 35 καί 37 σέ αναλογία 75,4% καί 24,6% αντίστοιχα. Η αναλογία αυτή δίνει σάν μέση τιμή ατομικού βάρους γιά τό φυσικό χλώριο 35,45.

Γενικά, κάθε στοιχεΐο, του όποίου τό ατομικό βάρος δέν είναι άκέραιος αριθμός, αποτελείται από μίγμα ισωτόπων.

Τά ισότοπα στοιχεΐα παρουσιάζουν διαφορές στίς φυσικές τους ιδιότητες, οι όποιες έχουν σχέση μέ τή διαφορετική μάζα του πυρήνα τους (πυκνότητα, ταχύτητα διαπιδύσεως κ.ά.). Τά ισότοπα, κυρίως τά ραδιενεργά, βρίσκουν πολλές εφαρμογές, ιδιαίτερα στή βιολογία, τήν ιατρική, τήν τεχνολογία κ.ά.

Έκτός από τά ισότοπα, είναι δυνατό νά υπάρξουν άτομα μέ τόν ίδιο μαζικό αριθμό

μό, δηλαδή τό ίδιο ατομικό βάρος, αλλά διαφορετικό ατομικό αριθμό. Τά άτομα αυτά ονομάζονται **ισοβαρή**. Για παράδειγμα, τό χρώμιο μέ μαζικό αριθμό 50, είναι ισοβαρές μέ τό τιτάνιο μέ μαζικό αριθμό 50. Ό πυρήνας όμως του πρώτου έχει 24 πρωτόνια καί 26 νετρόνια, ενώ του δευτέρου 22 πρωτόνια καί 28 νετρόνια.

2.4 Έρωτήσεις.

1. Ποιές σημαντικές ανακαλύψεις συνετέλεσαν στον καθορισμό της δομής των ατόμων κατά τις αρχές του αιώνα μας;
2. Από ποιά στοιχειώδη σωματία αποτελούνται τά άτομα καί ποιά είναι τά κύρια χαρακτηριστικά τους;
3. Μετά από τί είδους πειράματα κατέληξε ό Rutherford στό ατομικό του πρότυπο; Πώς φαντάζεται τή δομή των ατόμων;
4. Ποιές είναι οι δύο συνθήκες πού περιγράφουν τό ατομικό πρότυπο του Bohr; Πώς ό Bohr κατέληξε σ' αυτό; Τί ονομάζουμε έπιτρεπόμενες τροχιές;
5. Ποιοί είναι οι κβαντικοί αριθμοί καί τί τιμές μπορούν νά πάρουν;
6. Τί ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση του ατόμου;
7. Ποιά είναι ή απαγορευτική άρχή του Pauli καί τί καθορίζεται μέ βάση αυτήν;
8. Κατά τρόπο ανάλογο μέ αυτόν του Πίνακα 2.2.1 νά διατυπώσετε τήν ηλεκτρονική δομή των στοιχείων: Br (άτ. άρ. 35), καί Xe (άτ. άρ. 54).
9. Ποιά είναι τά ηλεκτρόνια σθένους καί ποιά είναι ή σημασία τους;
10. Ποιές είναι οι (όκτώ) τετράδες κβαντικών αριθμών, πού χαρακτηρίζουν κάθε ένα από τά όκτώ ηλεκτρόνια του ατόμου του όξυγόνου;
11. Τί ονομάζεται μαζικός αριθμός του ατόμου; Τί είναι τά Ισότοπα καί τί τά Ισοβαρή άτομα; Γιατί τά βάρη των στοιχείων δέν είναι συνήθως άκέραιοι αριθμοί;
12. Σέ ποιές Ιδιότητες διαφέρουν τά Ισότοπα στοιχεία καί γιατί;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ — ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

3.1 Γενικά γιά τούς μεταλλικούς άγωγούς καί τούς ηλεκτρολύτες.

Τούς άγωγούς τού ηλεκτρικού ρεύματος τούς διακρίνομε σέ δύο μεγάλες κατηγορίες:

- 1) Στούς μεταλλικούς ή ηλεκτρονιακούς άγωγούς ή άγωγούς πρώτης τάξεως.
- 2) Στούς ηλεκτρολύτες ή ηλεκτρολυτικούς άγωγούς ή άγωγούς δευτέρας τάξεως.

Οί παραπάνω δύο κατηγορίες διαφέρουν μεταξύ τους τόσο στή φύση τών φορέων τού ρεύματος, όσο καί στήν επίδραση, πού έχει τό ρεύμα στή σύστασή τους.

α) **Μεταλλικοί άγωγοί.** Ή άγωγιμότητα τών μεταλλικών άγωγών όφείλεται στήν ύπαρξη έλευθέρων ηλεκτρονίων. Οί φορείς, δηλαδή, τού ρεύματος είναι ηλεκτρόνια. Οί άγωγοί αυτοί, κατά τή δίοδο τού ρεύματος μέσα από τή μάζα τους, δέν παθαίνουν καμιά αλλοίωση, έφ' όσον βέβαια δέν θερμαίνονται άρκετά από τό ρεύμα, ώστε νά όξειδωθούν από τό άτμοσφαιρικό όξυγόνο.

Στήν κατηγορία τών μεταλλικών άγωγών ανήκουν όλα τά μέταλλα καί κράματα. Στήν ίδια κατηγορία ανήκουν επίσης καί διάφορες ενώσεις, όπως π.χ. ό γαληνίτης, καθώς επίσης καί όρισμένα άμέταλλα, όπως ό γραφίτης, πού είναι αλλοτροπική μορφή τού άνθρακα.

Στήν κατηγορία τών άγωγών πρώτης τάξεως πρέπει νά αναφέρομε καί τούς ήμιαγωγούς. Έτσι, σημαντικός αριθμός σωμάτων όπως στοιχεία, χημικές ενώσεις (όξείδια, θειούχες, σεληνιούχες, τελλουριούχες κ.ά.), συστήματα στοιχείων καί άνοργάνων ενώσεων, οργανικές ενώσεις κ.ά., παρουσιάζουν ηλεκτρική άγωγιμότητα, ή όποία, σέ αντίθεση μέ τήν άγωγιμότητα τών μετάλλων, αύξάνεται σημαντικά μέ τή θερμοκρασία. Ή άγωγιμότητα τών σωμάτων αυτών, πού όνομάζονται **ήμιαγωγοί**, όφείλεται κυρίως σέ άτέλειες τής κρυσταλλικής δομής τους καί ιδιαίτερα στήν παρουσία ξένων προσμίξεων, σέ πάρα πολύ μικρή άναλογία. Οί κυριότεροι από τούς ήμιαγωγούς, οι όποιοί καί βρίσκουν μεγάλη έφαρμογή στήν τεχνολογία τών ηλεκτρονικών, είναι τό γερμάνιο καί τό πυρίτιο.

β) **Ήλεκτρολυτικοί άγωγοί.** Ή άγωγιμότητα τών ηλεκτρολυτικών άγωγών όφείλεται στήν ύπαρξη **iónτων**, δηλαδή θετικά ή άρνητικά φορτισμένων ατόμων ή ριζών. Σέ αντίθεση πρός τούς μεταλλικούς άγωγούς, οι ηλεκτρολυτικοί άγωγοί διασπώνται, όταν περάσει ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από τή μάζα τους. Τό φαινόμενο αυτό όνομάζεται **ηλεκτρόλυση** καί θά τό μελετήσουμε παρακάτω.



Στήν κατηγορία των ηλεκτρολυτικών άγωγών ανήκουν γενικά όλοι οι άγωγοί, πού βρίσκονται σέ υγρά φάση, έκτός από τά τηγμένα μέταλλα καί κράματα.

Οι ηλεκτρολυτικοί άγωγοί αποτελούνται από διαλύματα όξέων, βάσεων καί αλάτων ή από τήγματα βάσεων καί αλάτων (τά υγρά καθαρά όξέα, σάν όμοιοπολικές ενώσεις, δέν είναι ηλεκτρολύτες).

Η άγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών αύξάνεται μέ τή θερμοκρασία. Αυτό όφείλεται στήν αύξηση τής κινητικής ενέργειας των ιόντων καί, έπομένως, τήν αύξηση τής ταχύτητας κινήσεώς τους.

3.2 Θεωρία τής ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του Arrhenius.

Η έρμηνεία του φαινομένου τής άγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών όφείλεται στο Σουηδό Χημικό Svante Arrhenius (1887). Ο Arrhenius διετύπωσε τήν άποψη ότι γιά νά είναι σέ θέση οι ηλεκτρολύτες νά άγουν τό ηλεκτρικό ρεύμα, θά πρέπει άτομα ή μόρια των διαλυμένων σωμάτων νά έχουν κάποιο ηλεκτρικό φορτίο.

Η άγωγιμότητα δηλαδή των ηλεκτρολυτών, πρέπει νά όφείλεται στο ότι υπάρχουν μέσα σέ αυτούς **ιόντα**, τά όποία είναι άτομα ή ρίζες ηλεκτρικά φορτισμένα. Τά ιόντα σχηματίζονται, σύμφωνα μέ τόν Arrhenius, κατά τή διάλυση των όξέων, βάσεων ή αλάτων, λόγω τής διαστάσεως σέ μικρό ή μεγάλο βαθμό των ενώσεων αυτών μέσα στο διαλυτικό μέσο. Έδώ, πρέπει νά παρατηρήσουμε ότι στους έτεροπολικούς ηλεκτρολύτες (ύδροξυλικές βάσεις καί άλατα) τά ιόντα δέν δημιουργούνται κατά τή διάλυση των ενώσεων, άλλα προϋπήρχαν στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έκείνο, πού συμβαίνει κατά τή διάλυση (καθώς έπίσης καί κατά τήν τήξη) των ενώσεων αυτών, είναι ή καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος καί ή άπελευθέρωση των ιόντων, πού προϋπήρχαν στον κρύσταλλο, άλλα δέν μπορούσαν νά κινηθούν ελεύθερα.

Μέ κάποιο γενικό τρόπο, μπορούμε νά συνοψίσουμε όπως παρακάτω, τίς βασικές σκέψεις του Arrhenius, οι όποιες αποτελούν τή **θεωρία τής ηλεκτρολυτικής διαστάσεως ή ιονική θεωρία**.

Κατά τή διάλυση όρισμένων σωμάτων, λαμβάνει χώρα **ηλεκτρολυτική διάσταση**, κατά τήν όποία τά μόρια του διαλυμένου σώματος διίστανται σέ δύο αντίθετα φορτισμένα τμήματα, πού όνομάζονται **ιόντα**.

Άπό τά ιόντα αυτά, τά θετικά φορτισμένα όνομάζονται **κατιόντα** καί τά άρνητικά φορτισμένα **άνιόντα**.

Στο διάλυμα πού προκύπτει μέ αυτό τόν τρόπο, ό συνολικός άριθμός των θετικών φορτίων των κατιόντων είναι ίσος μέ τό συνολικό άριθμό των άρνητικών φορτίων των άνιόντων.

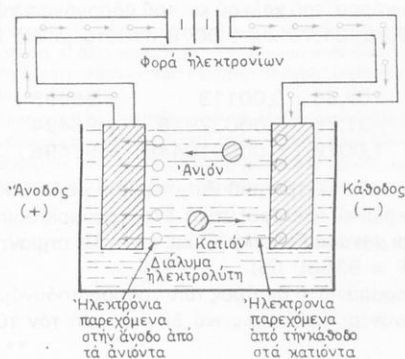
Πρέπει νά τονισθεί, ότι ή ηλεκτρολυτική διάσταση είναι άνεξάρτητη από τήν ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου. Μέ βάση τίς άπόψεις αυτές ή άγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού άγωγού όφείλεται στο γεγονός ότι, κατά τήν έφαρμογή τάσεως μεταξύ δύο ηλεκτροδίων βυθισμένων μέσα στο διάλυμα ή τό τήγμα του ηλεκτρολύτη, τά προϋπάρχοντα ιόντα κινούνται προς τούς αντίθετα φορτισμένους πόλους. Άπόδειξη τής θεωρίας τής ηλεκτρολυτικής διαστάσεως, άποτελεί τό γεγονός ότι τά διαλύματα των ηλεκτρολυτών δέν ακολουθούν τούς νόμους οι όποιοι περιγράφουν τίς μεταβολές των προσθετικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων (τάση άτμών, ώσμωτική

πίεση, άνύψωση του σημείου ζέσεως, ταπείνωση του σημείου πήξεως). Οι νόμοι αυτοί ισχύουν μόνο για τα μοριακά διαλύματα, δηλαδή εκείνα στα όποια η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε μορφή μορίων.

3.3 Ήλεκτρολύση. Νόμοι της ηλεκτρολύσεως.

Ήλεκτρολύση ονομάζεται η διάσπαση του ηλεκτρολύτη, που λαμβάνει χώρα όταν περνά ηλεκτρικό ρεύμα μέσα από διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη.

Όπως αναφέραμε, κατά την ηλεκτρόλυση τα θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα) κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο) ενώ τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (άνιόντα) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδο), όπου καί αποφορτίζονται (σχ. 3.3). Τα ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα ή ρίζες, που προκύπτουν από την αποφόρτιση των ιόντων, είτε συνενώνονται προς μόρια είτε αντιδρούν με το νερό ή με την ύλη των ηλεκτροδίων. Αποτέλεσμα των παραπάνω αντιδράσεων είναι να σχηματίζονται δευτερεύοντα προϊόντα ηλεκτρολύσεως.



Σχ. 3.3.

Μηχανισμός ηλεκτρολύσεως.

Από τη συστηματική μελέτη των φαινομένων της ηλεκτρολύσεως ο Faraday κατέληξε στα παρακάτω συμπεράσματα, τα όποια αποτελούν τους νόμους της ηλεκτρολύσεως.

1) *Τά ποσά των σωμάτων, τά όποια, κατά την ηλεκτρόλυση ελευθερώνονται στην άνοδο ή την κάθοδο, είναι ανάλογα προς την ποσότητα του ηλεκτρισμού, ή όποια περνά μέσα από τό διάλυμα ή τό τήγμα του ηλεκτρολύτη.*

Ο νόμος αυτός είναι γνωστός σαν *πρώτος νόμος* της ηλεκτρολύσεως του Faraday.

2) *Αν περάσει η ίδια ποσότητα ηλεκτρισμού μέσα από διαφορετικά διαλύματα ή τήγματα ηλεκτρολυτών, τά βάρη των διαφόρων σωμάτων, τά όποια ελευθερώ-*

νονται στην άνοδο ή την κάθοδο είναι ισοδύναμα, δηλαδή είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Ο νόμος αυτός είναι γνωστός σαν **δεύτερος νόμος της ηλεκτρολύσεως** του *Faraday*. Σύμφωνα με αυτόν, αν ποσότητα ηλεκτρισμού 1 Cb (δηλαδή ρεύμα 1A επί 1 sec) περάσει μέσα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα, π.χ. νιτρικού άργυρου, θειικού χαλκού και άραιοι θειικού όξέος, τα ποσά του άργυρου, χαλκού και ύδρογόνου που θα έλευθερωθούν αντίστοιχα και που θα είναι ίσα με 0,00118 g Ag, 0,00032935 g Cu, και 0,000010446 gr H₂, θα πρέπει να είναι ανάλογα προς τα χημικά ισοδύναμα των στοιχείων αυτών.

Τα ποσά αυτά των παραπάνω στοιχείων που έλευθερώνονται από 1 Cb, ονομάζονται **ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των στοιχείων**. Σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της ηλεκτρολύσεως, τα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των στοιχείων είναι ανάλογα προς τα χημικά τους ισοδύναμα.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι, αν το χημικό ισοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου διαιρεθεί με το ηλεκτροχημικό του ισοδύναμο, θα προκύψει ένας σταθερός αριθμός, ο οποίος εκφράζει τα Cb που απαιτούνται, για να έλευθερωθεί ηλεκτρολυτικά ένα γραμμοίσοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου. Πραγματικά στην παραπάνω περίπτωση του άργυρου, του χαλκού και του ύδρογόνου, των οποίων τα χημικά ισοδύναμα είναι 107,88, 31,78 και 1,0078 αντίστοιχα, θα έχουμε:

$$\begin{array}{lll} \text{Ag} & 107,88 : 0,00118 & = 96495 \\ \text{Cu} & 31,78 : 0,00032935 & = 96494 \\ \text{H} & 1,0078 : 0,000010446 & = 96496 \end{array}$$

Η ποσότητα αυτή του ηλεκτρισμού (ίση περίπου με 96500 Cb), η οποία απαιτείται για να έλευθερωθεί ηλεκτρολυτικά ένα γραμμοίσοδύναμο οποιουδήποτε στοιχείου, ονομάζεται **μονάδα Faraday (F)** και αποτελεί σημαντική μονάδα ποσότητας ηλεκτρισμού (1F = 96500 Cb).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο αριθμός των γραμμοισοδυνάμων (n) του ηλεκτρολύτη που έλευθερώνονται ηλεκτρολυτικά δίνεται από τον τύπο:

$$n = \frac{I \cdot t}{F}$$

όπου I ή ένταση του ρεύματος σε Amperes, t ο χρόνος, κατά τον οποίο πέρασε το ρεύμα μέσα από το διάλυμα ή το τήγμα του ηλεκτρολύτη σε sec και F η μονάδα *Faraday* (96500 Cb).

3.4 Μηχανισμός της ηλεκτρολύσεως.

Η αντίδραση, που γίνεται στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολύσεως, είναι **αναγωγή**, ενώ στην άνοδο γίνεται **οξειδωση**. Κατά την εκφόρτιση, δηλαδή, των κατιόντων στην κάθοδο, ελαττώνεται το θετικό τους σθένος σε μηδέν, άρα **α-νάγονται**. Αντίθετα, κατά την εκφόρτιση των ανιόντων στην άνοδο, αυξάνεται αλγεβρικά το αρνητικό τους σθένος σε μηδέν, άρα **οξειδώνονται**. Επομένως, **κατά την ηλεκτρόλυση, γίνεται στην κάθοδο αναγωγή των κατιόντων του διαλύματος, ενώ στην άνοδο οξείδωση των ανιόντων**.

Πρέπει νά τονιστεί ότι, ἄν κατά τήν ἠλεκτρόλυση περιέχονται στό διάλυμα περισσότερα ἀπό ἕνα διαφορετικά κατιόντα ἢ ἀνιόντα, μποροῦμε νά ρυθμίσομε τίς συνθηκές ἔτσι, ὥστε νά μή γίνεται ταυτόχρονα ἀναγωγή ὧλων τῶν κατιόντων ἢ ὀξείδωση ὧλων τῶν ἀνιόντων τοῦ διαλύματος. Τό ποιά ἰόντα θά ἀποφορτισθοῦν πρῶτα σέ κάθε περίπτωση ἠλεκτρολύσεως, ἐξαρτᾶται ἀπό πολλούς παράγοντες, ὅπως εἶναι τό δυναμικό ὀξειδαναγωγῆς τῶν ἰόντων (πού θά ἀναφέρομε παρακάτω στό κεφάλαιο γιά τήν ὀξείδωση καί τήν ἀναγωγή), ἡ σχετική συγκέντρωση τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος κ.ἄ.

Μόνο ἡ γνώση τῶν εἰδικῶν συνθηκῶν, στίς ὁποῖες γίνεται ἡ ἠλεκτρόλυση, μᾶς ἐπιτρέπει νά προβλέψομε τίς ἀντιδράσεις οἱ ὁποῖες θά πραγματοποιηθοῦν κατά κύριο λόγο.

3.5 Ἑρωτήσεις.

1. Σέ ποιές κατηγορίες διακρίνομε τούς ἀγωγούς τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος καί σέ τί διαφέρουν μεταξύ τους;
2. Τί εἶναι ἡμιαγωγοί καί πού βρίσκουν ἐφαρμογή;
3. Ποῦ ὀφείλεται ἡ ἀγωγιμότητα σέ κάθε κατηγορία ἀγωγῶν καί ποιά σώματα ἀνήκουν σέ κάθε μία ἀπό τίς κατηγορίες αὐτές;
4. Ποιά εἶναι τά βασικά σημεῖα τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius;
5. Τί ὀνομάζεται ἠλεκτρόλυση, τί ἠλεκτρολυτική διάσταση καί ποιά εἶναι ἡ διαφορά μεταξύ τους;
6. Ποιοί εἶναι οἱ νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως τοῦ Faraday; Τί ὀνομάζεται σταθερά τοῦ Faraday καί τί ἠλεκτροχημικό ἰσοδύναμο στοιχείου;
7. Ποιά ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ (Cb) ἀπαιτεῖται γιά νά ἐλευθερωθεῖ ἠλεκτρολυτικά 1 mole O_2 ;
8. Τί ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στήν ἀνοδο καί στήν κάθοδο κατά τήν ἠλεκτρόλυση καί γιατί;
9. Ποιοί παράγοντες καθορίζουν ποιά ἰόντα θά ἀποφορτισθοῦν πρῶτα σέ περίπτωση ἠλεκτρολύσεως διαλύματος μέ περισσότερα τοῦ ἑνός κατιόντα καί ἀνιόντα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ – ΑΛΑΤΑ

4.1 Όξέα και βάσεις.

Όπως αναφέραμε στους ηλεκτρολυτικούς άγωγούς, τὰ σώματα, τῶν ὁποίων τὰ διαλύματα ἐπιτρέπουν τὴ διέλευση τοῦ ηλεκτρικοῦ ρεύματος, διακρίνονται σὲ τρεῖς κατηγορίες: τὰ ὀξέα, τίς βάσεις καὶ τὰ ἅλατα.

Ἀρχικά, τὰ ὀξέα χαρακτηρίσθηκαν ὡς ὁρισμένη κατηγορία ἐνώσεων, λόγω τῶν κοινῶν χαρακτηριστικῶν ιδιοτήτων τους, οἱ ὁποῖες εἶναι οἱ παρακάτω:

- Ἐχουν ὀξινὴ γεύση.
- Διαλύουν τὰ πρὸ δραστικά ἀπὸ τὰ μέταλλα, ἐνῶ ταυτόχρονα ἐλευθερώνουν ὑδρογόνο.
- Ἀλλάζουν τὸ χρῶμα τῶν δεικτῶν, ὅπως π.χ. ἐρυθραίνουν τὸ κυανὸ βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου.
- Ἀντιδρῶν μὲ τίς βάσεις καὶ μὲ τὰ περισσότερα βασικά ὀξείδια καὶ σχηματίζουν ἅλατα.
- Κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση τῶν διαλυμάτων τους ἐλευθερώνουν πάντοτε ἀέριο ὑδρογόνο στὴν κάθοδο.

Τὸ σύνολο τῶν παραπάνω ιδιοτήτων ἀποτελεῖ τὸν **ὀξινο χαρακτήρα**.

Μὲ ἀνάλογο τρόπο, ὡς βάσεις χαρακτηρίσθηκαν ἀρχικά τὰ σώματα, μὲ τίς παρακάτω κοινὲς χαρακτηριστικὲς ιδιότητες:

- Ἐχουν σαπυνοειδὴ γεύση.
- Ἀντιδρῶν μὲ τὰ ὀξέα καὶ μὲ τὰ περισσότερα ὀξίδια καὶ σχηματίζουν ἅλατα.
- Μεταβάλλουν τὸ χρῶμα τῶν δεικτῶν, ὅπως π.χ. δίνουν κυανὸ χρῶμα στὸ ἐρυθρὸ βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου.
- Κατὰ τὴν ηλεκτρόλυση τῶν διαλυμάτων ἢ τῶν τηγμάτων τους, ἐλευθερώνουν πάντα ἀέριο ὀξυγόνο στὴν ἄνοδο.

Οἱ κοινὲς αὐτὲς ιδιότητες τῶν βάσεων ἀποτελοῦν τὸ **βασικὸ χαρακτήρα**.

Ἀργότερα, ἡ διατύπωση τῆς θεωρίας τῆς ηλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius, ἔδωσε τὴ δυνατότητα νὰ ὁρισθοῦν μὲ γενικὸ τρόπο τὰ ὀξέα καὶ οἱ βάσεις. Σύμφωνα μὲ τὴ θεωρία αὐτὴ:

Όξέα ὀνομάζονται γενικά τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα, ὅταν διαλυθοῦν, παρέχουν κατιόντα ὑδρογόνου. Εἶναι σώματα, δηλαδή, ποὺ περιέχουν στὸ μόριό τους ὑδρογόνο, τὸ ὁποῖο μπορεῖ σὲ διάλυμα νὰ πάρει τὴ μορφή κατιόντος.

Σύμφωνα μὲ αὐτὸ τὸν ὁρισμὸ οἱ κοινὲς ιδιότητες τῶν ὀξέων, δηλαδή ὁ **ὀξινος χαρακτήρας**, ὀφείλονται στὸ κατιόν ὑδρογόνο (H^+).

Βάσεις ονομάζονται τα σώματα τα όποια, όταν διαλυθούν ή τακούν, παρέχουν ανιόντα υδροξυλίου. Είναι σώματα, δηλαδή, που περιέχουν υδροξύλιο, το όποιο σε διάλυμα ή τήγμα μπορεί να πάρει μορφή ανιόντος.

Σύμφωνα με αυτό τον όρισμό, οι κοινές ιδιότητες των βάσεων, δηλαδή ο **βασικός χαρακτήρας**, οφείλονται στο ανιόν υδροξύλιο (OH^-).

Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου, που περιέχονται στο μόριο τους και τα όποια μπορούν σε διάλυμα να πάρουν τη μορφή κατιόντος, τα όξέα διακρίνονται σε **μονοπρωτικά** ή **μονοβασικά**, όπως π.χ. το HCl , το HNO_3 , το CH_3COOH κ.ά, σε **διπρωτικά** ή **διβασικά**, όπως το H_2SO_4 , το H_2CO_3 κ.ά., σε **τριπρωτικά** ή **τριβασικά**, όπως το H_3PO_4 , σε **τετραπρωτικά** ή **τετραβασικά** και γενικά σε **πολυπρωτικά** ή **πολυβασικά** όξέα.

Με παρόμοιο τρόπο, ανάλογα με τον αριθμό των ανιόντων υδροξυλίων, που παρέχουν σε διάλυμα ή τήγμα, οι βάσεις διακρίνονται σε **μονοϋδροξυλικές** ή **μονόξινες** όπως π.χ. το KOH , το NaOH κ.ά., σε **διϋδροξυλικές** ή **δισόξινες** όπως π.χ. τα Ca(OH)_2 , το Ba(OH)_2 κ.ά.

4.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής όξεων και βάσεων.

Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής όξεων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση νερού σε όξινα όξειδια. Όξινα όξειδια είναι συνήθως τα όξειδια των άμετάλλων. Έπειδή τα όξειδια αυτά μπορούν να προέλθουν από τα όξέα με άφαιρηση νερού, ονομάζονται και **ανυδρίτες όξεων**. Π.χ. τα SO_2 , SO_3 , CO_2 είναι αντίστοιχα ανυδρίτες του θειώδους όξέος ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$), του θειικού όξέος ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) και του άνθρακικού όξέος ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$).

β) Άπ' εύθείας ένωση του υδρογόνου με όρισμένα από τα άμετάλλα, όπως π.χ. τα άλογόνα ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$).

γ) Επίδραση ενός μή πηθητικού όξέος σε άλας του όξέος που πρόκειται να παρασκευασθεί. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται π.χ. το υδροφθόριο, το υδροχλώριο και το νιτρικό όξύ, με επίδραση πυκνού θειικού όξέος αντίστοιχα σε:



Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής των βάσεων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση νερού σε βασικά όξειδια. Τα βασικά όξειδια είναι όξειδια μετάλλων. Έπειδή τα όξειδια αυτά μπορούν να προέλθουν από τις βάσεις με άφαιρηση νερού, ονομάζονται και **ανυδρίτες βάσεων**. Π.χ. τα Na_2O , K_2O , CaO είναι ανυδρίτες αντίστοιχα του υδροξειδίου του νατρίου ($\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH}$), του υδροξειδίου του καλίου ($\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH}$) και του υδροξειδίου του άσβεστίου: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$).

β) Επίδραση νερού σε πολύ δραστικά μέταλλα, όπως είναι π.χ. τα αλκάλια ($2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2$).

γ) Επίδραση βάσεως σε άλας του μετάλλου, του οποίου το υδροξύδιο θέλομε να παρασκευάσμε. Π.χ. τα υδροξύδια των αλκαλίων μπορούν να παρασκευασθούν, με επίδραση υδροξειδίου του άσβεστίου σε άνθρακικό άλας του αλκαλίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3\downarrow$).

4.3 "Άλατα.

Η τρίτη κατηγορία ενώσεων, οι οποίες είναι ηλεκτρολύτες τόσο σε διάλυμα, όσο και σε τήγμα, είναι τα **άλατα**. Γενικά ονομάζουμε άλατα τις ενώσεις που αποτελούνται από κατιόν μετάλλου ή ηλεκτροθετικής ρίζας και άνιόν άμετάλλου ή ηλεκτραρνητικής ρίζας.

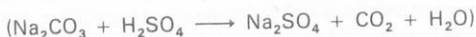
Τά άλατα είναι σώματα κατά κανόνα στερεά, κρυσταλλικά και με υψηλά σημεία τήξεως. Πολλά άλατα, κατά την κρυστάλλωσή τους από υδατικά διαλύματα, προσλαμβάνουν μόρια νερού και σχηματίζουν ένυδρα κρυσταλλικά άλατα, όπως π.χ. ο θειικός χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Οι κοινές μέθοδοι παρασκευής των αλάτων είναι οι παρακάτω:

α) Επίδραση οξέος σε βάση. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται **έξουδετέρωση**, διότι τα H^+ του οξέος, στα οποία οφείλεται ο δξινος χαρακτήρας του και τα OH^- της βάσεως, στα οποία οφείλεται ο βασικός χαρακτήρας της, ενώνονται και εξουδετερώνονται μεταξύ τους προς σχεδόν αδιάστατα μόρια νερού.

β) Επίδραση οξέος σε μέταλλο. Τά περισσότερα μέταλλα αντιδρούν με πυκνά ή αραιά διαλύματα οξέων και δίνουν άλατα. Π.χ. ο ψευδάργυρος διαλύεται στο αραιό θειικό οξύ και δίνει θειικό ψευδάργυρο ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$).

γ) Επίδραση οξέος σε ανθρακικό άλας. Τά περισσότερα οξέα διασπούν εύκολα τά ανθρακικά άλατα και σχηματίζουν τά δικά τους άλατα. Π.χ. είναι δυνατό να παρασκευασθούν χλωριούχα, θειικά, νιτρικά κ.ά. άλατα, με επίδραση υδροχλωρικού, θειικού ή νιτρικού οξέος αντίστοιχα σε ανθρακικά άλατα:



δ) Ένωση οξίνου οξειδίου με βασικό οξύδιο. Τά οξείδια πολλών μετάλλων αντιδρούν με οξείδια άμετάλλων και δίνουν άλατα. Π.χ. τό οξύδιο του άσβεστιού αντιδρά με τό διοξείδιο του άνθρακα και δίνει ανθρακικό άσβέστιο ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$).

ε) Απ' ευθείας ένωση μετάλλου με άμέταλλο. Τά μέταλλα, κάτω από κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, αντιδρούν με ορισμένα άμέταλλα και δίνουν άλατα. Έτσι, τά άλκάλια αντιδρούν έν ψυχρώ με τά αλογόνα και δίνουν αλογονούχα άλατα ($2\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$).

Ανάλογες αντιδράσεις δίνουν και τά λιγότερο δραστικά μέταλλα, αλλά σε ύψηλότερες θερμοκρασίες.

στ) Διπλή αντικατάσταση. Σε πολλές περιπτώσεις δυσδιάλυτα άλατα (π.χ. AgCl) μπορούν να παρασκευασθούν με προσθήκη διαλύματος, πού περιέχει τό άνιόν του άλατος, σε διάλυμα πού περιέχει τό κατιόν του. Έτσι, ο AgCl παρασκευάζεται με προσθήκη διαλύματος HCl ή NaCl σε διάλυμα άλατος του άργύρου: ($\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$).

4.4 Κανονικά, δξινα και βασικά άλατα.

Ανάλογα με τόν βαθμό εξουδετερώσεως των πολυπρωτικών οξέων από βάση και των πολυυδροξυλιακών βάσεων από οξύ, διακρίνουμε τά άλατα στίς παρακάτω κατηγορίες:

1) Τά **κανονικά** ή **ουδέτερα**. Προέρχονται από την πλήρη εξουδετέρωση των ό-

ξέων από βάση. Πρόκειται, δηλαδή, για πλήρη αντικατάσταση των υδρογόνων του όξeos από μέταλλο ή ηλεκτροθετική ρίζα, όπως π.χ. το Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, το Na_3PO_4 κ.ά.

2) Τά **δξίνα** (μονόξίνα, δισόξίνα κ.ο.κ.). Προέρχονται από μερική εξουδετέρωση του όξeos από βάση. Πρόκειται, δηλαδή, για μερική αντικατάσταση των υδρογόνων του όξeos από μέταλλο ή ηλεκτροθετική ρίζα, όπως το δξίνο άνθρακικό νάτριο (NaHCO_3), το δισόξίνο φωσφορικό κάλιο (KH_2PO_4) κ.ά.

3) Τά **βασικά** (μονοβασικά, διβασικά κ.ο.κ.). Προέρχονται από μερική εξουδετέρωση των πολυυδροξυλιακών βάσεων από όξύ. Πρόκειται, δηλαδή, για μερική αντικατάσταση των υδροξυλίων της βάσεως από άμεταλλο στοιχείο ή ρίζα ηλεκτραρνητική, όπως το μονοβασικό νιτρικό βισμούθιο $[\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2]$, το διβασικό χλωριούχο άργίλιο $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}]$ κ.ά.

4.5 Διπλά άλατα. Μικτά άλατα.

Σε πολλές περιπτώσεις, είναι δυνατό να γίνει συγκρυστάλλωση δύο διαφορετικών αλάτων σε όρισμένη αναλογία, σε διάλυμα που περιέχει τα δύο αυτά άλατα. Τα άλατα, που σχηματίζονται με τον παραπάνω τρόπο, ονομάζονται **διπλά άλατα**. Έτσι, κατά την κρυστάλλωση του θαλασσινού νερού καί αφού απομακρυνθούν τα δυσδιάλυτα άλατά του (π.χ. CaSO_4 καί το NaCl), παραλαμβάνονται κρύσταλλοι καρναλλίτη. Αυτό είναι διπλό άλας, που προέρχεται από τη συγκρυστάλλωση του χλωριούχου καλίου καί του χλωριούχου μαγνησίου του θαλασσινού νερού σε αναλογία: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Είναι επίσης δυνατό, σε περιπτώσεις πολυπρωτικών όξeων, να λάβει χώρα αντικατάσταση των υδρογόνων του όξeos από διαφορετικά κατιόντα μετάλλων ή ηλεκτροθετικών ριζών.

Τα άλατα, που σχηματίζονται με αυτό τον τρόπο ονομάζονται **μικτά άλατα**. Π.χ. από την αντικατάσταση των υδρογόνων του άνθρακικού όξeos από κάλιο καί νάτριο, προκύπτει το μικτό άλας άνθρακικό καλιονάτριο KNaCO_3 . Έπίσης, από την αντικατάσταση των υδρογόνων του φωσφορικού όξeos από μαγνήσιο καί άμμωνιο, προκύπτει το μικτό άλας φωσφορικό άμμωνιομαγνήσιο MgNH_4PO_4 .

Μικτά άλατα μπορούν να προέλθουν καί από πολυυδροξυλιακές βάσεις, με αντικατάσταση των υδροξυλίων της βάσεως από διαφορετικά ανιόντα άμετάλλων ή ηλεκτραρνητικών ριζών.

4.6 Σύμπλοκα ιόντα. Σύμπλοκα άλατα.

Μέχρι τώρα έχουμε αναφερθεί μόνο σε απλά ιόντα. Έκτός όμως από αυτά, υπάρχουν καί τα **σύμπλοκα ιόντα**, τα όποια συνήθως αποτελούνται από ένα κεντρικό μεταλλικό κατιόν, ένωμένο με ένα καθορισμένο αριθμό ανιόντων (Cl^- , CN^- κ.ά.) ή μικρών ουδετέρων μορίων (NH_3 , H_2O κ.ά.). Παραδείγματα συμπλόκων ιόντων είναι το σιδηροκυανιούχο ιόν $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, το έξα - χλωρο - λευκοχρυσικό ιόν $[\text{Pt} + \text{Cl}_6]^{2-}$, το ιόν του έναμμύνιου χαλκού $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ κ.ά.

Τα ανιόντα ή ουδέτερα μόρια, που περιβάλλουν το κεντρικό μεταλλικό κατιόν στα σύμπλοκα ιόντα, ονομάζονται **υποκαταστάτες**. Ο αριθμός των υποκαταστατών αυτών ονομάζεται **αριθμός μοριακής συντάξεως** του συμπλόκου καί παίρνει συνή-



θως τις τιμές 2,4 ή 6 και, σπανιότερα, τις τιμές 3,5,8 ή 12. Είναι φανερό ότι το φορτίο του συμπλόκου ιόντος θα είναι το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων του κεντρικού κατιόντος και των υποκαταστατών του. Έτσι π.χ. το φορτίο του σιδηροκυανιούχου ιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι 4-, διότι το φορτίο του κατιόντος σιδήρου έδω είναι +2 και το συνολικό φορτίο των 6 CN^- είναι 6 -. Επίσης το φορτίο του ιόντος του έναμμωνίου χαλκού είναι +2, διότι το φορτίο του κατιόντος χαλκού έδω είναι +2 ενώ της άμμωνίας είναι μηδέν, αφού είναι ουδέτερο μόριο.

Τά άλατα, που περιέχουν σύμπλοκα ιόντα, ονομάζονται **σύνπλοκα άλατα**, όπως π.χ. το σιδηροκυανιούχο κάλιο $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, το έξα-χλωρο-λευκοχρυσικό νάτριο $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, ο έναμμωνιος θειικός χαλκός $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ κ.ά.

4.7 Γενίκευση των αντιλήψεων για τα όξέα και τις βάσεις.

Μέχρι τώρα, και με βάση τις αντιλήψεις του *Arrhenius* για την ηλεκτρολυτική διάσταση, όρισаме ως όξέα, τις ενώσεις, που σε ύδατικό διάλυμα δίνουν κατιόντα ύδρογόνου και ως βάσεις, τις ενώσεις, που δίνουν ανιόντα ύδροξυλίου. Παρόλο που ο όρισμός αυτός ισχύει γενικά στά ύδατικά διαλύματα, είναι φανερό ότι δεν μπορεί να έχει γενική έφαρμογή στά μη ύδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα κατά τη διάλυση αιθοξειδίου του καλίου ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$) σε άλκοόλη, παίρνομε διάλυμα με ισχυρά βασικό χαρακτήρα, αν και δεν περιέχει ανιόντα OH^- , αλλά $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ (αιθοξύλια). Τά ιόντα αυτά σχηματίζονται επίσης κατά τη διάλυση της NH_3 στην άλκοόλη. Έρα στά άλκοολικά διαλύματα ο βασικός χαρακτήρας καθορίζεται από τά ανιόντα $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ και όχι από τά OH^- . Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται και σε άλλους διαλύτες, π.χ. ο ισχυρά βασικός χαρακτήρας των διαλυμάτων των άμιδίων των μετάλλων (π.χ. του νατραμιδίου NaNH_2) στην ύγρη άμμωνία, όφείλεται στο ανιόν NH_2^- .

Μέσα στά διαλύματα όξέων, αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχουν ελεύθερα κατιόντα ύδρογόνου, αλλά ένωμένα με μόρια των διαλυτών. Έτσι, στο νερό βρίσκονται με μορφή ιόντων όξωνίου H_3O^+ , στην άλκοόλη με μορφή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ κ.ο.κ.

Τά παραπάνω οδήγησαν τούς *Brönsted* και *Lowry* (1923) στη διατύπωση μιās νέας θεωρίας για τά όξέα και τις βάσεις. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο όξινος και βασικός χαρακτήρας δεν αποδίδονται σε κάποιο ιόν, αλλά σε μία αντίδραση της μορφής:



Η αντίδραση αυτή είναι ανεξάρτητη από το διαλυτικό μέσο, μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή τά όξέα και οι βάσεις υπάρχουν ταυτόχρονα σε μία αντίδραση και διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα πρωτόνιο. Από αυτό, προκύπτει και ο παρακάτω όρισμός γενικής μορφής για τά όξέα και τις βάσεις:

Όξύ είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να παρέχει πρωτόνια.

Βάση είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει πρωτόνια.

Βέβαια, οι παραπάνω όρισμοί μεταβάλλουν ριζικά τις μέχρι τώρα αντιλήψεις μας για τά όξέα και τις βάσεις. Έτσι, κατά τη διάλυση του όξικού όξέος στο νερό, έχομε:



όξύ βάση όξύ βάση

Στην αντίδραση αυτή, το CH_3COOH δίνει ένα πρωτόνιο, άρα είναι όξύ, ενώ το νερό παίρνει ένα πρωτόνιο, άρα είναι βάση.

Από την άλλη μεριά, το H_3O^+ είναι όξύ, διότι κατά την αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ το ιόν CH_3COO^- είναι βάση, διότι παίρνει ένα πρωτόνιο.

Ανάλογα, βέβαια, ισχύουν καί για μή ύδατικά διαλύματα. Π.χ. κατά τη διάλυση άμμωνίας σε αλκοόλη, έχουμε:



όξύ βάση όξύ βάση

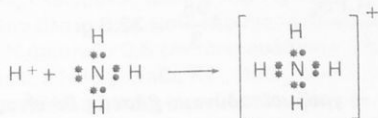
Το $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ είναι όξύ, διότι δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ η NH_3 βάση, διότι παίρνει το πρωτόνιο. Στην αντίδραση από δεξιά προς τα αριστερά, το NH_4^+ είναι όξύ, διότι δίνει ένα πρωτόνιο, ενώ το $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ βάση, διότι παίρνει το πρωτόνιο.

Εκτός από τον παραπάνω ορισμό για τα όξέα καί τις βάσεις, διατυπώθηκε καί ένας ακόμα ευρύτερος ορισμός. Σύμφωνα με αυτόν:

Όξύ είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να προσλαμβάνει ζεύγος ηλεκτρονίων.

Βάση είναι κάθε σώμα, που παρουσιάζει τάση να παρέχει ζεύγος ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, που οφείλεται στον *Lewis*, κατά την αντίδραση:



το H^+ είναι όξύ, διότι προσλαμβάνει ζεύγος ηλεκτρονίων, ενώ η NH_3 βάση, διότι προσφέρει το ζεύγος των ηλεκτρονίων.

4.8 Γραμμοϊσοδύναμο όξέων, βάσεων καί αλάτων.

Όπως είναι γνωστό, το γραμμοϊσοδύναμο ενός στοιχείου είναι το πηλίκο του γραμμοατόμου του διά του σθένους του. Με ανάλογο τρόπο, το γραμμοϊσοδύναμο ιόντος θα είναι ίσο με το πηλίκο του γραμμοϊόντος του διά του φορτίου του. Για παράδειγμα το γραμμοϊσοδύναμο των ιόντων Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} θα είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{γραμμοϊόν } \text{Cl}^-}{1}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{NO}_3^-}{1}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{SO}_4^{2-}}{2}, \quad \frac{\text{γραμμοϊόν } \text{PO}_4^{3-}}{3}$$

Είναι γνωστό, ότι ένα γραμμοϊόν οποιουδήποτε στοιχείου ή ρίζας περιέχει

$6,023 \cdot 10^{23}$ ιόντα (όσα δηλαδή άτομα περιέχει τό γραμμοάτομο ενός στοιχείου ή όσα μόρια περιέχει τό γραμμομόριο ενός στοιχείου ή ενώσεως). Άρα ό συνολικός αριθμός των στοιχειωδών φορτίων, πού περιέχονται σέ ένα γραμμοϊόν, θά είναι ίσος μέ τό γινόμενο του $6,023 \cdot 10^{23}$ επί τό φορτίο του ιόντος. Έτσι, ό συνολικός αριθμός στοιχειωδών φορτίων του γραμμοϊόντος Cl^- θά είναι $6,023 \cdot 10^{23}$, του NO_3^- $6,023 \cdot 10^{23}$, του SO_4^{2-} $2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ και του PO_4^{3-} $3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$. Έπομένως, αν διαιρέσουμε τό γραμμοϊόν ενός ιόντος διά του φορτίου του ιόντος, ή ποσότητα πού παίρνουμε, δηλαδή τό γραμμοϊσοδύναμο του ιόντος, θά περιέχει συνολικά $6,023 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη φορτία θετικά (αν είναι κατιόν) ή άρνητικά (αν είναι ανιόν).

Μέ βάση τά παραπάνω, μπορούμε νά όρίσουμε τό γραμμοϊσοδύναμο ιόντος έτσι:

Γραμμοϊσοδύναμο ιόντος είναι ή ποσότητα σέ g από τό ιόν, ή όποία περιέχει $6,023 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη φορτία.

Τά ισοδύναμα βάρη των όξέων και των βάσεων πρέπει νά καθορίζονται μέ βάση την ποσότητα των ιόντων ύδρογόνου και ύδροξυλίου αντίστοιχα, τά όποια μπορούν νά δώσουν κατά τή διάλυσή τους.

Έπομένως, **τό γραμμοϊσοδύναμο όξέος θά είναι ή ποσότητα του όξέος, πού μπορεί νά δώσει, όταν διαλυθεί ένα γραμμοϊσοδύναμο ιόντων ύδρογόνου**, δηλαδή ένα γραμμοϊόν ύδρογόνου. Άρα θά είναι ίσο μέ τό πηλίκο του mole του όξέος διά του αριθμού των γραμμοϊόντων ύδρογόνου, πού δίνει ένα mole του όξέος. Έτσι, τό γραμμοϊσοδύναμο του HCl , H_2SO_4 και H_3PO_4 σέ αντιδράσεις πλήρους εξουδετέρωσης θά είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole HCl}}{1} = 36,5 \text{ g}, \quad \frac{\text{mole H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g},$$

και

$$\frac{\text{mole H}_3\text{PO}_4}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ g}.$$

Μέ ανάλογο τρόπο, **τό γραμμοϊσοδύναμο βάσεως θά είναι ή ποσότητα της βάσεως, πού μπορεί νά δώσει σέ διάλυμα ή τήγμα ένα γραμμοϊσοδύναμο ιόντων ύδροξυλίου**, δηλαδή ένα γραμμοϊόν ύδροξυλίου. Άρα θά είναι ίσο μέ τό πηλίκο του mole της βάσεως διά του αριθμού των γραμμοϊόντων ύδροξυλίου, πού δίνει ένα mole της βάσεως. Έτσι τό γραμμοϊσοδύναμο του KOH και του Ba(OH)_2 θά είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole KOH}}{1} = 56 \text{ g}, \quad \frac{\text{mole Ba(OH)}_2}{2} = \frac{171,36}{2} = 85,68 \text{ g}.$$

Τό γραμμοϊσοδύναμο των άλάτων πρέπει νά καθορίζεται μέ βάση τό ποσό του κατιόντος ή ανιόντος, πού μπορούν νά δώσουν σέ διάλυμα ή τήγμα. Έπομένως, τό **γραμμοϊσοδύναμο άλατος θά είναι ή ποσότητα του άλατος, πού μπορεί νά δώσει σέ διάλυμα ή τήγμα ένα γραμμοϊσοδύναμο του κατιόντος ή του ανιόντος του**. Άρα θά είναι ίσο μέ τό πηλίκο του mole του άλατος διά του αριθμού των γραμμοϊσοδυνάμων του κατιόντος ή ανιόντος, πού παρέχει ένα mole του άλατος. Έτσι, τό γραμμοϊσοδύναμο του NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ θά είναι αντίστοιχα:

$$\frac{\text{mole NaCl}}{1} = 58,5 \text{ g,}$$

$$\frac{\text{mole Na}_2\text{CO}_3}{2} = 41,5 \text{ g,}$$

$$\frac{\text{mole Na}_3\text{PO}_4}{3} = 54,7 \text{ g,}$$

$$\frac{\text{mole Al}_2(\text{SO}_4)_3}{6} = 57 \text{ g.}$$

4.9 Κανονικά διαλύματα.

Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών εκφράζεται συνήθως σε γραμμοίσοδύναμα του ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματός του. Η έκφραση αυτή της περιεκτικότητας των διαλυμάτων ονομάζεται **κανονικότητα** και συμβολίζεται με το γράμμα N (από τη λέξη Normale).

Έτσι, διάλυμα, που περιέχει 1 γραμμοίσοδύναμο ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματος, ονομάζεται **κανονικό διάλυμα** και συμβολίζεται με το N.

Αντίστοιχα, διάλυμα οποιουδήποτε ηλεκτρολύτη κανονικότητας π.χ. 2N ή 0,3N ή 0,01 N, θα περιέχει αντίστοιχα 2 ή 0,3 ή 0,01 γραμμοίσοδύναμα του ηλεκτρολύτη ανά λίτρο διαλύματός του.

Επειδή όμως το γραμμοίσοδύναμο κάθε ιόντος περιέχει σταθερό αριθμό φορτίων, συμπεραίνουμε ότι διαλύματα της ίδιας κανονικότητας θα περιέχουν τον ίδιο αριθμό φορτίων. Το γεγονός αυτό διευκολύνει πάρα πολύ τους ποσοτικούς προσδιορισμούς των αντιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρολυτών, οι οποίες, όπως είναι γνωστό, είναι αντιδράσεις εξουδετέρωσης φορτίων. Έτσι π.χ. ορισμένος όγκος διαλύματος όξέος θα εξουδετερώνεται έντελώς από τον ίδιο όγκο βάσεως, της ίδιας κανονικότητας με το διάλυμα του όξέος.

Τό ίδιο, βέβαια, ισχύει και για τις αντιδράσεις μεταξύ διαλυμάτων αλάτων. Ορισμένος δηλαδή όγκος διαλύματος άλατος π.χ. AgNO_3 θα αντιδρά πλήρως με ίσο όγκο διαλύματος άλλου άλατος π.χ. NaCl της ίδιας κανονικότητας. Π.χ. 0,5 cm³ διαλύματος AgNO_3 0,1 N απαιτούν 0,5 cm³ οποιουδήποτε διαλύματος χλωριούχου άλατος, κανονικότητας 0,1 N (π.χ. NaCl , KCl , BaCl_2 κ.ο.κ.), για την πλήρη καταβύθιση του αργύρου σάν αδιάλυτου AgCl .

Στις περιπτώσεις αλάτων, τα οποία σε διάλυμα δίνουν περισσότερα από δύο διαφορετικά ιόντα, όταν πρόκειται να καθορίσουμε την κανονικότητα του διαλύματος, θα πρέπει να ορίζουμε σε ποιο από τα ιόντα αναφέρεται η κανονικότητα. Έτσι, π.χ. κατά τη διάλυση 1 mole φωσφορικού άμμωνιονατρίου ($\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$), μετά την πλήρη διάστασή του, προκύπτει διάλυμα, που είναι 1 N ως προς το ιόν NH_4^+ , 2 N ως προς το Na^+ και 3 N ως προς το PO_4^{3-} . Κατά την άραιωση των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών, λαμβάνει χώρα μεταβολή της κανονικότητας, που υπολογίζεται από τη σχέση:

$$(\text{όγκος διαλύματος}) \cdot (\text{κανονικότητα}) = (\text{όγκος διαλύματος}) \cdot (\text{κανονικότητα})$$

(πρίν από την άραιωση) (μετά την άραιωση)

4.10 Ίσχύς των όξεων και βάσεων. Βαθμός ιονισμού (ή διαστάσεως).

Ένα οξύ χαρακτηρίζεται τόσο περισσότερο ισχυρό, όσο πió έντονα παρουσιάζει τον όξινο χαρακτήρα κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκεντρώσεως του διαλύματός

του καί της θερμοκρασίας: 'Ο δξινος χαρακτήρας, όπως αναφέραμε, οφείλεται στα κατιόντα υδρογόνου, πού προέρχονται από τη διάσταση του οξέος. Άρα, λοιπόν, όσο περισσότερο κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκεντρώσεως καί θερμοκρασίας ένα οξύ παρέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, τόσο περισσότερο ισχυρό θά είναι. Για παράδειγμα, αν συγκρίνομε διάλυμα HCl καί διάλυμα CH₃COOH της ίδιας συγκεντρώσεως π.χ. 1 M θά διαπιστώσαμε ότι, ενώ τό HCl, κάτω από τις συνθήκες αυτές, έχει στο διάλυμα τό σύνολο των ατόμων υδρογόνου του σέ μορφή H⁺, στο CH₃COOH μόλις τό 5% των ατόμων υδρογόνου του βρίσκεται σέ μορφή ιόντος. Λέμε, λοιπόν, ότι τό υδροχλωρικό οξύ είναι ισχυρό οξύ καί δίσταται πλήρως σέ ιόντα υδρογόνου, κατά τη διάλυσή του στο νερό, ενώ, αντίθετα, τό οξικό οξύ είναι ασθενές, διότι ένα μικρό μόνο ποσοστό του γραμμομορίου δίσταται σέ ιόντα υδρογόνου, κατά τη διάλυσή του. Είναι φανερό ότι ένα οξύ θά είναι τόσο περισσότερο ασθενές, όσο μικρότερο είναι τό ποσοστό του γραμμομορίου του, πού δίσταται σέ ιόντα υδρογόνου, καί τη διάλυσή του.

Μέ ανάλογο τρόπο, καθορίζεται καί ή ισχύς των βάσεων. Τόσο περισσότερο δηλαδή ισχυρή θά είναι μία βάση, όσο μεγαλύτερο ποσοστό του mole της δίσταται σέ ιόντα, κατά τη διάλυσή της.

Τό HCl, τό HNO₃, τό H₂SO₄ κ.ά. είναι ισχυρά οξέα, ενώ τό HF, τό HCN, τό H₂S, τό H₂CO₃, τά οργανικά οξέα κ.ά. είναι ασθενή.

Τά υδροξειδία των αλκαλίων είναι ισχυρές βάσεις καί δίστανται πλήρως, ενώ ή NH₃, οι άμίνες κ.ά. είναι ασθενείς βάσεις. Για νά εκφράζομε καί νά συγκρίνομε την ισχύ των οξέων καί των βάσεων χρησιμοποιούμε τό βαθμό **διαστάσεως** ή **ιονισμού**, πού είναι τό κλάσμα του mole του οξέος ή της βάσεως, τό όποιο βρίσκεται στο διάλυμα σέ μορφή ιόντων.

'Ο βαθμός διαστάσεως ή ιονισμού συμβολίζεται μέ τό α καί έχει τιμή, πού βρίσκεται ανάμεσα σό μηδέν καί τό ένα (0 < α ≤ 1). Τό α, δηλαδή, θά είναι ίσο μέ τό κλάσμα α = m₁/m, όπου m₁, είναι τά moles του οξέος ή της βάσεως, τά όποια βρίσκονται στο διάλυμα σέ μορφή ιόντων, καί m τό σύνολο των moles του οξέος ή της βάσεως. Είναι φανερό ότι ή τιμή α=1 αντιστοιχεί στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες, οι όποιοι δίστανται πλήρως. Γενικά ως ισχυρούς ηλεκτρολύτες θεωρούμε εκείνους, των οποίων ό βαθμός διαστάσεως είναι μεγαλύτερος του 0,6 (α > 0,6), δηλαδή αυτούς πού δίστανται περισσότερο από 60%. 'Αν είναι 0,1 < α < 0,6, τότε λέμε ότι ό ηλεκτρολύτης έχει μέση ισχύ. Τέλος, αν α < 0,1 δηλαδή ό ηλεκτρολύτης δίσταται λιγότερο από 10%, τότε χαρακτηρίζεται σάν ασθενής.

'Ο βαθμός διαστάσεως ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος καί από τη θερμοκρασία του. Έτσι αύξηση της συγκεντρώσεως του διαλύματος του ηλεκτρολύτη, προκαλεί ελάττωση του βαθμού διαστάσεως. 'Αντίθετα, αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί αύξηση του βαθμού διαστάσεως.

4.11 Έρωτήσεις.

1. Τι ονομάζονται οξέα καί βάσεις σύμφωνα μέ τη θεωρία του Arrhenius; Τι είναι δξινος καί τί βασικός χαρακτήρας;
2. Σέ τί κατηγορίες διακρίνονται τά οξέα καί οι βάσεις ανάλογα μέ τόν άριθμό ιόντων H⁺ καί ιόντων OH⁻ πού παρέχουν αντίστοιχα;
3. Ποιές είναι οι γενικές μέθοδοι παρασκευής των οξέων καί των βάσεων;
4. Ποιές ενώσεις ονομάζονται ανυδρίτες των οξέων καί των βάσεων;

5. Ποιές ενώσεις ονομάζονται άλατα; Ποιές είναι οι διάφορες κατηγορίες αλάτων; Νά αναφέρετε ένα παράδειγμα για κάθε περίπτωση.
6. Ποιά ιόντα ονομάζονται σύμπλοκα; Τι ονομάζονται ύποκαταστάτες και τί αριθμός μοριακής συντάξεως συμπλόκου Ιόντος;
7. Αναφέρατε δύο παραδείγματα συμπλόκων αλάτων ένα με ύποκαταστάτες ανιόντα και ένα με ουδέτερα μόρια.
8. Τι ονομάζονται όξέα και βάσεις κατά Brönsted και Lowry; Τι είναι τό Ιόν του όξωνίου;
9. Στήν αντίδραση $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ποιά είναι όξέα και ποιές είναι οι βάσεις κατά Brönsted - Lowry και γιατί;
10. Τι ονομάζονται όξέα και βάσεις κατά Lewis; Στήν αντίδραση $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ποιό είναι τό όξύ και ποιά είναι ή βάση κατά Lewis;
11. Πώς όρίζεται τό γραμμοίσοδύναμο: Ιόντος, όξέος, βάσεως και άλατος;
12. Ποιά είναι ή σχέση ενός γραμμοίσοδύνμου H_3PO_4 και ενός mole H_3PO_4 και ή σχέση ενός mole Na_2CO_3 και ενός γραμμοίσοδύνμου Na_2CO_3 ;
13. Τι ονομάζεται κανονικό διάλυμα ήλεκτρολύτη και τί κανονικότητα διαλύματος ήλεκτρολύτη.
14. Πόσα λίτρα νερού πρέπει νά προστεθούν σέ 100ml διαλύματος NaOH 1N για νά προκύψει διάλυμα NaOH 0,01N;
15. Τι ονομάζονται Ισχυρά και τί άσθενή όξέα; Νά αναφέρετε από ένα παράδειγμα. Νά αναφέρετε και ένα παράδειγμα άσθενούς βάσεως.
16. Τι ονομάζεται βαθμός διαστάσεως ή ιονισμού ήλεκτρολύτη και από ποιούς παράγοντες ήπηρεάζεται;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ

5.1 Γενικές ιδιότητες των μετάλλων.

Η αρχική κατάταξη των στοιχείων με βάση τις κοινές ιδιότητές τους, υπήρξε ο διαχωρισμός τους σε μέταλλα και άμεταλλα. Αν και ο διαχωρισμός αυτός, τόσο με βάση τις φυσικές όσο και τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων, δεν είναι απόλυτος, τα στοιχεία που αναφέρονται ως μέταλλα παρουσιάζουν σειρά από κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες, που συνθέτουν το μεταλλικό χαρακτήρα, ο οποίος κατά τρόπο γενικό, είναι συνυφασμένος με τον ηλεκτροθετικό χαρακτήρα. Η ομοιότητα που παρουσιάζουν μεταξύ τους τα μέταλλα, είναι περισσότερο σαφής από όσο η ομοιότητα μεταξύ των άμετάλλων.

Οι κυριότερες κοινές ιδιότητες των μετάλλων είναι οι παρακάτω:

Παρουσιάζουν γενικά μεταλλική λάμψη. Με εξαίρεση το χρυσό και το χαλκό είναι όλα άργυρόχρωα. Σε κατάσταση λεπτού διαμερισμού, μπορούν να πάρουν τη μορφή μελανής σκόνης, εκτός από το άργιλλιο και μαγνήσιο, που στις ίδιες συνθήκες γίνονται σταχτόχρωα. Τα μέταλλα είναι έλατα (μπορούν δηλαδή να δώσουν με σφυρηλάτηση λεπτά ελάσματα) και όλκιμα (μπορούν δηλαδή να μετατραπούν σε λεπτά σύρματα).

Περισσότερο έλατα μέταλλα είναι κατά σειρά ο χρυσός, ο άργυρος, ο χαλκός, το άργιλλιο, ο κασσίτερος, ο λευκόχρυσος, ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος και περισσότερο όλκιμα ο χρυσός, ο άργυρος, ο λευκόχρυσος, το άργιλλιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος.

Όταν βρίσκονται σε στερεά ή υγρή κατάσταση, τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Περισσότερο αγωγίμα είναι κατά σειρά ο άργυρος, ο χαλκός, ο χρυσός, το άργιλλιο, ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, το νικέλιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος.

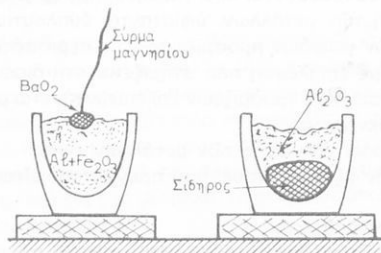
Τα μέταλλα είναι αδιάλυτα στο νερό και τους άλλους διαλύτες και διαλύονται μόνο μέσα στα τήγματα άλλων μετάλλων.

Η πυκνότητα, το σημείο τήξεως και η σκληρότητα των μετάλλων κυμαίνονται μέσα σε μεγάλα όρια. Έτσι, η πυκνότητά τους κυμαίνεται ανάμεσα στην πυκνότητα του λιθίου και των άλλων αλκαλίων, που είναι ελαφρότερα από το νερό, και του όσμίου, που είναι 22,5 φορές πιο βαρύ από το νερό. Το σημείο τήξεως κυμαίνεται ανάμεσα στο σημείο τήξεως του υδραργύρου ($-38,5^{\circ}\text{C}$) και του βολφραμίου (3400°C), ενώ η σκληρότητα ανάμεσα στη σκληρότητα του υδραργύρου, που είναι υγρός και του νατρίου και καλίου, που είναι τόσο μαλακά, ώστε μπορούν να κοπούν, και του ιριδίου και χρωμίου, που είναι τόσο σκληρά, ώστε χαράζουν το γυαλί.



Η μέθοδος ονομάζεται **άργιλιοθερμική**, έπειδή σ' αυτήν έλευθερώνεται μεγάλο ποσό θερμότητας, τό δέ μίγμα του άργιλίου μαζί μέ τό πρós άναγωγή μεταλλικό όξειδιο ονομάζεται **θερμίτης**.

Η αντίδραση τής άναγωγής πραγματοποιείται μέ άνάμιξη του όξειδίου μέ τήν άπαιτούμενη ποσότητα ρινισμάτων άργιλίου μέσα σέ χωνευτήριο από πυρίμαχο ύλικό καί άνάφλεξη μέ είδικό έναυσμα από σύρμα μαγνησίου, πού καταλήγει μέσα στο μίγμα του θερμίτη. Στο σημείο του θερμίτη, όπου καταλήγει τό σύρμα του μαγνησίου, έχει προστεθεί μίγμα από κόνη μαγνησίου καί ύπεροξύδιο του βαρίου (σχ. 5.2).



Σχ. 5.2.

Άναγωγή όξειδίου του σιδήρου σέ μεταλλικό σίδηρο άργιλιοθερμικά.

2) Μέ φρύξη καί στή συνέχεια άναγωγή μέ άνθρακα.

Τά άνθρακικά καί θειούχα όρυκτά πάρα πολλών μετάλλων, όπως του χαλκού ψευδαργύρου, μολύβδου, νικελίου, καδμίου, άντιμονίου, κοβαλτίου κ.ά. αρχικά ύφίστανται φρύξη, όποτε τό άνθρακικό ή θειούχο όρυκτό μετατρέπεται σέ όξύδιο, τό όποιο στή συνέχεια άνάγεται από τόν άνθρακα. Μέ αυτό τόν τρόπο μπορεί π.χ. νά έξαχθεϊ ό χαλκός από τό μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$):



καί ό ψευδάργυρος από τό σφαλερίτη (ZnS):



3) Μέ ήλεκτρολυτική άναγωγή.

Κατά τή μέθοδο αυτή ήλεκτρολύονται συνήθως τήγματα των άλάτων ή των ύδροξειδίων των μετάλλων. Άποκλειστικά μέ ήλεκτρόλυση λαμβάνονται τά έλαφρά μέταλλα, όπως τό νάτριο, τό κάλιο, τό μαγνήσιο, τό άσβέστιο, τό άργίλιο. Μέ τήν ήλεκτρολυτική, έπίσης, μέθοδο καθαρίζονται τά βαριά μέταλλα, τά όποια λαμβάνονται μέ άναγωγή, όπως ό χαλκός, ό άργυρος, τό νικέλιο, ό κασσίτερος, ό ψευδάργυρος κ.ά.

Έκτός από τις πιά πάνω γενικές μεθόδους για την εξαγωγή μετάλλων, χρησιμοποιούνται καί άλλες ειδικές μέθοδοι (π.χ. ή μέθοδος κυανιούχων για τό χρυσό, ή καθίζηση χαλκού από τό σίδηρο από διαλύματα τών αλάτων του κ.ά.), πού περιγράφονται ξεχωριστά στα μέταλλα, όπου καί εφαρμόζονται.

5.3 Γενικά για τά κράματα.

Όταν τήκονται μαζί δύο ή περισσότερα μέταλλα, λαμβάνεται συνήθως όμογενές τήγμα, πού, όταν στερεοποιείται, παρέχει κράμα. Ός **κράμα**, δηλαδή, μπορούμε νά θεωρήσουμε κάθε μεταλλικό σώμα, πού αποτελείται από περισσότερα από ένα μέταλλα, ένω στίς περισσότερες περιπτώσεις, στην κατασκευή του κράματος συμμετέχουν καί άμέταλλα στοιχεία (π.χ. ό άνθρακας στο χάλυβα).

Τά κράματα του ύδραργύρου ονομάζονται γενικά **άμαλγάματα**.

Η μελέτη της κατασκευής της μεταλλικής καταστάσεως πραγματοποιείται κυρίως μέ τις πιά κάτω μεθόδους:

α) Της θερμικής ανάλυσεως, πού συνίσταται στην τήξη του μετάλλου ή κράματος καί στην παρακολούθηση της μεταβολής της θερμοκρασίας του στη διάρκεια της ψύξεως, σέ συνάρτηση μέ τό χρόνο. Από τή μορφή τών καμπυλών, πού παίρνουμε, μπορούμε νά άποφανθούμε για τή σύνθεση του μεταλλικού σώματος.

β) Της μικροσκοπικής εξετάσεως, κατά την όποία έπιδρούμε έπάνω σέ στιλπνή επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος μέ διάφορα αντίδραστήρια, όποτε εμφανίζονται οι μεταλλικοί κρύσταλλοι, τούς όποιους καί παρατηρούμε μέ ειδικά μικροσκόπια. Από τό είδος τών κρυστάλλων πού παρατηρούμε, έξάγομε συμπεράσματα για τή σύνθεση καί τις ιδιότητες του μεταλλικού σώματος.

γ) Της έρευνας μέ άκτίνες Χ, κατά την όποία μελετούμε τά φάσματα άκτίνων Χ, πού παρέχονται από τό μεταλλικό σώμα. Από αυτή τή μελέτη μπορούμε νά διαπιστώσουμε τόν τρόπο κατασκευής του μεταλλικού στερεού.

Η μελέτη τών κραμάτων, μέ βάση τις πιά πάνω μεθόδους, άπέδειξε ότι τά κράματα μπορούν νά είναι: Ι) μίγματα, ΙΙ) στερεά διαλύματα καί ΙΙΙ) ένώσεις καθορισμένης συστάσεως.

Στην περίπτωση του μίγματος, κατά τή στερεοποίηση του τήγματος τών συστατικών του κράματος, αυτά δέν αντίδρουν μεταξύ τους, αλλά σχηματίζουν λεπτόκοκκο μίγμα τών μετάλλων.

Στην περίπτωση του στερεού διαλύματος, τό κράμα πού λαμβάνεται άποτελείται από μικτούς κρυστάλλους.

Τέλος, στην περίπτωση σχηματισμού ένωσης καθορισμένης συστάσεως τά συστατικά του κράματος σχηματίζουν, μέ όρισμένες αναλογίες, καθορισμένη διαμεταλλική ένωση, όπως π.χ. τό μαγνήσιο καί ό ψευδάργυρος ($MgZn_2$). Ανάλογα μέ τις ποσότητες πού έλήφθησαν από τά συστατικά του κράματος, αυτό άποτελείται ή από τήν καθαρή διαμεταλλική ένωση ή από μίγμα της διαμεταλλικής ένωσης μέ τό συστατικό του κράματος πού έλήφθη σέ περίσσεια.

5.4 Έρωτήσεις.

1. Ποιές είναι οι κυριότερες κοινές ιδιότητες τών μετάλλων;
2. Ποιές είναι οι κυριότερες ένώσεις - όρυκτά, από τις όποιες έξάγονται τά μέταλλα;
3. Τι είναι ό έμπλουτισμός τών όρυκτών κατά τήν εξαγωγή τών μετάλλων καί πώς γίνεται;
4. Πώς μπορεί νά έξαχθεί ό σίδηρος από τό όξειδίο του μέ αναγωγή μέ C ή μέ H_2 . Νά αναφέρετε τις σχετικές αντίδρασεις. Πώς μπορεί μέ τις μεθόδους αυτές νά έξαχθεί ό Cu από τό CuO ;

5. Τι είναι η άργιλιοθερμική μέθοδος και τί ό θερμότης; Πώς μέ τή μέθοδο αύτή μπορούν νά έξαχθούν τό Mn και τό Cr από τό MnO_2 και Cr_2O_3 αντίστοιχα;
6. Πώς μπορούν νά έξαχθούν ό χαλκός και ό ψευδάργυρος από τά θειούχα και άνθρακικά όρυκτά τους μέ τή μέθοδο τής φρύξεως και άναγωγής μέ C; Νά άναφέρετε τίς σχετικές αντίδράσεις.
7. Τι είναι ή ήλεκτρολυτική άναγωγή και πότε χρησιμοποιείται;
8. Τι είναι κράμα και τί άμάλγαμα; Ποιές είναι οι διάφορες κατηγορίες κραμάτων;
9. Μέ ποιές μεθόδους μπορεί νά μελετηθεί ή κατασκευή τής μεταλλικής καταστάσεως;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ (ΝΑΤΡΙΟ — ΚΑΛΙΟ)

6.1 Γενικά για τα μέταλλα των αλκαλίων.

Τα στοιχειά της πρώτης κύριας ομάδας του περιοδικού συστήματος, που αποτελούν την ομάδα των αλκαλίων, είναι τα λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο, καίσιο και φράγκιο.

Τα αλκάλια άπαντούν μαζί στη φύση, ιδιαίτερα το νάτριο και το κάλιο. Είναι μέταλλα μονοθενή, μαλακά, ελαφρά (τά λίθιο, νάτριο και κάλιο είναι ελαφρότερα από το νερό), με χαμηλό σημείο τήξεως. Τα σημεία τήξεως και ζέσεως των αλκαλίων μειούνται, ενώ η πυκνότητά τους αυξάνεται, όταν αυξάνεται το ατομικό τους βάρος.

Τα αλκάλια είναι τα πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Η ηλεκτροθετικότητά τους αυξάνεται με το ατομικό τους βάρος. Στόν αέρα οξειδώνονται εύκολα, χάνουν τη μεταλλική λάμψη τους και σκεπάζονται με στρώμα οξειδίου και άνθρακικού αλατος. Για το λόγο αυτό φυλάγονται μέσα σε πετρέλαιο. Διασπούν έν ψυχρῶ τὸ νερό (έκτός από το λίθιο), ὁπότε σχηματίζονται τὰ ὕδροξειδία τους (πού είναι πολύ ισχυρές βάσεις) καί ἐλευθερώνεται ὕδρογόνο.

Τα αλκάλια είναι ισχυρά αναγωγικά στοιχεία.

Εκτός από λίγες εξαιρέσεις, τα άλατα των αλκαλίων είναι εϋδιάλυτα στο νερό.

Οί κοινές μέθοδοι παρασκευῆς τῶν μετάλλων τῶν αλκαλίων είναι:

α) Ἡ ηλεκτρόλυση τηγμένων ὕδροξειδίων ἢ χλωριούχων ἢ κυανιούχων αλάτων τους καί β) ἡ ἀναγωγή τῶν ἀνθρακικῶν αλάτων τους ἀπό ἄνθρακα σέ ὑψηλές θερμοκρασίες.

Από τὰ αλκάλια, τὰ σημαντικότερα είναι τὸ νάτριο καί κάλιο, ἐνῶ τὰ ἄλλα είναι ἄλλον στοιχεῖα σπάνια.

6.2 Νάτριο (Na).

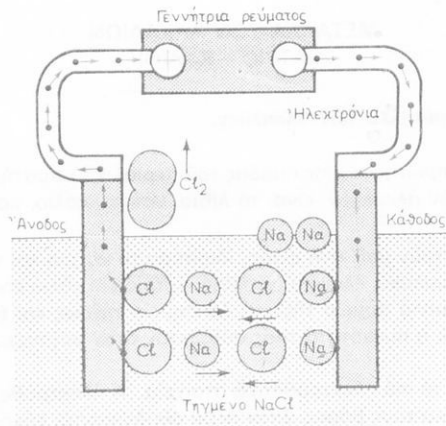
Προέλευση. Τὸ νάτριο ἀποτελεῖ τὸ 2,6% τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς. Τὰ κυριότερα ἀπὸ τὰ ἄλατά του εἶναι τὸ χλωριούχο νάτριο, πού ἀπαντᾷ στὸ θαλάσσιο νερό (2,5 ἕως 3%) καί ὡς «ὀρυκτὸ ἄλας», πού προῆλθε ἀπὸ τὴν ἐξάτμιση θαλασσῶν ἢ λιμνῶν, ὁ κρυόλιθος ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), τὸ νιτρικὸ νάτριο (νίτρο Χιλῆς: NaNO_3), τὸ θεικὸ νάτριο (Na_2SO_4), τὸ ἀνθρακικὸ νάτριο (Na_2CO_3), ὁ βόρακας ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) καί διάφορα πολϋπλοκα πυριτικά ὀρυκτά, ὅπως π.χ. ἡ μίκα.



Περιέχεται επίσης με τη μορφή του όξινου άνθρακικού νατρίου (NaHCO_3) στα αλκαλικά μεταλλικά νερά. Τέλος, τὰ θαλάσσια φυτὰ περιέχουν σημαντικά ποσὰ ἀλάτων του νατρίου με οργανικά όξέα, ιδιαίτερα του όξαλικού. Ό όρρος επίσης του αίματος περιέχει χλωριούχο νάτριο.

Παρασκευή. Τό μεταλλικό νάτριο παρασκευάζεται αποκλειστικά με ήλεκτρόλυση τηγμένου ύδροξειδίου του νατρίου καί κυρίως τηγμένου χλωριούχου νατρίου (σχ. 6.2α).

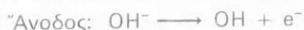
Ό ήλεκτρόλυση του τηγμένου ύδροξειδίου του νατρίου πραγματοποιείται κατὰ τή μέθοδο *Castner*. Ός κάθοδος χρησιμοποιείται σίδηρος καί ως άνοδος νικέλιο.



Σχ. 6.2α.

Όλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου νατρίου.

Οί αντιδράσεις πού λαμβάνουν χώρα είναι:



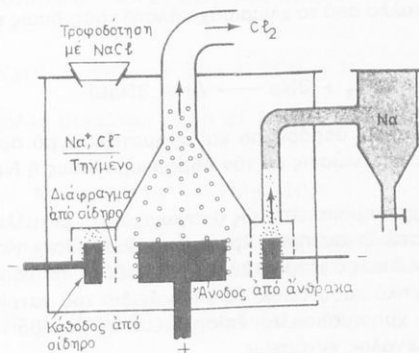
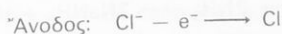
Τό νερό όμως πού σχηματίζεται, διαχέεται καί έρχεται σέ έπαφή με τό μεταλλικό νάτριο, πού άποτίθεται στην κάθοδο, με αποτέλεσμα τή διάσπαση του νερού καί τήν άπώλεια του μεταλλικού νατρίου, πού μετατρέπεται σε ύδροξύδιο του νατρίου:



Στή μέθοδο *Castner*, γιά περιορισμό της παραπάνω δευτερεύουσας αντιδράσεως, πού έχει σαν αποτέλεσμα τή σημαντική αύξηση της καταναλώσεως ηλεκτρικής ενέργειας, ή άνοδος χωρίζεται από τήν κάθοδο με πλέγμα από νικέλιο.

Τό μεγαλύτερο ποσό του μεταλλικού νατρίου παρασκευάζεται με ήλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου νατρίου, έπειδή ή μέθοδος αυτή είναι πολύ οίκονομικότερη από τήν προηγούμενη.

Ἡ ηλεκτρόλυση πραγματοποιεῖται μέσα σέ χαλύβδινα δοχεῖα με ἀνοδο γραφίτη καί κάθοδο χάλυβα (σχ. 6.2β). Ἐπειδή τό σημείο τήξεως τοῦ χλωριούχου νατρίου εἶναι ὑψηλό (800°C), δέν ηλεκτρολύεται τήγμα καθαροῦ χλωριούχου νατρίου ἀλλά τήγμα, πού ἀποτελεῖται κατὰ 40% ἀπό χλωριόχο νάτριο καί 60% ἀπό χλωριόχο ἀσβέστιο, πού τήκεται στούς 600°C. Ἐπειδή δέ τό δυναμικό ἀποθέσεως τῶν ἰόντων ἀσβεστίου εἶναι πολύ μεγαλύτερο ἀπό ὅσο ἀπαιτεῖται γιά τήν ἀπόθεση τῶν ἰόντων νατρίου, τά ἰόντα ἀσβεστίου παραμένουν στό τήγμα καί τό μεταλλικό νάτριο πού λαμβάνεται, περιέχει ἐλάχιστα μόνο ποσά ἀσβεστίου σάν πρόσμιξη. Οἱ ἀντιδράσεις, πού πραγματοποιοῦνται στή διάρκεια τῆς ηλεκτρολύσεως, εἶναι:



Σχ. 6.2β.

Βιομηχανική παρασκευή τοῦ μεταλλικοῦ νατρίου μέ ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου νατρίου.

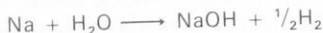
Ἰδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό νάτριο εἶναι μέταλλο ἀργυρόλευκο. Εἶναι πολύ μαλακό στή συνηθισμένη θερμοκρασία (σκληρότητα 0,4 στήν κλίμακα *Mohs*), ἐνῶ στούς 0°C γίνεται σκληρό καί εὐθραυστο. Τό εἰδικό βάρος του εἶναι 0,97. Τήκεται στούς 97,5°C καί ζέει στούς 883°C.

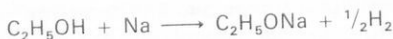
β) **Χημικές.** Ἐνώνεται μέ τό ὑδρογόνο στούς 360° ἕως 430°C, σχηματίζοντας ὑδρογονόχο νάτριο (NaH). Μέ τό φθόριο ἐνώνεται ἐν ψυχρῷ, ἐνῶ μέ τό χλώριο ἐν θερμῷ. Ἐνώνεται ζωηρά μέ πάρα πολλά ἀμέταλλα στοιχεῖα ὅπως τό θεῖο, σελήνιο, τελούριο, φωσφόρο, ἀρσενικό, ἀντιμόνιο.

Στόν ἀέρα ὀξειδώνεται παρουσία ὑγρασίας καί καλύπτεται πολύ γρήγορα ἀπό ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου. Γιά τό λόγο αὐτό τό μεταλλικό νάτριο φυλάγεται μέσα σέ πετρέλαιο. Δέν ὀξειδώνεται ἐν ψυχρῷ στόν ξηρό ἀέρα. Ὄταν θερμαίνεται ὁμως στόν ἀέρα ἢ τό ὀξυγόνο, μετατρέπεται σέ ὀξείδιο (Na₂O) ἢ ὑπεροξείδιο (Na₂O₂).

Διασπᾶ τὸ νερό ἐν ψυχρῷ καί παρέχει ὑδρογόνο:



Μέ ἀλκοόλη, παρέχει ἀλκοολικό ἄλας:



Τὸ νάτριο ἀντικαθιστᾷ τὸ ὑδρογόνο πολλῶν ἐνώσεων, πού δέν εἶναι ὀξέα. Ἔτσι, κατὰ τὴ διαβίβαση ξηρῆς ἀμμωνίας πάνω ἀπὸ νάτριο, θερμαινόμενο στοὺς 300 ἕως 400°C, σχηματίζεται νατραμίδιο:



πού διασπᾶται ζωηρά ἀπὸ τὸ νερό καί παρέχει ἀμμωνία καί ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου.

Ἀνάγει πάρα πολλὰ ὀξείδια, ὅπως τοῦ βαρίου καί πυριτίου ἐν θερμῷ. Ἀνάγει ἐπίσης καί ὀρισμένα μέταλλα ἀπὸ τὰ χλωριούχα ἅλατά τους, ὅπως τὸ ἀργίλιο καί μαγνήσιο, π.χ.:



Τὸ νάτριο διαλύεται στὸν ὑδράργυρο καί σχηματίζει ὑγρὸ ἀμάλγαμα νατρίου. Σχηματίζει ἐπίσης στερεές ἐνώσεις μέ τὸν ὑδράργυρο ὅπως ἡ NaHg_2 ἡ ὁποία τήνεται στοὺς 360°C.

Χρήσεις. Τὸ νάτριο χρησιμοποιεῖται ὡς ἀναγωγικὸ στή μεταλλουργία (π.χ. στήν ἐξαγωγή τιτανίου) καί στὰ ἐργαστήρια. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης γιὰ τὴν παρασκευὴ πάρα πολλῶν ἐνώσεων, ὅπως ὁ τετρααιθυλικὸς μόλυβδος, τὸ ἰνδικό, τὰ κυανιοῦχα, ἡ ἀντιπυρίνη, τὸ συνθετικὸ καουτσούκ, τὸ ὑπεροξείδιο τοῦ νατρίου (Na_2O_2) κ.ἄ.

Τὸ μεταλλικὸ νάτριο χρησιμοποιεῖται ἐπίσης μέσα σέ χαλύβδινους σωλῆνες ὡς ἀγωγὸς γιὰ ρεύματα μεγάλης ἐντάσεως.

6.3 Ὑδροξείδιο τοῦ νατρίου (NaOH - καυστικὸ νάτριο).

Παρασκευή. Τὸ καυστικὸ νάτριο παρασκευάζεται βιομηχανικά μέ δύο μεθόδους:

α) Μέ ἀπλή ἐπίδραση μεταξὺ ἀνθρακικοῦ νατρίου καί ὑδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου (καυστικοποίηση τοῦ ἀνθρακικοῦ νατρίου):



β) Μέ ἠλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυση αὐτῇ, στήν κάθοδο ἐκλύεται ὑδρογόνο μέ ταυτόχρονο σχηματισμὸ ἰόντων OH^- καί στήν ἄνοδο χλώριο:



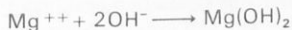
Τό χλώριο, πού σχηματίζεται στὴν ἄνοδο, ἀντιδρᾷ μὲ τὰ ἰόντα OH^- (δηλαδή πρακτικά μὲ τὸ διάλυμα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου) καὶ σχηματίζει ὑποχλωριώδη (ClO^-) ἢ καὶ χλωρικά (ClO_3^-) ἰόντα, ἀνάλογα μὲ τὴ θερμοκρασία καὶ τὴ συγκέντρωση τοῦ διαλύματος. Γιά νὰ ἀποφευχθεῖ αὐτό, χωρίζεται ἡ ἄνοδος ἀπὸ τὴν κάθοδο μὲ διάφραγμα ἢ κώδωνα, ἢ ἐνεργεῖται ἡλεκτρόλυση μὲ κάθοδο ἀπὸ ὑδράργυρο. Κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυση γίνεται ἐκφόρτιση τῶν ἰόντων νατρίου καὶ σχηματίζεται ὑγρὸ ἀμάλγαμα νατρίου, τὸ ὁποῖο μὲ κατάλληλη κυκλοφορία, βγαίνει ἀπὸ τὸ ἡλεκτρολυτικὸ δοχεῖο, διασπᾶται ἀπὸ νερὸ καὶ σχηματίζεται τὸ ὕδροξείδιο τοῦ νατρίου.

Ἰδιότητες. Τὸ ὕδροξείδιο τοῦ νατρίου ἀποτελεῖ λευκὸ κρυσταλλικὸ στερεό, πού τήκεται στοὺς 318°C καὶ εἶναι πολὺ εὐδιάλυτο στὸ νερό. Διαρρέει στὸν ἀέρα παρουσία ὑγρασίας καὶ μετατρέπεται ἀργὰ σὲ ἀνθρακικὸ νάτριο ἐπειδὴ ἀπορροφᾷ διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιρα. Τὸ ὕδροξείδιο τοῦ νατρίου διαλύεται ἐπίσης στὴ μεθυλικὴ καὶ τὴν αἰθυλικὴ ἄλκοόλη.

Εἶναι πολὺ σταθερὴ ἔνωση καὶ δέν μετατρέπεται μὲ θέρμανση σὲ ὀξείδιο. Ὅταν θερμαίνεται ζωηρά μὲ ἀνθρακα, παρέχει μεταλλικὸ νάτριο, μονοξείδιο τοῦ ἀνθρακα καὶ ὕδρογόνο:



Καταβυθίζει πάρα πολλὰ μεταλλικά ἰόντα σὲ ὕδροξείδια, ἐπειδὴ παρέχει OH^- , π.χ.:



Ὅρισμένα μέταλλα, ὅπως τὸ ἀργίλιο καὶ ὁ ψευδάργυρος, διαλύονται ἀπὸ θερμὰ διαλύματα καυστικοῦ νατρίου σὲ ἀργιλικά καὶ ψευδαργυρικά ἅλατα:



Ἄλλα μέταλλα προσβάλλονται ἀπὸ τηγμένο καυστικὸ νάτριο παρουσία ὀξυγόνου, ἐνῶ τὸ νικέλιο καὶ τὰ εὐγενῆ μέταλλα δέν προσβάλλονται ἀπὸ αὐτό.

Μὲ τὸ χλώριο, τὰ διαλύματα τοῦ καυστικοῦ νατρίου, ὅπως ἀναφέρθηκε, παρέχουν ὑποχλωριώδη ἢ χλωρικά ἅλατα, ἀνάλογα μὲ τὴ συγκέντρωση τοῦ διαλύματος καὶ τὴ θερμοκρασία. Κατὰ τρόπο ἀνάλογο ἀντιδρῶν μὲ τὸ βρώμιο καὶ ἰώδιο.

Τὰ πυκνά διαλύματα τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου εἶναι πάρα πολὺ καυστικά ὑγρὰ καὶ προσβάλλουν γρήγορα τοὺς ζωικούς καὶ φυτικούς ἰστούς. Στὸ γεγονὸς αὐτὸ ὀφείλεται καὶ ἡ ὀνομασία του καυστικὸ νάτριο (ἢ καυστικὴ σόδα). Τὰ διαλύματα αὐτὰ προσβάλλουν ἐπίσης ἀργὰ τὸ γυαλί καὶ τὴν πορσελάνη.

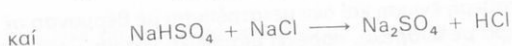
Χρήσεις. Τὸ ὕδροξείδιο τοῦ νατρίου χρησιμοποιεῖται στὴν παρασκευὴ τῶν σκληρῶν σαπουνιῶν, τὴν παρασκευὴ μεταλλικοῦ νατρίου, τὴ βιομηχανία τῆς βιοσκόλης καὶ τῶν συνθετικῶν χρωμάτων, τὴν κατεργασία τοῦ βαμβακιοῦ, τὸν καθαρισμὸ τοῦ πετρελαίου, τὴν ἐξαγωγή τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου ἀπὸ τὸ βωξίτη, τὴν παρασκευὴ πάρα πολλῶν χημικῶν προϊόντων. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καὶ ὡς ἀντιδραστήριο στὴν Ἀναλυτικὴ Χημεία.

6.4 Άνθρακικό Νάτριο (Na_2CO_3 - σόδα).

Τό άνθρακικό νάτριο περιέχεται στὴν τέφρα θαλασσίων φυτῶν, κυρίως στὰ φύκη. Ἀπαντᾷ ἐπίσης σάν ὀξινο άνθρακικό ἄλας σέ μεταλλικές πηγές.

Παρασκευή. Ἡ παρασκευὴ τοῦ άνθρακικοῦ νατρίου ἀποτελεῖ μία ἀπὸ τίς πρὶς σημαντικές βιομηχανίες.

Μέχρι τὸ τέλος τοῦ 18ου αἰῶνα, τὸ άνθρακικό νάτριο προερχόταν ἀπὸ φυσικά κοιτᾶσματα, ἢ ἀπὸ τὴν τέφρα τῶν θαλασσίων φυτῶν. Ἀπὸ τὴν ἀρχὴ τοῦ 19ου αἰῶνα, ἄρχισε νά παρασκευάζεται σέ μεγάλη κλίμακα μέ τὴ μέθοδο *Leblanc*, ἐνῶ σήμερα παρασκευάζεται ἀποκλειστικά μέ τὴ μέθοδο *Solvay*. Ἡ μέθοδος *Leblanc*, στὸ πρῶτο στάδιο, περιλαμβάνει μετατροπὴ τοῦ χλωριόχου νατρίου σέ θειικό νάτριο, μέ τὴν ἐπίδραση θειικοῦ ὀξέος:

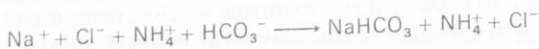
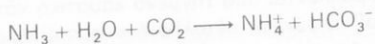


Στὴ συνέχεια, τὸ θειικό νάτριο ἀνάγεται ἀπὸ τὸν άνθρακα πρὸς θειοῦχο νάτριο (Na_2S), πού μετατρέπεται σέ άνθρακικό νάτριο μέ διπλὴ διάσπαση μέ άνθρακικό ἀσβέστιο:



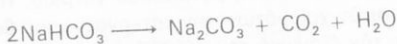
Τὸ άνθρακικό νάτριο πού σχηματίζεται, ἀποχωρίζεται μέ νερό καί τελικά μέ κρυστάλλωση λαμβάνεται ἔνυδρο άνθρακικό νάτριο, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ἡ μέθοδος *Solvay* (ἢ μέθοδος ἀμμωνίας) στηρίζεται στὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὴ διαβίβαση διοξειδίου τοῦ άνθρακα σέ περίσσεια μέσα ἀπὸ διάλυμα χλωριόχου νατρίου, πού περιέχει ἀμμωνία, τὸ ὀξινο άνθρακικό ἀμμώνιο, πού σχηματίζεται ἀρχικά, ἀντιδρᾷ μέ τὸ χλωριόχο νάτριο καί παρέχει τὸ δυσδιάλυτο στὸ ἀλατούχο διάλυμα ὀξινο άνθρακικό νάτριο. Οἱ ἀντιδράσεις πού λαμβάνουν χώρα εἶναι:



Στὴν πράξη, ἡ παρασκευὴ αὐτὴ πραγματοποιεῖται μέ κορεσμό διαλύματος χλωριόχου νατρίου μέ ἀμμωνία καί διοξείδιο τοῦ άνθρακα.

Τὸ ὀξινο άνθρακικό νάτριο πού λαμβάνεται ἐάν θερμανθεῖ παρέχει τὸ κανονικό ἄλας:



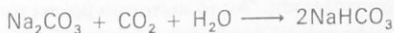
Ὅπως ἀναφέρθηκε, ἡ μέθοδος ἀμμωνίας σήμερα χρησιμοποιεῖται ἀποκλειστικά, λόγω τοῦ μικροῦ κόστους καί τῆς καθαρότητος τοῦ προϊόντος πού παρέχει.

Ἰδιότητες. Τὸ ἔνυδρο άνθρακικό νάτριο εἶναι λευκὴ κόνις, πού τήκεται στοὺς

860°C. Μέ το νερό παρέχει τρία ένυδρα κρυσταλλικά με ένα, επτά και δέκα μόρια νερού αντίστοιχα. Τό τελευταίο ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) είναι τό κρυσταλλικό άνθρακικό νάτριο του έμπορίου, τό όποιο τήκεται στους 32,5°C. Τά διαλύματα του άνθρακικού νατρίου παρέχουν άλκαλική αντίδραση, λόγω ύδρολύσεως:



Μέ έκθεση στον άέρα, τά διαλύματά του άπορροφούν διοξείδιο του άνθρακα καί μετατρέπονται σε όξινα άνθρακικά:



Χρήσεις. Τό άνθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του γυαλιού, των σαπουνιών, στη βαφική, στη χαρτοποιία καί στην παρασκευή νατρίου καί άλλων άλάτων του νατρίου. Επίσης χρησιμοποιείται στην άποσκήρυση νερών, ως μέσο καθαρισμού κ.ά.

6.5 "Όξινο άνθρακικό νάτριο (NaHCO_3).

Λαμβάνεται όπως άναφέρθηκε σαν άρχικό προϊόν κατά την παρασκευή του άνθρακικού νατρίου με την μέθοδο *Solvay*. Σε μικρά ποσά μπορεί νά παρασκευασθεί στο έργαστήριο, με διαβίβαση διοξειδίου του άνθρακα μέσα από κορεσμένο διάλυμα κρυσταλλικού άνθρακικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), όποτε άποβάλλεται τό περισσότερο δυσδιάλυτο όξινο άνθρακικό νάτριο.

Τό όξινο άνθρακικό νάτριο είναι λευκό κρυσταλλικό. Τά ύδατικά του διαλύματα παρέχουν, λόγω ύδρολύσεως, άσθενή άλκαλική αντίδραση, θερμαινόμενα δέ άποβάλλουν διοξείδιο του άνθρακα καί παρέχουν τό κανονικό άνθρακικό άλας του νατρίου:



Τό στερεό όξινο άνθρακικό νάτριο διασπάται θερμαινόμενο πάνω από 100°C. Μεταξύ 250°C καί 270°C μετατρέπεται σε καθαρό άνυδρο άνθρακικό νάτριο.

Τό όξινο άνθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται στην άρτοποιία καί κυρίως στην ιατρική (για έξουδετέρωση των ύγρων του στομαχίου).

6.6 Χλωριούχο νάτριο (NaCl).

Τό χλωριούχο νάτριο άπαντά στο θαλάσσιο νερό (2,5 έως 3% καί σε μεγαλύτερη άναλογία σε όρισμένες περιπτώσεις, όπως ή Νεκρή θάλασσα, πού περιέχει 20%) καί ως όρυκτό άλας. Σε μικρή άναλογία, τό χλωριούχο νάτριο συναντάται στα φυτά καί τά ζωικά ύγρά.

Έξάγεται ή από τό θαλάσσιο νερό με εξάτμιση, ή από τό όρυκτό άλας με όρυξη καί καθάρισμα.

Γιά την έξαγωγή του χλωριούχου νατρίου, τό θαλάσσιο νερό φέρεται διαδοχικά σε σειρά άλυκων, όπου συμπυκνώνεται προοδευτικά με εξάτμιση από την επίδρα-

ση της ηλιακής θερμότητας και του ανέμου. Σέ μία πρώτη άλυκή αποβάλλονται τά άδιάλυτα συστατικά (άμμος καί άργιλος). Στή συνέχεια αποβάλλεται θεικό άσβέ- σιο (CaSO_4) (σχ. 6.6α) καί, μέ περισσότερη συμπύκνωση, λαμβάνεται άλας, πού περιέχει 96% χλωριούχο νάτριο. Τό άλμόλοιπο πού παραμένει μέ κρυστάλλωση, παρέχει άλας πλούσιο σέ θεικό μαγνήσιο (MgSO_4) καί τελικά παρέχει καρναλλίτη ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Στά πολύ ψυχρά κλίματα τό χλωριούχο νάτριο εξάγεται από τό θαλάσσιο νερό μέ πήξη, όποτε άρχικά αποβάλλεται άγος, καί τό νερό, πού παραμένει, πλουτίζεται σέ χλωριούχο νάτριο. Τελικά τό χλωριούχο νάτριο λαμβάνεται από τό πυκνό αυτό διάλυμα μέ εξάτμιση.

Τό όρυκτό άλας, όταν τό κοίτασμα είναι επιφανειακό, εξάγεται μέ άπλή όρυξη, κονιοποίηση καί άνακρυστάλλωση. Άν τό κοίτασμα βρίσκεται σέ βάθος, τότε εξά- γεται ύστερα από διάλυσή του μέ νερό, πού φέρεται μέχρι τό κοίτασμα καί μέ ά-



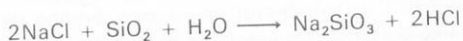
Σχ. 6.6α.

Άποβολή των διαλυμένων στο νερό αλάτων κατά την εξάτμισή του.

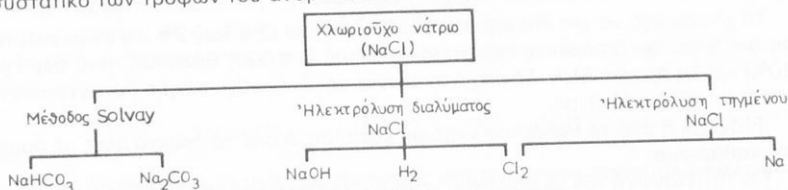
ναρρόφηση μέ άντλίες του διαλύματος πού προκύπτει. Άπό τό διάλυμα αυτό λαμ- βάνεται τό χλωριούχο νάτριο μέ εξάτμιση. Καθαρό χλωριούχο νάτριο μπορεί νά ληφθεί μέ διοχέτευση ύδροχλωρίου σέ κορεσμένο διάλυμα άκαθάρτου χλωριού- χου νατρίου.

Ίδιότητες. Τό χλωριούχο νάτριο κρυσταλλώνεται σέ άχρους διαφανείς κύβους. Τήνεται στους 801°C καί ζέει στους 1418°C . Διαλύεται στο νερό (35,7% σέ 0°C). Παρουσιάζει μικρή ύγροσκοπικότητα πού όφείλεται σέ ξένες προσμίξεις καί κυ- ρίως στο χλωριούχο μαγνήσιο.

Σέ κατάσταση έρυθροπυρώσεως, επιδρά στο διοξείδιο του πυριτίου, σχηματί- ζοντας πυριτικά άλατα:



Χρήσεις. Τό χλωριούχο νάτριο αποτελεί την πρώτη ύλη παρασκευής του χλω- ρίου, του ύδροχλωρίου καί σχεδόν όλων των αλάτων του νατρίου. Είναι βασικό συστατικό των τροφών του ανθρώπου καί των ζώων. Χρησιμεύει στή συντήρηση



Σχ. 6.6β.

Κυριότερα προϊόντα πού παίρνονται από χλωριούχο νάτριο.

ψαριών και τροφίμων και γενικά αποτελεί απαραίτητο συστατικό κάθε ζωντανού οργανισμού. Η κατανάλωση χλωριούχου νατρίου από φυσιολογικό ενήλικο άνθρωπο ανέρχεται σε 8 kg κάθε χρόνο. Στο διάγραμμα του σχήματος 6.6b αναφέρονται τα κυριότερα προϊόντα, που λαμβάνονται από πρώτη ύλη τό χλωριούχο νάτριο.

6.7 Νιτρικό Νάτριο (NaNO_3).

Τό νιτρικό νάτριο απαντά σε άφθονία κατά μήκος τών άκτών τής Χιλής και του Περού και γι' αυτό ονομάζεται και νίτρο τής Χιλής.

Τό νιτρικό νάτριο λαμβάνεται από τό όρυκτό νίτρο με διάλυση και άνακρυστάλωση.

Αποτελεί λευκούς ύγροσκοπικούς κρυστάλλους εύδυάλτους στο νερό. Με ίσχυρή θέρμανση, αποβάλλει όξυγόνο και μετατρέπεται σε νιτρώδες νάτριο:



Χρήσεις. Τό νιτρικό νάτριο χρησιμοποιείται σαν άζωτοϋχο λίπασμα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή του νιτρικού όξέος, του νιτρώδους νατρίου και του νιτρικού καλίου, καθώς και στην παρασκευή νιτροπαραγώγων, στην παρασκευή πυροτεχνημάτων κ.ά.

6.8 Τό κάλιο (K) και οι ενώσεις του.

Τό κάλιο, όπως και τό νάτριο, είναι στοιχείο πολύ διαδεδομένο στη φύση. Απαντά κυρίως ως συστατικό πολλών πετρωμάτων, στα άλατοϋχα κοιτάσματα και σε μικρή άναλογία στο θαλάσσιο νερό· αποτελεί δέ άπαραίτητο συστατικό τών φυτικών οργανισμών. Η περιεκτικότητά του στο στερεό φλοιό τής γής είναι περίπου 2%.

Τό κάλιο παρασκευάζεται με ήλεκτρόλυση τηγμένου καυστικού καλίου (KOH) σε θερμοκρασία 330 - 396°C και σε ηλεκτρολυτικές διατάξεις άνάλογες με εκείνες τής ηλεκτρολυτικής παρασκευής του νατρίου. Οι ποσότητες όμως του μεταλλικού καλίου που παρασκευάζονται είναι περιορισμένες, γιατί στίς περισσότερες χρήσεις του αντικαθίσταται από τό νάτριο.

Στίς φυσικές και χημικές ιδιότητές του τό κάλιο μοιάζει με τό νάτριο, είναι όμως δραστικότερο από αυτό.

Οι κυριότερες ενώσεις του καλίου είναι:

Τό **ύδροξείδιο του καλίου (KOH - καυστικό κάλιο)**: Παρασκευάζεται με ήλεκτρόλυση διαλύματος χλωριούχου καλίου, κατά τρόπο άνάλογο με τό ύδροξείδιο του νατρίου. Οι ιδιότητές και οι χρήσεις του καυστικού καλίου είναι άνάλογες με εκείνες του καυστικού νατρίου.

Τό **άνθρακικό κάλιο (K_2CO_3 - ποτάσσα)**: Παρασκευάζεται από τό χλωριούχο κάλιο με τή μέθοδο του Leblanc όπως τό Na_2CO_3 . Οι ιδιότητές του και οι χρήσεις του είναι άνάλογες με εκείνες του Na_2CO_3 .

Τό **όξινο άνθρακικό κάλιο (KHCO_3)**: Παρασκευάζεται με διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα σε πυκνό διάλυμα άνθρακικού καλίου και έχει άνάλογες ιδιότητες με τό NaHCO_3 .

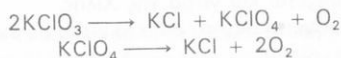
Τό **χλωριούχο κάλιο (KCl)**: Απαντά ως συλβίνης (KCl) και ως καρναλίτης ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Είναι λευκό κρυσταλλικό, με ιδιότητες άνάλογες του χλω-

ριούχου νατρίου. Χρησιμοποιείται ως λίπασμα και για την παρασκευή άλλων ενώσεων του καλίου.

Τό **χλωρικό κάλιο (KClO₃)**: Παρασκευάζεται συνήθως με διαβίβαση περίσσειας χλωρίου ρέσα σε πυκνό, θερμό διάλυμα KOH:



Είναι λευκό κρυσταλλικό, τήκεται στους 368,4°C και διασπάται στους 400°C περίπου, σε O₂ και KCl με ενδιάμεσο σχηματισμό υπερχλωρικού καλίου (KClO₄):



Είναι ισχυρό οξειδωτικό και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή έκρηκτικών υλών, σπρίτων κ.λπ.

Τό **νιτρικό κάλιο (KNO₃ - νίτρο)**: Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά, με μετατροπή του χλωριούχου καλίου σε νιτρικό κάλιο από τό νιτρικό νάτριο (νίτρο Χιλής):



Είναι άχρουν κρυσταλλικό στερεό, έχει οξειδωτικές ιδιότητες και θερμαινόμενο διασπάται σε νιτρώδες κάλιο (KNO₂) και O₂.

Χρησιμοποιείται σαν λίπασμα και για την παρασκευή έκρηκτικών υλών, όπως ή **μαύρη πυρίτιδα** που είναι μίγμα KNO₃ (62 - 75%), ξυλάνθρακα (12,5 - 18) και θείου (12,5 - 20%), και κατά την έκρηξη της παρέχει άεριο μίγμα από CO, CO₂ και N₂ και αφήνει υπόλειμμα από θειοϋχο κάλιο, θειικό κάλιο και άνθρακικό κάλιο. 'Ο όγκος των αερίων, που παρέχει ή μαύρη πυρίτιδα μετρημένος σε κανονικές συνθήκες είναι 250 λίτρα ανά kg, ή θερμότητα που έλευθερώνεται κατά την έκρηξη 700 kcal/kg, ή δέ θερμοκρασία μπορεί να ανέβει στους 3000°C.

6.9 Έρωτήσεις.

1. Ποιά μέταλλα ανήκουν στα άλκαλια; Ποιές είναι οι σπουδαιότερες κοινές μέθοδοι παρασκευής και οι σπουδαιότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες των αλκαλίων;
2. Σε ποιά όρυκτά απαντά τό νάτριο; Μέ ποιές μεθόδους μπορεί να παρασκευασθεί ήλεκτρολυτικά τό νάτριο; Νά αναφέρετε τίς αντιδράσεις που πραγματοποιούνται. Ποιά προβλήματα παρουσιάζει ή κάθε μία από τίς μεθόδους αυτές και πώς αυτά αντιμετωπίζονται;
3. Ποιές είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του Na; Νά αναφέρετε από μία αντίδραση ένδεικτική για την κάθε περίπτωση.
4. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί βιομηχανικά τό NaOH. Τί προβλήματα παρουσιάζονται κατά την ήλεκτρολυτική μέθοδο και πώς αντιμετωπίζονται;
5. Ποιές είναι οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του NaOH;
6. Πώς παρασκευάζεται τό Na₂CO₃; α) με τή μέθοδο Leblanc, β) με τή μέθοδο Solvay; Νά αναφέρετε και τίς σχετικές χημικές αντιδράσεις. Ποιά από τίς δύο μεθόδους προτιμάται και γιατί;
7. Τί αντίδραση (όξινη, ούδέτερη, αλκαλική) παρέχουν τά διαστικά διαλύματα του Na₂CO₃ και γιατί; Νά τό δείξετε με τίς απαιτούμενες χημικές εξισώσεις.
8. Μέ ποιούς τρόπους εξαγάγει τό NaCl από τό θαλάσσιο νερό και τό όρυκτό άλας; Ποιές είναι οι κυριότερες χημικές του ιδιότητες;
9. Ποιά είναι τά σπουδαιότερα σώματα που μπορούν να παρασκευασθούν από πρώτη ύλη τό χλωριόχο νάτριο;
10. Ποιές είναι οι σπουδαιότερες χρήσεις του NaOH του Na₂CO₃ και του NaNO₃;
11. Νά αναφέρετε τίς αντιδράσεις θερμικής διασπάσεως του NaHCO₃ του NaNO₃ και του KClO₃.
12. Πώς παρασκευάζονται και που χρησιμοποιούνται τό KClO₃ και τό KNO₃; Τί είναι ή μαύρη πυρίτιδα και τί προϊόντα παρέχει κατά τή διάσπασή της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΜΕΤΑΛΛΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ (ΜΑΓΝΗΣΙΟ — ΑΣΒΕΣΤΙΟ)

7.1 Γενικά γιά τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών.

Η δεύτερη κύρια ομάδα του περιοδικού συστήματος περιλαμβάνει τά στοιχεία βηρύλλιο (Be), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca), στρόντιο (Sr), βάριο (Ba) καί ράδιο (Ra). Μέ εξαίρεση τό βηρύλλιο, τά στοιχεία αυτά είναι γνωστά καί **σαν μέταλλα τών άλκαλικών γαιών**, λόγω του ότι τά οξειδιά τους παρουσιάζουν ενδιάμεσες ιδιότητες τών οξειδίων τών άλκαλίων καί τών «γαιών». Παλαιότερα οί χημικοί χαρακτήριζαν ως «γαῖες» τά αδιάλυτα καί δύστηκτα οξειδία, όπως του άργιλίου, του σιδήρου κ.ά.

Μέ εξαίρεση τό ράδιο, πού έχει ειδικό βάρος 5, τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών είναι έλαφρά (είδ. βάρη 1,55 μέχρι 3,5). Τά σημεία τήξεως καί ζέσεώς τους είναι πολύ υψηλότερα από τά αντίστοιχα σημεία τήξεως καί ζέσεως τών άλκαλίων. Είναι επίσης μέταλλα μαλακά καί άπαντούν μαζί στη φύση.

Τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών είναι τά περισσότερο ηλεκτροθετικά στοιχεία, μετά τά άλκάλια. Είναι όλα δισθενή καί ή δραστηκότητά τους αύξάνεται από τό βηρύλλιο πρós τό ράδιο. Σχηματίζουν σταθερά οξειδία καί ύδροξειδία του τύπου MO καί M(OH)₂ αντίστοιχα.

Τά άλατά τους μέ άλογόνα (έκτός από τό φθόριο) καθώς καί τά νιτρικά άλατά τους, είναι ευδιάλυτα στο νερό. Τά φθοριοϋχα, θειικά, φωσφορικά καί άνθρακικά άλατά τους είναι αδιάλυτα ή διαλύονται ελάχιστα στο νερό ενώ ή διαλυτότητά τους ελαττώνεται μέ τήν αύξηση του ατομικού βάρους του μετάλλου.

Τά ύδροξειδία καί τά άνθρακικά τους άλατα διασπώνται μέ θέρμανση.

Μέ τόν άνθρακα σχηματίζουν καρβίδια του τύπου MC₂, τά όποία αντιδρούν μέ τό νερό καί δίνουν ύδρογονάνθρακες.

Ενώνονται μέ τό ύδρογόνο σε μέτρια ύψηλές θερμοκρασίες πρós ύδρίδια του τύπου MH₂ καί μέ τό άζωτο σε ύψηλότερες θερμοκρασίες πρós νιτρίδια του τύπου M₃N₂.

Γενικά, τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών παρασκευάζονται μέ ηλεκτρόλυση τηγμάτων τών χλωριούχων ή φθοριούχων άλάτων τους, ή τών ύδροξειδίων τους.

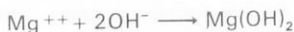
7.2 Μαγνήσιο (Mg).

Προέλευση. Τό μαγνήσιο άπαντά στη φύση, κυρίως σε μορφή άνθρακικών καί

पुरιτικών αλάτων. Αποτελεί τό 2,24% του στερεού φλοιού της γής. Τά κυριότερα των άνθρακικών όρυκτών του είναι ό μαγνησίτης ($MgCO_3$) καί ό δολομίτης [$MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ή $MgCa(CO_3)_2$], ένω άπο τά πυριτικά όρυκτά του σπουδαιότερα είναι ό τάλκης [$Mg_3H_2(SiO_3)_4$] καί ό άμίαντος [$CaMg_3(SiO_4)_4$]. Τό μαγνήσιο βρίσκεται επίσης καί σέ μορφή θεικών καί χλωριούχων αλάτων, όπως ό καϊνίτης ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$), ό καρναλλίτης ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), ό κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$) κ.ά. Άλατα του μαγνησίου βρίσκονται επίσης διαλυμένα στό θαλάσσιο νερό καί στά νερά μεταλλικών πηγών.

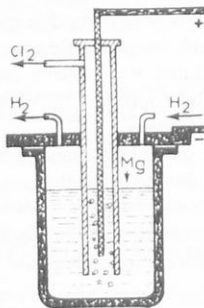
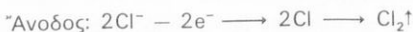
Τέλος, τό μαγνήσιο είναι στοιχείο άπαραίτητο γιά τούς ζώντες όργανισμούς. Αποτελεί συστατικό της χλωροφύλλης, ένω ή τέφρα των πρασίνων μερών των φυτών μπορεί νά περιέχει μέχρι 15% μαγνήσιο. Σέ μικρά ποσά βρίσκεται καί στους ιστούς των ζώων.

Παρασκευή. Παρασκευάζεται μέ ηλεκτρόλυση τηγμένου χλωριούχου μαγνησίου, πού λαμβάνεται άπό τό θαλάσσιο νερό ή άπό τόν καρναλλίτη. Ειδικά, ή παραλαβή του μαγνησίου άπό τό θαλάσσιο νερό, πού περιέχει 0,127% μαγνήσιο σέ μορφή ιόντων Mg^{++} , έχει άποκτήσει ιδιαίτερη σημασία τά τελευταία χρόνια καί γίνεται μέ τόν ακόλουθο τρόπο: Στήν άρχή, προστίθεται στό θαλάσσιο νερό μικρή περίσσεια ύδροξειδίου του άσβεστίου. Αυτό καταβυθίζει τά ιόντα Mg^{++} μέ μορφή ύδροξειδίου:



τό όποιο άποχωρίζεται μέ διήθηση. Στή συνέχεια προστίθεται μέ ύδροχλωρικό όξύ, όποτε σχηματίζεται χλωριούχο μαγνήσιο, τό όποιο καθαρίζεται, ξηραίνεται καί ηλεκτρολύεται.

Η ηλεκτρόλυση γίνεται μέσα σέ σιδηρά δοχεϊά μέ άνοδο άπό άνθρακα καί κάθοδο άπό σίδηρο (σχ. 7.2). Οι άντιδράσεις, πού λαμβάνουν χώρα κατά τήν ηλεκτρόλυση, είναι:



Σχ. 7.2.

Ηλεκτρολυτική παρασκευή του μαγνησίου.

Τό μαγνήσιο μπορεί επίσης νά παρασκευασθεῖ μέ θέρμανση τοῦ ὀξειδίου του μέ ἄνθρακα στούς 2000°C:



καί ταχεία συμπίκνωση τῶν ἀτμῶν τοῦ μαγνησίου, πού σχηματίζεται μέσα σέ ἀτμόσφαιρα ἀερίου ὑδρογόνου, ὥστε νά ἀποφύγομε τήν ἐπανοξειδωσή του. Ἡ μέθοδος ὅμως αὕτη εἶναι πολύ περισσότερο δαπανηρή ἀπό τήν ἠλεκτρολυτική.

Ἰδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό μαγνήσιο εἶναι μέταλλο ἀργυρόλευκο, γυαλιστερό, μαλακό. Γίνεται εὐκόλα σύρμα στούς 450°C, ἔχει εἶδ. βάρος 1,74, τήκεται στούς 650°C καί ζέει στούς 1100°C. Χρησιμοποιεῖται σέ κράματα, λόγω τοῦ μικροῦ του εἶδ. βάρους.

β) **Χημικές.** Τό μαγνήσιο καίεται στὸν ἀέρα πρὸς ὀξείδιο, ἐκλύοντας λευκὸ φῶς, πολύ λαμπρὸ καί πλούσιο σέ ἰώδεις καί ὑπεριώδεις ἀκτινοβολίες.

Ἐπειδὴ ἐκλύονται πολύ μεγάλα ποσὰ θερμότητος κατὰ τὸ σχηματισμὸ τοῦ ὀξειδίου του, τὸ μαγνήσιο εἶναι ἰσχυρὸ ἀναγωγικὸ μέσο καί χρησιμοποιεῖται στὴν ἐξαγωγή στοιχείων ἀπὸ τὰ ὀξειδιά τους, ὅπως π.χ. τὸ πυρίτιο:



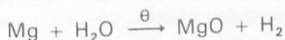
Ἡ χημικὴ συγγένεια τοῦ μαγνησίου πρὸς τὸ ὀξυγόνο εἶναι τόσο μεγάλη, ὥστε ὅταν ἀναφλεγεῖ συνεχίζει νά καίεται καί σέ ἀτμόσφαιρα διοξειδίου τοῦ ἄνθρακα:



Κατὰ τήν καύση του στὸν ἀέρα, σχηματίζεται ταυτόχρονα μέ τὸ ὀξειδίό του καί νιτρίδιο (Mg_3N_2) σέ μικρά ποσά. Τό νιτρίδιο τοῦ μαγνησίου σχηματίζεται κανονικὰ μέ διαβίβαση ἀζώτου ἐπάνω ἀπὸ θερμαινόμενον μαγνήσιο καί διασπᾶται ἀπὸ τὸ νερὸ πρὸς ὕδροξείδιο τοῦ μαγνησίου καί ἀμμωνία:



Σέ συνθήκη θερμοκρασίας, τὸ μαγνήσιο δέν προσβάλλεται ἀπὸ τὸν ἀτμοσφαιρικὸ ἀέρα, λόγω σχηματισμοῦ ἐπιφανειακοῦ προστατευτικοῦ στρώματος ἀπὸ MgO . Ἐπίσης, δέν προσβάλλεται ἀπὸ τὸ νερὸ σέ συνθήκη θερμοκρασίας, ἐνῶ σέ ὑψηλότερες θερμοκρασίες διασπᾶ ζωηρὰ τοὺς ὕδατμοῦς:



Κατὰ τήν ἐπίδραση ὀξέων (ἀκόμα καί ἀραιοῦ νιτρικοῦ), ἐλευθερώνει ὑδρογόνο, ἐνῶ μέ τὰ καυστικά ἀλκάλια δέν ἀντιδρᾷ.

Τό μεταλλικὸ μαγνήσιο διαλύεται στὰ ἄνυδρα αἰθερικά διαλύματα τῶν ἀλκυλαλογονιδίων (ὅπως π.χ. τὸ μεθυλοϊωδιδίου CH_3J) καί δίνει ἐνώσεις *Grignard*, π.χ.:



οἱ ὁποῖες ἔχουν μεγάλη σημασία γιὰ τήν Ὀργανικὴ Χημεία.

Χρήσεις. Λόγω τοῦ μικροῦ του εἶδ. βάρους χρησιμοποιεῖται γιὰ τήν κατασκευὴ



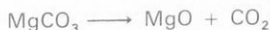
έλαφρῶν κραμάτων (ἀεροπλάνων κ.ἀ.). Τὰ κράματα αὐτὰ περιέχουν, ἐκτός ἀπὸ μαγνήσιο, 3 ἕως 10% ἀργίλιο καὶ μικρά ποσὰ ψευδαργύρου καὶ ἄλλων μετάλλων. Τὰ περισσότερα ἀπὸ τὰ κράματα αὐτὰ εἶναι πολὺ ἀνθεκτικὰ στὴ διάβρωση ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιρα καὶ τὰ ἀλατοῦχα νερά, ἰδιαίτερα ὅταν ἐπικαλύπτονται ἀπὸ λεπτὸ προστατευτικὸ στρώμα ὀξειδίου μὲ ἠλεκτρολυτικὴ ὀξείδωση ἢ χημικὴ κατεργασία.

Τὸ μαγνήσιο χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς ἀναγωγικὸ, καθὼς καὶ στὰ πυροτεχνήματα καὶ τὴν φωτογραφικὴ, γιὰ τὴν κατασκευὴ τῶν «φλάς». Ἔτσι, κόνις μαγνησίου σὲ μίγμα μὲ χλωρικό κάλιο ἢ ὑπεροξείδιο τοῦ βαρίου, ἀναφλέγεται μὲ κρούση καὶ παράγει λευκὸ φῶς. Γιὰ τὸν ἴδιο σκοπὸ μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθεῖ μίγμα μαγνησίου καὶ διοξειδίου τοῦ πυριτίου. Τέλος, χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν ἐξαγωγή σημαντικῶν μετάλλων, ὅπως τὸ τιτάνιο καὶ τὸ οὐράνιο.

7.3 Ὄξειδιο τοῦ μαγνησίου (MgO - μαγνησία).

Σχηματίζεται κατὰ τὴν καύση μεταλλικοῦ μαγνησίου.

Παρασκευάζεται μὲ πύρωση τοῦ ἀνθρακικοῦ μαγνησίου (μαγνησίτη):



καθὼς ἐπίσης καὶ μὲ πύρωση τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ μαγνησίου ἢ τοῦ νιτρικοῦ μαγνησίου.

Εἶναι ἄσπρη, ἐλαφρὰ κόνις, ποὺ δὲν διαλύεται στὸ νερὸ καὶ δὲν ἀντιδρᾷ μὲ αὐτὸ σὲ συνήθεις συνθήκες. Τήκεται πολὺ δύσκολα καί, γιὰ τὸ λόγο αὐτό, χρησιμοποιεῖται στὴν κατασκευὴ πυριμάχων πλίνθων γιὰ τὴν ἐπένδυση ἠλεκτρικῶν καμίνων κ.ἀ. Ὅταν πυρωθεῖ σὲ ὀξυδρική φλόγα, ἐκπέμπει πολὺ ζωηρὸ φῶς.

Ὑδατικὸ αἰώρημα τοῦ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου χρησιμοποιεῖται στὴ θεραπευτικὴ ἐσωτερικά, σάν ἥπιο καθαρτικὸ, στὴν ἐξουδετέρωση περίσσειας ὀξέων τοῦ στομάχου καὶ σάν ἀντίδοτο στίς δηλητηριάσεις ἀπὸ ὀξέα καὶ ὀρισμένα μέταλλα.

Κατὰ τὴν προσθήκη καυστικοῦ νατρίου σὲ διάλυμα ἁλατος μαγνησίου, ποὺ περιέχει ὑπεροξείδιο τοῦ ὕδρογόνου, σχηματίζεται λευκὸ ἔνυδρο ὑπεροξείδιο τοῦ μαγνησίου ($\text{MgO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ποὺ χρησιμοποιεῖται σάν ἀποχρωστικὸ καὶ ἀπολυμαντικὸ μέσο, ἰδιαίτερα στὴν κατασκευὴ ὀδοντοκρεμῶν.

7.4 Ἀνθρακικὸ μαγνήσιο (MgCO_3).

Τὸ ἀνθρακικὸ μαγνήσιο ἀπαντᾷ σὲ μεγάλες ποσότητες στὴ φύση, ὡς μαγνησίτης. Στὴν Ἑλλάδα ἀπαντᾷ στὴν Εὐβοία σὲ πολὺ καθαρὴ κατάσταση ὡς λευκόλιθος. Ἀπαντᾷ ἐπίσης μαζί μὲ τὸ ἀνθρακικὸ ἀσβέστιο ὡς δολομίτης ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$).

Μπορεῖ νὰ σχηματισθεῖ κατὰ τὴν προσθήκη ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου σὲ διάλυμα ἁλατος μαγνησίου. Ἀντίθετα, κατὰ τὴν προσθήκη ἀνθρακικοῦ νατρίου, ἀποβάλλεται βασικὸ ἅλας τοῦ μαγνησίου μὲ μεταβλητὴ σύσταση ($x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Τὸ κανονικὸ ἀνθρακικὸ μαγνήσιο μετατρέπεται σὲ ὀξινο ἅλας ἀπὸ διάλυμα διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα:



Μέ θερμανση τῶν διαλυμάτων τοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ μαγνησίου, ἀποβάλλεται πάλι ὡς ἴζημα τό κανονικό ἀνθρακικό ἄλας του.

Τά βασικά ἀνθρακικά ἄλατα τοῦ μαγνησίου (*Magnesia alta*) χρησιμοποιοῦνται πολύ στή φαρμακευτική (ἐξουδετέρωση τῆς περίσσειας ὀξέων τοῦ στομάχου, κατασκευή ὁδοντοκρεμῶν).

7.5 Χλωριούχου μαγνήσιο ($MgCl_2$).

Παρασκευάζεται ἀνυδρο κατά τή θερμανση μεταλλικοῦ μαγνησίου σέ χλώριο ἢ σέ ξηρό ὕδροχλώριο. Μέ ἐπίδραση διαλύματος ἀραιοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος σέ ἀνθρακικό μαγνήσιο καί κρυστάλλωση τοῦ διαλύματος πού θά προκύψει, λαμβάνεται τό ἔνυδρο ἄλας $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Βιομηχανικά τό χλωριούχου μαγνήσιο λαμβάνεται ὡς παραπροϊόν κατά τήν ἐξαγωγή τοῦ χλωριούχου καλίου ἀπό τόν καρναλλίτη.

Μέ προσθήκη ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου σέ πυκνό διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου, σχηματίζεται ἀρχικά πλαστική μάζα, ἡ ὁποία προοδευτικά σκληρύνεται πρὸς ἄσπερη, γυαλιστερή ὕλη, μέ σύνθεση $MgCl_2 \cdot 5MgO \cdot 17H_2O$. Ἡ ὕλη αὕτη ὀνομάζεται κονίαμα Sorel καί χρησιμοποιεῖται στήν ὁδοντοτεχνική, στήν κατασκευή λευκοπλαστῶν κ.ἄ. Μέ ἀνάμιξη τῆς ὕλης αὐτῆς μέ πριονίδια ξύλου ἢ ἀπορρίμματα φελλοῦ κατασκευάζεται ὁ ξυλόλιθος, πού χρησιμοποιεῖται γιά τήν ἐπίστρωση πατωμάτων κ.ἄ, ἐνῶ μέ προσθήκη ξυλαλευροῦ ἢ ἰνῶν ἀπό μαλλί λαμβάνεται ὕλη καλύτερης ποιότητας ἡ ὁποία μοιάζει μέ ἐλεφαντόδοντο.

7.6 Θεϊκό μαγνήσιο ($MgSO_4$).

Βρίσκεται στή φύση ὡς ὀρυκτό κιζερίτης ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Εἶναι τό σημαντικότερο ἀπό τά ἄλατα τοῦ μαγνησίου. Ἐργαστηριακά, παρασκευάζεται μέ διάλυση τοῦ ὀξειδίου τοῦ μαγνησίου, ἢ τοῦ βασικοῦ ἀνθρακικοῦ ἁλατός του, σέ ἀραιό θεϊκό ὄξύ καί ἐξάτμιση τοῦ διαλύματος πού προκύπτει. Σέ βιομηχανική κλίμακα ἡ παρασκευή του μέ θερμανση μαγνησίτη ἢ δολομίτη μέ ἀραιό θεϊκό ὄξύ· διήθηση τοῦ θεϊκοῦ ἀσβεστίου (στήν περίπτωση τοῦ δολομίτη) καί ἐξάτμιση καί ψύξη τοῦ διαλύματος, ὁπότε ἀποβάλλονται κρύσταλλοι τοῦ ἐνύδρου ἁλατος $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, καί ὀνομάζεται ἄλας τοῦ Erson ἢ πικρό ἄλας. Τό ἄλας αὐτό μπορεῖ ἐπίσης νά παρασκευασθεῖ ἀπό τό φυσικό κιζερίτη, μέ διάλυσή του σέ ζεστό νερό καί κρυστάλλωση τοῦ διαλύματος, πού θά προκύψει.

Τό θεϊκό μαγνήσιο ἀπαντᾷ ὡς συστατικό πολλῶν ἱαματικῶν πηγῶν στό νερό τῶν ὁποίων δίνει πικρή γεύση καί καθαρτικές ἰδιότητες. Χρησιμοποιεῖται ὡς καθαρτικό, ὡς πρόστυμμα στή βαφική, στή χαρτοποιία, στήν κατασκευή σμάλτων κ.ἄ.

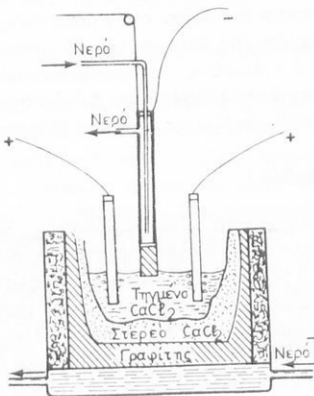
7.7 Ἀσβέστιο (Ca).

Πρόελευση. Τό ἀσβέστιο δέν ἀπαντᾷ ἐλεύθερο στή φύση ἀν καί ἐνωμένο ὑπάρχει ἀφθονο στο στερεό φλοιό τῆς γῆς σέ μορφή κυρίως ἀνθρακικῶν, θεϊκῶν, φωσφορικῶν καί φθοριούχων ἀλάτων. Ὡς ἀνθρακικό ἀσβέστιο ἀπαντᾷ σέ μορφή ἀσβεστολίθων, μαρμάρων, κιμωλίας, ἀραγωνίτη, ἀσβεσίτη καί, μαζί μέ τό ἀνθρακικό μαγνήσιο, σέ μορφή δολομίτη ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$). Ὡς θεϊκό ἀσβέστιο, μέ τή

μορφή του ανυδρίτη (CaSO_4) και του γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ός φωσφορικό άσβεστόιο άπαντá κυρίως σάν φωσφορίτης $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ και άπατίτης $[\text{3Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$. Τέλος ως φθοριούχο άσβεστόιο, άπαντá με τή μορφή του φθορίτη (CaF_2).

Τά άλατα του άσβεστίου έχουν έξαιρετική σημασία για τούς φυτικούς και ζωικούς όργανισμούς, διότι άποτελουν βασικά συστατικά τών σκελετών. Έτσι, τά όστα άποτελουνται από φωσφορικό άσβεστόιο, ένw τά κελύφη τών αυγών, τά όστρακα, τά κοράλια, κ.ά. άποτελουνται από άνθρακικό άσβεστόιο. Έπισης τά διάφορα φυσικά νερά περιέχουν διαλυμένα άλατα του άσβεστίου.

Παρασκευή. Τό μεταλλικό άσβεστόιο παρασκευάζεται αποκλειστικά με ήλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου άσβεστίου με φθοριούχο άσβεστόιο στους 700°C . Έ ήλεκτρόλυση γίνεται μέσα σε δοχείο από γραφίτη. Έ άνοδος άποτελείται από πλάκες γραφίτη και ή κάθοδος από κενή σιδηρά ράβδο, ή όποία μόλις άγγίζει τήν επιφάνεια του τήγματος, ένw στο έσωτερικό της κυκλοφορεί νερό, για νά τήν ψύχει. Τό μεταλλικό άσβεστόιο, πού αποβάλλεται κατά τήν ήλεκτρόλυση, μαζεύεται στήν άκρη τής καθόδου, όπου και στερεοποιείται (σχ. 7.7).



Σχ. 7.7.

Έλεκτρολυτική παρασκευή μεταλλικού άσβεστίου.

Κατά τή διάρκεια τής ήλεκτρολύσεως, ή κάθοδος άνυψώνεται μηχανικά με βραδυ ρυθμό, έτσι ώστε στή βάση της νά σχηματίζεται με συνεχή απόθεση ράβδος μεταλλικού άσβεστίου, τής όποίας ή άκρη βρίσκεται σε συνεχή έπαφή με τήν επιφάνεια του τήγματος. Τό άσβεστόιο, πού λαμβάνεται έτσι έχει καθαρότητα 99%, και προσμίξεις 1% από πυρίτιο, άργίλιο, σίδηρο. Ό παρατέρα καθαρισμός του άσβεστίου γίνεται με τήν τήξη του στους 900°C , μαζί με φθοριούχο άσβεστόιο.

Ίδιότητες.

- Φυσικές.** Τό άσβεστόιο είναι άργυρόλευκο λαμπρό μέταλλο, είδ. βάρους 1.55, μαλακό, με σημείο τήξεως 810°C .
- Χημικές.** Είναι πολύ δραστικό μέταλλο. Ένώνεται με τό ύδρογόνο στους

300°-400°C και δίνει υδρογονοϋχο ασβέστιο (υδρογενίνης ή υδρόλιθος), τό όποιο διασπᾶται από τό νερό και δίνει υδρογόνο:



Σέ συνήθη θερμοκρασία δέν προσβάλλεται από τόν ξηρό αέρα. Παρουσία ὕμωσ υγρασίας μαυρίζει κατά τήν παραμονή του στόν αέρα.

Διασπᾶ τό κρύο νερό και ἐκλύεται υδρογόνο:



Ἄν θερμανθεῖ στόν αέρα, καίεται πρὸς μίγμα ὀξειδίου και νιτρίδιου του (Ca_3N_2), τό όποιο κατά τρόπο ανάλογο μέ τό νιτρίδιο του μαγνησίου διασπᾶται από τό νερό μέ ἐκλυση ἁμμωνίας. Τό νιτρίδιο του ασβεστίου σχηματίζεται κατά τή διαβίβαση αζώτου πάνω από θερμαινόμενο ασβέστιο. Ἐπειδή τό ασβέστιο ἐνώνεται μέ τόν ἄνθρακα πρὸς ἄνθρακασβέστιο (CaC_2), δέν εἶναι δυνατή ἡ παρασκευή ἄνθρακικοῦ ασβεστίου μέ ἀναγωγή του ὀξειδίου του από ἄνθρακα.

Ἀνάγει τά περισσότερα από τά ὀξείδια τῶν μετάλλων και τῶν ἀμετάλλων καθώς ἐπίσης και τίς χλωριούχες και φθοριούχες ἐνώσεις τῶν ἀλκαλίων. Μέ ἰσχυρή θέρμανση σέ ἀτμόσφαιρα διοξειδίου του ἄνθρακα, δίνει ὀξείδιο του ασβεστίου και ἄνθρακασβέστιο. Διαλύεται εὐκόλα στά ὀξέα και δίνει ἄλατα, ἐνῶ δέν ἀντιδρᾷ μέ καυστικά ἀλκάλια.

Χρήσεις. Τό ασβέστιο χρησιμοποιεῖται στά ἐργαστήρια ὡς ἀναγωγικό και ἀφυδατικό μέσο (π.χ. ἀπομάκρυνση τῆς ὑγρασίας από τήν ἀλκοόλη). Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης γιά τήν παρασκευή του ὕδρολίου, στήν παραλαβή του ἄργου από τόν ἀτμοσφαιρικό αέρα και στή δημιουργία ὑψηλοῦ κενοῦ. Σέ πολλές περιπτώσεις τό προσθέτομε σέ μέταλλα και κράματα, πρὶν τό χύσμε σέ καλούπια (μῆτρες), γιά τήν ἀπομάκρυνση τῶν φυσαλλίδων του αέρα.

7.8 Ὀξείδιο του ασβεστίου (CaO - ἄσβεστος).

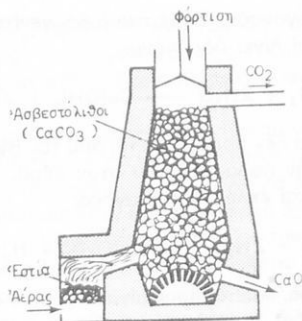
Στό ἐργαστήριο μπορεῖ νά παρασκευασθεῖ σέ καθαρή μορφή από τήν πύρωση ἄνθρακικοῦ ασβεστίου:



ἢ νιτρικοῦ ασβεστίου ἢ ὕδροξειδίου του ασβεστίου.

Στή βιομηχανία παρασκευάζεται σέ μεγάλη κλίμακα από τήν πύρωση τῶν ασβεστολίθων (CaCO_3) μέσα σέ ἀσβεστοκαμίνους (σχ. 7.8), ἡ μέσα σέ περιστροφικές καμίνους ὅμοιες μέ ἐκείνες πού χρησιμοποιοῦμε στή βιομηχανία του τσιμέντου. Γιά νά ὀλοκληρωθεῖ ἡ μετατροπή του ἄνθρακικοῦ ασβεστίου σέ ὀξείδιο του ασβεστίου, πρέπει ἡ θερμοκρασία νά ἀνεβεῖ στούς 1000°C περίπου. Ταυτόχρονα πρέπει νά ἀπομακρυνθεῖ τό διοξείδιο του ἄνθρακα μέ τή βοήθεια ρεύματος αέρα. Τό ὀξείδιο του ασβεστίου εἶναι ἄσπρη ἁμορφη κόνις, πού τήκεται σέ πολύ ὕψηλῃ θερμοκρασία (2570°C) και ἔχει εἶδ. βάρος 3,3. Μέ πύρωση σέ ὀξυυδροκρική φλόγα, δίνει ἄσπρο πολύ λαμπρό φῶς. Ἀντιδρᾷ ζωηρά μέ τό νερό και σχηματίζει ὕδροξείδιο του ασβεστίου, ἐνῶ ἐκλύεται θερμότητα:





Σχ. 7.8.

'Ασβεστοκάμινος.

Τό υδροξείδιο του ασβεστίου είναι επίσης άσπρη κόνις, ή όποία διαλύεται λίγο στό νερό καί δίνει τό γάλα τής ασβέστου (ασβεστόνερο). Τό όξείδιο του ασβεστίου, άν έκτεθεϊ στόν άέρα, άντιδρά τόσο μέ τό νερό όσο καί μέ τό διοξείδιο του άνθρακα καί δίνει άνθρακικό ασβέστιο. Ένωνεται μέ τό διοξείδιο του θείου πρós θειώδες ασβέστιο (CaSO_3) καί μέ τό χλώριο πρós χλωράσβεστο (CaOCl_2). Άν όμως είναι έντελώς ξηρό, τό όξείδιο του ασβεστίου δέν άντιδρά μέ τά παραπάνω άέρια.

Τό όξείδιο του ασβεστίου βρίσκει πολλές έφαρμογές, όπως τήν παρασκευή τής χλωρασβέστου καί τής σόδας, καυστικής καί άνθρακικής, στήν κάθαρση του φωταερίου καί του καλαμοσακχάρου, στήν ύαλουργία, στή γεωργία καί ιδιαίτερα στήν παρασκευή τσιμέντου καί ασβεστοκονιαμάτων.

7.9 'Υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2 - σβησμένη άσβεστος).

Όπως άναφέραμε παραπάνω παρασκευάζεται μέ προσθήκη νερού σέ όξείδιο του ασβεστίου.

Είναι άσπρη, άμορφη κόνις, λίγο διαλυτή στό νερό (0,17% κατά βάρος στους 10°C). Δίνει άλκαλικό διάλυμα καί ή διαλυτότητά της έλαττώνεται μέ τήν αύξηση τής θερμοκρασίας. Άν έκτεθούν τά διαλύματά της στόν άέρα, αποβάλλεται άδιάλυτο άνθρακικό ασβέστιο, λόγω άπορροφήσεως διοξειδίου του άνθρακα:



Άν πυρωθεϊ πάνω από 400°C , μετατρέπεται σέ όξείδιο του ασβεστίου.

Άνάλογα πρós τό όξείδιο του ασβεστίου άντιδρά μέ πολλά όξινα όξείδια καί δίνει άλατα, ένώ μέ τό χλώριο δίνει χλωράσβεστο.

Βρίσκει χρήσεις άνάλογες μέ τό όξείδιο του ασβεστίου.

7.10 Άνθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Είναι τό άφθονότερο όρυκτό του ασβεστίου. Σάν κρυσταλλικό βρίσκεται μέ δύο μορφές: σάν άραγωνίτης, πού κρυσταλλώνεται στό ρομβικό σύστημα (είδ. βάρους 2,93) καί σάν ασβεστίτης, πού κρυσταλλώνεται στό εξαγωνικό σύστημα (είδ. βάρους 2,71) του όποίου πολύ καθαρή διάφανής μορφή είναι ή ίσλανδική κρύσταλ-

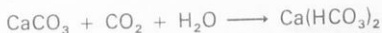
λος, πού χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτικών οργάνων. Τό μάρμαρο καί οι ά-σβεστόλιθοι αποτελούνται επίσης από άνθρακικό άσβέστιο.

Καθαρό άνθρακικό άσβέστιο μπορούμε νά πάρουμε άν διαλύσουμε μάρμαρο σέ άραιό ύδροχλωρικό όξύ, άπομακρύνουμε τό σίδηρο καί τίς άλλες μεταλλικές προσμίξεις μέ άμμωνία καί στή συνέχεια προσθέσουμε άνθρακικό άμμώνιο:



Επίσης, άν διαβιάσουμε διοξείδιο του άνθρακα σέ διάλυμα ύδροξειδίου του άσβεστίου.

Τό άνθρακικό άσβέστιο είναι πολύ δυσδιάλυτο στό νερό (πρακτικά άδιάλυτο), διαλύεται όμως σέ νερό κορεσμένο σέ διοξείδιο του άνθρακα, λόγω σχηματισμού του εύδιαλύτου όξίνου άνθρακικού άσβεστίου:



Ο σχηματισμός έξ άλλου, των σταλακτιτών καί των σταλαγμιτών σέ σπήλαια, όφείλεται στην άπόθεση άνθρακικού άσβεστίου από σκληρά νερά, πού περιέχουν όξινο άνθρακικό άσβέστιο, λόγω άποβολής διοξειδίου του άνθρακα.

Όπως είναι γνωστό, ή ποσότητα των όξίνων άνθρακικών αλάτων του άσβεστίου καί του μαγνησίου, ή όποία αποβάλλεται κατά τή ζέση του νερού ως άδιάλυτα άνθρακικά άλατα, άποτελεί τήν παροδική σκληρότητα του νερού.

Τό άνθρακικό άσβέστιο βρίσκει πάρα πολλές έφαρμογές. Σάν μάρμαρο χρησιμοποιείται από τήν άρχαία άκόμα έποχή ως οίκοδομικό ύλικό. Χρησιμοποιείται επίσης ως κιμωλία, μέ μορφή άσβεστίτη στην κατασκευή οπτικών οργάνων καί ως άσβεστόλιθος στην παρασκευή άσβέστου. Χρησιμοποιείται επίσης στην ύαλουργία, στην μεταλλουργία ως συλλίπασμα, στην παρασκευή καυστικών άλκαλίων κ.ά.

7.11 Θεϊκό άσβέστιο (CaSO_4).

Τό θεϊκό άσβέστιο άπαντά στή φύση ως άνυδρίτης (CaSO_4) καί ως γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Πολύ καθαρή μορφή του γύψου είναι τό άλάσαστρο. Τό θεϊκό άσβέστιο άπαντά επίσης διαλυμένο στα φυσικά νερά καί σ' αυτό βασικά όφείλεται ή μόνιμη σκληρότητα του νερού.

Θεϊκό άσβέστιο μπορεί νά παρασκευασθεί μέ προσθήκη θεϊκού όξέος ή διαλύματος θεϊκού άλατος σέ διάλυμα άλατος του άσβεστίου.

Όταν ό γύψος θερμανθεί στους 130°C περίπου αποβάλλει ένα μέρος από τό κρυσταλλικό νερό του καί μετατρέπεται σέ **πλαστικό γύψο** ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ό πλαστικός γύψος, άν διαβραχεί μέ νερό, δίνει πολύ ό όποίς γρήγορα σκληρύνεται. Ταυτόχρονα διογκώνεται ή μάζα του, ή δέ θερμοκρασία του άνεβαίνει, λόγω του ότι άπορροφά νερό καί μετατρέπεται σέ διένυδρο κρυσταλλικό άλας. Λόγω τής ιδιότητάς του αυτής, ό πλαστικός γύψος χρησιμοποιείται στην κατασκευή καλουπιών, στην ίατρική γιά τήν κατασκευή επίδέσμων κ.ά.

Άν ό γύψος θερμανθεί πάνω από 200°C , μετατρέπεται σέ νεκρό γύψο (CaSO_4), ό όποίς έχει χάσει πιά τήν ιδιότητά του νά μετατρέπεται, παίρνοντας νερό, σέ έξωδρο κρυσταλλικό θεϊκό άσβέστιο.

Ό γύψος προστίθεται στό τσιμέντο γιά νά διευκολύνει τή σκλήρυνσή του.

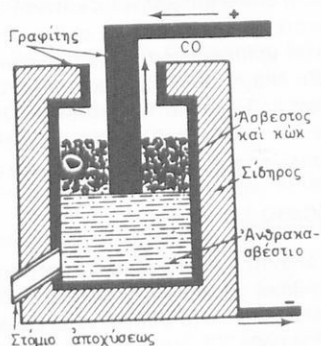
7.12 Χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2).

Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παρασκευής σόδας, κατά τη μέθοδο *Solvay*. Μπορεί επίσης να παρασκευασθεί με διάλυση οξειδίου του ασβεστίου ή άνθρακικού ασβεστίου σε αραιό υδροχλωρικό οξύ. Με την εξάτμιση του διαλύματος που προκύπτει, αποβάλλονται ένυδροι κρύσταλλοι $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, οι οποίοι είναι πολύ υγροσκοπικοί και τήκονται στους 30°C . Με θέρμανση στους 200°C , μετατρέπονται σε διένυδρο άλλας: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ενώ με παραπέρα θέρμανση μετατρέπονται σε άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2).

Τό άνυδρο χλωριούχο ασβέστιο είναι εξαιρετικά υγροσκοπικό και χρησιμοποιείται πολύ ως ξηραντικό μέσο στα εργαστήρια. Δεν μπορεί πάντως να χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση αμμωνίας και αλκοόλης, διότι σχηματίζει με αυτά προϊόντα προσθήκης του τύπου $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ και $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ αντίστοιχα.

7.13 Άνθρακασβέστιο (CaC_2).

Παρασκευάζεται σε μεγάλα ποσά με θέρμανση μίγματος ασβέστου και κώκ σε κόνη, μέσα σε ηλεκτρικές καμίνους (1800°C) (σχ. 7.13):



Σχ. 7.13.

Ήλεκτρική κάμιнос παρασκευής άνθρακασβεστίου.

Τό προϊόν που λαμβάνεται, περιέχει ως προσμίξεις οξείδιο του ασβεστίου, άνθρακα, φωσφόρο και θείο. Σε καθαρή κατάσταση τό άνθρακασβέστιο αποτελείται από άχρους διαφανείς κρυστάλλους, ενώ αυτό που λαμβάνεται βιομηχανικά, έχει χρώμα γκρίζο και αποτελείται από χονδρούς κόκκους.

Αντιδρά με τό νερό και δίνει άκετυλένιο:



Ή παραπάνω παρασκευή αποτελεί και μία από τίς κυριότερες χρήσεις του άνθρακασβεστίου. Μιά άλλη χρήση του, είναι ή παρασκευή ασβεστοκυαναμιδίου

(CaCN₂), κατά τη θέρμανσή του σέ ρεύμα άζώτου στους 1000°C περίπου:



Τό άσβεστοκυαναμίδιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα, γιατί κατά την έπίδραση νερού έλευθερώνει στό έδαφος άμμωνία:



Τήν ίδια αντίδραση χρησιμοποιούσαν παλαιότερα γιά τήν παρασκευή άμμωνίας αλλά μέ διαβίβαση υπερθέρμων ύδρατμών (180°C) σέ άσβεστοκυαναμίδιο, όποτε ή ταχύτητα τής αντίδράσεως αύξάνεται σημαντικά.

7.14 Κονιάματα.

Γενικά τά κονιάματα είναι μίγματα, πού χρησιμεύουν ως συνδετικές ύλες τεχνικών κατασκευών, σκληρύνονται γρήγορα ή άργά καί διακρίνονται σέ άεροπαγή καί ύδατοπαγή. Στά άεροπαγή κονιάματα ανήκει τό **κοινό κονίαμα** των οίκοδομών, πού είναι πολτώδες μίγμα άσβέστου, λεπτής άμμου καί νερού. Τό κονίαμα αυτό έχει τήν ιδιότητα νά σκληρύνεται μέ τήν πάροδο του χρόνου. Έτσι, σπνδείει στερεά τους λίθους των οίκοδομών, μεταξύ των όποιων παρεμβάλλεται στή διάρκεια του κτισίματος. Έ σκλήρυνση του κοινου κονιάματος όφείλεται στήν απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από τόν άέρα καί μετατροπή του ύδροξειδίου του άσβεστίου σέ κρυσταλλικό άνθρακικό άσβέστιο, μέ ταυτόχρονη άποβολή νερού:



Έ σκλήρυνση του κονιάματος γίνεται άργά καί προχωρεί από τό έξωτερικό των τοίχων πρός τό έσωτερικό τους, ένω τό νερό πού σχηματίζεται, αποβάλλεται έπάνω στους τοίχους καί καθιστά τά νεόκτιστα οίκοδομήματα ύγρά.

Έ άμμος, πού προστίθεται στό κονίαμα δέν παίρνει μέρος στό χημικό φαινόμενο τής σκληρύνσεως. Έ προσθήκη της αποβλέπει στή διευκόλυνση τής είσχωρήσεως του άέρα μέσα στή μάζα του κονιάματος, ώστε τό διοξείδιο του άνθρακα νά έλθει σέ έπαφή μέ όλη τήν ποσότητα του ύδροξειδίου του άσβεστίου του κονιάματος. Μέ τόν τρόπο αυτό έπιτυγχάνεται γενική σκλήρυνση του κονιάματος, ένω οι κόκκοι τής άμμου ένσωματώνονται μέσα στό άνθρακικό άσβέστιο.

Σέ αντίθεση μέ τό κοινό κονίαμα, τό όποιο σκληρύνεται κατά τήν έπαφή του μέ τόν άέρα (άεροπαγές), τά ύδατοπαγή κονιάματα πού ονομάζονται καί **ύδραυλικά κονιάματα** σκληρύνονται όταν έλθουν σέ έπαφή μέ τό νερό. Κύριο συστατικό των ύδραυλικών κονιαμάτων είναι τό **τσιμέντο**.

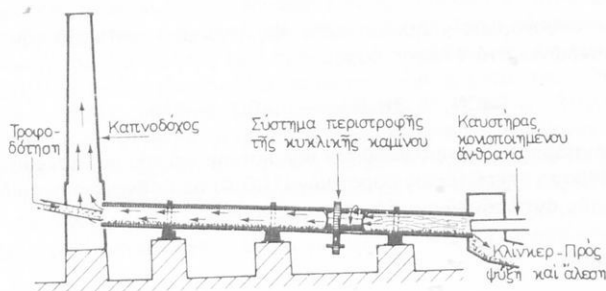
Μεγάλη χρήση βρίσκει τό **τσιμέντο τύπου Πόρτλαντ**. Αυτό παρασκευάζεται μέ πύρωση μίγματος, πού άποτελείται από 75% άνθρακικό άσβέστιο καί 25% άργίλο στους 1550°C, μέσα σέ κυκλική περιστρεφόμενη κάμινο μήκους 30 έως 150 m καί διαμέτρου 2,5 έως 4,5 m (σχ. 7.14).

Τό προϊόν, πού έξέρχεται από τή κάμινο ονομάζεται **κλίνκερ**. Αυτό, στή συνέχεια άλέθεται σέ πολύ λεπτούς κόκκους καί του προστίθεται μικρή ποσότητα γύψου (3% περίπου), γιά τή διευκόλυνση τής πήξεως του μίγματος.

Τό τσιμέντο Πόρτλαντ άποτελείται από μίγμα άνύδρων πυριτικών καί άργιλικών

αλάτων του άσβεστίου, στο οποίο περιέχονται μικρές ποσότητες ελεύθερου όξει-
δίου του άσβεστίου, τριοξειδίου του σιδήρου και όξειδίων των αλκαλίων.

Η σκλήρυνση του τσιμέντου, με την προσθήκη νερού άφείλεται στο σχηματι-



Σχ. 7.14.

Κάμινος παρασκευής τσιμέντου.

σμό ενύδρων κρυσταλλικών άργιλικών και πυριτικών αλάτων του άσβεστίου.

Μίγμα τσιμέντου, άμμου, χαλικιών (σκύρων) και νερού αποτελεί τό **σκυροκονία-μα** (beton). Άν τοποθετηθεί μέσα στή μάζα του σκυροκονιάματος όπλισμός από σίδηρο, λαμβάνεται τό **σιδηροπαγές** σκυροκονίαμα ή **όπλισμένο σκυρόδεμα** (beton armé). Τά ύδραυλικά αυτά κονιάματα αποτελούν τά σημαντικότερα κατασκευαστι-κά ύλικά της σύγχρονης έποχής. Έπειδή γιά τήν πήξη και σκλήρυνση των ύδραυλι-κών κονιαμάτων δέν άπαιτείται τό διοξείδιο του άνθρακα της άτμόσφαιρας αλλά νερό, χρησιμοποιούνται και γιά κατασκευές μέσα στό νερό, όπως τά λιμενικά έργα.

Ένα άλλο ύλικό, πού έχει ως βάση τό τσιμέντο και βρίσκει σήμερα πολλές έ-φαρμογές είναι τό **άμιαντοτσιμέντο**. Αυτό παρασκευάζεται κατά τήν ανάμιξη τσι-μέντου και άμιάντου (20%) μαζί μέ νερό. Παρουσιάζει σημαντική άντοχή στις χημι-κές διαβρώσεις και τίς καιρικές επιδράσεις. Γι' αυτό τό λόγο, χρησιμοποιείται κυ-ρίως στην κατασκευή πλακών γιά τήν επίσκλυψη στεγών (έτερνίτ) και στην κατα-σκευή σωλήνων άποχετεύσεως.

7.15 Έρωτήσεις.

1. Ποιά μέταλλα ανήκουν στην ομάδα των αλκαλικών γαιών; Ποιές είναι οι κυριότερες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και ποιά είναι ή γενική μέθοδος παρασκευής τους;
2. Σε ποιά όρυκτά άπαντούν κυρίως τό Ca και τό Mg; Ποιός είναι ό ρόλος των στοιχείων αυτών στους ζώντες (φυτικούς ή ζωικούς) οργανισμούς;
3. Νά περιγράψετε (μέ χημικές αντιδράσεις και σχεδιασμό των σχετικών διατάξεων) τήν ηλεκτρο-λυτική μέθοδο παρασκευής του Mg και του Ca. Πώς άλλοιως μπορεί νά παρασκευασθεί τό Mg; Ποιά μέθοδος από τίς δύο είναι συμφερότερη και γιάτί;
4. Δείξτε μέ χημικές αντιδράσεις τίς αναγωγικές ιδιότητες του Mg και του Ca.
5. Πώς σχηματίζονται τά νιτρίδια του Ca και του Mg και ποιές είναι οι αντιδράσεις ύδρολύσεώς τους; Τι είναι τά αντιδραστήρια Grignard και πώς παρασκευάζονται;
6. Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του Mg και του MgO; Τι ονομάζομε κονίαμα sorel και πού χρη-σιμοποιείται;
7. Πώς παρασκευάζεται βιομηχανικά τό όξείδιο του άσβεστίου; Πώς γίνεται ή μετατροπή του CaO σε Ca(OH)₂; Ποιές είναι οι κυριότερες έφαρμογές των CaO και Ca(OH)₂;

8. Σε ποιές μορφές άπαντά στή φύση τό CaCO_3 ; Τί είναι οί σταλακτίτες καί σταλαγμίτες καί ποιός είναι ό μηχανισμός σχηματισμού τους;
9. Ποϋ όφείλεται ή μόνιμη καί ή παροδική σκληρότητα του νερού καί πώς αντιμετωπίζεται ή τελευταία; Ποιές είναι οί σπουδαιότερες εφαρμογές του CaCO_3 ;
10. Ποιές μορφές παίρνει ό γύψος ανάλογα μέ τήν περιεκτικότητά του σέ νερό; Τί είναι τό άλάβα-στρο καί ό άνυδρίτης;
11. Πώς παρασκευάζεται τό CaCl_2 ; Ποιές είναι οί κρυσταλλικές μορφές του CaCl_2 ; Γιατί τό άνυδρο CaCl_2 δέν μπορεί νά χρησιμοποιηθεί γιά τήν άφυδάτωση τής NH_3 καί τής αίθυλικής άλκοόλης;
12. Πώς παρασκευάζεται τό CaC_2 καί ποιά αντίδραση παρέχει μέ τό νερό;
13. Πώς παρασκευάζεται τό άσβεστοκυανמידιο. Ποϋ όφείλεται ή χρησιμοποίησή του σάν λίπασμα;
14. Σε τί διαφέρουν τά άεροπαγή από τά ύδατοπαγή κονιάματα; Από τί αποτελείται τό κοινό κονίαμα καί ποϋ όφείλεται ή σκλήρυνσή του;
15. Ποιά είναι ή διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου Portland; Ποιά είναι τά συστατικά του τσιμέντου καί πώς έπέρχεται ή σκλήρυνσή τους;
16. Τί είναι τό σκυροκονίαμα καί τί τό σιδηροπαγές σκυρόδεμα; Τί είναι τό άμianτοτσιμέντο καί ποϋ χρησιμοποιείται;



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

ΑΡΓΙΛΙΟ (ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ) — ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ — ΜΟΛΥΒΔΟΣ

8.1 Άργιλιο (Al).

Προέλευση. Είναι τό μέταλλο, πού ἔχει τή μεγαλύτερη διάδοση στό στερεό φλοιό τῆς γῆς (7,3%). Στή σειρά διαδόσεως τῶν στοιχείων στή φύση, ἔρχεται τρίτο μετά τό ὀξυγόνο καί τό πυρίτιο. Δέν ἀπαντᾷ ἐλεύθερο. Εἶναι συστατικό πολλῶν πυριτικών πετρωμάτων, ἰδιαίτερα τῶν ἀστρίων καί τῶν μαρμαρυγιῶν. Ἀπό τήν ἀποσάθρωση τῶν ἀργιλοῦχων πετρωμάτων προήλθαν τά ἔνυδρα πυριτικά ἅλατα τοῦ ἀργιλίου, ὅπως ἡ ἄργιλος ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), τῆς ὁποίας καθαρότερη μορφή εἶναι ὁ καολίνη. Γενικά, τά πυριτικά ἅλατα, πού εἶναι τό κυριότερο συστατικό τῶν ἀργιλωδῶν ἐκτάσεων, ἀποτελοῦνται βασικά ἀπό ὀξεῖδια τοῦ πυριτίου καί τοῦ ἀργιλίου, πού συνοδεύονται ἀπό μικρές ποσότητες ὀξειδίων τοῦ ἀσβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου καί ἀλκαλίων.

Τό κορούνδιο εἶναι καθαρό κρυσταλλικό ὀξεῖδιο τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3), ἐνῶ ὀρισμένοι πολύτιμοι λίθοι, ὅπως τό ρουμπίνι, τό ζαφείρι καί τό τοπάζιο, ἀποτελοῦνται ἀπό ὀξεῖδιο τοῦ ἀργιλίου, χρωματισμένο ἀπό ἴχνη ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, κοβαλτίου, χρωμίου καί τιτανίου. Τό τυρκουάζ εἶναι βασικό φωσφορικό ἀργίλιο χρωματισμένο κυανοῦν ἀπό θειικό χαλκό.

Τό πιό σημαντικό ὄρυκτό τοῦ ἀργιλίου, ἀπό τό ὁποῖο καί ἐξάγεται ἀποκλειστικά τό μέταλλο, εἶναι ὁ βωξίτης. Ἀποτελεῖται ἀπό τά ἔνυδρα ὀξεῖδια τοῦ ἀργιλίου, διάσπορο ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) καί ὕδραργιλίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), μέ προσμίξεις ὀξειδίων τοῦ σιδήρου, τιτανίου καί πυριτίου. Στήν παρασκευή τοῦ ἀργιλίου χρησιμοποιεῖται ἐπίσης καί τό ὄρυκτό κρυόλιθος, φθοριοῦχο ἅλας τοῦ νατρίου καί ἀργιλίου (Na_3AlF_6).

Παρασκευή. Μέχρι σήμερα δέν ἔχει ἐπιτευχθεῖ οἰκονομική μέθοδος ἐξαγωγῆς τοῦ ἀργιλίου ἀπό τά πυριτικά ὄρυκτά του, πού βρίσκονται σέ ἀφθονία στή φύση. Τό μεταλλικό ἀργίλιο, παρασκευάζεται ἀποκλειστικά ἀπό ἠλεκτρόλυση τήγματος κρυολίθου μέ καθαρό ὀξεῖδιο τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3 ἄλουμίνα). Ἡ ἄλουμίνα λαμβάνεται ἀπό τό βωξίτη μέ ἀπομάκρυνση τῶν ὀξειδίων τοῦ πυριτίου καί σιδήρου, πού περιέχονται σ' αὐτόν, κατά τή μέθοδο Bayer.

Γιά τό σκοπό αὐτό, ὁ βωξίτης ἀφοῦ κονιοποιηθεῖ, θερμαίνεται ὑπό πίεση 5 ἕως 6 Atm στούς 150°C μέ πυκνό διάλυμα ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, ὁπότε τό ὀξεῖδιο ἀργιλίου τοῦ βωξίτη μετατρέπεται σέ εὐδιάλυτο ἀργιλικό ἅλας (NaAlO_2 - μεταργιλικό νάτριο):



Διαλύεται ἐπίσης καί τό ὀξεῖδιο τοῦ πυριτίου (ὡς ὀξινο ὀξεῖδιο) σέ εὐδιάλυτο πυ-

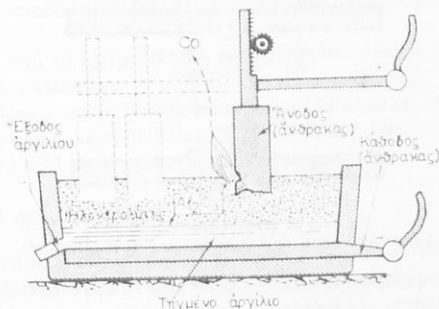
ριτικό νάτριο (Na_2SiO_3), ενώ τό τριοξείδιο του σιδήρου, πού είναι βασικό όξειδιο παραμένει αδιάλυτο. Τό διήθημα, πού περιέχει τά εύδιάλυτα άργιλικά καί πυριτικά άλατα, άραιώνεται καί αναταράζεται μέ άέρα. Σ' αυτό προστίθεται μικρή ποσότητα κρυσταλλικού όξειδιου του άργιλίου, όποτε αποβάλλεται τό δυσδιάλυτο ύδροξείδιο του άργιλίου:



ένω στό διήθημα παραμένει τό πυριτικό νάτριο.

Τό ύδροξείδιο πού σχηματίσθηκε, πυρώνεται στους 200 έως 300°C, όποτε άφυδατώνεται καί παρέχει καθαρή άλουμίνα (Al_2O_3), πού περιέχει μικρά ποσά όξειδιου του πυριτίου (λιγότερο από 0,2%) καί τριοξείδιου του σιδήρου (λιγότερο από 0,04%). Αύτή άποτελεί τήν πρώτη ύλη γιά τήν ηλεκτρολυτική παρασκευή του άργιλίου.

Η ηλεκτρόλυση, στή συνέχεια, γίνεται μέσα σέ σιδηρά δοχεία μέ έσωτερική έπένδυση από άνθρακα, πού χρησιμεύει ως κάθοδος (σχ. 8.1α). Ός άνοδος, χρησιμοποιούνται ράβδοι από άνθρακα, πού βυθίζονται μέσα στό τήγμα. Τό ηλεκτρολυτικό τήγμα άποτελείται από κρυσταλλικό, πού περιέχει 10 έως 20% περίπου άλουμίνα. Η θερμοκρασία τής ηλεκτρολύσεως είναι περίπου 800 έως 900°C καί ή πυκνότητα του τήγματος μικρότερη από τήν πυκνότητα του άργιλίου (2,7). Τό διερχόμενο ρεύμα άρχικά θερμαίνει τό μίγμα μέχρι τήξεως καί στή συνέχεια γίνεται ή ηλεκτρόλυση, σέ τάση 5 V καί ένταση 50.000 έως 100.000 A. Κατά τήν ηλεκτρόλυση, στήν κάθοδο έλευθερώνεται τό άργίλιο, πού συλλέγεται ύγρό στόν πυθμένα του δοχείου.



Σχ. 8.1α.

Ηλεκτρολυτική παρασκευή άργιλίου.

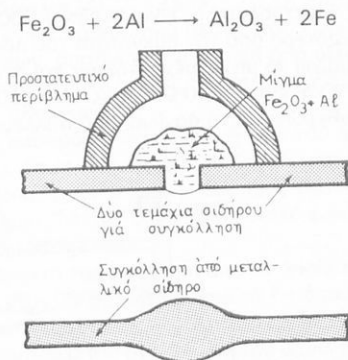
Στήν άνοδο έλευθερώνεται όξυγόνο, πού καίει τίς ράβδους του άνθρακα καί έτσι διατηρείται ή θερμοκρασία του τήγματος. Έπειδή καταστρέφονται οι ράβδοι του άνθρακα, αναπληρώνονται συνεχώς. Λόγω του μικρού ίσοδυνάμου βάρους του άργιλίου, ή κατανάλωση τής ηλεκτρικής ένέργειας γιά τήν παρασκευή του, είναι πολύ ύψηλή.

Τό άργίλιο, πού παίρνουμε ηλεκτρολυτικά, έχει καθαρότητα 99%, μέ κυριότερες προσμίξεις σίδηρο, χαλκό, όξείδιο του άργιλίου καί του πυριτίου. Μέ νέα ηλεκτρόλυση μπορεί νά καθαρισθεί μέχρι 99,99%.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό άργίλιο εἶναι μέταλλο άργυρόλευκο, λαμπρό, πολύ έλαφρό (είδ. βάρος 2,7), τήκεται στους 659,7°C καί ζέει στους 1800°C. Μπορεῖ πολύ εύκολα νά γίνεи σύρματα καί λεπτά φύλλα στους 100° - 150°C. Ἡ ηλεκτρικὴ του ἀγωγιμότητα εἶναι πολύ μεγάλη καί μπορεῖ νά συγκριθεῖ μετὴν ἀγωγιμότητα τοῦ χαλκοῦ. Γι' αὐτό τό λόγο, χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλο βαθμό στήν κατασκευὴ ηλεκτρικῶν ἀγωγῶν.

β) **Χημικές.** Τό άργίλιο εἶναι ἀναλλοίωτο στὸν ξηρό ἀέρα, διότι σχηματίζει προστατευτικό ὀξειδίο. Σέ θερμοκρασία ἀνώτερη ἀπὸ 800°C, καίεται στὸν ἀέρα καί δίνει τό ὀξειδίο καί τό νιτρίδιό του (AlN). Παρουσιάζει ἐξαιρετικά μεγάλη χημικὴ συγγένεια πρὸς τό ὀξυγόνο καί γι' αὐτό τό λόγο δρᾷ σάν ἰσχυρό ἀναγωγικό σέ ὑψηλές θερμοκρασίες. Μπορεῖ νά ἀναγάγει πολλά ἀπὸ τὰ ὀξειδία, πού ἀνάγονται δύσκολα, ὅπως τοῦ χρωμίου, μαγγανίου, σιδήρου κ.ἄ., καθὼς ἐπίσης καί θειοῦχα μέταλλα πρὸς μέταλλα. Ἡ μέθοδος, πού χρησιμοποιεῖται, ὅπως ἀναφέραμε, στίς γενικὲς μεθόδους ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων, ὀνομάζεται **άργιλιοθερμική**. Ἔτσι π.χ. εἶναι δυνατό νά συγκολληθοῦν δύο τεμαχία ἀπὸ σίδηρο μετὰ ἀναγωγή τοῦ ὀξειδίου τοῦ σιδήρου (σχ. 8.1β) άργιλιοθερμικά, διότι ἐκλύεται μεγάλο ποσό θερμότητας:

**Σχ. 8.1β.**

Συγκόλληση δύο τεμαχίων σιδήρου άργιλιοθερμικά.

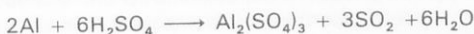
Τό καθαρό νερό προσβάλλει μόνο ἐπιφανειακά τό άργίλιο, ἐνῶ τό θαλάσσιο νερό τό διαβρώνει, ἀλλά ὄχι σέ βαθμό, πού νά ἀποκλείει τή χρῆση του στή θάλασσα.

Τό άργίλιο ἀντιδρᾷ μετὰ τό ὕδροχλωρικό ὀξύ καί τό θειικό ὀξύ 60% μετὰ ἐκλυση ὕδρογόνου:



Τό άραιό θειικό ὀξύ καί τό πυκνό νιτρικό ὀξύ δέν ἀντιδρῶν μετὰ τό άργίλιο (παθητικὴ κατάσταση). Ἡ παθητικοποίηση τοῦ άργιλίου ὀφείλεται στὸ ὅτι δημιουργεῖται πολύ λεπτό προστατευτικό στρώμα ἀπὸ ὀξειδίο του, τό ὁποῖο στρώμα, ἀπὸ τὰ ἀνόργανα ὀξέα, διαλύεται μόνο ἀπὸ τό ὕδροχλωρικό καί τό σχετικὰ πυκνό θειικό ὀξύ.

Τό πυκνό καί ιδιαίτερα τό πυκνό καί θερμό θειικό ὄξύ, διαλύει τό ἀργίλιο μέ ἔκλυση διοξειδίου τοῦ θείου:



Τό ἀργίλιο ἐπίσης, διαλύεται ἀκόμα καί σέ ἀραιά διαλύματα καυστικῶν ἀλκάλιων καί δίνει εὐδιάλυτα ἀργιλικά ἄλατα:



Ἐνώνεται ἀπ' εὐθείας μέ τό θεῖο καί τό χλώριο. Σέ ὑψηλές θερμοκρασίες, ἐνώνεται μέ τό ἄζωτο πρὸς νιτρίδιο (AlN), πού διασπᾶται ἀπὸ τό νερό πρὸς ἀμμωνία, καί μέ ἄνθρακα ἐνώνεται πρὸς ἀνθρακαργίλιο (Al_4C_3), τό ὁποῖο μέ θερμό νερό, δίνει μεθάνιο:



Χρήσεις. Τό μεταλλικό ἀργίλιο χρησιμοποιεῖται στήν κατασκευή ἡλεκτρικῶν καλωδίων καί λεπτῶν φύλλων (πάχους 0,1 - 0,01 mm), πού χρησιμοποιοῦνται στή συσκευασία τροφίμων. Λόγω τοῦ μικροῦ του εἰδικοῦ βάρους, χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλη κλίμακα γιά τήν κατασκευή ἐλαφρῶν κραμάτων, στή βιομηχανία τῶν ἀεροπλάνων καί γενικά τῶν ὀχημάτων. Ἐπίσης λόγω τῆς ἀντοχῆς του στήν ἀτμοσφαιρική διάβρωση, χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλη ἔκταση στήν οἰκοδομική (στέγες, πλαίσια παραθύρων κ.ἄ.).

Τά κυριότερα ἀπὸ τά κράματά του, πού βρίσκουν πολλές ἐφαρμογές, εἶναι τό μαγνήσιο, τό ντουραλουμίνιο, ὁ μπροῦντζος ἀλουμινίου κ.ἄ.

Τέλος, χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλη κλίμακα στήν κατασκευὴ οἰκιακῶν σκευῶν. Κόνις ἀργιλίου, διασπαρμένῃ μέσα σέ τερεβινθέλαιο (νέφτι), χρησιμοποιεῖται στήν προστατευτικὴ ἐπικάλυψη μεταλλικῶν ἐπιφανειῶν.

8.2 Ὄξειδιο τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3 - ἀλουμίνα).

Ἀπαντᾷ στή φύση ὡς κουρούνδιο, ζαφεῖρι, ρουμπίνι καί τοπάζιο σέ μορφή κρυστάλλων χρωματισμένων ἀπὸ προσμίξεις μεταλλικῶν ὀξειδίων. Οἱ πολῦτιμοι αὗτοί λίθοι παρασκευάζονται καί συνθετικά ἀπὸ τό ὀξειδιο τοῦ ἀργιλίου καί τά ἀντίστοιχα μεταλλικά ὀξείδια. Ἔτσι, τά τεχνητά ρουμπίνια παρασκευάζονται μέ τήξη στήν ὀξυυδρική φλόγα, ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου (Al_2O_3) μέ ὀξειδιο τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου (Cr_2O_3) σέ ἀναλογία 2,5% περίπου, ἐνῶ τά τεχνητά ζαφεῖρια παρασκευάζονται μέ σύντηξη ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου μέ τριοξείδιο τοῦ σιδήρου (Fe_2O_3) σέ ἀναλογία 1% καί διοξείδιο τοῦ τιτανίου (TiO_2) σέ ἀναλογία 0,5%. Τό ὀξειδιο τοῦ ἀργιλίου ἀπαντᾷ καί σέ μορφή σμύριδας (στή Νάξο), ἡ ὁποία εἶναι κοκκώδης παραλλαγή καί περιέχει προσμίξεις τριοξειδίου τοῦ σιδήρου καί ὀξειδίου τοῦ πυριτίου.

Τό κορούνδιο λαμβάνεται τεχνητά ὡς παραπροϊὸν τῆς μεταλλουργίας ὅταν χρησιμοποιοῦμε τήν ἀργλιοθερμικὴ μέθοδο. Τόσο τό τεχνητό αὐτό κορούνδιο ὅσο καί ἡ σμύριδα χρησιμοποιοῦνται: σάν λειαντικά λόγω τῆς μεγάλης σκληρότητάς τους.

Τό όρυκτό όξειδίο τοϋ άργιλίου παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα (9 στήν κλίμακα τοϋ *Mohs*).

Τό όξειδίο τοϋ άργιλίου μπορεί νά παρασκευασθεῖ από διαλύματα αλάτων τοϋ άργιλίου, στά, όποια προσθέτομε ύδροξείδιο αλκαλίου (όχι σέ περίσσεια), όπότε καταβυθίζεται ύδροξείδιο ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Αυτό στή συνέχεια πυρώνεται, όπότε μετατρέπεται διαδοχικά στους 80°C σέ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, στους 230°C σέ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ καί τελικά, σέ ύψηλότερη θερμοκρασία, δίνει τό καθαρό όξειδίο (Al_2O_3).

Τό όξειδίο τοϋ άργιλίου εἶναι έπαμφοτερίζον, άντιδρά, δηλαδή, καί μέ όξέα καί μέ διαλύματα καυστικών αλκαλίων, όπως έχομε αναφέρει παραπάνω. Μέ τά διαλύματα τών καυστικών αλκαλίων δίνει άργιλικά άλατα, τά όποια ύδρολύονται εύκολα. Διαλύεται έπίσης σέ τηγμένα άλκάλια. Τό όξειδίο τοϋ άργιλίου έχει πολύ ύψηλό σημείο τήξεως (2050°C). Παρουσιάζει καταλυτικές ιδιότητες, πού εξαρτώνται από τόν τρόπο παρασκευής του.

8.3 Θεϊκό άργίλιο [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$].

Τό θεϊκό άργίλιο μπορεί νά παρασκευασθεῖ, άν διαλυθεῖ όξειδίο τοϋ άργιλίου σέ πυκνό καί θερμό θεϊκό όξύ, καί τό διάλυμα ψυχθεῖ, όπότε αποβάλλονται ένυδροι κρύσταλλοι $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Στή βιομηχανία, παρασκευάζεται μέ κατεργασία άργίλιου ή βωξίτη μέ πυκνό θεϊκό όξύ. Στή συνέχεια προστίθεται νερό, πού διαλύει τό θεϊκό άργίλιο, όχι όμως καί τό όξειδίο τοϋ πυριτίου ή τίς άλλες προσμίξεις.

Τό θεϊκό άργίλιο χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλα ποσά στή βιομηχανία τοϋ χαρτιοϋ, γιά τή στίλβωσή του καί στήν παρασκευή τεχνητοϋ κρυσολίθου (μέ σύντηξή του μαζί μέ φθοριοϋδρο νάτριο). Χρησιμοποιεῖται έπίσης καί σάν πρόστυμμα στή βαφική, έπειδή τό ύδατικό του διάλυμα ύδρολύεται καί δίνει ύδροξείδιο τοϋ άργιλίου σέ πολύ λεπτό διαμερισμό. Τό ύδροξείδιο τοϋ άργιλίου έπικάθεται στίς ίνες τοϋ ύφάσματος καί σχηματίζει μέ τό χρώμα τής βαφής χρωστική λάκκα. Μέ τόν τρόπο αυτό στερεώνονται τά χρώματα προστύψεως έπάνω στίς ίνες τοϋ ύφάσματος.

8.4 Στυπτηρίες.

Ό όρος στυπτηρία δόθηκε άρχικά στό διπλό θεϊκό άλας καλίου - άργιλίου τοϋ τύπου $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ή $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), τό όποιο άποτελεῖ τήν κοινή στυπτηρία (στύψη). Ός στυπτηρίες γενικά χαρακτηρίζονται διπλά θεϊκά άλατα τοϋ τύπου $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}'_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (ή $\text{MM}'(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), όπου Μ καί Μ' εἶναι μονοσθενές καί τρισθενές μέταλλο αντίστοιχα. Οι στυπτηρίες εἶναι σώματα ισόμορφα, πού κρυσταλλώνονται σέ όκτάεδρα.

Η στυπτηρία καλίου - άργιλίου εἶναι γνωστή από πολύ παλιά καί χρησιμοποιεῖται στή βαφική (ώς πρόστυμμα), στή βυρσοδεψία (ώς δεψική ύλη) καί στή θεραπευτική (ώς αίμοστατικό, λόγω τών στυπτικών ιδιοτήτων τής). Άπαντά σέ ήφαιστειογενείς περιοχές, όπου εἶναι πολύ πιθανό νά προήλθε από τήν επίδραση τών θειωδών ατμών τών ήφαιστείων σέ άστριους (πυριτικά πετρώματα τοϋ K, Na, Ca, Al κά.)

8.5 Πυριτικά άλατα τοϋ άργιλίου — Κεραμεική.

Όπως αναφέραμε, τά πυριτικά άλατα τοϋ άργιλίου μαζί μέ μέταλλα τών άλκα-

λίων και αλκαλικών γαιών, άπαντούν σέ άφθονία στή φύση σάν άστριοι μαρμαρυγίες, γρανίτες κ.ά.

Η μακροχρόνια επίδραση του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας στά πετρώματα αυτά, προκαλεί την άποσύνθεσή τους προς κύριο προϊόν, τό ένυδρο πυριτικό άργίλιο. Αυτό, μέ διάφορες προσμίξεις, άποτελεί την άργιλο. Πολύ καθαρή μορφή της άργίλου είναι ό καολίνη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ένώ πολύ άκάθαρτο είδος της είναι ό πηλός, πού περιέχει προσμίξεις όξειδίων του σιδήρου, άμμου και άνθρακικών αλάτων του άσβεστίου και μαγνησίου.

Η παρασκευή των διαφόρων άντικειμένων άργιλοπλαστικής και κεραμικής, στηρίζεται στήν ιδιότητα πού έχουν τά διάφορα είδη άργίλου, νά δίνουν μέ τό νερό πλαστική μάζα, ή όποία μπορεί νά διαμορφωθεί σέ διάφορα άντικείμενα. Αύτά ψήνονται σέ θερμοκρασία μεγαλύτερη άπό τούς 600°C, όπότε σκληρύνονται και γίνονται άνθεκτικά στήν επίδραση του νερού.

Ανάλογα μέ τή θερμοκρασία, στήν όποία θά ψηθούν, τά άντικείμενα πού προκύπτουν είναι ή πορώδη (οι πόροι δημιουργούνται άπό τή διαφυγή του νερού) ή συμπαγή, άν ή θερμοκρασία άνυψωθεί μέχρι νά άρχίσει ή τήξη (1400°C), όπότε τά πιο εύηχτα συστατικά τους μίγματος τήκονται και γεμίζουν τούς πόρους.

Τά είδη πορσελάνης προέρχονται άπό καθαρό καολίνη, λευκή άμμο και άστριο. Η θερμοκρασία, πού ψήνονται, άνεβαίνει στους 1400°C και τό προϊόν, πού προκύπτει, είναι συμπαγές ήμιαδιαφάνες και πολύ σκληρό.

Τά φαγεντιανά είδη (Faience) λαμβάνονται σέ χαμηλότερη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι πορώδη. Αφού καλυφθεί ή επιφάνειά τους άπό εύηχτο μίγμα όξειδίων (συνήθως του μολύβδου, ψευδαργύρου και κασσιτέρου), ψήνονται άλλη μιά φορά, όπότε τό μίγμα αυτό μετατρέπεται σέ συμπαγή υαλώδη μάζα επάνω στήν επιφάνεια του άντικειμένου. Έτσι τό άντικείμενο καθίσταται σκληρό και άδιαπέραστο άπό τό νερό.

Τά άντικείμενα της κοινής άγγειοπλαστικής κατασκευάζονται άπό κοινή άργιλο και ή θερμοκρασία πού ψήνονται δέν ύπερβαίνει τούς 900°C. Συνήθως είναι πορώδη και ή επικάλυψη της επιφάνειάς τους μέ υαλώδη μάζα πραγματοποιείται μέ προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο άντικείμενο κατά τήν πυρωσή του. Έτσι σχηματίζεται επάνω στήν επιφάνειά του στρώμα συμπαγούς άργιλοπυριτικού νατρίου.

Τέλος, τά διάφορα είδη οίκοδομικής, τουβλα, κεραμίδια κ.ά. κατασκευάζονται έπίσης άπό κοινή άργιλο, ή όποία, λόγω των προσμιξεών της ποικίλλει σέ χρώμα άπό έρυθρό έως κίτρινο. Η θερμοκρασία, πού ψήνονται, είναι 1000°C περίπου και τά προϊόντα πού λαμβάνονται είναι πορώδη.

8.6 Κασσίτερος (Sn).

Προέλευση. Ο κασσίτερος άπαντά πολύ σπάνια έλεύθερος στή φύση (Σιβηρία, Γουϊάνα, Νιγηρία κ.ά.). Τό κυριότερο όρυκτό του είναι ό κασσιτερίτης (SnO_2). Πιο σπάνια βρίσκεται και σάν σταννίτης ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$).

Παρασκευή. Η εξαγωγή του κασσιτέρου γίνεται άπό μεταλλεύματα του κασσιτερίτη, πού περιέχουν διοξείδιο του κασσιτέρου σέ ποσοστό μεγαλύτερο άπό 1%. Στο πρώτο στάδιο, τό όρυκτό άλέθεται και έμπλουτίζεται μέ επίπλευση. Τό προϊόν της επίπλευσης, άφού άπαλλαγεί άπό τίς γαιώδεις προσμίξεις, ύποβάλλεται σέ φρύξη μέσα σέ περιστροφικές καμίνους, για νά άπομακρυνθούν τό θέιο και τό άρ-

σενικό υπό μορφή πτητικών οξειδίων. Στή συνέχεια υποβάλλεται σέ μαγνητικό διαχωρισμό, γιά νά απομακρυνθῇ τό βολφράμιο καί τυχόν ἄλλες μαγνητικές προσμίξεις καί πλένεται μέ νερό, γιά νά απομακρυνθοῦν τά διάφορα εὐδιάλυτα προϊόντα τῆς ὀξειδώσεως, ὅπως π.χ. ὁ θειικός χαλκός. Διάφορα ἄλλα ὀξείδια, πού τυχόν ὑπάρχουν, ἀπομακρύνονται ὕστερα ἀπό κατεργασία μέ ὑδροχλωρικό ἢ θειικό ὀξύ.

Τό προϊόν ὄλων τῶν παραπάνω κατεργασιῶν, γνωστό ὡς μέλας κασσίτερος, ἀναμιγνύεται μέ ἀνθρακίτη καί ἀνάγεται μέσα σέ περιστροφικές καμίνους, σέ θερμοκρασία 750° - 1000°C:



Τό μέταλλο πού λαμβάνεται, ἔχει καθαρότητα 90 - 97%. Καθαρίζεται παραπέρα μέ τήξη, ὁπότε ὁ κασσίτερος, σάν περισσότερο εὐτηκτος ἀπό τίς μεταλλικές προσμίξεις, τήκεται πρῶτος καί ἀπομακρύνεται. Πολύ καθαρό κασσίτερο παίρνομε μέ ἡλεκτρολυτική κάθαρση.

Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ὁ κασσίτερος εἶναι ἀργυρόλευκο, λαμπρό, μαλακό μέταλλο, πού τήκεται στούς 232°C καί ζεῖει στούς 2270°C. Μπορεῖ πολύ εὐκόλα νά γίνει λεπτό σύρμα καί πάρα πολύ λεπτό φύλλο. Εἶναι στοιχειῶ ἀλλοτροπικό. Κάτω ἀπό 13,2°C, ἡ πιό σταθερή μορφή του εἶναι τεφρόχρους κόνις (α-κασσίτερος). Μεταξύ 13,2°C καί 161°C, παρουσιάζεται, ὅπως ἀναφέραμε, μέ μορφή ἀργυρολεύκου μετάλλου (β-κασσίτερος), ἐνῶ σέ υψηλότερες θερμοκρασίες ἀποκτᾷ εὐθρυπτη μορφή (γ-κασσίτερος).

β) **Χημικές.** Παραμένει ἀμετάβλητος τόσο στό ξερό ἀέρα ὅσο καί παρουσία ὑγρασίας. Ὅταν θερμανθῇ στόν ἀέρα σέ θερμοκρασία πάνω ἀπό 200°C, μετατρέπεται σέ διοξείδιο τοῦ κασσιτέρου. Ἐνώνεται ἀπ' εὐθείας μέ τό χλώριο πρὸς τετραχλωριῶχο κασσίτερο. Δέν ἐνώνεται ἀπ' εὐθείας μέ τό ἄζωτο καί τόν ἀνθρακα.

Διαλύεται στό ὑδροχλωρικό καί ἀραιό θειικό ὀξύ μέ ἔκλυση ὑδρογόνου:



Μέ τό πυκνό θειικό ὀξύ δίνει δισθενή θειικό κασσίτερο, ἐνῶ μέ τό πυκνό καί θερμό θειικό ὀξύ δίνει τετρασθενή θειικό κασσίτερο:



Μέ τό νιτρικό ὀξύ δίνει διάφορα προϊόντα, ἀνάλογα μέ τή συγκέντρωση καί τή θερμοκρασία τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξέος. Ἐτσι, μέ ἀραιό νιτρικό ὀξύ δίνει νιτρικό δισθενή κασσίτερο, ἐνῶ μέ πυκνό νιτρικό ὀξύ ἀποβάλλει ἀδιάλυτο ἔνυδρο διοξείδιο $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, στό ὁποῖο ἀποδίδεται καί ὁ τύπος H_2SnO_3 (μετακασσιτερικό ὀξύ).

Διαλύεται ἀπό τά πυκνά καυστικά ἀλκάλια πρὸς κασσιτερικά ἄλατα μέ ἔκλυση ὑδρογόνου:



Χρήσεις. Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται ευρύτατα, λόγω της άντοχής του στον αέρα και επειδή γενικά δέν οξειδώνεται εύκολα. Έτσι, μεγάλα ποσά του χρησιμοποιούνται για την έπικασιτέρωση του σιδήρου, ή οποία συνήθως γίνεται με έμβασση του σιδήρου μέσα σέ τηγμένο κασσίτερο. Ο έπικασιτερωμένος σίδηρος όνομάζεται λευκοσίδηρος (τενεκές). Διακρίνεται για τή μεγάλη του άντοχή στον αέρα, τήν ύγρασία και τό νερό και χρησιμεύει για τήν κατασκευή δοχείων και κουτιών για κονσέρβες, συρμάτων κ.ά. Έκτός από τό σίδηρο, έπικασιτερώνονται και άλλα μέταλλα, όπως π.χ. ό χαλκός στά χάλκινα μαγειρικά σκεύη και στά χάλκινα σύρματα.

Ο κασσίτερος αποτελεί συστατικό πολλών κραμάτων, όπως ό μπρούντζος (Cu και 8-10% Zn), τό συγκολλητικό κράμα (καλάϊ 30 - 70% Sn και 70 - 30% Pb), τό μέταλλο Britannia (Sn - Sb - Cu) κ.ά. Σημαντικές ποσότητες κασσίτερου χρησιμοποιούνται σέ μορφή λεπτών φύλλων, στή συσκευασία τών τροφίμων και στήν κατασκευή ήλεκτρικών πυκνωτών.

8.7 Μόλυβδος (Pb).

Προέλευση. Άπαντά σπάνια ελεύθερος στή φύση. Τό σπουδαιότερο όρυκτό του είναι ό γαληνίτης (PbS), από τόν όποίο και έξάγεται. Στήν Ελλάδα γαληνίτης υπάρχει στό Λαύριο. Άλλα όρυκτά του μόλυβδου είναι ό άγγλεζίτης (PbSO₄), ό ψιμιθυίτης (PbCO₃), ό κροκοίτης (PbCrO₄), ό βουλφενίτης (PbMoO₄), ό πυρομορφίτης (3Pb₃(PO₄)₂ · PbCl₂). κ.ά.

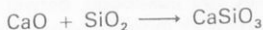
Παρασκευή. Ο μόλυβδος έξάγεται αποκλειστικά από τό γαληνίτη. Σέ μεταλλεύματα πλούσια σέ μόλυβδο και μικρής περιεκτικότητας σέ πυριτικά άλατα, εφαρμόζεται ή φρύξη, κατά τήν όποία μέρος του γαληνίτη μετατρέπεται σέ μονοξείδιο του μόλυβδου και σέ θειικό μόλυβδο, ενώ τό θείο οξειδώνεται σέ διοξείδιο του θείου:



Όταν τελειώσει ή φρύξη, ελαττώνεται τό ρεύμα του αέρα και αύξάνεται ή θερμοκρασία. Έτσι, τό μονοξείδιο του μόλυβδου και ό θειικός μόλυβδος αντιδρούν μέ τόν υπόλοιπο γαληνίτη και δίνουν μεταλλικό μόλυβδο:



Μέ προσθήκη όξειδίου του άσβεστίου, σχηματίζεται μέ τίς πυριτικές προσμίξεις εύτηκτη πυριτική σκωρία:



ή όποία έπιπλέει στό τηγμένο μέταλλο και άπομακρύνεται.

Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο μόλυβδος είναι μέταλλο άργυρόλευκο, μέ λάμψη πού ύποκυανίζει σέ πρόσφατη τομή. Είναι πολύ μαλακό, ώστε νά μπορεί νά κοπεί μέ μαχαίρι και



πολύ εύκολα μετατρέπεται σε φύλλα. Έχει μεγάλο ειδικό βάρος (11,34), χαμηλό σημείο τήξεως (327,4°C) και ζέει στους 1750°C.

β) **Χημικές.** Όξειδώνεται εύκολα στον αέρα. Η λαμπερή του επιφάνεια θαμπώνει αν έκτεθει στον αέρα, διότι καλύπτεται από πολύ λεπτό στρώμα μονοξειδίου και άνθρακικού μολύβδου, που προστατεύει το μέταλλο από την παραπέρα προσβολή του. Τό τηγμένο μέταλλο όξειδώνεται αργά στον αέρα προς λιθάργυρο (PbO), ο οποίος με παραπέρα πύρωση μετατρέπεται σε μίνιο (Pb₃O₄).

Ο μολυβδος δέν προσβάλλεται από το καθαρό νερό, ενώ παρουσία αέρα μετατρέπεται αργά προς υδροξείδιο:



τό οποίο, παρουσία και διοξειδίου του άνθρακα από τον αέρα, μετατρέπεται σε εύδιάλυτο άνθρακικό δισθενή μολυβδο Pb(HCO₃)₂.

Αντίθετα, η παρουσία στο νερό ευδιάλυτων άνθρακικών ή θειικών αλάτων, οδηγεί στο σχηματισμό δισθενούς άνθρακικού ή θειικού μολύβδου (PbCO₃ ή PbSO₄), που είναι αδιάλυτοι στο νερό και έτσι παρεμποδίζουν την παραπέρα προσβολή του μολύβδου από το νερό.

Απουσία αέρα δέν προσβάλλεται από μη όξειδωτικά όξέα. Αντίθετα, παρουσία αέρα προσβάλλεται ακόμα και από ασθενή όξέα, όπως το άνθρακικό, το όξικό και άλλα οργανικά όξέα.

Αντιδρά με το πυκνό και θερμό υδροχλωρικό όξύ με έκλυση υδρογόνου. Από το αραιό θειικό όξύ προσβάλλεται επιφανειακά προς θειικό δισθενή μολυβδο (PbSO₄), που είναι αδιάλυτος στο αραιό θειικό όξύ και έτσι παρεμποδίζεται η παραπέρα προσβολή του μολύβδου. Αντίθετα, ο θειικός δισθενής μολυβδος είναι ευδιάλυτος στο πυκνό θειικό όξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα το πυκνό και θερμό θειικό όξύ να διαλύει το μολυβδο με έκλυση διοξειδίου του θείου.

Τόσο το αραιό, όσο και το πυκνό νιτρικό όξύ διαλύουν το μολυβδο προς νιτρικό δισθενή μολυβδο, με έκλυση όξειδίων του αζώτου:



Προσβάλλεται επίσης από πυκνά διαλύματα καυστικών αλκαλίων και δίνει μολυβδώδη άλατα με έκλυση υδρογόνου:



Οι ενώσεις του μολύβδου είναι γενικά δηλητηριώδεις. Όταν λαμβάνονται σε μικρά ποσά, είτε με συνεχή έσωτερική λήψη, είτε με συνεχή εισπνοή αέρα, που περιέχει σε αιώρημα ενώσεως του μολύβδου, οδηγεί σε χρόνιες δηλητηριάσεις. Αυτό συμβαίνει π.χ. στις βιομηχανίες μεταλλουργίας ή χρωμάτων του μολύβδου.

Χρήσεις. Ο μεταλλικός μολυβδος χρησιμοποιείται πολύ στην κατασκευή σωληνών (παροχής μη ποσίμου νερού, αποχετεύσεως, προστασίας ηλεκτρικών αγωγών κ.ά.), συσσωρευτών μολύβδου και στην κατασκευή βλημάτων των πυροβόλων όπλων. Χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή διαφόρων ενώσεων του και ιδιαίτερα του λιθαργύρου, μίνιου, άνθρακικού μολύβδου και τετρααιθυλίουχου μολύ-

βδου (γιά τήν αύξηση τοῦ ἀριθμοῦ ὀκτανίων τῆς βενζίνης), καθὼς καί στήν παρασκευή τῶν διαφόρων κραμάτων του.

Τά κυριότερα κράματα τοῦ μολύβδου εἶναι τό συγκολλητικό κράμα (καλάϊ: 30 - 70% Pb καί 70 - 30% Sn), τό κράμα τυπογραφικῶν στοιχείων (Pb - Sn - Sb) καί τά εὐτηκτικά κράματα, ὅπως π.χ. τό κράμα *Newton* (Bi - Pb - Sn) μέ σημ. τήξεως 94,5°C, τό κράμα *Roose* (Bi - Pb - Sn) μέ σημ. τήξεως 93,7°C καί τό κράμα *Wood* (Bi - Pb - Sn - Cd) μέ σημ. τήξεως 60°C. Τά σκάγια εἶναι κατασκευασμένα ἀπό μολύβδο πού περιέχει 1% ἀρσενικό.

8.8 Ὄξειδια τοῦ μολύβδου.

Τά κυριότερα ὀξειδια τοῦ μολύβδου εἶναι τό μονοξείδιο (λιθάργυρος PbO), τό ἐπιταρτοξείδιο (μίνιο Pb₃O₄) καί τό διοξείδιο (PbO₂).

Μονοξείδιο τοῦ μολύβδου (λιθάργυρος PbO).

Τό ὀξείδιο αὐτό τοῦ μολύβδου μπορεῖ νά παρασκευασθεῖ ἀπό τήν πύρωση τοῦ ἀνθρακικοῦ ἢ τοῦ νιτρικοῦ μολύβδου:



Στή βιομηχανία, παρασκευάζεται μέ θέρμανση τοῦ μολύβδου σέ θερμοκρασία μεγαλύτερη ἀπό τό σημ. τήξεώς του (περίπου στούς 600°C) παρουσία αέρα.

Τό μονοξείδιο τοῦ μολύβδου εἶναι δίμορφο. Πάνω ἀπό 489°C, εἶναι σταθερή κίτρινη κρυσταλλική κόνις, πού ὀνομάζεται *Massicot*, ἐνῶ κάτω ἀπό τή θερμοκρασία αὐτή εἶναι ἐρυθρή σταθερή κρυσταλλική κόνις.

Ὁ ἐμπορικός λιθάργυρος εἶναι συνήθως μίγμα τῶν δύο αὐτῶν μορφῶν, ἐπειδὴ κατὰ τήν ψύξη δέν ἔχει προλάβει νά ὁλοκληρωθεῖ ἡ μετατροπή τῆς μιᾶς μορφῆς στήν ἄλλη. Χρησιμοποιεῖται στήν ὑαλουργία, στήν κεραμευτική (κατασκευή ὑαλωμάτων), στήν ἀγγειοπλαστική, καθὼς καί στή ζωγραφική σάν χρώμα.

Ἐπιταρτοξείδιο τοῦ μολύβδου (μίνιο Pb₃O₄).

Εἶναι κόνις μέ λαμπρό ἐρυθρό χρώμα καί σχηματίζεται κατὰ τήν ὀξείδωση τοῦ λιθαργύρου ἀπό τόν αέρα, στούς 430°C:

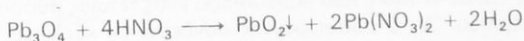


Μπορεῖ νά παρασκευασθεῖ καί μέ θέρμανση μεταλλικοῦ μολύβδου στήν ἴδια θερμοκρασία. Κατά τή θέρμανση τοῦ μίνιου μέ ἀραιό νιτρικό ὀξύ, ἀποβάλλεται ἀδιάλυτο διοξείδιο τοῦ μολύβδου.

Χρησιμοποιεῖται σάν ἐρυθρό χρώμα σέ μίγμα μέ λινέλαιο, στή βαφή τοῦ σιδήρου, γιά τήν προστασία του ἀπό τήν σκουριά. Ἐπίσης χρησιμοποιεῖται στήν ὑαλουργία.

Διοξείδιο τοῦ μολύβδου (PbO₂).

Εἶναι κόνις μέ καστανό χρώμα καί μπορεῖ νά παρασκευασθεῖ κατὰ τήν ἐπίδραση νιτρικοῦ ὀξέος σέ μίνιο:



ή κατά την επίδραση υποχλωριωδών αλάτων ή χλωρασβέστου, σέ διαλύματα αλάτων διασθενούς μολύβδου.

Καθαρό διοξειδίο του μολύβδου μπορεί νά ληφθεῖ στήν ἀνοδο, κατά την ἡλεκτρόλυση ὀξίνου διαλύματος ἁλατος τοῦ μολύβδου, μέ ἡλεκτρόδια ἀπό λευκόχρυσο.

Εἶναι ἰσχυρό ὀξειδωτικό. Ὁξειδώνει τά ὕδραλογόνα (ἐκτός ἀπό τό ὕδροφθόριο) σέ ἐλεύθερα ἁλογόνα. Κατά τή θέρμανσή του, διασπᾶται σέ μονοξειδίο τοῦ μολύβδου καί ὀξυγόνο.

Τό διοξειδίο τοῦ μολύβδου χρησιμοποιεῖται στήν κατασκευή σπέρτων, σάν ὀξειδωτικό, καί τήν παρασκευή τῶν συσσωρευτῶν μολύβδου.

8.9 Ἀνθρακικός μόλυβδος (PbCO_3).

Ἀπαντᾷ στή φύση σάν ψιμυθίτης. Μπορεῖ νά παρασκευασθεῖ, ἂν διαβιβασθεῖ διοξειδίο τοῦ ἀνθρακα μέσα σέ διάλυμα ὀξικοῦ μολύβδου, ἢ ἂν προστεθεῖ ὀξικός ἢ νιτρικός μόλυβδος σέ διάλυμα ἀνθρακικοῦ ἀλκαλίου.

Κατά τήν προσθήκη εὐδιαλύτου ἀνθρακικοῦ ἁλατος (π.χ. Na_2CO_3) σέ διάλυμα ἁλατος τοῦ μολύβδου ἐν θερμῷ, ἀποβάλλεται δυσδιάλυτος βασικός ἀνθρακικός μόλυβδος, ὁ ὁποῖος σέ καθαρή κατάσταση ἔχει τή σύσταση $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Ὀνομάζεται λευκό τοῦ μολύβδου (στουπέτσι) καί χρησιμοποιεῖται σάν ἐλαιόχρωμα μεγάλης καλυπτικῆς ἱκανότητος.

Στή βιομηχανία, ὁ βασικός ἀνθρακικός μόλυβδος παρασκευάζεται σέ μεγάλα ποσά κατά τήν επίδραση ὀξικοῦ ὀξέος καί διοξειδίου τοῦ ἀνθρακα σέ λεπτά φύλλα μολύβδου.

Τό λευκό τοῦ μολύβδου πλεονεκτεῖ ἀπό τά ἄλλα χρώματα, λόγω τῆς μεγαλύτερης ἐπικαλυπτικῆς ἱκανότητάς του. Μειονεικτεῖ ὅμως κατά τό ὅτι εἶναι τοξικό καί ἐπειδὴ προσβάλλεται εὐκόλα ἀπό τό ὕδρόθειο, τό ὁποῖο τό μαυρίζει, λόγω σχηματισμοῦ μαύρου θειοῦχου μολύβδου (PbS). Γιά τοὺς λόγους αὐτοὺς, ἐκτός ἀπό τό λευκό τοῦ μολύβδου, χρησιμοποιοῦνται καί ἄλλα χρώματα, τά κυριότερα ἀπό τά ὁποῖα εἶναι τό λευκό τοῦ ψευδαργύρου (ZnO), τό λευκό τοῦ τιτανίου (TiO_2) καί τό λιθοπόνιο ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$). Τά χρώματα αὐτά ἔχουν βέβαια μικρότερη ἐπικαλυπτική ἱκανότητα ἀπό τό λευκό τοῦ μολύβδου, δέν παρουσιάζουν ὅμως τά μειονεκτήματά του.

8.10 Συσσωρευτές μολύβδου.

Οἱ ἡλεκτρικοὶ συσσωρευτές εἶναι μέσα μετατροπῆς τῆς χημικῆς ἐνέργειας σέ ἡλεκτρική. Σέ ἀντίθετα πρὸς τά γαλβανικά στοιχεῖα, τά ὁποῖα καταστρέφονται ὅσο παρέχουν ἡλεκτρική ἐνέργεια λόγω φθορᾶς τῶν ἡλεκτροδίων τους, οἱ συσσωρευτές μποροῦν νά ἐπανέλθουν στήν ἀρχική τους κατάσταση μετὰ τήν ἐκφόρτισή τους. Αὐτό ἐπιτυγχάνεται μέ ἀναστροφή τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, πού λαμβάνει χώρα κατά τή διάρκεια τῆς λειτουργίας τους. Οἱ συσσωρευτές μολύβδου (σχ. 8.10α καί 8.10β) ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο διάτρητες πλάκες ἀπὸ μόλυβδο. Ἡ μία εἶναι γεμάτη μέ σπογγώδη μόλυβδο καί ἡ ἄλλη μέ διοξειδίο τοῦ μολύβδου. Καί οἱ δύο πλάκες εὐρίσκονται μέσα σέ διάλυμα θεικοῦ ὀξέος, περιεκτικότητος 30% κατὰ βάρος (πυκνότητα 1,24). Ἡ τάση, πού παρουσιάζει ἕνας τέτοιος συσσωρευτής, εἶναι ἴση πρὸς 2V περίπου. Ἄν ὁ συσσωρευτής συνδεθεῖ σέ κύκλωμα, τότε παρέχει

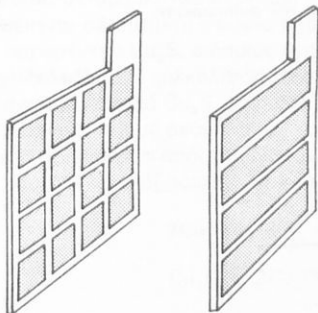
ηλεκτρικό ρεύμα, μέχρις ότου έκφορτισθεί. Κατά τή διάρκεια τής έκφορτίσεώς του, τά ιόντα SO_4^- του θειικού όξέος κινούνται προς τό ηλεκτρόδιο μέ τό σπογγώδη μόλυβδο, τόν όποιο καί μετατρέπουν σέ θειικό μόλυβδο. Τά ιόντα του ύδρογόνου, έξ άλλου, κινούνται προς τό ηλεκτρόδιο μέ τό διοξείδιο του μολύβδου, τό όποιο καί ανάγουν προς μονοξείδιο του μολύβδου, πού τελικά, μέ τήν επίδραση του θειικού όξέος μετατρέπεται σέ θειικό μόλυβδο. Έπομένως, κατά τήν έκφόρτιση, λαμβάνουν χώρα οι έξής χημικές αντιδράσεις:



Γιά τή φόρτιση του συσσωρευτή καί τήν επαναφορά του στην αρχική του κατάσταση διαβιβάζεται σ' αυτόν ηλεκτρικό ρεύμα μέ αντίθετη φορά. Δηλαδή ή άνοδος του συσσωρευτή συνδέεται μέ τό θετικό πόλο ηλεκτρικής μηχανής καί ή κάθοδος του μέ τόν άρνητικό. Οι αντιδράσεις κατά τή φόρτιση, είναι οι έξής:

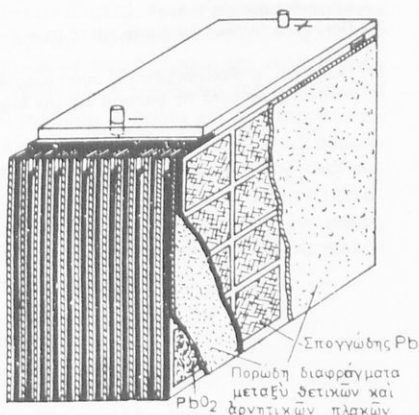


Μέ τίς αντιδράσεις αυτές, οι πλάκες του συσσωρευτή επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση καί ό συσσωρευτής είναι καί πάλι έτοιμος γιά λειτουργία. Έπομένως, κατά τή φόρτιση του συσσωρευτή, ή ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σέ χημική καί αποθηκεύεται σ' αυτόν. Κατά τήν έκφόρτιση, ή αποθηκευμένη ενέργεια μετατρέπεται σέ ηλεκτρική.



Σχ. 8.10α.

Θετική ή άρνητική πλάκα συσσωρευτή μολύβδου.



Σχ. 8.10β.

Συσσωρευτής μολύβδου.

8.11 Έρωτήσεις.

1. Ποια είναι τα σημαντικότερα όρυκτά του Al; Νά περιγράψετε την ηλεκτρολυτική μέθοδο παραγωγής του Al.
2. Νά περιγράψετε χρησιμοποιώντας και τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις τη συμπεριφορά του Al στα όξέα.
3. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Al στο καθαρό νερό, στο θαλάσσιο νερό και στα διαλύματα των καυστικών αλκαλίων;
4. Ποιές είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Al, του Al_2O_3 και του $Al_2(SO_4)_3$;
5. Πώς παρασκευάζεται το άνθρακαργίλιο και ποιά είναι η εφαρμογή του;
6. Τι είναι οι στυπτηρίες και πού χρησιμοποιούνται. Ποιά είναι η κοινή στυπτηρία;
7. Τι είναι άργιλος; Σε ποιά αρχή στηρίζεται η άργιλοπλαστική και η κεραμευτική;
8. Τι διαφέρει η πορσελάνη από την Faience; Τι είναι η άγγειοπλαστική; Πώς κατασκευάζονται τα τούβλα;
9. Ποιά είναι η διαδικασία παραγωγής του Sn; Ποιές είναι οι άλλοτροπικές μορφές του Sn και του PbO;
10. Πώς συμπεριφέρεται ο Sn στα όξέα και στα πυκνά διαλύματα των καυστικών αλκαλίων; Νά αναφέρετε τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
11. Τι είναι: ο λευκοσίδηρος, το καλάνι και το μέταλλο Britannia.
12. Ποιές είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Sn και του Pb. Τι είναι τα κράματα: Newton, Roose και Wood;
13. Από ποιο ύλικό κατασκευάζονται τα σκάγια; Σε τι χρησιμοποιείται ο τετρααιθυλιοϋχος μόλυβδος;
14. Ποιά είναι τα κυριότερα όρυκτά τα Sn και του Pb;
15. Νά περιγράψετε τη διαδικασία παραγωγής του Pb με τη μέθοδο της φρύξεως. Πώς απαλλάσσεται από τις πυριτικές προσμίξεις;
16. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Pb στον αέρα και στο νερό (όταν είναι καθαρό ή όταν περιέχει άνθρακικά ή θειικά άλατα);
17. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Pb στα διαλύματα των όξεων και στα πυκνά διαλύματα καυστικών αλκαλίων; Νά αναγράψετε και τις σχετικές χημικές αντιδράσεις.
18. Πώς παρουσιάζονται τα όξειδια του μόλυβδου (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4) και ποιές είναι οι κυριότερες εφαρμογές τους;
19. Τι είναι το λευκό του μόλυβδου και τι ο ψιμμουθίτης; Πώς παρασκευάζεται ο $Pb(CO_3)_2$ και ποιές είναι οι εφαρμογές του;
20. Ποιά είναι τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα του λευκού του μόλυβδου ως χρωστικής ουσίας;
21. Πώς είναι κατασκευασμένοι οι συσσωρευτές Pb και σε τι χρησιμεύουν; Ποιές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση του συσσωρευτή;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

ΧΑΛΚΟΣ — ΑΡΓΥΡΟΣ — ΧΡΥΣΟΣ

9.1 Χαλκός (Cu).

Προέλευση. Ο χαλκός άπαντά έλεύθερος στή φύση στή Σιβηρία, Β. Αμερική κ.ά. Σέ μορφή όρυκτών άπαντά σέ πολλές χώρες καί ιδιαίτερα στήν Αμερική, Κογκό, Σιβηρία, Ιαπωνία. Τά κυριότερα άπό τά όρυκτά του είναι ό κυπρίτης (Cu_2O), ό μαλαχίτης [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$] ό χαλκοπυρίτης ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$), ό χαλκοσίνης (Cu_2S) καί ό άζουρίτης [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$]. Ο χαλκός συντελεί στή βιολογική άνάπτυξη όρισμένων ειδών του ζωικού καί φυτικού βασιλείου, όπου άπαντά επίσης. Έτσι, άπαντά στό αίμα των μαλακίων, στή χρωστική ουσία των έρωθρών πτερών όρισμένων πτηνών, καθώς επίσης καί σέ διάφορα φυτά, ιδιαίτερα σέ χαλκούχες περιοχές.

Παρασκευή. Η εξαγωγή του χαλκού άπό τά όρυκτά του, πραγματοποιείται μέ δύο μεθόδους, τήν ξηρά καί τήν ύγρά.

Κατά τήν ξηρά μέθοδο, τά μεταλλεύματα του χαλκού, λόγω τής μικρής περιεκτικότητάς τους, υποβάλλονται στήν άρχή σέ έμπλουτισμό, κυρίως μέ επίπλευση. Στή συνέχεια, άν πρόκειται γιά θειούχο όρυκτό (συνήθως χαλκοπυρίτη) υποβάλλεται σέ άτελή φρύξη, γιά νά απομακρυνθεί τό μεγαλύτερο ποσοστό του θείου καί νά μετατραπεί ό σίδηρος σέ τριοξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), ενώ ό χαλκός παραμένει ως Cu_2S . Τό προϊόν, πού παίρνομε άπό τή φρύξη, θερμαίνεται κατόπιν σέ ύψηλή θερμοκρασία μέσα σέ ειδική φλογοβόλο κάμινο, μέ λίγο άνθρακα καί συλλιπάσματα πλούσια σέ όξείδιο του πυριτίου, μέ άποτέλεσμα τό τριοξείδιο του σιδήρου νά μετατρέπεται σέ εύτηκτη σκωρία πυριτικού σιδήρου, ή όποία καί απομακρύνεται. Έτσι, παραμένει ό Cu_2S , ό όποιος περιέχει λίγο σίδηρο (σέ μορφή FeS) καί ονομάζεται **χαλκόλιθος**. Ο χαλκόλιθος υποβάλλεται καί πάλι σέ όξειδωτική τήξη, καί παρέχει σχετικά καθάρó Cu_2S , ό όποιος θερμαίνεται άλλη μιά φορά σέ κάμινο (μετατροπέα Bessemer), μέ ρεύμα άέρα. Κατά τήν τελευταία αύτή θέρμανση, ένα μέρος του Cu_2S όξειδώνεται πρós όξείδιο Cu_2O , τό όποιο αντίδρά μέ τόν ύπόλοιπο χαλκόλιθο, πού δέν έχει όξειδωθεί, καί δίνει μεταλλικό χαλκό:



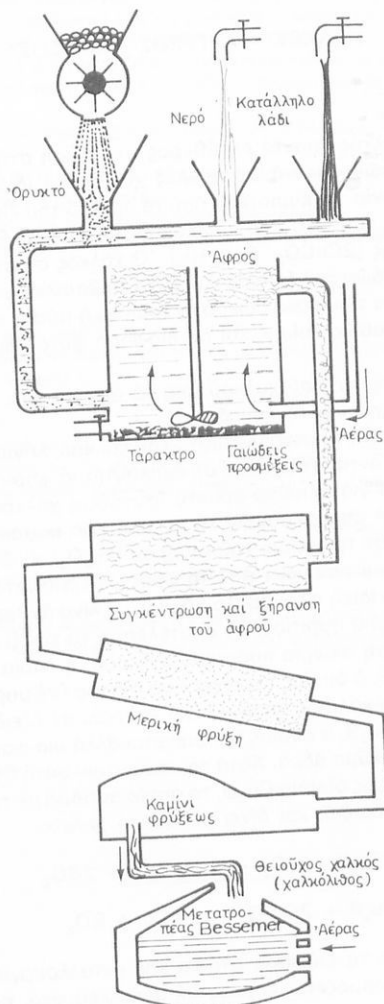
Τό σχήμα 9.1 δείχνει τά διάφορα στάδια τής μεταλλουργίας του χαλκού.

Η ύγρά μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σέ μεταλλεύματα, πού είναι πτωχά σέ χαλκό.

Ο χαλκός πού λαμβάνεται μέ τήν ξηρά μέθοδο περιέχει 2 - 3% περίπου άκα-

θαρσίες, κυρίως θείο και σίδηρο. Ο παραπέρα καθαρισμός του επιτυγχάνεται κυρίως με ηλεκτρόλυση από διάλυμα θειικού χαλκού (15 - 20%, που περιέχει και H_2SO_4 5 - 10%) με κάθοδο πλάκα από καθαρό χαλκό και άνοδο τόν ακάθαρτο.

Ο ηλεκτρολυτικά καθαρός χαλκός, που παίρνουμε με αυτό τον τρόπο, είναι καθαρότητας 99,96 - 99,99% και χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών.



Σχ. 9.1.

Διάγραμμα μεταλλουργίας χαλκού.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** 'Ο χαλκός είναι έρυθρό μέταλλο μέ ισχυρά μεταλλική λάμψη και μπορεί πολύ εύκολα νά γίνει λεπτό φύλλο ή σύρμα. Έχει είδ. βάρος 8,93, τήκεται στους 1083°C και ζέει στους 2310°C. Έχει τή μεγαλύτερη ειδική θερμική και ήλεκτρική αγωγιμότητα μετά τόν άργυρο, ένω μικρές προσμίξεις, ιδιαίτερα του πυριτίου και άρσενικοῦ, έλαττώνουν αίσθητά τήν αγωγιμότητά του.

Γί αυτό άκριβώς τό λόγo, γιά τήν κατασκευή ηλεκτρικῶν αγωγῶν χρησιμοποιεῖται χαλκός ηλεκτρολυτικά καθαρός.

β) **Χημικές.** 'Ο χαλκός είναι σταθερός στόν ξηρό άέρα, σέ συνηθισμένες θερμοκρασίες. Παρουσία ὁμως ύγρασίας και μέ τήν επίδραση τοῦ ὀξυγόνου και τοῦ διοξειδίου τοῦ άνθρακα τοῦ άέρα, καλύπτεται από βασικό άνθρακικό χαλκό $[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]$.

Όταν θερμανθεῖ στόν άέρα, δίνει ὀξειδίο τοῦ δισθενή χαλκοῦ (CuO), ένω, σέ θερμοκρασία ὑψηλότερη από 1100°C ὑποξείδιο τοῦ χαλκοῦ (Cu₂O).

'Ο χαλκός δέν ένώνεται άπ' εὐθείας μέ τό ὕδρογόνο. Από τοῦς ὕδατμoύς, προσβάλλεται μόνο σέ θερμοκρασία λευκοπυρώσεως, ὁπότε προκαλεῖται έλαφριά ὀξειδωσή του, πιθανῶς σάν άποτέλεσμα τῆς διασπάσεως τοῦ νεροῦ, στή θερμοκρασία αὐτή, πρὸς ὕδρογόνο και ὀξυγόνο.

Ένώνεται άπ' εὐθείας μέ τά άλογόνα, τό φωσφόρο, τό θείο, τό άρσενικό και τό πυρίτιο. Λόγω τοῦ άσθενoῦς ηλεκτροθετικοῦ χαρακτήρα του, δέν άντικαθιστᾶ τό ὕδρογόνο τῶν ὀξέων.

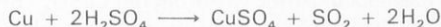
Τό άραιό θειικό ὀξύ και τό άραιό ὕδροχλωρικό δέν έπιδροῦν στό χαλκό. Παρουσία ὁμως άέρα, τό μέταλλο διαλύεται άργά στό άραιό θειικό ὀξύ και σχηματίζει νερό άντί ὕδρογόνου:



Διαλύεται επίσης άργά στό πυκνό και θερμό ὕδροχλωρικό ὀξύ, πρὸς ὀξύ τοῦ τύπου HCuCl₂:



Τό πυκνό θειικό ὀξύ διαλύει τό χαλκό, μέ έκλυση διοξειδίου τοῦ θείου:

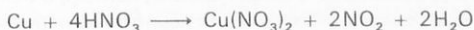


ένω, ταυτόχρονα μέ τό θειικό χαλκό, σχηματίζονται και μικρά ποσά θειούχου χαλκοῦ.

Τό άραιό νιτρικό ὀξύ διαλύει τό χαλκό, μέ έκλυση μονοξειδίου τοῦ άζώτου:



ένω, κατά τήν επίδραση πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος, σχηματίζεται διοξείδιο τοῦ άζώτου:



Παρουσία άέρα, ὁ χαλκός προσβάλλεται και από άσθενή ὀξέα, ὁπως π.χ. τό ὀξικό ὀξύ.

Χρήσεις. Ὁ χαλκός εἶναι ἀπὸ τὰ πρὸ σημαντικά μέταλλα. Χάρη στὴν ἄριστη ἡλεκτρική του ἀγωγιμότητα, τὴν ἀντοχή του στὸν ἀτμοσφαιρικό ἀέρα καὶ τὴν ιδιότητά του νὰ παρέχει μεγάλο ἀριθμὸ ἀνθεκτικῶν κραμάτων, ὁ χαλκός βρῖσκει πολ- λές ἐφαρμογές τόσο στὶς ἡλεκτρικές, ὅσο καὶ σέ κάθε εἶδους μεταλλικές κατα- σκευές.

Τὰ κυριότερα κράματα τοῦ χαλκοῦ εἶναι:

- α) Ὁ μπρούντζος (κρατέρωμα): Ἀποτελεῖται κυρίως ἀπὸ χαλκὸ καὶ κασσίτερο, μὲ μικρὸ ποσὸ ψευδαργύρου καὶ εἶναι κράμα πολὺ σκληρὸ καὶ ἀνθεκτικὸ.
- β) Ὁ μπρούντζος ἀργιλίου: Περιέχει μέχρι 10% ἀργίλιο καὶ εἶναι χρυσοκίτρινο κράμα, πολὺ ἀνθεκτικὸ στὶς κρούσεις καὶ τὶς ἀτμοσφαιρικές διαβρώσεις.
- γ) Ὁ ὀρείχαλκος: Εἶναι κράμα χαλκοῦ καὶ ψευδαργύρου.
- δ) Τὸ μέταλλο *Delta*: Εἶναι κράμα χαλκοῦ, ψευδαργύρου (σέ πολὺ μεγαλύτερη ποσότητα ἀπὸ ὅσο στὸν ὀρείχαλκο) καὶ σιδήρου. Εἶναι πολὺ ἀνθεκτικὸ στὴ διά- βρωση τοῦ θαλασσινοῦ νεροῦ.

ε) Τὸ μέταλλο *Monel* (Cu - Ni - Fe), ὁ γερμανικὸς ἀργυρος (Cu - Zn - Fe), τὸ μέ- ταλλο *Muntz* (Cu - Zn), τὸ μέταλλο *Constantan* (Cu - Ni - Mn) κ.ἄ.

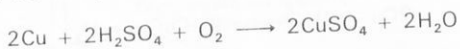
Ὁ χαλκὸς χρησιμοποιεῖται ἐπίσης στὴν κατασκευὴ κραμάτων γιὰ νομίσματα (χάλκινα, νικέλινα, ἀσημένια, χρυσά). Τέλος, χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν κατασκευὴ τῶν ἀλάτων του.

9.2 Θεϊκὸς χαλκός (CuSO₄).

Ὁ Θεϊκὸς χαλκός ἀπαντᾷ στὴ φύση μὲ τὴ μορφή πενταεὐδρου ἁλατος, τῆς χαλκάνθης (CuSO₄ · 5H₂O). Εἶναι τὸ πρὸ σημαντικὸ ἀπὸ τὰ ἅλατα τοῦ χαλκοῦ.

Παρασκευάζεται μὲ διάλυση χαλκοῦ σέ πυκνὸ θεϊκὸ ὀξύ ἢ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ σέ ἀραιὸ θεϊκὸ ὀξύ.

Βιομηχανικά, ὁ Θεϊκὸς χαλκός παρασκευάζεται σέ μεγάλη κλίμακα μὲ θέρμανση χαλκοῦ σέ ἀραιὸ θεϊκὸ ὀξύ, παρουσία ἀέρα:



Ἀπὸ τὰ ὕδατικά του διαλύματα ἀποβάλλονται, κατὰ τὴ συμπύκνωση, κυανοὶ κρύσταλλοι τοῦ πενταεὐδρου ἁλατος (γαλαζόπετρα CuSO₄ · 5H₂O). Μὲ θέρμαν- ση, οἱ κρύσταλλοι αὐτοὶ ἀποβάλλουν προοδευτικά τὸ κρυσταλλικὸ νερό τους. Ἔτσι μεταβάλλονται διαδοχικά σέ τριένυδρο (CuSO₄ · 3H₂O), μονοένυδρο (CuSO₄ · H₂O) καὶ τελικά, σέ θερμοκρασία ὑψηλότερη ἀπὸ 250°C, σέ ἀνυδρο ἅλας (CuSO₄), ποὺ εἶναι ἄχρους κόνις. Σέ πρὸ ὑψηλές θερμοκρασίες (650 - 700°C), ὁ Θεϊκὸς χαλ- κός διασπᾶται σέ ὀξείδιο τοῦ χαλκοῦ (CuO), ὀξείδια τοῦ θείου καὶ ὀξυγόνο.

Ὁ ἀνυδρὸς Θεϊκὸς χαλκός χρησιμοποιεῖται γιὰ τὴν ἀνίχνευση τοῦ νεροῦ, ἐπειδὴ ἀπορροφᾷ νερό ἀμέσως καὶ μετατρέπεται σὸ κυανὸ πενταένυδρο ἅλας του.

Ὁ Θεϊκὸς χαλκός χρησιμοποιεῖται στὴ βαφικὴ ὡς πρόστυμμα καὶ γιὰ τὴν παρα- σκευὴ ἀνοργάνων χρωμάτων καθὼς καὶ στὴ διαπότιση ξυλίνων στύλων (κατὰ τῆς εὐρωπαιέως). Σέ μίγμα μὲ ἄσβεστο (βορδιγάλλεις πολτός), ὁ Θεϊκὸς χαλκός χρη- σιμοποιεῖται στὴν ἀμπελοργία γιὰ τὴν καταπολέμηση τοῦ περονόσπορου. Χρησι- μοποιεῖται ἐπίσης στὴ γαλβανοπλαστική γιὰ λουτρά ἐπιχαλκώσεως, στὴ βυρσοδε-

ψία, στην κτηνιατρική, στη γεωπονία (διαχάλκωση τών σιτηρών γιά τήν ανάπτυξη τής ικανότητας του φύτρου) κ.ά.

9.3 Άργυρος (Ag).

Προέλευση. Ό άργυρος άπαντά έλεύθερος στή φύση, άλλοτε καθαρός καί άλλοτε μέ προσμίξεις χαλκού καί χρυσού (Ουράλια, Μεξικό, Χιλή, Περού, Καλιφόρνια κ.ά.).

Τά κυριότερα όρυκτά του είναι ό άργυρίτης (Ag_2S), ό πυραργυρίτης ($\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$), ό προυσιτίης ($3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) καί ό κεραργυρίτης (AgCl). Ό θειούχος άργυρος συνοδεύει πάντοτε τό γαληνίτη (PbS), μέ τόν όποίο είναι ισόμορφος. Σέ πολλές περιπτώσεις συναντάμε γαληνίτες, πού περιέχουν 2 - 3 kg άργύρου ανά τόνο γαληνίτη. Τά όρυκτά αυτά άποτελούν τήν κυριότερη πηγή έξαγωγής του άργυρου.

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής άργύρου είναι οι Η.Π.Α., τό Μεξικό, τό Περού, ή Νορβηγία, ή Βολιβία κ.ά. Μικρά ποσά άργύρου άπαντούν επίσης στους σιδηροπυρίτες καί τούς χαλκοπυρίτες. Τέλος, σέ πολύ μικρά ποσά, ό άργυρος περιέχεται στό θαλάσσιο νερό (10^{-5} g/l), στό όρυκτό χλωριούχο νάτριο, σέ όρισμένα είδη φυκιών καί φυτών καί στό βαρυτίτη τής Μήλου.

Παρασκευή. Ό άργυρος έξάγεται μέ τήν ξηρά καί ύγρά μέθοδο καθώς καί ήλεκτρολυτικά.

α) Ξηρά μέθοδος.

Είναι γνωστή καί ως **μέθοδος του μολύβδου**, έπειδή σάν πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται κυρίως οι γαληνίτες. Στηρίζεται στην άναγωγή τών μεταλλευμάτων του μολύβδου, κατά τήν όποία, ό άργυρος πού περιέχεται σ' αυτά, λαμβάνεται σέ κράμα μέ τό μόλυβδο. Από τό κράμα αυτό, άφου τό έμπλουτίσουμε σέ άργυρο, έξάγεται καθαρός άργυρος μέ κυπέλλωση (βλ. παρακάτω).

Ό έμπλουτισμός σέ άργυρο του κράματος, πού παίρνομε άρχικά, γίνεται μέ δύο τρόπους: μέ τή μέθοδο *Pattinson* καί μέ τή μέθοδο *Parkes* (ή του ψευδαργύρου).

1) **Μέθοδος Pattinson.** Είναι μιά κλασματική κρυστάλλωση. Κατ' αυτήν τήκεται τό άρχικό κράμα του μολύβδου-άργύρου καί αφήνεται νά κρυσταλλωθεί άργά. Έτσι αποβάλλονται άρχικά κρύσταλλοι μολύβδου, οι όποιοι απομακρύνονται. Η κλασματική αυτή κρυστάλλωση έπαναλαμβάνεται έφ' όσον οι κρύσταλλοι του μολύβδου, πού αποχωρίζονται, περιέχουν άργυρο περισσότερο από 0,001%. Μέ αυτό τόν τρόπο, τό κράμα μολύβδου-άργύρου, πού παραμένει, έμπλουτίζεται μέχρι 3% σέ άργυρο, πού είναι ή μέγιστη δυνατή περιεκτικότητα. Ό μόλυβδος καί ό άργυρος, σ' αυτή τήν άναλογία, άποτελούν εύτηκτικό κράμα. Στή συνέχεια, τό κράμα ύποβάλλεται σέ κυπέλλωση.

2) **Μέθοδος Parkes (ή μέθοδος ψευδαργύρου).** Είναι ή μέθοδος πού χρησιμοποιείται περισσότερο. Στηρίζεται στό γεγονός ότι ό μόλυβδος καί ό ψευδάργυρος έλάχιστα άναμιγνύονται σέ κατάσταση τήγματος, ενώ ό άργυρος διαλύεται περισσότερο στόν ψευδάργυρο παρά στό μόλυβδο. Κατά τή μέθοδο αυτή, τήκεται ό άργυρούχος μόλυβδος καί προστίθεται στό τήγμα (στούς 500°C) περίπου 10% μεταλλικός ψευδάργυρος. Κατά τήν ψύξη του μίγματος, δημιουργούνται δύο στοιβά-

δες. Η ανώτερη και έλαφρότερη αποτελείται από τό κράμα μολύβδου-ψευδαργύρου-αργύρου, πού περιέχει τό σύνολο σχεδόν του άργύρου του άρχικού κράματος, ενώ ή κατώτερη αποτελείται από μόλυβδο μέ έλάχιστο άργυρο. Μέ απόσταση τής επάνω στοιβάδας, αποστάζει ό ψευδάργυρος και παραμένει κράμα μολύβδου και άργύρου περιεκτικότητας 10 - 12% σέ άργυρο. Στη συνέχεια, τό κράμα αυτό υποβάλλεται σέ κυπέλλωση.

Κυπέλλωση. Είναί ή άρχαιότερη μέθοδος εξαγωγής άργύρου και αναφέρεται στη Βίβλο. Κατ' αυτή, 10 έως 15 τόννοι κράματος μολύβδου εμπλουτισμένου σέ άργυρο, υποβάλλονται σέ όξειδωτική τήξη μέσα σέ είδικές καμίνους. Τά τοιχώματα του χώρου τής καμίνου, όπου τοποθετείται τό κράμα (χώρος κυπελλώσεως) αποτελούνται από πορώδες ύλικό (άργιλοϋχος άσβεστος, τέφρα όστων κ.ά.). Η τήξη τελούνται από πορώδες ύλικό (άργιλοϋχος άσβεστος, τέφρα όστων κ.ά.). Η τήξη του κράματος πραγματοποιείται μέ εμφύσηση ρεύματος άέρα, τό όποιο κατευθύνει τίς φλόγες τής έστίας επάνω από τό τήγμα. Ό μόλυβδος όξειδώνεται πρós μονοξείδιο του μολύβδου (PbO), τό όποιο τήκεται και, παρασύροντας και τά τυχόν όξειδια των άλλων μετάλλων, ρέει και απομακρύνεται έξω από τήν κάμινο ή απορροφάται από τά τοιχώματα του χώρου κυπελλώσεως. Ό άργυρος παραμένει άμετάβλητος. Η κυπέλλωση θεωρείται ότι ολοκληρώθηκε, όταν, μετά τήν πλήρη απομάκρυνση του μολύβδου, εμφανίζεται στον πυθμένα του χώρου κυπελλώσεως ή λαμπερή μεταλλική επιφάνεια του τηγμένου καθαρού άργύρου, πού ονομάζεται **βασιλίσκος**. Τό μέταλλο, πού παίρνομε, έχει καθαρότητα 99,7 - 99,8% σέ άργυρο και μπορεί νά καθαρισθεί ακόμα πιό πολύ μέ κυπέλλωση σέ ύψηλή θερμοκρασία. Έτσι τά μέταλλα, πού υπάρχουν σέ μικρά ποσά (χαλκός, μόλυβδος, βισμούθιο κ.ά.), όξειδώνονται και παίρνομε άργυρο περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 99,9%.

β) Ύγρo μέθοδος.

Όνομάζεται και **μέθοδος των κυανιούχων** και είναι ή σημαντικότερη μέθοδος εξαγωγής του άργύρου. Κατ' αυτή, τά άργυροϋχα όρυκτά κονιοποιούνται και στη συνέχεια κατεργάζονται μέ πολύ άραιό διάλυμα (0,5%) κυανιούχου νατρίου. Έτσι, ό θειούχος ή χλωριούχος άργυρος των όρυκτων διαλύεται και μετατρέπεται σέ εύδιάλυτο σύμπλοκο άλας, τό άργυροκυανιούχο νάτριο:



Στό μίγμα, πού παίρνομε, διαβιβάζεται άέρας γιά πολλές μέρες, ώστε νά διαλυθεί και νά μετατραπεί σέ άργυροκυανιούχο άλας και ό έλεύθερος άργυρος.

Στή συνέχεια, ακολουθεί διήθηση, όποτε παίρνομε στό διήθημα τό εύδιάλυτο άργυροκυανιούχο άλας, από τό όποιο καταβυθίζεται ό άργυρος, μέ προσθήκη μεταλλικού ψευδαργύρου ή άργιλίου:



Ό άργυρος, πού καταβυθίστηκε, αποχωρίζεται μέ διήθηση, ξηραίνεται και τήκεται παρουσία νιτρικού καλίου, ώστε νά όξειδωθούν οι άκαθαρσίες από μόλυβδο ή ψευδάργυρο. Στη συνέχεια, ό άργυρος καθαρίζεται ήλεκτρολυτικά από διάλυμα νιτρικού άργύρου, πού έχει όξυνισθεί μέ νιτρικό όξύ, μέ κάθοδο πλάκα από καθαρό άργυρο και άνοδο τόν άκάθαρτο άργυρο.

γ) Ήλεκτρολυτικά.

Σημαντικά ποσά αργύρου λαμβάνονται από τή λάσπη, πού συγκεντρώνεται στην άνοδο κατά την ηλεκτρολυτική κάθαρση του χαλκού. Ή λάσπη τήκεται μέσα σε μῆτρες καί, στή συνέχεια, υποβάλλεται σε κατεργασία μέ πυκνό θειικό όξύ. Έτσι διαλύεται ό άργυρος, ενώ παραμένει αδιάλυτος ό χρυσός. Ό μεταλλικός άργυρος παραλαμβάνεται από τό διάλυμα μέ καταβύθιση από μεταλλικό σίδηρο ή χαλκό:



Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ό άργυρος είναι λευκό μέταλλο μέ ίσχυρά μεταλλική λάμψη. Είναι μαλακό (σκληρότητα 2,7), τήκεται στους 960,5°C καί ζέει στους 1927°C. Πολύ εύκολα μπορεί νά μετατραπεί σε λεπτά ήμιδιαφανή φύλλα πάχους 0,0003 mm καί σε πολύ λεπτά σύρματα (1 g αργύρου μπορεί νά δώσει σύρμα μήκους μεγαλύτερου από 2000 m). Είναι από όλα τά μέταλλα, ό καλύτερος άγωγός τῆς θερμότητας καί του ήλεκτρισμού. Κατά τήν άναγωγή διαλυμάτων αλάτων του, από μέταλλα περισσότερο ηλεκτροθετικά, λαμβάνεται σε μορφή κρυσταλλικής κόνεως, μέ χρώμα καστανό ή μαύρο.

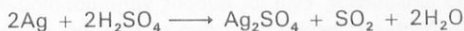
Κατά τήν τήξη του, ό άργυρος άπορροφά σημαντικά ποσά όξυγόνου, χωρίς νά άντιδρά μέ αυτό. Κατά τήν πήξη του, ξαναδίνει τό όξυγόνο μέ ταυτόχρονη έκτίναξη μικρών σταγόνων από τό τήγμα. Γιά τό λόγο αυτό, ό άργυρος είναι άκατάλληλος γιά τήν κατασκευή χυτών άντικειμένων.

β) **Χημικές.** Ό άργυρος είναι σταθερός στόν άέρα. Προσβάλλεται εύκολα από τά άλογόνα.

Δέν άντιδρά μέ άραιά μή όξειδωτικά όξέα, διότι, ως λιγότερο ήλεκτροθετικό από τό ύδρογόνο, δέν μπορεί νά τό άντικαταστήσει στό μόριο των όξέων.

Μαυρίζει κατά τήν επίδραση ύδροθείου ή θειούχων άλκαλίων, λόγω σχηματισμού θειούχου αργύρου (Ag_2S). Σ' αυτό τό γεγονός όφείλεται καί τό μαύρισμα των άσημένιων άντικειμένων μέ τήν πάροδο του χρόνου.

Τόσο τό νιτρικό όξύ (άραιό καί πυκνό), όσο καί τό πυκνό θειικό όξύ, διαλύουν τόν άργυρο:



Ό άργυρος είναι άπρόσβλητος από τήν άμμωνία, τά διαλύματα, καθώς καί τά τήγματα των καυστικών άλκαλίων.

Χρήσεις. Ό μεταλλικός άργυρος χρησιμοποιείται στην κατασκευή νομισμάτων, κοσμημάτων, άντικειμένων τέχνης καί οικιακών σκευών. Ό άργυρος, πού χρησιμοποιείται γι' αυτά, δέν είναι ποτέ καθαρός, αλλά πάντοτε σε κράμα μέ χαλκό, νικέλιο ή ψευδάργυρο. Έτσι, τό συνηθισμένο κράμα των νομισμάτων αποτελείται από 50% Ag, 40% Cu, 5% Ni, 5% Zn, ενώ τό κράμα των κοσμημάτων από 92,5% Ag καί 7,5% Cu. Ή προσθήκη χαλκού στόν άργυρο τόν καθιστά πιό σκληρό, εύτηκτο καί εύχυτο. Ή περιεκτικότητα σε άργυρο έκφράζεται επί τοις χιλίοις. Έτσι, τά άσημένια νομίσματα είναι περιεκτικότητας 900 - 950‰, ενώ τά άσημένια σκευή 800‰ σε άργυρο.

Ο άργυρος χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή καθρεφτών, στη γαλβανοπλαστική για έπαργυρώσεις και στην παρασκευή όρισμένων αλάτων του, που χρησιμοποιούνται στη φωτογραφική. Τέλος, στην ιατρική, χρησιμοποιούνται διάφορα παρασκευάσματα κολλοειδούς αργύρου, με τα όνόματα *Protargol*, *Collargol*, *Argol* κ.ά., ως αντισηπτικά.

Κατασκευή καθρεφτών αργύρου. Άμμωνιακά διαλύματα νιτρικού αργύρου (AgNO_3), που περιέχουν σε διάλυση τον άργυρο με μορφή άμμωνιακών συμπλόκων ιόντων $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, μπορούν να όξειδώσουν πολλές οργανικές ενώσεις, όπως π.χ. τη γλυκόζη, τη φρουκτόζη κ.ά. Κατά τις όξειδώσεις αυτές, ο άργυρος ανάγεται σε μεταλλικό άργυρο. "Αν η αναγωγή του διαλύματος έναμμωνίου αργύρου συντελεσθεί μέσα σε γυάλινο δοχείο ή σε έπαφή με γυάλινη πλάκα, ο μεταλλικός άργυρος επικάθεται σε αυτά και παίρνουμε καθρέφτη από λαμπρό μεταλλικό άργυρο.

Έπαργύρωση (γαλβανοπλαστική). Η επικάλυψη μεταλλικών αντικειμένων (από χαλκό, όρείχαλκο κ.ά.) από πολύ λεπτό στρώμα αργύρου, έπιτυγχάνεται σήμερα με **γαλβανική έπαργύρωση**.

Κατά την ήλεκτρολυτική έναπόθεση μεταλλικού αργύρου από διαλύματα νιτρικού αργύρου, ο άργυρος επικάθεται σε άνωμαλη έπίστρωση με χονδρούς κόκκους. Αντίθετα, αν η έναπόθεση πραγματοποιείται από διαλύματα, που περιέχουν έλάχιστη συγκέντρωση ιόντων αργύρου, τότε αυτή είναι λαμπρή και πολύ συνεκτική. Η πολύ μικρή συγκέντρωση ιόντων αργύρου μπορεί να πραγματοποιηθεί, αν κατά την έπαργύρωση χρησιμοποιηθεί διάλυμα, προερχόμενο από την προσθήκη περίσσειας κυανιούχου καλίου (KCN) σε διάλυμα νιτρικού αργύρου, όποτε ο άργυρος μετατρέπεται στο σταθερό αργυροκυανιούχο σύμπλοκό του:



πού δίσταται έλάχιστα σε ίοντα αργύρου και ίοντα κυανίου:



μέ αποτέλεσμα, η συγκέντρωση των έλευθέρων ιόντων αργύρου στο διάλυμα, να είναι πάρα πολύ μικρή.

Τά αντικείμενα, που πρόκειται να έπαργυρωθούν, τοποθετούνται στην κάθοδο του ήλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ ως άνοδος χρησιμοποιούνται πλάκες καθαρού αργύρου. Όταν διέρχεται ρεύμα μέσα από τό διάλυμα, τά ίοντα του αργύρου απόφορτιζονται και επικάλύπτουν την κάθοδο, ενώ τά ίοντα του κυανίου αποφορτίζονται στην άνοδο, με την όποια αντίδρουν προς κυανιούχο άργυρο. Αύτός μετατρέπεται από την περίσσεια των ιόντων κυανίου σε αργυροκυανιούχο σύμπλοκο. Έτσι διατηρείται σταθερή και περιορισμένη η συγκέντρωση των ιόντων αργύρου, σε όλη τη διάρκεια της ήλεκτρολύσεως.

9.4 Νιτρικός άργυρος (AgNO_3).

Είναι τό σπουδαιότερο από τά άλατα του αργύρου. Παρασκευάζεται κατά τη διάλυση μεταλλικού αργύρου σε άραιό νιτρικό όξύ και κρυστάλλωση του διαλύματος. Τήκεται στους 210°C . Οί κρύσταλλοί του φυλάγονται μέσα σε καστανόχρω-

μες ή μαύρες φιάλες, διότι, όπως όλα τα άλατα του αργύρου, προσβάλλεται και αυτός από το φως και μαυρίζει.

Μίγμα 10 μερών AgNO_3 και 1 μέρους KNO_3 , αποτελεί την «πέτρα της κολάσεως», ή οποία χρησιμοποιείται στην ιατρική για καυτηριάσεις, διότι πήζει το λεύκωμα.

Τόσο ο στερεός AgNO_3 , όσο και τα διαλύματά του, όταν έλθουν σε επαφή με το δέρμα ή με ασπρόρουχα ή με άλλες οργανικές ενώσεις, σχηματίζουν, με την επίδραση του φωτός, μαύρες κηλίδες, επειδή τα ιόντα του αργύρου ανάγονται σε μαύρο μεταλλικό άργυρο. Λόγω αυτής της ιδιότητάς του, χρησιμοποιείται στην παρασκευή μαύρης ανεξίτηλης μελάνης, που αποτελείται από διάλυμα νιτρικού αργύρου, άραβικό κόμμα και σινική μελάνη.

9.5 Άλογονούχες ενώσεις του αργύρου.

Χλωριούχος άργυρος (AgCl). Είναι από τα σπουδαιότερα όρυκτά του αργύρου (κεραργυρίτης). Σχηματίζεται σαν άσπρο ίζημα, κατά την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος ή ευδιάλυτου χλωριούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



Αν έκτεθει σε φως, μαυρίζει. Είναι πολύ δυσδιάλυτος στο νερό, ενώ διαλύεται στην άμμωνία. Χρησιμοποιείται στη φωτογραφική.

Βρωμιούχος άργυρος (AgBr). Σχηματίζεται σαν κιτρινωπό ίζημα, κατά την επίδραση υδροβρωμικού οξέος, ή ευδιάλυτου βρωμιούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή φωτογραφικών πλακών (φίλμς). Είναι ελάχιστα διαλυτός σε άμμωνιακά διαλύματα, ενώ διαλύεται εύκολα από διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Ιωδιούχος άργυρος (AgJ). Σχηματίζεται σαν κίτρινο ίζημα, κατά την προσθήκη υδροϊωδικού οξέος, ή ευδιάλυτου ιωδιούχου άλατος σε διάλυμα νιτρικού αργύρου:



Είναι αδιάλυτος σε άμμωνιακά διαλύματα, τα οποία μεταβάλλουν το χρώμα του σε λευκό. Είναι σώμα δίμορφο και χρησιμοποιείται και αυτός στη φωτογραφική.

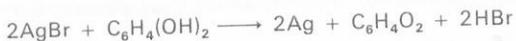
9.6 Φωτογραφική.

Στηρίζεται στην ευαισθησία, που παρουσιάζουν στο φως, όρισμένα μεταλλικά άλατα και ιδιαίτερα τα άλογονούχα άλατα του αργύρου.

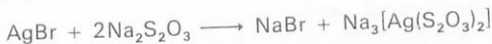
Τά συνηθισμένα φωτογραφικά φίλμς περιέχουν αιώρημα βρωμιούχου αργύρου επάνω σε ζελατίνα. Όταν έκτεθούν στο φως, σχηματίζεται επάνω τους μία άορατη εικόνα, λόγω της αναγωγής των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο, στα σημεία, όπου έπεσε το φως. Η άορατη αυτή εικόνα, στη συνέχεια, έμφανίζεται με έμβάπτιση του φίλμ μέσα σε αναγωγικό διάλυμα, π.χ. υδροκινόνης $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$, το



ὁποῖο μπορεῖ νά ἀναγάγει σέ μεταλλικό ἄργυρο, μόνο τίς περιοχές τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου, στίς ὁποῖες ἔχει ἤδη ἀρχίσει ἡ ἀναγωγή, λόγω τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτός:



Ἔτσι, δημιουργεῖται μία ἀρνητική εἰκόνα, ἡ ὁποία σταθεροποιεῖται στό φῶς μέ **στερέωσή** της, δηλαδή διάλυση τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου, πού δέν ἔχει ἀναχθεῖ καί ἐξακολουθεῖ νά εἶναι εὐπαθής στό φῶς, ἀπό διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



Τό φίλμ στή συνέχεια πλένεται καλά, ὥστε νά ἀπομακρυνθεῖ ἐντελῶς τό θειοθεικό νάτριο καί στεγνώνεται.

Ἡ θετική εἰκόνα λαμβάνεται μέ ἔκθεση στό φῶς τοῦ ἀρνητικοῦ φίλμ, ἀφοῦ προηγουμένως καλυφθεῖ μέ κατάλληλο φωτογραφικό χαρτί. Τό φωτογραφικό χαρτί ἔχει ἐπίστρωση βρωμιούχου ἀργύρου (ἢ χλωριούχου ἀργύρου, πού ἔχει εὐαισθητοποιηθεῖ μέ κιτρικό ἄργυρο). Μετά τήν ἔκθεση στό φῶς, ἡ θετική εἰκόνα πού παίρνομε, πλένεται μέ διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου, γιά νά διαλυθεῖ ὁ βρωμιούχος ἄργυρος πού δέν ἔχει προσβληθεῖ ἀπό τό φῶς. Ἐπειδή ἡ εἰκόνα, πού λαμβάνεται μέ αὐτό τόν τρόπο, ἔχει δυσάρεστο στήν ὄραση καστανέρυθρο χρῶμα, ἐμβαπτίζεται σέ διάλυμα χλωριούχου χρυσοῦ (AuCl_3), ἢ χλωριοχρυσικοῦ καλίου ($\text{KAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ἢ χλωριολευκοχρυσικοῦ καλίου (K_2PtCl_6). Ἔτσι, ἡ φωτογραφία ἀποκτᾷ εὐχάριστο καστανό ἢ τεφρό χρῶμα, διότι ὁ ἄργυρος τῆς εἰκόνας ἐπικαλύπτεται ἀπό χρυσό ἢ λευκόχρυσο:



Μέ νέες ἐκπλύσεις τῆς φωτογραφίας μέ διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου, ἀποκρύβεται ὁ χλωριούχος ἄργυρος πού εἶχε σχηματισθεῖ.

9.7 Χρυσός (Au).

Προέλευση. Ὁ χρυσός ἀπαντᾷ κατά κανόνα ἐλεύθερος στή φύση, μέ περιεκτικότητα σέ ἄργυρο ἀπό 0,4 ἕως 35%. Ὁ ἐλεύθερος χρυσός ἀπαντᾷ κυρίως σέ μορφή πολὺ μικρῶν κόκκων μέσα σέ χαλαζιακά πετρώματα, κατά τήν ἀποσάθρωση τῶν ὁποίων μεταφέρεται ἀπό τό νερό καί ἀποτίθεται λόγω τοῦ βάρους του μέσα στήν ἄμμο τῶν ποταμῶν. Ὁ χρυσός ἀπαντᾷ ἐπίσης σάν πρόσμιξη σέ ἄλλα μέταλλα, ὅπως π.χ. τό χαλκό καί τό μόλυβδο, λόγω τῆς παρουσίας του στά θειοῦχα ὀρυκτά, ἀπό τά ὁποῖα ἐξάγονται τά μέταλλα αὐτά. Ἔτσι, λαμβάνεται σάν παραπροϊόν, κατά τήν ἠλεκτρολυτική κάθαρση τῶν μετάλλων αὐτῶν.

Ἀπαντᾷ ἐπίσης, πολὺ σπάνια καί σέ μορφῇ τελλουριούχων ἐνώσεων, ὅπως ὁ συλβανίτης (AuAgTe_2). Τέλος, σημαντικές ποσότητες χρυσοῦ μεταφέρονται μέσα ἀπό τοὺς ποταμούς στή θάλασσα, τό νερό τῆς ὁποίας περιέχει 0,01 - 0,05 mg Au ἀνά m^3 νεροῦ.

Έξαγωγή. Ο χρυσός εξάγεται με τις παρακάτω μεθόδους:

α) **Μέ μηχανική κατεργασία.** Κατά τη μέθοδο αυτή, τα χρώματα των χρυσοφόρων προσχώσεων συντρίβονται και εξακοντίζεται σε αυτά νερό, το οποίο παρασύρει τους κόκκους του χρυσοῦ μαζί με άμμο. Διαβιβάζεται στη συνέχεια ρεύμα νερού μέσα από κατάλληλες ξύλινες σκάφες, όποτε ο υδράργυρος με άπύσταξη και παραμένει στον πυθμένα, ενώ η άμμος, σάν ελαφρότερη, παρασύρεται. Ο χρυσός, στή συνέχεια, άποχωρίζεται από τίς άκαθαρσίεις του μέ άμυαλάμωση. Η μέθοδος αυτή είναι άντιοικονομική, έπειδή τό ρεύμα του νερού παρασύρει, μαζί μέ τήν άμμο και τούς πολύ λεπτούς κόκκους του χρυσοῦ.

β) **Μέ άμυαλάμωση.** Τά χρυσοφόρα πετρώματα συντρίβονται και ύποβάλλονται σε κατεργασία μέ ύδράργυρο, όποτε τό μεγαλύτερο μέρος του χρυσοῦ μετατρέπεται σε άμυαγμα, από τό όποιο άπομακρύνεται ο υδράργυρος μέ άπόσταξη και παραμένει ο μεταλλικός χρυσός. Η διεργασία τής άμυαγώσεως έπαναλαμβάνεται συνήθως γιά δεύτερη και τρίτη φορά, ώστε νά παραληφθεΐ η συνολική ποσότητα του χρυσοῦ.

γ) **Μέ χλωρίωση.** Έφαρμόζεται κυρίως σε μεταλλεύματα, πού έχουν ύποστεί φρύξη. Συνίσταται στή διαβίβαση άέριου χλωρίου, όποτε ο περιεχόμενος χρυσός μετατρέπεται σε τριχλωριούχο χρυσό (AuCl_3). Αύτός άπομακρύνεται μέ διάλυσή του στο νερό και, στή συνέχεια, άνάγεται από δισθενή θειικό σίδηρο:



δ) **Μέ κατεργασία μέ κυανιούχα.** Κατά τη μέθοδο αυτή, μέ τήν όποία εξάγεται και τό μεγαλύτερο ποσοστό του χρυσοῦ, τά χρυσοφόρα όρυκτά, άφοῦ κονιοποιοθούν καλά ύποβάλλονται σε κατεργασία μέ άραιό διάλυμα (0,35%) κυανιούχου καλίου ή νατρίου, παρουσία άτμοσφαιρικού όξυγόνου. Έτσι, ο χρυσός διαλύεται και σχηματίζει κυανιούχο σύμπλοκο:



Τό διάλυμα, πού προκύπτει, διαβιβάζεται μέσα από ξύλινα δοχεΐα, πού περιέχουν λεπτά έλάσματα ψευδαργύρου, όποτε καταβυθίζεται μεταλλικός χρυσός:



Ο ψευδάργυρος, πού δέν άντέδρασε, διαλύεται μέ άραιό θειικό όξύ και άπομακρύνεται. Παραμένει ο χρυσός, πού πλένεται, ξηραίνεται και τίκεται, ώστε νά μετατραπεί σε μεταλλικό χρυσό περιεκτικότητας 85 - 90%.

Καθαρισμός του χρυσοῦ. Ο χρυσός πού λαμβάνεται μέ τίς παραπάνω μεθόδους, περιέχει συνήθως σημαντικά ποσά άργύρου και μικρές ποσότητες από άλλα μέταλλα. Μπορεί νά καθαρισθεΐ πιό πολύ μέ ήλεκτρολύση ή μέ κατεργασία μέ χλώριο.

Κατά τήν ήλεκτρολυτική μέθοδο, ο χρυσός, πού πρόκειται νά καθαρισθεΐ, άποτελεΐ τήν άνοδο, ενώ ως κάθοδος τοποθετείται πλάκα από καθαρό χρυσό. Σάν ήλεκτρολυτικό λουτρό, χρησιμοποιεΐται διάλυμα (2,5 έως 6%) τριχλωριούχου χρυσοῦ και άραιού (2 έως 5%) ύδροχλωρικού όξέος.

Κατά τη χλωρίωση, διαβιβάζεται χλώριο μέσα από τό τήγμα του μετάλλου, πού

πρόκειται νά καθαρισθεῖ. Ὁ περιεχόμενος ἄργυρος καί οἱ ἄλλες μεταλλικές προσμίξεις μετατρέπονται σέ χλωριοῦχες ἐνώσεις, οἱ ὁποῖες ἤ εἶναι πτητικές, ἤ ἐπιπλέουν στό τηγμένο μέταλλο (ὅπως ὁ χλωριοῦχος ἄργυρος) καί ἀπομακρύνονται. Ὁ μεταλλικός χρυσός παραμένει ἀμετάβλητος κατά τή χλωρίωση, διότι οἱ χλωριοῦχες ἐνώσεις του διασπῶνται στή θερμοκρασία τήξεως τοῦ χρυσοῦ (1100°C περίπου).

Ἰδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ὁ χρυσός εἶναι λαμπρό κίτρινο μέταλλο. Ἔχει εἶδ. βάρος 19,3, τήκεται στούς 1063°C καί ζέει στούς 2160°C. Εἶναι τόσο πολύ ἐλατός καί δλκιμος, πού μπορεῖ πολύ εὐκόλα νά μετατραπεῖ σέ πολύ λεπτά φύλλα μέ πάχος μόλις 0,0001 mm, μέσα ἀπό τά ὁποῖα περνᾷ τό φῶς μέ πράσινη ἀπόχρωση καί σέ πολύ λεπτά σύρματα (1 g χρυσοῦ μπορεῖ νά μετατραπεῖ σέ σύρμα μέ μήκος μεγαλύτερο ἀπό 3000 m).

β) **Χημικές.** Ὁ χρυσός δέν προσβάλλεται ἀπό τό ὀξυγόνο, ἀκόμα καί σέ ὑψηλές θερμοκρασίες. Δέν διαλύεται ἀπό τά ὀξέα. Μόνο τό βασιλικό νερό τόν διαλύει πρὸς τριχλωριοῦχο χρυσό:



καί, ἂν ὑπάρχει περίσσεια ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὁ τριχλωριοῦχος χρυσός μετατρέπεται σέ χλωριοχρυσικό ὀξύ:



Εἶναι ἀπρόσβλητος ἀπό τό θεῖο, ἐνῶ προσβάλλεται ἀπό τά τήγματα καυστικῶν ἀλκαλίων καί τηγμένων νιτρικῶν ἀλάτων. Προσβάλλεται μέ μεγάλη ταχύτητα ἀπό τό χλώριο καί τό βρώμιο σέ συνήθη θερμοκρασία καί διαλύεται ἀπό τά διαλύματα κανιούχων ἀλκαλίων παρουσία ἀέρα.

Ὁ χρυσός σχηματίζει δύο σειρές ἐνώσεων, τοῦ μονοσθενοῦς καί τοῦ τρισθενοῦς χρυσοῦ. Ὁ μονοσθενής χρυσός εἶναι ἀσταθής καί συναντᾶται σχεδόν ἀποκλειστικά σέ σύμπλοκες ἐνώσεις.

Χρήσεις. Ἐπειδή εἶναι σχετικά μαλακός (σκληρότητα 2,5), χρησιμοποιεῖται σχεδόν πάντοτε σέ μορφή κραμάτων. Καθαρός χρυσός χρησιμοποιεῖται γιά τήν κατασκευή φύλλων χρυσοῦ, τήν παρασκευή τῶν ἀλάτων του καί γιά ἐπιχρυσώσεις, πού πραγματοποιοῦνται μέ τρόπο ἀνάλογο πρὸς τίς ἐπαργυρώσεις. Ἡ ἀναλογία τοῦ χρυσοῦ μέσα στά κράματά του (κυρίως τοῦ χαλκοῦ καί τοῦ ἀργύρου), ἐκφράζεται μέ **καράτια**. Ὁ καθαρός χρυσός εἶναι 24 καρατίων. Τά καράτια δηλαδή ἀντιπροσωπεύουν τά μέρη βάρους τοῦ καθαροῦ χρυσοῦ, πού περιέχονται σέ 24 μέρη βάρους τοῦ κράματος. Ἔτσι χρυσός 12, 14, 18 καί 22 καρατίων περιέχει ἀντίστοιχα 50%, 58,3%, 75% καί 90% κατὰ βάρος καθαρὸ χρυσό. Τά κράματα τοῦ χρυσοῦ εἶναι σκληρότερα ἀπὸ τόν καθαρὸ χρυσό καί παρουσιάζουν ποικιλία ἀπὸ χρώματα, ἀνάλογα μέ τό ἄλλο μέταλλο τοῦ κράματος. Ἔτσι, ὁ ἄργυρος καθιστᾷ τό κίτρινο χρῶμα τοῦ χρυσοῦ ἀνοικτότερο, ἐνῶ ὁ χαλκός περισσότερο ἐρυθρό. Ἡ περιεκτικότητα σέ χρυσό τῶν κραμάτων βρίσκεται ἐμπειρικά μέ παρατήρηση τῆς ἐπιδράσεως, πού ἔχει διάλυμα νιτρικοῦ ὀξέος (πυκνότητας 1,36) στή γραμμὴ τήν ὁποία ἀφήνει τό κράμα τοῦ χρυσοῦ, ὅταν προστριβεῖ σέ μιά ὀρισμένη σκληρὴ μαύρη πέτρα πού ὀνομάζεται *λυδία λίθος*.

Τό μισό περίπου της παγκόσμιας παραγωγής χρυσού (περίπου 1000 τόννοι κάθε χρόνο) καταλήγει στα θησαυροφυλάκια των τραπεζών ως αντίκρουσμα των χαρτονομισμάτων που κυκλοφορούν. Η υπόλοιπη ποσότητα του χρυσού χρησιμοποιείται, κυρίως στην κοσμηματοποιία, την κατασκευή νομισμάτων, την όδοντοτεχνική και την παρασκευή των αλάτων του που χρησιμοποιούνται κυρίως στη γαλβανοπλαστική, τη φωτογραφική και το χρωματισμό του γυαλιού.

9.8 Ερωτήσεις.

1. Ποιά είναι τα σπουδαιότερα όρυκτά του χαλκού και του αργύρου;
2. Ποιός είναι ο ρόλος του Cu στους ζώντες οργανισμούς;
3. Να περιγράψετε την ξηρά μέθοδο παραγωγής του Cu.
4. Δείξτε αναγράφοντας τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις τη συμπεριφορά του Cu στα όξea.
5. Ποιά είναι τα κυριότερα κράματα του χαλκού; Ποιά άλλα μέταλλα εκτός από το χαλκό περιέχουν τα κράματα αυτά και ποιές είναι οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες;
6. Πώς παρασκευάζεται ο θειικός χαλκός; Σέ ποιές κρυσταλλικές μορφές (ένυδρες) υπάρχει; Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του;
7. Σέ τί συνίσταται η μέθοδος Pb γιά την εξαγωγή του Ag. Μέ ποιούς τρόπους γίνεται ο εμπλουτισμός του κράματος Pb — Ag κατά τή μέθοδο αυτή;
8. Πώς γίνεται η διαδικασία της κυπελλώσεως; Τί είναι ο βασιλίσκος;
9. Περιγράψτε χρησιμοποιώντας τις απαραίτητες χημικές αντιδράσεις την ύγρα μέθοδο παραγωγής του Ag.
10. Πώς παραλαμβάνεται ο Ag κατά την ηλεκτρολυτική κάθαρση του Cu;
11. Γιατί ο Ag δέν είναι κατάλληλος γιά την κατασκευή χυτών αντικειμένων;
12. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Ag στον άερα και σέ ατμόσφαιρες πού περιέχουν άλογόνα και ύδρoειo;
13. Ποιά είναι η συμπεριφορά του αργύρου στά διαλύματα των όξεων και των βάσεων;
14. Ποιές είναι οι κυριότερες έφαρμογές του Ag. Από τί συνίστανται τά κράματα του Ag πού χρησιμοποιούνται γιά κοσμήματα και νομίσματα;
15. Πώς κατασκευάζονται τά κάτοπτρα του Ag. Σέ ποιά άρχή στηρίζεται η έπαργύρωση (γαλβανοπλαστική) και ποιά τεχνική άκολουθεί;
16. Τί είναι η «πέτρα της κολάσεως» και πώς γίνεται τό μαύρο άνεξίτηλο μελάνι;
17. Πώς παρασκευάζονται οι άλογονούχες ένώσεις του Ag; Ποιές είναι οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες και ποιές οι έφαρμογές τους;
18. Σέ ποιά άρχή στηρίζεται η φωτογραφική; Πώς λαμβάνεται η άρνητική εικόνα και πώς γίνεται η στερέωσή της; Πώς λαμβάνεται η θετική εικόνα και πώς βελτιώνεται ο χρωματισμός της;
19. Μέ ποιές μεθόδους γίνεται η εξαγωγή του Au και πώς γίνεται ο καθαρισμός του;
20. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Au στά όξea και ιδιαίτερα στό βασιλικό νερό;
21. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Au στό O₂, τό S, τά άλογόνα και στά τήγματα των καυστικών άλκαλιων και των νιτρικών αλάτων;
22. Ποιά είναι η συμπεριφορά του Au στά διαλύματα των κυανιούχων αλάτων;
23. Ποιές είναι οι κυριότερες έφαρμογές του Au; Τί είναι τά «καράτια», και τί είναι η «λυδία λίθος»;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ — ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ — ΧΡΩΜΙΟ — ΜΑΓΓΑΝΙΟ

10.1 Ψευδάργυρος (Zn).

Προέλευση. Ο ψευδάργυρος δέν άπαντ άλεύθερος στή φύση. Τά κυριότερα όρυκτά του είναι ό σφαλερίτης (ZnS), πού παρουσιάζεται μέ χρώμα έρυθρό, κίτρινο ή τεφρό λόγω προσμίξεων σιδήρου, ό σμιθσονίτης ή καλαμίνα (ZnCO₃), ό ζιγκίτης (ZnO), ό βιλλεμίτης (Zn₂SiO₄) κ.ά.

Τά σημαντικότερα κοιτάσματα ψευδαργύρου άπαντούν στίς Η.Π.Α., Βέλγιο, Σιλεσία, Καναδά, Ροδεσία κ.ά.

Παρασκευή. Ο ψευδάργυρος έξάγεται άπό τά όρυκτά του μέ τή μέθοδο τής άποστάξεως καί μέ τήν ηλεκτρολυτική μέθοδο.

α) **Μέθοδος άποστάξεως.** Κατ' αύτή, τά όρυκτά τοϋ ψευδαργύρου, κυρίως ό σφαλερίτης καί σμιθσονίτης, μετά τόν έμπλουτισμό τους μέ έπίπλευση, ύποβάλλονται σέ φρύξη. Παράλληλα, τηρούνται οί κατάλληλες συνθήκες, ώστε νά σχηματισθεί μόνο όξειδιο τοϋ ψευδαργύρου καί όχι θειικός ψευδάργυρος (γιά τήν περίπτωσή τοϋ σφαλερίτη):



Τό όξειδιο τοϋ ψευδαργύρου, πού σχηματίζεται, άναμιγνύεται μέ άνθρακα καί θερμαίνεται στοϋς 1200°C μέσα σέ σωλήνες. Έτσι, τό όξειδιο τοϋ ψευδαργύρου άνάγεται σέ μεταλλικό ψευδάργυρο, ό όποιος άποστάζει καί συμπυκνώνεται μέσα σέ ύποδοχείς είτε πρός υγρό ψευδάργυρο, είτε πρός κόνη ψευδαργύρου, άνάλογα μέ τή θερμοκρασία συμπυκνώσεως (σχ. 10.1α).

β) **Ηλεκτρολυτική μέθοδος.** Κατά τή μέθοδο αύτή, άν πρόκειται γιά σφαλερίτη, ύποβάλλεται σέ φρύξη υπό συνθήκες κατάλληλες, ώστε νά μετατραπεί σέ θειικό ψευδάργυρο στό μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό:

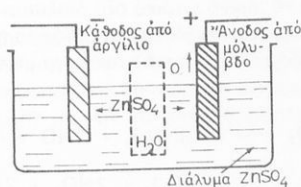


Τό προϊόν τής φρύξεως διαλύεται στή συνέχεια σέ άραιό θειικό όξύ. Έτσι, μετατρέπεται σέ θειικό άλας καί τό τυχόν όξειδιο τοϋ ψευδαργύρου, πού σχηματίσθηκε κατά τή φρύξη. Τό προϊόν τής διαλύσεως έξουδετερώνεται μέ τήν προσθήκη γάλακτος άσβέστου, τό όποιο καταβυθίζει τό σίδηρο καί άργίλιο (πού είναι οί κύριες προσμίξεις στό όρυκτό) σάν ύδροξείδια. Στή συνέχεια, άπομακρύνονται άπό τό διά-



Σχ. 10.1α.

Τμήμα καμίνου εξαγωγής ψευδαργύρου, από οξείδιο του ψευδαργύρου με αναγωγή με άνθρακα.



Σχ. 10.1β.

Ήλεκτρολυτική εξαγωγή του ψευδαργύρου.

λυμα τά εύγενή μέταλλα (άργυρος, χρυσός) και ό χαλκός, με προσθήκη ψευδαργύρου όποτε τά μέταλλα αυτά καθίζανουν. Ή ήλεκτρόλυση του καθαρού πιά διαλύματος θειικού ψευδαργύρου πραγματοποιείται με τήν χρησιμοποίηση πλακών από άργιλιό για κάθοδο και από μόλυβδο για άνοδο (σχ. 10.1β).

Ή ήλεκτρολυτική μέθοδος χρησιμοποιείται πολύ σήμερα, διότι παρέχει ψευδάργυρο εξαιρετικής καθαρότητας (99,999%), ή όποία δέν μπορεί νά έπιτευχθεί για άλλα μέταλλα σε βιομηχανική κλίμακα.

Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ό ψευδάργυρος είναι λευκοκυανίζον μέταλλο με είδ. βάρος 7,14. Τήκεται στους 419,4°C και ζέει στους 907°C. Στή συνήθη θερμοκρασία είναι σκληρός και εύθραυστος. Μεταξύ 100 - 150°C μπορεί εύκολα νά σφυρηλατηθεί και νά μετατραπεί σε φύλλα. Σε ύψηλότερη θερμοκρασία (200 - 300°C) γίνεται πάλι σκληρός και τόσο πολύ εύθραυστος, ώστε μπορεί νά κονιοποιηθεί.

β) **Χημικές.** Ό άέρας προσβάλλει ελάχιστα τόν ψευδάργυρο επειδή σχηματίζεται αρχικά ένα προστατευτικό έπίστρωμα από βασικό άνθρακικό ψευδάργυρο $[ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2]$, που παρεμποδίζει τήν παραπέρα προσβολή του. Ό ξηρός άέρας, όταν είναι άπαλλαγμένος από διοξείδιο του άνθρακα, δέν τόν προσβάλλει. Με ισχυρή θέρμανση στον άέρα, καίεται με ύποπράσινη λευκή φλόγα και δίνει ένα νέφος από οξείδιο του ψευδαργύρου. Τό οξείδιο του ψευδαργύρου σχηματίζεται έπίσης με θέρμανση ψευδαργύρου σε ρεϋμα ύδρατμών. "Αν και είναι πάρα πολύ ή-

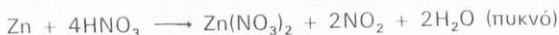
λεκτροθετικό μέταλλο, δέν αντιδρά με τό νερό καί τά διαλύματα άραιών όξέων, ό-
ταν βρίσκεται σέ πολύ καθαρή κατάσταση. Παρουσία όμως άκαθαρσιών σέ αυτόν
ή με προσθήκη σταγόνων διαλύματος θεικού χαλκού στό διάλυμα του όξέος, ό
ψευδάργυρος διαλύεται ζωηρά από άραιά μή όξειδωτικά όξέα, με έκλυση ύδρογό-
νου, π.χ.:



Άπό τό πυκνό θειικό όξύ διαλύεται με έκλυση διοξειδίου του θείου:



Τόσο τό άραιό όσο καί τό πυκνό νιτρικό όξύ διαλύουν τόν ψευδάργυρο πρός νι-
τρικό ψευδάργυρο. Ταυτόχρονα, λαμβάνονται διάφορα προϊόντα άναγωγής του νι-
τρικού όξέος (N_2O , NO , NO_2 , NH_4NO_3 κ.ά), άνάλογα με την περιεκτικότητά του καί
τίς συνθήκες, π.χ.:



Ό ψευδάργυρος διαλύεται σέ θερμά διαλύματα καυστικών άλκαλίων καί δίνει
ψευδαργυρικά άλατα με έκλυση ύδρογόνου:



Έν θερμώ ένώνεται άπ' ευθείας με τό χλώριο πρός χλωριοϋχο ψευδάργυρο καί
με τό θείο πρός θειοϋχο ψευδάργυρο. Δέν ένώνεται άπ' ευθείας με τό ύδρογόνο,
τόν άνθρακα καί τό άζωτο.

Χρήσεις. Η πιό σημαντική χρήση του ψευδαργύρου είναι ή επιψευδαργύρωση
σιδηρών φύλλων (*γαλβανισμένες λαμαρίνες*). Αύτή πραγματοποιείται με βύθιση
των φύλλων ή συμμάτων από σίδηρο μέσα σέ τηγμένο ψευδάργυρο ή ηλεκτρολυ-
τικά. Κατά την ηλεκτρόλυση, ό ψευδάργυρος τοποθετείται στην άνοδο, ό σίδηρος
πού πρόκειται νά γαλβανισθεί στην κάθοδο, τό δέ ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι διά-
λυμα θεικού ψευδαργύρου. Ό γαλβανισμός του σιδήρου άποβλέπει στό νά τόν
προφυλάξει από τή σκουριά, διότι, όπως αναφέρθηκε, ό ψευδάργυρος είναι σταθε-
ρός άπέναντι στις άτμοσφαιρικές επιδράσεις.

Ό ψευδάργυρος χρησιμοποιείται καί στή μεταλλουργία του άργύρου (γιά την
παραλαβή του από τό κράμα $\text{Pb} - \text{Ag}$) καί του χρυσού (γιά την άνάκτησή του από τό
σύμπλοκό του με κυανιοϋχα). Επίσης, στην κατασκευή ηλεκτρικών στοιχείων,
στην καθοδική προστασία μεταλλικών κατασκευών καί στην κατασκευή διαφόρων
κραμάτων του, όπως ό όρείχαλκος ($\text{Zn} - \text{Cu}$), ό γερμανικός άργυρος ($\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Ni}$)
κ.ά. Σημαντικές ποσότητες, τέλος, ψευδαργύρου μετατρέπονται στό όξειδίο του,
πού χρησιμοποιείται πολύ σάν λευκό χρώμα.

10.2 Όξειδιο του ψευδαργύρου (ZnO).

Άπαντα στη φύση ως τό όρυκτό ζιγκίτης. Παρασκευάζεται βιομηχανικά σέ μεγάλες ποσότητες, από ίσχυρή θέρμανση του ψευδαργύρου στόν άέρα. Μπορεί επίσης νά παρασκευασθεΐ μέ τίς γενικές μεθόδους παρασκευής τών μεταλλικών οξειδίων (πύρωση άνθρακικών, νιτρικών, θειούχων, ύδροξειδίων κ.ά.)

Εΐναι άσπρη άμορφη κόνις, πού μετατρέπεται σέ κίτρινη, όταν θερμανθεΐ, αλλά γίνεται πάλι άσπρη κατά τήν ψύξη.

Εΐναι έπαμφοτερίζον όξειδιο καΐ, κατά συνέπεια, άντιδρά καΐ μέ τά όξέα πρός άλατα ψευδαργύρου καΐ μέ καυστικά άλκάλια πρός ψευδαργυρικά άλατα:



Χρησιμοποιούνται πολύ σάν λευκό χρώμα, σέ άντικατάσταση του λευκού του μολύβδου, από τό όποίο πλεονεκτεΐ κατά τό ότι δέν μαυρίζει στήν ατμόσφαιρα καΐ δέν εΐναι δηλητηριώδες. Χρησιμοποιεΐται επίσης σάν έπιβαρυντικό τής μάζας πολύων πλαστικών καΐ στήν ίατρική γιά τήν κατασκευή επιδέσμων (elastoplaste).

10.3 Ύδράργυρος (Hg).

Προέλευση. Ό ύδράργυρος άπαντα έλεύθερος στή φύση σέ μικρά ποσά, συνήθως σέ μορφή σταγόνων μέσα σέ όρυκτά, καθώς καΐ σέ μορφή άμαλγαμάτων. Τό κυριότερο από τά όρυκτά του, από τό όποίο καΐ εξάγεται άποκλειστικά, εΐναι τό κιννάβρι (HgS) πού άπαντα στήν Ίσπανία, Ίταλία, Καλιφόρνια, Μεξικό, Περού, Κίνα, Ίαπωνία. Σέ μικρά ποσά, άπαντούν επίσης καΐ άλογονούχες ένώσεις του ύφυδραργύρου (Hg_2Cl_2 , Hg_2J_2).

Παρασκευή. Γιά τήν εξαγωγή του ύδραργύρου, τό κιννάβρι ύποβάλλεται σέ φρύξη μέ συνεχή διαβΐβαση άέρα, όποτε δίνει ύδράργυρο καΐ διοξείδιο του θείου:



Παλαιότερα, ή άναγωγή του ύδραργύρου από τό κιννάβρι γινόταν μέ θέρμανσή του, παρουσία μεταλλικού σιδήρου ή όξειδίου του άσβεστίου.

Σήμερα, γιά τήν άναγωγή του ύδραργύρου θερμαΐνεται λεπτά κονιοποιημένο μίγμα από κιννάβρι καΐ άνθρακα μέσα σέ φρεατοκαμίνους, από τή βάση τών όποιων διαβιβάζεται άερας. Οι άτμοΐ του παραγόμενου ύδραργύρου διαβιβάζονται μέσα σέ νερό, όποτε συμπυκνώνονται.

Στή συνέχεια, ό ύδράργυρος καθαρίζεται μέ άπόσταση μέσα σέ δοχεΐα από σΐδηρο καΐ μέ τήν προσθήκη λίγης κιμωλίας ή σιδήρου, γιά τή διάσπαση τών ένώσεων του ύδραργύρου, πού τυχόν ύπάρχουν. Τελικά διηθεΐται μέσα από δέρμα.

Στό έργαστήριο, μπορεί νά καθαρισθεΐ από τίς μεταλλικές προσμίξεις του (Pb, Bi, Zn, Cu κ.ά.), μέ διαβΐβασή του κατά σταγόνες μέσα από σωλήνα πού περιέχει άραιό νιτρικό όξύ (5%). Στό όξύ διαλύονται οι παραπάνω προσμίξεις, όχι όμως καΐ ύ-

δράργυρος. Η πιό αποτελεσματική πάντως μέθοδος καθαρισμού του υδραργύρου είναι η απόσταξη του σέ κενό.

Ιδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ο υδράργυρος είναι αργυρόχρουν μέταλλο, υγρό σέ συνήθη θερμοκρασία. Έχει είδ. βάρος 13,59 καί είναι τό βαρύτερο γνωστό υγρό σέ συνήθη θερμοκρασία. Έχει σημείο τήξεως $-38,85^{\circ}\text{C}$ καί σημείο ζέσεως $357,25^{\circ}\text{C}$. Οι ατμοί του είναι μονατομικοί καί δηλητηριώδεις.

β) **Χημικές.** Στόν αέρα, ο υδράργυρος παραμένει αναλλοίωτος. Όταν όμως θερμανθεί κοντά στό σημείο ζέσεώς του, δίνει έρυθρό οξείδιο του υδραργύρου (HgO), τό οποίο, μέ παραπέρα θέρμανση, διασπάται πρós μεταλλικό υδράργυρο. Από τό όζον προσβάλλεται μόνο έπιφανειακά σέ συνήθη θερμοκρασία.

Είναι άπρόσβλητος από τά άραιά μή οξειδωτικά όξέα καί τά διαλύματα καυστικών άλκαλίων, ένώ διαλύεται εύκολα στό θερμό καί πυκνό θειικό όξύ:



Διαλύεται στό άραιό νιτρικό όξύ πρós νιτρικό ύφυδράργυρο [$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$], στό πυκνό νιτρικό όξύ πρós νιτρικό υδράργυρο [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] καί πολύ εύκολα στό βασικό νερό πρós διχλωριούχο υδράργυρο (HgCl_2).

Αντιδρά εύκολα μέ τά άλογόνα καί τό θείο. Επίσης, πάρα πολλά μέταλλα διαλύονται στόν υδράργυρο καί σχηματίζουν άμαλάματα, πού πολλές φορές είναι ένώσεις του υδραργύρου καί του διαλυμένου, μετάλλου (**διαμεταλλικές ένώσεις**). Όρισμένα άμαλάματα είναι υγρά, ένώ άλλα είναι στερεά καί σκληρά. Ο σίδηρος δέν σχηματίζει άπ' εύθείας άμάλαμα μέ τόν υδράργυρο, γι' αυτό καί ο υδράργυρος φυλάγεται μέσα σέ δοχεία από σίδηρο. Τό άμάλαμα σιδήρου παρασκευάζεται κατά τήν κατεργασία μεταλλικού σιδήρου μέ χλωριούχο υδράργυρο.

Χρήσεις. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στήν έξαγωγή του άργύρου καί του χρυσού (μέ τή μέθοδο τής άμαλαμώσεως). Χρησιμοποιείται στήν κατασκευή όργάνων καί συσκευών, στίς όποιες άπαιτείται υγρό μέ μεγάλη πυκνότητα, καλή θερμική άγωγιμότητα καί χαμηλή τάση άτμών (βαρόμετρα, θερμόμετρα, άντλίες κενού κλπ.), καθώς καί στήν κατασκευή ήλεκτρικών λυχνιών (φωτός πλουσίου σέ υπεριώδεις άκτίνες). Επίσης χρησιμοποιείται γιά τή παρασκευή άμαλαμάτων διαφόρων μετάλλων καί κροτικού υδραργύρου [$\text{Hg}(\text{ONC})_2$] (γιά τήν κατασκευή καψαλίων). Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται καί γιά τήν παρασκευή διαφόρων άλλων ένώσεων του, μερικές από τίς όποιες χρησιμοποιούνται στήν ίατρική (π.χ. HgO , Hg_2Cl_2 , HgCl_2). Τέλος, υπό υδράργυρο παρασκευάζεται καθαρό κιννάβαρι γιά χρώματα.

10.4 Χλωριούχες ένώσεις του υδραργύρου.

Ο υδράργυρος σχηματίζει δύο σειρές ένσεων, μία ως μονοσθενής (ύφυδράργυρος) καί μία ως δισθενής. Από αυτές, κυριότερες είναι οι χλωριούχες (Hg_2Cl_2 καί HgCl_2).

Χλωριούχος ύφυδράργυρος ή καλομέλας (Hg_2Cl_2). Άπαντά σέ μικρά ποσά στή φύση. Παρασκευάζεται μέ θέρμανση διχλωριούχου υδραργύρου καί μεταλλικού υδραργύρου, σέ δοχεία από σίδηρο:



Επίσης με απόσταξη μίγματος θειικού υδραργύρου, μεταλλικού υδραργύρου και χλωριούχου νατρίου:



καθώς και με επίδραση χλωρίου σε περίσσεια υδραργύρου ή επίδραση υδροχλωρικού οξέος, είτε διαλυμάτων χλωριούχων αλάτων, σε διαλύματα αλάτων του υδραργύρου.

Είναι λευκή κρυσταλλική κόνις, σχεδόν αδιάλυτη στο νερό και τά περισσότερα οξέα. Διαλύεται στο πυκνό νιτρικό οξύ και στο βασιλικό νερό.

Χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτροδίων σταθερής διαφοράς δυναμικού (ηλεκτρόδια αναφοράς).

Διχλωριούχος υδράργυρος (HgCl_2). Ονομάζεται και άχνη του υδραργύρου (Sublimé corrosif). Παρασκευάζεται με άπ' ευθείας ένωση του μεταλλικού υδραργύρου με περίσσεια χλωρίου, ή με διάλυση του μεταλλικού υδραργύρου στο βασιλικό νερό. Στη βιομηχανία, παρασκευάζεται κυρίως με διάλυση υδραργύρου σε θερμό πυκνό θειικό οξύ και θέρμανση του σχηματιζόμενου θειικού υδραργύρου με χλωριούχο νάτριο. Έτσι, ο χλωριούχος υδράργυρος εξαχνώνεται:



Είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, που εξαχνώνεται εύκολα. Έχει είδ. βάρος 5,41, τήκεται στους 277°C και ζέει στους 303°C . Είναι ευδιάλυτος στο νερό και την αλκοόλη. Ανάγεται από τό διοξείδιο του θείου καθώς και από τό διχλωριούχο κασσίτερο, προς χλωριούχο υφυδράργυρο. Είναι ισχυρό δηλητήριο. Η θανατηφόρος δόση του είναι 0,2g και σάν αντίδοτο χρησιμοποιείται τό ασπράδι των αυγών, μαζί με κάποιο έμετικό. Αραιά διαλύματά του, χρησιμοποιούνται ως απολυμαντικά.

10.5 Χρώμιο (Cr).

Προέλευση. Τό χρώμιο δέν άπαντā ελεύθερο στή φύση. Τό κυριότερο από τā ορυκτά του είναι ο χρωμίτης ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ή FeCr_2O_4), που άπαντā στή Ρωσία, Ν. Αφρική, Τουρκία, Νορβηγία κ.ά. Στην Ελλάδα χρωμίτης άπαντā στήν Εύβοια, Θεσσαλία και Χαλκιδική. Σπανιότερα ορυκτά χρωμίου είναι ή ώχρα του χρωμίου (Cr_2O_3) και ο κροκοίτης (PbCrO_4).

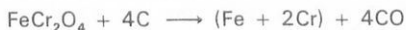
Παρασκευή. Για τήν εξαγωγή του χρωμίου, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη κυρίως ο χρωμίτης. Από τό χρωμίτη, ύστερα από κατεργασία με καυστικά ή άνθρακικά άλκάλια παρουσία οξυγόνου και στή συνέχεια με οξύ, παραλαμβάνεται διχρωμικό άλας. Αυτό ανάγεται από άνθρακα προς οξείδιο του τρισθενούς χρωμίου (Cr_2O_3).

Τό οξείδιο αυτό ανάγεται από τό άργίλιο, κατά τήν άργιλιοθερμική μέθοδο και δίνει καθαρό χρώμιο:



Ἡ ἀναγωγή τοῦ ὀξειδίου ἀπὸ ἀνθρακα δέν χρησιμοποιεῖται σέ μεγάλη κλίμακα, διότι σχηματίζεται καρβίδιο τοῦ χρωμίου (Cr_3C_2). Στὶς περιπτώσεις ὅμως πού χρησιμοποιεῖται, μετὰ τὴν ἀναγωγή, ἀκολουθεῖ σύντηξη τοῦ καρβιδίου μὲ τὸ ὀξείδιο τοῦ χρωμίου, ὁπότε ἀπομακρύνεται ὁ ἀνθρακας, μὲ μορφὴ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα.

Κράμα σιδήρου καὶ χρωμίου, γνωστὸ μὲ τὸ ὄνομα σιδηροχρῶμιο, παρασκευάζεται σέ μεγάλη κλίμακα, μὲ ἀναγωγή τοῦ χρωμίτη ἀπὸ ἀνθρακα, σέ ἠλεκτρικὴ κάμινος:



Τὸ κράμα περιέχει μεγάλες ποσότητες ἀπὸ ἀνθρακα, ἐνῶμένο σέ μορφὴ καρβιδίων. Ἄν τὸ κράμα τακεῖ καὶ πάλι, ἀπομακρύνεται τὸ μεγαλύτερο ποσὸ τοῦ ἀνθρακα. Ἀπὸ τὸ σιδηροχρῶμιο παρασκευάζονται, μὲ προσθήκη καθαροῦ σιδήρου, οἱ χρωμοχάλυβες.

Ἰδιότητες.

α) **Φυσικὲς.** Τὸ χρῶμιο εἶναι ἀργυρόλευκο, βαρὺ μέταλλο (εἶδ. βάρους 7,14) μὲ ὑψηλὸ σημεῖο τήξεως (1800°C). Εἶναι πολὺ σκληρὸ, ἰδιαίτερα σέ κράμα μὲ ἀνθρακα (σκληρότητα 9 στὴν κλίμακα τοῦ Mohs).

β) **Χημικὲς.** Τὸ χρῶμιο εἶναι ἀπρόσβλητο ἀπὸ τὸν ἀτμοσφαιρικὸ ἀέρα, τὸ νερὸ καὶ τὰ περισσότερα διαβρωτικὰ μέσα.

Ἀντιδρᾷ μὲ πολὺ μικρὴ ταχύτητα μὲ τὸ ἀραιὸ θεικὸ καὶ τὸ ὑδροχλωρικὸ ὄξύ καὶ δίνει ἅλατα τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου μὲ ἔκλυση ὑδρογόνου:



Ἄν ἡ παραπάνω ἀντίδραση γίνῃ μὲ ἐξαιρετικὰ καθαρὸ χρῶμιο καὶ ἀπουσία ἀέρα, λαμβάνονται ἅλατα τοῦ δισθενοῦς χρωμίου.

Μὲ πυκνὸ θεικὸ ὄξύ, δίνει θεικὸ τρισθενές χρῶμιο $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ μὲ ἔκλυση διοξειδίου τοῦ θείου. Ἀντίθετα δέν προσβάλλεται οὔτε ἀπὸ τὸ νιτρικὸ ὄξύ οὔτε ἀπὸ τὸ βασιλικὸ νερὸ, διότι μεταπίπτει σέ παθητικὴ κατάσταση. Ἡ παθητικὴ κατάσταση τοῦ χρωμίου ὀφείλεται στὸ σχηματισμὸ λεπτοῦ προστατευτικοῦ στρώματος ἀπὸ ὀξείδιο τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου (Cr_2O_3), τὸ ὁποῖο ἐμποδίζει τὴν παραπέρα προσβολή τοῦ μετάλλου.

Χρήσεις. Τὸ χρῶμιο χρησιμοποιεῖται κυρίως στὴν παρασκευὴ ἀνοξειδῶτων χαλύβων (χρωμοχάλυβες) καὶ γιὰ τὴν ἐπιχρωμίωση μετάλλων, λόγῳ τῆς μεγάλης του ἀντοχῆς στὶς ἀτμοσφαιρικές ἐπιδράσεις καὶ τῆς ἱκανότητάς του νὰ ἀποτίθεται στὰ μέταλλα σέ πολὺ λεπτὰ λαμπερά στρώματα (πάχους 0,005 mm). Ἡ ἐπιχρωμίωση γίνετα ἠλεκτρολυτικὰ ἀπὸ διαλύματα τρισθενοῦς καὶ ἑξασθενοῦς χρωμίου.

Τὰ ἅλατα τοῦ τρισθενοῦς χρωμίου χρησιμοποιοῦνται στὴ βυρσοδεψία καὶ τὴν τυποβαφικὴ (ὡς προστύμματα), ἐνῶ τὰ χρωμικὰ καὶ διχρωμικὰ ἅλατα χρησιμοποιοῦνται σάν ὀξειδωτικὰ μέσα.

10.6 Ἐνώσεις χρωμίου.

Τὸ χρῶμιο σχηματίζει τρεῖς σειρές ἐνώσεων ὡς δισθενές, τρισθενές καὶ ἑξα-

σθενές. Οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου δίνουν σε διάλυμα τό κυανό ιόν του Cr^{++} , τό όποιο είναι άσταθές καί όξειδώνεται εύκολα, άκόμα καί από τό άτμοσφαιρικό όξυγόνο, πρós τό πράσινο ιόν του τρισθενούς χρωμίου (Cr^{+++}). Κατά συνέπεια, οι ενώσεις του δισθενούς χρωμίου είναι άναγωγικά μέσα. Παρασκευάζονται είτε με διάλυση έξαιρετικά καθαρού χρωμίου σε άραιά, μη όξειδωτικά όξέα, άπουσία άέρα, είτε με άναγωγή χρωμικών ή διχρωμικών άλάτων από ψευδόργυρο καί ύδροχλωρικό όξύ, σε άτμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα.

Οι ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου είναι οι σταθερές ενώσεις του μετάλλου αυτού. Στην κρυσταλλική κατάσταση, τά άλατα του τρισθενούς χρωμίου εμφανίζονται σε δύο μορφές, ως ιώδεις καί ως πράσινοι ένυδροι κρύσταλλοι.

Στίς ενώσεις του έξασθενούς χρωμίου ανήκουν τό όξείδιο του έξασθενούς χρωμίου (CrO_3), πού είναι ό άνυδρίτης του χρωμικού όξέος (H_2CrO_4), τά χρωμικά άλατα (π.χ. Na_2CrO_4) καί τά διχρωμικά άλατα (π.χ. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Τόσο τό όξείδιο, όσο καί τά άλατα του έξασθενούς χρωμίου, είναι ισχυρά όξειδωτικά καί χρησιμοποιούνται πάρα πολύ.

10.7 Μαγγάνιο (Mn).

Προέλευση. Τό μαγγάνιο δέν άπαντά έλεύθερο στή φύση. Τά κυριότερα από τά όρυκτά του είναι ό πυρολουσίτης (MnO_2), ό βραουνίτης (Mn_2O_3), ό μαγγανίτης ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ό άουσμανίτης (Mn_3O_4), ό ροδοχροίτης (MnCO_3), ό ροδονίτης (MnSiO_3) κ.ά. Ό πυρολουσίτης περιέχει πάντα προσμίξεις σιδήρου καί βρίσκεται στή Ρωσία, Ίνδία, Βραζιλία, Χιλή κ.ά.

Παρασκευή. Τό μαγγάνιο παρασκευάζεται με την άργιλιοθερμική μέθοδο, από τον πυρολουσίτη. Έπειδή, όμως, κατά την έν θερμώ άναγωγή του πυρολουσίτη από τό άργίλιο, προκαλείται έκρηξη, πυρώνεται στήν άρχή ό πυρολουσίτης στους 900°C πρós έπιτεταρτοξείδιο, τό όποιο, στή συνέχεια, άνάγεται άργιλιοθερμικά:



Τό μεγαλύτερο όμως ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής του μαγγανίου, παρασκευάζεται σε μορφή κράματος με σίδηρο, τό σιδηρομαγγάνιο. Αυτό λαμβάνεται από την άναγωγή μικτών μεταλλευμάτων σιδήρου καί μαγγανίου μέσα σε ύψικαμίνο, με τρόπο άνάλογο πρós τή μεταλλουργία του σιδήρου. Στο μέταλλευμα, δηλαδή, γίνεται προσθήκη κώκ καί συλλιπασμάτων (CaCO_3) καί διαβιβάζεται θερμός άέρας. Ό άνθρακας καίεται πρós τό διοξείδιο, πού άνάγεται από την περίσσεια του άνθρακα πρós μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτό άνάγει τά όξείδια καί του σιδήρου καί του μαγγανίου:



Ή παραπάνω μέθοδος γίνεται καί σε ηλεκτρικές καμίνο.

Τέλος, πολύ καθαρό μαγγάνιο μπορεί νά παρασκευασθεί με ηλεκτρόλυση ψυ-

χρού πυκνού διαλύματος διχλωριούχου μαγγανίου (MnCl_2), πού περιέχει χλωριούχο άμμώνιο καί ύδροχλωρικό όξύ.

Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό μαγγάνιο εΐναι τεφρό, μαλακό μέταλλο, πού μοιάζει μέ τό σίδηρο. Έχει είδ. βάρος 7,4, σημείο τήξεως 1242°C καί ζέσεως 2027°C . Τό μέταλλο, πού παραλαμβάνεται μέ βιομηχανικές μεθόδους, εΐναι εύθραυστο καί σκληρό (χαράζει τό γυαλί) λόγω προσμίξεων (κυρίως άνθρακα).

β) **Χημικές.** Τό μαγγάνιο, σέ κανονικές συνθήκες, δέν όξειδώνεται από τόν άτμοσφαιρικό άέρα. Όταν όμως θερμανθεΐ στόν άέρα, καΐεται πρός έπιτεταρτοξείδιο του μαγγανίου (Mn_3O_4). Ή φλόγα πού παράγεται, εΐναι καστανόχρους. Σέ ύψηλή θερμοκρασία, ένώνεται άπ' εύθείας μέ τό βόριο, τόν άνθρακα, τό άζωτο, τό θείο, τό χλώριο καί άλλα στοιχειά.

Τό νερό καί ή ύγρασία δέν έχουν καμιά επίδραση στό μαγγάνιο, όταν εΐναι έντελώς καθαρό. Παρουσία όμως προσμίξεων, προσβάλλεται τόσο από τό νερό, όσο καί από τήν ύγρασία τής άτμόσφαιρας. Μέ ύπερθερμούς ύδρατμούς, δίνει έπιτετατοξείδιο του μαγγανίου (Mn_3O_4). Διαλύεται στά άραιά μή όξειδωτικά όξέα καί δίνει άλατα του δισθενούς μαγγανίου μέ έκλυση ύδρογόνου:



Μέ τά τήγματα των νιτρικών καί χλωρικών αλάτων του καλίου, δίνει μαγγανικά (K_2MnO_4) καί ύπερμαγγανικά άλατα (KMnO_4).

Χρήσεις. Τό μαγγάνιο χρησιμοποιείται μέ τή μορφή των κραμάτων του, ιδιαίτερα του σιδηρομαγγανίου καί του πυριτομαγγανίου, ως μέσο άπομακρύνσεως του όξυγόνου καί του θείου από τό χάλυβα, κατά τήν παρασκευή του:



Τό σιδηρομαγγάνιο χρησιμοποιείται κυρίως στήν παρασκευή μαγγανιοχαλύβων (περιεκτικότητας 12 - 15% σέ Mn) καί κραμάτων μεγάλης άντοχής στίς κρούσεις καί τίς τριβές, πού χρησιμοποιούνται στήν κατασκευή σιδηροτροχιών καί ειδικών μηχανημάτων. Άλλα κράματα του μαγγανίου εΐναι ό μπρούντζος του μαγγανίου (95% Cu καί 5% Mn), πού χρησιμοποιείται στή ναυπηγική γιά τήν κατασκευή έλικων καί άλλων τμημάτων των πλοίων, έπειδή εΐναι άπρόσβλητος από τό θαλάσσιο νερό, καί τό κράμα χαλκού - μαγγανίου - νικελίου (Maganin), πού χρησιμοποιείται στήν ήλεκτροτεχνία, λόγω τής σταθερότητας τής ήλεκτρικής άντιστάσεώς του, άπέναντι στίς μεταβολές τής θερμοκρασίας.

Τό μαγγάνιο χρησιμεύει στήν παρασκευή των αλάτων του καί κυρίως των ύπερμαγγανικών, πού χρησιμοποιούνται πολύ ως όξειδωτικά.

10.8 Ένώσεις του μαγγανίου.

Τό μαγγάνιο σχηματίζει σειρές ένώσεων, ως δισθενές, τρισθενές, τετραθενές, έξασθενές καί έπτασθενές. Περισσότερο σταθερές εΐναι οι ένώσεις του δισθε-

νοῦς μαγγανίου. Σχηματίζει πέντε ὀξειδία: μονοξείδιο (MnO), ἐπιτεταρτοξείδιο (Mn_3O_4), τριοξείδιο (Mn_2O_3), διοξείδιο (MnO_2) καί ἐπιοξείδιο (Mn_2O_7).

Ἀπό αὐτά, τὸ μονοξείδιο ἢ ὀξείδιο τοῦ δισθενοῦς μαγγανίου (MnO) εἶναι βασικό μέ ἐλαφρά ἐπαμφοτερίζοντα χαρακτήρα, τὸ δέ τριοξείδιο ἢ ὀξείδιο τοῦ τρισθενοῦς μαγγανίου (Mn_2O_3) εἶναι ἐπαμφοτερίζον. Τὸ ἐπιοξείδιο ἢ ὀξείδιο τοῦ ἐπασθενοῦς μαγγανίου (Mn_2O_7) εἶναι ὀξ. νο, ἀνυδρίτης τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ ὀξέος ($HMnO_4$). Ὁξείδιο τοῦ ἑξασθενοῦς μαγγανίου (MnO_3) δέν εἶναι γνωστό. Τὸ ἑξασθενές μαγγάνιο ὑπάρχει μόνο στὰ μαγγανικά ἅλατα (π.χ. K_2MnO_4), πού εἶναι σώματα ὀξειδωτικά.

Οἱ πῶ σημαντικές ἀπὸ τίς ἐνώσεις τοῦ μαγγανίου εἶναι τὰ ὑπερμαγγανικά ἅλατα (π.χ. $KMnO_4$), σώματα ἰσχυρά ὀξειδωτικά, πού χρησιμοποιοῦνται πολὺ στὴν Ἀναλυτικὴ Χημεία, τὰ Χημικὰ ἐργαστήρια καί τὴν ἰατρική.

10.9 Ἑρωτήσεις.

1. Ποιά εἶναι τὰ κυριότερα ὄρυκτά τοῦ Zn καί τοῦ Mn ; Τί εἶναι τὸ κιννάβρι κι ὁ χρωμίτης;
2. Ποιές μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται γιὰ τὴν ἐξαγωγή τοῦ Zn ; Ποιά ἀπ' αὐτές χρησιμοποιεῖται περισσότερο καί γιατί;
3. Ποιά εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τοῦ Zn στὸν ἀέρα, τὸ χλώριο, τὸ ὕδρογόνο καί τὸ ἄζωτο; Γιατί γίνεται ἐπιψευδαργύρωση τῶν σιδηρῶν φύλλων;
4. Ποιά εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τοῦ Zn στὰ διαλύματα τῶν ὀξέων καί τῶν καυστικῶν ἀλκαλίων. Νά ἀναγράψετε τίς σχετικές χημικὲς ἀντιδράσεις.
5. Δεῖξτε χρησιμοποιώντας δύο χημικὲς ἀντιδράσεις τὸν ἐπαμφοτερίζοντα χαρακτήρα τοῦ ZnO .
6. Πῶς γίνεται ἡ ἐξαγωγή καί ὁ καθαρισμός τοῦ Hg ; Περιγράψτε χρησιμοποιώντας τίς κατάλληλες χημικὲς ἀντιδράσεις τὴν συμπεριφορὰ τοῦ Hg στὰ ὀξέα.
7. Τί εἶναι τὰ ἀμαλγάματα; Πῶς παρασκευάζεται τὸ ἀμάλγαμα τοῦ σιδήρου;
8. Πῶς παρασκευάζονται οἱ χλωριούχες ἐνώσεις τοῦ Hg καί ποιές εἶναι οἱ κυριότερες ἐφαρμογές τους;
9. Ἀπὸ ποιά ὄρυκτά καί μέ ποῖο τρόπο ἐξάγεται τὸ χρώμιο; Τί εἶναι τὸ σιδηροχρώμιο καί πῶς παρασκευάζεται;
10. Ποιά εἶναι ἡ συμπεριφορὰ τοῦ χρωμίου στὰ ὀξέα;
11. Ποιές σειρὲς ἐνώσεων σχηματίζουν τὸ Cr καί τὸ Mn ; Ποιές ἀπὸ τίς ἐνώσεις αὐτές τοῦ Cr καί τοῦ Mn ἔχουν ἐντονότερο ὀξειδωτικὸ χαρακτήρα καί γιατί;
12. Πῶς ἐξέταζεται τὸ Mn καί πῶς μποροῦνε νὰ τὸ πάρουμε σέ πολὺ καθαρὴ μορφή; Τί εἶναι τὸ σιδηρομαγγάνιο καί πῶς παρασκευάζεται;
13. Μέ ποιά ἀμέταλλα στοιχεῖα ἀντιδρᾷ τὸ Mn καί σέ ποιές συνθήκες;
14. Πῶς συμπεριφέρεται τὸ Mn στὸν ἀτμοσφαιρικό ἀέρα καί πῶς στὰ ὀξέα;
15. Ποιές εἶναι οἱ κυριότερες ἐφαρμογές τοῦ Cr καί τοῦ Mn ;
16. Πότε ἐμφανίζεται ἡ παθητικὴ κατάσταση τοῦ Cr καί πού ὀφείλεται;



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

ΣΙΔΗΡΟΣ — ΚΟΒΑΛΤΙΟ — ΝΙΚΕΛΙΟ — ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΣ

11.1 Σίδηρος (Fe).

Πρόελευση. Ο σίδηρος άπαντὰ σπάνια έλεύθερος στους μετεωρίτες (κυρίως στη Γροιλλανδία), ενώ είναι πολύ διαδεδομένος σέ μορφή διαφόρων όρυκτῶν. Μεταξύ τῶν μετάλλων, είναι τό περισσότερο διαδεδομένο μετά τό άργίλιο καί άποτελεῖ τό 5,46% τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς.

Τά κυριότερα όρυκτά τοῦ σιδήρου είναι ὁ αἱματίτης (Fe_2O_3), ὁ μαγνητίτης (Fe_3O_4), ὁ λειμωνίτης ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ὁ σιδηρίτης (FeCO_3), ὁ σιδηροπυρίτης (FeS_2), ὁ χαλκοπυρίτης (FeCuS_2) κ.ά.

Ο σίδηρος άπαντὰ μέ μορφή εὐδιαλύτων αλάτων του σέ πολλές ίαματικές πηγές καί σέ άλλα φυσικά νερά.

Από βιολογική άποψη, ὁ σίδηρος άνήκει στά άπαραίτητα γιά τή ζωή στοιχεῖα. Αποτελεῖ συστατικό τῆς χρωστικῆς τοῦ αίματος (αιμογλοβίνης) καί ἡ έλλειψη σιδήρου στόν ὀργανισμό, ἔχει σάν συνέπεια τήν εμφάνιση αναιμίας.

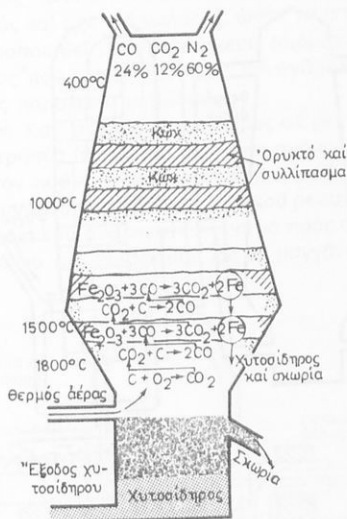
Παρασκευή. Ὡς πρώτη ὕλη γιά τήν παρασκευή τοῦ σιδήρου, χρησιμοποιοῦνται αποκλειστικά τά ὀξειδιά του. Όρυκτά σιδήρου, τά ὁποῖα περιέχουν σημαντικές ποσότητες θείου, φωσφόρου ἢ άρσενικοῦ, είναι άκατάλληλα γιά τήν παρασκευή τοῦ σιδήρου. Ἡ μεταλλουργία τοῦ σιδήρου στηρίζεται στήν άναγωγή τῶν ὀξειδίων του από μονοξείδιο τοῦ άνθρακα, μέσα σέ είδικές καμίνους, τίς ὕψικαμίνους (σχ. 11.1α). Αὐτές ἔχουν ὕψος 25 περίπου μέτρα, γεμίζονται από τό έπάνω μέρος τους μέ διαδοχικά στρώματα μεταλλεύματος, σέ μίγμα μέ κατάλληλα συλλιπάσματα (άσβεστόλιθοι $-\text{CaCO}_3$) καί μεταλλουργικό κώκ. Από τό κάτω μέρος τῆς ὕψικαμίνου διαβιβάζεται θερμός άέρας, μέ τόν ὁποῖο καίεται ὁ άνθρακας πρὸς διοξείδιο τοῦ άνθρακα. Έτσι, ανεβαίνει ἡ θερμοκρασία. Καθώς καίεται ὁ άνθρακας, κατέρχεται άργά τό περιεχόμενο τῆς ὕψικαμίνου, τό ὁποῖο καί συμπληρώνεται μέ προσθήκη νέου μεταλλεύματος καί κώκ, ὥστε ἡ ὕψικαμίνος νά λειτουργεῖ συνέχεια.

Οἱ αντίδράσεις, πού γίνονται μέσα στήν ὕψικαμίνου, είναι οἱ παρακάτω:

Τό διοξείδιο τοῦ άνθρακα, πού σχηματίζεται κατά τήν καύση τοῦ άνθρακα από τόν είσαγόμενο άέρα, άνάγεται πρὸς μονοξείδιο από τούς διάπυρους άνθρακες:



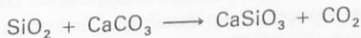
Καθώς αὐτό ανεβαίνει πρὸς τά έπάνω άνάγει τό τριοξείδιο τοῦ σιδήρου προοδευτικά πρὸς έπιτεταρτοξείδιο (Fe_3O_4), μονοξείδιο (FeO) καί, τελικά, πρὸς μεταλλικό σίδηρο:



Σχ. 11.1α.
Ψικάμινος σιδήρου.

Ἡ ἀναγωγή λαμβάνει χώρα στὴν ἀνώτερη καὶ μέση περιοχή τῆς ὑψικάμινου, ἀλλὰ δὲν συμπληρώνεται παρὰ μόνο κοντὰ στὸν πυθμένα της. Ἐκεῖ, ἡ θερμοκρασία φθάνει μέχρι 1400°C , ὅπου τὸ μέταλλο τήκεται.

Οἱ γαιώδεις προσμίξεις (κυρίως διοξείδιο τοῦ πυριτίου καὶ πυριτικά ἅλατα) τοῦ μεταλλεύματος ἀντιδρῶν μέ τούς ἀσβεστόλιθους καὶ σχηματίζουν εὐτήκτα πυριτικά ἅλατα τοῦ ἀσβεστίου, τὰ ὁποῖα ἐπιπλέον στοῦ τήγματος τοῦ μετάλλου καὶ ἀπομακρύνονται σάν σκωρία:



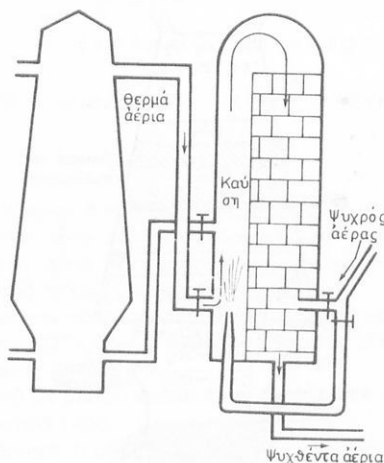
Τὰ ἀέρια, τὰ ὁποῖα ἐξέρχονται ἀπὸ τὴν ὑψικάμινο, περιέχουν σημαντικά ποσὰ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα μαζί μέ ἄζωτο, διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα, μικρές ποσότητες ὕδρογόνου καὶ ὕδρογονανθράκων. Ἡ μέση σύσταση τῶν ἀερίων αὐτῶν εἶναι περὶπου ἡ παρακάτω:

$$\text{N}_2 = 58,1\%$$

$$\text{H}_2 = 4,2\%$$

$$\begin{aligned}\text{CO} &= 25,3\% & \text{υδρογονάνθρακες} &= 1,6\% \\ \text{CO}_2 &= 10,5\%\end{aligned}$$

Τά άέρια αυτά χρησιμοποιούνται για τή θέρμανση του άέρα, που εισάγεται από τή βάση τής υψικαμίνου (σχ. 11.1β).



Σχ. 11.1β.

Χρησιμοποίηση των άέριων τής υψικαμίνου για τή θέρμανση του χρησιμοποιούμενου άέρα.

Χυτοσίδηρος. Τό τήγμα, που παραλαμβάνεται από τήν υψικάμινου, αποτελεί τό χυτοσίδηρο, ό όποιος περιέχει 10% περίπου ξένες προσμίξεις από άνθρακα (3 - 4%), πυρίτιο, θεϊό, φωσφόρο, μαγγάνιο κ.ά. Σημαντικό μέρος του άνθρακα, που περιέχεται στο χυτοσίδηρο, βρίσκεται ένωμένο σε μορφή του καρβιδίου του σιδήρου, του σεμεντίτη (Fe_3C). Ό χυτοσίδηρος τήκεται στους 1050 - 1200°C, είναι σκληρός, εύθραυστος καί δέν μπορεί νά σφυρηλατηθεί.

Διακρίνεται στον τεφρό καί τό λευκό χυτοσίδηρο. Ό τεφρός λαμβάνεται μέ βραδεία ψύξη του χυτοσιδήρου. Έτσι ό άνθρακας, που περιέχεται σε αυτόν, αποβάλλεται σχεδόν όλος σε μορφή γραφίτη, μέ αποτέλεσμα νά αποκτά ό σίδηρος τεφρό χρώμα. Αντίθετα, ό λευκός χυτοσίδηρος λαμβάνεται κατά τήν απότομη ψύξη του χυτοσιδήρου, όποτε ή μεγαλύτερη ποσότητα από τόν περιεχόμενο άνθρακα μετατρέπεται σε σεμεντίτη (Fe_3C). Έτσι, διατηρείται τό χρώμα του μεταλλικού σιδήρου.

Σφυρήλατος σίδηρος. Λαμβάνεται από τό χυτοσίδηρο μέ απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού του περιεχομένου άνθρακα καί των υπολοίπων προσμίξεων, ώστε νά περιέχει τελικά 0,12 - 0,25% άνθρακα καί λιγότερο από 0,5% συνολικές άλλες προσμίξεις. Η απομάκρυνση αυτή του άνθρακα καί των άλλων προσμίξεων πραγματοποιείται μέ τήν ανάμιξη του χυτοσιδήρου μέ αίματίτη (Fe_2O_3) καί τή θέρ-

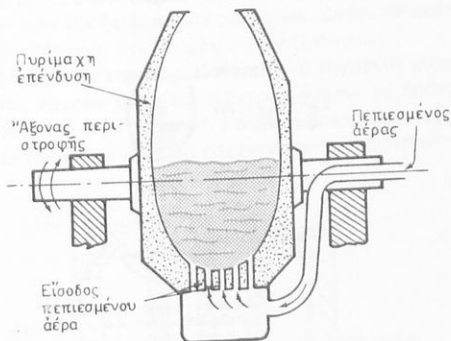
μανση μέσα σε ειδικές καμίνους, με συνεχή ανάδευση. Έτσι, ο φωσφόρος, τό θείο καί τό πυρίτιο οξειδώνονται καί απομακρύνονται σάν σκωρία, ενώ ο άνθρακας οξειδώνεται από τό τριοξείδιο του σιδήρου πρὸς μονοξείδιο του άνθρακα:



Ο σφυρήλατος σίδηρος τήκεται στους 1500°C, είναι συνεκτικός, δέν είναι εύθραυστος, αλλά έλαστικός καί σχετικά μαλακός, ὥστε νά μπορεί νά υποστεί σφυρηλάτηση καί νά χρησιμοποιηθεῖ στήν κατασκευή συρμάτων, αλυσίδων κ.ά.

Χάλυβας. Είναι σίδηρος, πού περιέχει 0,15 - 1,5% άνθρακα. Παρασκευάζεται από τό χυτοσίδηρο μέ τίς παρακάτω μεθόδους:

α) **Μέθοδος Bessemer.** Κατ' αὐτή, ὁ χυτοσίδηρος σέ ρευστή, κατάσταση χύνεται μέσα σέ εἰδικό μετατροπέα (στρόμβο), πού ἔχει σχῆμα ἀχλαδιοῦ (ἄπιο Bessemer) (σχ. 11.1γ). Ἀπό τόν πυθμένα του μετατροπέα διαβιβάζεται θερμός αέρας. Κατά τή διέλευση του ὀξυγόνου μέσα από τή μάζα του ρευστοῦ σιδήρου, ὁ άνθρακας καίεται πρὸς μονοξείδιο του άνθρακα, τό πυρίτιο πρὸς ὀξείδιο του πυριτίου, ὁ φωσφόρος πρὸς πεντοξείδιο του φωσφόρου καί τό μαγγάνιο πρὸς ἐπιτεταρτοξείδιο του μαγγανίου.



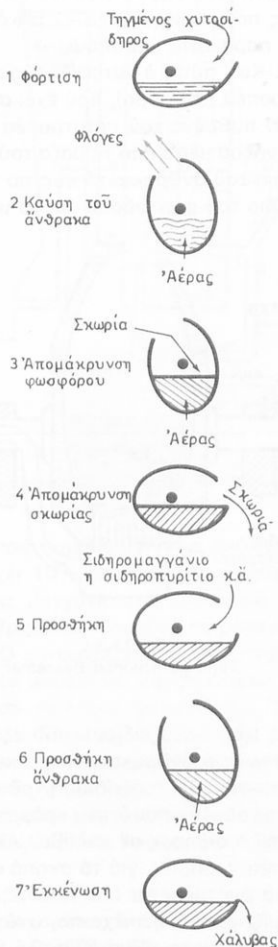
Σχ. 11.1γ.

Τομή μετατροπέα Bessemer.

Ἐλάττωση τῆς φλόγας (του μονοξειδίου), πού ἐξέρχεται από τό μετατροπέα, σημαίνει ὅτι ἔχει καεῖ ἐντελῶς ὁ άνθρακας. Τότε διακόπτεται ἡ παραπέρα διοχέτευση του αέρα, γιά νά ἀποφευχθεῖ ἡ ὀξείδωση του σιδήρου. Στή συνέχεια, προτευση του αέρα, γιά νά ἀπαιτούμενη ποσότητα κράματος σιδήρου πλούσιου σέ άνθρακα, ὥστε νά μετατραπεί ὁ σίδηρος σέ χάλυβα. Ἀκολουθεῖ ἀπόχυση του χάλυβα μέ κλίση του μετατροπέα, ὁ ὁποῖος, γιά τό σκοπό αὐτό στηρίζεται σέ ὀριζόντιο ἄξονα, ὥστε νά μπορεί νά ἀνατρέπεται.

Ἀνάλογα μέ τίς προσμίξεις, πού περιέχονται στό χυτοσίδηρο, ὁ μετατροπέας Bessemer ἔχει κατάλληλη ἐπένδυση, ὀξινη ἢ βασική. Αὐτή ἔχει σκοπό νά ἀπορροφήσει ἢ νά σχηματίσει εὐτήκτη σκωρία μέ τά προϊόντα ὀξειδώσεως τῶν προσμίξεων. Έτσι, ἂν πρόκειται γιά χυτοσίδηρο πτωχό σέ φωσφόρο, ὁ μετατροπέας ἔ-

πενδύεται μέ πυρίμαχο ύλικό, πού αποτελείται από άργιλο σέ μίγμα μέ πυριτική άμμο. Άντίθετα, αν πρόκειται γιά χυτοσίδηρο πλούσιο σέ φωσφόρο, στο μετατροπέα τοποθετείται βασική επένδυση. Αύτή επινόηθηκε από τόν *Thomas* καί αποτελείται από ίσχυρά πυρωμένο δολομίτη, πού αντίδρα μέ τό πεντοξείδιο τοῦ φωσφόρου καί σχηματίζει βασικό φωσφορικό άλας τοῦ άσβεστίου ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ή $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$). Αυτό άλέθεται καί χρησιμοποιείται ως φωσφορικό λίπασμα, μέ τήν όνομασία *ά-Λευρο τοῦ Thomas*. Τό διάγραμμα τοῦ σχήματος 11.16 περιγράφει τά διάφορα στάδια τῆς λειτουργίας τοῦ μετατροπέα Bessemer.



Σχ. 11.16.

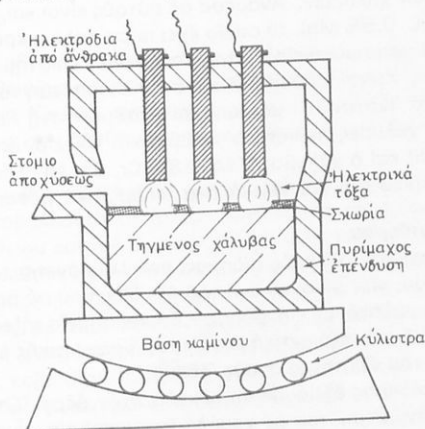
Διάγραμμα λειτουργίας τοῦ μετατροπέα Bessemer.

β) **Μέθοδος Siemens - Martin.** Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζεται τό μεγαλύτερο ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής του χάλυβα. Κατ' αυτή, θερμαίνεται στους 1500°C, μέσα σέ ειδικά φλογόβολα καμίνια, μίγμα από χυτοσίδηρο, άπορρίσματα σφυρήλατου σιδήρου ή χάλυβα καί μικρή ποσότητα τριοξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3) γιά τήν όξειδωση του άνθρακα. Κατά τή θέρμανση, λαμβάνει χώρα βραδεία όξειδωση των προσμίξεων σέ σκωρία, πού άπομακρύνεται. Καί στήν περίπτωση αυτή, ή κάμινος έχει κατάλληλη επένδυση, γιά τήν άπορρόφηση των προϊόντων τής όξειδώσεως, πού προέρχονται από τίς προσμίξεις.

Όταν διαπιστωθεί μέ αναλύσεις ότι άπομακρύνθηκε τελείως ό άνθρακας, τότε, γιά τήν παρασκευή του χάλυβα, προστίθεται ή άπαιτούμενη ποσότητα άνθρακα είτε υπό μορφή κύκ, είτε υπό μορφή χυτοσιδήρου, πού περιέχει περισσότερο άνθρακα.

Συνήθως, κατά τήν ψύξη του τήγματος του χάλυβα, σχηματίζονται φυσαλίδες άέρα καί άλλων αερίων, πού είχαν άπορροφηθεί στήν κάμινος. Γιά νά άποφευχθεί ή εμφάνιση των φυσαλίδων αυτών, προστίθεται στό χάλυβα (τόσο στή μέθοδο Bessemer, όσο καί στή Siemens - Martin) σιδηρομαγγάνιο, ή σιδηροπυρίτιο, ή κράματα άργιλίου, βανναδίου, άσβεστίου κ.ά. Τά στοιχεία αυτά ένώνονται μέ τό άζωτο καί τό όξυγόνο του άέρα των φυσαλίδων καί έτσι έμποδίζεται ή εμφάνισή τους. Μέ τήν προσθήκη αυτών των άποξειδωτικών σωμάτων, άνάγεται καί ή μικρή ποσότητα των όξειδίων του σιδήρου, πού τυχόν σχηματίστηκαν.

γ) **Μέθοδος τής ηλεκτρικής κάμινος.** Κατ' αυτή, ό τηγμένος χυτοσίδηρος ή ό χάλυβας κακής ποιότητας χύνεται μέσα σέ ηλεκτρική κάμινος μέ επένδυση από πυρωμένο δολομίτη. Τό μέταλλο τήκεται μέ τή βοήθεια βολταϊκού τόξου, πού σχηματίζεται άνάμεσα στό μέταλλο καί σέ τρία ηλεκτρόδια από άνθρακα (σχ. 11.1ε). Μέ



Σχ. 11.1ε.

Ηλεκτρική κάμινος παρασκευής χάλυβα.

συνεχείς αναλύσεις, παρακολουθείται ή σύσταση του τήγματος καί προστίθενται οί άπαιτούμενες ποσότητες συλλιπασμάτων, γιά τό σχηματισμό τής σκωρίας μέ τά

προϊόντα όξειδώσεως τών προσμίξεων. Επίσης προστίθενται καί οι απαιτούμενες ποσότητες διαφόρων στοιχείων (πυριτίου, μαγγανίου, χρωμίου, νικελίου, κοβαλτίου, βολφραμίου, κλπ.), γιά τήν παρασκευή ειδικών χαλύβων.

Η μέθοδος αυτή δίνει χάλυβα εξαιρετικής ποιότητας καί συνήθως χρησιμοποιείται γιά τή βελτίωση τών χαλύβων Bessemer καί Siemens - Martin, καθώς καί γιά τήν παρασκευή ειδικών χαλύβων.

Ιδιότητες του χάλυβα. Οι ιδιότητες του χάλυβα εξαρτώνται κυρίως από τό ποσοστό του άνθρακα, πού περιέχει. Όσο ύψηλότερο είναι αυτό τό ποσοστό, τόσο ό χάλυβας είναι σκληρότερος καί λιγότερο έλαστικός. Μέ θέρμανση του χάλυβα στή θερμοκρασία τής έρυθροπυρώσεως καί απότομη ψύξη του μέσα σέ νερό ή λάδι (βαφή του χάλυβα), αυτός αποκτά μεγάλη σκληρότητα καί άντοχή στή διάβρωση, καθίσταται όμως εύθραυστος. Άν θερμανθεί πάλι, σέ χαμηλότερη όμως θερμοκρασία (250° - 300°C), παύει νά είναι εύθραυστος, ένώ διατηρεί τίς άλλες ιδιότητές του (άνόπτηση του χάλυβα).

Ειδικοί χάλυβες. Μέ προσθήκη διαφόρων στοιχείων (ιδιαίτερα χρωμίου, νικελίου, βολφραμίου, μαγγανίου, μολυβδαινίου, βανναδίου, τιτανίου, πυριτίου) στό χάλυβα, λαμβάνονται ειδικοί χάλυβες μέ μεγάλη άντοχή καί χαρακτηριστικές γιά κάθε είδος φυσικές ιδιότητες, οι όποιοι έχουν ειδικές εφαρμογές. Οι κυριότεροι ειδικοί χάλυβες είναι ό νικελιοχάλυβας (2,5% - 5% Ni), σκληρός, έλαστικός καί άνθεκτικός στίς διαβρώσεις, ό χρωμοχάλυβας (2 - 5% Cr), εξαιρετικά σκληρός, ό μαγγανιοχάλυβας (12 - 14% Mn), εξαιρετικά σκληρός καί άνθεκτικός στίς κρούσεις, ό πυριτιοχάλυβας (16% Si), πολύ άνθεκτικός στά άνόργανα όξέα, ό βανναδιοχάλυβας, ό βολφραμιοχάλυβας κ.ά. Ειδικά, τό νικέλιο χρησιμοποιείται στήν κατασκευή πολλών ειδών χαλύβων. Άνάμεσα σέ αυτούς είναι καί τό κράμα Invar (63% Fe, 36% Ni, 0,5% C, 0,5% Mn), τό όποιο έχει πάρα πολύ μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής καί χρησιμοποιείται στήν κατασκευή έπιστημονικών όργάνων καί ρολογιών άκρίβειας. Χρησιμοποιήθηκε καί στήν κατασκευή του προτύπου μέτρου, πού φυλάγεται στό Ίνστιτούτο μέτρων καί σταθμών στή Γαλλία (Sèvres).

Οί άνοξειδωτοι χάλυβες περιέχουν χρώμιο καί νικέλιο, όπως ό χάλυβας V2A (18% Cr καί 8% Ni) καί ό χάλυβας V4A (18% Cr, 8% Ni, 2% Mo) καί είναι πολύ άνθεκτικοί στό νιτρικό όξύ καί γενικά στά διαβρωτικά μέσα.

Ιδιότητες του σιδήρου.

α) **Φυσικές.** Ό χημικά καθαρός σίδηρος, πού λαμβάνεται είτε μέ ήλεκτρόλυση χλωριούχου σιδήρου, είτε μέ άναγωγή του όξειδίου του σέ ρεύμα ύδρογόνου, είναι τεφρό μέταλλο, μαλακό, μέ είδ. βάρος 7,86 καί σημείο τήξεως 1530°C. Είναι άπό τά μέταλλα, πού έχουν εξαιρετικά μεγάλη τιμή μαγνητικής έπίδεκτικότητας. Χάνει τίς μαγνητικές του ιδιότητες στους 760°C.

β) **Χημικές.** Ό σίδηρος όξειδώνεται εύκολα στόν άέρα. Όταν λαμβάνεται άπό τήν άναγωγή τών ένώσεών του σέ χαμηλή θερμοκρασία, είναι μαύρη κόνις, ή όποία όξειδώνεται ζωηρά καί ονομάζεται **πυροφορικός σίδηρος**. Ό σίδηρος διασπά τους ύδρατμούς στή θερμοκρασία τής έρυθροπυρώσεως καί σχηματίζει έπιπεταρτοξείδιο του σιδήρου καί ύδρογόνο:



β) **Χημικές.** Παραμένει αναλλοίωτο στον αέρα και το νερό. Όταν θερμανθεί, καίεται προς επιτεταρτοξείδιο (Co_3O_4). Σε κατάσταση έρυθροπυρώσεως, διασπᾶ τους ύδατμούς και σχηματίζει μονοξείδιο του κοβαλτίου (CoO) και ύδρογόνο. Άντιδρά έν θερμῷ μέ τᾶ ἄλογόνα. Μέ τῶ ὑδρόθειο, ἄντιδρά στους 100°C πρὸς θειοῦχο δισθενές κοβάλτιο (CoS), ἐνῶ ἀπό τῶ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακα ὀξειδώνεται στους 900°C. Διαλύεται δύσκολα σέ ἄραιά μή ὀξειδωτικά ὀξέα καί δίνει ἄλατα τοῦ δισθενοῦς κοβαλτίου καί ὑδρογόνο. Εὐκολότερα διαλύεται στό ἄραιό νιτρικό ὀξύ, μέ ἔκλυση ὀξειδίων τοῦ ἄζωτου καί κυρίως μονοξειδίου. Τέλος, τῶ πυκνό νιτρικό ὀξύ τῶ μετατρέπει σέ παθητική κατάσταση, ἐνῶ τῶ βασιλικό νερό τῶ διαλύει ἐν ψυχρῷ.

Ἀπό τή θέρμανση μεταλλικοῦ κοβαλτίου μαζί μέ μονοξείδιο τοῦ ἄνθρακα, σχηματίζεται τῶ καρβονύλιο τοῦ κοβαλτίου $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, πού τήκεται στους 51°C, ἐνῶ, σέ ὑψηλότερη θερμοκρασία, διασπᾶται σέ κοβάλτιο καί μονοξείδιο τοῦ ἄνθρακα.

Χρήσεις. Τό κοβάλτιο χρησιμοποιεῖται στήν κατασκευή πολλῶν εἰδικῶν κραμάτων, ὅπως τῶ κράμα Stellite (55% Co, 25% W, 15% Cr, 5% Mo), πολύ ἀνθεκτικό στίς χημικές ἐπιδράσεις καί ὁ χάλυβας κοβαλτίου (35% Co), ὁ ὁποῖος διατηρεῖ τίς μαγνητικές του ιδιότητες καί χρησιμοποιεῖται στήν κατασκευή μαγνητῶν.

Τό κοβάλτιο χρησιμοποιεῖται ἐπίσης σάν καταλύτης σέ ὑδρογονώσεις (π.χ. στή σύνθεση βενζίνης, κατά τή μέθοδο Fischer - Tropsch).

Ἐνώσεις, τέλος, τοῦ κοβαλτίου χρησιμοποιοῦνται ὡς χρώματα.

11.3 Νικέλιο (Ni).

Προέλευση. Μεταλλικό νικέλιο ἅπαντᾶ στους μετεωρίτες σιδήρου, σέ ἀναλογία 8%. Σε ἐλάχιστα ποσά ἅπαντᾶ στον αὐτοφυή λευκόχρυσο καί στον αἱματίτη. Τά κυριότερα ὄρυκτά τοῦ νικελίου εἶναι ὁ γαρνιερίτης ($\text{NiMgH}_2\text{SiO}_4$), ὁ νικελίνης (NiAs), ὁ νικελιοπυρίτης ἢ μιλλερίτης (NiS), ὁ πεντλανδίτης (FeNiS), ὁ ἄμοιβίτης ($\text{Ni}_2\text{S}_2\text{As}$) καί ἡ ὥχρα τοῦ νικελίου $[\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. Τά πῖο σημαντικά κοιτάσματα τοῦ νικελίου ὑπάρχουν στον Καναδά, ὅπου καί παράγεται τῶ μεγαλύτερο ποσοστό τοῦ νικελίου.

Παρασκευή. Ἄν πρόκειται γιά θειοῦχα ὄρυκτά, γιά τήν ἐξαγωγή τοῦ νικελίου ἀπό αὐτά ἐφαρμόζεται ἡ κατεργασία τῆς ξηρᾶς μεθόδου.

Μέ τή μέθοδο αὐτή, ἐπιδιώκεται ὁ ἀποχωρισμός τοῦ νικελίου σέ μορφή θειοῦχου νικελίου μέ τρόπο ἀνάλογο πρὸς τήν ξηρά μέθοδο τῆς μεταλλουργίας τοῦ χαλκοῦ. Ἔτσι, τῶ θειοῦχο ὄρυκτό ὑποβάλλεται σέ φρύξη καί στή συνέχεια τήκεται μέ ἄσβεστολίθους, κῶκ καί ἄμμο, μέσα σέ μικρές ὑψικαμίνους. Μέ τήν κατεργασία αὐτή, μέρος τοῦ σιδήρου ἀπομακρύνεται σάν πυριτική σκωρία, ἐνῶ παραμένει θειοῦχο νικέλιο μέ προσμίξεις χαλκοῦ καί σιδήρου. Τό προϊόν αὐτό ὑποβάλλεται σέ κατεργασία μέσα σέ μετατροπέα Bessemer μέ βασική ἐπένδυση. Ἔτσι ἀπομακρύνεται τῶ μεγαλύτερο μέρος θείου καί σιδήρου. Ἀκολουθεῖ φρύξη, ὁπότε λαμβάνεται μίγμα ὀξειδίων τοῦ νικελίου, χαλκοῦ καί σιδήρου.

Μέ ἀναγωγή τῶν ὀξειδίων αὐτῶν ἀπό ἄνθρακα σέ ἠλεκτρικές καμίνους, ἢ ἀργιλιοθερμικά, λαμβάνεται κράμα νικελίου - χαλκοῦ - σιδήρου. Ἄν ἐπιδιώκεται ἡ παρασκευή καθαροῦ νικελίου, χρησιμοποιεῖται μία ἀπό τίς δύο παρακάτω μεθόδους.

α) **Μέθοδος Mond** (ἢ τοῦ **καρβονυλίου**). Τό μίγμα τῶν ὀξειδίων νικελίου, χαλκοῦ καί σιδήρου ἀνάγεται ἀπό ὑδράριο καί στό προϊόν τῆς ἀναγωγῆς διαβιβάζεται μο-

νοξειδίο του άνθρακα στους 60°C. Το νικέλιο μετατρέπεται σε πτητικό καρβονύλιο $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, πού με παραπέρα θέρμανση στους 150° - 180°C, διασπάται και αφήνει καθαρό μεταλλικό νικέλιο (99,8%).

β) **Μέθοδος Oxford.** Τό μίγμα τής αρχικής φρύξεως συντήκεται μέθειοϋχο νάτριο καί άνθρακα, όπότε ό σίδηρος καί ό χαλκός προσλαμβάνονται από τόθειοϋχο νάτριο στην άνωτερη στοιβάδα, ένω στην κατώτερη παραμένει τόθειοϋχο νικέλιο. Αυτό άποχωρίζεται καί ύποβάλλεται σε φρύξη. Τό όξειδιο, πού προκύπτει, άνάγεται από άνθρακα σε μεταλλικό νικέλιο.

Τό νικέλιο καθαρίζεται ήλεκτρολυτικά από διάλυμα διπλοϋθειοϋκού άλατος νικελίου - άμμωνίου, μέ άνοδο τό νικέλιο, πού πρόκειται νά καθαρισθεί καί κάθοδο πλάκα από σίδηρο ή άργίλιο μέ έπίστρωση από νικέλιο.

Ίδιότητες.

α) **Φυσικές.** Τό νικέλιο εΐναι άργυρόλεuko μέταλλο μέ ίσχυρή μεταλλική λάμψη. Εΐναι σκληρό, μπορεί όμως νά μετατραπεί σε σύρματα καί λεπτά φύλλα. Έχει είδ. βάρος 8,9 καί σημείο τήξεως 1452°C. Διατηρεί τίς μαγνητικές του ιδιότητες μέχρι τούς 340°C.

β) **Χημικές.** Παραμένει άπρόσβλητο από τίς άτμοσφαιρικές επιδράσεις του άέρα καί τής ύγρασίας καί στην ιδιότητά του αυτή στηρίζονται οι περισσότερες έφαρμογές του. Άν θερμανθεί στους 660°C, δίνει μονοξειδιο του νικελίου (NiO).

Έν θερμώ ένώνεται ζωηρά μέ τά άλογόνα. Άπ' ευθείας ένώνεται έπίσης μέ τόθειο, τό φωσφόρο, τό άρσενικό, τό πυρίτιο κ.ά. Άπό τό νερό δέν προσβάλλεται ούτε καί στους 1100°C.

Προσβάλλεται μέ μικρή ταχύτητα από τά άραιά μη όξειδωτικά όξέα πρós άλατα του δισθενούς νικελίου, μέ έκλυση ύδρογόνου, καθώς καί από τό άραιό νιτρικό όξύ, μέ έκλυση μονοξειδίου του άζώτου. Μετατρέπεται σε παθητική κατάσταση από τό πυκνόθειικό όξύ καί τό πυκνό νιτρικό όξύ, ένω διαλύεται από τό βασιλικό νερό. Εΐναι άπρόσβλητο τόσο από τά διαλύματα, όσο καί από τά τήγματα των καυστικών άλκαλιών. Λόγω τής ιδιότητάς του αυτής, χρησιμοποιείται στην κατασκευή χωνευτηρίων άλκαλικής συντήξεως.

Τό νικέλιο, πού παρασκευάζεται από τήν άναγωγή του όξειδίου του, σε χαμηλή θερμοκρασία παρουσιάζει σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των ένώσεων του τό νικέλιο εΐναι δισθενές.

Χρήσεις. Τό νικέλιο χρησιμοποιείται πολύ γιά έπινικελώσεις μεταλλικών έπιφανειών, μέ σκοπό τήν προστασία τους από τή διάβρωση. Έπίσης χρησιμοποιείται στην παρασκευή πολλών κραμάτων, κυριότερα από τά όποια εΐναι ό νικελιοχάλυβας (2,5% - 5% Ni), οι άνοξειδωτοι χάλυβες καί τό μέταλλο Invar (πού άναφέρθησαν στο χάλυβα), ή χρωμιονικελίνη (60% Ni, 25% Fe, 15% Cr), πού χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές άντιστάσεις, τό κράμα Constantan, έπίσης γιά ήλεκτρικές άντιστάσεις, ό γερμανικός άργυρος κ.ά.

11.4 Λευκόχρυσος (Pt).

Προέλευση. Όπως ό χρυσός, έτσι καί ό λευκόχρυσος άπαντά σε μεταλλική κατάσταση (μαζί μέ άλλα μέταλλα τής όμάδας του) στην άμμο των ποταμών. Άπαντά έπίσης ως άρσενικοϋχος πρόσμιξη (PtAs_2) σε όρυκτό του νικελίου (τόν πενταλαδίτη FeNiS).

Παρασκευή. Παλαιότερα, τά μεγαλύτερα ποσά λευκοχρύσου προέρχονταν από τὰ Ουράλια (Ρωσία). Σήμερα, ἡ κυριότερη χώρα παραγωγῆς του εἶναι ὁ Καναδάς, ὅπου παραλαμβάνεται ὡς παραπροϊόν τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ τοῦ νικελίου καί τοῦ χαλκοῦ. Ὄταν ὁ λευκόχρυσος ἀπαντᾷ ἐλεύθερος σέ μεταλλική μορφή, εἶναι συνήθως σέ κράμα μαζί μέ χρυσό. Γιά νά διαχωρισθεῖ ὁ λευκόχρυσος, τό κράμα διαλύεται σέ βασιλικό νερό μέ περίσσεια ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὁπότε σχηματίζεται ἑξα-χλωρο-λευκοχρυσικό ὀξύ (H_2PtCl_6). Μέ προσθήκη χλωριούχου ἀμμωνίου στό διάλυμα, πού προέκυψε, καταβυθίζεται ὁ λευκόχρυσος ὡς δυσδιάλυτο χλωριολευκοχρυσικό ἀμμώνιο:



Μέ πύρωση, τό ἑξα-χλωρο-λευκοχρυσικό ἀμμώνιο διασπᾶται καί δίνει λευκόχρυσο σέ μορφή σπογγώδους μάζας, πού στή συνέχεια τήκεται σέ ἠλεκτρική κάμινο πρός μεταλλική συμπαγή μορφή.

Ὅπως ἀναφέραμε, ἡ κυριότερη πηγή τοῦ λευκοχρύσου εἶναι τὰ ὑπολείμματα τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ καθαρισμοῦ τοῦ νικελίου καί χαλκοῦ. Σέ αὐτά περιέχεται λευκόχρυσος (μαζί μέ ἄλλα μέταλλα τῆς ὁμάδας του) σέ ποσοστό 4% περίπου καί ἄργυρος σέ ποσοστό 15%. Γιά τόν ἀποχωρισμό τοῦ λευκοχρύσου, τὰ ὑπολείμματα ὑποβάλλονται σέ κατεργασία μέ κώκ, λιθάργυρο καί σόδα. Ἐτσι, λαμβάνεται κράμα μολύβδου - ἀργύρου - λευκοχρύσου. Τό κράμα αὐτό ὑφίσταται κυπέλλωση, ὁπότε ἀπομακρύνεται ὁ μολύβδος ὡς ὀξείδιο. Στή συνέχεια, τό κράμα ἀργύρου - λευκοχρύσου, πού παρέμεινε, κατεργάζεται μέ θεικό ὀξύ, τό ὁποῖο διαλύει τόν ἄργυρο. Ἀπό τό ὑπόλειμμα, πού παραμένει, ὁ λευκόχρυσος ἀποχωρίζεται μέ τή μέθοδο, πού ἀναφέρθηκε· δηλαδή μέ διάλυση στό βασιλικό νερό, προσθήκη χλωριούχου ἀμμωνίου στό διάλυμα καί πύρωση τοῦ χλωριολευκοχρυσικοῦ ἀμμωνίου πού ἀποβάλλεται.

Ἰδιότητες.

α) **Φυσικές.** Ὁ λευκόχρυσος εἶναι λαμπρό ἀργυρόλευκο μέταλλο, πάρα πολύ ἑλατό καί ὀλκιμο. Ἐχει εἶδος, βάρος 21,45 καί σημεῖο τήξεως 1775°C. Σέ κατάσταση πολύ λεπτοῦ διαμερισμοῦ, ἀπορροφᾷ μεγάλα ποσά ἀερίων.

β) **Χημικές.** Τόσο ἐν ψυχρῷ ὅσο καί ἐν θερμῷ ὁ λευκόχρυσος εἶναι ἀπρόσβλητος ἀπό τὰ ὀξέα. Προσβάλλεται ἀπό τό βασιλικό νερό πρός τετραχλωριούχο λευκόχρυσο (PtCl_4) καί, ἐφ' ὅσον ὑπάρχει περίσσεια ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, πρός χλωριολευκοχρυσικό ὀξύ (H_2PtCl_6). Προσβάλλεται ἐπίσης ἀπό τὰ τήγματα τῶν ὕδροξείδιων καί νιτρικῶν ἀλάτων τῶν ἀλκαλίων καί ἀπό τό χλώριο, θεῖο, φωσφόρο, ἀρσενικό κ.ἄ. Στίς ἐνώσεις του, ἀπαντᾷ συνήθως ὡς δισθενῆ καί τετρασθενῆ.

Ὁ λευκόχρυσος παρουσιάζει ἀξιόλογες καταλυτικές ιδιότητες γιά πολύ μεγάλο ἀριθμό χημικῶν ἀντιδράσεων. Γιά τό σκοπό αὐτό χρησιμοποιεῖται συνήθως σέ πολύ λεπτό διαμερισμό καί ἐπάνω σέ κάποιο ἀδρανῆ φορέα (π.χ. ἀμίαντο). Ἐτσι, ὁ λευκοχρυσιοῦχος ἀμίαντος λαμβάνεται μέ διαπότιση ἀμιάντου ἀπό διάλυμα χλωριολευκοχρυσικοῦ ὀξέος καί, στή συνέχεια, μέ πύρωση, διασπᾶται τό ὀξύ καί δίνει μεταλλικό λευκόχρυσο, σέ πολύ λεπτή διασπορά μέσα στόν ἀμίαντο.

Χρήσεις. Ὁ λευκόχρυσος χρησιμοποιεῖται στήν κοσμηματοποιία. Λόγω τοῦ ὑψηλοῦ σημείου τήξεώς του καί τῆς χημικῆς ἀδρανείας του χρησιμοποιεῖται καί

στήν κατασκευή έργαστηριακών οργάνων, όπως κάψες, σύρματα, λαβίδες, χωνευτήρια, ηλεκτρόδια, καθώς και στήν κατασκευή καμίνων ύψηλων θερμοκρασιών. Τέλος, όπως αναφέρθηκε, ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται ως καταλύτης σέ βιομηχανικές αντιδράσεις (π.χ. σύνθεση του θειικού οξέος, υδρογονώσεις οργανικών οξέων, οξείδωση άμμωνίας κ.ά.).

11.5 Έρωτήσεις.

1. Ποιά είναι τά κυριότερα όρυκτά του Fe καί ποιά είναι ή βιολογική του σημασία;
2. Πώς λειτουργεί ή ύψικάμινος; Ποιές αντιδράσεις γίνονται μέσα σ' αυτήν κατά την παραγωγή του σιδήρου;
3. Πώς αντιμετωπίζονται οι πυριτικές ενώσεις πού βρίσκονται ως προσμίξεις στις πρώτες ύλες παραγωγής του Fe;
4. Ποιά είναι ή σύσταση των αερίων πού έξέρχονται από την ύψικάμινο καί πού χρησιμοποιούνται; Τί είναι ο σφυρήλατος Fe καί πώς παρασκευάζεται;
5. Τί είναι ο χυτοσίδηρος καί τί ο χάλυβας; Μέ ποιές μεθόδους μπορούμε νά παρασκευάσμε χάλυβα; Ποιά άπ' αυτές δίνει την καλύτερη ποιότητα καί ποιά χρησιμοποιείται περισσότερο;
6. Πώς μέ τή βοήθεια του μετατροπέα Bessemer έκτός από τον άνθρακα απομακρύνονται οι άλλες προσμίξεις πού περιέχονται στό Fe. Τί είναι τό «άλευρο του Thomas».
7. Πώς αντιμετωπίζονται οι φυσαλίδες αερίων κατά την ψύξη των τηγμένων χαλύβων; Ποιά είναι ή σημασία τής περιεκτικότητας σέ C στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων;
8. Τί είναι ή βαθή του χάλυβα; Ποιοί είναι οι σπουδαιότεροι «είδιοί» χάλυβες καί ποιές είναι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες καί εφαρμογές τους;
9. Άπό τί αποτελούνται οι ανοξείδωτοι χάλυβες;
10. Ποιά είναι ή συμπεριφορά του Fe στά διαλύματα των οξέων; Νά αναφέρετε τίς σχετικές χημικές αντιδράσεις.
11. Τί είναι ο πυροφορικός Fe; Μέ ποιά μέταλλα ένώνεται άπ' εύθείας ο Fe;
12. Πώς συμπεριφέρεται ο Fe παρουσία ύδρατμών καί καυστικών αλκαλίων;
13. Ποιά είναι τά κυριότερα όρυκτά του Co καί του Ni;
14. Πώς έξάγονται τό Co καί τό Ni; Πώς έπιτυγχάνεται ή παρασκευή καθαρού Co;
15. Πώς συμπεριφέρονται τό Co καί τό Ni όταν θερμαίνονται στον άέρα;
16. Πώς συμπεριφέρονται τό Co καί τό Ni στά διαλύματα των οξέων καί των καυστικών αλκαλίων;
17. Πώς αντιδρά τό Co όταν θερμανθεί μέ μονοξείδιο του άνθρακα;
18. Ποιές είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Ni καί του Co;
19. Πώς διαχωρίζεται ο Pt από τον Au; Πώς παραλαμβάνεται ο Pt από τά ύπολείμματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του Ni καί του Cu;
20. Άπό ποιές ουσίες μπορεί νά προσβληθεί ο Pt; Ποιές είναι οι κυριότερες εφαρμογές του Pt;
21. Μέ ποιά μορφή συνήθως χρησιμοποιείται ο Pt ως καταλύτης;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΡΑΔΙΟ — ΟΥΡΑΝΙΟ

12.1 Ραδιενεργά στοιχεία.

Όρισμένα από τα στοιχεία, που άπαντοῦν στή φύση, αποτελούνται από άτομα, τῶν ὁποίων οἱ πυρήνες εἶναι ἀσταθεῖς καί διασπῶνται σέ ἀπλούστερους μέ ἐκπομπή ἀκτινοβολίας. Τό φαινόμενο αὐτό ὀνομάζεται **ραδιενέργεια** καί τά στοιχεία, στά ὁποῖα παρουσιάζεται, ὀνομάζονται **ραδιενεργά στοιχεία**. Τά κυριότερα ἀπό τά στοιχεία αὐτά εἶναι τό ράδιο, τό οὐράνιο, τό ἀκτίνιο, τό θόριο καί τό πρωτακτίνιο.

12.2 Ράδιο (Ra).

Πρόελευση. Τό ράδιο ἀνακαλύφθηκε ἀπό τό ζεῦγος *Curie* μετά τήν ἀνακάλυψη τοῦ φαινομένου τῆς ραδιενεργείας τῶν ἐνώσεων τοῦ οὐρανίου ἀπό τόν *Becquerel* (1896).

Συνοδεύει, σέ μικρά ποσά, τά ὀρυκτά τοῦ οὐρανίου καί κυρίως τόν πισσουρανίτη καί τόν καρνοτίτη. Ἡ περιεκτικότητα σέ ράδιο τῶν ὀρυκτῶν αὐτῶν δέν ὑπερβαίνει τά 0,2 g ἀνά τόννο. Γιά τήν παραλαβή 1 g ραδίου, ἡ *Curie* ὑπέβαλε σέ πολύπλοκη κατεργασία 500 περίπου τόννους πισσουρανίτη. Σέ πάρα πολύ μικρές ποσότητες, τό ράδιο ἀπαντᾷ μέσα σέ πολλά πετρώματα, καθὼς καί στό θαλάσσιο νερό.

Παρασκευή. Τό ράδιο ἐξάγεται ἀπό τά ὀρυκτά τοῦ οὐρανίου μέ πολύπλοκη χημική κατεργασία. Ἔτσι, στήν περίπτωση τοῦ πισσουρανίτη ἡ κατεργασία αὕτη περιλαμβάνει τά παρακάτω στάδια:

Ἀρχικά, τό ὀρυκτό ὑποβάλλεται σέ κατεργασία μέθεικό ὀξύ, ὁπότε ἀποχωρίζεται μίγμα θεικῶν ἀλάτων (τοῦ ραδίου, μολύβδου, ἀσβεστίου, βαρίου) μαζί μέ ὀξείδια τοῦ πυριτίου, ἀργιλίου, σιδήρου κ.ἄ. Στή συνέχεια, μέ διαδοχική κατεργασία ἀπό ἀνθρακικό νάτριο, ὕδροβρώμιο καί ἀμμωνία, ἀποχωρίζεται μίγμα βρωμιούχων ἀλάτων τοῦ ραδίου, ἀσβεστίου καί βαρίου, ἀπό τό ὁποῖο ἀποχωρίζεται μέ κλασματική κρυστάλλωση τό βρωμιούχο ράδιο (RaBr_2), ὡς πῶς δυσδιάλυτο.

Τό μεταλλικό ράδιο παρασκευάσθηκε ἀπό τήν *Curie* καί τόν *Debierre* (1910) μέ ἠλεκτρόλυση βρωμιούχου ραδίου μέ κάθοδο ἀπό ὑδράργυρο. Τό ἀμάλγαμα, πού σχηματίζεται, ὑποβάλλεται σέ ἀπόσταξη ὑπό κενό, ὁπότε ὁ ὑδράργυρος ἀποσπάσει καί παραμένει τό μεταλλικό ράδιο.

Ιδιότητες. Τό ράδιο εἶναι λευκό μέταλλο μέ σημείο τήξεως 960°C καί ζέσεως 1400°C . Ἀπό χημική ἄποψη, εἶναι ἀνάλογο μέ τά μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, στήν ὁμάδα τῶν ὁποίων καί ἀνήκει. Μαυρίζει στόν ἀέρα, πιθανῶς λόγω σχηματι-

σμού νιτρίδιου του. Διαλύεται στο άραιο υδροχλωρικό οξύ και διασπά το νερό με έκλυση υδρογόνου. Τά άλατά του μοιάζουν με τά άλατα του βαρίου.

Χρήσεις. Λόγω τής ραδιενεργείας, πού έκπέμπει, τό ράδιο χρησιμοποιείται στή θεραπεία του καρκίνου.

12.3 Ούράνιο (U).

Προέλευση. Τό ούράνιο ανακαλύφθηκε από τόν *Klaproth* (1789) στόν πισσο-ρανίτη. Άπέκτησε ιδιαίτερη σημασία, από τή στιγμή πού ανακαλύφθηκε σέ αυτό τό ράδιο. Παλαιότερα, χρησιμοποιούσαν τίσ ενώσεις του ούρανίου αποκλειστικά ως χρωστικές ύλες στήν ύαλουργία καί τήν κεραμευτική.

Σήμερα, είναι γνωστά πολλά όρυκτά του ούρανίου, όλα όξυγονούχα. Τά κυριότερα από τά όρυκτά αυτά είναι ό πισσοουρανίτης (μίγμα όξειδίου του ούρανίου U_3O_8 με άλλα μεταλλοξείδια), ό ούρανινίτης (πού περιέχει UO_2) καί ό καρνοτίτης [$KUO_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$].

Τά κυριότερα κοιτάσματα ούρανίου άπαντούν στό Ζαΐρ (Κογκό), ΗΠΑ, Καναδά, Νορβηγία, Ίνδies, Αύστραλία, Ρωσσία καί Γαλλία.

Τό θαλάσσιο νερό περιέχει μικρά ποσά ούρανίου (0,002 g/ton). Ούράνιο επίσης περιέχεται στα πετρέλαια, στους θαλάσσιους οργανισμούς καί στή λάσπη των θαλασσών. Γενικά, ή περιεκτικότητα του στερεού φλοιού τής γής σέ ούράνιο είναι $2 \cdot 10^{-5} \%$.

Παρασκευή. Άρχικά, τό ούράνιο παρασκευάζοταν με άναγωγή του όξειδίου του από όδρογόνο, από άνθρακα ή από άργίλιο. Σέ καθαρή κατάσταση παρασκευάζεται κυρίως με μετατροπή του όξειδίου του σέ τετραφθοριούχο ούράνιο (UF_4), (με επίδραση υδροφθορίου στους 550°C) καί άναγωγή του τετραφθοριούχου ούρανίου από μεταλλικό άσβέστιο σέ μεταλλικό ούράνιο.

Ιδιότητες. Τό ούράνιο είναι άργυρόλευκο μέταλλο με είδ. βάρος 18,7 καί σημείο τήξεως 1850°C. Είναι πολύ άνθεκτικό στόν άέρα. Όταν θερμανθεί καίεται πρós τό όξείδιο U_3O_8 . Άντιδρά με τά άλογόνα καί σχηματίζει τετραλογονούχες ενώσεις. Διαλύεται στα άραιά μή όξειδωτικά όξέα, με έκλυση υδρογόνου. Σχηματίζει ενώσεις τρι-, τετρα-, πεντα- καί έξασθενείς. Σταθερότερες είναι οι ενώσεις του τετρασθενούς καί έξασθενούς ούρανίου.

Χρήσεις. Οι ενώσεις του ούρανίου χρησιμοποιούνται στό χρωματισμό τής πορσελάνης καί του γυαλιού, στή φωτογραφική καί ως χημικά άντιδραστήρια. Άπό τότε, πού έπιτεύχθηκε ή πυρηνική σχάση, τό ούράνιο απέκτησε μεγάλη σημασία σάν πυρηνικό καύσιμο.

ΤΕΛΟΣ

12.4 Έρωτήσεις.

1. Τί είναι ό ραδιενέργεια καί σέ ποιά στοιχεία εμφανίζεται;
2. Σέ ποιά όρυκτά βρίσκεται τό Ra καί πώς παραλαμβάνεται; Πώς παρασκευάζεται ήλεκτρολυτικά κα-
θαρό Ra; Με ποιά στοιχεία παρουσιάζει άνάλογες ιδιότητες τό Ra;
3. Ποιά είναι τά κυριότερα όρυκτά του U καί πώς παρασκευάζεται τό U;
4. Ποιές είναι οι κυριότερες ιδιότητες καί έφαρμογές του U;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

ΥΠΕΡΟΥΡΑΝΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ — ΑΚΤΙΝΙΔΕΣ

Από τό 1940 έως τό 1961, παρασκευάσθηκαν τεχνητά, μέ πυρηνικές αντιδράσεις καί μέ στοιχειώ έκκινήσεως τό ούράνιο, ένδεκα νέα στοιχεΐα μέ άτομικούς αριθμούς μεγαλύτερους από τοῦ ούρανίου (93 μέχρι 103). Τά στοιχεΐα αὐτά ὀνομάζονται **ὑπερουράνια στοιχεΐα** καί εἶναι ραδιενεργά. Ἐχουν ἀνάλογες χημικές ιδιότητες καί τά τέσσερα στοιχεΐα, πού προηγούνται ἀπό αὐτά, δηλαδή τό ἀκτίνιο (89), τό θόριο (90), τό πρωτακτίνιο (91) καί τό ούράνιο (92). Τό σύνολο τῶν 14 στοιχείων, ἀπό τό ἀκτίνιο (89) μέχρι τό στοιχειώ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 103, τά ὁποῖα ἀναφέρονται στόν παρακάτω πίνακα, ἀποτελοῦν τήν ὁμάδα τοῦ ἀκτινίου (ἀκτινίδες).

Στοιχεΐα τῆς ὁμάδας τοῦ ἀκτινίου.

Όνομασία	Σύμβολο	Ότομ. ἀριθμός	Ότομ. μάζα σταθεροτέρου ἰσοτόπου
Όκτίνιο	Ac	89	227
Θόριο	Th	90	232
Πρωτακτίνιο	Pa	91	231
Όούράνιο	U	92	238
Ποσειδώνιο	Np	93	239
Πλουτώνιο	Pu	94	239
Όμερίκιο	Am	95	241
Κιοούριο	Cm	96	242
Μπερκέλιο	Bk	97	243
Καλιφόρνιο	Cf	98	244
Όινσταίνιο	Es	99	254
Φέρμιο	Fm	100	253
Μεντελέβιο	Md	101	256
Νομπέλιο	No	102	253
Όλωρέντσιο	Lw	103	257

Τό πρῶτο ἀπό τά ὑπερουράνια στοιχεΐα, τό ποσειδώνιο, παρασκευάσθηκε τό 1940 ἀπό τοὺς *Mc Millan* καί *Aberton* μέ βομβαρδισμό τοῦ ούρανίου ἀπό νετρόνια. Τό δεύτερο κατὰ σειρά, τό πλουτώνιο, παρασκευάσθηκε ἔτισης τό 1940 ἀπό τοὺς *Seaborg* καί *Mc Millan* μέ βομβαρδισμό τοῦ ούρανίου μέ πυρῆνες δευτερίου. Τά ὑπόλοιπα ὑπερουράνια στοιχεΐα παρασκευάσθηκαν μεταξύ τοῦ 1944 καί 1961.

Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός	Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός
Άζωτο	N	14,008	7	Μολυβδαίνιο	Mo	95,95	42
Αίισταίνιο	Es	254	99	Μόλυβδος	Pb	207,21	82
Ακτίνιο	Ac	227	89	Μπερκέλιο	Bk	243	97
Αμερίκιο	Am	241	95	Νάτριο	Na	22,997	11
Ανθραξ	C	12,01	6	Νέο	Ne	20,183	10
Αντιμόνιο	Sb	121,76	51	Νεοδύμιο	Nd	144,27	60
Αργίλιο	Al	26,97	13	Νεπούνιο	Np	239	93
Αργό	Ar	39,994	18	Νικέλιο	Ni	58,69	28
Άργυρος	Ag	107,880	47	Νιόβιο	Nb	92,91	41
Άρσενικό	As	74,91	33	Νομπέλιο	No	253	102
Άσβεστιο	Ca	40,08	20	Ξένο	Xe	131,3	54
Άστατο	At	210	85	Όλμιο	Ho	164,94	67
Άφνιο	Hf	178,6	72	Όξυγόνο	O	16,000	8
Βανάδιο	V	50,95	23	Όσμιο	Os	190,2	76
Βάριο	Ba	137,36	56	Ούράνιο	U	238,07	92
Βηρύλλιο	Be	9,013	4	Παλλάδιο	Pd	106,7	46
Βισμούθιο	Bi	209,00	83	Πολώνιο	Po	210	84
Βολφράμιο	W	183,92	74	Πλουτίνιο	Pu	239	94
Βόριο	B	10,82	5	Πρασεοδύμιο	Pr	140,92	59
Βρώμιο	Br	79,916	35	Προμήθειο	Pm	145	61
Γαδολίνιο	Gd	156,9	64	Πρωτακτίνιο	Pa	231	91
Γάλλιο	Ga	69,72	31	Πυρίτιο	Si	28,09	14
Γερμάνιο	Ge	72,60	32	Ράδιο	Ra	226,05	88
Δημήτριο	Ce	140,13	58	Ραδόνιο	Rn	222	86
Δυσπρόσιο	Dy	162,46	66	Ρήνιο	Rh	186,31	75
Έρβιο	Er	167,2	68	Ρόδιο	Rb	102,91	45
Εύρωπιο	Eu	152,0	63	Ρουβίδιο	Ru	85,48	37
Ζηρκόνιο	Zr	91,22	40	Ρουθήνιο	Ru	101,7	44
Ήλιο	He	4,003	2	Σαμάριο	Sm	150,43	62
Θάλλιο	Tl	204,39	81	Σελήνιο	Se	78,96	34
Θείο	S	32,08	16	Σιδήρος	Fe	55,85	26
Θόριο	Th	232,12	90	Σκότιο	Sc	44,96	21
Θούλλιο	Tm	169,4	69	Στρόντιο	Sr	87,63	38
Ίνδιο	In	114,76	49	Ταντάλιο	Ta	180,88	73
Ίριδιο	Ir	193,1	77	Τελλούριο	Te	127,61	52
Ιώδιο	I	126,91	53	Τέρβιο	Tb	159,20	65
Κάδμιο	Cd	112,41	48	Τεχνήτιο	Te	98,91	43
Καίσιο	Cs	132,91	55	Τιτάνιο	Ti	47,90	22
Κάλιο	K	39,100	19	Υδράργυρος	Hg	200,61	80
Καλιφόρνιο	Cf	244	98	Υδρογόνο	H	1,008	1
Κασσίτερος	Sn	118,70	50	Υπέρβιο	Yb	173,04	70
Κιούριο	Cm	242	96	Υτρίο	Y	88,92	39
Κοβάλτιο	Co	58,94	27	Φέρμιο	Fm	253	100
Κρυπτό	Kr	83,80	36	Φθόριο	F	19,000	9
Λανθάνιο	La	136,92	57	Φράγκιο	Fr	221	87
Λευκόχρυσος	Pt	195,23	78	Φωσφόρος	P	30,97	15
Λίθιο	Li	6,940	3	Χαλκός	Cu	63,542	29
Λουτέτιο	Lw	175,00	71	Χλώριο	Cl	35,457	17
Λωρέντιο	Lw	257	103	Χρυσός	Au	197,2	79
Μαγγάνιο	Mn	54,93	25	Χρώμιο	Cr	52,01	24
Μαγνήσιο	Mg	24,32	12	Ψευδάργυρος	Zn	65,38	30
Μοντελέβιο	Md	256	101				

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Κατά τη λύση των ασκήσεων, όπου απαιτούνται ατομικά βάρη νά χρησιμοποιούνται τὰ ατομικά βάρη των στοιχείων πού αναγράφονται στὸν πίνακα τῶν στοιχείων (μέ ἀκρίβεια πρώτου δεκαδικοῦ ψηφίου). Ἐπίσης ἐάν απαιτοῦνται ἄλλες σταθερές νά χρησιμοποιοῦνται οἱ τιμές πού δίδονται σ' αὐτές στὰ ἀντίστοιχα κεφάλαια ὅπου ἀναφέρονται:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

1. Νά ὑπολογισθεῖ ἡ ποσότητα ἡλεκτρισμοῦ πού ἀπαιτεῖται γιά τήν παραγωγή 16g χαλκοῦ κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση ἁλατος δισθενοῦς χαλκοῦ.
2. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ βάρος τοῦ ἀργύρου πού παράγεται κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου ὅταν διέλθει ρεῦμα 0,1 A ἐπὶ 30 min.
3. Κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση ὕδατικοῦ διαλύματος ἁλατος μετάλλου X ἀποτίθενται στή κάθοδο 0,594 g μετάλλου ὅταν διέλθει ρεῦμα 0,54 A ἐπὶ 60 min. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ βάρος τοῦ μετάλλου πού θά ἀποτεθεῖ ὅταν διέλθει ρεῦμα 0,4 A ἐπὶ 40 min.
4. Κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος σχηματίζονται στήν κάθοδο 50 cm³ ὑδρογόνου μετρημένα σέ κανονικές συνθήκες. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ βάρος τοῦ χλωρίου πού σχηματίζεται στήν ἀνόδο.
5. Πόσα Faradays πρέπει νά διέλθουν ἀπὸ ἡλεκτρολυτικὴ συσκευή κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση ὕδατικοῦ διαλύματος χλωριούχου νατρίου ὥστε νά ἐλευθερωθοῦν στήν ἀνόδο 0,015 moles χλωρίου.
6. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ βάρος τῶν μετάλλων πού ἀποτίθενται κατὰ τίς παρακάτω ἡλεκτρολύσεις:
 α) Χαλκοῦ κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση ὕδατικοῦ διαλύματος δισθενοῦς ἁλατός του ὅταν διέλθει ρεῦμα 9,15 A ἐπὶ 60 min.
 β) Νικελίου κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση διαλύματος δισθενοῦς ἁλατός του ὅταν διέλθει ρεῦμα 0,1 A ἐπὶ 2h.
7. Ἡλεκτρολυτικὴ συσκευή περιέχει διάλυμα ἁλατος δισθενοῦς χαλκοῦ καί εἶναι συνδεδεμένη ἐν σειρά μέ ἄλλη, περιέχει ὕδατικό διάλυμα ἁλατος τοῦ ἀργύρου. Μετὰ τήν διέλευση ποσότητας ἡλεκτρισμοῦ ἀπὸ τίς ἡλεκτρολυτικές κυψέλες ἀποτέθηκαν 0,108 g ἀργύρου. Νά ὑπολογισθεῖ ἡ ποσότητα τοῦ χαλκοῦ πού ἀποτέθηκε.
8. Κατὰ τήν ἡλεκτρόλυση διαλύματος ἁλατος δισθενοῦς χαλκοῦ χρησιμοποιοῦνται ἡλεκτρόδια χαλκοῦ καί διέρχεται ρεῦμα 0,1A ἐπὶ 100 min. Τὸ ἀρχικὸ βάρος τῆς καθόδου εἶναι 12,05g καί τῆς ἀνόδου 10,26 g. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ τελικὸ βάρος τῆς ἀνόδου καί τῆς καθόδου.
9. Ἡλεκτρολυτικὴ συσκευή περιέχει διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου καί εἶναι συνδεδεμένη ἐν σειρά μέ ἄλλη πού περιέχει διάλυμα ἁλατος μετάλλου X. Ἀπὸ τὴν παραπάνω διάταξη διέρχεται ὀρισμένη ποσότητα ἡλεκτρισμοῦ καί ἀποτίθενται 0,54 g ἀργύρου καί 0,28 g τοῦ μετάλλου X. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ σθένος τοῦ μετάλλου X δοθέντος ὅτι τὸ ατομικὸ του βάρος εἶναι 112.
10. Μέσα ἀπὸ ἓνα διάλυμα ἁλατος χρυσοῦ διέρχεται ἡ ἴδια ποσότητα ἡλεκτρισμοῦ πού ἀπαιτεῖται γιά τήν ἀπόθεση 2,158 g ἀργύρου καί ἀποθέτει 1,314 g χρυσοῦ. Νά ὑπολογισθεῖ τὸ γραμμοσθένος τοῦ χρυσοῦ.
11. Γιά τήν παρασκευή ἡλεκτρολυτικοῦ ἀποθέματος νικελίου ἀπὸ διάλυμα θειικοῦ νικελίου χρησιμοποιεῖται ρεῦμα 15A. Στὴ κάθοδο ἀποτίθεται νικέλιο καί ταυτόχρονα ἐλευθερώνεται καί ὑδρογόνου. Τὸ 60% τῆς διερχομένης ποσότητας ἡλεκτρισμοῦ καταναλώνεται γιά τήν ἀπόθεση νικελίου.
 α) Πόσα γραμμάρια νικελίου ἀποτίθενται σέ μία ὥρα. β) Ποιὸ τὸ πάχος τοῦ ἀποθέματος ἐάν ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἀπὸ τετράγωνο μεταλλικὸ φύλλο πλευρᾶς 4cm καί ἡ ἀπόθεση γίνεται καί ἀπὸ τίς δύο πλευρές; (ἡ πυκνότητα τοῦ νικελίου εἶναι 8,9 g/cm³). γ) Ποιὸς ὁ ὀγκος τοῦ ὑδρογόνου, σέ κανονικές συνθήκες πού ἐλευθερώνεται σέ μία ὥρα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

1. Για την εξουδετέρωση 10ml διαλύματος υδροχλωρίου απαιτούνται 15 ml κανονικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Νά υπολογισθεί ή μάζα του υδροχλωρίου που είναι διαλυμένη σέ ένα λίτρο του παραπάνω διαλύματος.
2. 13 g καθαρού ψευδαργύρου αντιδρούν μέ περίσσεια διαλύματος υδροχλωρικού οξέος. Νά υπολογισθεί ό όγκος του παραγομένου αέριου, σέ κανονικές συνθήκες.
3. Νά υπολογισθεί ή κανονικότητα τών παρακάτω διαλυμάτων:
 - α) 4 g υδροξειδίου του νατρίου σέ 1 lt διαλύματος.
 - β) 7 g υδροξειδίου του καλίου σέ 1 lt διαλύματος.
 - γ) 98 g θειικού οξέος σέ 1 lt διαλύματος.
 - δ) 3,65 g υδροχλωρίου σέ 1 lt διαλύματος.
4. Νά υπολογισθεί ή περιεκτι κότητα σέ g/lt τών παρακάτω διαλυμάτων:
 - α) 0,1 N νιτρικό όξύ. β) 3 N θειικό όξύ. γ) 0,09 N υδροξειδίου του νατρίου.
5. Νά υπολογισθεί ή μάζα τής διαλυμένης ουσίας στόν αντίστοιχο όγκο τών παρακάτω διαλυμάτων:
 - α) Σέ 200 ml διαλύματος N υδροξειδίου του νατρίου.
 - β) Σέ 50 ml διαλύματος N θειικού οξέος.
 - γ) Σέ 2500 ml διαλύματος N νιτρικού οξέος.
 - δ) Σέ 100 ml διαλύματος 2N άνθρακικού νατρίου
 - ε) Σέ 2 lt διαλύματος 0,1 N υδροχλωρικού οξέος.
6. Νά υπολογισθεί ό όγκος διαλύματος N/5 οξέος που απαιτείται γιά νά αντιδράσει πλήρως μέ 25 cm³ διαλύματος που περιέχει 6,4 g/lt υδροξειδίου του νατρίου.
7. Νά υπολογισθεί ό όγκος διαλύματος N/5 υδροξειδίου του νατρίου που απαιτείται γιά νά αντιδράσει πλήρως μέ 4,0g οξίνου άνθρακικού νατρίου.
8. 1,86 g άνθρακικού άλατος διαλύονται σέ νερό καί τό διάλυμα άραιώνεται μέχρις όγκου 250 ml. Γιά τήν πλήρη αντίδραση 25 ml του άραιωμένου διαλύματος που προέκυψε απαιτούνται 27 ml διαλύματος 0,1 N οξέος. Νά υπολογισθεί τό γραμμοϊσοδύναμο του παραπάνω άνθρακικού άλατος σέ αύτή τήν αντίδραση.
9. Νά υπολογισθεί: α) Ό όγκος διοξειδίου του άνθρακος, σέ κανονικές συνθήκες, που πρέπει νά αντιδράσει μέ νερό γιά τήν παρασκευή 0,2 moles άνθρακικού οξέος. β) Ό μάζα πεντοξειδίου του άζώτου που αντιδρά μέ νερό γιά τήν παρασκευή 63 g νιτρικού οξέος.
10. Πόσα γραμμάρια ιζήματος σχηματίζονται κατά τή διαβίβαση 11,2 lt διοξειδίου του άνθρακα, σέ κανονικές συνθήκες, σέ περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου.
11. Πόσα γραμμάρια διοξειδίου του θείου απαιτούνται γιά νά αντιδράσουν πλήρως μέ 11,29 g υδροξειδίου του καλίου.
12. Μίγμα βάρους 2 g άποτελείται από υδροξείδιο του καλίου καί υδροξειδίου του βαρίου. Γιά τήν πλήρη εξουδετέρωση του μίγματος απαιτούνται 0,0281 γραμμοϊσοδύναμα υδροχλωρικού οξέος. Ζητείται ή σύσταση του μίγματος.
13. Νά υπολογισθεί ό όγκος διαλύματος υδροξειδίου του καλίου περιεκτικότητας 35% κατά βάρος καί πυκνότητας 1,34 g/ml που απαιτείται γιά τήν παρασκευή 1 lt διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 0,6 N.
14. Νά υπολογισθούν οι όγκοι διαλυμάτων N/2 καί N/10 υδροχλωρικού οξέος που πρέπει νά αναμειχθούν γιά τή παρασκευή 2 lt διαλύματος N/5 υδροχλωρικού οξέος.
15. Γιά τήν πλήρη εξουδετέρωση 1,2 g άκαθάρτου οξειδίου του άσβεστιού απαιτούνται 21 ml διαλύματος οξέος 0,8 N. Νά υπολογισθεί ή καθαρότητα του οξειδίου του άσβεστιού.
16. 10 ml ενός διαλύματος θειικού άμμωνίου κατεργάζονται μέ περίσσεια υδροξειδίου του νατρίου. Ό αέριος άμμωνία που έλευθερώνεται, διαβιβάζεται σέ 50 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,1 N. Γιά τήν πλήρη εξουδετέρωση του υδροχλωρικού οξέος, μετά τή διαβίβαση τής άμμωνίας, απαιτούνται 21,5 ml διαλύματος 0,098 N υδροξειδίου του νατρίου. Νά υπολογισθεί ή κανονικότητα του διαλύματος του θειικού άμμωνίου.
17. Κατά τήν έπίδραση 400 ml διαλύματος οξέος σέ περίσσεια ψευδαργύρου έλευθερώνονται 2,430 ml υδρογόνου σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή κανονικότητα του διαλύματος του οξέος.

1. Νά υπολογισθεί ή μάζα του άργιλιού πού άπαιτείται γιά τήν πλήρη άναγωγή 16 g καθαρού όξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.
2. Κατά τήν κατεργασία 9 g έλαφρού κράματος μέ θερμό διάλυμα ύδροξειδίου του νατρίου παράγονται 10,08 lt ύδρογόνου μετρημένα σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή περιεκτικότητα του κράματος σέ άργίλιο. (Τά υπόλοιπα συστατικά του κράματος δέν αντίδρουν μέ τό ύδροξείδιο του νατρίου).
3. Κατά τήν διαβίβαση ύδατων πάνω από έρυθροπυρωμένο σίδηρο παράγονται 50 cm³ ύδρογόνου σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ό όγκος του μονοξειδίου του άνθρακα, σέ κανονικές συνθήκες, πού άπαιτείται γιά τήν άναγωγή του έπιτεταρτοξειδίου του σιδήρου πού σχηματίσθηκε στό παραπάνω πείραμα.
4. Κατά τήν επίδραση άραιού νιτρικού όξέος σέ χαλκό παράγεται 1 lt μονοξειδίου του άζώτου, μετρημένο σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή μάζα του χαλκού πού άντέδρασε.
5. Κατά τήν επίδραση πυκνού θερμού διαλύματος θειικού όξέος σέ χαλκό παράγονται 1,12 lt αερίου σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή μάζα του χαλκού πού άντέδρασε.
6. Μίγμα όξίνου άνθρακικού νατρίου καί όξίνου άνθρακικού καλίου βάρους 9 g πυρώνεται όπότε σχηματίζονται 1,06 lt αερίου σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή σύσταση του μίγματος.
7. Πυρωμένο χαλύβδινο σύρμα βάρους 5 g καίεται πλήρως σέ ρεύμα όξυγόνου. Τό παραγόμενο άέριο διαβιβάζεται σέ περίσσεια διαλύματος ύδροξειδίου του καλίου, όπου άπορροφόνται 145 cm³ αερίου μετρημένα σέ κανονικές συνθήκες. Νά υπολογισθεί ή περιεκτικότητα του χάλυβα σέ άνθρακα.
8. Μίγμα όξειδίου του διοθενούς χαλκού καί έπιτεταρτοξειδίου του σιδήρου έάν άναχθεί πλήρως μέ ύδρογόνο, υφίσταται μείωση τής μάζας του κατά 3,6 g. Τό μίγμα πού προκύπτει μετά τήν άναγωγή θερμαίνεται μέχρι έρυθροπυρώσεως καί σέ αυτό διαβιβάζεται ρεύμα ύδατων μέχρι πλήρους αντίδρασης του σιδήρου, όπότε παρατηρείται αύξηση του βάρους του κατά 1,6 g. Διοθέντος ότι στήν θερμοκρασία έρυθροπυρώσεως ό χαλκός δέν αντίδρα μέ τούς ύδατμούς, νά υπολογισθούν οι μάζες των συστατικών του άρχικού μίγματος.
9. Σέ διάλυμα πού περιέχει 25 g άνύδρου θειικού χαλκού προστίθενται 5 g μεταλλικού σιδήρου. Νά υπολογισθεί ή μάζα του παραγόμενου χαλκού.
10. 1 g κράματος άργύρου καί χαλκού διαλύεται σέ νιτρικό όξύ. Στο διάλυμα πού προκύπτει προστίθεται περίσσεια ύδροχλωρικού όξέος, όπότε καθιζάνει ίζημα βάρους 1,06 g. Νά υπολογισθεί ή σύσταση του μίγματος.
11. 20 g κράματος χαλκού καί άργύρου διαλύονται πλήρως σέ πυκνό θερμό θειικό όξύ. Τό παραγόμενο άέριο διαβιβάζεται σέ περίσσεια χλωριούχου νερού. Τό διάλυμα πού προκύπτει άραιώνεται καί προστίθεται χλωριούχο βάριο, όπότε καθιζάνει ίζημα βάρους 47,2 g. Νά υπολογισθεί ή σύσταση του κράματος.
12. Νά υπολογισθεί τό βάρος του άνθρακα πού άπαιτείται γιά τήν άναγωγή σέ μεταλλικό σίδηρο 1000 g αιματίτη πού περιέχει 60% όξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Έάν τό άέριο πού σχηματίζεται κατά τήν άναγωγή διαβιβάσκει σέ διάλυμα ύδροξειδίου του άσβεστίου νά υπολογισθεί ή αύξηση του βάρους του διαλύματος.
13. 1000 lt διαλύματος χλωριούχου νατρίου πυκνότητας 1,187 g/cm³ καί περιεκτικότητας 26% κ.β. χρησιμοποιούνται γιά τήν παρασκευή σόδας μέ τή μέθοδο *Solvay*. Νά υπολογισθεί ό άπαιτούμενος όγκος άμμωνίας, σέ κανονικές συνθήκες, όταν ή απόδοση τής μετατροπής του χλωριούχου νατρίου σέ άνθρακικό νάτριο είναι 90%.
14. Διοξείδιο του μολύβδου κατεργάζεται μέ περίσσεια ύδροχλωρικού όξέος. Τό άέριο πού έλευθερώνεται κατά τήν αντίδραση διαβιβάζεται σέ θερμό διάλυμα ύδροξειδίου του καλίου. Νά υπολογισθεί τό βάρος του διοξειδίου του μολύβδου πού άπαιτείται γιά τήν παρασκευή, μέ αυτό τον τρόπο, 25 kg χλωρικού καλίου.
15. α g μίγματος χλωριούχου νατρίου καί βρωμιούχου νατρίου μετατρέπονται σέ άλατα άργύρου. Κατά τήν άναγωγή τους μέ ύδρογόνο παράγουν β g μεταλλικού άργύρου. Νά υπολογισθεί ή σύσταση του μίγματος.
16. Νόμισμα βάρους 5 g πού αποτελείται από 83,5% άργυρο καί 16,5% χαλκό, κατεργάζεται μέ περίσσεια θερμού νιτρικού όξέος. Στο προϊόν τής κατεργασίας προστίθεται διάλυμα ύδροξειδίου του καλίου. α) Ποιά είναι ή σύσταση καί τό βάρος των προϊόντων πού σχηματίσθηκαν; β) Ποιά

- θά είναι τα βάρη των προϊόντων μετά την ξήρανση και πύρωσή τους; γ) Έάν τα προϊόντα αυτά θερμανθούν σε ρεύμα υδρογόνου τί θα λάβομε τελικά;
17. Νά υπολογισθεί το βάρος του κρυσταλλικού άνθρακικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) που απαιτείται για την μετατροπή 15 g κρυσταλλικού χλωριούχου βαρίου ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) σε άνθρακικό βάριο.
 18. Νά υπολογισθεί το βάρος άσβεστολίθου που απαιτείται για να δώσει κατά την πύρωσή του τόσο οξείδιο του άσβεστίου ώστε το βάρος του σε εκατοστά του γραμμαρίου καί η εκατοστιαία αναλογία του άσβεστίου στον άσβεστόλιθο να έχουν λόγο 7 : 5.
 19. Νά υπολογισθεί το βάρος του άνθρακα περιεκτικότητας 90% σε C, που απαιτείται για την αναγωγή σε μεταλλικό σίδηρο 1000 g αιματίτη που περιέχει 60% οξείδιον του τρισθενούς σιδήρου. Έάν το αέριο που σχηματίζεται κατά την αναγωγή διαβιβασθεί σε διάλυμα υδροξειδίου του άσβεστίου, να υπολογισθεί η αύξηση του βάρους του διαλύματος. Τό άνθρακικό άσβέστιο που σχηματίζεται διασπάται από διάλυμα υδροχλωρίου 10% κατά βάρος σε καθαρό υδροχλώριο. Νά υπολογισθεί το βάρος του διαλύματος υδροχλωρίου που απαιτείται για τή πλήρη διάσπαση του άνθρακικού άσβεστίου.
 20. Η ανάλυση δείγματος δολομίτη έδειξε ότι περιέχονται σε αυτό 0,05 g οξείδιο του δισθενούς σιδήρου καί 0,608 οξείδιου του άσβεστίου. Τό μαγνήσιο, που επίσης περιέχεται στο δείγμα, μπορεί να δώσει 0,1505 g ένωσης που έχει τόν τύπο $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Έάν ο σίδηρος, τό άσβέστιο καί τό μαγνήσιο βρίσκονται στο δείγμα μέ τήν μορφή FeCO_3 , CaCO_3 καί MgCO_3 , να υπολογισθεί ό άριθμός των cm^3 του διοξειδίου του άνθρακα, μετρημένος στους 20°C καί 780 mm Hg πίεση, που θά έλευθερωθεί από δείγμα δολομίτη του ίδιου βάρους μέ τό άρχικό δείγμα.
 21. 13,5 g ένυδρου θειικού χαλκού θερμαίνονται στους 260°C , όποτε απομακρύνεται όλο τό κρυσταλλικό τους νερό. Τό άνυδρο άλας που παραμένει είναι 8,636 g. Ποιός είναι ό τύπος του ένυδρου άλατος; Βρέθηκε επίσης ότι τό ένυδρο άλας μέ θέρμανση μέχρι τούς 100°C χάνει τό 80% του κρυσταλλικού του νερού. Ποιός είναι ό τύπος του θειικού άλατος που παραμένει;
 22. 0,42 g άλατος σιδήρου που περιέχουν 20,3% σίδηρο μετατρέπονται σε τριχλωριούχο σίδηρο. Νά υπολογισθεί ό όγκος σε cm^3 του διαλύματος άμμωνίας (πυκνότητας 0,95 g/ cm^3 καί περιεκτικότητας 11,6% κατά βάρος σε NH_3) που απαιτούνται για τήν μετατροπή του τριχλωριούχου σιδήρου σε υδροξείδιο του σιδήρου.
 23. 10 g μεταλλικού άργύρου διαλύονται σε νιτρικό όξύ πυκνότητας 1,26 g/ cm^3 που περιέχει 41,3% κατά βάρος καθαρό HNO_3 . Νά υπολογισθεί ό όγκος σε cm^3 του διαλύματος που απαιτείται για τήν διάλυση του άργύρου.
 24. 0,5180 g κράματος που περιέχει μεταξύ των συστατικών του κασσίτερο καί άντιμόνιο παρέχει μέ κατάλληλη κατεργασία 0,161 g μίγματος των οξειδίων $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$. Έάν η περιεκτικότητα του κράματος σε άντιμόνιο είναι 10,12% να εύρεθεί η περιεκτικότητα του κράματος σε κασσίτερο.



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

1.1 Γενικά.

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

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

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

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

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

1.2 Τάση των ατμών. Νόμος Raoult.

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

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

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

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

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

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

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

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

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

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

Στά άραια διαλύματα η τιμή του n είναι πολύ μικρή σε σχέση με την τιμή του N . Έπομένως ο παρανομαστής $n + N$ μπορεί να θεωρηθεί περίπου ίσος με το N χωρίς σημαντικό σφάλμα, όποτε ο νόμος του *Raoult* παίρνει τη μορφή:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N} \quad \eta \quad (\Delta P)_{\text{ox}} = \frac{n}{N}$$

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

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

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

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

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

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

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

Παράδειγμα 1.

5 g ούριας $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ διαλύονται σέ 100 g νερού στους 70°C . Νά βρεθεί ή τάση άτμών του διαλύματος, άν ή τάση άτμών του νερού στους 70°C είναι 233,3 mm Hg καί τό μοριακό βάρος τής ούριας είναι 60.

Λύση.

Έάν στόν τύπο
$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N}$$

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

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

άπό όπου: $P = 229,8 \text{ mm Hg}.$

Έάν αντί γιά τόν άπλουστευμένο τύπο γιά τά άραιά διαλύματα χρησιμοποιηθεί ό άρχικός τύπος:

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

τότε ή τιμή του P είναι: $P = 229,9 \text{ mm Hg}$

Παράδειγμα 2.

Άν διαλυθοῦν 106,3 g άπό μία ένωση X , που δέν είναι ηλεκτρολύτης, σέ 863,5g βενζολίου (C_6H_6) έπέρχεται έλάττωση τής τάσεως άτμών του βενζολίου άπό 98,6 σέ 86,7 mm Hg. Άν τό μοριακό βάρος του βενζολίου είναι 78,1, νά βρεθεί τό μοριακό βάρος τής ένώσεως X .

Λύση. Η σχετική μείωση τής τάσεως των άτμών είναι:

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

Άπό τό νόμο του Raoult $(\Delta P)_{\text{ox}} = \frac{n}{n + N}$ καί μέ άντικατάσταση των τιμών

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

$$\theta\acute{\alpha} \epsilon\acute{\imath}\nu\alpha\iota 0,121 = \frac{n}{n + 11,05} \text{ από όπου προκύπτει: } n = 1,52 \text{ moles}$$

$$\text{Έπειδή όμως } n = \frac{m}{M} \text{ θα είναι και}$$

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

Στήν περίπτωση αυτή, επειδή δεν πρόκειται περί άραιου διαλύματος, δεν είναι δυνατή ή χρησιμοποίηση του απλουστευμένου τύπου $(\Delta P)_{\sigma x} = n/N$, πού ισχύει μόνο στα άραια διαλύματα. Πράγματι από τόν τύπο αυτό προκύπτει $M = 79,5$ και ή διαφορά από τήν πραγματική τιμή του M είναι αρκετά μεγάλη, ώστε νά μή επιτρέψει τή χρησιμοποίησή του.

1.3 Ζεσεοσκοπία και κρυσκοπία.

Η ελάττωση τής τάσεως τών ατμών, πού προκαλείται σέ ένα διαλύτη από τή διάλυση σέ αυτόν στερεών ή γενικά σωμάτων μέ άμελητέα τάση ατμών, έχει τά παρακάτω αποτελέσματα:

α) Τήν άνύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύματος σέ σχέση μέ τό σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη και

β) τήν ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύματος σέ σχέση μέ τό σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτη.

Καί οι δύο παραπάνω ιδιότητες είναι προσθετικές και οι τιμές τους εξαρτώνται από τή μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση του διαλύματος. Δηλαδή διαλύματα μέ τήν ίδια μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση και τόν ίδιο διαλύτη παρουσιάζουν τήν ίδια άνύψωση στό σημείο ζέσεως και τήν ίδια ταπείνωση στό σημείο πήξεως.

Σέ σχετικά άραια διαλύματα, τόσο ή άνύψωση του σημείου ζέσεως ($\Delta\theta_b$) όσο και ή ταπείνωση του σημείου πήξεως ($\Delta\theta_f$) είναι άνάλογες μέ τή μοριακή κατά βάρος συγκέντρωση (molality), είναι δηλαδή:

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

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

Η σταθερά K_b ονομάζεται **μοριακή άνύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύτη** ή **ζεσεοσκοπική σταθερά του διαλύτη** και άντιστοιχεί στήν άνύψωση του σημείου ζέσεως (σ.ζ.) πού προκαλείται από τή διάλυση 1 mole ενός σώματος σέ 1000 g διαλύτη.

Η σταθερά K_f ονομάζεται **μοριακή ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη** ή **κρυσκοπική σταθερά του διαλύτη** και άντιστοιχεί στήν ταπείνωση του σημείου πήξεως (σ.π.) πού προκαλείται από τή διάλυση 1 mole ενός σώματος σέ 1000 g διαλύτη.

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

Από τον ορισμό της μοριακής κατά βάρος συγκεντρώσεως (molality) προκύπτει ότι:

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

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

Με αντικατάσταση αυτής της έκφράσεως της molality στους παραπάνω τύπους, προκύπτει:

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

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

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

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

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

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

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

Παράδειγμα 1.

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

Λύση.

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

σημείου πήξεως κατά $1,86^{\circ}\text{C}$. Έφ' όσον κατά τή διάλυση 60 g τοῦ σώματος σέ 1000 g νεροῦ προκαλεῖται ταπείνωση τοῦ σημείου πήξεως κατά $1,02^{\circ}\text{C}$, ἔπεται ὅτι

στό διάλυμα θά περιέχονται $\frac{1,02}{1,86}$ moles διαλυμένου σώματος.

Άρα τά $\frac{1,02}{1,86}$ moles διαλυμένου σώματος ἀντιστοιχοῦν σέ 60 g, ὁπότε τό

1 mole ἀντιστοιχεῖ σέ $\frac{1,86}{1,02} \cdot 60 = 109$ g. Ἐπομένως τό μοριακό βάρος τοῦ

διαλυμένου σώματος θά εἶναι 109.

Τό ἴδιο ἀποτέλεσμα προκύπτει ἄν στόν τύπο:

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

γίνουν οἱ ἀντικαταστάσεις $K_f = 1,86^{\circ}\text{C}$, $m = 60$ g, $m_1 = 1000$ g καί $\Delta\theta_f = 1,02^{\circ}\text{C}$.

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

Παράδειγμα 2.

Νά ὑπολογισθεῖ τό σημεῖο ζέσεως τοῦ διαλύματος, ποῦ προκύπτει ἀπό τή διάλυση 0,5 g ἀνθρακενίου ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) σέ 42,0 g βενζολίου, ἄν εἶναι γνωστά τό σημεῖο ζέσεως τοῦ βενζολίου ($80,1^{\circ}\text{C}$) καί ἡ μοριακή ἀνύψωση τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ βενζολίου ($2,53^{\circ}\text{C}$). Δίνονται τά ἀτομικά βάρη $\text{C} = 12$, $\text{H} = 1$.

Λύση.

Κατ' ἀρχήν ὑπολογίζομε τήν ἀνύψωση ($\Delta\theta_b$) τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος σέ σχέση μέ τό σημεῖο ζέσεως τοῦ διαλύτη ἀπό τό γνωστό τύπο:

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

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

καί M τό μοριακό βάρος τοῦ ἀνθρακενίου: $M = 12 \cdot 14 + 1 \cdot 10 = 178$
ὁπότε ὁ παραπάνω τύπος δίνει:

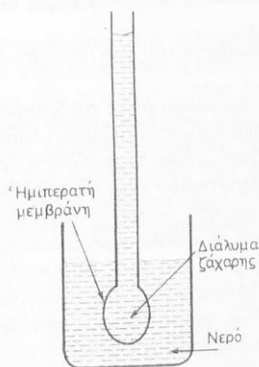
$$\Delta\theta_b = 2,53 \cdot \frac{0,5 \cdot 1000}{178 \cdot 42,0} = 0,17^{\circ}\text{C}$$

Άρα τό σημεῖο ζέσεως τοῦ διαλύματος θά εἶναι: $80,1 + 0,17 = 80,27^{\circ}\text{C}$.

1.4 Ώσμωτική πίεση.

Κατά τή διάλυση ενός σώματος στο νερό (ή σέ οποιοδήποτε άλλο διαλύτη) πραγματοποιείται τόσο διάχυση τών μορίων του διαλυμένου σώματος ανάμεσα στά μόρια του νερού, όσο καί τών μορίων του νερού ανάμεσα στά μόρια του διαλυμένου σώματος, μέχρι νά σχηματισθεί *όμογενές διάλυμα*. Τή διάχυση τών μορίων του διαλυμένου σώματος μπορούμε νά τήν παρατηρήσομε, αν τά μόριά του εἶναι ἐγχρωμα, ὅπως π.χ. του *ιώδιου* κ.ά. Ἀντίθετα ἡ διάχυση τών μορίων του νερού δέν γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτή, ἐπειδή αὐτά εἶναι ἀχρσα. Μπορούμε ὅμως νά τήν παρατηρήσομε ἔμμεσα μέ τό παρακάτω πείραμα.

Στήν ἄκρη ενός σωλήνα δένεται ἕνας σάκκος ἀπό περγαμνή, ὁ ὁποῖος γεμίζει μέ πυκνό διάλυμα καλαμοσακχάρου (ζάχαρης). Στή συνέχεια ὁ σάκκος βυθίζεται μέσα στό νερό, ὥστε νά καλυφθεῖ ἐντελῶς (σχ. 1.4α). Ἡ περγαμνή εἶναι ἡμιπερατή μεμβράνη, ἐπιτρέπει δηλαδή τή διόδο τών μορίων του νερού ὄχι ὅμως καί



Σχ. 1.4α.

Πειραματική διάταξη ἐπιδείξεως τῆς ὥσμωτικῆς πίεσεως.

τῶν μορίων τῆς ζάχαρης. Ἐπειδή ἡ συγκέντρωση τῶν μορίων του νερού ἔξω ἀπό τόν σάκκο εἶναι μεγαλύτερη ἀπό τή συγκέντρωση μέσα στό σάκκο, τό νερό περνά μέσα ἀπό τούς πόρους τῆς περγαμνῆς στό ἐσωτερικό του σάκκου τείνοντας νά ἐξισώσει τίς διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ἀποτέλεσμα αὐτῆς τῆς κινήσεως τῶν μορίων του νερού εἶναι ἡ αὐξηση του ὄγκου του διαλύματος μέσα στό σάκκο, ὅπου παρατηρεῖται ἀνύψωση τῆς ἐλεύθερης ἐπιφάνειας του διαλύματος μέσα στό σωλήνα, στόν ὁποῖο ἔχει προσαρμολοσθεῖ ὁ σάκκος. Ἡ διάχυση αὐτή τῶν μορίων νερού γίνεται ὄχι μόνο μεταξύ καθαροῦ νερού καί διαλύματος, ἀλλά καί μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικῆς συγκεντρώσεως καί φυσικά ἀπό τό διάλυμα τῆς μικρότερης συγκεντρώσεως σέ διαλυμένη οὐσία (*ὑποτονικό*) πρὸς τό διάλυμα τῆς μεγαλύτερης συγκεντρώσεως σέ διαλυμένη οὐσία (*ὑπερτονικό*).

Τό φαινόμενο αὐτό τῆς διαχύσεως τῶν μορίων του νερού διά μέσου ἡμιπερατῆς μεμβράνης ἀπό τό διάλυμα τῆς μικρότερης συγκεντρώσεως πρὸς τό διάλυμα τῆς μεγαλύτερης συγκεντρώσεως ὀνομάζεται *ὥσμωση*.

Εάν, βέβαια, τὰ διαλύματα πού διαχωρίζονται ἀπὸ τὴν ἡμιπερατὴ μεμβράνη ἔχουν τὴν ἴδια συγκέντρωση στὴν ἴδια θερμοκρασία, τότε ἡ διάχυση τῶν μορίων τοῦ νεροῦ εἶναι ἡ ἴδια καὶ πρὸς τὶς δύο κατευθύνσεις, ὁπότε δέν γίνεται ὡσμωση.

Ἡ ὡσμωση μεταξύ δύο διαλυμάτων διαφορετικῆς συγκεντρώσεως συνεχίζεται, μέχρι νὰ ἐξισωθοῦν οἱ συγκεντρώσεις καὶ ἀπὸ τὶς δύο πλευρὲς τῆς μεμβράνης. Στὸ σημεῖο αὐτὸ λαμβάνει χώρα ἀποκατάσταση τῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ στὴ μονάδα τοῦ χρόνου, ὁ ἴδιος ἀριθμὸς μορίων νεροῦ περνᾷ μέσα ἀπὸ τὴν ἡμιπερατὴ μεμβράνη, καὶ ἀπὸ τὶς δύο διευθύνσεις. Στὸ πείραμα τοῦ σχήματος 1.4α ἐπειδὴ ἔχομε καθαρὸ νερὸ καὶ διάλυμα δέν θὰ γίνῃ ποτὲ ἐξίσωση τῶν δύο συγκεντρώσεων. Ἡ ὡσμωση ὅμως θὰ σταματήσει ὅταν ἡ στήλη τοῦ ὑγροῦ μέσα στοῦ σωλὴνα ἀνέβει ἀρκετά, ὥστε ἡ ὑδροστατικὴ πίεση τῆς στήλης νὰ ἐξαναγκάσῃ τὰ μόρια τοῦ νεροῦ νὰ ἐξέρχονται ἀπὸ τὸ σάκκο μὲ τὴν ἴδια ταχύτητα μὲ τὴν ὁποία εἰσέρχονται.

Ὀνομάζομε **ὡσμωτικὴ πίεση διαλύματος διαχωριζομένου μὲ ἡμιπερατὴ μεμβράνη ἀπὸ τὸν καθαρὸ διαλύτη, τὴν πίεση ἢ ὁποία πρέπει νὰ ἀσκηθεῖ ἐξωτερικὰ στὸ διάλυμα, ὥστε νὰ ἐμποδισθεῖ ἡ ὡσμωση χωρὶς νὰ αὐξηθεῖ ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος.**

Τὰ διαλύματα πού παρουσιάζουν τὴν ἴδια ὡσμωτικὴ πίεση ὀνομάζονται **ἰσοτονικά**.

Ἡ ὡσμωση παίζει πολὺ σημαντικὸ ρόλο σὲ ὀρισμένα βιολογικὰ φαινόμενα. Εἴναι γνωστὸ ὅτι τὰ κύτταρα περιέχουν ἓν διαλύσει διάφορα ἅλατα. Ἄν ἓνα κύτταρο βυθισθεῖ σὲ καθαρὸ νερὸ, τότε μόρια νεροῦ διαπερνοῦν τὴν κυτταρικὴ του μεμβράνη καὶ εἰσέρχονται στὸ ἐσωτερικὸ του, μὲ ἀποτέλεσμα τὴ διόγκωσή του, πού μπορεῖ νὰ ὁδηγήσῃ τελικὰ καὶ στὴ διάρρηξη τοῦ κυττάρου. Ἄν, ἀντίστροφα, ἓνα κύτταρο βυθισθεῖ σὲ διάλυμα μὲ ὑψηλὴ τιμὴ ὡσμωτικῆς πίεσεως, τότε μόρια νεροῦ ἐξέρχονται ἀπὸ τὸ ἐσωτερικὸ του πρὸς τὸ πυκνότερο διάλυμα μὲ ἀποτέλεσμα τὴ συρρίκνωση τοῦ πρωτοπλάσματος καὶ τὴν τελικὴ ἀποκόλλησή του ἀπὸ τὴν κυτταρικὴ μεμβράνη. Καὶ στὶς δύο περιπτώσεις τὸ φαινόμενο ὀνομάζεται **πλασμόλυση**. Παράδειγμα πλασμολύσεως εἶναι ἡ αἰμόλυση τῶν ἐρυθρῶν αἰμοσφαιρίων, ὅταν αὐτὰ βυθισθοῦν σὲ καθαρὸ νερὸ, ὁπότε διογκώνονται καὶ διαρρηγνύονται, ἐνῶ διαχέεται στὸ ὑδατικὸ περιβάλλον ἡ αἰμοσφαιρίνη (ἐρυθρά χρωστικὴ) πού περιέχουν. Στὸ σχῆμα 1.4β φαίνεται ἡ συρρίκνωση τοῦ πρωτοπλάσματος λόγω πλασμολύσεως στὰ κύτταρα τοῦ φυκιοῦ *Elodea*, ὅταν βυθισθεῖ σὲ διάλυμα ὑψηλῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως.



Σχ. 1.4.β.

Πλασμόλυση τῶν κυττάρων τῆς *Elodea*.

Ὁ *Pfeffer* πρῶτος παρατήρησε (1877) ὅτι ἡ ὡσμωτικὴ πίεση (Π) εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὴ μοριακὴ κατ' ὄγκον συγκέντρωση (C), ὅταν ἡ θερμοκρασία εἶναι σταθερή:

$$\Pi = k_1 C$$

καί ανάλογη πρὸς τὴν ἀπόλυτη θερμοκρασία (T), ὅταν ἡ συγκέντρωση εἶναι σταθερή:

$$\Pi = k_2 T$$

Ἀργότερα (1888) ὁ *Van 't Hoff* παρατήρησε ὅτι ὑπάρχουν ὁρισμένες ἀναλογίες ἀνάμεσα στοὺς νόμους πού ἰσχύουν στὰ ἀέρια καὶ στὰ ἀραιὰ διαλύματα, ὁπότε συνδύασε τὶς παραπάνω ἐκφράσεις σέ μία γενικότερη διατύπωση:

$$\Pi = RCT$$

ἡ ὁποία μέ ἀντικατάσταση τῆς μοριακῆς κατ' ὄγκον συγκεντρώσεως (C) μέ τὸ λόγο n/V παίρνει τὴν τελικὴ τῆς μορφή:

$$\Pi V = nRT$$

ὅπου Π ἡ ὠσμωτικὴ πίεση διαλύματος ὁγκοῦ V, πού περιέχει n moles διαλυμένου σώματος σέ θερμοκρασία T βαθμῶν *Kelvin*. Τό R εἶναι ἡ παγκόσμια σταθερὰ τῶν ἀερίων.

Εἶναι φανερὴ ἡ ἀναλογία ἀνάμεσα στὴν τελευταία σχέση, πού εἶναι γνωστὴ ὡς **νόμος τοῦ *Van 't Hoff***, καὶ στὴν καταστατικὴ ἐξίσωση τῶν ἰδανικῶν ἀερίων. Ἡ ἀναλογία αὕτη διατυπώθηκε ἀπὸ τὸν *Van 't Hoff* ὡς ἐξῆς:

Ἡ ὠσμωτικὴ πίεση ἀραιοῦ διαλύματος εἶναι ἴση μέ τὴν πίεση, πὴν ὁποία θὰ ἐξασκοῦσε τὸ διαλυμένο σῶμα, ἂν αὐτὸ βρισκόταν σέ ἀέρια κατάσταση καὶ κατεῖχε ὄγκο ἴσο μέ τὸν ὄγκο τοῦ διαλύματος στὴν ἴδια θερμοκρασία.

Μέ ἀνάλογο τρόπο πρὸς τὴν ὑπόθεση *Avogadro*, ἴσοι ὄγκοι διαλυμάτων τῆς ἴδιας ὠσμωτικῆς πιέσεως καὶ στὴν ἴδια θερμοκρασία περιέχουν τὸν ἴδιο ἀριθμὸ μορίων διαλυμένου σώματος.

Ἐπομένως 22,4 lt διαλύματος, πού περιέχει 1 mole διαλυμένου σώματος σέ θερμοκρασία 0°C, θὰ παρουσιάζει ὠσμωτικὴ πίεση ἴση μέ 1 Atm.

Τέλος μέ μετρήσεις τῆς ὠσμωτικῆς πιέσεως ἐνός διαλύματος μποροῦμε νὰ προσδιορίσουμε τὸ μοριακὸ βάρος (M) τοῦ διαλυμένου σώματος, τὸ ὁποῖο ὅμως, καὶ αὐτὸ πρέπει νὰ τονισθεῖ, ὅπως καὶ στὴν περίπτωση τῆς ζεσεοσκοπίας καὶ κρυοσκοπίας, δέν πρέπει νὰ μεταβάλλει μοριακὴ κατάσταση κατὰ τὴ διάλυσή του. Ἐτσι ἀπὸ τὴν τελικὴ ἐκφραση τοῦ νόμου τοῦ *Van 't Hoff* καὶ μέ ἀντικατάσταση τοῦ n ἀπὸ τὸν λόγο m/M προκύπτει ὅτι:

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

ὅπου m καὶ M τὰ γραμμάρια καὶ τὸ μοριακὸ βάρος τοῦ διαλυμένου σώματος, ἀντίστοιχα, καὶ V, Π , T ὁ ὄγκος, ἡ ὠσμωτικὴ πίεση καὶ ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία τοῦ διαλύματος ἀντίστοιχα καὶ R ἡ παγκόσμια σταθερὰ τῶν ἀερίων.

Παράδειγμα 1.

Νὰ ὑπολογισθεῖ ἡ ὠσμωτικὴ πίεση διαλύματος γλυκόζης 2% κατ' ὄγκο στοὺς 15°C, ἂν δίνεται ὁ μοριακὸς τύπος τῆς γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ καὶ τὰ ἀτομικὰ βάρη: C = 12, H = 1 καὶ O = 16.

Λύση.

Τὸ μοριακὸ βάρος τῆς γλυκόζης εἶναι:

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

Ἡ μοριακὴ κατ' ὄγκον συγκέντρωση τοῦ διαλύματος ὑπολογίζεται ὡς ἑξῆς:
Στά 100 ml διαλύματος περιέχονται 2 g γλυκόζης

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

Ἄρα ἡ μοριακὴ κατ' ὄγκον συγκέντρωση τοῦ διαλύματος εἶναι $\frac{1}{9}$ mole/lit.

Ἀπὸ τὸν γνωστὸ τύπο:

$$\Pi = CRT$$

καί μέ ἀντικατάσταση τῶν τιμῶν $C = \frac{1}{9}$ mole/lit,

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

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

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

Παράδειγμα 2.

Νά ὑπολογισθεῖ τὸ μοριακὸ βάρος ἐνὸς σώματος, ποῦ δέν εἶναι ἠλεκτρολύτης, ἂν εἶναι γνωστὸ ὅτι κατὰ τὴ διάλυση 0,5 g αὐτοῦ σέ 850 g νεροῦ προκύπτει διάλυμα μέ ὡσμωτικὴ πίεση $7,98 \cdot 10^{-2}$ Atm στοὺς 25°C .

Λύση.

Στό γνωστὸ τύπο:

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

γίνεται ἀντικατάσταση ὡς ἑξῆς:

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

διότι γίνεται ἀποδεκτὸ ὅτι ἡ αὔξηση τοῦ ὄγκου τῶν 850 ml νεροῦ μετὰ τὴν προσθήκη τῶν 0,5 g τοῦ σώματος εἶναι ἀμελητέα.

Εἶναι λοιπὸν:

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

1.5 Κolloειδής.

Ἡ ὀνομασία **κolloειδής** προέρχεται ἀπὸ τὴ λέξη κόλλα καί ὀφείλεται στὸν Graham (1861). Αὐτὸς τὴ χρησιμοποίησε γιὰ νά χαρακτηρίσει σώματα, τὰ ὁποῖα, ὅταν εἶναι διαλυμένα, δέν μποροῦν νά περάσουν μέσα ἀπὸ ζωϊκὲς μεμβράνες.

Ἡ μελέτη τῆς ιδιότητος αὐτῆς γρήγορα ὁδήγησε στὴ διαπίστωση ὅτι ἡ κολλοειδὴς κατάσταση εἶναι γενικὴ ιδιότητα τῆς ὕλης καὶ ὄχι χαρακτηριστικὴ ὀρισμένων μόνο σωμάτων. Ὅλα δηλαδή τὰ σώματα, ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὴν ἀμορφὴν ἢ κρυσταλλικὴ φύσιν τους, μποροῦν κάτω ἀπὸ ὀρισμένες προϋποθέσεις νὰ σχηματίζουν κολλοειδῆ διαλύματα.

Γενικά ὡς κολλοειδῆ χαρακτηρίζονται σήμερα ὅλα τὰ συστήματα διασπορᾶς μέσα σὲ ὁποιοδήποτε μέσο (ἀέριο, ὑγρὸ ἢ στερεό), σωμάτων τῶν ὁποίων τὰ διασπαρμένα τεμαχίδια εἶναι μεγέθους ἀπὸ 10^{-7} μέχρι 10^{-4} cm.

Ἀνάλογα μὲ τὴ φυσικὴ κατάσταση τοῦ μέσου, μέσα στοῦ ὁποῖο ἔχει πραγματοποιηθεῖ ἡ διασπορά, τὰ κολλοειδῆ συστήματα διακρίνονται σὲ **ἀερολύματα**, **ὕδρολύματα** καὶ **στερεολύματα**.

Παράδειγμα ἀερολύματος εἶναι ὁ καπνός, ὁ ὁποῖος προέρχεται ἀπὸ τὴ διασπορὰ μέσα στὸν ἀέρα αἰθάλης καὶ τέφρας. Τὰ ὕδρολύματα εἶναι περισσότερο συνήθη καὶ προέρχονται ἀπὸ τὴ διασπορὰ στερεῶν, ὑγρῶν (γαλακτώματα) ἢ ἀερίων σωμάτων (π.χ. ἀφρός) μέσα σὲ ὑγρὰ.

Τὰ διασπαρμένα τεμαχίδια τοῦ κολλοειδοῦς συστήματος μποροῦν νὰ εἶναι εἴτε συσσωματώματα μορίων, ὁπότε ὀνομάζονται **μικκύλα**, εἴτε μικροκρύσταλλοι, εἴτε μεμονωμένα μεγαλομόρια ἀρκετὰ μεγάλων διαστάσεων, ὥστε νὰ μποροῦν νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς κολλοειδῆ. Ἀνάλογα μὲ τὸ ἂν τὰ διασπαρμένα τεμαχίδια παρουσιάζουν ἢ ὄχι τὴν ιδιότητα νὰ προσροφοῦν μόρια ἀπὸ τὸ μέσο τῆς διασπορᾶς, τὰ κολλοειδῆ διακρίνονται σὲ:

α) **Λυόφιλα** (ἢ **ὕδρόφιλα**, ἐφ' ὅσον τὸ μέσο διασπορᾶς εἶναι τὸ νερό). Εἶναι τὰ κολλοειδῆ ποὺ ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ προσροφοῦν μόρια ἀπὸ τὸ μέσο τῆς διασπορᾶς, ὁπότε διογκώνονται καὶ αὐξάνουν τὸ ἰσῶδες τοῦ συστήματος.

β) **Λυόφοβα** (ἢ **ὕδρόφοβα**, ἐφ' ὅσον τὸ μέσον διασπορᾶς εἶναι τὸ νερό). Εἶναι τὰ κολλοειδῆ, τῶν ὁποίων τὰ διασπαρμένα τεμαχίδια δέν παρουσιάζουν τάση προσροφῆσεως μορίων ἀπὸ τὸ μέσο τῆς διασπορᾶς.

Χαρακτηριστικὴ ιδιότητα τῶν κολλοειδῶν εἶναι ὅτι τὰ διασπαρμένα τεμαχίδια δέν καταβυθίζονται, ἀλλὰ διατηροῦνται αἰωρούμενα μέσα στοῦ μέσο διασπορᾶς. Αὐτὸ ὀφείλεται στοῦ γεγονότος ὅτι τὰ τεμαχίδια αὐτὰ ἔχουν ὁμώνυμα ἠλεκτρικὰ φορτία μὲ ἀποτέλεσμα νὰ ἀπωθοῦνται ἀμοιβαίᾳ καὶ νὰ παρεμποδίζεται ἔτσι ἡ συσσωμάτωσή τους πρὸς τὰ μεγαλύτερα καὶ βαρύτερα τεμαχίδια.

Ἡ συσσωμάτωση καὶ καθίζηση τῶν τεμαχιδίων τῶν κολλοειδῶν ὀνομάζεται **κροκίδωση** ἢ **θρόμβωση**. Ἡ κροκίδωση γίνεται μὲ διάφορες μεθόδους, οἱ ὁποῖες ἀποβλέπουν στὴν ἐξουδετέρωση τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου τῶν τεμαχιδίων.

Ἐφ' ὅσον τὰ τεμαχίδια τῶν κολλοειδῶν ἔχουν ὅλα ὁμώνυμα φορτία κατὰ τὴ διαβίβαση ἠλεκτρικοῦ ρεύματος μέσω κολλοειδοῦς συστήματος, τὰ τεμαχίδια του κινοῦνται ὅλα πρὸς τὸν ἴδιο πόλο. Τὸ φαινόμενο ὀνομάζεται **ἠλεκτροφόρηση**.

Ἡ τεχνολογικὴ ἀλλά καὶ ἡ βιολογικὴ σημασία τῶν κολλοειδῶν εἶναι πολλή μεγάλη. Γιά παράδειγμα, πάρα πολλές χημικὲς διεργασίες, ὅπως ἡ ἐπεξεργασία τῶν δερμάτων, ἡ βαφὴ τῶν ὕφασμάτων, ἡ πήξη τῶν κονιαμάτων κ.ἄ. ὀφείλονται στὴν κροκίδωση κολλοειδῶν συστημάτων.

Ἐπίσης πολλὰ βιολογικὰ φαινόμενα συνδέονται μὲ κολλοειδῆ συστήματα. Ὅπως εἶναι γνωστό, τὰ κύτταρα (ζωικὰ καὶ φυτικὰ) περιέχουν κολλοειδῆ, στὴ βαθμιαία κροκίδωση τῶν ὁποίων ὀφείλεται ἡ γήρανση τῶν κυττάρων.

Τέλος σημαντικὴ εἶναι καὶ ἡ σημασία τῶν κολλοειδῶν συστημάτων στὴ γεωρ-



γία, διότι τό κατά πόσο εἶναι εὐφορο ἢ ἄγονο ἓνα ἔδαφος, ἐξαρτᾶται σέ μεγάλο βαθμό ἀπό τήν παρουσία μέσα σέ αὐτό κολλοειδῶν, τά ὁποῖα συγκρατοῦν τό νερό καί τό ἀποδίδουν στά φυτά κατά τίς περιόδους ξηρασίας.

1.6 Ἑρωτήσεις.

1. Ποιά διαλύματα ὀνομάζονται μὴ ἠλεκτρολυτικά ἢ μὴ ἰονικά;
2. Τί ὀνομάζομε προσθετικές ιδιότητες τῶν διαλυμάτων καί ποιές εἶναι οἱ κυριότερες ἀπό αὐτές;
3. Ἐχουν προσθετικές ιδιότητες τά ἠλεκτρολυτικά διαλύματα;
4. Πῶς ἐπηρεάζεται ἡ τάση τῶν ἀτμῶν ἐνὸς ὑγροῦ ἀπὸ τῆ διάλυση μιᾶς στερεᾶς ἐνώσεως μέσα σ' αὐτό;
5. Ποῖος Νόμος καθορίζει τῆ μεταβολή τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἐνὸς διαλύματος σέ σχέση μέ τήν τάση τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτη καί πῶς διατυπώνεται ὁ Νόμος αὐτός;
6. Πῶς ἐπηρεάζεται τό σημεῖο ζέσεως καί τό σημεῖο πήξεως ἐνὸς ὑγροῦ ἀπὸ τῆ διάλυση ἐνὸς στερεοῦ σ' αὐτό;
7. Τί καλεῖται ζεσεοσκοπικὴ σταθερά καί τί κρυσκοπικὴ σταθερά ἐνὸς διαλύτη; Τί εἶναι ἡ ζεσεοσκοπία καί τί ἡ κρυσκοπία;
8. Τί εἶναι ἡμπερατὴ μεμβράνη;
9. Τί καλεῖται ὥσμωση καί τί ὥσμωτικὴ πίεση;
10. Τί εἶναι ὑποτονικὸ καί τί ὑπερτονικὸ διάλυμα;
11. Ποιά διαλύματα ὀνομάζονται ἰσοτονικά;
12. Ποιὸς εἶναι ὁ βιολογικὸς ρόλος τῆς ὥσμώσεως καί τί εἶναι ἡ πλασμόλυση;
13. Ἀπὸ τί ἐξαρτᾶται ἡ ὥσμωτικὴ πίεση καί ποιὸς Νόμος καθορίζει τήν τιμὴ της;
14. Τί εἶναι κολλοειδὴ καί σέ ποιές κατηγορίες διακρίνονται ἀνάλογα μέ τῆ φύση τοῦ μέσου διασπορᾶς;
15. Τί εἶναι μικκύλα καί ποιὰ εἶναι ἡ φύση τους;
16. Σέ ποιές κατηγορίες διακρίνονται τά κολλοειδῆ ἀνάλογα μέ τό ἂν προσροφοῦν ἢ ὄχι τό μέσο διασπορᾶς;
17. Ἄν ἡ κολλοειδὴς διασπορά μιᾶς οὐσίας στό νερό αὐξάνει τό ἰξῶδες του σέ ποιὰ κατηγορία θά κατατάσσουμε τό κολλοειδές καί γιατί;
18. Γιατί τά μικκύλα τῶν κολλοειδῶν δέν παρουσιάζουν αὐθόρμητη τάση γιά συσσωμάτωση;
19. Τί εἶναι ἡ θρόμβωση ἢ κροκίδωση τῶν κολλοειδῶν;
20. Τί εἶναι ἡ ἠλεκτροφόρηση;
21. Ποιά εἶναι ἡ τεχνολογικὴ καί βιολογικὴ σημασία τῶν κολλοειδῶν;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ — ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΤΗΝ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

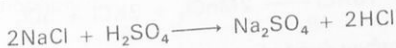
2.1 Ἡ χημική αντίδραση.

Κάθε χημικό φαινόμενο χαρακτηρίζεται, όπως είναι γνωστό, ως *χημική αντίδραση*. Γιά λόγους συστηματικής οἱ ἀντιδράσεις ταξινομοῦνται στίς παρακάτω κατηγορίες:

α) Μεταθετικές ἀντιδράσεις.

Εἶναι ἐκεῖνες στίς ὁποῖες δέν μεταβάλλεται ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τῶν στοιχείων, πού συμμετέχουν σ' αὐτές. Τό κυριότερο εἶδος αὐτῆς τῆς κατηγορίας εἶναι τό παρακάτω:

Διπλή ἀντικατάσταση. Περιλαμβάνει ἀντιδράσεις στίς ὁποῖες πραγματοποιεῖται μεταξύ δύο χημικῶν ἐνώσεων ἀνταλλαγῇ τῶν κατιόντων καί τῶν ἀνιόντων, ὅπως π.χ. κατά τήν ἐπίδραση τοῦ θειικοῦ ὀξέος σέ χλωριόχου νάτριο καί τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου σέ διάλυμα ἰωδιούχου καλίου:



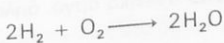
Σ' αὐτό τό εἶδος τῶν ἀντιδράσεων ἀνήκει καί ἡ *ἐξουδετέρωση*, κατά τήν ὁποία ἀντιδρᾶ ἓνα ὄξύ μέ μιά βάση πρὸς σχηματισμό ἁλατος καί νεροῦ, ὅπως π.χ. κατά τήν ἐπίδραση ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος σέ καυστικό νάτριο:



β) Ὄξειδοαναγωγικές ἀντιδράσεις.

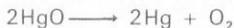
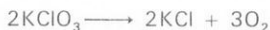
Εἶναι ἐκεῖνες στίς ὁποῖες μεταβάλλεται ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως ὁρισμένων ἀπό τά στοιχεῖα πού συμμετέχουν σέ αὐτές. Τά κυριότερα εἶδη αὐτῆς τῆς κατηγορίας εἶναι τά παρακάτω:

1) **Σύνθεση.** Περιλαμβάνει ἀντιδράσεις κατά τίς ὁποῖες δύο ἢ περισσότερα στοιχεία ἐνώνονται πρὸς σχηματισμό μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως, ὅπως π.χ. ἡ ἀντίδραση συνθέσεως τοῦ νεροῦ ἀπό ὕδρογόνο καί ὀξυγόνο καθώς καί τῆς ἀμμωνίας ἀπό ἄζωτο καί ὕδρογόνο:





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



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



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



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

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

2.2 Ταχύτητα της χημικής αντίδρασης.

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

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

Ταχύτητα αντίδρασης ονομάζεται ή μεταβολή της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων ή των προϊόντων της αντίδρασης στή μονάδα του χρόνου.

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

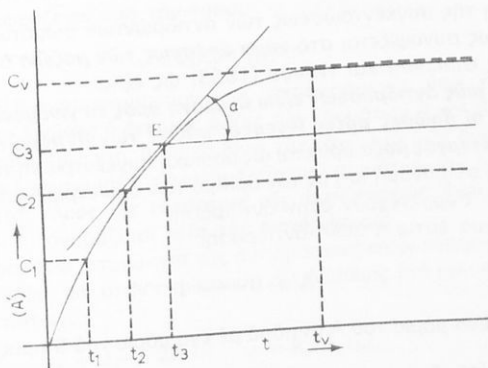
Ο ύπολογισμός της ταχύτητας της αντίδρασης γίνεται συνήθως με φυσικές μεθόδους, οι οποίες πλεονεκτούν από τή χημική μέθοδο.

Οι φυσικές μέθοδοι στηρίζονται στή μέτρηση κατά τή διάρκεια της αντίδρασης μιās φυσικής ιδιότητας, πού έχει κατάλληλα επιλεγεί (όπως π.χ. ή πυκνότητα, ή ηλεκτρική αγωγιμότητα, τό pH, ή απορρόφηση φωτός, ό δείκτης διαθλάσεως κ.ά.). Η τιμή αυτής της φυσικής ιδιότητας εξαρτάται από τή συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης. Οι φυσικές μέθοδοι επιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης. Οι φυσικές μέθοδοι επιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης. Οι φυσικές μέθοδοι επιδρώντων σωμάτων και των προϊόντων της αντίδρασης.

Κατά τή χημική μέθοδο εξ άλλου λαμβάνεται σε όρισμένα διαστήματα μία πολύ μικρή ποσότητα (σε σχέση με τό συνολικό ποσό των αντιδρώντων σωμάτων) και στή συνέχεια προσδιορίζεται ποσοτικά ένα από τά συστατικά του αντιδρώντος μίγματος.

Η γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων αυτών, δηλαδή της μεταβολής της συγκεντρώσεως ενός των συστατικών του μίγματος σε συνάρτηση με τό χρόνο, παρέχει τήν **καμπύλη της αντίδρασης**.

Έστω π.χ. ή αντίδραση:



Σχ. 2.2.

Καμπύλη μεταβολής της συγκεντρώσεως του προϊόντος της αντίδρασης A' συναρτήσει του χρόνου (καμπύλη της αντίδρασης).

ή όποία γίνεται σχετικά αργά, ώστε νά είναι δυνατό νά παρακολουθηθεί, και έστω ότι ύπολογίζομε τίς τιμές $C_1, C_2, C_3, \dots, C_v$ της συγκεντρώσεως ενός από τά προϊόντα της αντίδρασης, π.χ. του A' , στους χρόνους $t_1, t_2, t_3, \dots, t_v$ αντίστοιχα. Η

καμπύλη της αντίδρασεως που προκύπτει, δηλαδή ή καμπύλη μεταβολής της συγκεντρώσεως του Α' σε συνάρτηση με τό χρόνο, έχει τή μορφή της καμπύλης του σχήματος 2.2.

Η ταχύτητα της αντίδρασεως σε κάθε χρονική στιγμή, έστω π.χ. τή στιγμή t_3 , είναι ίση με τήν έφαπτομένη της γωνίας α (εφα). Τή γωνία α σχηματίζουν ή έφαπτομένη της καμπύλης στο σημείο Ε αυτής, που αντιστοιχεί στη δεδομένη χρονική στιγμή t_3 , καί ή παράλληλος προς τόν άξονα του χρόνου εύθεία, που διέρχεται από τό Ε.

Όπως φαίνεται από τό σχήμα 2.2 άρχικά (για $t=0$), ή ταχύτητα της αντίδρασεως είναι μεγάλη, έλαττώνεται όμως προοδευτικά για νά μηδενισθεί από τή χρονική τιμή t_v καί μετά. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις τόσο των αντιδρώντων σωμάτων όσο καί των προϊόντων της αντίδρασεως δέν μεταβάλλονται μετά τή χρονική στιγμή t_v .

2.3 Παράγοντες που έπηρεάζουν τήν ταχύτητα της αντίδρασεως.

Οί παράγοντες, που έπηρεάζουν τήν ταχύτητα της αντίδρασεως είναι:

- Η συγκεντρωση των αντιδρώντων σωμάτων.
- Η θερμοκρασία.
- Οι άκτινοβολίες.
- Η πίεση.
- Οι καταλύτες.

Παρακάτω περιγράφεται ή επίδραση που έχει καθένας από τούς παράγοντες αυτούς στην ταχύτητα της αντίδρασεως:

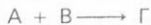
α) Συγκέντρωση.

Η επίδραση της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων στην ταχύτητα της αντίδρασεως συνοψίζεται στο **νόμο δράσεως των μαζών**, ό οποίος διατυπώθηκε από τούς *Guldberg* καί *Waage* (1863) ως έξης:

Η ταχύτητα μιās αντίδρασεως είναι άνάλογη προς τό γινόμενο, του όποιου παράγοντες είναι οι δρώσες μάζες (ένεργές μάζες) των αντιδρώντων σωμάτων.

Η **δρώσα** ή **ένεργός μάζα** όρίζεται ως μοριακή συγκεντρωση του σώματος (moles/ltr) ύψωμένη σε δύναμη ίση με τόν αριθμό των διακεκριμένων μορίων του σώματος, τά όποια συμμετέχουν στην αντίδραση.

Γιά παράδειγμα έστω ή άπλή αντίδραση:



κατά τήν όποία ένα μόριο του Α αντιδρά με ένα μόριο του Β προς σχηματισμό του προϊόντος Γ.

Εάν [Α] καί [Β] είναι αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις (σε moles/ltr) των Α καί Β, τότε με βάση τόν παραπάνω νόμο, ή ταχύτητα ν της αντίδρασεως μεταξύ του Α καί Β θα είναι:

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

όπου k είναι μιά σταθερά που όνομάζεται **σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασεως**

καί εξαρτάται από όλους τούς άλλους παράγοντες, πού επηρεάζουν τήν ταχύτητα, ἐκτός από τή συγκέντρωση. Εἶναι φανερό ὅτι ἂν στήν παραπάνω ἀντίδραση οἱ συγκεντρώσεις τῶν Α καί Β εἶναι ἴσες πρὸς τή μονάδα (δηλαδή $[A] = [B] = 1 \text{ mole/lit}$), τότε:

$$v = k$$

Δηλαδή σέ κάθε θερμοκρασία ἡ σταθερά k τῆς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀριθμητικά ἴση μέ τήν ταχύτητα, μέ τήν ὁποία πραγματοποιεῖται ἡ ἀντίδραση, ἂν ἡ συγκέντρωση καθενός ἀπό τὰ ἀντιδρώντα σώματα εἶναι ἴση μέ 1 mole/lit .

Ἡ παραπάνω ἔκφραση τῆς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως ($v = k[A][B]$) παίρνει διαφορετική μορφή, ἂν ὁ ἀριθμός τῶν ἀντιδρώντων μορίων τοῦ Α ἢ τοῦ Β εἶναι μεγαλύτερος, ὅπως π.χ. στήν ἀντίδραση:



Ἡ ἀντίδραση αὕτη μπορεῖ νά γραφεῖ:



πράγμα πού σημαίνει ὅτι ἡ συγκέντρωση τοῦ Α πρέπει νά ὑπηρετῇ δύο φορές στόν τύπο τῆς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδή:

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

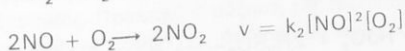
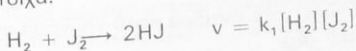
Μέ ἀνάλογο τρόπο, στή γενική περίπτωση κατά τήν ὁποία ἀντιδροῦν m μόρια ἀπό τό Α καί n μόρια ἀπό τό Β γιά τό σχηματισμό τοῦ προϊόντος, ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως θά ἐκφράζεται ἀπό τόν τύπο:

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

ὅπου $[A]^m$ καί $[B]^n$ ἀντιπροσωπεύουν τίς ἀναφερόμενες ἀπό τό νόμο τῶν *Guldberg* καί *Waage* **δρῶσες** ἢ **ἐνεργές μάζες** τῶν σωμάτων Α καί Β ἀντίστοιχα.

Ἡ μαθηματική αὕτη ἐξίσωση, ἡ ὁποία δίνει τήν ταχύτητα μιᾶς ἀντιδράσεως σέ συνάρτηση μέ τίς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων (σέ ὁρισμένη θερμοκρασία) ὀνομάζεται **νόμος τῆς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως**, ἐνῶ τό ἄθροισμα τῶν ἐκθετῶν ($m + n$) ὀνομάζεται **τάξη τῆς ἀντιδράσεως**.

Μέ βάση τὰ παραπάνω ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως στήν περίπτωση τῆς συνθέσεως τοῦ ὑδροϊωδίου καί στήν περίπτωση ὀξειδώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄζωτου θά εἶναι ἀντίστοιχα:



καί ἐπομένως ἡ σύνθεση τοῦ ὑδροϊωδίου εἶναι ἀντίδραση **δευτέρας τάξεως**, ἐνῶ ἡ ὀξείδωση τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄζωτου **τρίτης τάξεως**.

Πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι τὰ στερεά σώματα παραλείπονται ἀπό τήν ἔκφραση τοῦ νόμου τῆς ταχύτητας ἀντιδράσεως, γιὰ ἀντιδρῶν μόνο κατά τήν ἐπιφάνειά τους

καί ἡ ταχύτητα ἀντιδράσεώς τους ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μέγεθος τῆς ἐπιφάνειάς τους καί ὄχι ἀπὸ τὴ συνολικὴ τους μάζα. Ἔτσι, ἂν σέ μία ἀντίδραση ὑπάρχουν στερεά, πού ἀντιδρῶν μέ ἀέρια ἢ μέ διαλυμένα σώματα, ἡ ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως (γιά καθορισμένο βαθμὸ κατατμήσεως τοῦ στερεοῦ) ἐξαρτᾶται μόνο ἀπὸ τὴ συγκέντρωση τοῦ ἀερίου ἢ τοῦ διαλυμένου σώματος. Γιά παράδειγμα ἡ ταχύτητα καύσεως τοῦ ἄνθρακα:



εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὴ συγκέντρωση μόνο τοῦ ὀξυγόνου, δηλαδή:

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

Στὴν πράξη κατὰ τὴ μέτρηση τῆς ταχύτητας διαφόρων ἀντιδράσεων παρατηροῦνται σέ πολλές περιπτώσεις ἀποκλίσεις ἀπὸ τὸ νόμο τῆς ταχύτητας ἀντιδράσεως. Αὐτὸ ὀφείλεται στὸ γεγονός ὅτι οἱ ἀντιδράσεις αὐτές πραγματοποιοῦνται σέ περισσότερα ἐνδιάμεσα στάδια. Δηλαδή ὁ συνολικὸς μηχανισμὸς τους μπορεῖ νά ὑποδιαιρεθεῖ σέ περισσότερους ἀπλούστερους διαδοχικοὺς μηχανισμούς. Ὁ νόμος τῆς ταχύτητας ἀντιδράσεως στὴν περίπτωση αὐτὴ ἰσχύει γιά κάθε ἓνα ἀπὸ τοὺς ἀπλούστερους αὐτοὺς μηχανισμούς, δηλαδή γιά κάθε μία ἀπὸ τίς ἐπὶ μέρους ἀπλούστερες ἐνδιάμεσες ἀντιδράσεις, ἀλλὰ ὄχι καί γιά τὴ συνολικὴ ἀντίδραση.

Οἱ ἐπὶ μέρους ἀπλούστερες ἐνδιάμεσες ἀντιδράσεις, πού συνιστοῦν τὸ συνολικὸ μηχανισμό τῆς γενικῆς ἀντιδράσεως, ὀνομάζονται **στοιχειώδεις ἀντιδράσεις** καί ἡ βραδύτερη ἀπὸ αὐτές καθορίζει τὸ νόμο τῆς ταχύτητας γιά τὴ συνολικὴ ἀντίδραση.

Γιά παράδειγμα, ἡ ἀντίδραση μεταξὺ τοῦ ἰωδικοῦ ὀξέος (HJO_3) καί τοῦ θειώδους ὀξέος (H_2SO_3) ἐκφράζεται ἀπὸ τὴ συνολικὴ ἐξίσωση:



Ἡ μέτρηση τῆς ταχύτητας τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς ἀποδεικνύει ὅτι ἡ ταχύτητα δέν εἶναι ἀνάλογη πρὸς τὴν τρίτη δύναμη τῆς συγκεντρώσεως τοῦ θειώδους ὀξέος, ἀλλὰ πρὸς τὴν πρώτη δύναμη αὐτῆς, γεγονός πού σέ μιά πρώτη ματιά φαίνεται ἀντίθετο πρὸς τὸ νόμο δράσεως τῶν μαζῶν. Αὐτὸ ὅμως ὀφείλεται στὸ ὅτι ἡ παραπάνω ἀντίδραση γίνεται σέ δύο στάδια. Στὸ πρῶτο στάδιο τὸ ἰωδικὸ ὀξύ ἀνάγεται μέ πολὺ ἀργό ρυθμὸ πρὸς ἰωδιῶδες ὀξύ (HJO_2) κατὰ τὴν ἐξίσωση:



καί στὴ συνέχεια τὸ ἰωδιῶδες ὀξύ ἀντιδρᾷ πολὺ γρήγορα μέ τὸ θειῶδες ὀξύ πρὸς ὑδροϊώδιο (HJ) καί θεικὸ ὀξύ:



Στὴν περίπτωση λοιπὸν αὐτῇ, ὁ νόμος ταχύτητας τῆς συνολικῆς ἀντιδράσεως καθορίζεται ἀποκλειστικὰ ἀπὸ τὴν πρώτη βραδεῖα ἀντίδραση καί ὄχι ἀπὸ τὴ δεύτερη, πού εἶναι πρακτικὰ ἀκαριαία. Μὲ βάση δέ τὸ νόμο δράσεως τῶν μαζῶν ἡ ταχύ-

τητα της πρώτης αντίδρασεως είναι ανάλογη προς την πρώτη δύναμη της συγκέντρωσεως του θειώδους όξέος, όπως και πειραματικά διαπιστώνεται για το νόμο ταχύτητας της συνολικής αντίδρασεως.

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

β) Θερμοκρασία.

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

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

γ) Άκτινοβολίες.

Πολλές χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση του φωτός και των διαφόρων ακτινοβολιών και πραγματοποιούνται ταχύτερα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια των αντιδρώντων σωμάτων απορροφούν την ακτινοβολούμενη ενέργεια και γίνονται περισσότερο ενεργά. Έτσι είναι ικανά να αντιδράσουν μεταξύ τους με μεγαλύτερη ταχύτητα. Η μελέτη των επιδράσεων του φωτός στις χημικές ενώσεις και τις χημικές αντιδράσεις ονομάζεται **φωτοχημεία**.

δ) Πίεση.

Η μεταβολή της πίεσεως επιδρά στην ταχύτητα μιας αντίδρασεως, μόνο εφ' όσον περιλαμβάνονται αέρια σώματα μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων. Στίς περιπτώσεις αυτές η αύξηση της πίεσεως έχει ως αποτέλεσμα κατά κανόνα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασεως. Πρακτικά η αύξηση της πίεσεως αντιστοιχεί, λόγω έλαττώσεως του όγκου των αντιδρώντων αερίων, σε αύξηση της συγκέντρωσής τους.

ε) Καταλύτες.

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

2.4 Θερμοχημεία.

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

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

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



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

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

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

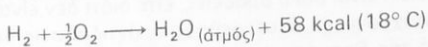
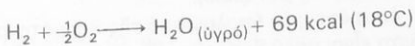
Θερμότητας, τό ὁποῖο ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατά τήν σύνθεση 1 mole μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως ἀπό τά συστατικά της, εἶναι ἴσο μέ τό ποσό τῆς θερμότητας, τό ὁποῖο ἀπορροφᾶται ἢ ἐκλύεται κατά τή διάσπαση 1 mole τῆς ἴδιας χημικῆς ἐνώσεως στά συστατικά της.

Θερμότητα ἀντιδράσεως: Ἐάν δύο σώματα, π.χ. Α καί Β, ἀντιδρῶν μεταξύ τους κατά τήν ἀντίδραση:



τότε θερμότητα ἀντιδράσεως (σέ μία καθορισμένη θερμοκρασία) ὀνομάζεται τό ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατά τήν πλήρη μετατροπή μ moles τοῦ Α καί ν moles τοῦ Β (πού ἐλήφθησαν σέ μία ὀρισμένη θερμοκρασία Θ). Ὁ ὅρι-
σέ μ_1 moles τοῦ Α₁ καί ν_1 moles τοῦ Β₁, τῆς ἴδιας ἐπίσης θερμοκρασίας Θ. Ὁ ὅρι-
σμός δέ αὐτός δέν σημαίνει ὅτι ἡ θερμοκρασία πρέπει νά παραμένει σέ ὅλη τή
διάρκεια τῆς ἀντιδράσεως σταθερή, ἀλλά ὅτι κατά τόν ὑπολογισμό τῆς θερμότητας
τῆς ἀντιδράσεως, τά προϊόντα της πρέπει νά ἀνάγονται στή θερμοκρασία, πού ἐλή-
φθησαν τά ἀρχικά σώματα.

Ἐξ ἄλλου, ἐπειδή οἱ θερμότητες μεταβολῆς τῶν φυσικῶν καταστάσεων (π.χ. θερμότητες τήξεως, ἐξατμίσεως, διαλύσεως κλπ.) προστίθενται ἀλγεβρικά στό πο-
σό μεταβολῆς τῆς θερμότητας τῆς ἀντιδράσεως, πρέπει, κατά τόν ὑπολογισμό τῆς
θερμότητας μιᾶς ἀντιδράσεως, νά καθορίζεται ἡ φυσική κατάσταση τῶν σωμάτων,
πού μετέχουν στήν ἀντίδραση. Π.χ. ἡ θερμότητα ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ τοῦ
νεροῦ θά εἶναι διαφορετική, ἂν τό νερό, πού θά σχηματισθεῖ, θεωρηθεῖ ὑγρό ἢ ἀ-
τμός π.χ.



Θερμότητα σχηματισμοῦ μιᾶς ἐνώσεως ὀνομάζεται τό ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται, ὅταν 1 mole τῆς ἐνώσεως σχηματίζεται ἀπό τά συ-
στατικά της στοιχεῖα.

Θερμότητα καύσεως ἐνός στοιχείου ἢ μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως ὀνομάζεται τό πο-
σό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται κατά τήν πλήρη καύση 1 mole τοῦ στοιχείου ἢ
τῆς χημικῆς ἐνώσεως.

Θερμότητα διαλύσεως μιᾶς ἐνώσεως σέ ὀρισμένο διαλύτη ὀνομάζεται τό ποσό
τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται κατά τή διάλυση 1 mole τῆς ἐνώσεως σέ πάρα πολύ
μεγάλη περίσσεια τοῦ διαλύτη.

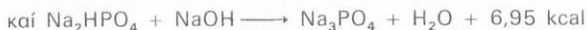
Θερμότητα ἐξουδετερώσεως ὀνομάζεται τό ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύε-
ται κατά τήν ἐξουδετέρωση (σέ ἀραιό ὕδατικό διάλυμα) ἐνός γραμμοῖσδυνάμου
ὀξέος ἀπό ἕνα γραμμοῖσδύναμο βάσεως, πρὸς σχηματισμό ἁλατος.

Νόμος τοῦ Hess (Ἄξιωμα τῆς ἀρχικῆς καί τελικῆς καταστάσεως). Ἀπό ὑπολογι-
σμούς τῶν ποσῶν τῆς θερμότητας, τά ὁποῖα ἐκλύονται ἢ ἀπορροφῶνται σέ διάφο-
ρες ἀντιδράσεις, πού πραγματοποιοῦνται μέ ἐνδιάμεσα στάδια, ὁ Hess διετύπωσε
τό 1840 τόν ἐξῆς νόμο: *Τό ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται σέ
μία χημική ἀντίδραση, εἶναι τό ἴδιο, εἴτε ἡ ἀντίδραση πραγματοποιεῖται σέ ἕνα εἴτε
σέ περισσότερα στάδια.* Κατά τήν πλήρη ἐξουδετέρωση π.χ. 1 mole φωσφορικοῦ

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



Ἡ αντίδραση ὅμως αὐτὴ μπορεῖ νά πραγματοποιηθεῖ καί μέ τὰ παρακάτω ἐνδιάμεσα στάδια, σέ καθένα ἀπό τὰ ὁποῖα ἐκλύεται ἐπίσης ὀρισμένο ποσό θερμότητας:



Ἄν ἀθροίσουμε τίς τρεῖς αὐτές ἐνδιάμεσες ἀντιδράσεις, προκύπτει ἡ ἀρχικὴ ἀντίδραση καί τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητας τῶν τριῶν ἀντιδράσεων ἰσοῦται μέ τὸ ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται κατὰ τὴν ἀρχικὴ ἀντίδραση.

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

Ἡ γενίκευση τοῦ νόμου τοῦ *Hess* ἀποτελεῖ τὸ ἀξίωμα τῆς ἀρχικῆς καί τελικῆς καταστάσεως, πού μπορεῖ νά διατυπωθεῖ ὡς ἑξῆς: *Τὸ ποσό τῆς θερμότητας, πού ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὴ μετάβαση χημικοῦ συστήματος ἀπὸ μία καθορισμένη ἀρχικὴ κατάσταση σέ μία ἐπίσης καθορισμένη τελικὴ κατάσταση, εἶναι ἀνεξάρτητο ἀπὸ τὰ ἐνδιάμεσα στάδια, τὰ ὁποῖα μπορούμε νά ἀκολουθήσουμε προκειμένου νά πραγματοποιήσουμε τὴ μεταβολή.*

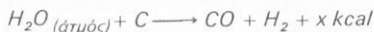
Ὁ Νόμος τοῦ *Hess* ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμό τῆς θερμότητας πολλῶν ἀντιδράσεων, οἱ ὁποῖες εἶτε διότι εἶναι πολὺ βραδεῖς, εἶτε διότι δέν εἶναι πλήρεις, εἶτε διότι συνοδεύονται ταυτόχρονα μέ δευτερεύουσες ἀντιδράσεις δέν ἐπιτρέπουν τὸν ἄμεσο προσδιορισμὸ τῆς θερμότητάς τους.

Παράδειγμα 1.

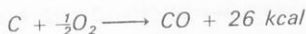
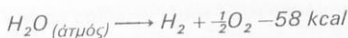
Νά ὑπολογισθεῖ ἡ θερμότητα τῆς ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ τοῦ ὕδραερίου, ἂν ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ὕδρατρου εἶναι 58 kcal καί ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα 26 kcal.

Λύση.

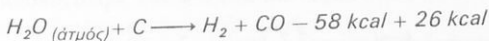
Ἡ ἀντίδραση σχηματισμοῦ τοῦ ὕδραερίου εἶναι:



Ὑπάρχει ἓνας ἄλλος τρόπος, ὁ ὁποῖος ἐπιτρέπει τὴν μετάβαση ἀπὸ τὴν ἀρχικὴ κατάσταση στὴν τελικὴ (ὁ τρόπος αὐτός μπορεῖ καί νά μὴν εἶναι πραγματοποιήσιμος πρακτικά). Ἀρχικά, ἀποσυντίθεται ὁ ἀτμός τοῦ νεροῦ στὰ συστατικά του. Ἀφοῦ ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ἀτμοῦ εἶναι 58 kcal, ἔπεται ὅτι (σύμφωνα μέ τὴν ἀρχὴ τῶν *Lavoisier - Laplace*) ἡ θερμότητα διασπάσεως 1 mole ἀτμοῦ θά εἶναι -58 kcal. Στὴ συνέχεια, ἐνώνεται 1 γραμμοάτομο ἀνθρακα μέ 0,5 moles ὀξυγόνου σέ 1 mole μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα. Ἡ θερμότητα, πού θά ἐκλυθεῖ, εἶναι ἴση μέ τὴ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα (26 kcal):



“Αν προστεθοῦν οἱ δύο αὐτές ἐξισώσεις, προκύπτει ἡ ἀρχικὴ ἐξίσωση σχηματισμοῦ τοῦ ὑδραερίου:



κατὰ συνέπεια, ἡ ζητούμενη θερμότητα τῆς ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ τοῦ ὑδραερίου θὰ εἶναι $x = - 58 \text{ kcal} + 26 \text{ kcal} = - 32 \text{ kcal}$.

Παράδειγμα 2.

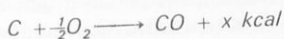
Νά ὑπολογισθεῖ ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακα, ἂν ἡ θερμότητα καύσεώς του εἶναι 68 kcal, ἡ δέ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακα 94 kcal.

Λύση.

Ἔστω ὅτι εἶναι $x \text{ kcal}$ ἡ ζητούμενη θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακα. Ἡ ἀντίδραση σχηματισμοῦ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακα:



μπορεῖ νά πραγματοποιηθεῖ σέ δύο στάδια:



Σύμφωνα ὅμως μέ τό Νόμο τοῦ Hess, θὰ πρέπει νά εἶναι:

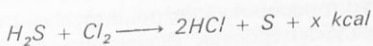
$$x \text{ kcal} + 68 \text{ kcal} = 94 \text{ kcal} \quad \text{ἢ } x = 26 \text{ kcal}$$

Παράδειγμα 3.

Νά εὑρεθεῖ ἂν ἡ ἀντίδραση ὀξειδώσεως τοῦ ἀερίου ὑδροθείου ἀπό ἀέριο χλώριο εἶναι ἐξώθερμη ἢ ἐνδόθερμη. Δίνεται ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ὑδροθείου 2,7 kcal καί ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ὑδρωχλωρίου 22 kcal.

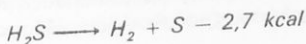
Λύση.

Ἡ ὀξείδωση τοῦ ἀερίου ὑδροθείου ἀπό τό ἀέριο χλώριο ὁδηγεῖ στό σχηματισμό ὑδροχλωρίου καί θείου κατὰ τήν ἐξίσωση:



Ἡ ἀντίδραση μπορεῖ νά πραγματοποιηθεῖ κατὰ τά δύο στάδια:

1) Διάσπαση 1 mole ὑδροθείου σέ ὑδρογόνο καί θεῖο. Ἐφ’ ὅσον ἡ θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ὑδροθείου εἶναι 2,7 kcal:



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



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

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

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

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

2.5 Κατάλυση.

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

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

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

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

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

θήκη μικρής ποσότητας τετραχλωριούχου κασσιτέρου.

Ἡ μελέτη μεγάλου ἀριθμοῦ ἀντιδράσεων ἀπέδειξε ὅτι δέν ὑπάρχουν σώματα, πού νά καταλύουν ὅλες τίς ἀντιδράσεις, ἀλλά ὅτι τό φαινόμενο τῆς καταλύσεως εἶναι ἐξαιρετικά εἰδικό.

Ὑπάρχουν περιπτώσεις ἀντιδράσεων, πού καταλύονται ἀπό σώματα τελείως διαφορετικά. Ἡ ὀξειδωσις τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου σέ τριοξείδιο ἐπιταχύνεται, τόσο ἀπό μεταλλικό λευκόχρυσο, ὅσο καί ἀπό πεντοξείδιο τοῦ βαναδίου (V_2O_5), πού εἶναι σώματα τελείως διαφορετικά μεταξύ τους.

Οἱ καταλυτικές ἀντιδράσεις διακρίνονται συνήθως σέ δύο κατηγορίες: τίς ὁμογενεῖς καί τίς ἑτερογενεῖς.

Ὡς **ὁμογενεῖς** χαρακτηρίζεται μία καταλυτική ἀντίδρασις, ὅταν, τόσο ὁ καταλύτης, ὅσο καί τό καταλυόμενο σύστημα, εἶναι στήν ἴδια φάσι, δηλαδή στήν ἴδια φυσική κατάστασι. Π.χ. ἡ ὑδρόλυσις σακχάρου σέ διάλυμα παρουσία ὀξέος εἶναι ὁμογενεῖς κατάλυσις, ὅπως ἐπίσης καί ἡ καταλυτική δράσις τῶν ὑδρατμῶν στήν ὀξειδωσις τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακα ἀπό τό ὀξυγόνο πρὸς διοξείδιο τοῦ ἀνθρακα. Στό πρῶτο παράδειγμα, τόσο τό διάλυμα τοῦ σακχάρου, ὅσο καί τό ὀξύ, βρίσκονται στήν ἴδια ὑγρή φάσι, ἐνῶ στό δεύτερο παράδειγμα καί τά τέσσερα σώματα (ὑδρατμοί, μονοξείδιο, ὀξυγόνο καί διοξείδιο) βρίσκονται στήν αἰρία κατάστασι.

Ὡς **ἑτερογενεῖς** χαρακτηρίζεται ἡ καταλυτική ἀντίδρασις, κατά τήν ὁποία ὁ καταλύτης καί τό καταλυόμενο σύστημα δέν εἶναι στήν ἴδια φάσι, δηλαδή δέν εἶναι στήν ἴδια φυσική κατάστασι. Περιπτώσεις ἑτερογενοῦς καταλύσεως εἶναι τά παραδείγματα, πού προαναφέρθηκαν, δηλαδή ἡ ἔνωσις ὑδρογόνου - ὀξυγόνου παρουσία σπόνγγου λευκοχρύσου καί ἡ διάσπασις ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου παρουσία διοξειδίου τοῦ μαγγανίου. Τόσο στό ἓνα, ὅσο καί στό ἄλλο παράδειγμα, ὁ καταλύτης εἶναι σέ διαφορετική φυσική κατάστασι ἀπό τό καταλυόμενο σύστημα.

Ὑπάρχουν ἀντιδράσεις, οἱ ὁποῖες, κατά τή διάρκειά τῆς πορείας τους, ἐπιταχύνονται, ἐπειδή ἓνα ἀπό τά προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι καί καταλύτης τους.

Ἡ περίπτωσις αὕτη τῆς καταλύσεως ὀνομάζεται **αὐτοκατάλυσις**. Παράδειγμα αὐτοκαταλύσεως εἶναι ἡ ἀναγωγή (ἀποχρωματισμός) διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀπό ὀξαλικό ὀξύ. Στήν ἀντίδρασι αὕτη, τό ἰόν τοῦ διαθενοῦς μαγγανίου, πού σχηματίζεται ἀπό τήν ἀναγωγή τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ ἰόντος, εἶναι καταλύτης τῆς ἀντιδράσεως. Αὐτό φαίνεται ἀπό τό γεγονός ὅτι, ὅταν προστεθεῖ ὀξαλικό ὀξύ, τῆς ἀντιδράσεως. Αὐτό φάνηται ἀπό τό γεγονός ὅτι, ὅταν ἀρχῇ γίνεται πολύ ἀργά, ἐνῶ ὁ ἀποχρωματισμός τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου στήν ἀρχή γίνεται πολύ ἀργά, ἐνῶ με τήν πάροδο τοῦ χρόνου καθίσταται ταχύτατος. Αὐτό, ὀφείλεται στό ὅτι αὐξάνει ἡ συγκεντρωσις τοῦ ἰόντος τοῦ διαθενοῦς μαγγανίου, πού δρᾷ καταλυτικά.

Ἡ συστηματική μελέτη τοῦ φαινομένου τῆς καταλύσεως ἀπέδειξε ὅτι, στίς περισσότερες περιπτώσεις, καταλυτικές ιδιότητες παρουσιάζουν ἐνώσεις, οἱ ὁποῖες μποροῦν εὐκόλῃ νά ὀξειδωθοῦν καί κατόπιν νά ἀναχθοῦν ὅπως, τά μέταλλα σέ λεπτότατο διαμερισμό, τό νερό, τά ἰόντα ὑδρογόνου καί τά ἰόντα ὑδροξυλίου.

Τό φαινόμενο τῆς καταλύσεως εἶναι ἐπίσης πολύ συνηθισμένο στήν Ὀργανική Χημεία. Οἱ ὀργανικές ἀντιδράσεις καταλύονται ἀπό τοὺς **βιοχημικούς καταλύτες** (**βιοκαταλύτες**) ἢ **ἐνζυμα** (**φυράματα**). Τά ἐνζυμα εἶναι ὀργανικά σώματα μέ πολύπλοκη σύνταξι καί ἔχουν τήν ιδιότητα νά μεταβάλλουν τήν ταχύτητα τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων. Τά σώματα αὐτά διαφέρουν ἀπό 50°C καί παρουσιάζουν ἰσχυρὰ ἀδρανοποιοῦνται σέ θερμοκρασίες ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἡ ὑπάρξις πολλῆς μεγάλης εἰδικεύσεως. Παραδείγματα ἐνζυματικῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἡ ὑ-



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

Γιά την έρμηνεία του φαινομένου της καταλύσεως διατυπώθηκαν όρισμένες θεωρίες, όπως ή θεωρία του *σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων*, ή θεωρία των *άλυσωτων αντιδράσεων*, και ή θεωρία της *προσροφήσεως*. Οι θεωρίες αυτές, σε πολλές περιπτώσεις, παρέχουν ικανοποιητική εξήγηση της δράσεως των καταλυτών. Η θεωρία της προσροφήσεως, έρμηνεύει μέ τρόπο γενικό την καταλυτική δράση των στερεών και ιδιαίτερα των μετάλλων, σε λεπτότατο διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή. Σύμφωνα μέ τή θεωρία αυτή, τά αντιδρώντα σώματα, πού συνήθως, είναι άέρια, προσροφώνται στην έπιφάνεια του στερεού καταλύτη, μέ αποτέλεσμα νά παρατηρείται πολύ μεγάλη συγκέντρωσή τους στά σημεία προσροφήσεως. Είναι γνωστό ότι ή ταχύτητα μιās αντιδράσεως αύξάνει μέ την αύξηση της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων σωμάτων. Έπομένως, ή προσρόφηση των αντιδρώντων στην έπιφάνεια του καταλύτη, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντιδράσεως.

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

Ιδιαίτερη επίσης σημασία έχει τό γεγονός ότι, σε πολλές περιπτώσεις, μέ τή χρησιμοποίηση καταλλήλων καταλυτών, είναι δυνατό, νά κατευθυνθεί ή αντίδραση δύο σωμάτων πρός μία όρισμένη κατεύθυνση. Έτσι, από τό μονοξειδίο του άνθρακα και τό ύδρογόνο, μέ τή χρήση συγκεκριμένων καταλυτών, είναι δυνατό νά παρασκευασθοῦν μεθυλική άλκοόλη, μεθάνιο, ή άνωτεροι ύδρογονάνθρακες.

2.6 Έρωτήσεις.

1. Τι είναι οι μεταθετικές αντιδράσεις και ποίο είναι τό κυριότερο είδος μεταθετικών αντιδράσεων; Νά αναφέρετε δύο παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων.
2. Τι καλείται έξουδετέρωση; Νά αναφέρετε ένα παράδειγμα έξουδετερώσεως.
3. Ποιά είναι τά κυριότερα είδη όξειδοαναγωγικών αντιδράσεων; Νά αναφέρετε από ένα παράδειγμα;
4. Σε ποιές κατηγορίες διακρίνονται οι χημικές αντιδράσεις ανάλογα μέ τό είδος των σωμάτων πού συμμετέχουν σ' αυτές;
5. Τι όνομάζομε ταχύτητα μιās αντιδράσεως και μέ ποιές μεθόδους μπορεί νά ύπολογισθεί;
6. Ποιοί παράγοντες έπηρεάζουν την ταχύτητα μιās αντιδράσεως;
7. Πώς διατυπώνεται ό Νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg και Waage;
8. Τι είναι σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως και από ποιους παράγοντες έπηρεάζεται;
9. Τι όνομάζεται όρῳσα ή ένεργός μάζα ενός σώματος πού μετέχει σε μιιά αντίδραση;
10. Τι όνομάζεται νόμος της ταχύτητας της αντιδράσεως και τί τάξη της αντιδράσεως;
11. Πώς καθορίζεται ή τάξη μιās άπλης αντιδράσεως σύμφωνα μέ τόν κανόνα του Van't Hoff;
12. Πώς μεταβάλλεται, συνήθως, ή ταχύτητα μιās αντιδράσεως, όταν αύξάνεται ή θερμοκρασία και γιατί;
13. Τι είναι ή Φωτοχημεία;
14. Πότε έπιδρά ή πίεση στην ταχύτητα μιās αντιδράσεως και γιατί;
15. Μέ τί άσχολείται ή Θερμοχημεία;
16. Τι είναι έξώθερμη και τί ένδόθερμη αντίδραση; Τι είναι οι θερμοχημικές έξισώσεις;
17. Πώς διατυπώνεται ή άρχή των Lavoisier - Laplace.
18. Τι είναι ή θερμότητα μιās αντιδράσεως και τί πρέπει νά λαμβάνεται ύπ' όψη κατά τόν ύπολογισμό της;

19. Πώς διατυπώνεται ο Νόμος του Hess και ποιά είναι η χρησιμότητά του;
20. Κατά τη σύνθεση του νερού, τότε έχουμε μεγαλύτερη θερμότητα αντίδρασεως σχηματισμού, όταν το νερό θεωρηθεί ατμός, υγρό, ή πάγος και γιατί;
21. Τι είναι καταλύτες και σε τί κατηγορίες διακρίνονται ανάλογα με το πώς μεταβάλλουν την ταχύτητα μιας αντίδρασεως;
22. Σε ποιές κατηγορίες διακρίνομε τις καταλυτικές αντιδράσεις και σε τί διαφέρουν μεταξύ τους;
23. Τι είναι η αυτόκατάλυση;
24. Τι είναι οι βιοκαταλύτες και σε τί διαφέρουν από τους άνοργανους καταλύτες;
25. Ποιές θεωρίες διατυπώθηκαν για την έρμηνεία του φαινομένου της καταλύσεως;
26. Πώς έρμηνεύεται η καταλυτική δράση σύμφωνα με τη θεωρία της προσροφήσεως;
27. Ποιά είναι η σημασία της καταλύσεως;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

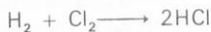
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

3.1 Άμφίδρομες αντιδράσεις — Χημική ισορροπία.

Μέχρι τώρα, αναφερθήκαμε σέ χημικές μεταβολές, χωρίς όμως νά λάβομε υπ' όψη τήν ταχύτητα, μέ τήν όποία γίνονται. Έξ άλλου, ύποθέσαμε ότι τά αντιδρώντα σώματα μιάς χημικής αντιδράσεως καταλήγουν τελικά στήν πλήρη μετατροπή τους σέ προϊόντα τής αντιδράσεως.

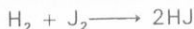
Στήν πραγματικότητα, οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις σταματούν, όταν ένα μέρος μόνο των αντιδρώντων σωμάτων έχει μετατραπεί σέ προϊόντα τής αντίδρασεως.

Έστω π.χ. ότι αναμινγύονται ίσοι όγκοι ύδρογόνου καί χλωρίου. Τά στοιχεΐα αύτά, παρουσία ήλιακού φωτός, αντιδρούν ζωηρά καί σχηματίζουν ύδροχλώριο:



Άποτέλεσμα αύτής τής αντιδράσεως είναι ή σχεδόν πλήρης μετατροπή του ύδρογόνου καί του χλωρίου σέ ύδροχλώριο. Τό ύδροχλώριο είναι τό μόνο προϊόν, που πρακτικά άνιχνεύεται μετά τό τέλος τής αντιδράσεως.

Έπαναλαμβάνεται τό ίδιο πείραμα, μέ μίγμα ίσων όγκων ύδρογόνου καί άτμών ίωδίου, τό όποιο θερμένεται σταθερά στους 440° C. Παρατηρείται ότι τότε σχηματίζεται ύδροϊώδιο:



Μετά τήν πάροδο όμως μικρού χρονικού διαστήματος, σταματά ό σχηματισμός ύδροϊωδίου, ενώ μέσα στή φιάλη, όπου γίνεται ή αντίδραση, εξακολουθούν νά ύπάρχουν σημαντικές ποσότητες ύδρογόνου καί άτμών ίωδίου. Τό ύδρογόνο, τό ίώδιο καί τό ύδροϊώδιο δηλαδή, βρίσκονται μέσα στή φιάλη σέ κατάσταση ίσορροπίας. Η σχετική άναλογία κάθε συστατικού παραμένει άμετάβλητη, όσο οι συνθήκες του πειράματος παραμένουν σταθερές.

Άν πάλι θερμανθούν στους 440° C μέσα σέ μία φιάλη άτμοί ύδροϊωδίου, διαπιστώνεται ότι τό ύδροϊώδιο διασπάται μερικώς σέ ύδρογόνο καί ίώδιο καί άποκαθίσταται ίσορροπία άνάλογη μέ του προηγούμενου πειράματος μεταξύ του ύδρογόνου, του ίωδίου καί του ύδροϊωδίου.



3.2 Παράγοντες, πού επηρεάζουν τη χημική ισορροπία.

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

- 1) τη **θερμοκρασία**,
- 2) την **πίεση** και
- 3) τη **συγκέντρωση** των σωμάτων πού μετέχουν στην ισορροπία.

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

Ο τρόπος, μέ τόν όποιο οι παραπάνω συντελεστές επιδρούν στή θέση της χημικής ισορροπίας, δηλαδή στην ποσοτική σύσταση του αντιδρώντος συστήματος, καθορίζεται γενικά από την *άρχη των Le Chatelier — Van't Hoff*.

Σύμφωνα μέ την αρχή αυτή:

Κάθε μεταβολή ενός από τούς συντελεστές της χημικής ισορροπίας (θερμοκρασία, πίεση, συγκέντρωση) προκαλεί μετατόπιση της ισορροπίας του συστήματος προς εκείνη την κατεύθυνση, ή όποια τείνει νά αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή.

Μέ βάση την παραπάνω αρχή, μπορούμε νά προβλέψουμε την επίδραση καθενός των συντελεστών στή θέση της ισορροπίας.

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

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



Μέ βάση την αρχή *Le Chatelier — Van't Hoff*, αν αυξηθεί ή θερμοκρασία μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος, ή θέση της ισορροπίας θά μετατοπισθεί προς τά άριστερά, δηλαδή ένα μέρος της άμμωνίας θά διασπασθεί σέ ύδρογόνο καί άζωτο. Τό αντίθετο θά συμβεί, αν ελαττωθεί ή θερμοκρασία.

Η αντίδραση συνθέσεως του όξειδίου του άζώτου, ή όποια συντελείται σέ υψηλές θερμοκρασίες, είναι ενδόθερμη:



Στήν περίπτωση αυτή, αύξηση της θερμοκρασίας μετά την αποκατάσταση ισορροπίας, θά έχει σάν αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας προς τά δεξιά, δηλαδή τόν σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας όξειδίου του άζώτου.

Αντίθετα, αν ή θερμοκρασία του συστήματος πού ισορροπεί μειωθεί, ή θέση της ισορροπίας θά μετατοπισθεί προς τά άριστερά, δηλαδή μέρος του όξειδίου του άζώτου θά διασπασθεί σέ άζωτο καί όξυγόνο.

- 2) **Πίεση.** Η μεταβολή της πιέσεως επιδρά στή θέση της ισορροπίας, μόνο όταν

μεταξύ των σωμάτων, πού μετέχουν στην ισορροπία, υπάρχουν αέρια καί έφ' όσον ή μετατροπή των αντίδρώντων σωμάτων σέ προϊόντα τής αντίδράσεως καί αντίστροφα συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού όγκου των αερίων του συστήματος.

Μέ βάση τήν αρχή *Le Chatelier — Van't Hoff*, αύξηση τής πίεσεως, έχει σαν αποτέλεσμα τή μετατόπιση τής θέσεως ισορροπίας πρός τήν κατεύθυνση τής αντίδράσεως, ή οποία οδηγείται σέ μείωση του όγκου του συστήματος. 'Αντίθετα, μείωση τής πίεσεως έχει σαν αποτέλεσμα τήν μετατόπιση τής θέσεως ισορροπίας πρός τήν κατεύθυνση τής αντίδράσεως, ή οποία οδηγεί σέ αύξηση του όγκου του συστήματος.

Στό παράδειγμα, πού προαναφέρθηκε, ή σύνθεση τής άμμωνίας γίνεται μέ ταυτόχρονη μείωση του όγκου του συστήματος (4 όγκοι μίγματος ύδρογόνου καί αζώτου παρέχουν 2 όγκους άμμωνίας). Μεταβολή τής πίεσεως θά έχει τά παρακάτω αποτελέσματα:

"Αν αύξηθεί ή πίεση, ή οποία άσκειται στό σύστημα πού ισορροπεί, θά συμβεί παραπέρα σύνθεση ύδρογόνου καί αζώτου σέ άμμωνία. 'Αντίθετα, αν έλαττωθεί ή πίεση, μέρος τής άμμωνίας θά διασπασθεί σέ άζωτο καί ύδρογόνο.

Στήν περίπτωση όμως τής συνθέσεως όξειδίου του αζώτου καί όξυγόνου, ή αντίδραση γίνεται χωρίς μεταβολή του συνολικού όγκου των αερίων του συστήματος (μίγμα 2 όγκων αζώτου καί όξυγόνου παρέχει 2 όγκους όξειδίου του αζώτου). 'Ετσι, μεταβολή τής πίεσεως δέν έχει καμιά επίδραση στη θέση ισορροπίας του συστήματος.

3) **Συγκέντρωση.** Μέ βάση τήν αρχή *Le Chatelier — Van't Hoff*, ή μεταβολή τής συγκεντρώσεως ενός ή περισσοτέρων σωμάτων, πού μετέχουν στην ισορροπία, συγκεντρώσεως ή μείωσής τής θέσεως ισορροπίας του συστήματος θά έχει σαν αποτέλεσμα τήν μετατόπιση τής θέσεως ισορροπίας του συστήματος πρός τήν κατεύθυνση, κατά τήν οποία εξαφανίζονται τά σώματα, των οποίων αύξάνεται ή συγκέντρωση ή πρός τήν κατεύθυνση, κατά τήν οποία σχηματίζονται τά σώματα, των οποίων μειώνεται ή συγκέντρωση. 'Εστω π.χ. ότι ή άμφίδρομη αντίδραση τής γενικής μορφής:



είναι σέ κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Μέ βάση τά παραπάνω, αύξηση τής συγκεντρώσεως του σώματος A ή B ή έλάττωση τής συγκεντρώσεως A' ή B', θά έχει σαν αποτέλεσμα τή μετατόπιση τής θέσεως ισορροπίας πρός τά δεξιά, δηλαδή σχηματισμό νέων ποσοτήτων των προϊόντων A' και B'. 'Αντίθετα, μείωση τής συγκεντρώσεως του A ή B ή αύξηση τής συγκεντρώσεως του A' ή B', θά έχει σαν αποτέλεσμα τή μετατόπιση τής θέσεως ισορροπίας πρός τά άριστερά, δηλαδή τή διάσπαση μέρους των προϊόντων A' και B' σέ A καί B.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ τής μεταβολής τής συγκεντρώσεως των συστατικών του συστήματος καί τής μετατοπίσεως τής θέσεως ισορροπίας, καθορίζεται μέ τήν εφαρμογή του **νόμου τής δράσεως των μαζών** των *Guldberg* καί *Waage*.

Έάν v_1 καί v_2 είναι αντίστοιχα οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων του συστήματος (δηλαδή v_1 ή ταχύτητα τής αντιδράσεως από άριστερά πρός τά δεξιά καί v_2 από δεξιά πρός τά άριστερά) καί k_1 καί k_2 αντίστοιχα σταθερές τής τα-

χύτητας των αντιδράσεων αυτών, τότε, σύμφωνα με το νόμο της δράσεως των μαζών, θά ισχύει:

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

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

Έπειδή όμως στη θέση ισορροπίας οι δύο αντίθετες αντιδράσεις γίνονται με την ίδια ταχύτητα, έπεται ότι, όταν το σύστημα ισορροπεί, θά ισχύει:

$$v_1 = v_2$$

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

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

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

Έάν τά A, B, A', B' πού μετέχουν στην ισορροπία είναι αέρια, τότε ο νόμος της χημικής ισορροπίας μπορεί νά εκφρασθεί σέ συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις $P_{(A)}, P_{(B)}, P_{(A')}$ καί $P_{(B')}$ πού, όπως είναι γνωστό, είναι ανάλογες με τις συγκεντρώσεις των A, B, A' καί B' αντίστοιχα. Θά είναι δηλαδή:

$$K_p = \frac{P_{(A')}^{m'} \cdot P_{(B')}^{n'} \dots}{P_{(A)}^m \cdot P_{(B)}^n \dots}$$

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

Παράδειγμα 1.

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



όπου ο δείκτης (g) δηλώνει ότι τά σώματα βρίσκονται σέ αέρια φάση. Αν σέ δοχείο όγκου 36,3 ml εισαχθούν αρχικά 1,5 g πενταχλωριούχου φωσφόρου, ποιά θά είναι ή συγκέντρωση καθενός από τά σώματα PCl_5 , PCl_3 καί Cl_2 στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας στους $760^\circ K$; Δίνονται ή σταθερά χημικής ισορροπίας $K_c = 33,3$ καί τό μοριακό βάρος του PCl_5 ίσο μέ 208,24.

Λύση.

Υπολογίζεται ή αρχική συγκέντρωση του PCl_5 :

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

Άρα η αρχική συγκεντρωση του PCl_5 θα είναι:

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

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

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

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

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

Με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων, η σχέση αυτή γίνεται:

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

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

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

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

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

Παράδειγμα 2.

Σε δοχείο όγκου 10 lt εισάγονται 0,5 moles υδρογόνου και 0,5 moles ιωδίου, τα οποία στους 448°C αντιδρούν κατά την ισορροπία:



ή σταθερά της οποίας είναι $K_c = 50$ στους 448°C . Νά υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις στην κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Λύση.

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

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

Από την έκφραση της σταθερᾶς χημικῆς ἰσορροπίας ἔχομε:

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

καί μέ ἀντικατάσταση τῶν συγκεντρώσεων:

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

καί ὅπου $x = 0,39$. Ἄρα οἱ συγκεντρώσεις στήν κατάσταση χημικῆς ἰσορροπίας θά εἶναι:

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

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

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

3.3 Ἑρωτήσεις.

1. Ποιές ἀντιδράσεις ὀνομάζονται ἀμφίδρομες; Νά ἀναφέρετε δύο παραδείγματα ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων;
2. Τί εἶναι χημική ἰσορροπία;
3. Σέ ποιές κατηγορίες διακρίνονται οἱ χημικῆς ἰσορροπίες; Νά ἀναφέρετε ἀπό ἕνα παράδειγμα.
4. Τί ὀνομάζονται συντελεστές τῆς χημικῆς ἰσορροπίας;
5. Τί καθορίζει ἡ ἀρχή τῶν Le Chatelier - Van't Hoff;
6. Πῶς ἐπηρεάζει τή θέση τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἡ μεταβολή τῆς θερμοκρασίας καί πῶς ἡ μεταβολή τῆς πίεσεως;
7. Πῶς ἐπηρεάζει τή θέση τῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἡ μεταβολή τῆς συγκεντρώσεως ἐνός ἢ περισσοτέρων σωμάτων πού μετέχουν σέ μιά χημική ἀντίδραση;
8. Πῶς ἐφαρμόζεται ὁ Νόμος δράσεως τῶν μαζῶν Guldberg καί Waage στήν περίπτωση τῆς χημικῆς ἰσορροπίας;
9. Πῶς ὀρίζεται ἡ σταθερά χημικῆς ἰσορροπίας μῆς ἀντιδράσεως;
10. Δίνεται ἡ ἀμφίδρομη ἀντίδραση:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$
 Ποιά πιστεύετε ὅτι θά ἦταν ἡ ἐπίδραση μιᾶς ἀφυδατικῆς οὐσίας (π.χ. ἀνυδρο $CaCl_2$) στό σύστημα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ — ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

4.1 Ήλεκτρονική θεωρία του σθένους.

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

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

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

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

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

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

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



τισμό των χημικών δεσμών. Για τὸ λόγο αὐτό, ἡ ἐξωτερικὴ στοιβάδα τοῦ ατόμου ὀνομάζεται **στοιβάδα σθένους** καὶ τὰ ηλεκτρόνια της **ηλεκτρόνια σθένους**.

Με βάση τὸ γεγονός ὅτι ἡ σταθερότητα των εὐγενῶν ἀερίων ὀφείλεται στὴ συμπληρωμένη ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα, ἡ ηλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους δέχεται ὅτι τὰ ἄτομα, ποὺ συμμετέχουν στὸ σχηματισμὸ χημικῶν δεσμῶν, τείνουν νὰ ἀποκτήσουν, στὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα, δομὴ ἀνάλογη μὲ τὴ δομὴ των εὐγενῶν ἀερίων. Τείνουν δηλαδή νὰ ἀποκτήσουν ἐξωτερικὴ ηλεκτρονικὴ στοιβάδα συμπληρωμένη μὲ ὅκτῳ ηλεκτρόνια, ἐκτὸς ἀπὸ τὸ ὕδρογόνο, τοῦ ὁποῖου ἡ ἐξωτερικὴ στοιβάδα εἶναι ἡ Κ καὶ συμπληρῶνεται μὲ δύο ηλεκτρόνια.

Ἀνάλογα μὲ τὸν ἀριθμὸ των ηλεκτρονίων, ποὺ διαθέτουν τὰ ἄτομα στὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα, ὅταν εἶναι σὲ ἐλεύθερη κατάσταση, ἀποβάλλουν, προσλαμβάνουν ἢ συνεισφέρουν ηλεκτρόνια, προκειμένου νὰ ἀποκτήσουν τὴ δομὴ των εὐγενῶν ἀερίων. Ὁ ἀριθμὸς των ηλεκτρονίων, ποὺ ἀποβάλλουν, προσλαμβάνουν ἢ συνεισφέρουν τὰ ἄτομα των στοιχείων, καθορίζει τὴ φύση καὶ τὴν τιμὴ τοῦ ηλεκτρονικοῦ σθένους των στοιχείων.

Ἀνάλογα μὲ τὴ συμπεριφορὰ τους κατὰ τὸ σχηματισμὸ χημικῶν ἐνώσεων, ἡ ὁποία βέβαια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ηλεκτρονικὴ δομὴ των ατόμων τους, τὰ στοιχεῖα κατατάσσονται στὶς παρακάτω κατηγορίες:

1) **Στὰ ἄδρανά στοιχεῖα**, των ὁποίων ἡ ἐξωτερικὴ στοιβάδα εἶναι συμπληρωμένη μὲ ὅκτῳ ηλεκτρόνια (ἢ μὲ δύο, ὅταν πρόκειται γιὰ τὴ στοιβάδα Κ). Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ δὲν παρουσιάζουν τάση νὰ σχηματίσουν χημικοὺς δεσμοὺς μὲ ἄλλα στοιχεῖα, δηλαδή δὲν μετέχουν σὲ χημικὲς ἀντιδράσεις, καὶ τὰ μόρια τους ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓνα ἄτομο. Στὴν κατηγορία αὐτὴ ἀνήκουν τὰ εὐγενῆ ἀέρια.

2) Στὰ στοιχεῖα ποὺ παρουσιάζουν τὴν τάση νὰ ἀποβάλλουν ηλεκτρόνια. Αὐτὰ ὀνομάζονται **ηλεκτροθετικὰ στοιχεῖα**, διότι, ὅταν ἀποβάλλουν ηλεκτρόνια, φορτίζονται θετικὰ καὶ μετατρέπονται σὲ θετικὰ ἰόντα.

Στὴν κατηγορία αὐτὴ ἀνήκουν τὰ στοιχεῖα των τριῶν πρώτων ὁμάδων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος καὶ γενικὰ ὅλα τὰ μέταλλα. Ἡλεκτροθετικὰ εἶναι κυρίως τὰ στοιχεῖα, ποὺ ἔχουν ἕως 3 ηλεκτρόνια στὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα. Τὰ παραπάνω στοιχεῖα εἶναι τόσο περισσότερο ηλεκτροθετικὰ, ὅσο μικρότερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς των ηλεκτρονίων τῆς ἐξωτερικῆς στοιβάδας καὶ ὅσο μακρύτερα εἶναι ἡ στοιβάδα αὐτὴ ἀπὸ τὸν πυρῆνα. Κατὰ συνέπεια, τὰ περισσότερο ηλεκτροθετικὰ στοιχεῖα εἶναι τὰ ἀλκάλια καὶ ἰδιαίτερα τὸ φράγκιο, γιατί ἔχει τὸ μεγαλύτερο ἄτομο.

3) Στὰ στοιχεῖα, ποὺ παρουσιάζουν τὴν τάση νὰ προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια καὶ ὀνομάζονται **ηλεκτραρνητικὰ στοιχεῖα**, διότι, μὲ τὴν πρόσληψη ηλεκτρονίων, φορτίζονται ἀρνητικὰ καὶ μετατρέπονται σὲ ἀρνητικὰ ἰόντα.

Στὴν κατηγορία αὐτὴ ἀνήκουν κυρίως τὰ στοιχεῖα των τελευταίων ὁμάδων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδή τῆς πέμπτης, ἑκτῆς καὶ ἑβδομης ὁμάδας, ποὺ περιλαμβάνουν ἀντίστοιχα πέντε, ἕξι καὶ ἑπτὰ ηλεκτρόνια στὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα. Τὰ παραπάνω στοιχεῖα εἶναι τόσο περισσότερο ηλεκτραρνητικὰ, ὅσο μικρότερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς των ηλεκτρονίων, ποὺ πρέπει νὰ προσλάβουν, γιὰ νὰ συμπληρώσουν τὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα καὶ ὅσο πιὸ κοντὰ στὸν πυρῆνα τοῦ ατόμου εἶναι ἡ στοιβάδα αὐτή. Με βάση τὰ παραπάνω, τὰ περισσότερο ηλεκτραρνητικὰ στοιχεῖα θὰ εἶναι τὰ ἀλογόνα, ποὺ ἔχουν ἑπτὰ ηλεκτρόνια στὴν ἐξωτερικὴ τους στοιβάδα καὶ ἰδιαίτερα τὸ φθόριο, ποὺ ἔχει τὸ μικρότερο ἄτομο.

πολικές ενώσεις. Στις ενώσεις αυτές, έπειδή οι έλκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων άσκοούνται προς όλες τις κατευθύνσεις, δέν υπάρχει ή έννοια του μορίου. Ό χημικός τύπος των ενώσεων αυτών, όπως π.χ. του χλωριούχου νατρίου, δέν συμβολίζει τό μόριο της ένωσης, αλλά μόνο τήν αναλογία ιόντων νατρίου καί χλωρίου στην κατασκευή του κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου.

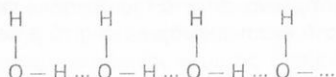
Έκτός από τις περιπτώσεις, κατά τις όποιες σχηματίζεται ηλεκτροστατικής φύσεως δεσμός μεταξύ ιόντων, είναι δυνατό νά σχηματισθεί παρόμοιος δεσμός μεταξύ ιόντων καί μορίων, όπως επίσης καί μεταξύ μορίων.

Πολλά ούδέτερα μόρια, λόγω άνομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρικών τους φορτίων, είναι δυνατό νά υποστούν πόλωση καί νά συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρικά δίπολα. Τά δίπολα αυτά μόρια είναι ικανά νά έλκουν ιόντα, μέ αποτέλεσμα τό σχηματισμό δεσμού ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ μορίου καί ιόντος. Δεσμοί αυτής της μορφής άπαντώνται συνήθως στά ένυδρα σύμπλοκα, όπως π.χ. του σιδήρου $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Τά μόρια του νερού, πού είναι δίπολα λόγω άνομοιόμορφης κατανομής των ηλεκτρικών τους φορτίων, έλκονται από τό ιόν του σιδήρου. Δεσμοί αυτής της μορφής άπαντώνται επίσης καί στά άμμωνιακά καί σέ άλλα σύμπλοκα, τόσο σέ στερεά κατάσταση, όσο καί σέ διαλύματα.

Δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως σχηματίζονται επίσης καί μεταξύ διπλών μορίων. Κατά κανόνα, οι δεσμοί αυτοί είναι άσθενείς καί ονομάζονται **δεσμοί Van der Waals**, γιατί πρώτος ο Van der Waals διέτύπωσε τήν άποψη ότι υπάρχουν έλκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Υπάρχουν πάντως καί περιπτώσεις, πού οι δεσμοί μεταξύ διπλών μορίων είναι πολύ σταθεροί, όπως π.χ. στην περίπτωση της ένωσης, πού σχηματίζεται μεταξύ χλωριούχου άργιίου καί άμμωνίας ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$), ή όποία άποσπάσει στους 400°C χωρίς διάσπαση.

Μία άλλη περίπτωση σχηματισμού δεσμού ηλεκτροστατικής φύσεως είναι ο **δεσμός ύδρογόνου**. Σέ πολλές περιπτώσεις, μεταξύ μορίων υγρών σωμάτων (όπως π.χ. τό νερό, τό ύδροφθόριο, οι άλκοόλες κ.ά.) παρουσιάζονται πολύ σταθεροί δεσμοί, πού δέν είναι δυνατό νά ξεγηγηθούν μέ τήν παραδοχή των δεσμών Van der Waals.

Αποτελεσμα των δεσμών αυτών είναι τά παραπάνω υγρά νά παρουσιάζουν άνώμαλες ιδιότητες, όπως π.χ. ύψηλά σημεία ζέσεως. Η συστηματική μελέτη των παραπάνω υγρών απέδειξε ότι ή σταθερή αυτή σύνδεση μεταξύ των μορίων τους, γίνεται μέ χημικό δεσμό μεταξύ ενός ατόμου ύδρογόνου του ενός μορίου καί ενός ίσχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου του άλλου μορίου (κατά σειρά φθορίου, όξυγόνου, άζώτου). Π.χ. στην περίπτωση του νερού, ή συνένωση των μορίων γίνεται κατά τό σχήμα:



Ό παραπάνω δεσμός ονομάζεται **δεσμός ύδρογόνου** καί παριστάνεται μέ τρεις τελείες (...).

Σέ πολλές περιπτώσεις οι δεσμοί ύδρογόνου έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των σωμάτων. Π.χ. ή μεγάλη άντοχή του νάυλον όφείλεται στό σχηματισμό πολλαπλών δεσμών ύδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολυμερούς (πολυα-

μιδίου), πού αποτελεί τό νάυλον. Πολλές επίσης από τίς ιδιότητες τών πρωτεϊνών έρμηνεύονται από τήν ύπαρξη δεσμών ύδρογόνου στό μόριό τους.

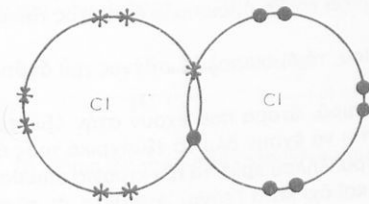
β) Όμοιοπολικός δεσμός — Όμοιοπολικό σθένος.

Υπάρχουν περιπτώσεις σχηματισμού μορίων, στίς όποίες δέν είναι δυνατό τά άτομα πού ένώνονται, νά αποκτήσουν τή δομή τών εύγενών αερίων, μέ αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αύτής τής περιπτώσεως είναι ή ένωση ατόμων του ίδιου στοιχείου, γιά σχηματισμό μορίων, στά όποια καί τά δύο άτομα έχουν τόν ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων. Γιά τήν έρμηνεία του σχηματισμού αύτών τών δεσμών διατυπώθηκε από τούς *Lewis - Langmuir* ή θεωρία του όμοιοπολικού σθένους καί του όμοιοπολικού δεσμού.

Μέ βάση τή θεωρία αύτή, άτομα στοιχείων (όμοια ή διαφορετικά) είναι δυνατό νά ένωθουν μεταξύ τους μέ άμοιβαία συνεισφορά ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων, όποτε σχηματίζονται ένα ή περισσότερα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων καί γιά τά δύο άτομα. Καί στήν περίπτωση αύτή, ή άμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέ τέτοιο τρόπο, ώστε καί τά δύο άτομα, πού ένώνονται μέ κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων, νά αποκτήσουν τή δομή του εύγενούς αερίου.

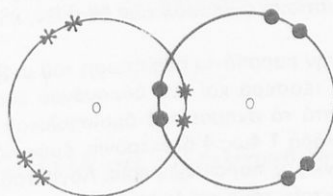
Παράδειγμα όμοιοπολικών δεσμών, αποτελούν τά μόρια του χλωρίου, του όξυγόνου, του άζώτου καί του μεθανίου.

Στήν περίπτωση του μορίου του χλωρίου (Cl_2), τό άτομο του όποιου έχει στήν έξωτερική στοιβάδα επτά ηλεκτρόνια, ό όμοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μέ άμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου καί από τά δύο άτομα χλωρίου. Μέ τόν τρόπο αύτό, δημιουργείται ένα κοινό καί γιά τά δύο άτομα ζεύγος ηλεκτρονίων, μέ τό όποιο συμπληρώνεται ή έξωτερική στοιβάδα καί τών δύο ατόμων χλωρίου μέ ό-όποιο συμπληρώνεται ή έξωτερική στοιβάδα καί τών δύο ατόμων χλωρίου μέ ό-όποιο συμπληρώνεται ή έξωτερική στοιβάδα, στό μόριο του όξυγόνου, πού απο-κτώ ηλεκτρόνια (σχ. 4.2α). Μέ άνάλογο τρόπο, στό μόριο του όξυγόνου, πού απο-



Μόριο Cl_2

Σχ. 4.2α.
Μόριο χλωρίου



Μόριο O_2

Σχ. 4.2β.
Μόριο όξυγόνου

τελείται από δύο άτομα τά όποια στήν έξωτερική στοιβάδα έχουν έξι ηλεκτρόνια, ό όμοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μέ άμοιβαία συνεισφορά δύο ηλεκτρονίων καί από τά δύο άτομα όξυγόνου, μέ αποτέλεσμα τή δημιουργία δύο κοινών ζευγών ηλεκτρονίων καί τή συμπλήρωση τής έξώτατης στοιβάδας καί τών δύο ατόμων ό-όξυγόνου μέ όκτώ ηλεκτρόνια (σχ. 4.2β). Στήν περίπτωση του μορίου του άζώτου ό-όξυγόνου μέ όκτώ ηλεκτρόνια (σχ. 4.2γ). Στήν περίπτωση τριών ηλεκτρονίων, όμοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μέ άμοιβαία συνεισφορά τριών ηλεκτρονίων, όποτε σχηματίζονται τρία κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων (σχ. 4.2γ).

τρονίων αντιθέτου spin, τά όποϊα ανήκουν σέ δύο άτομα του ίδιου ή διαφορετικού στοιχείου.

Η σύζευξη πραγματοποιείται, επειδή, από τήν αντίθετη περιστροφή τών ήλεκτρονίων μέ διαφορετικό spin, δημιουργούνται γύρω από αυτά μαγνητικά πεδία μέ αντίθετη φορά. Κατά συνέπεια, ό όμοιοπολικός δεσμός είναι ήλεκτρομαγνητικής φύσεως σέ αντιπαράθεση μέ τόν έτεροπολικό δεσμό, πού είναι ήλεκτροστατικής φύσεως.

Παρά τήν παραπάνω διαφορά, μεταξύ του έτεροπολικού καί του όμοιοπολικού δεσμού, υπάρχουν πολλοί δεσμοί ένδιάμεσου χαρακτήρα. Υπάρχουν δηλαδή όρισμένοι όμοιοπολικοί δεσμοί, πού παρουσιάζουν σέ κάποιο ποσοστό καί έτεροπολικό χαρακτήρα. Οι δεσμοί αυτοί όνομάζονται **πολωμένοι όμοιοπολικοί**, σχηματίζονται μεταξύ στοιχείων μέ διαφορετική τιμή ήλεκτροαρνητικότητας καί σέ αυτούς όφείλεται ή πολικότητα, πού παρουσιάζουν όρισμένα μόρια.

Ηλεκτροαρνητικότητα είναι ή τάση, πού παρουσιάζουν τά άτομα τών στοιχείων νά έλκουν καί νά συγκρατούν ήλεκτρόνια μέσα στις ένώσεις τους. Άρα τό πió ήλεκτροαρνητικό στοιχείο θά έλκει περισσότερο τό κοινό ζεύγος ήλεκτρονίων του όμοιοπολικού δεσμού. Έτσι, θά δημιουργείται κάποια περίσσεια ήλεκτρονιακού φορτίου (δ^-) πρós τήν πλευρά του, ένw πρós τήν πλευρά του λιγότερο ήλεκτροαρνητικού ατόμου θά δημιουργείται ένα έλλειμμα ήλεκτρονιακού φορτίου (δ^+). Στο μόριο π.χ. του ύδροχλωρίου υπάρχει ένας όμοιοπολικός δεσμός, πού σχηματίσθηκε από τήν άμοιβαία συνεισφορά ενός ήλεκτρονίου από τό ύδρογόνο καί ενός άλλου ήλεκτρονίου από τό χλώριο. Ό όμοιοπολικός αυτός δεσμός είναι πολωμένος, διότι τό χλώριο είναι κατά πολύ πió ήλεκτροαρνητικό από τό ύδρογόνο. Έπομένως, διότι τό χλώριο είναι κατά πολύ πió ήλεκτροαρνητικό από τό ύδρογόνο. Έπομένως, έλκει τό κοινό ζεύγος περισσότερο, μέ αποτέλεσμα νά υπάρχει κάποια περίσσεια έλκει τό κοινό ζεύγος περισσότερο, μέ αποτέλεσμα νά υπάρχει κάποια περίσσεια ήλεκτρονιακού φορτίου (δ^-) πρós τήν πλευρά του, ένw πρós τήν πλευρά του ύδρογόνου υπάρχει έλλειμμα ήλεκτρονιακού φορτίου (δ^+). Η άσυμμετρία του ήλεκτρονιακού φορτίου στο μόριο του ύδροχλωρίου, συμβολίζεται ως εξής:



Τό μόριο δηλαδή του ύδροχλωρίου συμπεριφέρεται σάν ήλεκτρικό δίπολο.

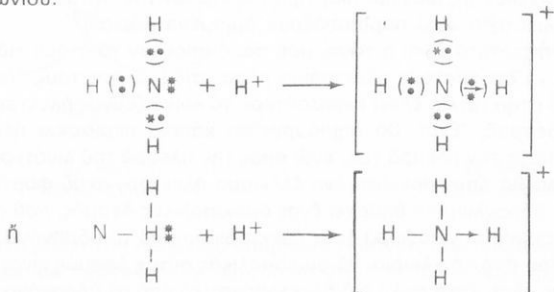
γ) Ημιπολικός δεσμός.

Σέ πολλές περιπτώσεις τό κοινό ζεύγος τών ήλεκτρονίων, πού συγκρατεί δύο άτομα, τό προσφέρει έξ ολοκλήρου τό ένα από τά δύο άτομα. Στίς περιπτώσεις αυτές, ό δεσμός όνομάζεται **ήμιπολικός** καί συμβολίζεται μέ ένα βέλος ($\rightarrow$) μεταξύ τών δύο ατόμων καί μέ κατεύθυνση πρós τό άτομο τό όποιο δέχεται τό κοινό ζεύγος ήλεκτρονίων.

Είναι φανερό ότι, γιά νά δράσει ένα στοιχείο ως δότης ζεύγους ήλεκτρονίων, θά πρέπει νά έχει στήν έξώτατη στοιβάδα τουλάχιστον ένα ζεύγος ήλεκτρονίων, δηλαδή τουλάχιστον δύο ήλεκτρόνια μέ αντιπαράλληλα spin. Έπειδή όμως τά ήλεκτρόνια τής έξώτατης στοιβάδας άποκτούν παράλληλα spin, έφ' όσον είναι μέχρι τέσσερα, συνεπάγεται ότι ως δότες ζεύγους ήλεκτρονίων θά μπορούν νά δράσουν

τά στοιχεῖα τῆς πέμπτης, ἑκτης καί ἑβδομης ὁμάδας. Βέβαια, οἱ δέκτες ζεύγους ἠλεκτρονίων θά εἶναι ἄτομα ἢ ἰόντα, πού χρειάζονται δύο ἠλεκτρόνια, γιά νά συμπληρώσουν τήν ἐξώτατη στοιβάδα τους.

Τό ἄζωτο π.χ., πού ἔχει πέντε ἠλεκτρόνια στήν ἐξώτατη στοιβάδα του, τή συμπληρώνει μέ τρία ἠλεκτρόνια, πού συνεισφέρονται ἀπό τρία διαφορετικά ἄτομα ὑδρογόνου καί σχηματίζεται ἔτσι τό μόριο τῆς ἀμμωνίας, στό ὁποῖο ὑπάρχουν τρεῖς ὁμοιοπολικοί δεσμοί. Στό μόριο ὁμως αὐτό τό ἄζωτο διατηρεῖ ἓνα *μή δεσμικό ζεύγος ἠλεκτρονίων*, τό ὁποῖο μπορεῖ νά προσφέρει, γιά τή δημιουργία ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ. Τό κατιόν ὑδρογόνου (H^+), ἀπό τήν ἄλλη πλευρά, χρειάζεται δύο ἠλεκτρόνια, γιά νά συμπληρώσει τήν ἐξώτατη στοιβάδα του K . Ἐτσι, τό μόριο τῆς ἀμμωνίας ἐνώνεται μέ τό κατιόν ὑδρογόνου μέ ἓνα ἡμιπολικό δεσμό καί σχηματίζεται τό κατιόν ἀμμωνίου:



Πρέπει νά τονισθεῖ ἐδῶ ὅτι ὡς πρός τή φύση τους οἱ δύο δεσμοί, ὁμοιοπολικός καί ἡμιπολικός, εἶναι ἀπόλυτα ὅμοιοι. Ἡ μόνη διαφορά τους βρίσκεται στήν καταγωγή τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ κοινοῦ ζεύγους. Ἐτσι, ἀπό τή στιγμή πού θά σχηματισθοῦν οἱ τέσσερις δεσμοί στό κατιόν ἀμμωνίου, δέν εἶναι δυνατό νά διακριθεῖ ποῖός ἀπό τούς τέσσερις εἶναι ἡμιπολικός. Ἐπίσης δέν ὑπάρχουν «ἡμιπολικές ἐνώσεις», ἀπλῶς οἱ ὁμοιοπολικές ἐνώσεις ἐνδέχεται νά περιέχουν καί ἡμιπολικούς δεσμούς. Κατά ἀνάλογο τρόπο, δέν ἔχει ἔννοια τό «ἡμιπολικό σθένος», διότι τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἡμιπολικῶν δεσμῶν προσμετρῶνται στά ἠλεκτρόνια τῶν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν, ὅταν πρόκειται νά καθοριστεῖ τό ὁμοιοπολικό σθένος ἐνός στοιχείου.

Παραδείγματα μορίων μέ 1 ἡμιπολικό δεσμό εἶναι τοῦ χλωριώδους ὀξέος ($HClO_2$), τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος (HNO_3), τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος (H_3PO_4), τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου (SO_2) κ.ἄ. μέ 2 ἡμιπολικούς δεσμούς, τοῦ χλωρικοῦ ὀξέος ($HClO_3$), τοῦ θεικοῦ ὀξέος (H_2SO_4), τοῦ τριοξειδίου τοῦ θείου (SO_3) κ.ἄ. Τέλος, μέ 3 ἡμιπολικούς δεσμούς, τοῦ ὑπερχλωρικοῦ ὀξέος ($HClO_4$).

δ) Μεταλλικός δεσμός.

Ὅπως ἔχει ἤδη ἀναφερθεῖ, ἡ ἀρχική διάκριση τῶν στοιχείων σέ ἀμέταλλα καί μέταλλα στηρίζεται στό γεγονός ὅτι τὰ μέταλλα παρουσιάζουν σειρά χαρακτηριστικῶν φυσικῶν ιδιοτήτων, ὅπως ἡ θερμική καί ἠλεκτρική ἀγωγιμότητα, ἡ μεταλλική λάμψη, ἡ ἱκανότητά τους νά μετατρέπονται εὐκόλα σέ σύρματα καί φύλλα κ.ἄ. Τό σύνολο τῶν ιδιοτήτων αὐτῶν ἐκφράζει τό μεταλλικό χαρακτήρα, ὁ ὁποῖος συνδέεται καί μέ τόν ἠλεκτροθετικό χαρακτήρα τῶν μετάλλων. Εἶναι φανερό ὅτι οἱ χαρακτηριστικές ιδιότητες τῶν μετάλλων ὀφείλονται στή φύση τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

5.1 Ίσχύς των οξέων και των βάσεων — Βαθμός ιονισμού ή διαστάσεως — Σταθερά ιονισμού ή διαστάσεως.

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

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

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



Από τήν εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στίς παραπάνω αντιδράσεις, προκύπτουν ποσοτικές σχέσεις, που συνδέουν τη μεταβολή της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη μέ τό βαθμό ιονισμού του.

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



Σύμφωνα μέ τό νόμο της χημικής ισορροπίας, θά πρέπει ο λόγος του γινομένου

τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτη πρὸς τὸ γινόμενο τῶν συγκεντρώσεων τῶν μορίων τοῦ διαλύματος νά εἶναι σταθερός, δηλαδή:

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

Οἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων ἐκφράζονται σέ γραμμοῖοντα ἀνά λίτρο (gram - ions/l), ἐνῶ οἱ συγκεντρώσεις τῶν μορίων σέ γραμμομόρια ἀνά λίτρο (moles/l). Ἐπειδὴ ὅμως σέ ἀραιά ὕδατικά διαλύματα ἡ συγκέντρωση τοῦ νεροῦ παραμένει πρακτικά σταθερή καί ἴση μέ $1000/18 = 55,5$ moles/l, ἡ παραπάνω σχέση παίρνει τή μορφή:

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

Ἡ K_a εἶναι ἡ σταθερά διασπάσεως ἢ ἰονισμοῦ τοῦ ὀξέος, πού δέν ἐξαρτᾶται, φυσικά, ἀπὸ τή συγκέντρωση τοῦ ὀξέος ἀλλὰ μόνο ἀπὸ τή θερμοκρασία. Ἡ K_a λοιπόν, ἐνός ὀξέος, ἐκφράζει τὸ σταθερὸ λόγο τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὀξέος πρὸς τή συγκέντρωση τῶν ἀδισσώτερων μορίων του.

Μὲ ἀνάλογο τρόπο, ἡ διάσταση μιᾶς ἀσθενοῦς μονόξινης βάσεως, π.χ. τῆς ἀμμωνίας (NH_3) στὸ νερό, περιγράφεται ἀπὸ τὴν ἀντίδραση:



καί ἡ σταθερά διασπάσεως ἢ ἰονισμοῦ τῆς βάσεως (K_b) δίνεται ἀπὸ τή σχέση:

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

Καί αὐτή, βέβαια, ἐκφράζει τὸ λόγο τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τῆς βάσεως πρὸς τή συγκέντρωση τῶν μορίων της καί ἐξαρτᾶται ἀπὸ τή θερμοκρασία.

Οἱ σταθερές K_a καί K_b μποροῦν νά ἐκφραστοῦν σέ συνάρτηση μέ τὴν ἀρχικὴ συγκέντρωση C τοῦ ἠλεκτρολύτη στὸ διάλυμα καί τὸ βαθμὸ ἰονισμοῦ του. Ἐτσι, ἂν εἶναι C ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωση ἐνός ἀσθενοῦς μονοβασικοῦ ὀξέος, π.χ. τοῦ CH_3COOH καί α ὁ βαθμὸς ἰονισμοῦ του, τότε θά εἶναι μετὰ τὴν ἀποκατάσταση τῆς χημικῆς ἰσορροπίας:

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

όποτε η έκφραση της σταθεράς διαστάσεως γίνεται:

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

Με ανάλογο τρόπο, αν C είναι η αρχική συγκέντρωση μιᾶς ασθενούς μονόξινης βάσεως καὶ a ὁ βαθμός ιονισμού της, θὰ ἰσχύει:

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

Στὶς περιπτώσεις πού ἡ τιμὴ τῆς K_a ἢ K_b εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^{-4} ἢ μικρότερη, ὁποῦτε ὁ βαθμός ιονισμού a εἶναι πάρα πολὺ μικρὸς, εἶναι δυνατόν ὁ παρονομαστής τῶν προηγουμένων τύπων $(1-a)$ νὰ θεωρηθεῖ ἴσος μὲ 1, καὶ θὰ ἰσχύουν οἱ σχέσεις:

$$K_a = a^2 c \quad \text{ἢ} \quad a = \sqrt{K_a / c} \quad \text{καὶ} \quad K_b = a^2 c \quad \text{ἢ} \quad a = \sqrt{K_b / c} \quad \text{ἀντίστοιχα.}$$

Οἱ παραπάνω ἐκφράσεις τῶν K_a καὶ K_b εἶναι γνωστὲς σάν **νόμος ἀραιώσεως τοῦ Ostwald**, πού καθορίζει τὴ μεταβολὴ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως ἀσθενοῦς ἡλεκτρολύτη σὲ συνάρτηση τῆς συγκεντρώσεώς του στὸ διάλυμά του.

Ἀπὸ τὴ σχέση αὐτή, προκύπτει, ὅπως ἔχει ἤδη ἀναφερθεῖ, ὅτι ἡ αὔξηση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἡλεκτρολύτη στὸ διάλυμά του ἐλαττώνει τὸ βαθμὸ ιονισμού του, δηλαδὴ περιορίζει τὴ διάστασή του.

Στὶς περιπτώσεις τῶν διαλυμάτων πολυβασικῶν ὀξέων ἢ πολυοξίνων βάσεων, ἡ διάστασή τους λαμβάνει χώρα κατὰ στάδια. Ἔτσι, κατὰ τὴ διάλυση στὸ νερὸ ἐνὸς ἀσθενοῦς διβασικοῦ ὀξέος, π.χ. τοῦ ὕδροθείου (H_2S), λαμβάνει χώρα ἡ διάστασή του σὲ δύο στάδια, ὡς ἐξῆς:



Γιὰ κάθε μία ἀπὸ τίς παραπάνω ἰσορροπίες ἀντιστοιχεῖ καὶ μία σταθερά διαστάσεως:

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

Οἱ ἀριθμητικὲς τιμὲς τῶν K_1 καὶ K_2 δείχνουν ὅτι κατὰ κανόνα ἡ σταθερά τῆς δεύτερης διαστάσεως (K_2) εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερη ἀπὸ τὴ σταθερά τῆς πρώτης διαστάσεως (K_1). Ἡ ὅλική διάσταση ἐνὸς διβασικοῦ ὀξέος προέρχεται ἀπὸ τὴν ἀθροίση τῶν δύο ἐπὶ μέρους ἰσορροπιῶν καὶ εἶναι στὴν περίπτωσιν τοῦ ὕδροθείου:



Ἡ σταθερά τῆς παραπάνω ἰσορροπίας K_a , πού εἶναι καὶ ἡ σταθερά διαστάσεως τοῦ ὀξέος, εἶναι ἴση μὲ τὸ γινόμενο τῶν δύο ἐπὶ μέρους σταθερῶν K_1 καὶ K_2 :

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

Με τρόπο ανάλογο, κατά τη διάλυση στο νερό τριβασικού όξεος, θά λάβει χώρα διάσπαση σε τρία στάδια με τρεις διαφορετικές σταθερές διαστάσεως K_1 , K_2 και K_3 , μία για κάθε στάδιο. Η σταθερά K_a του όξεος θά είναι ίση με τό γινόμενο τῶν τριῶν ἐπιμέρους σταθερῶν διαστάσεως:

Παράδειγμα 1.

Νά ὑπολογισθεῖ ἡ ὀλική συγκέντρωση διαλύματος ὑδροκυανικοῦ όξεος (HCN), ἄν δίνονται ὁ βαθμός διαστάσεως $\alpha = 0,001$ καί ἡ σταθερά διαστάσεώς του $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$.

Λύση.

Ἡ ἰσορροπία, πού λαμβάνει χώρα κατά τή διάλυση τοῦ ὑδροκυανίου στό νερό εἶναι:



καί ἡ ἔκφραση τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ όξεος:

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

ἢ, σύμφωνα μέ τό νόμο ἀραιώσεως τοῦ Ostwald:

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

Ἐπειδή ὁ βαθμός διαστάσεως εἶναι πολύ μικρός, ὁ παρονομαστής μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ἴσος μέ τή μονάδα, χωρίς νά γίνει σημαντικό σφάλμα, ὁπότε:

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

Παράδειγμα 2.

Νά ὑπολογισθεῖ ὁ βαθμός διαστάσεως τοῦ ὑποχλωριούδους όξεος (HClO) σέ διάλυμα συγκεντρώσεως 0,01 M, καθώς καί ἡ συγκέντρωση τῶν κατιόντων ὕδρογόνου στό διάλυμα. Δίνεται ὅτι ἡ K_a τοῦ ὑποχλωριώδους όξεος εἶναι $3,2 \cdot 10^{-8}$.

Λύση.

Ἡ ἰσορροπία στό διάλυμα τοῦ ὑποχλωριώδους ὀξέος ἔχει ὡς ἐξῆς:



καί ἡ σταθερά διαστάσεως εἶναι:

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

σύμφωνα μέ τό νόμο ἀραιώσεως τοῦ Ostwald.

Ἀπό τήν τελευταία σχέση προκύπτει μετά ἀπό τίς ἀντικαταστάσεις:

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

Ἡ δευτεροβάθμια αὐτή ἐξίσωση ἔχει μία μόνο παραδεκτή λύση: $\alpha = 1,79 \cdot 10^{-3}$, διότι ἡ ἄλλη εἶναι ἀρνητική καί ἀπορρίπτεται. Ὁ βαθμός, λοιπόν, διαστάσεως τοῦ HClO σέ διάλυμά του συγκεντρώσεως 0,01 M εἶναι $1,79 \cdot 10^{-3}$.

Εἶναι φανερό ὅτι ἡ συγκέντρωση τῶν κατιόντων ὑδρογόνου θά εἶναι:

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

Τό ἴδιο περίπου ἀποτέλεσμα ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-3}$) προκύπτει, ἂν στή σχέση:

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

θεωρηθεῖ ὁ παρονομαστής ἴσος μέ τή μονάδα.

5.2 Ἐπίδραση κοινού ἰόντος.

Ἐνδιαφέρον παρουσιάζει ἡ μελέτη ἰσορροπιῶν σέ διαλύματα ἀσθενῶν ἡλεκτρολυτῶν, στά ὁποῖα ἔχει προστεθεῖ ἕνας δεύτερος ἡλεκτρολύτης, πού ἔχει κοινό ἰόν μέ τόν ἀσθενή ἡλεκτρολύτη. Ἄν π.χ. προστεθεῖ χλωριούχο ἀμμώνιο (NH_4^+Cl^-) σέ διάλυμα ἀμμωνίας, τῆς ὁποίας ἡ διάσταση περιγράφεται ἀπό τήν ἀντίδραση:



ὁ βαθμός διαστάσεως τῆς ἀμμωνίας θά ἐλαττωθεῖ.

Γενικά, ἂν σέ διάλυμα ἀσθενοῦς ἡλεκτρολύτη προστεθεῖ ἰσχυρός ἡλεκτρολύ-

της, πού έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη, τότε ο βαθμός διασπάσεως του δεύτερου θα ελαττωθεί.

Τοῦτο συμβαίνει, γιατί ἡ αὔξησις τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων στό δεύτερο μέλος τῆς ἀντιδράσεως, ἔχει σάν ἀποτέλεσμα, σύμφωνα μέ τήν ἀρχή τοῦ *Le Chatelier*, τή μετατόπισιν τῆς ἰσορροπίας πρός τά ἀριστερά καί τό σχηματισμό νέων ἀδιασπώτων μορίων τοῦ ηλεκτρολύτη. Ἀποτέλεσμα τῆς ἐπιδράσεως τοῦ κοινοῦ ἰόντος εἶναι τό ὅτι, κατά τήν προσθήκην ἰσχυρῶν ὀξέων σέ διαλύματα ασθενῶν ὀξέων, ἐπιτυγχάνεται ὁ περιορισμός τῶν συγκεντρώσεων τῶν χαρακτηριστικῶν ἰόντων τῶν ασθενῶν ὀξέων, λόγω ἐπιδράσεως τοῦ κοινοῦ ἰόντος H^+ . Μέ τόν τρόπο αὐτό, ἂν προστεθεῖ ὑδροχλωρικό ὀξύ (HCl , ἰσχυρό ὀξύ) σέ διάλυμα ὑδροθείου (H_2S) ἢ φωσφορικοῦ ὀξέος (H_3PO_4), οἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων $S^{=}$ καί $PO_4^{=}$ θα ελαττωθοῦν.

Παράδειγμα.

Νά ὑπολογισθοῦν ἡ συγκέντρωση ὑδροξυλίων καί ὁ βαθμός διασπάσεως:

α) Ὑδατικοῦ διαλύματος ἄμμωνίας $0,01\ M$ καί

β) διαλύματος ἄμμωνίας $0,01$, πού περιέχει χλωριούχο ἄμμωνιο σέ συγκέντρωση $0,05\ M$.

Δίνεται ἡ σταθερά διασπάσεως τῆς ἄμμωνίας: $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση.

Ἡ ἰσορροπία στό διάλυμα τῆς ἄμμωνίας περιγράφεται ἀπό τήν ἀντίδραση:



καί ἡ σταθερά διασπάσεως ἔχει τήν ἐκφράση:

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

α) Στό ὑδατικό διάλυμα τῆς ἄμμωνίας εἶναι:

$[OH^-] = x$, $[NH_4^+] = x$ καί $[NH_3] = 0,01 - x$. Ἀρα:

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

Ἡ παραδεκτή λύσις τῆς δευτεροβάθμιας ἐξισώσεως εἶναι $x = 4,15 \cdot 10^{-4}$. Ἀρα:

$$[OH^-] = 4,15 \cdot 10^{-4}, \quad \text{ὁπότε:}$$

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



β) Στή περίπτωση πού υπάρχει στό διάλυμα καί NH_4Cl σέ συγκέντρωση $0,05 \text{ M}$, θά εἶναι:

$(\text{OH}^-) = \gamma$, $(\text{NH}_4^+) = \gamma + 0,05$ καί $(\text{NH}_3) = 0,01 - \gamma$, δηλαδή:

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

$$\eta \quad \gamma^2 + (0,05 + 1,8 \cdot 10^{-5})\gamma - 1,8 \cdot 10^{-7} = 0$$

Ἡ παραδεκτή λύση τῆς δευτεροβάθμιας ἐξίσωσης εἶναι $\gamma = 3,6 \cdot 10^{-6}$. Ἀρα: $(\text{OH}^-) = 3,6 \cdot 10^{-6}$, ὁπότε:

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

Στά ἴδια περίπου ἀποτελέσματα θά καταλήξουμε, ἂν στήν περίπτωση α θεωρούσαμε τόν παρονομαστή $0,01 - x$ περίπου ἴσο μέ $0,01$ καί στήν περίπτωση β τόν παράγοντα $0,05 + \gamma$ τοῦ ἀριθμητῆ περίπου ἴσο μέ $0,05$ καί τόν παρονομαστή $0,01 - \gamma$ περίπου ἴσο μέ $0,01$.

5.3 Γινόμενο διαλυτότητας.

Τά ἄλατα εἶναι ἰσχυροί ηλεκτρολύτες, διότι εἶναι ἑτεροπολικές ενώσεις καί, κατά τή διάλυσή τους στό νερό, καταστρέφεται τό κρυσταλλικό τους πλέγμα καί ἀπελευθερώνονται τά ἰόντα, πού ἄλλωστε προϋπῆρχαν στόν κρύσταλλο, ἀλλά δέν μπορούσαν νά κινηθοῦν ἐλεύθερα. Ἔτσι, ἡ διάσταση τῶν ἀλάτων στό νερό εἶναι πλήρης.

Ἐστω ὅτι προστίθεται στό νερό ἓνα δυσδιάλυτο ἄλας, ὅπως π.χ. ὁ χλωριούχος ἄργυρος (AgCl). Τό διάλυμα γρήγορα θά καταστεῖ κορεσμένο καί ὁ χλωριούχος ἄργυρος, πού θά προστεθεῖ στή συνέχεια, θά παραμένει στό διάλυμα ἀδιάλυτος στερεός χλωριούχος ἄργυρος. Ἐπειδή ὅλη ἡ διαλυμένη ποσότητα τοῦ ἁλατος εἶναι σέ μορφή ἰόντων (Ag^+ καί Cl^-), θά ἀποκατασταθεῖ κάποια χημική ἰσορροπία ἀνάμεσα στά ἰόντα αὐτά καί τό στερεό χλωριούχο ἄργυρο:



ὅπου ὁ δείκτης (s) σημαίνει ὅτι τό σῶμα βρίσκεται σέ στερεά κατάσταση. Ἡ παραπάνω ἰσορροπία ἔχει τήν ἔννοια ὅτι ὅσα ἰόντα Ag^+ καί Cl^- ἐγκαταλείπουν στή μονάδα τοῦ χρόνου τό κρυσταλλικό πλέγμα τοῦ χλωριούχου ἄργυρου, μεταφερόμενα στό διάλυμα, ἄλλα τόσα ἰόντα Ag^+ καί Cl^- ἀπό τό διάλυμα ἀποτίθενται στό κρυσταλλικό πλέγμα τοῦ χλωριούχου ἄργυρου στή μονάδα τοῦ χρόνου.

Ἀπό τήν ἐφαρμογή τοῦ νόμου τῆς χημικῆς ἰσορροπίας στήν παραπάνω περίπτωση, προκύπτει:

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

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

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

και εξάγεται από αυτή τό συμπέρασμα ότι τό γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός άλατος, σε κορεσμένο διάλυμά του, είναι σταθερό.

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

Είναι φανερό ότι από τήν τιμή τής σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας ενός άλατος σε όρισμένη θερμοκρασία είναι δυνατό νά υπολογισθεί ή διαλυτότητα του άλατος στήν ίδια θερμοκρασία και αντίστροφα, από τήν τιμή τής διαλυτότητας του άλατος μπορεί νά προσδιορισθεί ή σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του.

Παράδειγμα 1.

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

Λύση.

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



Αν τώρα θεωρηθεί ότι ή διαλυτότητα του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ είναι x moles/ltr στους 25°C , αυτό σημαίνει ότι έχουν διαλυθεί x moles του άλατος σε ένα λίτρο διαλύματος, προκειμένου τό διάλυμα νά καταστεί κορεσμένο. Έπειδή όλη ή διαλυμένη ποσότητα του άλατος είναι σε μορφή ιόντων στο διάλυμα, τά x moles/ltr του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ θά δώσουν, σύμφωνα μέ τήν παραπάνω διάσταση, $3x$ gram-ions/ltr ιόντα Ca^{++} και $2x$ gram-ions/ltr ιόντα $\text{PO}_4^{=}$. Θά είναι δηλαδή:

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

Από τήν έκφραση τής σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας για τήν παραπάνω ισορροπία:

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

και μέ αντικατάσταση των συγκεντρώσεων των ιόντων μέ τίς τιμές συναρτήσει του x , προκύπτει:

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

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

Παράδειγμα 2.

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

Λύση.

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



καί η σταθερά γινομένου διαλυτότητας, κατά συνέπεια, θά είναι:

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

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

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

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

Άφου, λοιπόν, διαλύονται από τό άλας $9,2 \cdot 10^{-6}$ moles/lit, θά δίνουν $9,2 \cdot 10^{-6}$ gram-ions/lit ιόντα Ba^{++} καί $9,2 \cdot 10^{-6}$ gram-ions/lit ιόντα $CrO_4^{=}$ σύμφωνα μέ τήν παραπάνω διάσταση. Θά είναι δηλαδή:

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

άρα

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

5.4 Διάσταση του νερού. pH.

Τό έντελως καθαρό νερό παρουσιάζει μία πολύ μικρή αγωγιμότητα, γεγονός που υποδηλώνει ότι πρέπει νά υπάρχουν σέ πολύ μικρό ποσοστό κάποιου είδους ιόντα, έκτός από τά μόρια του νερού. Τά ιόντα αυτά προέρχονται από τή διάσταση των μορίων του νερού, ή όποία λαμβάνει χώρα σέ εξαιρετικά μικρό ποσοστό (στά 500 περίπου εκατομμύρια μορίων δίσταται μόλις ένα) καί περιγράφεται από τήν αντίδραση:



ή απλούστερα:



Άπό τήν έφαρμογή του νόμου τής χημικής ισορροπίας στην τελευταία αντίδραση, προκύπτει ή σχέση:

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

όπου (H^{+}) ή συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου καί (OH^{-}) ή συγκέντρωση

των ανιόντων υδροξυλίου, έκφρασμένες σε γραμμοίοντα ανά λίτρο (gram-ions/ltr), ενώ (H_2O) είναι η συγκέντρωση των αδιαστών μορίων του νερού σε γραμμομόρια ανά λίτρο (moles/ltr).

Λόγω του εξαιρετικού μικρού βαθμού διασπάσεως των μορίων του νερού, η συγκέντρωσή τους παραμένει σταθερή και ίση μέ:

$$(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ moles/ltr}$$

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

$$K \cdot (\text{H}_2\text{O}) = K \cdot 55,55 = (\text{H}^+) (\text{OH}^-)$$

ή

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-)$$

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

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

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

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

Τό γεγονός ότι τό γινόμενο της συγκεντρώσεως των ιόντων του νερού είναι σταθερό, έχει τίσ παρακάτω συνέπειες:

Αν προστεθεί όξύ στό νερό, ή συγκέντρωση των H^+ αύξάνεται, μέ άποτέλεσμα ή συγκέντρωση των OH^- νά ελαττώνεται, ώστε τό γινόμενο ($\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-$) νά παραμένει σταθερό και ίσο μέ 10^{-14} στους 25°C .

Αντίθετα, αν προστεθεί κάποια βάση στό νερό, τότε αύξάνεται ή συγκέντρωση των ιόντων OH^- , όπότε ελαττώνεται ή συγκέντρωση των H^+ , ώστε τό γινόμενο ($\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-$) πάλι νά παραμένει σταθερό, ίσο μέ 10^{-14} στους 25°C .

Από τά παραπάνω, προκύπτει τό συμπέρασμα ότι σε όποιοδήποτε ύδατικό διάλυμα όξέος, βάσεως ή άλατος οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- μεταβάλλονται μέ τέτοιο τρόπο, ώστε τό γινόμενό τους νά είναι πάντοτε ίσο μέ 10^{-14} στους 25°C .

Επειδή οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- είναι συνήθως πολύ μικρές και έκφράζονται μέ κάποια άρνητική δύναμη του δέκα, δηλαδή:

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

διατυπώθηκε από τόν *Sørensen* ή άποψη νά έκφράζονται οι συγκεντρώσεις αυτές μέ τόν αντίθετο δεκαδικό λαγάριθμό τους. Ο *Sørensen* έδωσε στόν αριθμό αυτό τό σύμβολο pH από τά άρχικά γράμματα της έκφράσεως *Puissance Hydrogène*

(δύναμη που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου) καί pOH αντίστοιχα γιά τή συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου. Κατά συνέπεια:

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

$$pH = -\log (H^+)$$

καί

pOH είναι ο αντίθετος δεκαδικός λογάριθμος τής συγκεντρώσεως των ιόντων υδροξυλίου, δηλαδή:

$$pOH = -\log (OH^-)$$

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

Τό άθροισμα του pH καί του pOH οποιουδήποτε υδατικού διαλύματος είναι ίσο μέ 14 στους $25^\circ C$.

Αν πρόκειται γιά έντελώς καθαρό νερό, είναι:

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

Τό pH καί τό pOH του καθαρού νερού είναι ίσα μέ 7 στους $25^\circ C$.

Στόν πίνακα 5.4.1 αναγράφονται οί τιμές του pH καί του pOH διαλυμάτων ισχυρών οξέων καί βάσεων (πού, ως γνωστό, υφίστανται πλήρη διάσταση) σέ διάφορες κανονικότητες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4.1

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

Από τόν πίνακα, προκύπτει ότι κάθε διάλυμα του οποίου τό pH είναι μικρότερο από 7, είναι οξινό, ενώ, αν είναι μεγαλύτερο από 7 είναι αλκαλικό (βασικό).

Παράδειγμα 1.

Νά υπολογισθεί τό pH διαλύματος νιτρικού οξέος, HNO_3 , περιεκτικότητας

0,063% κατ' όγκον. Δίνεται τό μοριακό βάρος του όξέος ίσο μέ 63.

Λύση.

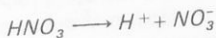
Γιά νά υπολογισθεΐ τό pH, πρέπει πρώτα νά βρεθεΐ ή συγκέντρωση των H^+ .

Στά 100 ml διαλύματος περιέχονται 0,063 g όξέος.

Στά 1000 ml διαλύματος περιέχονται 0,63 g

$$\eta \frac{0,63}{63} = 10^{-2} \text{ moles } \acute{\alpha}\xi\acute{\epsilon}\omicron\varsigma$$

Άρα ή συγκέντρωση του όξέος είναι $10^{-2} M (= 10^{-2} \text{ moles/lit})$. Έπειδή τό HNO_3 είναι ίσχυρό όξύ διίσταται πλήρως στό νερό:



θά πρέπει τά $10^{-2} \text{ moles/lit}$ του όξέος νά δώσουν $10^{-2} \text{ gram-ions/lit}$ ίόντα H^+ . Άρα, θά είναι:

$$(H^+) = 10^{-2} \text{ gram-ions/lit} \quad \text{καί}$$

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

Παράδειγμα 2.

Νά υπολογισθεΐ τό pH διαλύματος άμμωνίας 0,01 M, άν δίνεται ή $K_w = 10^{-14}$ καί ότι ή διάσταση της άμμωνίας στή συγκέντρωση αυτή είναι 4,15%.

Λύση.

Ή άμμωνία είναι άσθενής βάση καί διίσταται στό νερό, σύμφωνα μέ τήν άμφίδρομη αντίδραση:



Άπό τόν όρισμό του βαθμού διαστάσεως (α) προκύπτει ότι:

$$(NH_4^+) = (OH^-) = \alpha C$$

όπου C είναι ή συνολική συγκέντρωση των άδιστάτων καί έν διαστάσει μορίων της άμμωνίας στό διάλυμα, δηλαδή $C = 0,01 M (= 0,01 \text{ moles/lit})$. Άρα θά είναι:

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

Είναι όμως γνωστό ότι γιά κάθε ύδατικό διάλυμα ίσχύει:

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

Άπό τήν τελευταία σχέση, προκύπτει:

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

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

Παράδειγμα 3.

Νά υπολογισθεῖ τό pH διαλύματος νιτρώδους ὀξέος, HNO_2 , περιεκτικότητας 0,15 M, ἄν δίνεται ἡ σταθερά διαστάσεως τοῦ ὀξέος $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Λύση.

Τό HNO_2 ὡς ἀσθενές ὀξύ διίσταται, σύμφωνα μέ τήν ἀμφίδρομη ἀντίδραση:



Ἐστω ὅτι ἀπό τά συνολικά moles/lit τοῦ ὀξέος (δηλ. τά 0,15 moles/lit) διίστανται x moles/lit. Ἀπό τήν παραπάνω ἀντίδραση εἶναι φανερό ὅτι τά x moles/lit τοῦ ὀξέος, πού θά διασταθοῦν, θά δώσουν x gram-ions/lit H^+ καί x gram-ions/lit NO_2^- . Ἄρα θά περισσέψουν $(0,15 - x)$ moles/lit ἀδιάστατου νιτρώδους ὀξέος. Θά εἶναι, δηλαδή, μετά τήν ἀποκατάσταση τῆς χημικῆς ἰσορροπίας:

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

Ἀπό τήν ἔκφραση τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ νιτρώδους ὀξέος:

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

καί μέ ἀντικατάσταση τῶν συγκεντρώσεων καί τῆς K_a ἀπό τίς τιμές τους, προκύπτει:

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

$$\begin{aligned} \text{ἀπό ὅπου } x &= 8 \cdot 10^{-3} = (\text{H}^+) \text{ καί κατά συνέπεια } \text{pH} = -\log(\text{H}^+) = -\log(8 \cdot 10^{-3}) \\ &= -\log 8 - \log 10^{-3} = -0,9 + 3 = 2,1. \end{aligned}$$

5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα.

Ὅρισμένα διαλύματα ἔχουν τήν ιδιότητα νά διατηροῦν τό pH τους πρακτικά σταθερό, ὅταν προστεθοῦν σέ αὐτά μικρές ἀλλά ὑπολογίσιμες ποσότητες ἰσχυρῶν ὀξέων ἢ βάσεων.

Τά διαλύματα αὐτά ὀνομάζονται **ρυθμιστικά διαλύματα** καί εἶναι συνήθως προιόντα μερικῆς ἐξουδετερώσεως ἀσθενῶν ὀξέων ἀπό ἰσχυρές βάσεις ἢ ἀσθενῶν βάσεων ἀπό ἰσχυρά ὀξέα. Πρόκειται δηλαδή γιά διαλύματα, στά ὁποῖα ἡ διαλυμένη οὐσία εἶναι μίγμα ἀσθενοῦς ὀξέος καί ἁλατός του, ὅπως π.χ. τό μίγμα ὀξικοῦ ὀξέος καί ὀξικοῦ νατρίου, ἢ μίγμα ἀσθενοῦς βάσεως καί ἁλατός της, ὅπως π.χ. τό μίγμα ἀμμωνίας καί χλωριούχου ἀμμωνίου.

5.6 Δεῖκτες.

Δεῖκτες ὀνομάζονται οἱ ἐνώσεις, οἱ ὁποῖες ἔχουν τήν ιδιότητα νά μεταβάλλουν

τό χρώμα τους μέσα σέ αύστηρά καθορισμένα όρια τοῦ pH.

Οἱ ενώσεις αὐτές εἶναι συνήθως ἀσθενή ὀργανικά ὀξέα ἢ ἀσθενεῖς ὀργανικές βάσεις, τῶν ὁποίων τὰ ἀδιάσπαστα μόρια ἔχουν διαφορετικό χρώμα ἀπό τὰ ἀντίστοιχα ἰόντα, στὰ ὁποῖα δίδονται τὰ μόρια αὐτά κατὰ τή διάλυσή τους στό νερό.

Οἱ δείκτες χρησιμοποιοῦνται στόν προσδιορισμό τῆς τιμῆς τοῦ pH κατὰ προσέγγιση, καθὼς καί στόν ποσοτικό προσδιορισμό ὀξέων ἢ βάσεων, μέ τήν ὀγκομετρική μέθοδο. Κατὰ τή μέθοδο αὕτη μετῶνται ὁ ὄγκος προτύπου διαλύματος ὀξέος ἢ βάσεως γνωστής περοεκτικότητας, πού ἀπαιτεῖται γιά τήν πλήρη ἐξουδετέρωση ὀρισμένου ὄγκου διαλύματος βάσεως ἢ ὀξέος ἀντίστοιχα ἀγνωστής περικτικότητας. Ὁ δείκτης στήν περίπτωση αὕτη χρησιμοποιεῖται γιά τόν καθορισμό τοῦ τελικοῦ σημείου, δηλαδή τοῦ σημείου στό ὁποῖο ἡ ἐξουδετέρωση ἔχει ὀλοκληρωθεῖ.

5.7 Ὑδρόλυση.

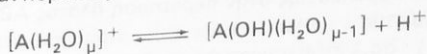
Κατὰ τή διάλυση τῶν ἀλάτων στό νερό, τὰ ἰόντα τους προσλαμβάνουν μόρια νεροῦ καί ἐφυδατώνονται.

Ἔτσι, κατὰ τή διάλυση τοῦ ἁλτος AB στό νερό, τὰ ἰόντα τοῦ A^+ καί B^- βρίσκονται μέ τή μορφή $[A(H_2O)_\mu]^+$ καί $[B(H_2O)_\nu]^-$ ἀντίστοιχα, ὅπου μ καί ν βρισκονται μέ τή μορφή ἀριθμοί, πού ἐξαρτῶνται ἀπό τό μέγεθος καί τό φορτίο τοῦ ἰόντος. Τά πο- φυσικοὶ ἀριθμοί, πού ἐξαρτῶνται ἀπό τό μέγεθος καί τό φορτίο τοῦ ἰόντος, κάτω ἀπό τήν ἐ- λικά μόρια τοῦ νεροῦ, πού βρίσκονται προσκολλημένα στὰ ἰόντα, κάτω ἀπό τήν ἐ- πίδραση τοῦ ἡλεκτροστατικού πεδίου τοῦ ἰόντος πολώνονται ἀκόμα περισσότερο μέ ἀποτέλεσμα νά παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση νά ἀποδώσουν H^+ ἢ OH^- . Ἀπό τὰ ἐφυδατωμένα ἰόντα, ἐκεῖνα πού διευκολύνουν περισσότερο τήν ἀπόσπα- ση ἰόντων H^+ ἢ OH^- ἀπό τὰ μόρια νεροῦ τῆς ἐφυδατώσεως, εἶναι ὅσα ἔχουν μικ- ρό ὄγκο καί μεγάλο φορτίο.

Ἡ ἀντίδραση, λοιπόν, τοῦ νεροῦ μέ ἕνα τουλάχιστον ἀπό τὰ ἰόντα ἑνός ἁλτος, ἢ ὁποῖα ὀδηγεῖ στή μεταβολή τῆς συγκεντρώσεως τῶν H^+ τοῦ διαλύματος, ὀνομάζεται **ὕδρόλυση**.

Ἡ ἀμεση συνέπεια τῆς ὕδρόλύσεως εἶναι τό γεγονός ὅτι τὰ διαλύματα ὀρισμένων κανονικῶν (οὐδετέρων) ἀλάτων παρουσιάζουν ὀξινο ἢ ἀλκαλικό χαρακτήρα.

Ἡ ὕδρόλυση, ἐπομένως, στή περίπτωση ἑνός ἁλτος AB, μπορεῖ γενικά νά πε- ριγραφεῖ ἀπό τίς ἀντιδράσεις:



ἢ ἂν, γιά λόγους ἀπλότητος παραλειφθοῦν τὰ μόρια νεροῦ τῆς ἐφυδατώσεως, πού δέν δίδονται:



Στήν πραγματικότητα καί μέ βάση τίς ἀντιλήψεις *Brønsted* καί *Lowry* γιά τὰ ὀξέα καί τίς βάσεις, ἡ ὕδρόλυση εἶναι ἀντίδραση τοῦ νεροῦ μέ θετικά φορτισμένα ὀξέα (A^+), πρὸς σχηματισμό ἀσθενοῦς βάσεως (AOH) καί ἰόντων H^+ ἢ μέ ἀρνητικά

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

"Αν θεωρήσουμε τό φαινόμενο τής υδρολύσεως σέ σχέση μέ τό είδος του ιόντος πού υδρολύεται στό άλας, διακρίνομε τίσ παρακάτω τέσσερις περιπτώσεις:

1) "Άλατα, τών οποίων τό κατιόν υδρολύεται ίσχυρά, ένώ τό άνιόν άμελητέα. Τά άλατα αυτά προέρχονται από έξουδετέρωση ασθενών βάσεων από ίσχυρά οξέα και τά διαλύματά τους παρουσιάζουν όξινο χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τό χλωριούχο άμμώνιο (NH_4Cl), τό νιτρικό άμμώνιο (NH_4NO_3) και γενικά τά άλατα του άμμωνίου μέ ίσχυρά άνόργανα οξέα.

2) "Άλατα, τών οποίων τό άνιόν υδρολύεται ίσχυρά, ένώ τό κατιόν άμελητέα. Τά άλατα αυτά προέρχονται από τήν έξουδετέρωση ασθενών οξέων από ίσχυρές βάσεις και τά διαλύματά τους παρουσιάζουν βασικό χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τά κυανιοϋχα, θειοϋχα, άνθρακικά, φωσφορικά κ.ά. άλατα τών άλκαλίων και άλκαλικών γαιών.

3) "Άλατα, τών οποίων και τό κατιόν και τό άνιόν υδρολύονται ίσχυρά. Τά άλατα αυτά προέρχονται από τήν έξουδετέρωση ασθενών οξέων από ασθενείς βάσεις και τά διαλύματά τους παρουσιάζουν όξινο, βασικό ή ουδέτερο χαρακτήρα, άνάλογα μέ σχετικό βαθμό υδρολύσεως του κατιόντος και του άνιόντος.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τά κυανιοϋχα, θειοϋχα, άνθρακικά και φωσφορικά άλατα του άμμωνίου.

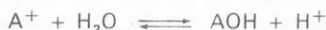
4) "Άλατα, τών οποίων δέν υδρολύεται ούτε τό κατιόν ούτε τό άνιόν. Τά άλατα αυτά προέρχονται από τήν έξουδετέρωση ίσχυρών οξέων από ίσχυρές βάσεις και τά διαλύματά τους παρουσιάζουν ουδέτερο χαρακτήρα.

Παραδείγματα αλάτων αυτού του είδους είναι τά χλωριοϋχα, νιτρικά, χλωρικά κ.ά. άλατα τών άλκαλίων.

Βαθμός υδρολύσεως, ονομάζεται τό κλάσμα του $moles$ του άλατος πού έχει υποστεί υδρόλυση.

Δηλαδή ό βαθμός υδρολύσεως α είναι ίσος μέ τό λόγο τής συγκεντρώσεως (σέ $moles$ ανά λίτρο) του άλατος, πού υδρολύθηκε, προς τή συνολική συγκεντρωση του άλατος, πού έχει διαλυθεί στό νερό. Παίρνει τιμές μεταξύ μηδέν και ένα ($0 < \alpha < 1$) κατά τρόπο άνάλογο προς τό βαθμό διαστάσεως.

"Εστω ή ίσορροπία υδρολύσεως στήν περίπτωση άλατος AB , του οποίου μόνο τό κατιόν A^+ υδρολύεται:



Αυτή περιγράφεται από τή σχέση:

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

"Επειδή όμως, όπως έχει άναφερθεί, ή συγκεντρωση του νερού είναι περίπου σταθερή και ίση μέ $55,55 \text{ moles/lit}$, ή παραπάνω σχέση γράφεται:

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

Η νέα σταθερά K_h ονομάζεται **σταθερά υδρολύσεως** του ιόντος A^+ και, κατ'έπекταση, του άλατος AB . Η σταθερά αυτή μπορεί νά εκφρασθεῖ σέ συνάρτηση μέ τή σταθερά τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ιόντων τοῦ νεροῦ K_w καί τή σταθερά διαστάσεως τῆς ασθενοῦς βάσεως, πού σχηματίζεται κατά τήν υδρόλυση:

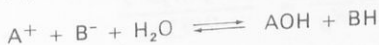
$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Μέ ανάλογο τρόπο, ἄν πρόκειται γιά ἄλας AB , τοῦ ὁποῖου υδρολύεται μόνο τό ἀνίον B^- , ἡ σταθερά υδρολύσεως ἐκφράζεται ἀπό τή σχέση:

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

ὅπου K_a εἶναι ἡ σταθερά διαστάσεως τοῦ ασθενοῦς ὀξέος BH , πού σχηματίζεται κατά τήν υδρόλυση τοῦ ἀνιόντος B^- .

Τέλος, στήν περίπτωση ἄλατος AB , τοῦ ὁποῖου τόσο τό κατιόν A^+ ὅσο καί τό ἀνίον B^- υδρολύονται, ἡ υδρόλυση θά ἐκφράζεται μέ τήν ἰσορροπία:



καί ἡ σταθερά υδρολύσεως τοῦ ἄλατος μέ τή σχέση:

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

Μέ τρόπο ἀνάλογο πρὸς τή σταθερά διαστάσεως, ἡ σταθερά υδρολύσεως ἐξαρτᾶται ἀπό τή θερμοκρασία. Ὁ βαθμός υδρολύσεως ἐξαρτᾶται ἀπό τή θερμοκρασία, τή συγκέντρωση τοῦ ἄλατος καί τήν προσθήκη κοινοῦ ιόντος, ὅπως ἀκριβῶς ὁ βαθμός διαστάσεως.

Παράδειγμα 1.

Νά βρεθεῖ τὸ pH διαλύματος κυανιοῦχου καλίου (KCN) 0,1 M. Δίνεται ὁ βαθμός υδρολύσεως τοῦ ἄλατος στή συγκέντρωση αὐτή $1,55 \cdot 10^{-2}$ καί $K_w = 10^{-14}$.

Λύση.

Ἀπό τὸ ἄλας KCN υδρολύεται μόνο τὸ ἀνίον CN^- κατά τήν ἰσορροπία:



Σύμφωνα μέ τόν ὀρισμὸ τοῦ βαθμοῦ υδρολύσεως α θά εἶναι:

$$(HCN) = (OH^-) = \alpha C$$

ὅπου $C = 0,1$ M, δηλαδή ἡ συνολικὴ συγκέντρωση τοῦ ἄλατος, πού διαλύθηκε στὸ νερό. Ἄρα:

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

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

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

Παράδειγμα 2.

Νά υπολογισθεί τό pH διαλύματος χλωριούχου άμμωνίου (NH_4Cl) 1 M, άν δίνε-
ται ή σταθερά διασάσεως τής άμμωνίας (NH_3) $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$ και ή $K_w = 10^{-14}$.

Λύση.

Άπό τό άλας NH_4Cl ύδρολύεται μόνο τό κατιόν NH_4^+ , κατά τήν Ισορροπία:



ή όποία περιγράφεται άπό τή σχέση:

$$K_h = \frac{K_w}{K_\beta} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{NH}_4^+)}$$

Έστω ότι άπό τό 1 mole/lit του NH_4Cl έχει ύδρολυθεί τό κλάσμα του x mole/lit, όπότε θά εΐναι μετά τήν άποκατάσταση τής χημικής Ισορροπίας:

$$(\text{NH}_4^+) = (1 - x) \text{ gram-ions/lit } (\text{NH}_3) = x \text{ moles/lit και } (\text{H}_3\text{O}^+) = x \text{ gram-ion/lit.}$$

Ή σχέση, λοιπόν, τής σταθεράς ύδρολύσεως γράφεται:

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

άπό όπου προκύπτει $x = 2,35 \cdot 10^{-5}$, άν θεωρήσουμε ότι τό x εΐναι πολύ μικρός σε σχέση μέ τό 1, όπότε ό παρονομαστής του δευτέρου μέλους λαμβάνεται ίσος περί-
που μέ 1. Εΐναι λοιπόν:

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{H}^+) = x = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ gram-ions/lit και}$$

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

5.8 Έρωτήσεις.

1. Τί όνομάζεται βαθμός Ιονισμού ή διασάσεως άσθενούς ηλεκτρολύτη και άπό ποιούς παράγοντες εξαρτάται;
2. Τί εΐναι ή σταθερά Ιονισμού ή διασάσεως άσθενούς ηλεκτρολύτη και άπό ποιούς παράγοντες εξαρτάται;
3. Πώς διατυπώνεται ό Νόμος άραίωσης του Ostwald;
4. Τί καλεΐται «έπίδραση κοινού Ιόντος» και ποιά ή επίδρασή του στο βαθμό διασάσεως τών άσθε-
νών ηλεκτρολυτών;

5. Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση των H^+ , όταν σ' ένα διάλυμα όξιου όξέος προστεθεί μικρή ποσότητα όξιου νατρίου (CH_3COONa) και γιατί;
6. Τι ονομάζεται σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ενός δυσδιάλυτου αλατος και από ποιούς παράγοντες εξαρτάται;
7. Πώς ορίζονται η K_w και το pH ;
8. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα; Νά αναφέρετε ένα παράδειγμα ρυθμιστικού διαλύματος.
9. Τι καλείται «ύδρόλυση»; Ποιό είναι τό άμεσο άποτέλεσμά της;
10. Μέ ποιές γενικές αντίδράσεις μπορεί νά περιγραφεί τό φαινόμενο τής ύδρολύσεως;
11. Σέ ποιές κατηγορίες διακρίνονται τά άλατα ανάλογα μέ τόν τρόπο ύδρολύσεώς τους;
12. Τι είναι βαθμός ύδρολύσεως και τί σταθερά ύδρολύσεως;
13. Πώς θά έπηρεασθεί ό βαθμός ύδρολύσεως διαλύματος KCN αν προστεθεί σ' αυτό διάλυμα KOH ;
14. Ποϋ άποδίδετε τό γεγονός ότι κατά τή διάλυση του Na_2CO_3 στο νερό ό βαθμός ύδρολύσεως των $CO_3^{=}$ κατά τό πρώτο στάδιο είναι πολύ μεγαλύτερος από τό βαθμό ύδρολύσεως των HCO_3^- κατά τό δεύτερο στάδιο;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

ΟΞΕΙΔΩΣΗ — ΑΝΑΓΩΓΗ

6.1 Γενικά περί της οξειδώσεως και της αναγωγής — Άριθμός οξειδώσεως.

Οι χημικές αντιδράσεις διακρίνονται γενικά σε δύο κατηγορίες:

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

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

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

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

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

Αρχικά και πρίν γίνει γνωστή η ηλεκτρονική δομή των ατόμων, είχαν δοθεί στην οξείδωση και την αναγωγή οι εξής όρισμοί:

Όξείδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με τό οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία χημική ένωση.

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

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



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

μαῦρο οξειδίο του χαλκού. Σύμφωνα με τόν παραπάνω ὀρισμό, κατά τήν αντίδραση αὐτή, ὁ χαλκός οξειδώνεται, ἐπειδή ἐνώνεται μέ τό ὀξυγόνο. Ὅπως ὁμως διαπιστώνεται εὐκόλα, ἐνῶ πρίν ἀπό τήν αντίδραση τόσο ὁ μεταλλικός χαλκός ὅσο καί τό ἀέριο ὀξυγόνο ἔχουν σθένος μηδέν, στό σχηματιζόμενο οξειδίο του χαλκού, ὁ χαλκός ἔχει σθένος $2+$ τό δέ ὀξυγόνο $2-$.

Τό φαινόμενο αὐτό τῆς αὐξήσεως τοῦ θετικοῦ σθένους τοῦ στοιχείου (δηλαδή τοῦ χαλκού) ὀνομάζεται οξειδωση, ἐνῶ τό φαινόμενο τῆς μειώσεως τοῦ θετικοῦ σθένους ἢ τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀρνητικοῦ σθένους (δηλαδή τοῦ ἄξυγόνου) ὀνομάζεται ἀναγωγή.

Ἄν ἐξετάσουμε τή μεταβολή τῆς ηλεκτρονικῆς δομῆς τοῦ χαλκοῦ καί τοῦ ὀξυγόνου πρίν καί μετά ἀπό τήν αντίδραση, παρατηροῦμε ὅτι σέ αὐτήν ὁ μέν χαλκός ἀποβάλλει δύο ηλεκτρόνια καί μετατρέπεται σέ ἰόν Cu^{++} , τό δέ ὀξυγόνο προσλαμβάνει τά δύο ηλεκτρόνια τοῦ χαλκοῦ καί μετατρέπεται σέ O^{--} . Ἐπειδή μάλιστα τό ὀξυγόνο εἶναι πάρα πολύ ηλεκτραρνητικό στοιχεῖο, κατά τήν ἔνωσή του μέ τά στοιχεῖα (ἐκτός τό φθόριο) ἀφαιρεῖ πάντοτε αὐτά τά ηλεκτρόνια.

Τά ἀντίθετα συμβαίνουν κατά τήν ἀναγωγή, ἡ ὁποία, ὅπως ἀναφέρθηκε, εἶχε ὀρισθεῖ ἀρχικά σάν ἔνωση τῶν στοιχείων μέ τό ὕδρογόνο. Τό ὕδρογόνο δηλαδή, κάθε φορά πού ἀντιδρά μέ τά στοιχεῖα (ἐκτός ἀπό τά μέταλλα), ἔχει σάν τύση νά προσφέρει τό μοναδικό του ηλεκτρόνιο στό στοιχεῖο μέ τό ὁποῖο ἐνώνεται καί τό ὁποῖο ἀνάγεται. Ἡ ἀναγωγή δηλαδή τοῦ στοιχείου, κατά τήν ἔνωσή του μέ τό ὕδρογόνο, ἔχει σάν ἀποτέλεσμα τήν αὐξηση τοῦ ἀρνητικοῦ του σθένους, πού συνοδεύει τήν πρόσληψη τοῦ ηλεκτρονίου ἀπό τό ὕδρογόνο.

Μέ βάση τά παραπάνω:

Ὁξειδωση ἐνός στοιχείου εἶναι ἡ ἀποβολή ηλεκτρονίων ἀπό αὐτό, ἐνῶ ἀναγωγή ἐνός στοιχείου εἶναι ἡ πρόσληψη ηλεκτρονίων ἀπό αὐτό.

Ἀπό τά παραπάνω ὁμως εἶναι φανερό ὅτι, γιά νά γίνει οξειδωση, δέν εἶναι ὅπως σιδήποτε ἀπαραίτητο τό ὀξυγόνο, ἀλλά ὁποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχεῖο, πού ἔχει μεγάλη τάση νά προσλαμβάνει ηλεκτρόνια, ὅπως π.χ. τά ἀλογόνα. Προφανῶς ὅσο περισσότερο οξειδωτικό εἶναι ἕνα στοιχεῖο, ὅσο περισσότερο ηλεκτραρνητικό εἶναι, δηλαδή ὅσο μεγαλύτερη τάση ἔχει νά προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Ἐπομένως, τά περισσότερο οξειδωτικά στοιχεῖα εἶναι τό φθόριο, ὀξυγόνο καί χλώριο, τά ὁποῖα εἶναι καί τά περισσότερο ηλεκτραρνητικά.

Κατά τρόπο ἀνάλογο, γιά νά γίνει μία ἀναγωγή, δέν εἶναι ὅπως σιδήποτε ἀπαραίτητο τό ὕδρογόνο ἀλλά καί ὁποιοδήποτε ηλεκτροθετικό στοιχεῖο, πού ἔχει μεγάλη τάση νά ἀποβάλλει ηλεκτρόνια, ὅπως π.χ. τά μέταλλα τῶν ἀλκαλίων. Τόσο δέ περισσότερο ἀναγωγικό εἶναι ἕνα στοιχεῖο, ὅσο περισσότερο ηλεκτροθετικό εἶναι, δηλαδή ὅσο μεγαλύτερη τάση ἔχει νά ἀποβάλλει ηλεκτρόνια. Ἐτσι, ἐκτός ἀπό τά μέταλλα τῶν ἀλκαλίων, πολύ ἀναγωγικά εἶναι τό ἀσβέστιο, μαγνήσιο, ἀργίλιο κ.ἄ.

Μέ βάση τά παραπάνω:

Ὁξειδωτικά σώματα, δηλαδή σώματα, πού μποροῦν νά προκαλέσουν οξειδωση, εἶναι τά στοιχεῖα τά ὁποῖα ἔχουν τήν τάση νά προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ἢ οἱ χημικές ἐνώσεις, πού περιέχουν οξειδωτικά στοιχεῖα.

Ἀναγωγικά σώματα, δηλαδή σώματα, πού μποροῦν νά προκαλέσουν ἀναγωγή, εἶναι τά στοιχεῖα, τά ὁποῖα ἔχουν τήν τάση νά ἀποβάλλουν ηλεκτρόνια ἢ οἱ χημικές ἐνώσεις, πού περιέχουν ἀναγωγικά στοιχεῖα.

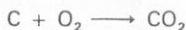
Ὅπως ἀναφέρθηκε κατά τήν οξειδωση, τό στοιχεῖο πού οξειδώνεται ἀποβάλλει

ηλεκτρόνια. Αυτά προσλαμβάνονται από τό στοιχείο πού προκαλεί τήν οξειδωση, τό όποιο καί ανάγεται. Επίσης, κατά τήν αναγωγή, τό στοιχείο πού ανάγεται προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Αυτά του τά παρέχει τό στοιχείο πού προκαλεί τήν αναγωγή, τό όποιο καί οξειδώνεται.

Έπομένως, οι αντιδράσεις οξειδώσεως καί αναγωγής αλληλοσυνδέονται καί λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, αντισταθμίζοντας ή μία τήν άλλη στήν πρόσληψη καί αποβολή ηλεκτρονίων. Γιά τό λόγο αυτό, οι αντιδράσεις οξειδώσεως καί αναγωγής ονομάζονται *αντιδράσεις οξειδοαναγωγής*.

6.2 Άριθμός οξειδώσεως.

Έκτός από τίς αντιδράσεις οξειδώσεως καί αναγωγής, κατά τίς όποίες λαμβάνει χώρα αποβολή καί πρόσληψη ηλεκτρονίων, υπάρχουν καί άλλες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, στίς όποίες δέν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως π.χ. ή καύση του άνθρακα:



Τό διοξείδιο του άνθρακα, πού σχηματίζεται κατά τήν παραπάνω αντίδραση, είναι όμοιοπολική ένωση, έχει δηλαδή σχηματισθεί από άμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων. Άρα, στήν περίπτωση αυτή δέν έχει λάβει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, ώστε νά σχηματισθούν ιόντα, όπως γίνεται στίς έτεροπολικές ενώσεις.

Στίς οξειδοαναγωγικές, λοιπόν, αντιδράσεις, πού περιλαμβάνουν μόνο όμοιοπολικές ενώσεις, ή οξείδωση καί ή αναγωγή δέν καλύπτονται από τόν παραπάνω όρισμό, διότι δέν λαμβάνει χώρα ούτε αποβολή ούτε πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Γιά τήν παρακολούθηση άκριβώς του μηχανισμού του συνόλου των αντιδράσεων οξειδώσεως καί αναγωγής, έχει εισαχθεί ό όρος του άριθμού οξειδώσεως.

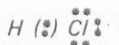
Έτσι, γιά τίς έτεροπολικές ενώσεις, *άριθμός οξειδώσεως είναι τό πραγματικό φορτίο, πού έχει κάθε ίόν*. Γιά τίς όμοιοπολικές έξ άλλου ενώσεις, *άριθμός οξειδώσεως είναι τό φαινομενικό φορτίο, πού αποκτούν τά άτομα άν τά κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων αποδοθούν στό ηλεκτραρνητικότερο από τά άτομα πού ένώνονται*.

Παράδειγμα 1.

Έστω ή έτεροπολική ένωση χλωριούχο νάτριο (Na^+Cl^-), ή όποία, όπως είναι γνωστό αποτελείται από ιόντα Na^+ καί ιόντα Cl^- . Στήν ένωση αυτή, ό άριθμός οξειδώσεως του Na είναι +1 ενώ του χλωρίου -1.

Παράδειγμα 2.

Έστω ή όμοιοπολική ένωση ύδροχλώριο (HCl). Τά δύο άτομα έδώ συγκρατούνται μέ ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, τό όποιο έχει προκύψει από τήν άμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε άτομο:

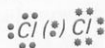


Άν τώρα θεωρηθεί ότι τό κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων ανήκει έξ ολοκλήρου στό χλώριο, πού είναι ηλεκτραρνητικότερο από τό ύδρογόνο, τότε αυτό θά αποκτήσει ένα φαινομενικό φορτίο -1, ενώ τό ύδρογόνο θά αποκτήσει ένα επίσης

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

Παράδειγμα 3.

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



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

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

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

2) Στις έτεροπολικές ενώσεις:

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

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

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

3) Στις ομοιοπολικές ενώσεις:

α) Το περισσότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο έχει αρνητικό αριθμό οξειδώσεως, ενώ το περισσότερο ηλεκτροθετικό έχει θετικό. Η απόλυτη τιμή του αριθμού οξειδώσεως είναι ίση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, τα οποία το άτομο του στοιχείου συνεισφέρει, για να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με διαφορετικά από αυτό άτομα.

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

Τέλος, ἐνῶ στό CH_4 ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ ἀνθρακα εἶναι -4 , στό αἰθάνιο (CH_3CH_3) εἶναι -3 (διότι ἐνώνεται μόνο μέ 3 ἄτομα H), στό αἰθυλένιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) εἶναι -2 (διότι ἐνώνεται μόνο μέ 2 ἄτομα H) καί στό ἀκετυλένιο ($\text{CH} \equiv \text{CH}$) εἶναι -1 (διότι ἐνώνεται μόνο μέ 1 ἄτομο H).

β) Στοιχεῖα, ὅπως ὁ ἀνθρακας, τό πυρίτιο, τό ἄζωτο, ὁ φωσφόρος, τό χλώριο καί ἄλλα ἀμέταλλα, καθῶς ἐπίσης καί ὀρισμένα μέταλλα, ὅπως π.χ. τό μαγγάνιο, τό χρώμιο κ.ἄ., ὅταν ἀποτελοῦν κεντρικά ἄτομα ὁμοιοπολικῆς κατασκευῆς μορίων ἢ ιόντων, ὅπως π.χ. στά ἀνθρακικά, πυριτικά, νιτρικά, θειικά, χλωρικά, ὑπερμαγγανικά καί διχρωμικά ἀντίστοιχα, ἔχουν κατὰ κανόνα θετικό ἀριθμό ὀξειδώσεως.

γ) Τό φθόριο ἔχει πάντοτε ἀριθμό ὀξειδώσεως -1 , τό ὀξυγόνο -2 (ἐκτός ἀπό τήν ἐνωσή του μέ τό φθόριο OF_2 , ὅπου ἔχει $+2$ καί τά ὑπεροξειδία $[-\text{O}-\text{O}-]$, ὅπου ἔχει -1). Τό ὕδρογόνο ἔχει πάντοτε ἀριθμό ὀξειδώσεως $+1$, ἐκτός ἀπό τίς ὑδρογονοῦχες ἐνώσεις τῶν μετάλλων (ὑδρίδια π.χ. NaH , CaH_2), ὅπου ἔχει -1 .

δ) Τέλος, στίς οὐδέτερες μοριακές ἐνώσεις, τό ἄθροισμα τῶν ἀριθμῶν ὀξειδώσεως τῶν ἀτόμων, πού τίς ἀποτελοῦν, εἶναι ἴσο μέ τό μηδέν.

Παράδειγμα 4.

Νά βρεθεῖ ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ φωσφόρου στό πυροφωσφορικό ὀξύ ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Ἐστω x ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ φωσφόρου στό πυροφωσφορικό ὀξύ. Σύμφωνα μέ τούς παραπάνω κανόνες, θά εἶναι:

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

Ἄρα, ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ φωσφόρου στό πυροφωσφορικό ὀξύ εἶναι $+5$.

Παράδειγμα 5.

Νά βρεθεῖ ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ χρωμίου στό διχρωμικό ἰόν ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Ἄν εἶναι x ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ χρωμίου στό διχρωμικό ἰόν, τότε, σύμφωνα μέ τούς παραπάνω κανόνες, θά εἶναι:

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

Ἄρα ὁ ἀριθμός ὀξειδώσεως τοῦ χρωμίου ἐδῶ εἶναι $+6$.

Μέ τή βοήθεια τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως, εἶναι δυνατό νά δοθεῖ ὁ παρακάτω πλήρης ὀρισμός γιά τήν ὀξείδωση καί τήν ἀναγωγή, ὥστε νά περιλαμβάνονται τόσο οἱ ἑτεροπολικές, ὅσο καί οἱ ὁμοιοπολικές ἐνώσεις:

Ὄξείδωση εἶναι ἡ αὐξηση τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως ἑνός στοιχείου.

Ἀναγωγή εἶναι ἡ μείωση τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως ἑνός στοιχείου.

6.3 Γραμμοῖσοδύναμα ὀξειδωτικῶν καί ἀναγωγικῶν σωμάτων.

Μέ βάση τούς παραπάνω ὀρισμούς τῆς ὀξειδώσεως καί ἀναγωγῆς, καθορίζονται ὡς ἑξῆς τά γραμμοῖσοδύναμα τῶν ὀξειδωτικῶν καί ἀναγωγικῶν σωμάτων στίς ὀξειδοαναγωγικές ἀντιδράσεις:

Τό γραμμοῖσοδύναμο ὀξειδωτικοῦ στοιχείου εἶναι ἴσο μέ τό γραμμοάτομο τοῦ

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

Τό γραμμοϊσοδύναμο αναγωγικού στοιχείου είναι ίσο με τό γραμμοάτομο του αναγωγικού στοιχείου, διά του αριθμού, ο οποίος εκφράζει την αύξηση του αριθμού οξειδώσεως του στοιχείου κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Κατά προέκταση, προκειμένου γιά οξειδωτικά καί αναγωγικά σώματα χημικές ενώσεις, ισχύει ο όρισμός:

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

Έτσι π.χ. τό υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) δρᾷ οξειδωτικά, διότι ο αριθμός οξειδώσεως του μαγγανίου του μπορεί νά μειωθεί από Mn^{+7} , πού είναι στό υπερμαγγανικό ιόν του, σε Mn^{+2} , δηλαδή κατά 5 μονάδες. Έπομένως, στό υπερμαγγανικό ιόν, τό γραμμοϊσοδύναμο του μαγγανίου, ως οξειδωτικού, θά είναι τό 1/5 του γραμμοατόμου του. Η ποσότητα δέ αυτή του μαγγανίου περιέχεται στό 1/5 του mole του υπερμαγγανικού καλίου. Κατά συνέπεια:

γραμμοϊσοδύναμο KMnO_4 ως οξειδωτικού =

$$= \frac{\text{mole } \text{KMnO}_4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6\text{g } \text{KMnO}_4$$

Κατά τρόπο ανάλογο, τόθειώδες οξύ (H_2SO_3) δρᾷ αναγωγικά, διότι ο αριθμός οξειδώσεως του θείου του μπορεί νά αυξηθεί από S^{+4} , πού είναι στόθειώδες ιόν, σε S^{+6} , πού είναι στόθειικό ιόν, δηλαδή κατά 2 μονάδες. Έπομένως, στόθειώδες ιόν, τό γραμμοϊσοδύναμο του θείου, ως αναγωγικού, θά είναι τό 1/2 του γραμμοατόμου του. Η ποσότητα δέ αυτή του θείου περιέχεται στό 1/2 του mole τουθειώδους οξέος. Κατά συνέπεια:

γραμμοϊσοδύναμο H_2SO_3 ως αναγωγικού =

$$= \frac{\text{mole } \text{H}_2\text{SO}_3}{2} = \frac{82}{2} = 41\text{g } \text{H}_2\text{SO}_3$$

Τέλος, όπως στά διαλύματα των ηλεκτρολυτών, όπου ή κανονικότητα αποτελεί τό συνήθη τρόπο εκφράσεως της περιεκτικότητάς τους έτσι καί στά διαλύματα οξειδωτικών ή αναγωγικών σωμάτων:

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

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

6.4 Τά κυριότερα οξειδωτικά καί αναγωγικά σώματα. Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

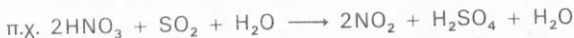
Παρακάτω αναγράφονται τά οξειδωτικά καί αναγωγικά σώματα, πού χρησιμο-

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

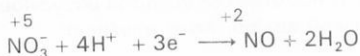
A'. Οξειδωτικά σώματα.

1) Τό νιτρικό οξύ (HNO_3)

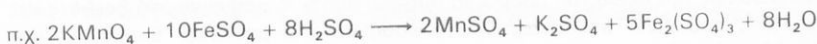
α) Πυκνό διάλυμα:



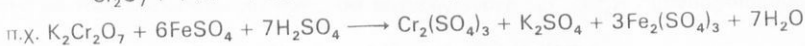
β) Άραιό διάλυμα:



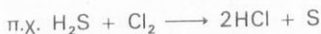
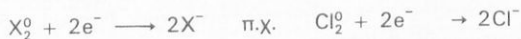
2) Τό υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) σε όξινο περιβάλλον:



3) Τό διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) σε όξινο περιβάλλον:



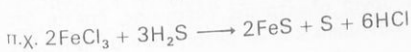
4) Τά αλογόνα (X_2):



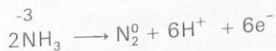
Έκτός από τα παραπάνω, χρησιμοποιούνται επίσης τό υπεροξείδιο του υδρογόνου, όρισμένα οξείδια μετάλλων, όπως τό διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2) και το μολύβδου (PbO_2), τά υποχλωριώδη, χλωρικά και υπερχλωρικά άλατα των αλκαλίων, ή χλωράσβεστος κ.ά.

B'. Αναγωγικά σώματα.

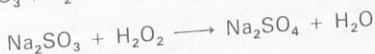
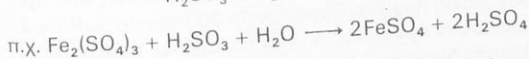
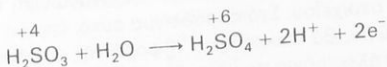
1) Τό υδροθείο (H_2S):



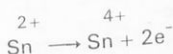
2) 'Η άμμωνία (NH_3):



3) Τό θειώδες όξύ (H_2SO_3) καί τά θειώδη άλατα:



4) 'Ο δισθενής χλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2):

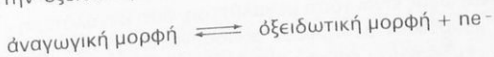


Έκτός από τά παραπάνω, σάν άναγωγικά χρησιμοποιούνται συνήθως καί τά ήλεκτροθετικότερα από τά μέταλλα, τό ύδρογόνο, τό ύδροϊώδιο κ.ά.

'Ο ύπολογισμός τών συντελεστών στίς παραπάνω όξειδοαναγωγικές αντίδράσεις, στηρίζεται στό γεγονός ότι ή *συνολική έλάττωση του άριθμού όξειδώσεως* στά άτομα του *όξειδωτικού στοιχείου*, είναι ίση μέ τή *συνολική αύξηση του άριθμού όξειδώσεως* στά άτομα του *άναγωγικού στοιχείου*.

6.5 Δυναμικό όξειδοαναγωγής.

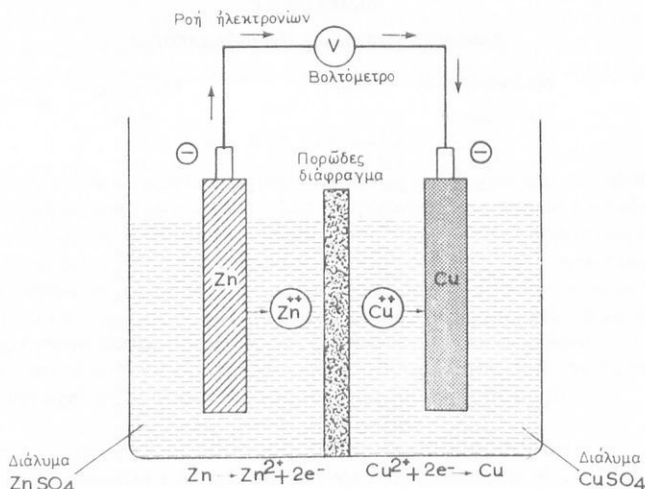
Έχει άναφερθεί ότι κάθε αντίδραση όξειδοαναγωγής μπορεί νά θεωρηθεί σάν τό άποτέλεσμα δύο αντίδράσεων, πού λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, μιās όξειδώσεως καί μιās άναγωγής. Έπομένως, άν θεωρήσουμε ένα διάλυμα, μέσα στό όποίο περιέχεται τόσο ή όξειδωμένη όσο καί ή άνηγγμένη μορφή ενός σώματος, τότε μεταξύ τών δύο μορφών καί τών ήλεκτρονίων τά όποία αποβάλλονται καί προσλαμβάνονται κατά τήν όξείδωση καί τήν άναγωγή, θά ύπάρχει ή ίσορροπία:



όπου n είναι ο άριθμός τών ήλεκτρονίων, πού αποβάλλονται, κατά τή μετάπτωση του σώματος από τήν άναγωγική του μορφή στην όξειδωτική του μορφή. Έπομένως, ή θέση τής ίσορροπίας μιās όξειδοαναγωγικής αντίδράσεως καθορίζεται από

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

Επομένως, η γνώση των επιμέρους κανονικών δυναμικών οξειδοαναγωγής των στοιχείων, μās επιτρέπει νά γνωρίζομε ποιά κατεύθυνση εύνοείται κάθε φορά στίς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, μεταξύ οξειδωτικών καί αναγωγικών σωμάτων.



Σχ. 6.5.

Ήλεκτρικό στοιχείο Daniel.

6.6 Έρωτήσεις.

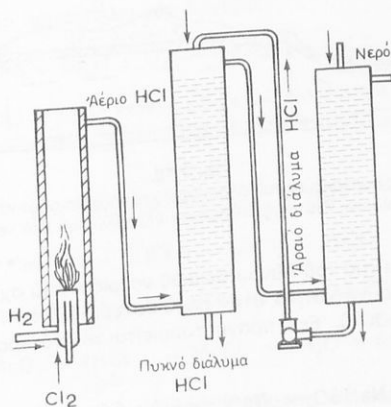
1. Πώς είχαν ορισθεί αρχικά η οξείδωση καί η αναγωγή, πρίν γίνει γνωστή η ηλεκτρονική δομή των ατόμων καί διατυπωθεί η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους;
2. Πώς ορίζονται σήμερα η οξείδωση καί η αναγωγή;
3. Ποιά σώματα ονομάζονται οξειδωτικά καί ποιά αναγωγικά;
4. Νά αναφέρετε από ένα παράδειγμα οξειδωτικής δράσεως του νιτρικού οξέος καί του διχρωμικού καλίου καί ένα παράδειγμα αναγωγικής δράσεως του θειώδους οξέος.
5. Τί είναι αριθμός οξειδώσεως; Μέ βάση ποιούς κανόνες υπολογίζεται ο αριθμός οξειδώσεως ενός ατόμου σέ μία ένωση του;
6. Ποιός είναι ο αριθμός οξειδώσεως του N στίς ενώσεις του: NH_3 , HNO_3 , HN_3 , N_2O , NO_2 , HNO_2 , NO ; (Ο αριθ. οξειδ. του H = +1 καί του O = -2).
7. Ποιός είναι ο αριθμός οξειδώσεως του C στίς ενώσεις του: CH_4 , CH_3OH , HCHO , HCOOH , CO_2 καί ποιά είναι αντίστοιχα τό (δμοιοπολικό) σθένος του;
8. Πώς ορίζονται τά γραμμοισοδύναμα των οξειδωτικών καί αναγωγικών στοιχείων ή ενώσεων;
9. Τί καλεῖται κανονικό διάλυμα οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος, καί τί καλεῖται κανονικότητα διαλύματος οξειδωτικού ή αναγωγικού σώματος;
10. Δείξτε χρησιμοποιώντας τίς σχετικές αντιδράσεις, τόν οξειδωτικό χαρακτήρα των σωμάτων: οξινο διάλυμα KMnO_4 , Br_2 , H_2O_2 , MnO_2 , SO_2 , H_2SO_4 , FeCl_3 .
11. Δείξτε χρησιμοποιώντας τίς σχετικές αντιδράσεις, τόν αναγωγικό χαρακτήρα των σωμάτων: H_2S , NH_3 , SO_2 , H_2O_2 , SnCl_2 , FeCl_2 , H_2 , Al , Zn .
12. Πώς ορίζεται τό κανονικό δυναμικό μιάς οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως;
13. Τί είναι ή ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων καί τί πληροφορίες μπορεῖ νά μās δώσει ως πρὸς τήν οξειδοαναγωγική συμπεριφορά ενός στοιχείου;
14. Νά περιγράψετε τό ήλεκτρικό στοιχείο Daniel.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

ΤΑ ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

7.1 Ύδροχλώριο (HCl).

Βιομηχανική παρασκευή. Σημαντικά ποσά ύδροχλωρίου παρασκευάζονται μέ απ' ευθείας ένωση ύδρογόνου καί χλωρίου ($H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$), ή όποία πραγματοποιοιείται ή μέ καύση χλωρίου σέ περίσσεια ύδρογόνου, ή μέ διοχέτευση του μίγματος ύδρογόνου-χλωρίου μέσα από καταλύτη, όπως ό ένεργός άνθρακας. Τό σχήμα 7.1α παριστάνει διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής ύδροχλωρίου μέ καύση χλωρίου σέ περίσσεια ύδρογόνου. Τό σχηματιζόμενο ύδροχλώριο διαλύεται σέ πύργους, όπου καταιονίζεται νερό καί λαμβάνεται πυκνό διάλυμα ύδροχλωρικού όξεος.



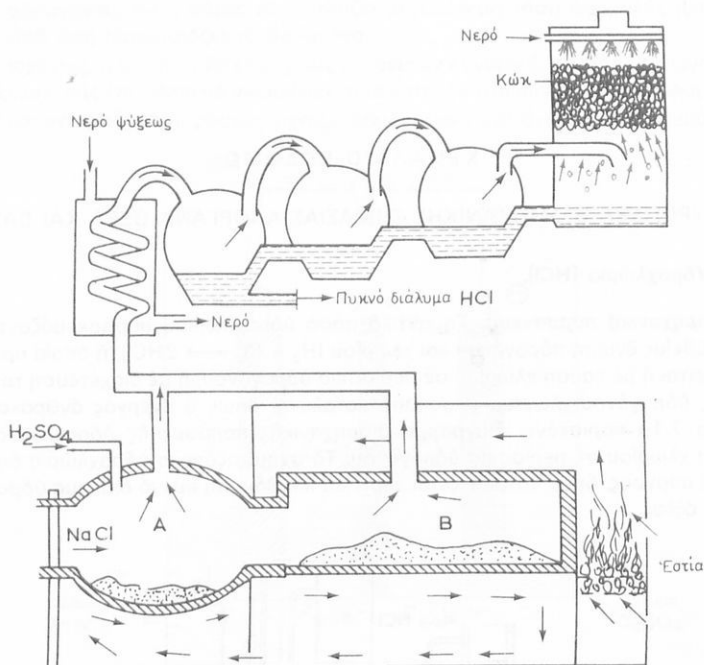
Σχ. 7.1α.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του ύδροχλωρίου συνθετικά από ύδρογόνο καί χλώριο.

Παλαιότερα τό ύδροχλώριο λαμβανόταν από τήν επίδραση πυκνού θειικού όξεος σέ στερεό χλωριούχο νάτριο. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιοιείται σέ δύο στάδια.

Άρχικά τό χλωριούχο νάτριο τοποθετείται στό χώρο Α (σχ. 7.1β) τής καμίνου, όπου προστίθεται καί τό θειικό όξύ. Έκεί λαμβάνει χώρα τό πρώτο στάδιο τής αντίδράσεως:





Σχ. 7.1β.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής του υδροχλωρίου από χλωριούχο νάτριο και θειικό όξύ και διαλύσεως του σχηματιζομένου υδροχλωρίου στο νερό.

Στή συνέχεια τό μίγμα του όξινου θειικού νατρίου, πού σχηματίσθηκε, μεταφέρεται μαζί μέ χλωριούχο νάτριο στόν πλησιέστερο τής έστίας χώρο Β, ό όποιος θερμαίνεται στούς 500°C. Έκεί πραγματοποιείται τό δεύτερο στάδιο τής αντίδράσεως:



Τό υδροχλώριο, πού σχηματίζεται κατά τά δύο αυτά στάδια, διαλύεται στό νερό διαβιβαζόμενο μέσα από κατάλληλο σύστημα άπορροφήσεως σέ πύργο διαλύσεως. Τό σχήμα 7.1β παριστάνει διάγραμμα παρασκευής και διαλύσεως του υδροχλωρίου. Τό πυκνό διάλυμα του υδροχλωρικού όξέος, τό όποιο φέρεται στό έμπόριο, έχει πυκνότητα 1,19 g/cm³ και έχει περιεκτικότητα 38% κατά βάρος.

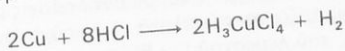
Ίδιότητες. Τό υδροχλώριο είναι άέριο άχρουν δηκτικής όσμης. Εΐναι πάρα πολύ ευδιάλυτο στό νερό (στούς 0°C και άτμοσφαιρική πίεση ένας όγκος νερού διαλύει 500 όγκους υδροχλωρίου), στό όποιο διαλύεται μέ έκλυση θερμότητας (17,4 kcal /mole). Τόσο τό υδροχλώριο όσο και τά πυκνά διαλύματά του καπνίζουν στόν άέρα. Κατά τή θέρμανση των διαλυμάτων του στούς 110°C άποστάζει **άζεotropicό**

μίγμα, πού περιέχει 20,24% κατά βάρος υδροχλώριο. Τό άέριο υδροχλώριο άντιδρά μέ πολλά μέταλλα, όξειδία, υδροξείδια καί άνθρακικά άλατα τών μετάλλων. Οί άντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα πάντοτε παρουσία ύγρασίας. Τό τελείως ξηρό υδροχλώριο εΐναι πάρα πολύ περιορισμένης δραστικότητας. Τό άνυδρο ύγρό υδροχλώριο δέν έπιδρά στά διάφορα μέταλλα, όπως τό μαγνήσιο, ό σίδηρος, ό ψευδάργυρος κ.ά. Έπίσης δέν άντιδρά καί μέ διάφορα μεταλλικά όξειδία, όπως π.χ. τό όξείδιο του άσβεστίου, καθώς έπίσης καί μέ όρισμένα άνθρακικά άλατα.

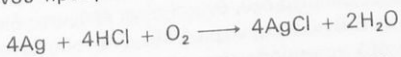
Άντίθετα τά ύδατικά διαλύματα του υδροχλωρίου, δηλαδή τά διαλύματα του υδροχλωρικού όξέος, έχουν τίς ιδιότητες του πάρα πολύ ισχυρού όξέος. Διαλύουν πολλά μέταλλα μέ έκλυση υδρογόνου, όπως ό σίδηρος, ψευδάργυρος, μαγνήσιο κ.ά. κατά τήν άντίδραση:



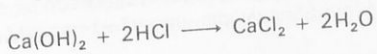
Μεταξύ τών μετάλλων, πού δέν διαλύονται άπό τό υδροχλωρικό όξύ, εΐναι ό μόλυβδος, ό υδράργυρος, ό λευκόχρυσος καί ό χρυσός. Τό θερμό πυκνό υδροχλωρικό όξύ προσβάλλει τό χαλκό καί τό μετατρέπει σέ χαλκοχλωριούχο όξύ:



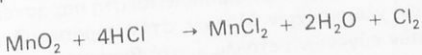
Παρουσία όξυγόνου προσβάλλει τόν άργυρο:



Τό υδροχλωρικό όξύ άντιδρά έπίσης μέ μεταλλικά όξειδία καί υδροξείδια, κυρίως έν θερμώ, σχηματίζοντας χλωριούχα άλατα τών μετάλλων, του κατώτερου σθένους τους, π.χ.:



Κατά τή θέρμανση του υδροχλωρικού όξέος μέ μεταλλικά διοξειδία σχηματίζεται χλώριο, π.χ.:



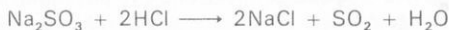
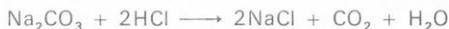
Έπίσης χλώριο έλευθερώνεται κατά τήν επίδραση του υδροχλωρικού όξέος καί σέ διάφορα άλλα όξειδωτικά σώματα, όπως π.χ. τά υπερμαγγανικά, χρωμικά-χρωμικά, νιτρικά, χλωρικά-υπερχλωρικά, όξυγόνο παρουσία αλάτων του χαλκού, ως καταλύτη, φθόριο κ.ά.

Στήν όξειδωση του υδροχλωρίου καί έλευθέρωση του χλωρίου όφείλεται ή μεγάλη διαλυτική ικανότητα του μίγματος διαλύματος υδροχλωρικού όξέος καί νιτρικού όξέος (βασιλικού νερού), τό όποίο προσβάλλει τά εύγενή μέταλλα:



Τό υδροχλωρικό όξύ τέλος σάν ισχυρό όξύ διασπά πολλά άλατα άσθενών όξεων, όπως τά άνθρακικά, θειώδη, θειούχα, πυριτικά, νιτρώδη κ.ά. όποτε σχηματί-

ζεται τό χλωριούχο άλας του μετάλλου καί έλευθερώνεται τό αντίστοιχο άσθενές όξύ ή τό όξειδίο, που είναι άνυδρίτης του όξέος, π.χ.:



Χρήσεις. Τό ύδροχλωρικό όξύ χρησιμοποιείται εύρύτατα στά έργαστήρια γιά τήν παρασκευή διαφόρων αερίων, όπως π.χ. τό διοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, ύδροθείο κ.ά. καί τήν παρασκευή γνωστής κανονικότητας διαλυμάτων γιά τήν έξουδετέρωση καί προσδιορισμό τής περιεκτικότητας διαλυμάτων βάσεων (όγκομετρική ανάλυση). Τό ύδροχλωρικό όξύ χρησιμοποιείται καί σάν χλωριωτικό μέσο σέ αντιδράσεις μέ διάφορες ανόργανες καί όργανικές ένώσεις (π.χ. άκόρεστους ύδρογονάνθρακες) καθώς επίσης καί σέ αντιδράσεις μέ μέταλλα καί όξειδιά τους, κατά τίς όποιες σχηματίζονται σύμπλοκα χλωριούχα ίόντα (όπως του χαλκού CuCl_4^{2-} που άναφέρθηκε, του λευκοχρύσου PtCl_6^{2-} κ.ά.). Οι τελευταίες αυτές αντιδράσεις δικαιολογούν τήν εύκολία μέ τήν όποία όρισμένα μέταλλα καί ένώσεις τους διαλύονται στο ύδροχλωρικό όξύ, άν καί είναι ελάχιστα διαλυτά σέ άλλα έξίσου ίσχυρά όξέα, όπως τό θειικό καί νιτρικό όξύ. Γιά τούς λόγους δέ άκριβώς αυτούς τό ύδροχλωρικό όξύ χρησιμοποιείται στή μεταλλουργία.

Τό ύδροχλωρικό όξύ περιέχεται στο ύγρό του στομάχου. Έάν όμως ή περιεκτικότητά του αύξηθεί πάρα πολύ, μπορεί νά προκαλέσει έλκος του στομάχου. Άντίθετα ή μειομένη περιεκτικότητά του δυσχεραίνει τό μηχανισμό τής πέψης καί άποτελεϊ μερικές φορές τήν άρχική αίτία περιορισμένης άναιμίας. Τό πυκνό ύδροχλωρικό όξύ προκαλεϊ έγκαύματα στο δέρμα, ενώ έκθεση σέ άτμόσφαιρα, που περιέχει 0,1% κατ' όγκο άέριο ύδροχλώριο, μπορεί νά προκαλέσει θάνατο μέσα σέ μερικά λεπτά.

Στή βιομηχανία τό ύδροχλωρικό όξύ είναι τό περισσότερο μετά τό νιτρικό καί τό θειικό όξύ χρησιμοποιούμενο όξύ. Χρησιμοποιείται στή παρασκευή χρωμάτων, χημικών αντιδραστηρίων, χλωριούχων αλάτων, στήν παρασκευή του βασιλικού νερού γιά τή διάλυση των εύγενών μετάλλων, στή βιομηχανία του σιδήρου καί του χάλυβα, γιά τόν καθαρισμό των μετάλλων, στή βιομηχανία τής ζάχαρης, τής γλυκόζης, του συνθετικού καουτσούκ, στήν ύφαντουργία, στήν παρασκευή διαφόρων όργανικών φαρμακευτικών προϊόντων καί γενικά στή βαριά βιομηχανία.

7.2 Θειικό όξύ (H_2SO_4).

Βιομηχανική παρασκευή. Τό θειικό όξύ παρασκευάζεται σέ μεγάλα ποσά κατά δύο μεθόδους:

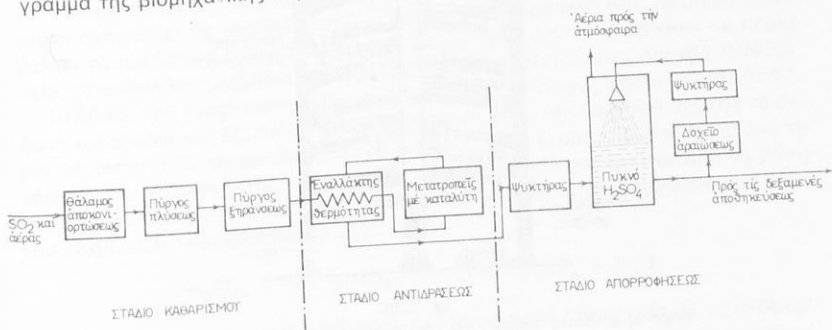
Τή μέθοδο τής έπαφής καί τή μέθοδο των μολυβδίνων θαλάμων.

α) *Μέθοδος τής έπαφής.*

Στηρίζεται στήν άμφίδρομη αντίδραση όξειδώσεως του διοξειδίου του θείου προς τριοξείδιο:



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

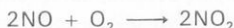


Σχ. 7.2α.

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

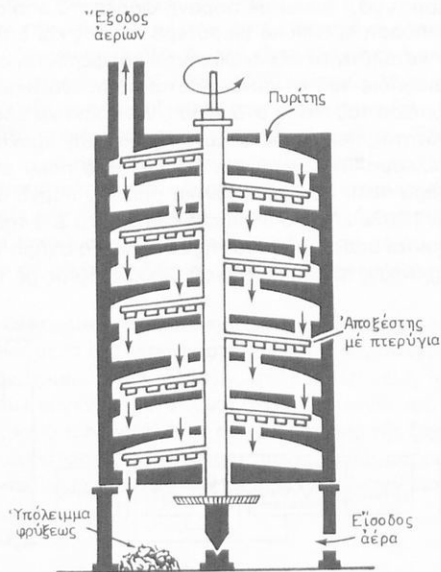
β) Μέθοδος μολυβδίνων θαλάμων.

Ἡ μέθοδος αὐτή στηρίζεται στή μετατροπή τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου σέ θειικό ὅξύ ἀπό τό ὀξυγόνο τοῦ ἀέρα, ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου καί νεροῦ μέσα σέ θαλάμους μέ ἐπένδυση ἀπό μόλυβδο. Ἡ μετατροπή αὐτή μπορεῖ νά παρασταθεῖ πολύ συνοπτικά ἀπό τίς ἀντιδράσεις:



Τά ὀξειδία δηλαδή τοῦ ἀζώτου δροῦν σάν φορεῖς τοῦ ὀξυγόνου. Ὁ ἀκριβής πάντως μηχανισμός τῆς καταλυτικῆς δράσεως τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου εἶναι πολὺ πλοκοκός καί περιλαμβάνει τό σχηματισμό ἐνδιάμεσα νιτροζυλοθειικοῦ ὀξέος ($\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$), τό ὁποῖο ὑδρολύεται τελικά ἀπό τό νερό σέ θειικό ὅξύ.

Ἀπό τίς ἀντιδράσεις πού ἀναφέρθηκαν προκύπτει ὅτι μικρά ποσά ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου μποροῦν νά ὀξειδώσουν ἀπεριόριστες ποσότητες διοξειδίου τοῦ θείου σέ θειικό ὅξύ. Αὐτό βέβαια δέν συμβαίνει στή πράξη λόγω ἀπωλειῶν, γεγονός πού καθιστᾷ ἀπαραίτητη τή συνεχή προσθήκη ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου στόν κύκλο τῆς ἀντιδράσεως.



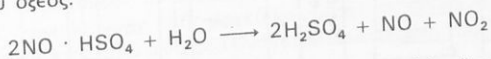
Σχ. 7.2β.

Κάμινος φρύξεως πυριτῶν γιά τήν παρασκευή διοξειδίου τοῦ θείου.

Πρῶτο στάδιο τῆς βιομηχανικῆς πραγματοποιήσεως τῆς μεθόδου ἀποτελεῖ ἡ παραγωγή τοῦ διοξειδίου μέ καύση σιδηροπυρίτη (FeS_2) ἢ ἄλλων θειούχων ὀρυκτῶν, ὅπως ὁ σφαλερίτης (ZnS) ἢ μέ καύση θείου. (Τό σχῆμα 7.2β παριστάνει κά-

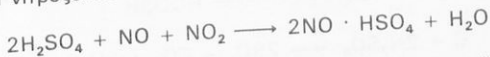
μινω φρύξεως πυριτών). Τά άέρια τής καύσεως, τά όποια άποτελούνται από τό διοξειδίο του θείου, τό άζωτο του άέρα καί όξυγόνο, διέρχονται μέσα από θάλαμο άποκονιορτώσεως, στόν όποιο άποτίθεται μηχανικά ό κοριορτός που παρασύρεται μέσα από τήν έστία. Στή συνέχεια τά άέρια έρχονται στόν πύργο *Glover*, ό όποιος είναι κατασκευασμένος από πλάκες λάβας μέ επένδυση από μόλυβδο καί είναι γεμάτες από όξύμαχο ύλικό, γιά νά αύξάνεται ή επιφάνεια των αερίων καθώς αυτά άνέρχονται. Από τή κορυφή του πύργου καταιονίζεται άραιό θειικό όξύ (65%), τό όνέρχονται. Από τή κορυφή του πύργου των μολυβδίνων θαλάμων καί τό πυκνό θειικό όξύ, ποίο προέρχεται από τή βάση των μολυβδίνων θειικού όξέος (NO · HSO₄) καί προέρχεται από τή βάση του που περιέχει τό νιτροζυλοθειικό όξύ (NO · HSO₄) καί περιγράφεται παρακάτω.

Στόν πύργο του *Glover* τά άέρια ψύχονται. Η άρχική δηλαδή θερμοκρασία τους, που είναι 200°C περίπου, κατεβαίνει στους 90°C, στίς συνθηκες δέ αυτές γίνεται συμπύκνωση του καταιονιζόμενου θειικού όξέος μέχρι 78% καί ύδρόλυση του νιτροζυλοθειικού όξέος:



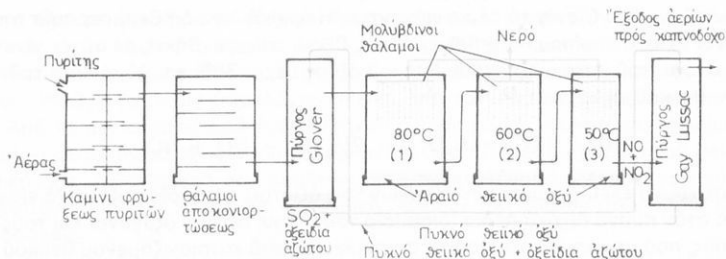
μέ ταυτόχρονη έλευθέρωση των όξειδίων του άζώτου, τά όποια μαζί μέ τά εισερχόμενα στόν πύργο άρχικά άέρια (διοξειδίο του θείου, άζωτο, όξυγόνο) καί τους ύδρατμούς, που σχηματίζονται από τή συμπύκνωση του καταιονιζόμενου θειικού όξέος, εισέρχονται στους μολύβδινους θαλάμους, οι όποιοι είναι τρείς μεγάλοι θάλαμοι μέ επένδυση από μόλυβδο. Στόν πρώτο θάλαμο μαζί μέ τά άέρια εισάγεται καί μίγμα όξειδίων του άζώτου (NO καί NO₂), που προέρχονται από καταλυτική όξείδωση άμμωνίας, γιά νά συμπληρώσουν τίς άπώλειες σέ όξείδια άζώτου κατά τόν κύκλο τής αντιδράσεως. Από τήν κορυφή των μολυβδίνων θαλάμων καταιονίζεται νερό καί λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις καταλυτικής όξειδώσεως του διοξειδίου του θείου σέ θειικό όξύ, τό όποιο συλλέγεται στή βάση των μολυβδίνων θαλάμων καί έχει περιεκτικότητα 65% κατά βάρος. Η ποσότητα του καταιονιζόμενου νερού στους μολύβδινους θαλάμους πρέπει νά έλέγχεται, επειδή, εάν μέν είναι άνεπαρκής καί σχηματισθεί θειικό όξύ περιεκτικότητας μεγαλύτερης από 70% τουτο σχηματίζει μέ τά όξείδια του άζώτου νιτροζυλοθειικό όξύ, τό όποιο προσβάλλει τά μολύβδινα τοιχώματα των θαλάμων, ενώ εάν τό νερό είναι σέ περίσσεια, τότε διαλύει τά όξείδια του άζώτου καί σχηματίζεται νιτρώδες όξύ (HNO₂).

Τά άέρια, που εγκαταλείπουν τους μολύβδινους θαλάμους, άποτελούνται από άζωτο καί όξείδια του άζώτου. Γιά τήν επανάκτηση των όξειδίων του άζώτου τά άέρια φέρονται στόν πύργο *Gay-Lussac*, ό όποιος είναι γεμάτος από κώκ καί από τή κορυφή του καταιονίζεται πυκνό θειικό όξύ (78%) που προέρχεται από τή βάση του πύργου *Glover*. Τό θειικό όξύ μέ τά άνερχόμενα στόν πύργο όξείδια του άζώτου σχηματίζει νιτροζυλοθειικό όξύ:



τό όποιο φέρεται στή κορυφή του πύργου *Glover*, μέσα στόν όποιο, όπως άναφέρθηκε, καταιονίζεται. Επομένως ό ρόλος του πύργου *Gay-Lussac* είναι ή άνάκτηση των όξειδίων του άζώτου, του δέ πύργου *Glover* ή επιστροφή των όξειδίων του άζώτου στους μολύβδινους θαλάμους, ή ψύξη των αερίων, που προέρχονται από τή καμίνω φρύξεως πυριτών ή καύσεως θείου, καί ή εξάτμιση του νερού από τό άραιό

θειικό όξύ (πού προέρχεται από τούς μολύβδινους θαλάμους) δηλαδή τή συμπύκνωσή του (μέχρι 78%). Ἡ ὀλική ἀπόδοση τῆς μετατροπῆς τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου σέ θειικό όξύ κατά τή μέθοδο τῶν μολυβδίνων θαλάμων ἀνέρχεται σέ 95 - 98% τῆς θεωρητικῆς. Σέ ἀντίθεση μέ τό θειικό όξύ, πού παρέχει ἡ μέθοδος τῆς ἐπαφῆς καί τό όποιο εἶναι καθαρό, τό θειικό όξύ τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάμων περιέχει μικρά ποσά θειικοῦ μολύβδου, ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου, καί ἀρσενικοῦ καί εἶναι κατάλληλο γιά τή χρησιμοποίηση στή βιομηχανία παρασκευῆς λιπασμάτων, ἐνῶ γιά ἄλλες χρήσεις πρέπει νά ἀπομακρυνθοῦν οἱ προσμίξεις αὐτές. Τό σχῆμα 7.2γ παριστάνει διάγραμμα τῆς μεθόδου τῶν μολυβδίνων θαλάμων.

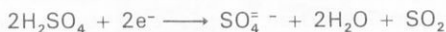


Σχ. 7.2γ.

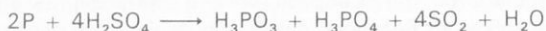
Διάγραμμα βιομηχανικῆς παρασκευῆς τοῦ θειικοῦ ὀξέος μέ τή μέθοδο τῶν μολυβδίνων θαλάμων.

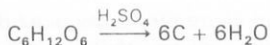
Ἰδιότητες. Τό θειικό όξύ εἶναι ἐλαιῶδες ὑγρό (ἐλαιο βιτριολιοῦ). Ἔχει πάρα πολλές σημαντικές ιδιότητες, οἱ κυριότερες ἀπό τίς ὁποῖες ὀφείλονται στόν ὀξινο, ὀξειδωτικό καί ἀφυδατικό του χαρακτήρα καθώς ἐπίσης στίς ἀντιδράσεις σουλφουρώσεως πού παρέχει.

Τό θειικό όξύ εἶναι ἰσχυρό όξύ. Σάν διβασικό όξύ παρέχει δύο σειρές ἀλάτων, ὀξινα καί κανονικά. Ἀντιδρά μέ τὰ ὑδροξείδια, ὀξειδία καί ἀνθρακικά ἄλατα τῶν μετᾶλλων, ὁπότε σχηματίζονται τὰ ἀντίστοιχα θειικά ἄλατά τους. Ὅπως ὅλα τὰ ὀξειδωτικά σώματα ἔτσι καί τό θερμό πυκνό θειικό όξύ, πού δρᾷ ὀξειδωτικά, εἶναι δέκτης ἡλεκτρονίων κατά τήν ἀντίδραση:



ἡλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα ἀφαιροῦνται ἀπό τὰ ὀξειδούμενα σώματα. Ἔτσι πολλά ἀμέταλλα καί μέταλλα ὀξειδώνονται ἀπό τό θειικό όξύ, ὅπως π.χ. ὁ ἄνθρακας, τό θεῖο, ὁ φωσφόρος:

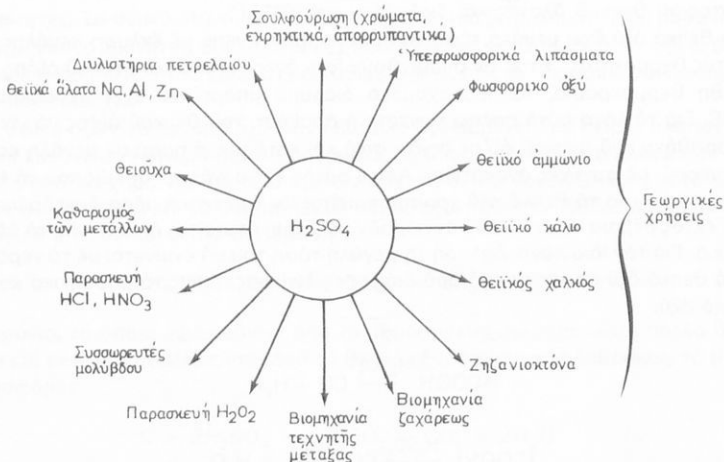




Τέλος τό θειικό όξύ έπίδρα στους άλειφατικούς καί άρωματικούς ύδρογονάνθρακες, τούς όποίους σουλφουρώνει σέ σουλφονικά όξέα, όπως π.χ. τό βενζόλιο (C_6H_6) σέ βενζοσουλφονικό όξύ:



Χρήσεις. Τό θειικό όξύ είναι τό περισσότερο χρησιμοποιούμενο όξύ από τά άνόργανα όξέα, τόσο στα έργαστήρια όσο καί στούς διάφορους κλάδους τής βιομηχανίας. 'Η έκτεταμένη χρήση του όφείλεται σέ πέντε σπουδαίες ιδιότητές του: είναι ύγροσκοπικό, είναι ισχυρό όξύ, είναι όξειδωτικό μέσο, έχει χαμηλό κόστος καί χαμηλή πτητικότητα. Τήν ιδιότητά του σάν άφυδατικό τή χρησιμοποιούν οι βιομηχανίες γιά τή συμπύκνωση του νιτρικού όξέος, γιά τίς νιτρώσεις κ.ά. Οι πετροχημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν τό πυκνό θειικό όξύ (93%) σάν άφυδατικό καί όξειδωτικό ταυτόχρονα. Τά διυλιστήρια πετρελαίου καί οι χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες θειικού όξέος γιά καθάρσεις, ξηράνσεις καί άλκυλιώσεις. Τό άραιό θειικό όξύ χρησιμοποιείται γιά τή κάθαρση των μετάλλων. Λόγω τής



Σχ. 7.26.

Οι κυριότερες χρήσεις του θειικού όξέος.

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

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

7.3 Νιτρικό οξύ (HNO₃).

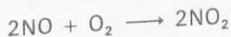
Βιομηχανική παρασκευή. Σήμερα το νιτρικό οξύ παρασκευάζεται κυρίως από την οξείδωση της άμμωνίας με τη μέθοδο του *Ostwald*. Η μέθοδος αυτή λόγω του χαμηλού της κόστους και της αποδόσεώς της, έχει έκτοπσει τόσο τη μέθοδο παρασκευής του νιτρικού οξέος από την επίδραση πυκνού θειικού οξέος σε νιτρικό νάτριο,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

Τό πρώτο στάδιο της μεθόδου του *Ostwald* περιλαμβάνει την καταλυτική οξείδωση της άμμωνίας σε μονοξείδιο του αζώτου:



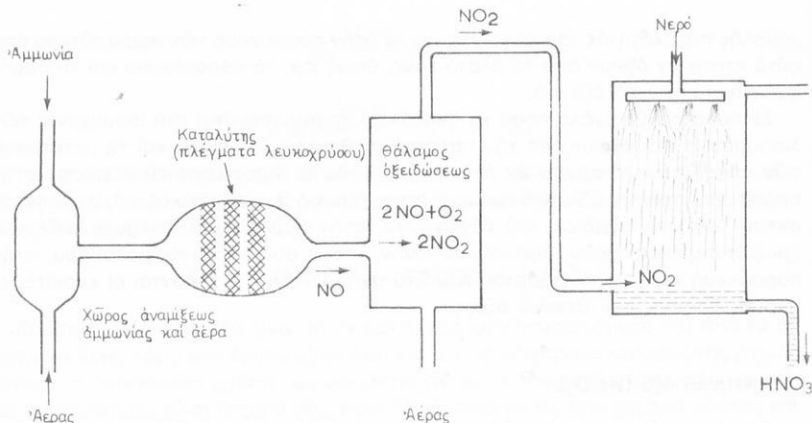
Για τό σκοπό αυτό ή άμμωνία άναμινύεται μέ δεκαπλάσιο περίπου όγκο άέρα και διαβιβάζεται σε δοχείο πού περιέχει ως καταλύτη πλέγματα από κράμα λευκο-χρυσού-ροδίου (90% Pt - 10% Rh). Στίς συνθήκες αυτές τό 96% - 98% τής διαβιζόμενης άμμωνίας οξειδώνεται σε μονοξείδιο του άζώτου. Έπειδή ή αντίδραση είναι ισχυρά έξωθερμική, άφου άρχίσει, προχωρεί μόνη τής και ή θερμοκρασία διατηρείται συνεχώς στους 900°C γιατί ένα μέρος τής θερμότητας τής αντίδράσεως απομακρύνεται μέ τά άέρια τής αντίδράσεως (μονοξείδιο του άζώτου, άζωτο και περίσσεια του όξυγόνου, ύδρατμοί), τά όποια στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για τή θέρμανση του άρχικού μίγματος άμμωνίας και άέρα.

Μετά τήν έξοδό τους από τόν καταλύτη, τά άέρια τής αντίδράσεως ψύχονται και άραιώνονται μέ άέρα, όποτε τό μονοξείδιο του άζώτου οξειδώνεται από τό όξυγόνο του άέρα σε διοξείδιο του άζώτου (σχ. 7.3α):



μέ οξείδωση ή όποια άρχίζει στους 620°C περίπου και γίνεται πλήρης στους 150°C.

Μετά τήν οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου τά άέρια όδηγούνται σε πύργο άπορροφήσεως, κατασκευασμένο από άνοξείδωτο χάλυβα, από τήν κορυφή του ό-



Σχ. 7.3a.

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

πού καταιονίζεται νερό, πού μετατρέπει τό διοξείδιο του άζώτου σέ νιτρικό όξύ περιεκτικότητας περίπου 50%:



καί μονοξείδιο του άζώτου πού έπαναφέρεται στόν κύκλο τής αντίδράσεως. Έάν ή άπορρόφηση του διοξειδίου του άζώτου άπό τό νερό γίνει υπό πίεση μερικών άτμοσφαιρών, λαμβάνεται νιτρικό όξύ περιεκτικότητας 60%.

Τό λαμβανόμενο νιτρικό όξύ μπορεί στή συνέχεια νά συμπυκνωθεί μέ άπόσταξη μέχρι περιεκτικότητας 68%, πού άποτελεί τή σύσταση του άζεοτροπικού του μίγματος. Έάν στό διάλυμα αυτό του νιτρικού όξέος προστεθεί πυκνόθειικό όξύ καί άποσταχθεί, λαμβάνεται νιτρικό όξύ μεγαλύτερης περιεκτικότητας.

Ιδιότητες. Καθαρό άνυδρο νιτρικό όξύ δέν ύπάρχει, γιατί διασπάται σέ μικρό βαθμό σέ πεντοξείδιο του άζώτου καί νερό άκόμα καί στίς συνήθειες θερμοκρασίες. Τό καθαρότερο νιτρικό όξύ πού λαμβάνεται εάν άπομακρυνθεί τό πεντοξείδιο του άζώτου μέ ρεύμα άέρα, είναι περιεκτικότητας 98,6%. Τό πυκνό αυτό νιτρικό όξύ είναι γνωστό σάν «άτμίζον νιτρικό όξύ» καί ζέει στους 86°C μέ μικρή διάσπαση.

Οι κυριότερες χημικές ιδιότητες του νιτρικού όξέος όφείλονται στόν ίσχυρά όξινο καί όξειδωτικό του χαρακτήρα, τά δέ διαλύματά του τόσο τά άραιά όσο καί τά πυκνά έχουν πάρα πολλές έργαστηριακές χρήσεις. Αντιδρούν μέ τά μέταλλα, μεταλλικά όξείδια καί άνθρακικά άλατα μέ σχηματισμό των αντίστοιχων νιτρικών άλάτων, σέ πολλές περιπτώσεις δέ οι αντίδράσεις αυτές συνοδεύονται καί άπό δευτερεύουσες αντίδράσεις πού όφείλονται στήν όξειδωτική δράση του νιτρικού όξέος.

Όπως όλα τά όξειδωτικά σώματα έτσι καί τό νιτρικό όξύ όταν δρ άξειδωτικά είναι δέκτης ήλεκτρονίων τά όποία αφαιρούνται άπό τά όξειδούμενα σώματα. Κατά

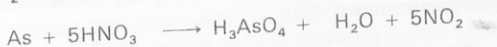
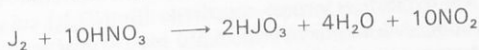
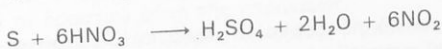
τήν οξειδωτική τους δράση, τά μέν πυκνά διαλύματα τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος διασπῶνται σέ διοξειδίο τοῦ ἀζώτου:



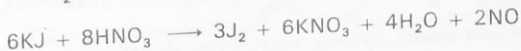
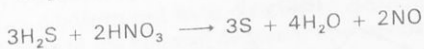
τά δέ ἀραιά διαλύματά του σέ μονοξειδίο τοῦ ἀζώτου:



Πολλά ἀμέταλλα στοιχεῖα, ὅπως π.χ. ὁ φωσφόρος, τό θεῖο, τό ἰώδιο, τό ἀρσενικό, ὁ ἀνθρακας καί τό πυρίτιο, ὀξειδώνονται ἀπό τό πυκνό νιτρικό ὀξύ στά ἀνώτερα ὀξυγονοῦχα ὀξέα ἢ ὀξειδιά τους:



Πολλές ἐπίσης ἐνώσεις ὀξειδώνονται ἀπό τό νιτρικό ὀξύ, ὅπως π.χ. τό διοξειδίο τοῦ θείου σέ θειικό ὀξύ, τό ὑδρόθειο σέ θεῖο, τά ἰωδιοῦχα ἅλατα σέ ἰώδιο κ.ἄ.:

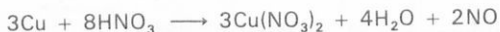


Τό νιτρικό ὀξύ ἀντιδρᾷ μέ ὅλα τά μέταλλα ἐκτός ἀπό τό χρυσό, λευκόχρυσο, ταντάλιο καί τιτάνιο. Στίς περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζονται νιτρικά ἅλατα. Τό ἀντιμόνιο, ὁ κασίτερος, τό μολυβδαίνιο καί τό βολφράμιο μετατρέπονται στά ὀξειδιά τους, ἐνῶ ὁ σίδηρος, τό χρώμιο, ὁ ἀνοξειδωτος χάλυβας, μεταπίπτουν ἀπό τό πυκνό νιτρικό ὀξύ σέ «παθητική κατάσταση», μέ ἀποτέλεσμα τήν κάλυψη τῆς ἐπιφανείας τους ἀπό λεπτό στρώμα τοῦ ὀξειδίου τους, πού ἐμποδίζει τήν παραπέρα προσβολή τοῦ μετάλλου. Κατά τήν ἐπίδραση τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος στά μέταλλα, μόνο στήν περίπτωση τοῦ μαγνησίου ἐκλύεται ὑδρογόνο, ἐνῶ σέ ὅλες τίς ἄλλες περιπτώσεις τό σχηματιζόμενο ὑδρογόνο ἐπιδρᾷ στό νιτρικό ὀξύ καί τό ἀνάγει σέ νιτρῶδες ὀξύ, ὀξειδία τοῦ ἀζώτου, ὑδροξυλαμίνη ἢ ἀμμωνία, ἀνάλογα μέ τή φύση τοῦ μετάλλου, τήν πυκνότητα τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καί τή θερμοκρασία.

Ἐτσι στήν περίπτωση τοῦ χαλκοῦ, ἐάν μέν τό διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος εἶναι πυκνό, λαμβάνει χῶρα ἢ ἀντίδραση:



ένω εάν τό διάλυμα εἶναι ἀραιό ἡ ἀντίδραση:



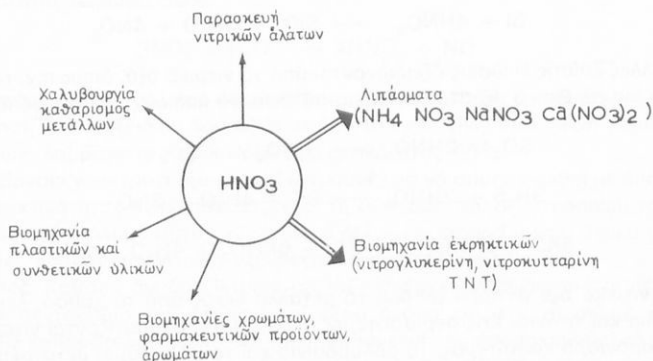
Ὁ ψευδάργυρος, ὁ ὁποῖος εἶναι περισσότερο ἡλεκτροθετικός, ἀνάγει τό μέν ἀραιό νιτρικό ὀξύ σέ πρωτοξειδιο τοῦ ἀζώτου (N_2O):



τό δέ πυκνό σέ νιτρικό ἀμμώνιο:



Ἀνάλογα ἀντιδρῶν ὁ σίδηρος καί τό μαγγάνιο. Ὁ κασσίτερος διαλύεται στό ἀραιό νιτρικό ὀξύ καί σχηματίζει νιτρικό κασσίτερο [$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$] καί νιτρικό ἀμμώνιο, ὅπως ὁ ψευδάργυρος, ένω τό πυκνό νιτρικό ὀξύ τόν μετατρέπει σέ ένυδρο ὀξεῖδιο $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (μετακασσιτερικό ὀξύ):



Σχ. 7.3β.

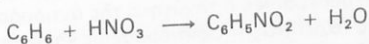
Οἱ κυριότερες χρήσεις τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Τό βασιλικό νερό ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) διαλύει τό χρυσό σέ χλωριοχρυσικό ὀξύ (HAuCl_4):

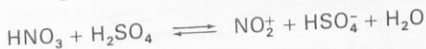


Ἡ ἐπίδραση τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος στίς ὀργανικές ένώσεις ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ὀργανική ένωση καί τήν πυκνότητα τοῦ διαλύματος του. Πολλές ὀργανικές ένώσεις ὀξειδώνονται σέ διοξειδίο τοῦ ἀνθρακα καί νερό ἢ σέ ἀπλούστερες ὀργανικές ένώσεις. Τό πυκνό νιτρικό ὀξύ ἰδιαίτερα, παρουσία καί πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος μπορεῖ νά

άντικαταστήσει ύδρογόνα όρισμένων οργανικών ενώσεων (π.χ. ύδρογονανθράκων) μέ τή νίτρο-όμάδα ($-\text{NO}_2$), όπως π.χ. τοϋ βενζολίου, τό όποιο μετατρέπεται σέ νιτροβενζόλιο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$):



‘Η μετατροπή αϋτή τών οργανικών ενώσεων σέ νιτροενώσεις είναι μία από τίς βασικότερες αντίδράσεις τής ‘Οργανικής Χημείας καί όνομάζεται *νίτρωση*. ‘Οπως δέ άναφέρθηκε, ή αντίδραση αϋτή πραγματοποιείται μέ τήν επίδραση μίγματος πυκνού νιτρικού καί πυκνού θειικού όξέος, τά όποια αντίδρουν μεταξύ τους καί παρέχουν ίόν νιτρονίου (NO_2^+).



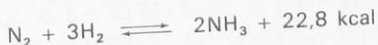
τό όποιο είναι καί τό δραστικό μέσο τής νιτρώσεως.

Χρήσεις. Τά μεγαλύτερα ποσά τοϋ νιτρικού όξέος χρησιμοποιούνται στήν παρασκευή τών νιτρικών αλάτων, καί ίδίως τοϋ νιτρικού άμμωνίου (NH_4NO_3), πού είναι περισσότερο γνωστό σάν νιτρική άμμωνία, τοϋ νιτρικού άσβεστίου, νιτρικού καπνίστου, νιτρικού νατρίου, πού χρησιμοποιούνται σάν λιπάσματα. Μεγάλα ποσά νιτρικού όξέος χρησιμοποιούνται επίσης στήν παρασκευή έκρηκτικών [νιτρογλυκερίνη, νιτροκυτταρίνη, TNT (τρινιτροτολουόλιο)] οργανικών χρωμάτων, φαρμακευτικών καί άρωματικών προϊόντων, πλαστικών καί συνθετικών ύλων, στήν κατεργασία όρισμένων άνοξειδώτων χαλύβων καί γενικά τόν έξευγενισμό τοϋ χάλυβα, στόν καθαρισμό τών μετάλλων πρίν από τήν έπιμετάλλωσή τους, στή βιομηχανία τοϋ φωσφορικού όξέος καί τοϋ όξαλικού όξέος κ.ά. Τό πολύ καθαρό νιτρικό όξύ χρησιμοποιείται καί σάν όξειδωτικό τών καυσίμων γιά τήν προώθηση άεριωθουσών πυραύλων καί σκαφών. Στα έργαστήρια τό νιτρικό όξύ χρησιμοποιείται σάν όξειδωτικό τόσο γιά άνόργανες όσο καί οργανικές αντιδράσεις, γιά τή διάλυση τών μετάλλων πού είναι άδιάλυτα στα άλλα όξέα καί τή διάλυση τών θειούχων ενώσεων τών μετάλλων κατά τήν ποιοτική άνάλυση, τήν παρασκευή βασιλικού νεροϋ κ.ά.

Τό σχήμα 7.3β παριστάνει τίς κυριότερες χρήσεις τοϋ νιτρικού όξέος.

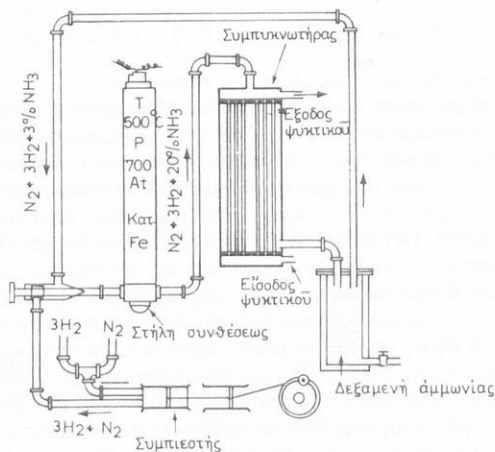
7.4 ‘Αμμωνία (NH_3).

Βιομηχανική παρασκευή. ‘Η άμμωνία παρασκευάζεται σήμερα κατά μεγάλα ποσά, κυρίως μέ τή μεθοδο τής άμέσου συνθέσεως από τά συστατικά τής (μέθοδος *Haber-Bosch*):



ή όποια είναι μία άμφίδρομη αντίδραση. Σύμφωνα μέ τήν άρχή τών *Le Chatelier - Van't Hoff*, έφ’ όσο ή σύνθεση τής άμμωνίας γίνεται μέ μείωση τοϋ όγκου καί έκλυση θερμότητας, θά πρέπει ό σχηματισμός τής άμμωνίας νά εύνοείται από ύψηλή πίεση καί όσο τό δυνατό χαμηλή θερμοκρασία. ‘Η συστηματική μελέτη τής αντίδράσεως μέ σκοπό τήν καλύτερη άπόδοση κυρίως από τούς *Chaude* καί *Casale* όδήγησαν σέ βιομηχανικές πραγματοποιήσεις τής αντίδράσεως οι όποιες στηρίζον-

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



Σχ. 7.4α.

Διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής της άμμωνίας συνθετικά.

Έκτός από τη συνθετική μέθοδο, η άμμωνία λαμβάνεται, στη μορφή του θειικού άμμωνίου, σάν παραπροϊόν της αποστάξεως των λιθανθράκων. Οι λιθανθράκες περιέχουν 1 - 2% άζωτο, τό οποίο, όταν οι λιθανθράκες αποσπάζονται άπουσία άέρα για τήν παρασκευή μεταλλουργικών κώκ ή φωταερίου, μεταβάλλεται μερικά πρός άέριο άζωτο, κυάνιο και άμμωνία. Στίς βιομηχανίες αυτές τό άέριο τής αποστάξεως καθαρίζεται μέ έκπλυση sé θειικό όξύ μέ άποτέλεσμα τή μετατροπή τής άμμωνίας sé θειικό άμμώνιο $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, τό όποιο είναι δυσδιάλυτο στό όξινο περιβάλλον του θειικού όξέος και κρυσταλλώνεται. Μέ τόν τρόπο αυτό λαμβάνονται περίπου 10 kg θειικού άμμωνίου άπό κάθε τόννο άποσταζομένων λιθανθράκων. Περίπου δέ τό 10% τής παραγόμενης άμμωνίας προέρχεται σάν παραπροϊόν άπό τίς βιομηχανίες αποστάξεως των λιθανθράκων για τήν παρασκευή άερίων και μεταλλουργικού κώκ.

Τέλος, τήν άμμωνία τήν έπαιρναν παλαιότερα άπό τήν ύδρόλυση τής κυαναμίδης του άσβεστίου (CaCN_2), ή όποία παρασκευάζεται κατά τή θέρμανση του άν-

Θρακασβεστίου με άζωτο σε θερμοκρασία 1100°C:



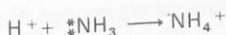
Στή συνέχεια εάν η κυαναμίδη του άσβεστίου υποστεί κατεργασία με ύδρα-
τμούς μέσα σε αυτόκλειστα στους 140°C μετατρέπεται σε άνθρακικό άσβέστιο
καί άμμωνία:



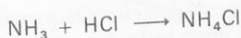
Πάντως η κυαναμίδη του άσβεστίου λόγω της υδρολύσεώς της αυτής σε άμμο-
νία, ή όποία γίνεται επίσης καί στή συνήθη θερμοκρασία βραδύτατα, άποτελεί ση-
μαντικό άζωτούχο λίπασμα.

Ίδιότητες. Εΐναι άέριο άχρουν, χαρακτηριστικής δριμείας (έντονης) όσμης.
Ύγροποιείται εύκολα (στούς -33,3°C σε άτμοσφαιρική πίεση) καί έχει τή μεγαλύ-
τερη διαλυτότητα στό νερό άπό όποιοδήποτε άλλο άέριο (1 όγκος νερού στούς
0°C διαλύει 1300 όγκους άμμωνίας). Τά έμπορικά της διαλύματα έχουν περιεκτι-
κότητα 36% κατά βάρος καί πυκνότητα 0,88 g/mole.

Ή άμμωνία έχει βασικές ιδιότητες πού όφείλονται στό άσύζευκτο ζεύγος ήλε-
κτρονίων του άζώτου της. Δηλαδή, ή άμμωνία σάν βάση τύπου *Lewis* έχει τήν τά-
ση νά προσλαμβάνει πρωτόνιο μέ σχηματισμό ίόντος άμμωνίου:



μέ άποτέλεσμα τήν έξουδετέρωσή της άπό τά όξέα γιά σχηματισμό άλάτων του
άμμωνίου, π.χ.:



Ή άέρια άμμωνία άπορροφάται καί άπό όρισμένα άλατα μετάλλων μέ σχηματι-
σμό στερεών ένώσεων, πού εΐναι άνάλογες μέ τά ένυδρα άλατα, όπως π.χ. ή ένω-
σή της μέ τό χλωριούχο άσβέστιο $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, οι όποίες μέ θέρμανση έλευθερώ-
νουν τήν άμμωνία. Ή άέρια άμμωνία αντίδρα έπίσης έν θερμώ μέ πολλά μέταλλα
καί παρέχει προϊόντα άντικαταστάσεως των υδρογόνων της άπό τά μέταλλα. Έτσι
στήν περίπτωση των μετάλλων των άλκαλίων σχηματίζονται άμίδια, π.χ. τό νατρα-
μίδιο (NaNH_2), ένώ προκειμένου περί μαγνησίου, σιδήρου κ.ά. γίνεται άντικατά-
σταση όλων των άτόμων υδρογόνου του μορίου της άπό άτομα του μετάλλου της:



Έάν ή άμμωνία θερμανθεί μέ διοξείδιο του άνθρακα υπό ύψηλή πίεση παρέχει
σάν τελικό προϊόν ούρία [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]:



Ἡ ἀέρια ἀμμωνία δέν καίεται συνήθως στὸν ἀέρα. Ἐπίσης δέν διατηρεῖ τήν καύση. Θερμαινόμενη ὁμως καίεται στὸ ὀξυγόνο πρὸς ἀζωτο καὶ νερό:



Μίγμα ἀμμωνίας καὶ ὀξυγόνου κατὰ τὸ σχηματισμὸ σέ αὐτὸ ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων ἐκρήγνυται. Παρουσία σπόγγου λευκοχρύσου καὶ ἄλλων καταλυτῶν σχηματίζονται ὀξειδία τοῦ ἀζώτου καὶ νιτρικὸ ἀμμώνιο.

Ἡ ἀέρια ἀμμωνία μὲ ἰσχυρὴ θέρμανση ἢ μὲ σχηματισμὸ ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων διασπᾶται στὰ συστατικά της:



Παρουσιάζει ἥπιες ἀναγωγικὲς ιδιότητες, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ μπορεῖ νὰ ἀνάγει διάφορα ὀξειδία μετάλλων. Ἔτσι, π.χ. στοὺς 450°C ἀνάγει τὸ ὀξείδιο τοῦ χαλκοῦ (CuO) καὶ τὸ ὀξείδιο τοῦ σιδήρου (FeO) μὲ σχηματισμὸ μετάλλου καὶ καθαροῦ ἀζώτου. Π.χ.:

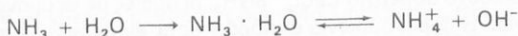


Ἡ ἀμμωνία ὀξειδώνεται ἐπίσης σέ ἀζωτο, ἀπὸ τὸ χλώριο καὶ τὸ βρώμιο. Π.χ.:



ἐνῶ ὅταν τὸ ἀλογόνον εἶναι σέ μεγάλη περίσσεια, σχηματίζονται τριαζογονοῦχες ἐνώσεις τοῦ ἀζώτου πού εἶναι πάρα πολὺ ἐκρηκτικές.

Κατὰ τὴ διάλυση τῆς ἀμμωνίας στὸ νερὸ σχηματίζεται ἐνυδατωμένη μορφή τῆς ἀμμωνίας ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), στὴν ὁποία τὸ μόριο τοῦ ὕδατος εἶναι ἐνωμένο μὲ τὴν ἀμμωνία μὲ δεσμὸ ὕδρογόνου καὶ ἡ ὁποία διίσταται σέ μικρὸ βαθμὸ σέ ἰόντα ἀμμωνίου καὶ ἰόντα ὕδροξειλίου:



γεγονός πού ἐπιτρέπει τὴν καταβύθιση ὕδροξειδίων τῶν μετάλλων ἀπὸ τὰ διαλύματα τῶν ἀλάτων τους κατὰ τὴν προσθήκη σέ αὐτὰ διαλύματος ἀμμωνίας.

Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τῆς ἀμμωνίας:

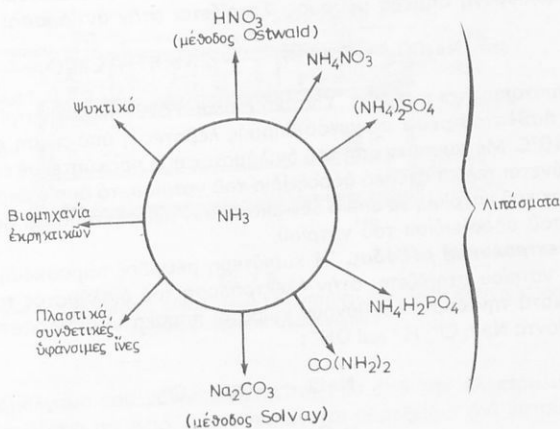
$$K_B = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

στοὺς 25°C εἶναι ἴση μὲ $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$, μὲ ἀποτέλεσμα τὸ διάλυμα ἀμμωνίας, συγκεντρώσεως 0,1 M, νὰ διίσταται σέ ποσοστὸ μόλις 1,3%. Πρέπει νὰ σημειωθεῖ ὅτι τὰ ἀδιάστατα μόρια τῆς ἀμμωνίας, στὴν παραπάνω ἔκφραση τῆς σταθερᾶς διαστάσεως, εἶναι τὰ ἐνυδατωμένα μόρια τῆς ἀμμωνίας καὶ ὅτι ἡ ἀδιάστατη ἔνωση NH_4OH δέν ὑφίσταται στὸ διάλυμα.

Χρήσεις. Τό μεγαλύτερο ποσοστό τής παραγόμενης άμμωνίας χρησιμοποιείται για τή παρασκευή άζωτούχων λιπασμάτων (θειική άμμωνία, νιτρική άμμωνία, φωσφορική άμμωνία, ούρία κ.ά.), καθώς επίσης για τήν παρασκευή νιτρικού όξέος, τό όποιο όπως αναφέρθηκε παρασκευάζεται άποκλειστικά άπό τήν όξειδωση τής άμμωνίας. Χρησιμοποιείται επίσης στή βιομηχανία τών έκρηκτικών ύλών, στή παρασκευή συνθετικών ύφανσίμων ίνών (όπως π.χ. τό Nylon), στή βιομηχανία τών πλαστικών, στή βιομηχανία χάρτου, στή βιομηχανία έλαστικού καί στίς βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, έντομοκτόνων, άπορρυπαντικών, κ.ά.

Μεγάλα ποσά άμμωνίας χρησιμοποιούνται για τήν παρασκευή τοῦ άνθρακικοῦ νατρίου μέ τή μέθοδο *Solvay*. Ή άμμωνία χρησιμοποιείται επίσης στή μεταλλουργία σάν άδρανής ή αναγωγική άτμόσφαιρα, κατά τή θερμική κατεργασία τών μετάλλων, έπειδή όπως αναφέρθηκε κατά τή θέρμανσή της ή άμμωνία διασπάται σέ άδρανές άζωτο καί σέ ύδρογόνο, τό όποιο έμποδίζει τήν όξειδωση τοῦ μετάλλου άπό τό όξυγόνο. Λόγω τής εύκολίας μέ τήν όποία ύγροποιείται ή άμμωνία χρησιμοποιείται σάν ψυκτικό στήν παρασκευή πάγου καί στά μεγάλα βιομηχανικά ψυγεία.

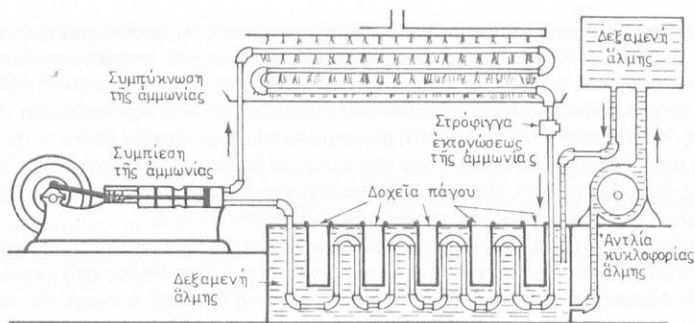
Στά έργαστήρια ή άμμωνία χρησιμοποιείται εύρύτατα σάν αντίδραστήριο τής 'Αναλυτικής Χημείας. Τέλος, ή άμμωνία χρησιμοποιείται έμπειρικά στήν καυτηρίαση δειγμάτων τών έντόμων καί έσωτερικά σάν διεγερτικό τοῦ νευρικοῦ συστήματος (π.χ. σέ λιποθυμίες καί μέθη).



Σχ. 7.4β.

Οι κυριότερες χρήσεις τής άμμωνίας.

Στό σχήμα 7.4β αναφέρονται οι κυριότερες χρήσεις τής άμμωνίας, ένw τό σχήμα 7.4γ παριστάνει διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής πάγου.



Σχ. 7.4γ.

Διάγραμμα βιομηχανικής παραγωγής πάγου.

7.5 'Υδροξείδιο του νατρίου (καυστικό νάτριο NaOH).

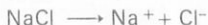
Βιομηχανική παρασκευή. Το ύδροξείδιο του νατρίου παρασκευάζεται με τις παρακάτω μεθόδους.

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



καί πραγματοποιείται ως εξής: 'Υδατικό διάλυμα άνθρακικού νατρίου θερμαίνεται με γάλα ασβέστου μέσα σε χυτοσιδηρούς λέβητες ή υπό πίεση σε αυτόκλειστα στους 140°C. Με συμπύκνωση του διαλύματος που προκύπτει με ελαττωμένη πίεση λαμβάνεται τελικά στερεό ύδροξείδιο του νατρίου, τό όποιο περιέχει μικρά ποσά άνθρακικού νατρίου, τά όποια δέν άποτελούν μειονέκτημα γιά τίς περισσότερες χρήσεις του ύδροξειδίου του νατρίου.

β) **'Ηλεκτρολυτική μέθοδος.** 'Η κυριότερη μέθοδος παρασκευής του ύδροξειδίου του νατρίου στηρίζεται στην ήλεκτρόλυση του διαλύματος του χλωριούχου νατρίου κατά την όποία λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις: Τό διάλυμα περιέχει ίόντα Na^+ , Cl^- , H^+ καί OH^- :



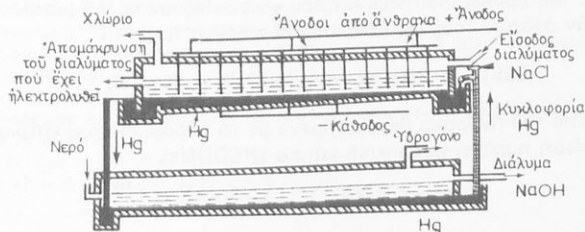
Τά ίόντα χλωρίου, άποφορτίζονται στην άνοδο, με άποτέλεσμα τό σχηματισμό αερίου χλωρίου. Στην κάθοδο άποφορτίζονται τά ίόντα H^+ σάν λιγότερο ήλεκτροθετικά άπό τά ίόντα Na^+ , με άποτέλεσμα τό σχηματισμό αερίου ύδρογόνου. Μέ την άπομάκρυνση όμως των ίόντων H^+ συνεχίζεται ή διάσπαση του ύδατος πρός νέα ίόντα H^+ γιά νά παραμείνει στο διάλυμα σταθερό τό γινόμενο των συγκεντρώσεων των ίόντων του ύδατος (H^+) (OH^-). Μέ τόν τρόπο αυτό συνεχίζεται ή ήλεκτρόλυση με άποτέλεσμα την άπομάκρυνση των ίόντων Cl^- καί

H^+ του διαλύματος και την αύξηση της συγκεντρώσεως του διαλύματος σέ ιόντα Na^+ και OH^- , δηλαδή τό σχηματισμό υδροξειδίου του νατρίου. Μέ τή συνέχιση όμως τής ηλεκτρολύσεως, τό χλώριο, πού έκλύεται στήν άνοδο καί πού σέ κάποιο βαθμό διαλύεται στό ηλεκτρολυτικό διάλυμα γύρω από τήν άνοδο, αντιδρά μέ τά ιόντα υδροξυλίου του διαλύματος (δηλαδή μέ τό διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου) καί σχηματίζει υποχλωριώδες ή χλωρικό νάτριο ανάλογα μέ τή θερμοκρασία καί τή συγκέντρωση του διαλύματος.

Γιά νά άποφευχθούν οι δευτερεύουσες αυτές αντιδράσεις, ή άνοδος χωρίζεται από τήν κάθοδο μέ πορώδες διάφραγμα, ώστε νά μήν έρχονται σέ έπαφή τά προϊόντα τής ηλεκτρολύσεως πού αποβάλλονται στήν άνοδο καί κάθοδο, δηλαδή τό χλώριο μέ τά ιόντα υδροξυλίου. Μία άλλη παραλλαγή τής ηλεκτρολυτικής μεθόδου είναι ή χρησιμοποίηση καθόδου από μεταλλικό υδράργυρο (σχ. 7.5), ό όποιος δέν παρουσιάζει τάση νά άποφορτίζει τά H^+ του διαλύματος μέ άποτέλεσμα νά είναι στήν περίπτωση αυτή τά ιόντα Na^+ , τά όποια άποφορτίζονται καί παρέχουν μεταλλικό νάτριο τό όποιο σχηματίζει μέ τόν υδράργυρο τής καθόδου ύγρό άμάλγαμα:



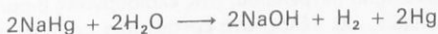
καί $Na + Hg \longrightarrow NaHg$ (άμάλγαμα)



Σχ. 7.5.

Διάγραμμα βιομηχανικής παρασκευής υδροξειδίου του νατρίου από ηλεκτρόλυση χλωριούχου νατρίου μέ κάθοδο υδράργυρο.

Τό ρευστό άμάλγαμα του νατρίου άντλείται έξω από τήν ηλεκτρολυτική συσκευή καί κατεργάζεται μέ νερό, όποτε παράγεται υδροξείδιο του νατρίου καί ύδρογόνο:



ένω ό υδράργυρος έπανακτάται καί έπαναφέρεται στό χώρο τής καθόδου.

Ιδιότητες. Τό υδροξείδιο του νατρίου είναι πάρα πολύ ύγροσκοπικό στερεό τηκόμενο στους $318^\circ C$. Τό στερεό υδροξείδιο του νατρίου άπορροφά από τήν ατμόσφαιρα ύγρασία καί διοξειδίο του άνθρακα καί σχηματίζει πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου καί άνθρακικού νατρίου. Λόγω τής καυστικότητας τών διαλυμα-

των του, τά όποια προκαλοϋν ίσχυρές άλλοιωσεις στην έπιδερμίδα καί γενικά στίς πρωτεΐνες, τό ύδροξειδίο του νατρίου όνομάζεται καί *καυστικό νάτριο*.

Τό ύδροξειδίο του νατρίου εΐναι ίσχυρή βάση. Άντιδρά μέ τά όξέα καί σχηματίζει τά άντίστοιχα άλατα του νατρίου. Μετατρέπει επίσης τά έπαμφοτερίζοντα καί όξινά όξειδία σέ άλατα του νατρίου. Π.χ.:



Θερμαινόμενο μέ άνθρακα ή διοξειδίο του πυριτίου, παρέχει άνθρακικό καί πυριτικό νάτριο άντίστοιχα:



Τά πυκνά επίσης διαλύματα του ύδροξειδίου του νατρίου προσβάλλουν βραδύτατα τό γυαλί μέ σχηματισμό πυριτικοϋ νατρίου.

Σέ τηγμένη κατάσταση, τό ύδροξειδίο του νατρίου προσβάλλει πολλά μέταλλα. Τά διαλύματα του ύδροξειδίου του νατρίου καταβυθίζουν πολλά μέταλλα από τά διαλύματα των αλάτων τους σέ αδιάλυτα ύδροξειδία π.χ.:



Τό μονοξειδίο του άνθρακα θερμαινόμενο μέ τό ύδροξειδίο του νατρίου στους 150°C υπό πίεση παρέχει μυρμηκικό νάτριο (HCOONa).



Τά διαλύματα του ύδροξειδίου του νατρίου θερμαινόμενα μέ άλατα του άμμωνίου έλευθερώνουν άμμωνία:



Χρήσεις. Τό ύδροξειδίο του νατρίου εΐναι προϊόν μεγάλης βιομηχανικής σημασίας μέ πάρα πολλές καί ποικίλες χρήσεις. Σημαντικά ποσά του χρησιμοποιούνται στην κατεργασία των βωξιτών γιά τή παρασκευή του άργιλιού, στή σαπωνοποιία, στή βιομηχανία χάρτου, στή βιομηχανία παρασκευής τεχνητής μέταξας, στην ύφαντουργία, στά διυλιστήρια πετρελαίου, στίς έλαιουργικές βιομηχανίες, στην παρασκευή άπορρυπαντικών, κ.ά. Τέλος, στά έργαστήρια, τά διαλύματα του ύδροξειδίου του νατρίου χρησιμοποιούνται εύρύτατα σάν αντιδραστήριο Άναλυτικής Χημείας.

7.6 Έρωτήσεις.

1. Νά περιγράψετε τίς δύο μεθόδους βιομηχανικής παρασκευής του ύδροχλωρίου.
2. Ποιές εΐναι οί κυριότερες Ιδιότητες των διαλυμάτων του ύδροχλωρίου;

3. Τι είναι το βασιλικό νερό και πού οφείλεται η δραστηριότητά του στα ευγενή μέταλλα;
4. Να αναφέρετε από ένα παράδειγμα επιδράσεως διαλύματος υδροχλωρίου σε μέταλλο, οξείδιο μετάλλου, και ανθρακικού θαλάσσιου.
5. Ποιά είναι η σημασία της παρουσίας υδροχλωρικού οξέος στο υγρό του στομάχου;
6. Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του υδροχλωρίου;
7. Να αναφέρετε τα κυριότερα στάδια της βιομηχανικής παρασκευής του θειικού οξέος με τη μέθοδο των μολυβδίνων θαλάμων και με τη μέθοδο της έπαφης.
8. Σε τι διαφέρει το θειικό οξύ που λαμβάνεται από τις δύο βιομηχανικές μεθόδους παρασκευής του; Ποιά από τις δύο αυτές μεθόδους χρησιμοποιείται σήμερα σε μεγαλύτερη κλίμακα;
9. Να αναφέρετε παραδείγματα που να δείχνουν, ότι το θειικό οξύ είναι οξειδωτικό, ισχυρό οξύ, και άφυδατικό.
10. Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του θειικού οξέος;
11. Να αναφέρετε τα στάδια της βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος με τη μέθοδο του Ostwald.
12. Να αναφέρετε τρία παραδείγματα οξειδώσεως στοιχείων από το νιτρικό οξύ, και τρία παραδείγματα οξειδώσεως χημικών ενώσεων από το νιτρικό οξύ.
13. Τι είναι η παθητική κατάσταση που προσδίδει το νιτρικό οξύ στους ανοξειδωτους χάλυβες;
14. Ποιά είναι η επίδραση του νιτρικού οξέος στις οργανικές ενώσεις;
15. Να αναφέρετε τις κυριότερες χρήσεις του νιτρικού οξέος.
16. Ποιά είναι η συνέπεια της αρχής Le Chatelier - Van't Hoff στη σύνθεση της άμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο;
17. Ποιές άλλες μέθοδοι, εκτός από τη συνθετική, παρέχουν βιομηχανικά άμμωνία;
18. Πού οφείλονται οι βασικές ιδιότητες της άμμωνίας;
19. Τι είναι τα οξείδια των μετάλλων και πώς σχηματίζονται;
20. Πώς αντιδρά η αέριος άμμωνία με το οξυγόνο;
21. Να αναφέρετε δύο παραδείγματα αναγωγικής δράσεως της άμμωνίας.
22. Να αναφέρετε τις κυριότερες χρήσεις της άμμωνίας.
23. Ποιές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την ηλεκτρολυτική μέθοδο παρασκευής του υδροξειδίου του νατρίου;
24. Τι είναι η καυστικοποίηση του ανθρακικού νατρίου;
25. Να αναφέρετε παραδείγματα αντιδράσεων του διαλύματος NaOH με έπαμφοτερίζοντα οξείδια και με άζινα οξείδια.
26. Πώς αντιδρά το CO με το NaOH και τι παρέχει;
27. Ποιές είναι οι κυριότερες χρήσεις του NaOH;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

8.1 Γενικά περί τών κραμάτων.

Κράμα ονομάζεται κάθε μεταλλικό σώμα πού προέρχεται από τή σύντηξη δύο ή περισσότερων στοιχείων από τά όποια τουλάχιστο τό ένα είναι μέταλλο. Συνήθως τά κράματα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μέταλλα, ενώ σέ πολλές περιπτώσεις στήν κατασκευή του κράματος συμμετέχουν καί άμέταλλα στοιχεία όπως π.χ. ο άνθρακας, τό πυρίτιο, τό άζωτο, τό άρσενικό κ.ά. Τά κράματα έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τίς ιδιότητες τών μετάλλων πού τά αποτελούν.

Η παρασκευή καί ή χρησιμοποίησή τους σέ μεγάλη κλίμακα οφείλεται στο γεγονός ότι τά καθαρά μέταλλα δέν έχουν ιδιότητες πού ικανοποιούν πάντοτε τίς απαιτήσεις τής τεχνικής. Τά κράματα παρασκευάζονται συνήθως μέ σύντηξη τών συστατικών τους καί κατάλληλη θερμική κατεργασία μετά τή στερεοποίησή τους.

Στή συνήθη θερμοκρασία τά κράματα αποτελούνται από μία ή περισσότερες φάσεις ανάλογα μέ τή σύστασή τους. Η φύση καί ή κρυσταλλική δομή τών στερεών αυτών φάσεων μελετούνται μέ ιδιαίτερες μεθόδους, από τίς όποιες σπουδαιότερες είναι ή *θερμική ανάλυση*, ή *μικροσκοπική εξέταση* καί ή *έρευνα μέ άκτίνες Χ*. Οι βασικές άρχές τών μεθόδων αυτών έχουν ήδη αναφερθεί στά γενικά περί μετάλλων (παράγρ. 5.3). Εκτός όμως από τίς βασικές αυτές μεθόδους, ή μεταλλογνωσία χρησιμοποιεί καί πολλές άλλες μεθόδους γιά τή μελέτη τών κραμάτων, όπως π.χ. ή συμπεριφορά τους στο μαγνητικό πεδίο, ή μέτρηση τής ήλεκτρικής τους αγωγιμότητας, ή μέτρηση τών διαφόρων μηχανικών τους ιδιοτήτων, ή επίδραση σέ αυτά διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων κ.ά.

Η συστηματική μελέτη τών κραμάτων μέ τίς παραπάνω μεθόδους απέδειξε ότι οι στερεές φάσεις τους μπορεί νά έχουν τήν ακόλουθη σύσταση: α) *Μίγμα στερεών φάσεων*. β) *Στερεό διάλυμα* καί γ) *χημική ένωση καθορισμένης συστάσεως (διαμεταλλική ένωση)*.

Ένα κράμα μπορεί νά παρουσιάζει μία ή καί περισσότερες από τίς συστάσεις αυτές.

α) **Μίγμα στερεών φάσεων.** Τά κράματα αυτού του τύπου είναι μηχανικά μίγματα φάσεων οι όποιες μπορούν νά είναι καθαρό μέταλλο, στερεό διάλυμα ή διαμεταλλική ένωση. Στήν περίπτωση π.χ. του κράματος χαλκού - μολύβδου, καθαρός μολύβδος είναι διασκορπισμένος σέ μορφή μικρών σφαιριδίων μέσα σέ χαλκό. Τά κράματα αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από τό γεγονός ότι υπάρχει σέ αυτά μία αναλογία άναμιξεως τών συστατικών του κράματος στήν όποία τό κράμα πα-

ρουσιάζει τό ταπεινότερο σημείο τήξεως τό όποιο όνομάζεται *εύτηκτικό σημείο*. Τό κράμα δέ πού άντιστοιχεί στήν άναλογία αύτή όνομάζεται *εύτηκτικό*.

β) **Στερεό διάλυμα**. Τό στερεό διάλυμα είναι όμογενής κρυσταλλική φάση δύο ή περισσότερών στοιχείων. Όπως στά υγρά διαλύματα, έτσι καί στήν περίπτωση αύτή, ή σύσταση του στερεού διαλύματος είναι μεταβλητή, ύπάρχει δέ έπίσης καί βαθμός κορεσμού, ό όποιος, όπως καί στά υγρά διαλύματα, εξαρτάται από τή θερμοκρασία. Έτσι π.χ. ό χαλκός διαλύει 0 - 5% άργυρο ένώ ό χαλκός καί τό νικέλιο διαλύονται μεταξύ τους σέ οποιαδήποτε άναλογία. Στά κράματα τής κατηγορίας αύτης, εάν θεωρήσουμε τό μέταλλο πού βρίσκεται στή μεγαλύτερη άναλογία σάν τό διαλυτικό μέσο, τό δέ άλλο μέταλλο ή άλλα μέταλλα σάν τό διαλυμένο σώμα, τότε τά άτομα του διαλυμένου σώματος άντικαθιστούν τυχαία άτομα του διαλυτικού μέσου. Στήν κρυσταλλική δομή δηλαδή του στερεού διαλύματος έχομε άντικατάσταση των ατόμων τής μιάς κρυσταλλικής δομής από άτομα τής άλλης. Οι ιδιότητες των στερεών διαλυμάτων είναι όμοιες μέ τίς ιδιότητες του διαλυτικού μετάλλου μέ τή διαφορά ότι συνήθως έχουν μικρότερη θερμική καί ηλεκτρική άγωγιμότητα, είναι σκληρότερα καί λιγότερο έλατά από τό καθαρό μέταλλο.

Ένας άλλος τύπος στερεών διαλυμάτων είναι τά καρβίδια, τά ύδρίδια, τά βορίδια καί τά νιτρίδια. Στά στερεά αύτά διαλύματα τά άτομα του διαλυμένου άμετάλλου στοιχείου βρίσκονται στά διάκενα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου. Έπειδή δέ τά διαστήματα μεταξύ των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα των μετάλλων είναι μικρά, ό τύπος αύτός των στερεών διαλυμάτων περιορίζεται στή διάλυση στά μέταλλα άμετάλλων στοιχείων, των όποιων τά άτομα έχουν πάρα πολύ μικρό όγκο όπως τό ύδρογόνο, ό άνθρακας, τό άζωτο καί τό βόριο.

γ) **Χημική ένωση**. Στή περίπτωση αύτή μεταξύ των μετάλλων πού αποτελούν τό κράμα σχηματίζεται καθορισμένης άναλογίας χημική ένωση ή όποία όνομάζεται *διαμεταλλική ένωση*. Η πρώτη άνάλυση τής συντάξεως διαμεταλλικής ένώσεως (Mg_2Sn) έγινε από τον *Pauling* τό 1923. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στίς διαμεταλλικές ένώσεις είναι μεταλλικοί καί έπομένως στίς ένώσεις αυτές ή άναλογία ατόμων δέν άνταποκρίνεται άναγκαστικά στο σθένος τους. Έτσι ένώ όρισμένες έχουν τύπους πού άνταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Mg_2Sn , $CuBe$, Mg_2Pb , οι περισσότερες από τίς διαμεταλλικές ένώσεις έχουν τύπους πού δέν άνταποκρίνονται στο σθένος των ατόμων τους όπως π.χ. Cu_5Sn , $CoZn_3$, Cu_9Al_4 κ.ά. Πολλές διαμεταλλικές ένώσεις χαρακτηρίζονται από τήν ικανότητα τήν όποία έχουν νά διαλύουν σέ περίσσεια ένα από τά συστατικά τους.

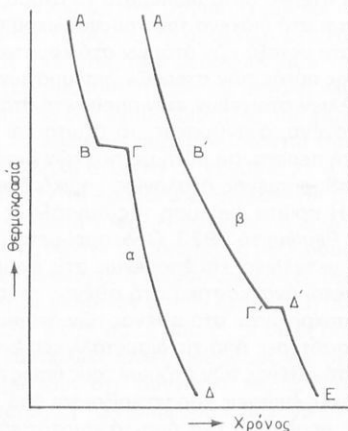
8.2 Διαγράμματα των κραμάτων — Θερμική άνάλυση.

Όπως είναι γνωστό, όταν στή χημεία πρόκειται νά καθορίσουμε τήν σύνθεση ενός κρυστάλλου, καταφεύγομε στή χημική του άνάλυση. Η μέθοδος όμως τής χημικής άνάλυσεως δέν μπορεί στήν περίπτωση των κραμάτων νά καθορίσει τήν κρυσταλλική τους δομή, αλλά μόνο τήν άναλογία των συστατικών τους. Άν ύποτεθεί π.χ. ότι γίνεται χημική άνάλυση σέ σίδηρο ό όποιος τή μιά φορά έτάκη καί άφέθη νά ψυχθεί μόνος του ένώ τήν άλλη φορά έψύχθη άπότομα από τους $900^{\circ}C$. Η χημική άνάλυση καί των δύο αυτών δειγμάτων, μέ τίς συνηθισμένες άναλυτικές μεθόδους, θά όδηγήσει στο συμπέρασμα ότι πρόκειται γιά τόν ίδιο σίδηρο. Στήν πραγματικότητα όμως ό σίδηρος πού έχει ψυχθεί άπότομα από τους $900^{\circ}C$ έχει

διαφορετική κρυσταλλική δομή και διαφορετικές ιδιότητες. Στα κράματα είναι ακόμα πιο χαρακτηριστική η ανεπάρκεια της χημικής ανάλυσης. Έτσι π.χ. στο κράμα χρυσού - χαλκού ο χαλκός διαλύεται στο χρυσό και παραμένει διαλυμένος και μετά τη στερεοποίηση. Η χημική ανάλυση του κράματος αυτού μας οδηγεί μόνο στο συμπέρασμα ότι το κράμα αποτελείται από 30% χαλκό και 70% χρυσό, χωρίς να μπορεί να μας καθορίσει εάν ο χρυσός και ο χαλκός αποτελούν ενιαίο κρυσταλλικό είδος, εάν δηλαδή είναι διαμεταλλική ένωση, μίγμα στερεών φάσεων ή στερεό διάλυμα. Για τó λόγο αυτό ακριβώς τά κράματα εξετάζονται με τís μεθόδους που άναφέρονται παραπάνω, και από τís όποιες σπουδαιότερη είναι ή θερμική ανάλυση.

Θά αναφέρομε σάν παράδειγμα τήν εφαρμογή τής μεθόδου τής θερμικής ανάλυσης στή μελέτη του κράματος ψευδαργύρου - καδμίου, τó όποιο είναι τυπικό παράδειγμα μίγματος με εύτηκτικό σημείο.

Πρός τόν σκοπό αυτό παρακολουθóυμε τó διάγραμμα ψύξεως, δηλαδή τή μεταβολή τής θερμοκρασίας σέ συνάρτηση με τó χρόνο, τόσο του καθαρού μετάλλου όσο και του κράματος. Εάν συγκρίνομε τά δύο διαγράμματα μεταξύ τους διαπιστώνομε τís εξής διαφορές:



Σχ. 8.2α.

Καμπύλες ψύξεως καθαρού μετάλλου (α) και κράματος (β).

Τή μεταβολή τής θερμοκρασίας σέ συνάρτηση με τόν χρόνο, στο καθαρό μέταλλο παρουσιάζει ή καμπύλη α του σχήματος 8.2α. Στην άρχή ή πτώση τής θερμοκρασίας του τηγμένου μετάλλου είναι όμαλή και παριστάνεται από τó τμήμα AB τής καμπύλης α. Στο σημείο όμως Β, που αντιστοιχεί στή θερμοκρασία τήξεως του μετάλλου, ή θερμοκρασία παραμένει σταθερή διότι τó μέταλλο άρχίζει νά στερεοποιείται. Η θερμοκρασία φυσικά θά παραμείνει σταθερή μέχρις ότου στερεο-

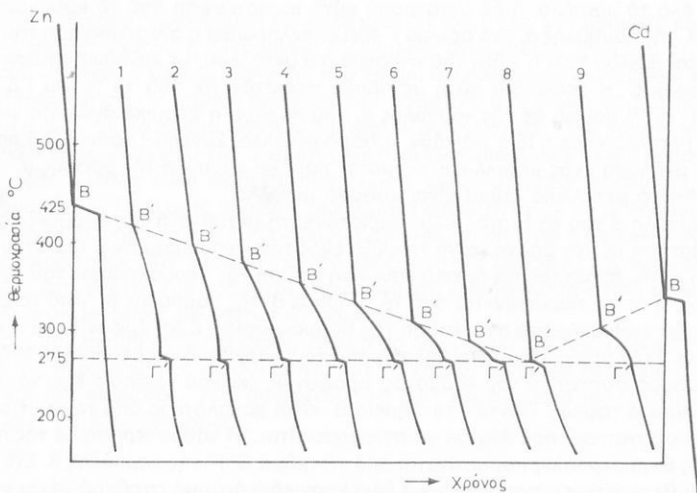
ποιηθεί όλο τό μέταλλο, ή δέ μετατροπή αύτή παριστάνεται από τό εύθύγραμμο τμήμα ΒΓ τής καμπύλης α. Στο σημείο Γ έχει όλοκληρωθεί ή στερεοποίηση του μετάλλου καί άρχίζει πάλι ή ψύξη του στερεού πιά μετάλλου, μέ κανονική πώση τής θερμοκρασίας. 'Η τελευταία αύτή μεταβολή παριστάνεται από τό τμήμα ΓΔ τής καμπύλης α. 'Η μορφή δέ τής καμπύλης α, πού παρέχει ή θερμική άνάλυση γιά τό καθαρό μέταλλο είναι ή ίδια γιά κάθε καθαρό μέταλλο. Συνεπώς κάθε φορά πού ή θερμική άνάλυση ενός μεταλλικού σώματος παρέχει καμπύλη τής μορφής α, είναι βέβαιο ότι τό μεταλλικό σώμα είναι καθαρό μέταλλο.

'Η καμπύλη β του σχήματος 8.2α παριστάνει τή μεταβλητή τής θερμοκρασίας, σέ συνάρτηση μέ τόν χρόνο, κατά τή ψύξη ενός τηγμένου κράματος. Καί στήν περίπτωση αύτή, παρατηρείται άρχικά κανονική πώση τής θερμοκρασίας του ύγρου κράματος, ή όποία παριστάνεται από τό τμήμα Α'Β' τής καμπύλης β. 'Από τό Β' όμως άρχίζει καθυστέρηση στή πώση τής θερμοκρασίας, διότι έμφανίζεται ή στερεά φάση. Στήν πραγματικότητα δηλαδή από τό Β' άρχίζει ή στερεοποίηση ενός άπό τό καθαρά συστατικά του κράματος, προφανώς εκείνου τό όποιο έχει τό ύψηλότερο σημείο τήξεως. Πάντως τό σημείο Β' είναι χαμηλότερο από τό σημείο τήξεως του συστατικού πού άρχίζει νά στερεοποιείται. 'Η καθυστέρηση δέ τής πώσεως τής θερμοκρασίας παριστάνεται από τό τμήμα Β' Γ' τής καμπύλης β. Στο σημείο Γ' ή θερμοκρασία παραμένει γιά λίγο χρονικό διάστημα σταθερή μέχρι νά όλοκληρωθεί ή στερεοποίηση του κράματος. 'Ο λόγος είναι ότι στή θερμοκρασία αύτή έχομε ταυτόχρονα τρεις φάσεις: τή στερεά φάση του πρώτου μετάλλου, τή στερεά φάση του δευτέρου μετάλλου πού άρχίζει νά στερεοποιείται καί τήν ύγρά φάση του τήγματος. 'Η μεταβολή δέ αύτή παριστάνεται από τό τμήμα Γ'Δ' τής καμπύλης β. Τό σημείο Γ' είναι χαμηλότερα από τό σημείο τήξεως του δευτέρου μετάλλου.

'Από τό σημείο όμως Δ', όπου έχει όλοκληρωθεί ή στερεοποίηση του κράματος, ακολουθεί κανονική πώση τής θερμοκρασίας ή δέ τελευταία αύτή μεταβολή παριστάνεται από τό τμήμα Δ'Ε τής καμπύλης β. Τά σημεία Β', Γ', Δ' τά όποια είναι σημεία μετατροπής τής καμπύλης έξαρτώνται από τή σύνθεση του κράματος. Γιά μιá όρισμένη πάντως άναλογία του κράματος ή καμπύλη ψύξεως του είναι όμοια μέ τή καμπύλη πού άντιστοιχεί στό καθαρό μέταλλο. Δηλαδή παρουσιάζει μιá μόνο στασιμότητα τής θερμοκρασίας, σέ ένα σημείο, όπου στερεοποιούνται ταυτόχρονα καί τά δύο μέταλλα.

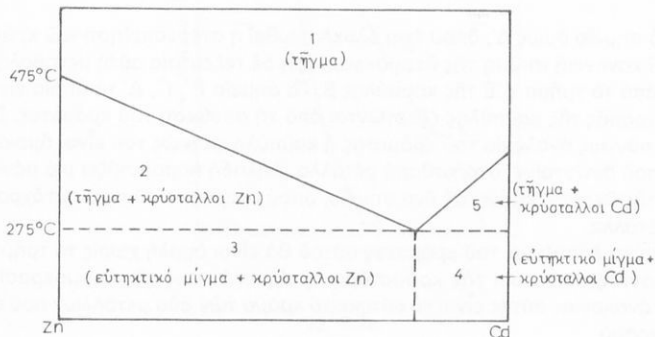
'Η καμπύλη έπομένως του κράματος αυτού θά είναι όμαλή χωρίς τό τμήμα Β'Γ', τό όποιο αντιπροσωπεύει τήν καθυστέρηση τής πώσεως τής θερμοκρασίας. Τό μίγμα τής άναλογίας αύτης είναι τό *εύτηκτικό κράμα* των δύο μετάλλων πού αποτελούν τό κράμα.

Γιά νά έχομε τό πλήρες διάγραμμα ενός κράματος δύο μετάλλων, σχηματίζομε κράματα από τά δύο μέταλλα μέ διάφορες έκατοστιαίες άναλογίες, χαράσσομε τή καμπύλη τής μεταβολής τής ψύξεως του καθενός, σέ συνάρτηση μέ τό χρόνο καί ένώνομε μεταξύ τους τά σημεία Β', τά όποια παριστάνουν τήν άρχή στερεοποίησης των διαφόρων κραμάτων, καθώς καί τά σημεία Γ', τά όποια είναι τά σημεία στασιμότητας τής θερμοκρασίας. Βέβαια στό εύτηκτικό κράμα τά σημεία Β' καί Γ' συμπίπτουν. Τό σχήμα 8.2β παριστάνει ένα τέτοιο πλήρες διάγραμμα του κράματος ψευδαργύρου - καδμίου. Οι καμπύλες 1 - 9 πού είναι μεταξύ τής καμπύλης Ζη (ή όποία άντιστοιχεί στόν καθαρό ψευδάργυρο) καί τής καμπύλης Cd (ή όποία άντι-



Σχ. 8.2β.

Διάγραμμα κράματος ψευδαργύρου-καδμίου.



Σχ. 8.2γ.

Φάσεις του κράματος ψευδαργύρου-καδμίου.

στοιχεί στο καθαρό κάδμιο) αντιστοιχούν σε κράματα αυξανόμενης περιεκτικότητας σε κάδμιο. Η καμπύλη 8 αντιστοιχεί στο ευτηκτικό κράμα ψευδαργύρου - καδμίου. Αφ' έτερου στο σχήμα 8.2γ παριστάνονται οι περιοχές θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τη σύσταση του κράματος των διαφόρων φάσεων του κράματος ψευδαργύρου. Ειδικά η περιοχή 1 περιλαμβάνει το τήγμα, ή περιοχή 2 το τήγμα με

κρυστάλλους ψευδαργύρου, ή περιοχή 3 τό εύτηκτικό μίγμα μέ κρυστάλλους ψευδαργύρου, ή περιοχή 4 τό εύτηκτικό μίγμα μέ κρυστάλλους καδμίου καί ή περιοχή 5 τό τήγμα μέ κρυστάλλους καδμίου.

Τά παραπάνω διαγράμματα άφοροϋν τήν περίπτωση κατά τήν όποία δύο μέταλλα, όπως ό ψευδάργυρος καί τό κάδμιο, σχηματίζουν κράμα τής πρώτης κατηγορίας δηλαδή μίγμα. Τά διαγράμματα δέ αυτά είναι χαρακτηριστικά γιά όλα τά κράματα τής κατηγορίας αυτής. Έφ' όσον δηλαδή, ή μελέτη ενός μεταλλικού κράματος μέ τή θερμική άνάλυση όδηγήσει σέ διαγράμματα αυτής τής μορφής, σημαίνει ότι τό κράμα άνήκει στή κατηγορία τοϋ μίγματος.

Κατά τρόπο άνάλογο, ή μελέτη μέ τή θερμική άνάλυση κραμάτων τά όποια άνήκουν στίς άλλες δύο κατηγορίες κραμάτων, όδηγεϊ σέ διαγράμματα χαρακτηριστικά γιά τά κράματα τών κατηγοριών αυτών.

8.3 Έρωτήσεις.

1. Τί όνομάζεται κράμα;
2. Ποιός είναι ό βασικός λόγος παρασκευής τών κραμάτων;
3. Πώς παρασκευάζονται συνήθως τά κράματα;
4. Μέ ποιές μεθόδους μελετώνται συνήθως ή φύση καί ή κρυσταλλική δομή τών κραμάτων;
5. Ποιές είναι οι δυνατός συστάσεις τών στερεών φάσεων πού άποτελοϋν τά κράματα; Νά άναπτύξετε σύντομα τήν κάθε μιά από αυτές.
6. Τί είναι τό εύτηκτικό σημείο;
7. Τί είναι ή θερμική άνάλυση;
8. Νά δείξετε σχηματικά πώς μπορούμε μέ τή βοήθεια τής θερμικής άναλύσεως νά παρακολουθήσουμε τίς μεταβολές φάσεων ενός κράματος, π.χ. Zn — Cd;

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1. Μία σταγόνα νερού όγκου 0,050 ml εισάγεται σε δοχείο όγκου 1 lt, το οποίο είναι έντελώς κενό. Εάν η θερμοκρασία διατηρείται στους 27°C, πόσο νερό θα παραμείνει σε υγρή φάση; Η πυκνότητα του νερού στους 27°C είναι 0,9965 g/ml και η τάση ατμών του 26,7 mm Hg.
2. Νά βρεθεί η τάση ατμών διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 43,68 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) σε 245 ml νερού στους 25°C. Στη θερμοκρασία αυτή η πυκνότητα του νερού είναι 0,9971 g/ml και η τάση των ατμών του 23,756 mmHg.
3. Νά υπολογισθεί η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 10% κ.β. στους 30°C. Η τάση ατμών του νερού στους 30°C είναι 31,8 mmHg.
4. Όταν διαλυθούν 2,182g μιάς ένωσης (μή ηλεκτρολύτου) σε 100g τετραχλωράνθρακα (CCl_4) η τάση ατμών του τετραχλωράνθρακα μειώνεται από 85,513 mmHg σε 83,932 mmHg. Νά υπολογισθεί το μοριακό βάρος της ένωσης.
5. Ποιό είναι το σημείο ζέσεως του διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 4,26g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) σε 87,9g νερού; Η ζεοσκοπική σταθερά για το νερό δίνεται ίση με 0,52°C.
6. Ποιό είναι το σημείο πήξεως διαλύματος που προκύπτει από τη διάλυση 17,9g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) σε 47,6g νερού; Η κρυσκοπική σταθερά για το νερό δίνεται ίση με 1,86°C.
7. Πόσα moles ένωσης (μή ηλεκτρολύτου) πρέπει να διαλυθούν σε 890g όξικού όξους ώστε το διάλυμα να ζέει στους 120,2°C; Αν το μοριακό βάρος της ένωσης που θα διαλυθεί είναι 45, πόσα g από αυτή θα απαιτηθούν; Το σημείο ζέσεως του όξικού όξους είναι 118,5°C και η ζεοσκοπική του σταθερά 3,07°C.
8. Πόσα g λεμονιένιου ($C_{10}H_{16}$) πρέπει να διαλυθούν σε 50g βενζολίου ώστε το διάλυμα να ζέει στους 83,51°C; Το σημείο ζέσεως του καθαρού βενζολίου είναι 80,15°C και η ζεοσκοπική του σταθερά 2,53°C.
9. Υδατικό διάλυμα 60g, που περιέχει 6 g ένωσης (μή ηλεκτρολύτου), ζέει στους 100,41°C. Ποιό είναι το μοριακό βάρος της ένωσης; Δίνεται η ζεοσκοπική σταθερά του νερού ίση με 0,52°C.
10. Υδατικό διάλυμα ένωσης (μή ηλεκτρολύτου) περιεκτικότητας 10% κ.β. έχει σημείο πήξεως -0,93°C. Ποιό το μοριακό βάρος της ένωσης; Η κρυσκοπική σταθερά του νερού είναι 1,86°C.
11. Όταν διαλυθούν 13g ένωσης (μή ηλεκτρολύτου) σε 650g νερού, το διάλυμα στερεοποιείται στους -0,80°C. Νά υπολογισθεί το ακριβές μοριακό βάρος της διαλυμένης ένωσης, αν είναι γνωστό ότι περιέχει 52,17% C, 34,78% O και 13,05% H. Δίνονται η κρυσκοπική σταθερά του νερού 1,86°C και τα άτομικά βάρη C = 12,011, H = 1,008 και O = 15,999.
12. α) Ποιά είναι η ωσμωτική πίεση διαλύματος (μή ηλεκτρολύτη), του οποίου η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση είναι 1 M στους 0°C; β) Ποιά είναι η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση διαλύματος (μή ηλεκτρολύτη), του οποίου η ωσμωτική πίεση είναι 1 Atm στους 0°C; Ποιός όγκος του διαλύματος αυτού θα περιέχει 1 mole διαλυμένης ουσίας;
13. Υδατικό διάλυμα μιάς υδατοδιαλυτής πρωτεΐνης 1%. κ.δ. παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 1 mmHg στους 25°C. Ποιό είναι το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος της πρωτεΐνης;
14. Υδατικό διάλυμα ενός πολυμερούς υλικού παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 0,40 mmHg όταν η περιεκτικότητά του είναι 5 mg ανά g νερού σε θερμοκρασία 25°C. Ποιό το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος του πολυμερούς; (Δεχόμαστε ότι η πυκνότητα του διαλύματος είναι ίση με 1 g/cm³ γιατί το διάλυμα είναι πολύ αραιό).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

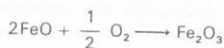
1. Η θερμότητα πλήρους καύσεως του μεθανίου είναι 212 kcal/mole. Νά υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μεθανίου, αν δίνονται η θερμότητα καύσεως του άνθρακα 94 kcal/mole και του υδρογόνου 69 kcal/mole.
2. Από τα παρακάτω δεδομένα νά υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μυρμηκικού οξέος (HCOOH):
 Θερμότητα καύσεως του άνθρακα: 94 kcal/mole
 Θερμότητα καύσεως του υδρογόνου: 69 kcal/mole
 Θερμότητα καύσεως του μυρμηκικού οξέος: 65,9 kcal/mole
3. Στους 920°C ο άνθρακας αντιδρά με τό οξυγόνο σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



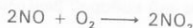
Στήν ίδια θερμοκρασία ο άνθρακας αντιδρά με τό διοξείδιο του άνθρακα κατά την ενδόθερμη αντίδραση:



- Ποιά ή αναλογία moles μίγματος οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα ώστε κατά την αντίδραση του μίγματος με άνθρακα στους 920°C νά μή παρατηρηθεί θερμική μεταβολή;
4. Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του σιδήρου είναι 64,04 kcal/mole και του τριοξειδίου του σιδήρου 196,5 kcal/mole. Νά υπολογισθεί η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



5. Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του αζώτου (NO) είναι -720 cal/g και του διοξειδίου του αζώτου -176 cal/g. Νά υπολογισθεί η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά την αντίδραση:



6. Νά υπολογισθεί η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



Δίνεται ότι οι θερμότητες σχηματισμού γιά τά H_2S , $MnCl_2$, MnS και HCl είναι αντίστοιχα 2,7, 132, 48,8 και 22 kcal/mole.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

1. Στους 8,2°C διάλυμα χλωροφορμίου ($CHCl_3$) όγκου 10 lt περιέχει 1,29 moles τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4) και $1,17 \cdot 10^{-2}$ moles διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε ίσορροπία. Νά υπολογισθεί ή σταθερά διαστάσεως του τετροξειδίου του αζώτου στις παραπάνω συνθήκες.
2. Νά υπολογισθεί ή σταθερά διαστάσεως του υδροϊωδίου στους 730,8° K, αν είναι γνωστό ότι στή θερμοκρασία αυτή τό υδροϊώδιο δίσταται κατά 22,3%, όταν ή συγκέντρωσή του είναι 1 mole/lt.
3. Στους 1108°C βρίσκονται σε κατάσταση ίσορροπίας υδροβρώμιο, βρώμιο και υδρογόνο μέσα σε κλειστό δοχείο. Οι μερικές πιέσεις τους είναι 0,998 Atm, $3,82 \cdot 10^{-3}$ Atm και $3,82 \cdot 10^{-3}$ Atm αντίστοιχα. Νά υπολογισθεί ή σταθερά ίσορροπίας του συστήματος (Kp).
4. Νά υπολογισθεί τό έπί τοίς έκατό ποσοστό της διαστάσεως του πενταχλωριούχου φωσφόρου

- στούς 160°C αν δίνεται ότι η σταθερά ισορροπίας για τη διάστασή του στη θερμοκρασία αυτή είναι ίση με $2,11 \cdot 10^{-2}$. Αρχική συγκέντρωση πενταχλωριούχου φωσφόρου 1 mole/lit.
5. Σε κλειστό δοχείο και στους 730° K βρίσκονται σε ισορροπία ιδροϊώδης συγκεντρώσεως $1,27 \cdot 10^{-2}$ moles/lit, υδρογόνο συγκεντρώσεως $5,62 \cdot 10^{-3}$ moles/lit και ιώδιο. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του ιωδίου αν η σταθερά ισορροπίας για τη διάσταση του υδροϊωδίου στους 730° K είναι $2,06 \cdot 10^{-2}$.
6. Δοχείο περιέχει 0,8 moles διοξειδίου του θείου 0,1 moles διοξειδίου του άζωτου 0,6 moles τριοξειδίου του θείου και 0,4 moles μονοξειδίου του άζωτου σε ισορροπία:



Πόσα moles μονοξειδίου του άζωτου πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του διοξειδίου του άζωτου κατά 0,2 moles;

7. Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση:



είναι 4 σε μία δοσμένη θερμοκρασία. Εισάγονται 0,4 moles μονοξειδίου του άνθρακα και 0,6 moles υδρατμών σε δοχείο ενός λίτρου στην παραπάνω θερμοκρασία. Πόσα moles διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν μετά την άποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;

8. Στους 27°C και σε πίεση 1 Atm το τετροξείδιο του άζωτου (N_2O_4) διίσταται κατά 20% σε διοξείδιο του άζωτου (NO_2). Να υπολογισθούν:
- α) Η Kp και το ποσοστό της διαστάσεως στους 27°C και σε ολική πίεση 0,1 Atm.
- β) Σε ποίο ποσοστό θα διασπασθούν 69g τετροξειδίου του άζωτου αν εισαχθούν σε δοχείο 20 lit στους 27°C;
9. Στους 817°C η άναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από περίσσεια γραφίτη (C) προς μονοξείδιο του άνθρακα έχει Kp = 10.
- α) Πόσα moles από κάθε αέριο υπάρχουν σε ισορροπία στους 817°C, αν η ολική πίεση είναι 4 Atm και η αρχική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα είναι 1 mole;
- β) Ποιά είναι η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την άποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;
- γ) Για ποιά τιμή της ολικής πίεσεως το αέριο μίγμα περιέχει 6% κατ' όγκο διοξείδιο του άνθρακα;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

1. Το όξινο δξύ (CH_3COOH) διίσταται κατά 4,17% σε διάλυμα συγκεντρώσεως 0,01 M. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του όξικου όξeos.
2. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου καθώς και ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας σε διάλυμά της 0,01 M. Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
3. Διάλυμα περιέχει μυρμηκικό δξύ (HCOOH) 5 g/lit που ιονίζεται κατά 4,5%. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του μυρμηκικού όξeos.
4. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ο βαθμός διαστάσεως του υποχλωριώδους όξeos σε διάλυμα που περιέχει 0,1 moles/lit υποχλωριώδες δξύ και 0,2 moles/lit υποχλωριώδες νάτριο. Δίνεται $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$. (Δέν λαμβάνεται υπ' όψη η διάσταση του νερού).
5. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου (OH^-) σε διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη 25 ml διαλύματος υδροχλωρικού όξeos 1 M με 30 ml διαλύματος αμμωνίας 1 M. Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
6. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ανιόντων θείου (S^{2-}) σε διάλυμα υδροχλωρικού όξeos 0,01 M που έχει κορεστεί σε υδρόθειο. Η διαλυτότητα του υδροθείου στο παραπάνω διάλυμα είναι 0,1 moles/lit. Δίνεται για το υδρόθειο $K_a = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

7. Νά υπολογισθεί ή συγκέντρωση τών κατιόντων ύδρογόνου (H^+) καθώς καί ό βαθμός διαστάσεως τοῦ όξικου όξέος:
 - α) σέ 500 ml διαλύματος πού περιέχει 5 g όξικου όξέος καί
 - β) σέ 500 ml τοῦ παραπάνω διαλύματος πού περιέχει ἐπιπλέον καί 5 g τριενύδρου όξικου νατρίου ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$). Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
8. Παρασκευάσθηκε ρυθμιστικό διάλυμα μέ ανάμιξη 10 ml όξικου όξέος 6 M καί 20 ml όξικου αλίου 6 M. Νά υπολογισθοῦν οἱ συγκεντρώσεις τών κατιόντων ύδρογόνου:
 - α) Σέ διάλυμα πού προκύπτει ἀπό τήν ἀραίωση 10 ml τοῦ παραπάνω διαλύματος μέχρι 100 ml.
 - β) Σέ διάλυμα πού προκύπτει ἀπό τήν προσθήκη 1 ml ύδροχλωρικού όξέος 6 M σέ 10 ml ἀπό τό παραπάνω διάλυμα καί ἀραίωση μέχρι 100 ml. Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
9. Ἡ διαλυτότητα τοῦ φωσφορικού ἀργύρου (Ag_3PO_4) στό νερό εἶναι $6,5 \cdot 10^{-3}$ g/lτ στούς 20°C. Νά υπολογισθεῖ ἡ σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_{sp}) γιά τό φωσφορικό ἀργυρο στούς 20°C.
10. Σέ διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου 0,01 M προστίθεται ύδροξειδίο τοῦ νατρίου. Ποιά εἶναι ἡ μέγιστη ἐπιτρεπτή συγκέντρωση ἰόντων ύδροζυλίου στό διάλυμα ὥστε νά μή καταβυθίζεται ἰζημα ύδροξειδίου τοῦ μαγνησίου; Ἡ σταθερά τοῦ γινομένου διαλυτότητας τοῦ ύδροξειδίου τοῦ μαγνησίου εἶναι $K_{sp} = 8,9 \cdot 10^{-12}$.
11. Δίνεται ἡ σταθερά γινομένου διαλυτότητας τοῦ χρωμικοῦ ἀργύρου (Ag_2CrO_4) $K_{sp} = 1,9 \cdot 10^{-12}$. Νά υπολογισθοῦν:
 - α) Ἡ διαλυτότητα τοῦ χρωμικοῦ ἀργύρου.
 - β) Ἡ διαλυτότητα τοῦ χρωμικοῦ ἀργύρου παρουσία χρωμικοῦ καλίου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 - γ) Ἡ διαλυτότητα τοῦ χρωμικοῦ ἀργύρου παρουσία νιτρικοῦ ἀργύρου συγκεντρώσεως 0,1 M.
 - δ) Ποιά εἶναι ἡ ἐπίδραση τοῦ κοινοῦ ἰόντος στή διαλυτότητα ἑνός ἁλατος; Στό παραπάνω παράδειγμα τό ἰόν ἀργύρου ἢ τό χρωμικό ἰόν ἐπηρεάζουν περισσότερο τή διαλυτότητα τοῦ χρωμικοῦ ἀργύρου καί γιατί;
12. Νά υπολογισθεῖ τό pH καί τό pOH:
 - α) Διαλύματος ύδροχλωρικοῦ όξέος περιεκτικότητας $3,65 \cdot 10^{-4}$ % κ.δ.
 - β) Διαλύματος νιτρικοῦ όξέος 0,05 N.
13. Σέ 250 ml διαλύματος ὑπερχλωρικοῦ όξέος ($HClO_4$) συγκεντρώσεως 0,15 M προστίθεται 5,15 g καθαροῦ ὑπερχλωρικοῦ όξέος. Νά υπολογισθεῖ τό pH τοῦ τελικοῦ διαλύματος, ἀν θεωρηθεῖ ὅτι ὁ όγκος δέν μεταβλήθηκε. Τό ὑπερχλωρικό όξύ εἶναι ἰσχυρός ἡλεκτρολύτης.
14. Ἀναμειγνύονται 47,6 ml διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου 0,0562 M μέ 23,2 ml διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου 0,1 M. Στό διάλυμα προστίθενται καί 1,65g καθαροῦ ύδροξειδίου τοῦ βαρίου καί ἡ αὔξηση τοῦ όγκου θεωρεῖται ἀμελητέα. Ποιό τό pH τοῦ τελικοῦ διαλύματος; Τό ύδροξειδίο τοῦ βαρίου εἶναι ἰσχυρός ἡλεκτρολύτης.
15. Ποιά εἶναι ἡ συγκέντρωση διαλύματος νιτρώδους όξέος (HNO_2) τοῦ ὁποῖου τό pH εἶναι 2,5; Δίνεται $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.
16. Ποιό εἶναι τό pH διαλύματος θειικοῦ όξέος περιεκτικότητας 0,0049% κ.δ.; Τό θειικό όξύ νά θεωρηθεῖ ἰσχυρός ἡλεκτρολύτης καί στά δύο στάδια διαστάσεως.
17. Νά υπολογισθοῦν τά pH τών διαλυμάτων (α) καί (β) τῆς ἀσκήσεως 8. Τί συμπεράσματα ἐξάγονται ἀπό τή σύγκριση τών δύο τιμῶν τοῦ pH;
18. Διαλύονται 1g ἄμμωνίας καί 1g νιτρικό ἄμμωνίου (NH_4NO_3) σέ νερό 250 ml. Ποιό εἶναι τό pH τοῦ διαλύματος; Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
19. Ποιό εἶναι τό pH τοῦ διαλύματος πού προκύπτει ἀπό τήν ανάμιξη 100 ml διαλύματος θειικοῦ όξέος 0,15 M μέ 300 ml διαλύματος ύδροξειδίου τοῦ βαρίου 0,2 M;
20. Ποιό εἶναι τό pH διαλύματος όξικου νατρίου (CH_3COONa) συγκεντρώσεως 1M; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
21. Ποιά εἶναι ἡ συγκέντρωση διαλύματος όξικου νατρίου (CH_3COONa), στό ὁποῖο τό ἅλας ἔχει ὑδρολυθεῖ κατά 0,015%; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
22. Πόσα g χλωριούχου ἄμμωνίου πρέπει νά διαλυθοῦν σέ 200 ml νεροῦ ὥστε νά δώσουν διάλυμα μέ pH = 4,75; Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.
23. Ποιό εἶναι τό pH διαλύματος όξικου ἄμμωνίου (CH_3COONH_4) συγκεντρώσεως 0,15 M; Δίνονται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

1. Πόσα g διχρωμικού καλίου απαιτούνται για την οξείδωση 35,4 lt αερίου διοξειδίου του θείου σε κανονικές συνθήκες και σε ξένο περιβάλλον;
2. Πόσα ml διαλύματος θειικού διαθειονούς σιδήρου συγκεντρώσεως 0,5 M απαιτούνται για τον πλήρη αποχρωματισμό 850 ml διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου συγκεντρώσεως 0,2 M σε ξένο περιβάλλον;
3. Για την πλήρη οξείδωση 150 ml διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου συγκεντρώσεως x M απαιτούνται 350 ml διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου συγκεντρώσεως y M. 'Η ίδια ποσότητα τριχλωριούχου σιδήρου οξειδώνει 5,1 g ύδροθειού. Νά υπολογισθούν τά x και y.
4. Νά υπολογισθεί ο όγκος του χλωρίου που λαμβάνεται σε κανονικές συνθήκες από την επίδραση περίσσειας υπερμαγγανικού καλίου σε 100 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας 39,8% κ.β. και πυκνότητας 1,2 g/ml.
5. Πόσα ml υπεροξειδίου του υδρογόνου περιεκτικότητας 30% κ.δ. μπορούν να οξειδωθούν από 750 ml διαλύματος διχρωμικού καλίου που περιέχει 1 mg διχρωμικού ιόντος ανά ml διαλύματος;
6. Πόσα lt διοξειδίου του άζωτου (NO_2) σε κανονικές συνθήκες παράγονται από την επίδραση πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος σε 7,5 gr χαλκού;
7. 150 g μετάλλου Α τό οποίο έχει σθένη 2 και 3 διαλύεται πλήρως σε υδροχλωρικό οξύ και τό διάλυμα που προκύπτει απαιτεί για την πλήρη οξείδωσή του 1,34 lt διαλύματος διχρωμικού καλίου συγκεντρώσεως 0,333 M. Ποιό τό ατομικό βάρος του μετάλλου Α;
8. Σε διάλυμα που περιέχει 5g υπερμαγγανικού καλίου προστίθεται διάλυμα διοξειδίου του θείου μέχρι πλήρους αποχρωματισμού. Γι' αυτό τό σκοπό καταναλώθηκαν 150 ml από τό διάλυμα του διοξειδίου του θείου. Ζητείται ή περιεκτικότητα του διαλύματος σε διοξείδιο του θείου.
9. Ποιός είναι ο όγκος σε ml διαλύματος νιτρικού οξέος (πυκ. 1,20 g/ml και περιεκτικότητας 33,3% κ.β. σε καθαρό νιτρικό οξύ), που απαιτείται: α) για νά αντιδράσει πλήρως με 10g φωσφόρου, β) 100g ιωδίου, γ) 50g θείου και δ) 25 lt διαλύματος υδροθειού περιεκτικότητας 0,342 g/lt σε ύδροθειο;
10. Μίγμα βρωμιούχου καλίου και διχρωμικού καλίου κατεργάζεται με πυκνό θειικό οξύ. Νά εύρεθεί τό βάρος σε g του διχρωμικού καλίου που απαιτείται για την οξείδωση 25g βρωμιούχου καλίου. 'Αν τό βρώμιο που ελευθερώνεται αντιδράσει με φωσφόρο ποιό είναι τό βάρος του τριβρωμιούχου φωσφόρου που θά προκύψει;
11. Μίγμα χλωριούχου καλίου και υπερμαγγανικού καλίου κατεργάζονται με πυκνό θειικό οξύ. Νά υπολογισθεί: α) τό βάρος του υπερμαγγανικού καλίου που απαιτείται για την οξείδωση 10g χλωριούχου καλίου και β) ο όγκος του ελευθερούμενου χλωρίου σε κανονικές συνθήκες.
12. Νά υπολογισθεί τό βάρος του διχρωμικού καλίου που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με 20 ml διαλύματος υδροϊωδίου πυκνότητας 1,7 g/ml και περιεκτικότητας 57% κ.β. σε καθαρό ύδροϊώδιο και τό βάρος του ιωδίου που θά σχηματισθεί.
13. Νά υπολογισθεί ο όγκος του υδροθειού, σε κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την αναγωγή 1g διχρωμικού καλίου πρός χλωριούχο χρώμιο σε διάλυμα που οξυνίσθηκε με υδροχλωρικό οξύ.
14. Ζητείται ο όγκος του χλωρίου, σε κανονικές συνθήκες, που λαμβάνεται με επίδραση περίσσειας υπερμαγγανικού καλίου σε 100 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος πυκνότητας 1,2 g/ml και περιεκτικότητας 39,8% κ.β. σε καθαρό HCl.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Κατάταξη των στοιχείων – Περιοδικό σύστημα

1.1 'Αρχικές κατατάξεις των στοιχείων	1
1.2 Περιοδικό σύστημα των στοιχείων	1
1.3 Περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων	5
1.4 'Ερωτήσεις	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Σύγχρονη ατομική θεωρία (δομή του ατόμου)

2.1 Γενικά	8
2.2 Τά διάφορα ατομικά πρότυπα	9
2.3 Κατασκευή των πυρήνων των ατόμων – 'Ισότοπα και ισοβαρή στοιχεία	13
2.4 'Ερωτήσεις	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως – 'Ηλεκτρόλυση Νόμοι της ηλεκτρολύσεως

3.1 Γενικά γιά τούς μεταλλικούς αγωγούς και τούς ηλεκτρολύτες	15
3.2 Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διαστάσεως του Arrhenius	16
3.3 'Ηλεκτρόλυση. Νόμοι της ηλεκτρολύσεως	17
3.4 Μηχανισμός της ηλεκτρολύσεως	18
3.5 'Ερωτήσεις	19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

'Οξεία – Βάσεις – 'Αλατα

4.1 'Οξεία και βάσεις	20
4.2 Γενικές μέθοδοι παρασκευής οξέων και βάσεων	21
4.3 'Αλατα	22
4.4 Κανονικά, δεξίνα και βασικά άλατα	22

4.5 Διπλά άλατα. Μικτά άλατα	23
4.6 Σύμπλοκα ίόντα. Σύμπλοκα άλατα	23
4.7 Γενίκευση τών άντιλήψεων γιά τά όξέα καί τίς βάσεις	24
4.8 Γραμμοίσοδύναμο όξέων, βάσεων καί άλάτων	25
4.9 Κανονικά διαλύματα	27
4.10 Ίσχύς τών όξέων καί βάσεων. Βαθμός ίονισμού (ή διαστάσεως)	27
4.11 Έρωτήσεις	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

Γενικά γιά τά μέταλλα καί κράματα

5.1 Γενικές ιδιότητες τών μετάλλων	30
5.2 Γενικές μέθοδοι εξαγωγής τών μετάλλων	31
5.3 Γενικά γιά τά κράματα	33
5.4 Έρωτήσεις	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Μέταλλα τών άλκαλίων (Νάτριο — Κάλιο)

6.1 Γενικά γιά τά μέταλλα τών άλκαλίων	35
6.2 Νάτριο (Na)	35
6.3 Ύδροξείδιο του νατρίου (NaOH — καυστικό νάτριο)	38
6.4 Άνθρακικό νάτριο (Na_2CO_3 — σόδα)	40
6.5 Όξινο άνθρακικό νάτριο (NaHCO_3)	41
6.6 Χλωριούχο νάτριο (NaCl)	41
6.7 Νιτρικό νάτριο (NaNO_3)	43
6.8 Τό κάλιο (K) καί οι ένώσεις του	43
6.9 Έρωτήσεις	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Μέταλλα τών άλκαλικών γαιών (Μαγνήσιο — Άσβέστιο)

7.1 Γενικά γιά τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών	45
7.2 Μαγνήσιο	45
7.3 Όξείδιο του μαγνησίου (MgO — μαγνησία)	48
7.4 Άνθρακικό μαγνήσιο (MgCO_3)	48
7.5 Χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl_2)	49
7.6 Θεϊκό μαγνήσιο (MgSO_4)	49
7.7 Άσβέστιο	49
7.8 Όξείδιο του άσβεστίου (CaO — άσβεστος)	51
7.9 Ύδροξείδιο του άσβεστίου ($[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ — σβησμένη άσβεστος)	52
7.10 Άνθρακικό άσβέστιο (CaCO_3)	52
7.11 Θεϊκό άσβέστιο (CaSO_4)	53
7.12 Χλωριούχο άσβέστιο (CaCl_2)	54
7.13 Άνθρακασβέστιο (CaC_2)	54
7.14 Κονιάματα	55
7.15 Έρωτήσεις	56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

Άργίλιο (άλουμινιο) — Κασσίτερος — Μόλυβδος

8.1 Άργίλιο	58
8.2 Όξείδιο του άργιλίου (Al_2O_3 — άλουμίνα)	61

8.3	Θεικό άργίλιο $[Al_2(SO_4)_3]$	62
8.4	Στυπτηρίες	62
8.5	Πυριτικά άλατα του άργιλίου — Κεραμευτική	62
8.6	Κασσίτερος (Sn)	63
8.7	Μόλυβδος (Pb)	65
8.8	Όξειδιο του μολύβδου	67
8.9	Άνθρακικός διασπενής μολύβδος $Pb(CO_3)_2$	68
8.10	Συσσωρευτές μολύβδου	68
8.11	Έρωτήσεις	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΑΤΟ

Χαλκός — Άργυρος — Χρυσός

9.1	Χαλκός (Cu)	71
9.2	Θεικός χαλκός $(CuSO_4)$	74
9.3	Άργυρος (Ag)	75
9.4	Νιτρικός άργυρος $(AgNO_3)$	78
9.5	Άλογονούχες ενώσεις του άργυρου	79
9.6	Φωτογραφική	79
9.7	Χρυσός (Au)	80
9.8	Έρωτήσεις	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ

Ψευδάργυρος — Υδράργυρος — Χρώμιο — Μαγγάνιο

10.1	Ψευδάργυρος (Zn)	84
10.2	Όξειδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	87
10.3	Υδράργυρος (Hg)	87
10.4	Χλωριούχες ενώσεις του υδραργύρου	88
10.5	Χρώμιο (Cr)	89
10.6	Ενώσεις χρωμίου	90
10.7	Μαγγάνιο (Mn)	91
10.8	Ενώσεις του μαγγανίου	92
10.9	Έρωτήσεις	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ

Σίδηρος — Κοβάλτιο — Νικέλιο — Λευκόχρυσος

11.1	Σίδηρος (Fe)	94
11.2	Κοβάλτιο (Co)	101
11.3	Νικέλιο (Ni)	102
11.4	Λευκόχρυσος (Pt)	103
11.5	Έρωτήσεις	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

Ράδιο — Ουράνιο

12.1	Ραδιενεργά στοιχεία	106
12.2	Ράδιο (Ra)	106
12.3	Ουράνιο (U)	107
12.4	Έρωτήσεις	107

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ

*Υπερουράνια στοιχεία — *Ακτινίδες	108
*Ασκήσεις	110

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

*Ιδιότητες μή ηλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων

1.1 Γενικά	115
1.2 Τάση τῶν ἀτμῶν. Νόμος Raoult	115
1.3 Ζεσεοσκοπία καί κρυσκοπία	118
1.4 Ὡσμική πίεση	121
1.5 Κολλοειδή	124
1.6 Ἐρωτήσεις	126

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Χημική ἀντίδραση. Ταχύτητα ἀντιδράσεως καί παράγοντες πού τήν ἐπηρεάζουν

2.1 Ἡ χημική ἀντίδραση	127
2.2 Ταχύτητα χημικῆς ἀντιδράσεως	128
2.3 Παράγοντες πού ἐπηρεάζουν τήν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως	130
2.4 Θερμοχημεία	134
2.5 Κατάλυση	138
2.6 Ἐρωτήσεις	140

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

Χημική ἰσορροπία

3.1 Ἀμφίδρομες ἀντιδράσεις — Χημική ἰσορροπία	142
3.2 Παράγοντες πού ἐπηρεάζουν τή χημική ἰσορροπία	144
3.3 Ἐρωτήσεις	148

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

*Ηλεκτρονική θεωρία τοῦ σθένους — Χημικοί δεσμοί

4.1 Ἡλεκτρονική θεωρία τοῦ σθένους	149
4.2 Χημικοί δεσμοί	151
4.3 Ἐρωτήσεις	157

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

*Ιδιότητες τῶν ηλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων

5.1 Ἱσχύς τῶν ὀξέων καί τῶν βάσεων — Βαθμός ἰονισμοῦ ἢ διαστάσεως Σταθερά ἰονισμοῦ ἢ διαστάσεως	158
5.2 Ἐπίδραση κοινοῦ ἰόντος	162
5.3 Γινόμενα διαλυτότητας	164
5.4 Διάσταση τοῦ νεροῦ. pH	166
5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα	170
5.6 Δείκτες	170

5.7 Ύδρόλυση	171
5.8 Έρωτήσεις	174

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ

Όξειδωση – Αναγωγή

6.1 Γενικά περί της οξειδώσεως και της αναγωγής. Άριθμός οξειδώσεως	176
6.2 Άριθμός οξειδώσεως	178
6.3 Γραμμοίσοδύναμα οξειδωτικών και αναγωγικών σωμάτων	180
6.4 Τά κυριότερα οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα. Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	181
6.5 Δυναμικό οξειδοαναγωγής	183
6.6 Έρωτήσεις	186

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

Τά κυριότερα βιομηχανικής σημασίας άνόργανα όξεία και βάσεις

7.1 Ύδροχλώριο	187
7.2 Θεικό όξύ	190
7.3 Νιτρικό όξύ (HNO_3)	197
7.4 Άμμωνία (NH_3)	201
7.5 Ύδροξείδιο του νατρίου (καυστικό νάτριο NaOH)	206
7.6 Έρωτήσεις	208

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ

Μελέτη της κατασκευής των κραμάτων

8.1 Γενικά περί κραμάτων	210
8.2 Διαγράμματα των κραμάτων – Θερμική ανάλυση	211
8.3 Έρωτήσεις	215
Άσκήσεις	217



