
Χημεία για Ιατρικές Επιστήμες

ΤΟΜΟΣ 1

ΓΕΝΙΚΗ, ΑΝΟΡΓΑΝΗ
&
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ

Κ. ΣΕΦΕΡΙΑΔΗΣ



ΠΤΥΠΟΓΡΑΦΕΙΟ
ΑΝΕΞΙΣΤΗΜΙΟΥ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1992



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000019041



X



1234567890
1234567890
1234567890

1234567890

NOBILIT

Xημεία για Ιατρικές Επιστήμες



Copyright © 1987 Γ.Κ. Παπαδόπουλος και Κ.Σεφεριάδης
Χρυσ.Σμύρνης 4 Σπυρ.λάμπρου 22B
Ιωάννινα 453 32 Ιωάννινα 453 32

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση σχημάτων, η μερική ή ολική ανατύπωση καθώς και η λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς την γραπτή άδεια των συγγραφέων.

Τα φυσικοχημικά δεδομένα που αναφέρονται στους διάφορους πίνακες του βιβλίου έχουν παρθεί από το "Handbook of Chemistry and Physics", 1984, R.C.Weast, editor, μετά από άδεια του εκδοτικού οίκου CRC Press. Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A.



ΕΡΕΥΝΑ

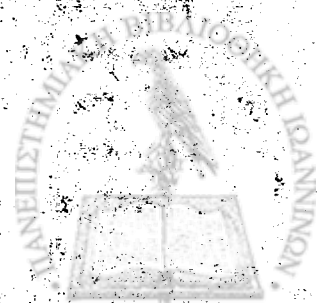
Το ερώτημα είναι αν οι άνθρωποι που έχουν...

Αφιερώνεται: σε όσους μας έμαθαν Χημεία

και στις οικογένειές μας

...και στις οικογένειές μας... η χημεία είναι η επιστήμη...

...η χημεία είναι η επιστήμη... που μελετά την ύλη...



1947 J. H. ...
... ..
... ..

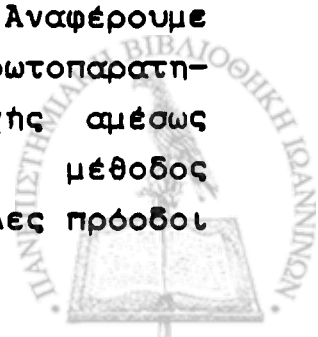
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Το βιβλίο αυτό αποτελεί τον πρώτο τόμο της Χημείας που διδάσκεται στους φοιτητές Ιατρικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ο δεύτερος τόμος (Οργανική Χημεία - Βιομόρδια) συμπληρώνει την ύλη της χημείας που θεωρούμε απαραίτητο υπόβαθρο για την κατανόηση κατοπινών μαθημάτων (βιοχημείας, φυσιολογίας, φαρμακολογίας, μικροβιολογίας, παθολογίας). Πιστεύουμε ακράδαντα ότι η "εισβολή" του φοιτητή στην βιοχημεία και τις υπόλοιπες βασικές επιστήμες περνάει αναγκαστικά μέσα από την χημεία του επίπεδου που αναπτύσσεται στα δύο αυτά βιβλία. Δυστυχώς η Χημεία διδάσκεται στο Λύκειο σε λίγες μόνο διδακτικές ώρες και χωρίς την επικουρεία πειραμάτων που να εμπεδώνουν την θεωρία. Γι'αυτό θεωρήσαμε απαραίτητο να περιλάβουμε μια εισαγωγή (τα έξι πρώτα κεφάλαια) που αποτελούν τις απαραίτητες βάσεις για να προχωρήσουν οι φοιτητές στην καθ'αυτό πανεπιστημιακή ύλη. Τα έξι εισαγωγικά αυτά κεφάλαια πρέπει να αφομοιωθούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Άλλωστε αρκετό μέρος αυτής της ύλης έχει καλυφθεί με τον ένα ή τον άλλο τρόπο στο Λύκειο. Παρουσιάζουμε αυτή την απαραίτητη εισαγωγή θέτοντάς την σε αυστηρά επιστημονικές βάσεις, επιμένοντας σε γενικούς κανόνες και όχι συμπλήμα άσκοπων λεπτομερειών.

Η σπουδαιότητα της χημείας στις βιο-ιατρικές επιστήμες αυξάνει καθημερινά. Μέχρι να πάρουν το βιβλίο στα χέρια τους οι φοιτητές κάποια καινούργια εφαρμογή της χημείας θα γίνει γνωστή που δεν την έχουμε γράψει! Κάθε χρόνο η χημεία έχει να δείξει όλο και νέα επιτεύγματα, που πρωτοπαρουσιάστηκαν σαν προϊόντα βασικής έρευνας και σιγά-σιγά καταλήγουν σε χρήσιμες μεθοδολογίες ή ουσίες στον χώρο των βιοιατρικών επιστημών. Ο κατάλογος των παραδειγμάτων είναι ατελείωτος, από τις καθ'αυτό διαγνωστικές μεθόδους (κλινική χημεία) μέχρι τις θεραπευτικές εφαρμογές (φάρμακα, συνθετικά βιολογικά υλικά). Αναφέρουμε ενδεικτικά ότι ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός πρωτοπαρηγήθηκε από φυσικούς το 1947. Οι χημικοί της εποχής αμέσως συνειδητοποίησαν ότι ήταν μιά ασυναγώνιστη μέθοδος προσδιορισμού της δομής οργανικών ουσιών. Παράλληλες πρόοδοι



στην τεχνολογία κατασκευής μαγνητών μας έφεραν στην εξέταση κυττάρων, ιστών και ολόκληρων οργανισμών με αυτή την μέθοδο. Σήμερα η απεικόνιση του ανθρώπινου σώματος με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (μαγνητική τομογραφία) υπόσχεται να επεκτείνει την ευαισθησία της αξονικής υπολογιστικής τομογραφίας. Σε ένα τελείως διαφορετικό τομέα, το πάντρεμα της ανοσοχημείας και ενζυμολογίας στην μέθοδο ELISA (με πρωταγωνιστή τον συμπατριώτη μας Καθηγητή Στρατή Αβραμέα) έχει δώσει μια σειρά από ευαίσθητες μεθόδους ανίχνευσης λοιμώξεων και προσδιορισμού δραστικών ουσιών. Σε βαθμό ώστε η κλασσική μικροβιακή καλλιέργεια να τείνει να καταστεί παρελθόν!!

Το ύφος του βιβλίου είναι αφηγηματικό, γιατί τόχουμε βρεί πιά διδακτικό και ενδιαφέρον για τους φοιτητές. Οπου είναι δυνατόν, ακολουθούμε την ιστορική ανάπτυξη του θέματος. Πιστεύουμε ότι μ' αυτό τον τρόπο οι φοιτητές θα κατανοήσουν ότι οι πρόοδοι των επιστημών είναι προϊόν της συνεχούς αλληλεπίδρασης μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωριών ή πιά προσωποποιημένα, μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών επιστημόνων. Η χημεία είναι κατ' εξοχήν πρακτική επιστήμη, που συνδιάζει την ποιοτική σκέψη με τον ποσοτικό προσδιορισμό. Θεωρούμε ότι δεν υπάρχει καλύτερος τρόπος εμπέδωσης της γνώσης από την λύση των σχετικών παραδειγμάτων και ασκήσεων. Για όλα τα τυπικά προβλήματα υπάρχει τουλάχιστον από ένα παράδειγμα στο αντίστοιχο κεφάλαιο. Αρχικός μας σκοπός ήταν να έχουμε μια σειρά από προβλήματα με τις απαντήσεις τους στο τέλος κάθε κεφαλαίου. Δυστυχώς η πείση του χρόνου είναι καταθλιπτική και έτσι τα προβλήματα θα κυκλοφορήσουν σε ξεχωριστό φυλλάδιο. Κάναμε ιδιαίτερη προσπάθεια για να έχουμε όσο το δυνατόν περισσότερα παραδείγματα από τον χώρο των βιο-ιατρικών επιστημών ώστε να καταδειχθεί εμπράγματα η σπουδαιότητα της χημικής αντιμετώπισης βιολογικών προβλημάτων. Στο τέλος κάθε κεφαλαίου υπάρχει μια σειρά από σχετικές παραπομπές, κατά κανόνα ξενόγλωσσες. Η αντίστοιχη Ελληνική Βιβλιογραφία είναι δυστυχώς πενιχρή. Θέλουμε οι φοιτητές να μπουν από τώρα στο πνεύμα της χημείας και των εφαρμογών της και γι' αυτό



παραθέτουμε αρκετές παραπομπές σε έγκυρα περιοδικά που απευθύνονται κυρίως σε φοιτητές.

Γράφοντας ένα βιβλίο χημείας για πρωτοετείς φοιτητές νοιώθει κανείς σαν την μέλισσα μέσα σε ένα πολύ όμορφο βοτανικό κήπο: τόσα ελκυστικά λουλούδια με νέκταρ, το κάθε ένα με την δική του χάρη! Πράγματι η διεθνής βιβλιογραφία είναι γεμάτη από μια πληθώρα καταξιωμένων βιβλίων χημείας. Η ευθύνη μας λοιπόν είναι μεγάλη μια και υποχρεωτικά θα πρέπει να αρθούμε στο ύψος ενός καλού ξένου βιβλίου. Ταυτόχρονα όμως πρέπει να λάβουμε υπ' όψη και της ιδιαιτερότητες της Ελληνικής μέσης εκπαίδευσης και την επαγγελματική κατεύθυνση των φοιτητών.

Ειδικότερα στην προκείμενη περίπτωση έχουμε καταβάλει κάθε προσπάθεια ώστε όσο δυνατόν περισσότερα παραδείγματα εφαρμογών να είναι παρμένα από τις βιο-ιατρικές επιστήμες. Παράλληλα έχουμε αποκλείσει αρκετή ύλη που θεωρούμε μικρότερης σημασίας για τους φοιτητές βιοιατρικών επιστημών (π.χ. παρασκευές ουσιών) αν και η σημασία των στον αιώνα της τεχνολογίας είναι οφθαλμοφανής. Ζητούμε από τους φοιτητές και χρήστες του βιβλίου την καλόπιστη κριτική τους και τις τυχόν εισηγήσεις για βελτίωση. Υποσχόμαστε ότι θα καταβάλουμε κάθε προσπάθεια ώστε το βιβλίο να βελτιώνεται όλο και περισσότερο.

Κάθε βιβλίο οφείλει πολλά σε πολλούς και το δικό μας δεν αποτελεί εξαίρεση. Κατά πρώτο λόγο ευχαριστίες οφείλουμε σε όλους όσους μας έμαθαν Χημεία στις σπουδές μας, από το λύκειο ως το διδακτορικό και στην καθημερινή μας επαγγελματική δραστηριότητα. Άρκετοι συνάδελφοι συζήτησαν μαζί μας διάφορα προβλήματα και μας πρότειναν συγκεκριμένες λύσεις. Ευχαριστούμε θερμά τον Καθηγητή Βιοχημείας κ. Ορέστη Τσόλα, για τις εύστοχες συμβουλές του σχετικά με το σωστό γράψιμο ενός βιβλίου. Οι συνάδελφοι του Χημικού τμήματος του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Αγνή Κοσμά, Μάριος Κοσμάς, Δήμητρα Κόβολα και Μαυρουδής Δεμερτζής μας έδωσαν χρήσιμες συμβουλές για διάφορα θέματα. Φυσικά η ευθύνη για κάθε ατέλεια ή λάθος του βιβλίου βαρύνει αποκλειστικά εμάς. Ευχαριστούμε επίσης την επταμελή ομάδα κριτών του Α' έτους Ιατρικής 1986-87 που διεξήλθε τα πρώτα 15 κεφάλαια και μας έκανε τις δικές της

παρατηρήσεις. Την κα Χρυσή Σεφεριάδη ευχαριστούμε θερμά για την αρτιότητα των σχημάτων του βιβλίου. Επίσης θερμές ευχαριστίες στην δακτυλογράφο δ/δα Γεωργία Κολοκούρη που μετέτρεψε τα ορνιθοσκολλισμάτά μας στο ευπαρουσιαστο κείμενο που έχετε στα χέρια σας. Το προσωπικό του Πανεπιστημιακού Τυπογραφείου μας έδωσε πολύ χρήσιμες συμβουλές για την προετοιμασία του τελικού κειμένου. Οι υπεράνθρωπες προσπάθειές τους αξίζουν ουσιαστικής αναγνώρισης από την πανεπιστημιακή κοινότητα και την πολιτεία. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλουμε στις οικογένειές μας για την κατανόηση και ενθάρρυνσή τους γι' αυτό και τους αφιερώνουμε, όπως και στους δασκάλους μας, αυτό το βιβλίο.

Γιάννενα, Ιούλιος 1987



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίδα
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	vii
ΟΔΗΓΙΕΣ ΠΡΟΣ ΤΟΥΣ ΦΟΙΤΗΤΕΣ	xi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Τι είναι οι θετικές επιστήμες	1
1.2 Η Χημεία σαν θετική επιστήμη	2
1.3 Επιστημονικές μετρήσεις - Συστήματα μετρήσεων	3
1.4 Θερμοκρασία	7
1.5 Ιδιότητες της ύλης	9
1.6 Καθαρότητα και διαχωρισμός ουσιών	10
1.7 Κατάταξη της ύλης σε διάφορες κατηγορίες	14
Παραπομπές	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΕΡΙΑ	
2.1 Ιδιότητες των αερίων	17
2.2 Πίεση ενός αερίου	18
2.3 Νόμοι των αερίων: Μεταβολή υπό σταθερή θερμο- κρασία (νόμος του Boyle)	20
2.4 Νόμοι των αερίων: Μεταβολή υπό σταθερή πίεση (νόμος του Charles)	23
2.5 Πίεση από μείγμα αερίων: νόμος του Dalton ...	25
2.6 Κινητική θεωρία των αερίων	26
2.7 Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell και Boltzman	28
Παραπομπές	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ	
3.1 Χαρακτηριστικά υγρών και στερεών-σύγκριση με τα αέρια	31
3.2 Φυσικές ιδιότητες των υγρών	32
3.3 Φυσικές ιδιότητες των στερεών	41
3.4 Συσχετισμός μεταξύ καταστάσεων της ύλης και εντροπίας	43
Παραπομπές	44



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ - ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΜΟΡΦΗ

4.1	Εισαγωγή	45
4.2	Νόμος της αφθαρσίας της ύλης (ή διατήρησης της μάζας)	46
4.3	Νόμος των συγκεκριμένων (καθορισμένων) αναλογιών	48
4.4	Ατομική θεωρία του Dalton	49
4.5	Νόμος των πολλαπλών αναλογιών (ή απλών πολλασιών)	51
4.6	Νόμος των αερίων του Gay-Lussac. - Υπόθεση Avogadro	52
4.7	Μοριακά βάρη των αερίων - Υπόθεση Cannizzaro	54
4.8	Πειραματική μέτρηση του αριθμού Avogadro (εγκυκλοπαιδικό)	56
	Παραπομπές	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΗΜΙΚΗ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΛΟΓΙΣΤΙΚΗ

5.1	Εισαγωγή	59
5.2	Χημικές ενώσεις	60
5.3	Χημική ονοματολογία	61
5.4	Ισοζύγηση χημικών αντιδράσεων	62
5.5	Μάζες και όγκοι αντιδρώντων σε μια χημική αντίδραση	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ - ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

6.1	Εισαγωγή	66
6.2	Πειράματα Coulomb και Faraday - Ηλεκτρόλυση	66
6.3	Φύση του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου	69
6.4	Μέτρηση του φορτίου του ηλεκτρονίου. Πειράματα Millikan	71
6.5	Διαυλικές ακτίνες: ο φορέας του θετικού ηλεκτρικού φορτίου	73
6.6	Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ανακάλυψη των ακτίνων X	75



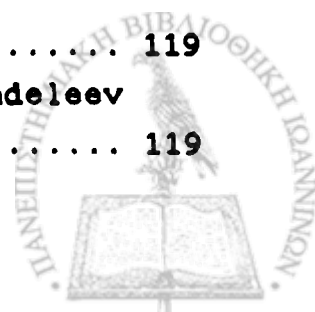
6.7	Σωματιδιακή και κυματική θεωρία του φωτός	76
6.8	Περίθλαση και πόλωση του φωτός	79
6.9	Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: το φώς είναι και κύμα και σωματίδιο	82
6.10	Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	84
6.11	Ανακεφαλαίωση	85
	Παραπομπές	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

7.1	Εισαγωγή	87
7.2	Τα μοντέλα δομής του ατόμου του Thomson και του Rutherford	87
7.3	Κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο σύμφωνα με τον Bohr και τον Sommerfeldt	92
7.4	Θεωρία του de Broglie για τα υλικά κύματα. Περίθλαση του ηλεκτρονίου	94
7.5	Εξίσωση Schrodinger. Ατομικά τροχιακά	96
7.6	Η ενδογενής μαγνητική ροπή (spin) του ηλεκτρονίου	102
7.7	Ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο.	103
7.8	Κατανομή των ηλεκτρονίων στις υποστοιβάδες. Κανόνας του Hund	106
7.9	Ατομα με πολλά ηλεκτρόνια: κατανομή του φορτίου	107
7.10	Μετάβαση των ηλεκτρονίων από μία τροχιά στην άλλη. Ατομική απορρόφηση	108
7.11	Πτώση διεγερμένων ηλεκτρονίων στο αρχικό τροχιακό. Φθορισμός και φωσφορισμός. Λειτουργία των LASERS.	111
7.12	Φωτοχημεία	114
7.13	Ανακεφαλαίωση	117
	Παραπομπές	118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

8.1	Εισαγωγή	119
8.2	Το περιοδικό σύστημα σύμφωνα με τους Mendeleev και Meyer	119



8.3	Συστηματική εξέταση του περιοδικού πίνακα	127
8.4	Ομάδα ΙΑ: αλκαλικά μέταλλα	127
8.5	Ομάδα ΙΙΑ: αλκαλικές γαίες	128
8.6	Μεταβατικά στοιχεία (ομάδες ΙΙΙΒ, ΙVΒ, VΙΒ, VΙΙΒ, VΙΙΙΒ, και ΙΙΒ)	128
8.7	Ομάδα ΙΙΙΑ	129
8.8	Ομάδα ΙVΑ	129
8.9	Ομάδα VΑ	130
8.10	Ομάδα VΙΑ	131
8.11	Ομάδα VΙΙΑ (Αλογόνα)	132
8.12	Ομάδα Ο (ευγενή αέρια)	133
8.13	Περιοδικές ιδιότητες: α) ατομική ακτίνα και ακτίνα van der Waals	133
8.14	Περιοδικές ιδιότητες: β) ιοντική ακτίνα	136
8.15	Περιοδικές ιδιότητες: γ) ενέργεια ιοντισμού	139
8.16	Περιοδικές ιδιότητες: δ) ηλεκτροσυγγένεια	142
8.17	Ανακεφαλαίωση	143
	Παραπομπές	145

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Ι. ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΚΑΙ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ, ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

9.1	Εισαγωγή	146
9.2	Δυνάμεις μεταξύ υλικών σωματιδίων. Ατομική σταθερότητα σύμφωνα με τον Lewis	147
9.3	Ιοντικός δεσμός	151
9.4	Κρυσταλλική δομή: περίθλαση ακτίνων Χ από κρυστάλλους	154
9.5	Ομοιοπολικός δεσμός - Πολικότητα δεσμού - Ηλεκτροαρνητικότητα	157
9.6	Ιοντικός δεσμός - συγκρίσεις με τον ομοιοπολικό δεσμό	161
9.7	Ομοιοπολικά πολυμερή πλέγματα	
9.8	Διαμοριακές δυνάμεις	168
9.8α	Δυνάμεις van der Waals	169
9.8β	Δεσμός υδρογόνου	173



9.9 Ανακεφαλαίωση	179
Παραπομπές	180

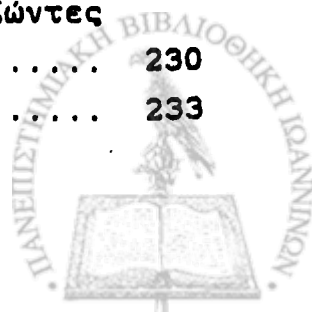
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

ΙΙ. ΥΒΡΙΔΟΠΟΙΗΣΗ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ, ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

10.1 Εισαγωγή	182
10.2 Διατομικά μόρια: υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών για σχηματισμό δεσμών σ (σίγμα)	182
10.3 Ο δεσμός π	187
10.4 Εκτεταμένος δεσμός π	190
10.5 Μοριακή γεωμετρία: υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών για σχηματισμό νέων ισοδύναμων ατομικών τροχιακών	193
10.6 Μοριακά τροχιακά του άνθρακα	199
10.7 Μοριακά τροχιακά ανόργανων μορίων. Μοριακή γεωμετρία	202
10.8 Ανόργανες ρίζες. Συντονισμός μοριακών δομών .	209
10.9 Απορρόφηση φωτός. Χρώμα ουσιών	213
10.10 Ανακεφαλαίωση	215
Παραπομπές	217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

11.1 Εισαγωγή	218
11.2 Πρώτος και δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής. Θερμότητα σαν ενέργεια	218
11.3 Μέτρηση της θερμότητας (εκλυόμενης ή απαιτούμενης) μιας αντίδρασης	220
11.4 Ορισμός της ενέργειας μιας αντίδρασης ή διεργασίας	222
11.5 Ενέργεια αντίδρασης κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας. Ενθαλπία	225
11.6 Ενθαλπία αντιδράσεων. Νόμος του Hess	228
11.7 Ενεργειακές μεταβολές σε βιολογικές αντιδράσεις: ATP, η μονάδα ενέργειας στους ζώντες οργανισμούς	230
11.8 Ενθαλπία χημικών δεσμών	233



11.9	Σταθερότητα και αντιδραστικότητα μορίων	239
11.10	Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs. Εντροπία	240
11.11	Ανακεφαλαίωση	241
	Παραπομπές	241

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

12.1	Εισαγωγή	242
12.2	Ορισμός της χημικής ισορροπίας. Ανιστρεπτές αντιδράσεις	243
12.3	Νόμος της χημικής ισορροπίας. Σταθερά ισορροπίας	244
12.4	Αντιδραστικότητα, σταθερότητα και ισορροπία .	246
12.5	Χημική ισορροπία με καθαρά υγρά και στερεά αντιδρόντα.	247
12.6	Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs και σταθερά ισορροπίας	248
12.7	Κατεύθυνση μιας αντίδρασης	249
12.8	Υπολογισμοί χημικής ισορροπίας	251
12.9	Αρχή του Le Chatelier	255
12.10	Ανακεφαλαίωση	259
	Παραπομπές	260

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

13.1	Εισαγωγή	261
13.2	Ορισμός και τύποι διαλυμάτων	262
13.3	Σύσταση διαλυμάτων	264
13.4	Η διαδικασία της διάλυσης και οι παράγοντες που την επηρεάζουν	265
13.5	Ενεργειακές αλλαγές κατά την διαδικασία της διάλυσης	268
13.6	Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα. Διαλύματα αερίων σε υγρούς διαλύτες . .	270
13.7	Τρόποι διατύπωσης της συγκέντρωσης ενός διαλύματος	274
13.8	Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων: τάση ατμών, σημείο τήξης και σημείο ζέσης	277



13.9	Οσμωτική πίεση	284
13.10	Κολλοειδή διαλύματα	286
13.11	Ανακεφαλαίωση	287
	Παραπομπές	288

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14: ΙΟΝΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

14.1	Εισαγωγή	289
14.2	Ιοντικές εξισώσεις	289
14.3	Οξειδοαναγωγή	290
14.4	Εξισορρόπηση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής	291
14.5	Ανακεφαλαίωση	296
	Παραπομπές	296

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15: ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

15.1	Εισαγωγή	297
15.2	Οξέα και βάσεις σύμφωνα με τον Arrhenius ...	297
15.3	Δότες και δέκτες ιόντων υδρογόνου: θεωρία Bronsted και Lowry	298
15.4	Ισχύς των οξέων και των βάσεων σύμφωνα με τους Bronsted και Lowry	301
15.5	Υδάτινα διαλύματα ιόντων	303
15.6	Οξέα και βάσεις κατά Lewis	306
15.7	Πολυπρωτικά οξέα	307
15.8	Περιοδικότητα της ισχύος υδρογονο-αλογόνων οξέων	308
15.9	Ανακεφαλαίωση	310
	Παραπομπές	311

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16: ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ, pH, ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

16.1	Εισαγωγή	312
16.2	Ιοντική ισορροπία του νερού, pH	312
16.3	Ισορροπία σε διαλύματα ασθενών οξέων και βάσεων	315
16.4	Ρυθμιστικά διαλύματα. Εξίσωση Henderson-Hasselbach	320



16.5	Πρακτικές εφαρμογές της θεωρίας ρυθμιστικών διαλυμάτων	325
16.6	Ρύθμιση του pH στους ζώντες οργανισμούς	330
16.7	Δείκτες αλλαγής pH	331
16.8	Τιτλοδοτήσεις	333
16.9	Πρακτικές εφαρμογές τιτλοδότησης	335
16.10	Διαλύματα δυσδιάλυτων αλάτων. Γινόμενο διαλυτότητας.....	338
16.11	Ανακεφαλαίωση	341
	Παραπομπές	342

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

17.1	Εισαγωγή	343
17.2	Γαλβανικά Στοιχεία	343
17.3	Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου. Πρότυπα Οξειδοαναγωγικά Δυναμικά	345
17.4	Ελεύθερη Ενέργεια σε Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής	350
17.5	Εξίσωση Nernst. Ηλεκτροχημικό Δυναμικό	352
17.6	Πρακτικές Εφαρμογές: Μέτρηση pH	353
17.7	Βιολογικές Εφαρμογές: Οξειδωτική Φωσφορύλιση και Μεμβρανική Διαφορά Δυναμικού	355
17.8	Ανακεφαλαίωση	359
	Παραπομπές	360

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18: ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

18.1	Εισαγωγή	361
18.2	Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης	361
18.3	Νόμοι της χημικής κινητικής	362
18.4	Θεωρίες για τις ταχύτητες αντίδρασης: μοριακές συγκρούσεις	369
18.5	Θεωρίες για τις ταχύτητες αντίδρασης: δραστηριοποιημένο σύμπλοκο, κατάσταση μετάπτωσης..	370
18.6	Ενέργεια δραστηριοποίησης	372
18.7	Κατάλυση χημικών αντιδράσεων .Ενζυμα.....	375



18.8	Διαδοχικές αντιδράσεις	377
18.9	Θερμοδυναμική και κινητική σταθερότητα	378
18.10	Ολοκληρωμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης αντίδρασης πρώτης τάξης. Περίοδος ημιζωής ..	380
18.11	Ανακεφαλαίωση	382
	Παραπομπές	383

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

19.1	Εισαγωγή	384
19.2	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης	384
19.3	Φθορισμός ακτίνων Χ	386
19.4	Φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης (ορατό και υπεριώδες)	388
19.5	Λειτουργία του φασματοφωτομέτρου	394
19.6	Δονήσεις και περιστροφές γύρω από χημικούς δεσμούς - Φάσμα υπέρυθρου	395
19.7	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός. Νέοι ορίζο- ντες στην βιοχημεία του μεταβολισμού και την ιατρική διαγνωστική	397
19.8	Φασματογραφία μάζας	400
19.9	Χρωματογραφικές μέθοδοι	402
19.10	Ανακεφαλαίωση	402
	Παραπομπές	404

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20: ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ

20.1	Εισαγωγή	405
20.2	Ανακάλυψη της ραδιενέργειας	405
20.3	Πυρήνας του ατόμου, πυρηνική δύναμη, ραδι- ενεργές μεταβολές	407
20.4	Ταχύτητα ραδιενεργών μεταβολών. Περίοδος ημι- ζωής	411
20.5	Μέτρηση ραδιενεργής δραστηριότητας	413
20.6	Αριθμητικές εφαρμογές	416
20.7	Εφαρμογές της ραδιενέργειας στις βιο-ιατρικές επιστήμες	418



20.8	Ραδιενέργεια και υγεία	422
20.9	Ανακεφαλαίωση	426
	Παραπομπές	427
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 21: ΤΟ ΝΕΡΟ		
21.1	Εισαγωγή	428
21.2	Φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού	428
21.3	Η σπουδαιότητα του νερού για τους ζωντανούς οργανισμούς	431
21.4	Ανακεφαλαίωση	433
	Παραπομπές	433
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22: ΑΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ		
22.1	Εισαγωγή	435
22.2	Υδρογόνο	435
22.3	Ανθρακας και Πυρίτιο	436
22.4	Κύκλος του Ανθρακα στην φύση	437
22.5	Αλογόνα (F, Cl, Br, I)	439
22.6	Οξυγόνο - Οζόν	441
22.7	Κύκλος του Οξυγόνου στην φύση	442
22.8	Θείο	444
22.9	Αζώτο	445
22.10	Κύκλος του Αζώτου στην φύση	447
22.11	Φωσφόρος	450
22.12	Ανακεφαλαίωση	452
	Παραπομπές	452
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23: ΜΕΤΑΛΛΑ		
23.1	Εισαγωγή	454
23.2	Μεταλλικός δεσμός	454
23.3	Σύμπλοκα συναρμογής	459
23.4	Τα αλκαλικά μέταλλα (Li, Na, K).....	464
23.5	Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Mg, Ca, Sr).	466
23.6	Αργίλλιο και Μόλυβδος	468
23.7	Ψευδάργυρος, Κάδμιο, Υδράργυρος	471



23.8	Μεταβατικά στοιχεία (Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Pt, Cu) ...	472
23.9	Ανακεφαλαίωση	474
	Παραπομπές	474
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		476
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		481
	Πίνακας I: Μονάδες παράγωγων φυσικών μεγεθών	481
	Πίνακας II: Τιμές φυσικών σταθερών	482
	Πίνακας III: Πυκνότητα, περιεκτικότητα και κανονικότητα πυκνών διαλυμάτων οξέων και βάσεων του εμπορίου	482
	Πίνακας IV: Μετατροπές μονάδων μέτρησης βασικών και παράγωγων μεγεθών	483
ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ		485



ΟΔΗΓΙΕΣ ΣΤΟΥΣ ΦΟΙΤΗΤΕΣ

Το τί ακολουθεί είναι μια σειρά από χιλιοειπωμένες συμβουλές που πολύς κόσμος έχει βρει χρήσιμες. Ακολουθήστε τις και όλο και κάτι θα κερδίσετε:

1. Το βιβλίο υποδιαιρείται σε κεφάλαια. Κάθε κεφάλαιο προϋποθέτει τις γνώσεις όλων των προηγούμενων. Γι' αυτό μην μελετάτε ξεκάρφωτα ένα κεφάλαιο αν δεν έχετε καλύψει την προηγούμενη ύλη, γιατί στην ουσία ματαιοποιείτε. Ιδιαίτερα πρέπει να μην έχετε απορίες στην ύλη των έξι πρώτων κεφαλαίων πριν προχωρήσετε παρακάτω.

2. Λύστε όλα τα παραδείγματα εφαρμογής σε κάθε κεφάλαιο για να βεβαιωθείτε ότι έχετε κατανοήσει τον τρόπο λύσης. Στην συνέχεια δοκιμάστε να λύσετε αντιπροσωπευτικά προβλήματα.

3. Μην αφήνετε άλυτες απορίες. Ο διδάσκων είναι υποχρεωμένος να ξεκαθαρίσει κάθε δυσκολία που έχετε. Δεν μπορεί πάντα να ξέρει τι είναι που δεν καταλαβαίνετε. Πρέπει να του το πείτε εσείς.

4. Ο συσχετισμός μιας έννοιας σε διάφορα μέρη του βιβλίου φαίνεται από το αλφαβητικό ευρετήριο στο τέλος του βιβλίου. Μάθετε να το χρησιμοποιείτε ώστε να αντλήτε όλες τις πιθανές πληροφορίες από το βιβλίο.

5. Οι παραπομπές δίδονται για επέκταση των γνώσεών σας σε συναφείς τομείς και καλύτερη εμπέδωση συγκεκριμένων εννοιών. Μην διστάσετε να κοιτάξετε μερικές στην πανεπιστημιακή βιβλιοθήκη. Θα δείτε να ανοίγονται καινούργιοι ορίζοντες μπροστά σας. Είθε αυτή η διαδικασία και εμπειρία να μην σταματήσει ποτέ για σας.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Τι είναι οι θετικές επιστήμες.

Με θετικές επιστήμες εννοούμε όλους εκείνους τους κλάδους της γνώσης που ερευνούν τους νόμους που διέπουν την φύση (έμβια και νεκρή). Τα όργανα της μελέτης της φύσης είναι τα πειράματα τα οποία πάντα έχουν σκοπό να επιβεβαιώσουν ή όχι μια συγκεκριμένη θεωρία. Όστε μια συγκεκριμένη θεωρία δεν είναι τίποτε άλλο από την καλύτερη δυνατή εξήγηση πειραματικών δεδομένων. Αν, για παράδειγμα, μια καινούργια σειρά πειραμάτων δώσει αποτελέσματα διαφορετικά από αυτά τα οποία προβλέπει η σχετική θεωρία τότε θα πρέπει η θεωρία αυτή είτε να βελτιωθεί ή να αλλάξει ριζικά, ώστε να είναι σε θέση να εξηγήσει τόσο τα προηγούμενα όσο και τα νέα πειραματικά δεδομένα.

Βασική αρχή όλων των θετικών επιστημών είναι φυσικά η επαναληψιμότητα των συγκεκριμένων πειραμάτων κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες οπουδήποτε στον κόσμο. Το πείραμα του Toricelli, για την ατμοσφαιρική πίεση, για παράδειγμα, θα μας δώσει το ίδιο αποτέλεσμα είτε το κάνουμε στην Ηγουμενίστα, είτε στην Λάρνακα της Κύπρου ή στην Κοπεγχάγη (όλες παραλιακές πόλεις).

Μέσα στην ιστορία της εξέλιξης των θετικών επιστημών οι διάφορες παρατηρήσεις και πειράματα συνοψίστηκαν σε νόμους, ή υποθέσεις ή κανόνες με σκοπό την γενίκευση όλων αυτών των παρατηρήσεων. Έτσι έχουμε τους 3 νόμους της μηχανικής [κατά τον Newton (Νεύτωνα)], τους 4 νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού του Maxwell, τον νόμο της αφθαρσίας της ύλης των Lomonosov και Lavoisier ή την αρχή της χημικής ισορροπίας του Le Chatelier. Σήμερα, κάτω από το βάρος τόσων πολλών νόμων που έχουν διατυπωθεί από προγενέστερους επιστήμονες, οι επιστήμονες διατυπώνουν υποθέσεις ή θεωρητικά μοντέλα που είναι φυσικά σύμφωνες με όλους τους μέχρι τώρα γνωστούς νόμους των θετικών επιστημών. Κάθε πείραμα το οποίο γίνεται έχει σκοπό να επιβεβαιώσει ή όχι ένα ή περισσότερα πορίσματα ενός μοντέλου ή υπόθεσης. Αν όντως τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τις

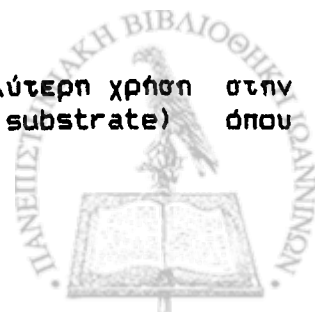
προβλέψεις του μοντέλου τότε λέμε ότι το μοντέλο στέκει, αν όχι ότι δεν στέκει και σαφώς τότε πρέπει να αντικατασταθεί από κάτι καινούργιο. Για παράδειγμα, αν υποθέσουμε ότι μια αντίδραση που καταλύεται από ένα ένζυμο προχωρεί με τον σχηματισμό μιας ενδιάμεσης ουσίας, "αντιδρώντων-ένζυμου", τότε κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θα μπορούσαμε να παγιδεύσουμε αυτή την ενδιάμεση ουσία και να μελετήσουμε τα χαρακτηριστικά της για να δούμε αν είναι σύμφωνα με τις προβλέψεις μας. Ακόμη, αν αυτό είναι δύσκολο θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε χημικά ανάλογα των αντιδρώντων που οδηγούν στο "πάγωμα" της αντιστοιχης ενδιάμεσης ουσίας* (δηλ. η αντίδραση δεν καταλήγει στον σχηματισμό προϊόντων). Αυτού του είδους το ενδιάμεσο μπορεί επίσης να μελετηθεί για να ελεγχθεί και πάλι για το αν τα δεδομένα είναι σύμφωνα με τις προβλέψεις μας.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι θετικές επιστήμες είναι ένας από τους πολλούς τρόπους που έχουμε για να διερευνήσουμε την φύση που βασίζονται αποκλειστικά σε πειραματικές μετρήσεις και την γενίκευσή τους σε νόμους. Οι θετικές επιστήμες σαφώς δεν αποκλείουν την διερεύνηση της γύρω μας πραγματικότητας από άλλους τρόπους (π.χ. φιλοσοφία) με τους οποίους όμως είναι δύσκολο να υπάρχει πάντα κοινή γλώσσα.

1.2 Η χημεία σαν θετική επιστήμη.

Η χημεία έχει σαν σκοπό την μελέτη της ύλης ως προς τα επί μέρους συστατικά και τις ιδιότητες που διέπουν την ύλη στις διάφορες μεταβολές της (χημικές αντιδράσεις). Παρ' όλο έχει μεγάλες επικαλύψεις σε μερικούς τομείς της με την φυσική (π.χ. κβαντική θεωρία, χημικοί δεσμοί, θερμοδυναμική) η κύρια διαφορά των δύο επιστημών είναι ότι η χημεία ασχολείται με τις μεταβολές της ύλης ενώ η φυσική μελετά τους νόμους που διέπουν την ύλη όταν δεν μεταβάλλεται.

* Αυτού του τύπου τα αντιδρώντα βρίσκουν όλο και μεγαλύτερη χρήση στην φαρμακολογία σαν υποστρώματα αυτοκτονίας (suicide substrate) όπου αποδραστικοποιούν ανεπίστρεπτα το συγκεκριμένο ένζυμο.

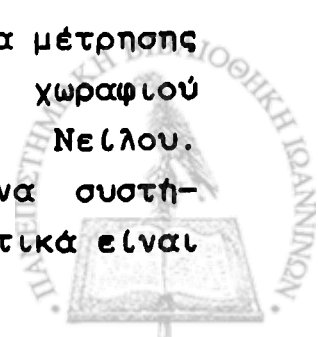


Οι καταστάσεις στις οποίες ανευρίσκεται η ύλη είναι η στερεά, η υγρή και η αέρια. Αυτές οι καταστάσεις δεν είναι αμετάβλητες τουναντίον μια συγκεκριμένη ουσία μπορεί στην κατάλληλη θερμοκρασία να μεταπέσει από την μία κατάσταση στην άλλη. Το πρώτο χαρακτηριστικό μέγεθος της ύλης είναι η μάζα, που ορίζεται σαν το ποσό της ύλης που περικλείει ένα συγκεκριμένο σώμα. Η μάζα (στην καθομιλουμένη, βάρος) θεωρείται σαν αμετάβλητο μέγεθος και διατηρητέο (νόμος της αφθαρσίας της ύλης). Εξαίρεση αποτελεί φυσικά ο νόμος $E = mc^2$ του Einstein, για όλες τις χημικές αντιδράσεις όπου μετατρέπεται μέρος της μάζας σε ενέργεια (Βλέπε Κεφ. 2ο). Για τα υπόλοιπα κεφάλαια του βιβλίου η εξαίρεση του νόμου του Einstein δεν υπάρχει!

Πέρα από την μάζα υπάρχουν μια σειρά από μεγέθη στα οποία θα μπορούσαν να ορίσουν τις διάφορες ιδιότητες ενός υλικού σώματος. Αυτό όμως θα έφερνε μεγάλη σύγχυση γιατί η πληθώρα μεγεθών δεν ξεκαθαρίζει ποιο μέγεθος ή ιδιότητα είναι η κύρια και ποιές οι δευτερεύουσες δηλ. αυτές που απορρέουν από την κύρια ιδιότητα. Έτσι για ένα υλικό σώμα θα μπορούσαμε να ορίσουμε και τις διαστάσεις (αν πρόκειται για σώμα συγκεκριμένης γεωμετρίας) ή τον όγκο, και συνεπώς την πυκνότητα. Μετά από συζητήσεις πολλών χρόνων οι επιστήμονες κατέληξαν στα συστήματα μέτρησης MKS και CGS που καθορίζουν τα κύρια μεγέθη για την μέτρηση των φαινομένων της φύσης.

1.3 Επιστημονικές μετρήσεις - Συστήματα μετρήσεων.

Η ανάγκη επακριβών μετρήσεων προουπήρξε κατά μερικές χιλιετηρίδες της επιστημονικής μελέτης της φύσης όπως την γνωρίζουμε από την Αναγέννηση και μετά. Είναι γνωστό ότι οι αρχαίοι Αιγύπτιοι είχαν επινοήσει πολύπλοκα συστήματα μέτρησης για να μπορούν να ξεχωρίζουν ακριβώς τα όρια κάθε χωραφιού μετά από τις ετήσιες πλημμύρες του ποταμού Νείλου. Αναμφισβήτητα οι αρχαίοι Έλληνες είχαν τελειοποιημένα συστήματα μέτρησης του χώρου και του χρόνου διαφορετικά είναι



αδύνατο να συλλάβουμε το πως φτειάχτηκαν αριστουργήματα όπως ο Παρθενώνας. Ο χρόνος στους αρχαίους Έλληνες μετρώταν με την γνωστή κλεψύδρα. Το εκκρεμές (μετρονόμος) είναι μεταγενέστερη εξέλιξη που ωφείλουμε στον Μεσαίωνα (13ος αιώνας). Τέλος το αναπτυγμένο σε τόσο μεγάλο βαθμό εμπόριο στην αρχαιότητα οπωσδήποτε χρειαζόταν ακριβή μέτρα και σταθμά, ώστε μπορούμε με βεβαιότητα να πούμε ότι τα μέτρα βάρους (μάζας) ήταν εξίσου γνωστά και διαδεδομένα. Τέλος αυτός ο "εξοπλισμός" έφτασε ως τις μέρες της Αναγέννησης σαν κάτι το απαραίτητο για τις καθημερινές συναλλαγές των ανθρώπων. Τα ανήσυχια μυαλά της εποχής, που δεν ήταν λίγα, μεταχειρίστηκαν αυτό τον εξοπλισμό για την μελέτη της φύσης. Ο Γαλιλαίος για παράδειγμα, στα πειράματά του για την ταχύτητα πτώσης των σωμάτων, μεταχειρίστηκε τους καλύτερους μετρονόμους που μπορούσε να βρει. Επιπρόσθετα, έγινε αντιληπτό από τις πρώτες κιάλας μελέτες ότι για κάθε καινούργια πρόοδο θα χρειαστούν διαφορετικά όργανα μετρήσεων για όλο και νέων ειδών παρατηρήσεις (π.χ. τηλεσκόπιο για παρατήρηση ουρανίων σωμάτων, θερμόμετρο για μέτρηση της θερμοκρασίας). Δεν είναι υπερβολή αν πούμε ότι οι θετικές επιστήμες ωφείλουν ένα μεγάλο μέρος της προόδου τους στην ικανότητα των διάφορων τεχνικών στο να φτειάχνουν συνεχώς καλύτερα όργανα για συγκεκριμένες μετρήσεις, όπως και καινούργια όργανα για νέου είδους μετρήσεις.

Τα βασικά μεγέθη στις θετικές επιστήμες είναι έξη (μήκος, μάζα, χρόνος, θερμοκρασία, ηλεκτρικό φορτίο και φωτεινότητα). Στην χημεία μας ενδιαφέρουν κυρίως τα τέσσερα πρώτα. Το μετρικό σύστημα ή σύστημα MKS έχει σαν μονάδες μέτρησης το μέτρο για το μήκος, το χιλιόγραμμα (Kg) για την μάζα, το δευτερόλεπτο (sec) για τον χρόνο και τον βαθμό Kelvin ($^{\circ}\text{K}$), για την θερμοκρασία. Άρκετά εύχρηστο για την χημεία είναι και το σύστημα CGS όπου αντίστοιχα η μονάδα μήκους είναι το εκατοστόμετρο (cm), η μονάδα μάζας το γραμμάριο (g), η μονάδα χρόνου το δευτερόλεπτο (sec) και η μονάδα θερμοκρασίας ο βαθμός Kelvin ($^{\circ}\text{K}$).



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Συστήματα Μέτρησης Μεγεθών και Μονάδες

Μέγεθος				
Σύστημα	Μήκος	Μάζα	Χρόνος	Θερμοκρασία
MKS	m	Kg	sec	°K
CGS	cm	g	sec	°K

Είναι σημαντικό να έχουμε υπ' όψη ότι στην αριθμητική εφαρμογή οποιονδήποτε νόμων, τύπων, κ.λ.π. όλα τα μεγέθη πρέπει να εκφράζονται στο ίδιο σύστημα μονάδων ώστε να προκύψουν με ευκολία οι μονάδες του ζητούμενου μεγέθους.

Για παράδειγμα, σας ζητάται να βρείτε το έργο που παράγεται από την ανύψωση κατά 40 cm ενός αντικειμένου μάζας 2 Kg.

Ο αντίστοιχος τύπος είναι:

$$\text{παραγόμενο έργο} = \text{δυναμική ενέργεια} = m g h$$

όπου m η μάζα, g η επιτάχυνση βαρύτητας και h το ύψος πάνω από την γήινη επιφάνεια.

Ομως, δεν μπορούμε να αντικαταστήσουμε όλα τα μεγέθη στον τύπο με τις μονάδες που μας έχουν δώσει. Αν θέλουμε την απάντηση σε Joules (σύστημα MKS) τότε θα πρέπει να πούμε:

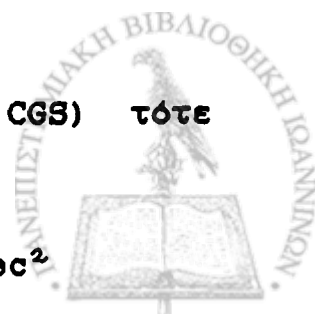
$$h = 40 \text{ cm} = 0,4 \text{ m}$$

$$W = m g h, \quad g = 9,8 \text{ m/sec}^2, \quad m = 2 \text{ Kg}$$

$$\text{άρα: } W = 2 \text{ Kg} \cdot 9,8 \text{ m/sec}^2 \cdot 0,4 \text{ m} = \underline{7,84 \text{ Joules}}$$

Αντίστοιχα, αν θέλαμε την απάντηση σε ergs (σύστημα CGS) τότε θα έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε:

$$h = 40 \text{ cm}, \quad m = 2.000 \text{ g} \quad \text{και} \quad g = 980 \text{ cm/sec}^2$$



Αντικαταστήστε αυτές τις τιμές στον τύπο $W = m g h$ και επιβεβαιώστε την σχέση : $\text{Joule (MKS)} = 10^7 \text{ ergs (CGS)}$.

Στην χημεία θα χρησιμοποιήσουμε πάρα πολλές φορές εκτός από τις μονάδες μάζας και μονάδες όγκου και συγκέντρωσης. Βασική μονάδα όγκου στην χημεία είναι το λίτρο το οποίο ορίζεται σαν ο όγκος ενός κύβου ακμής 10 εκατοστομέτρων (cm).

$$\text{Δηλ. } 1 \text{ λίτρο} = 10^3 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$$

Πολύ βολική μονάδα είναι επίσης το χιλιοστό του λίτρου ή ml και ορισμένες φορές το εκατομμυριοστό του λίτρου ή mL (βλέπε και πιο κάτω).

Υπάρχει μια σειρά από δοχεία τα οποία οι χημικοί χρησιμοποιούν για μέτρηση όγκων υγρών (ογκομετρικοί κύλινδροι, σιφώνια, προχοίδες, ογκομετρικές φιάλες, κλπ.). Θα πάρετε μια πλήρη εισαγωγή στην χρήση όλων αυτών των δοχείων στο εργαστήριο.

Η συγκέντρωση ενός διαλύματος (μάζα διαλυόμενης ουσίας / όγκο διαλύματος) είναι ένα πολύ ευρέως χρησιμοποιούμενο μέγεθος το οποίο εκφράζεται σε πολλές διαφορετικές μονάδες. Πλήρης ανάλυση των συστημάτων μέτρησης θα γίνει στο αντίστοιχο κεφάλαιο όπου θα εξετάσουμε τα διαλύματα.

Πολλαπλάσια μονάδων: Τόσο στην φυσική όσο και στην χημεία πολλές φορές πρέπει να εκφράσουμε απειροελάχιστες ποσότητες και άλλες φορές πολύ μεγάλες ποσότητες. Για συντομογραφία και ευκολία επικοινωνίας σε κάθε πολλαπλάσιο του 10 του βασικού μεγέθους έχει προστεθεί και ένα διαφορετικό συνθετικό (Πίνακας 1-2).

Είναι ευνόητο από τον πιο κάτω πίνακα ότι οι αντίστοιχες μετατροπές των μονάδων πρέπει να γίνονται σε κάθε τύπο κατά την αντικατάστασή τους. Αν για παράδειγμα στο προηγούμενο πρόβλημα με το παραχόμενο έργο κατά την ανύψωση αντικειμένου, η μάζα του τλευταίου ήταν 20 mg στο σύστημα MKS αυτό θα εκφραζόταν σαν:

$$m = 20 \times 10^{-6} \text{ Kg} = 2 \times 10^{-5} \text{ Kg}$$



και στο CGS σαν: $m = 20 \times 10^{-3} \text{ g} = 2 \times 10^{-2} \text{ g}$

1.4 Θερμοκρασία

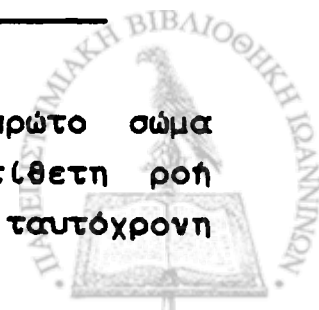
Η θερμοκρασία είναι ένα μέγεθος περισσότερο κατανοητό από την αφή παρά τον εγκέφαλο! Ορίζεται σαν η έκφραση της θερμικής ενέργειας που έχει ένα σώμα και η θερμική ενέργεια (στην καθομιλουμένη: θερμότητα) αντικατοπτρίζεται από την θερμοκρασία!! Οποσδήποτε αυτός ο φραστικός κύκλος μας λέει αμέσως ότι δεν μπορούμε να έχουμε κάποια σύνδεση με την θερμοκρασία και ένα οποιοδήποτε άλλο από τα βασικά μεγέθη που αναφέραμε προηγουμένως. Υπάρχει όμως μια σύνδεση μεταξύ της οποιασδήποτε μορφής ενέργειας και της θερμότητας.

Από την καθημερινή μας ζωή γνωρίζουμε αρκετά πράγματα για την θερμότητα και την θερμοκρασία. Για παράδειγμα, η θερμότητα

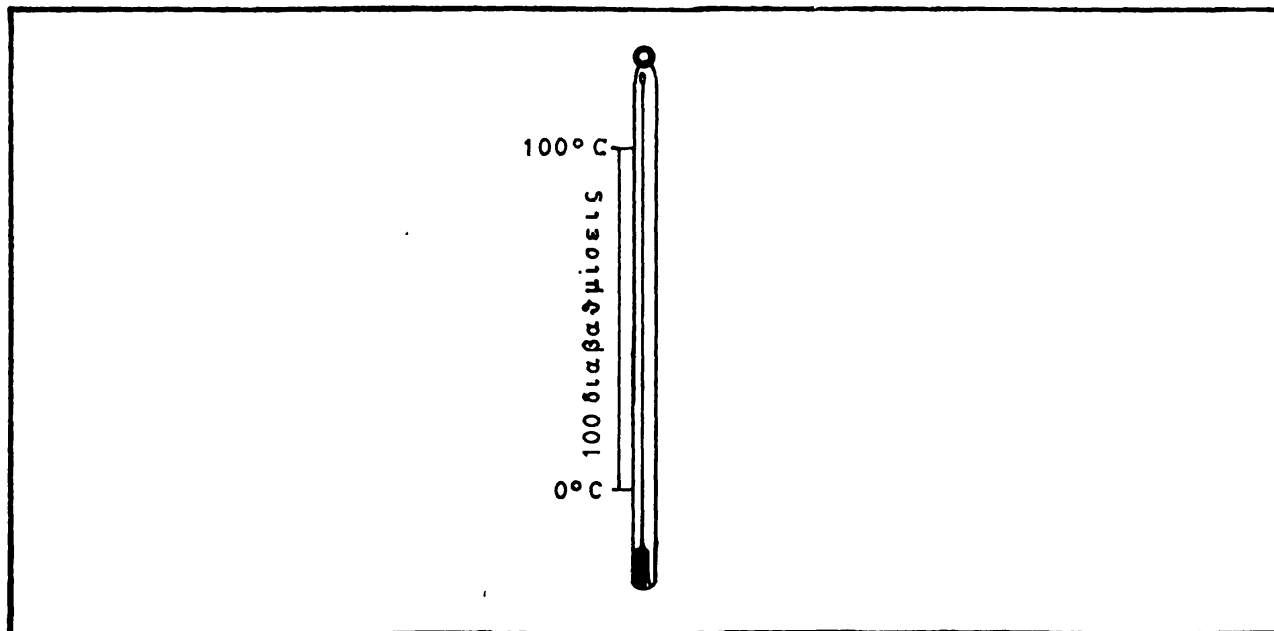
ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2

Πολλαπλάσιο	Συνθετικό	Παράδειγμα
10^9	giga-	gigavolt (GV)
10^6	mega-	megameter (Mm)
10^3	Kilo-	Kilogram (Kg)
10^0	--	-----
10^{-2}	centi	centimeter (cm)
10^{-3}	milli-	milligram (mg)
10^{-6}	micro-	micrometer (μm)
10^{-9}	nano-	nanosecond (ns)
10^{-12}	pico-	picogram (pg)

μεταδίδεται από το ένα σώμα στο άλλο, εφ' όσον το πρώτο σώμα έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία από το δεύτερο (αντίθετη ροή θερμικής ενέργειας δεν μπορεί να γίνει χωρίς την ταυτόχρονη εκτέλεση του έργου από μια άλλη δύναμη).



Η μέτρηση της θερμοκρασίας ξεκινάει από τον Γαλιλαίο ο οποίος εκμεταλλεύτηκε την παρατήρησή του ότι ο θερμαινόμενος αέρας διογκώνεται για να φτιάξει ένα υποτυπώδες θερμόμετρο. Μετά από πειραματισμούς διάφορων επιστημόνων στο διάστημα μιας εκατονταετηρίδας ο Gabriel Fahrenheit έφτιαξε το 1714 το πρώτο θερμόμετρο με υδράργυρο. Το θερμόμετρο αυτό δεν είναι τίποτε άλλο από μία πολύ λεπτή γυάλινη στήλη που στο κάτω μέρος έχει ένα φούσκωμα σε σχήμα αυγού. Η στήλη περιέχει μόνο υδράργυρο (καθόλου αέρα) ο οποίος ανεβοκατεβαίνει ανάλογα με την θερμοκρασία του σώματος με το οποίο είναι σε επαφή το "φούσκωμα" της στήλης (Σχήμα 1.1). Σήμερα η πιο διαδεδομένη κλίμακα μέτρησης της θερμοκρασίας είναι αυτή του Κελσίου όπου ορίζεται κατά συνθήκη το σημείο τήξεως του πάγου (συνύπαρξη πάγου και νερού σε πίεση 1 atm) σαν μηδέν βαθμοί Κελσίου (0°C) και το σημείο ζέσης του νερού (συνύπαρξη υδρατμών και κοχλάζοντος νερού σε πίεση 1 atm) σαν εκατό βαθμοί Κελσίου (100°C).



ΣΧΗΜΑ 1.1 Τυπικό θερμόμετρο υδραργύρου.

Το μηδέν της κλίμακας Κελσίου δεν είναι η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία. Κάθε άλλο. Έχετε ήδη διδαχτεί στην φυσική, ότι η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία, που ονομάζεται απόλυτο μηδέν είναι $-273,16^{\circ}\text{C}$ ή μηδέν βαθμούς Κέλβιν (0°K). Η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{K}$ και $^{\circ}\text{C}$ είναι:

$$t(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,16$$

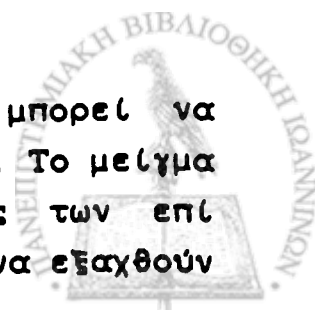
Η ατομική θεωρία μας επιτρέπει μια διαφορετική θεώρηση της θερμότητας. Συγκεκριμένα ότι η θερμότητα είναι εκείνη η μορφή ενέργειας που επιτρέπει στα άτομα ή τα μόρια να κινούνται. Όστε σε μια χαμηλή θερμοκρασία τα άτομα έχουν μικρή θερμική ενέργεια και ως εκ τούτου μικρή κινητικότητα, και αντίστοιχα σε ψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική ενέργεια των ατόμων και των μορίων αυξάνει (βλέπε και Κεφάλαιο 2 για αναλυτική επεξεργασία, σύμφωνα με τον νόμο κατανομής των Maxwell-Boltzman).

1.5 Ιδιότητες της Ύλης.

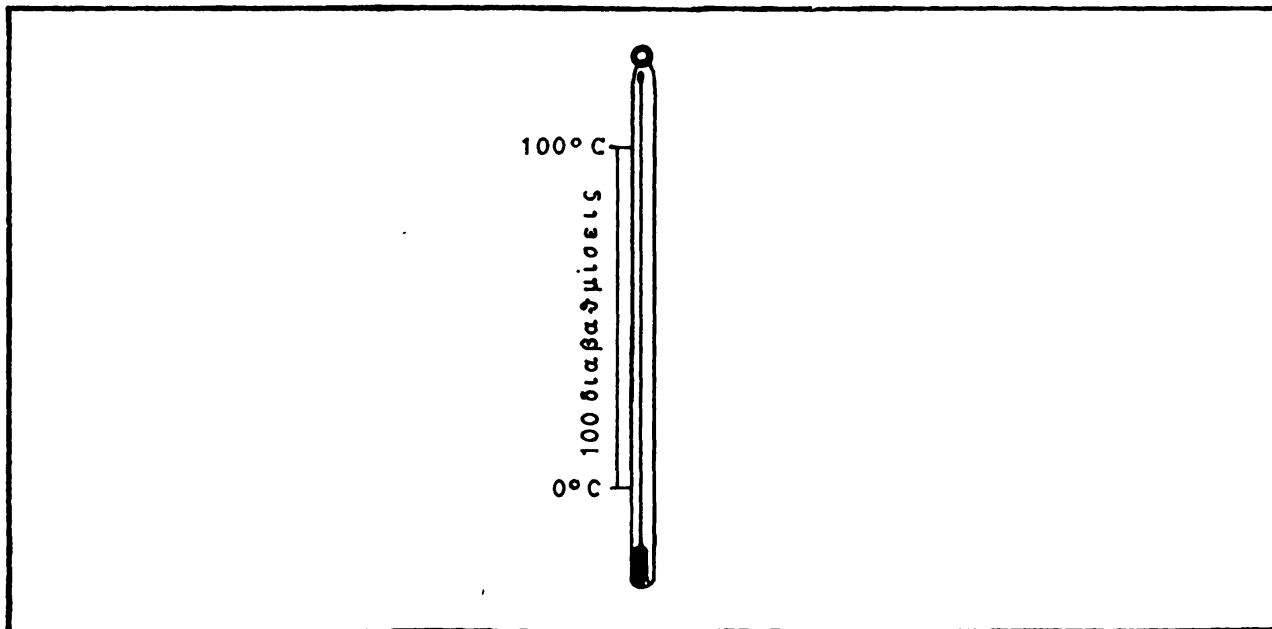
Όπως αναφέραμε και προηγούμενα εξηγώντας τα συστήματα μέτρησης παραμέτρων και τα βασικά μεγέθη, για οποιαδήποτε ουσία ή υλικό σώμα υπάρχει μια πληθώρα χαρακτηριστικών που συνολικά διαχωρίζουν αυτή την ουσία από όλες τις άλλες. Άρκετά από αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να είναι κοινά με πολλές άλλες ουσίες (π.χ. υπάρχουν χιλιάδες οργανικών ενώσεων που είναι πολύ πτητικές και έχουν σημείο ζέσεως 65-70 °C). Υπάρχουν όμως και άλλα που για κάθε ουσία είναι διαφορετικά και αυτά είναι που την ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες. Οπωσδήποτε ένας συνολικός κατάλογος δεν θα ωφελούσε σε τίποτε. Συνήθως όμως σε όλους τους καταλόγους περιγραφής ουσιών (π.χ. Merck Index που περιέχει όλες τις ουσίες που θεωρούνται χρήσιμες στις βιολογικές και ιατρικές επιστήμες) θα βρεί κανείς τα ακόλουθα:

- χρώμα
- πυκνότητα (στην υγρή κατάσταση)
- σημείο τήξης
- σημείο βρασμού (ζέσης)
- περιστροφή γραμμικά πολωμένου φωτός

Είναι αντιληπτό ότι οποιαδήποτε μορφή ύλης μπορεί να είναι είτε μια καθαρή ουσία είτε ένα μείγμα ουσιών. Το μείγμα φυσικά ως ένα βαθμό αντικατοπτρίζει τις ιδιότητες των επί μέρους συστατικών του. Είναι όμως δύσκολο να εξαχθούν



Η μέτρηση της θερμοκρασίας ξεκινάει από τον Γαλιλαίο ο οποίος εκμεταλλεύτηκε την παρατήρησή του ότι ο θερμαινόμενος αέρας διογκώνεται για να φτιάξει ένα υποτυπώδες θερμόμετρο. Μετά από πειραματισμούς διάφορων επιστημόνων στο διάστημα μιας εκατονταετηρίδας ο Gabriel Fahrenheit έφτιαξε το 1714 το πρώτο θερμόμετρο με υδράργυρο. Το θερμόμετρο αυτό δεν είναι τίποτε άλλο από μία πολύ λεπτή γυάλινη στήλη που στο κάτω μέρος έχει ένα φούσκωμα σε σχήμα αυγού. Η στήλη περιέχει μόνο υδράργυρο (καθόλου αέρα) ο οποίος ανεβοκατεβαίνει ανάλογα με την θερμοκρασία του σώματος με το οποίο είναι σε επαφή το "φούσκωμα" της στήλης (Σχήμα 1.1). Σήμερα η πιο διαδεδομένη κλίμακα μέτρησης της θερμοκρασίας είναι αυτή του Κελσίου όπου ορίζεται κατά συνθήκη το σημείο τήξεως του πάγου (συνύπαρξη πάγου και νερού σε πίεση 1 atm) σαν μηδέν βαθμοί Κελσίου (0°C) και το σημείο ζέσης του νερού (συνύπαρξη υδρατμών και κοχλάζοντος νερού σε πίεση 1 atm) σαν εκατό βαθμοί Κελσίου (100°C).



ΣΧΗΜΑ 1.1 Τυπικό θερμόμετρο υδραργύρου.

Το μηδέν της κλίμακας Κελσίου δεν είναι η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία. Κάθε άλλο. Έχετε ήδη διδαχτεί στην φυσική, ότι η χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία, που ονομάζεται απόλυτο μηδέν είναι $-273,16^{\circ}\text{C}$ ή μηδέν βαθμούς Κέλβιν (0°K). Η σχέση μεταξύ θερμοκρασίας σε $^{\circ}\text{K}$ και $^{\circ}\text{C}$ είναι:

$$t(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,16$$

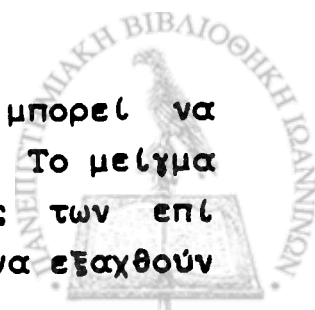
Η ατομική θεωρία μας επιτρέπει μια διαφορετική θεώρηση της θερμότητας. Συγκεκριμένα ότι η θερμότητα είναι εκείνη η μορφή ενέργειας που επιτρέπει στα άτομα ή τα μόρια να κινούνται. Όστε σε μια χαμηλή θερμοκρασία τα άτομα έχουν μικρή θερμική ενέργεια και ως εκ τούτου μικρή κινητικότητα, και αντίστοιχα σε ψηλότερες θερμοκρασίες η θερμική ενέργεια των ατόμων και των μορίων αυξάνει (βλέπε και Κεφάλαιο 2 για αναλυτική επεξεργασία, σύμφωνα με τον νόμο κατανομής των Maxwell-Boltzman).

1.5 Ιδιότητες της Ύλης.

Όπως αναφέραμε και προηγούμενα εξηγώντας τα συστήματα μέτρησης παραμέτρων και τα βασικά μεγέθη, για οποιαδήποτε ουσία ή υλικό σώμα υπάρχει μια πληθώρα χαρακτηριστικών που συνολικά διαχωρίζουν αυτή την ουσία από όλες τις άλλες. Άρκετά από αυτά τα χαρακτηριστικά μπορεί να είναι κοινά με πολλές άλλες ουσίες (π.χ. υπάρχουν χιλιάδες οργανικών ενώσεων που είναι πολύ πτητικές και έχουν σημείο ζέσεως 65–70 °C). Υπάρχουν όμως και άλλα που για κάθε ουσία είναι διαφορετικά και αυτά είναι που την ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες. Οπωσδήποτε ένας συνολικός κατάλογος δεν θα ωφελούσε σε τίποτε. Συνήθως όμως σε όλους τους καταλόγους περιγραφής ουσιών (π.χ. Merck Index που περιέχει όλες τις ουσίες που θεωρούνται χρήσιμες στις βιολογικές και ιατρικές επιστήμες) θα βρεί κανείς τα ακόλουθα:

- χρώμα
- πυκνότητα (στην υγρή κατάσταση)
- σημείο τήξης
- σημείο βρασμού (ζέσης)
- περιστροφή γραμμικά πολωμένου φωτός

Είναι αντιληπτό ότι οποιαδήποτε μορφή ύλης μπορεί να είναι είτε μια καθαρή ουσία είτε ένα μείγμα ουσιών. Το μείγμα φυσικά ως ένα βαθμό αντικατοπτρίζει τις ιδιότητες των επί μέρους συστατικών του. Είναι όμως δύσκολο να εξαχθούν



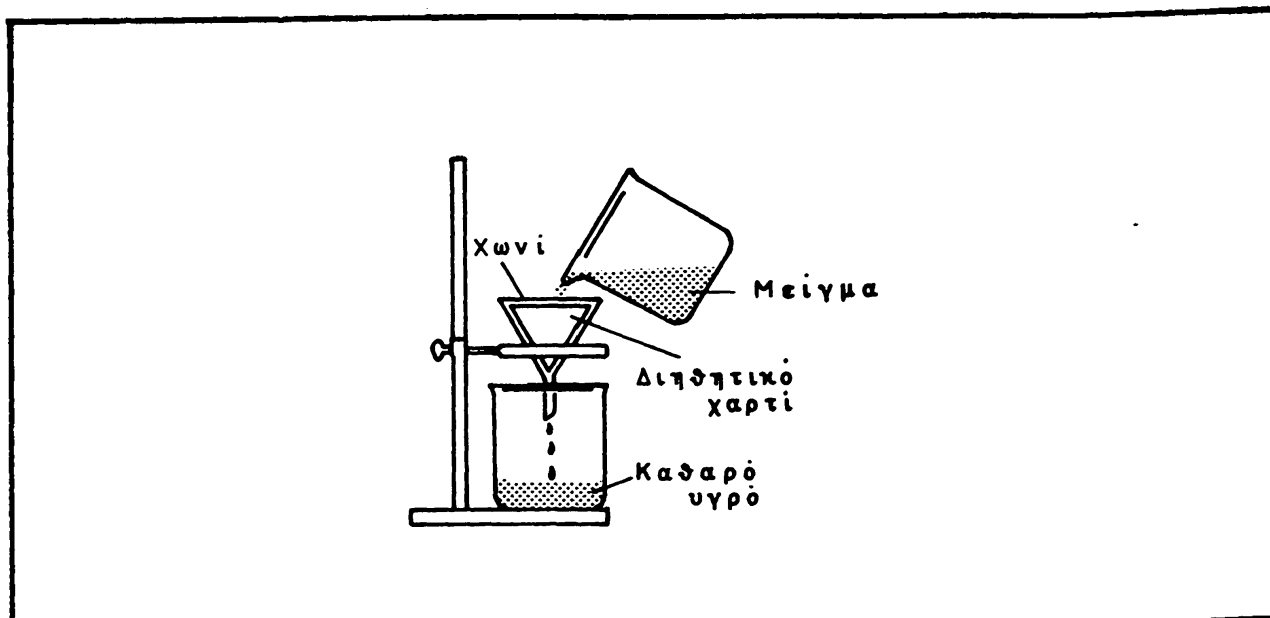
συμπεράσματα για τις ιδιότητες ενός από τα συστατικά του μείγματος, από τις ιδιότητες και μόνο του μείγματος. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός του μείγματος στις επί μέρους ουσίες.

1.6. Καθαρότητα και διαχωρισμός ουσιών.

Η προσπάθεια του ανθρώπου για εξαγωγή ορισμένων δρα-
στικών ουσιών από την φύση, ξεκινάει από την αρχαιότητα. Σε
αντίθεση φυσικά με αυτό έρχεται η θεωρία ότι τα στοιχεία είναι
τέσσερα (χώμα, φωτιά, νερό και αέρας) και ότι με αυτά μπορεί
να φτιαχτεί το κάθε τι στην φύση (άρα οι "δραστικές ουσίες"
είναι μείγματα των 4 στοιχείων και από αυτά θα πρέπει να
φτιαχτούν). Οι πρώτες καθαρές ουσίες που ξέρουμε ότι
χρησιμοποιούσαν οι αρχαίοι είναι τα μέταλλα (χρυσάφι, ασήμι,
χαλκός, σίδηρο, κλπ.). Ίσως περισσότερο από κάθε άλλο
φυσιολίπη ο Ελβετός γιατρός Παράκελσος (15ος αιώνας) εξώθησε
τους γιατρούς της εποχής του να χρησιμοποιούν όσο το δυνατόν
καθαρά παρασκευάσματα. Ο δρόμος από τότε μέχρι σήμερα ήταν
πολύ μακρύς, γι' αυτό θα αναφερθούμε συνοπτικά σε τρεις μόνο
μεθόδους που μας επιτρέπουν να διαχωρίζουμε ουσίες την μια από
την άλλη: διήθηση (φιλτράρισμα), απόσταξη και χρωματογραφία.

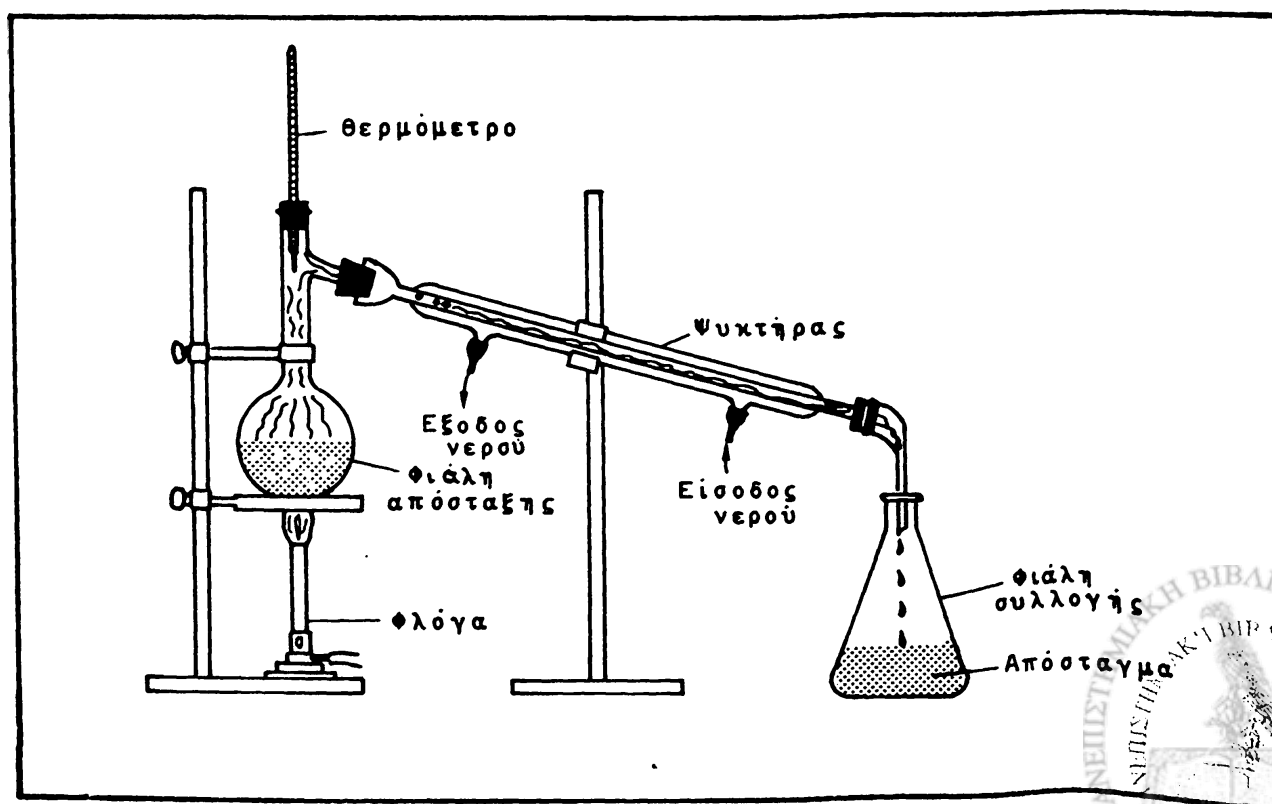
Η διήθηση είναι απλά μια μέθοδος διαχωρισμού υγρών από
στερεά. Έτσι αδειάζοντας ένα μείγμα στερεών και υγρών (όταν το
στερεό δεν είναι διαλυτό στο υγρό το μείγμα ονομάζεται
εναιώρημα) μέσα σε ένα χωνί που έχει και διηθητικό χαρτί
(χαρτί φιλτραρίσματος) επιτρέπουμε στο υγρό να εισχωρήσει και
να διαπεράσει το χαρτί ενώ το στερεό μέρος (ή ψάση)
κατακρατείται από το διηθητικό χαρτί (Σχήμα 1.2). Χωρίς
αμφιβολία η διήθηση είναι μία "χοντρική" μέθοδος με σχετικά
λίγες δυνατότητες. Για παράδειγμα δεν μπορεί να διαχωριστεί με
διήθηση ένα μείγμα αιθανόλης και νερού. Αυτό μπορεί να γίνει
με απόσταξη.





ΣΧΗΜΑ 1.2. Διήθηση: αδειάζουμε το περιεχόμενο σε μια φιάλη που έχει στο στόμιο ένα χωνί με διηθητικό χαρτί. Κατακρατείται το στερεό μέρος διαπερνάει το υγρό.

Η απόσταξη είναι ο διαχωρισμός (ή καθαρισμός) ουσιών που βρίσκονται σε μείγμα στην υγρή φάση, και έχουν διαφορετικό σημείο βρασμού από τις υπόλοιπες ουσίες του μείγματος. Στο Σχήμα 1.3 φαίνεται μια τυπική εργαστηριακή διάταξη απόσταξης



ΣΧΗΜΑ 1.3 Εργαστηριακή συσκευή απόσταξης.

που θα την χρησιμοποιήσετε αρχότερα στα πειράματα οργανικής χημείας. Η παροχή θερμότητας στο δοχείο με το μείγμα υγρών αυξάνει την θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στο σημείο ζέσεως μίας ουσίας τότε η ουσία μεταπίπτει σταδιακά στην αέρια φάση. Η παροχή θερμότητας δεν αυξάνει την θερμοκρασία σ' αυτό το σημείο αλλά ωθεί όλο και περισσότερα μόρια της ουσίας στην αέρια φάση (ειδική θερμότητα εξάτμισης, για το νερό π.χ. είναι 540 cal/g). Οι ατμοί της ουσίας διοχετεύονται στον υγροποιητή, ένα σωλήνα με εξωτερικό περίβλημα μέσα από το οποίο τρέχει συνέχεια κρύο νερό. Έτσι η θερμοκρασία των εσωτερικών τοιχωμάτων είναι χαμηλή και οι ατμοί της ουσίας υγροποιούνται και στο τέλος συλλέγεται καθαρή ουσία. Αφού και τα τελευταία ίχνη της ουσίας εξατμιστούν τότε αρχίζει η άνοδος της θερμοκρασίας και πάλι. Σ' αυτό το σημείο αντικαθιστούμε το δοχείο συλλογής αποστάγματος γιατί είναι μετά η σειρά της ουσίας με το επόμενο πλησιέστερο σημείο ζέσεως να αποσταχθεί.

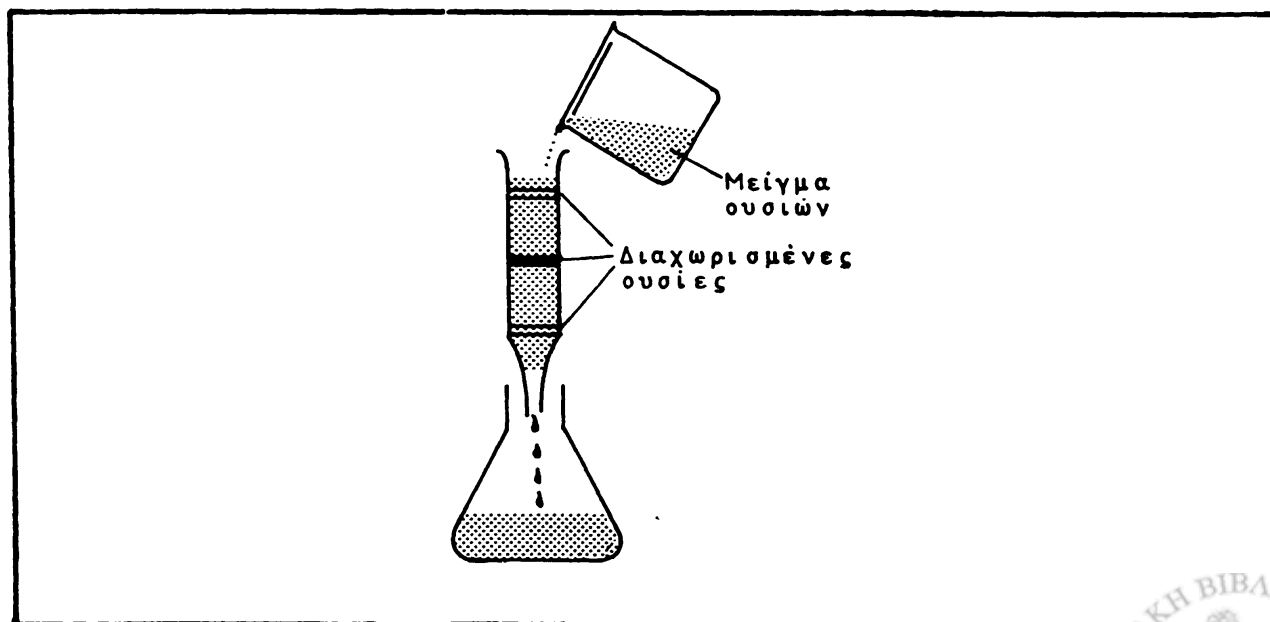
Η απόσταξη έχει πάρα πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά την παραγωγή οινοπνεύματος και τσίπουρου (ή ρακί, ή τσιχουδιάς, ή ζιβανίας) στα διάφορα οινοπαραγωγικά μέρη της Ελλάδας και της Κύπρου. Η πρώτη ύλη είναι τα πατημένα τσαμπιά που περιέχουν μούστο και έχουν επίσης ζυμωθεί από τους ζυμομήκυτες που υπάρχουν πάνω στα σταφύλια. Επίσης η παραγωγή αλκοολούχων ποτών με περιεκτικότητα αιθανόλης > 15% (το μέγιστο από ζύμωση) γίνεται από απόσταξη τέτοιων προιόντων ζύμωσης (π.χ. παραγωγή ουίσκυ, κονιάκ, κλπ.).

Τα προιόντα της φύσης όμως ποτέ δεν είναι τόσο βολικά ώστε να μας επιτρέψουν πάντα τον διαχωρισμό ουσιών που να έχουν αρκετά διαφορετικά σημεία ζέσεως. Μπορεί για παράδειγμα δύο ουσίες με πολύ διαφορετικές χημικές ιδιότητες να έχουν σημεία ζέσεως που απέχουν πολύ λίγο το ένα από το άλλο, ώστε σ' αυτή την περίπτωση η απόσταξη δεν θα βοηθούσε στον διαχωρισμό. Ο διαχωρισμός ουσιών με βάση μια σειρά από φυσικοχημικές ιδιότητες επιτυγχάνεται πολύ καλύτερα με μια οποιαδήποτε καλή μέθοδο χρωματογραφίας.

Η χρωματογραφία βασίζεται στο ότι η ροή μίας σειράς ή ενός μείγματος ουσιών δια μέσου ενός ουδέτερου υλικού, όπου οι

ουσίες μεταφέρονται δια μέσου του υλικού παρασυρόμενες από κάποιον διαλύτη, θα είναι διαφορετική για κάθε ουσία. Αυτή η ταχύτητα ροής θα είναι συνάρτηση τόσο της ίδιας της ουσίας όσο και του διαλύτη μεταφοράς και της ουδέτερης ουσίας δια μέσου της οποίας περνούν ο διαλύτης και οι προς-διαχωρισμό ουσίες. Επειδή η ταχύτητα ροής θα είναι διαφορετική για κάθε ουσία, η κάθε μία ουσία θα φτάνει στο τέλος της χρωματογραφικής στήλης σε διαφορετικό χρόνο. Άρα αν έχουμε μια σειρά από δοκιμαστικούς σωλήνες και μαζεύουμε μικρούς όγκους από το υλικό που βγαίνει (εκλούεται) από την στήλη θα έχουμε διαχωρίσει τις διάφορες ουσίες του μείγματος.

Στις σύγχρονες συσκευές χρωματογραφίας υπάρχει ενσωματωμένος και ένας ανιχνευτής ο οποίος ανιχνεύει τις προς-διαχωρισμό ουσίες με βάση κάποια ιδιότητά τους (Σχήμα 1.4). Για παράδειγμα, αν διαχωρίζονται πρωτεΐνες, ο ανιχνευτής μπορεί να αποτελείται από ένα μονοχρωματικό λαμπτήρα ($\lambda = 280 \text{ nm}$) και ένα φωτοπολλαπλασιαστικό κύτταρο, ώστε να μετράει και να καταγράφει την περιεκτικότητα των εκλούομένων κλασμάτων σε πρωτεΐνη (που άμεσα συσχετίζεται με την απορροφητικότητα στα 280 nm).



ΣΧΗΜΑ 1.4 Παράδειγμα υγρής χρωματογραφίας σε στήλη.

Η χρωματογραφία είναι μέθοδος πολύ μεγάλης εμβέλειας τόσο στην διαχωριστική της ικανότητα όσο και την ικανότητα να

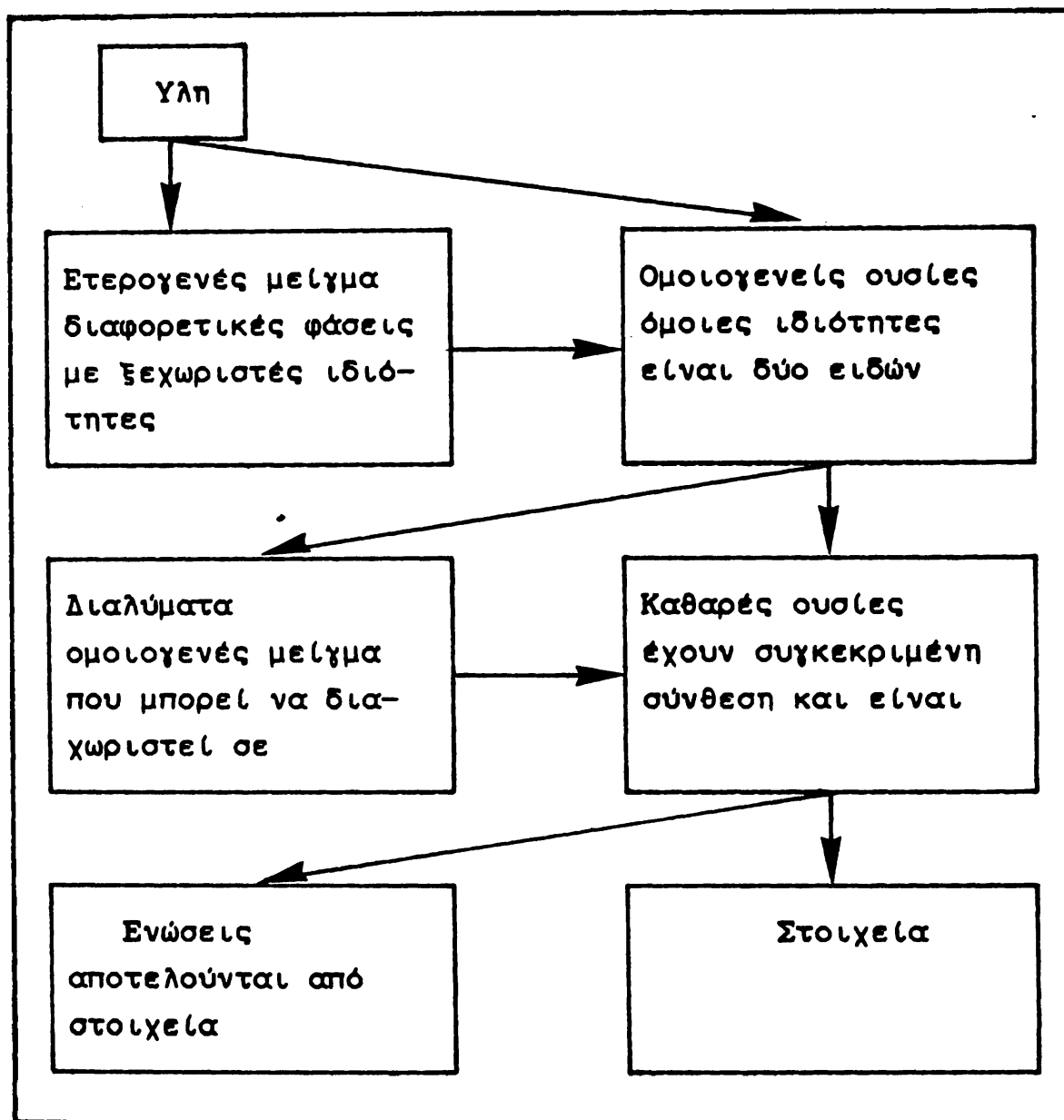
ανίχνευσει απειροελάχιστες ποσότητες μιας ουσίας (π.χ. στεροειδών ορμονών σε τάξη μεγέθους ng !!). Για αυτό θα την συναντήσετε και επανάληψη τόσο σαν αναλυτική μέθοδο δηλ. για την ανίχνευση και μέτρηση της ποσότητας συγκεκριμένων ουσιών σε ένα δείγμα, όσο και σαν παρασκευαστική μέθοδο δηλ. διαχωρισμό σε αξιόλογες ποσότητες μίας ή περισσότερων ουσιών που μας ενδιαφέρουν.

Το όνομα χρωματογραφία ωφείλεται στον επιστήμονα που επινόησε την μέθοδο Mikhail Tswett που ήθελε να διαχωρίσει όλες τις χρωμοφόρες ουσίες στα φύλλα των φυλλοβόλων δένδρων το φθινόπωρο. Το χρώμα της κάθε ουσίας, ήταν φυσικά και ο πιο εύκολος τρόπος ανίχνευσης. Η πληθώρα ουσιών που διαχωρίζονται σήμερα με χρωματογραφία συνήθως δεν έχουν και κάποιο χρώμα, ώστε κάποιος άλλος τρόπος ανίχνευσης είναι απαραίτητος. Τέτοιοι τρόποι έχουν αναπτυχθεί πολλοί και βασίζονται στο ότι κάθε ουσία έχει διαφορετικές φυσικές παραμέτρους (π.χ. αγωγιμότητα, δείκτη διάθλασης, απορρόφηση στο υπεριώδες) από τον διαλύτη που χρησιμοποιείται για την έκλυση των ουσιών.

1.7 Κατάταξη της ύλης σε διάφορες κατηγορίες.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6 η ύλη μπορεί να μας παρουσιαστεί με πολλές και διαφορετικές μορφές. Η πιο πολύπλοκη είναι το ετερογενές μείγμα που περιέχει διάφορες ουσίες και σε διάφορες φάσεις. Με κάποιους τρόπους διαχωρισμού αυτό μπορεί να μετατραπεί σε ομοιογενή μείγματα από τα οποία με διάφορες διεργασίες διαχωρίζονται σε ομοιογενείς ουσίες. Οι ομοιογενείς ουσίες μπορεί να είναι είτε καθαρές ουσίες ή διαλύματα. Τα διαλύματα με την σειρά τους μπορούν επίσης να διαχωριστούν σε καθαρές ουσίες (δηλ. τον διαλύτη και την διαλυόμενη ουσία). Οι καθαρές ουσίες μπορεί να είναι είτε στοιχεία (δηλ. ατομικά) είτε ενώσεις (δηλ. ενώσεις στοιχείων) οι οποίες με την σειρά τους μπορούν να μετατραπούν στα επί μέρους στοιχεία.





ΣΧΗΜΑ 1.6

Παραπομπές

Όλες οι παραπομπές που αναφέρονται πιο κάτω, αφορούν την ανάπτυξη ή εφαρμογή ενός ή περισσότερων θεμάτων που αναφέρονται σ' αυτό το κεφάλαιο. Έχουμε επιλέξει άρθρα τόσο για την επιστημονική τους εγκυρότητα όσο και την διδακτική τους χρησιμότητα για τους φοιτητές. Τα άρθρα αυτά κάθε άλλο παρά δυσεύρετα θα πρέπει νάναι σε πανεπιστημιακές βιβλιοθήκες.

J. Read "Alchemy and Alchemists", Scientific American, October, 1952.

J.W. Estes, P.D. White "William Witney and the purple foxglove", Scientific American, June, 1965, pp. 110-119.

P.A.M. Dirac "The Evolution of the Physicist's Picture of Nature", Scientific American, May, 1963, pp.45-53.

R.A.Brown "Creativity, Discovery and Science", J.Chem. Education 54, 720 (1977).

W.Worthy "Analytical Chemistry", Chemical and Engineering News, July 31, 1978, p.29.

W.Worthy "Biochemistry", Chemical and Engineering News, April 17, 1978, p.16.

R.Rawls "Inorganic Chemistry", Chemical and Engineering News, March 6, 1978, p.19.

M.Waldrop "Physical Chemistry", Chemical and Engineering News, June 5, 1978, p.20.

S.Stinson "Organic Chemistry", Chemical and Engineering News, August 28, 1978, p.26.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 2

Α Ε Ρ Ι Α

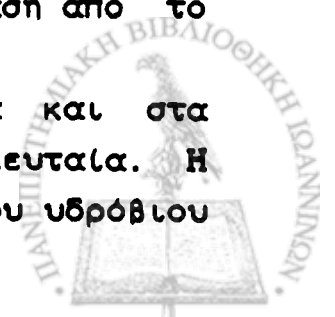
Στο κεφάλαιο αυτό θα πραγματευθούμε τις ιδιότητες των αερίων που αποτελούν την πιο απλή μορφή της ύλης, και ως εκ τούτου οι ιδιότητές τους περιγράφονται και γίνονται κατανοητές με ευκολία.

2.1. Ιδιότητες των Αερίων.

Τα αέρια έχουν τις εξής "χειροπιαστές" ιδιότητες:

1. Είναι διαφανή, ακόμη και όταν έχουν κάποιο χρώμα.
2. Είναι συμπιεστά σε μεγάλο βαθμό. Δηλαδή μπορεί να μειωθεί ο όγκος τους σε ένα μικρό υπο πολλαπλάσιο του αρχικού. Η ιδιότητα αυτή βρίσκεται σε αντίθεση με το τι συμβαίνει στην υγρή κατάσταση (λίγο συμπιεστή) και την στερεά κατάσταση (σχεδόν καθόλου συμπιεστή).
3. Είναι η μόνη κατάσταση της ύλης που καταλαμβάνει όλο τον προσφερόμενο σε αυτή χώρο. Μπορούμε να φανταστούμε, για παράδειγμα, την απελευθέρωση 1 λίτρου αερίου σε ένα κενό δωμάτιο διαστάσεων 5 X 5 X 2 m (όγκος = 50.000 λίτρα). Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα το αέριο που περιέχεται σε 1 λίτρο, θα έχει απλωθεί στα 50.000 λίτρα, δηλαδή τον συνολικό όγκο του δωματίου. Απόρροια αυτής της ιδιότητας είναι ότι το "σχήμα", ενός αερίου καθορίζεται από το δοχείο το οποίο το περιέχει.
4. Έχουν μεγάλη τάση να αναμειγνύονται ή να διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις χωρίς την επίδραση κάποιας εξωτερικής δύναμης. Η εκπομπή καυσαερίων από τα αυτοκίνητα είναι ένα τυπικό παράδειγμα. Τα καυσαέρια (κυρίως, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και διάφορα οξείδια του αζώτου) διαλύονται γρήγορα μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα και γίνονται αισθητά ακόμη και όταν βρισκόμαστε σε κάποια απόσταση από το αυτοκίνητο.

Επίσης τα αέρια είναι διαλυτά και στα υγρά και στα στερεά, αν και σε πολύ χαμηλότερο βαθμό στα τελευταία. Η διαλυτότητα τους στην υγρή φάση αποτελεί την βάση του υδρόβιου πλούτου όπως τον ξέρουμε.



5. Τα αέρια που περικλείονται από κάποια δοχεία, εξασκούν πίεση πάνω στα τοιχώματα του δοχείου. Η πίεση των αερίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ο όγκος του δοχείου, η μάζα του αερίου, η θερμοκρασία, και το αέριο αυτό καθ' αυτό.

6. Τέλος, τα αέρια αυξομειώνουν τον όγκο τους ανάλογα με την θερμοκρασία. Μια απόρροια της απότομης αύξησης του όγκου εξ αιτίας παραγόμενης θερμότητας είναι και η έκρηξη ορισμένων αερίων που δεν είναι τίποτε άλλο από την υψηλή πίεση (ωστική δύναμη) που συνεπάγεται με όλα αυτά.

2.2. Πίεση ενός αερίου.

Όπως γνωρίζετε από την φυσική, η πίεση ορίζεται σαν η δύναμη που εξασκείται πάνω σε μία επιφάνεια ανά μονάδα επιφάνειας. Αν για παράδειγμα έχουμε μια επιφάνεια 1 m^2 πάνω στην οποία υπάρχει ένα σώμα μάζας 1 Kg ομοιόμορφα κατανεμημένης στο 1 m^2 τότε η δύναμη (βάρος) της μάζας 1 Kg είναι:

$$F = m g = 1 \text{ Kg} \cdot 9,8 \text{ m/sec}^2 = 9,8 \text{ Nt}$$

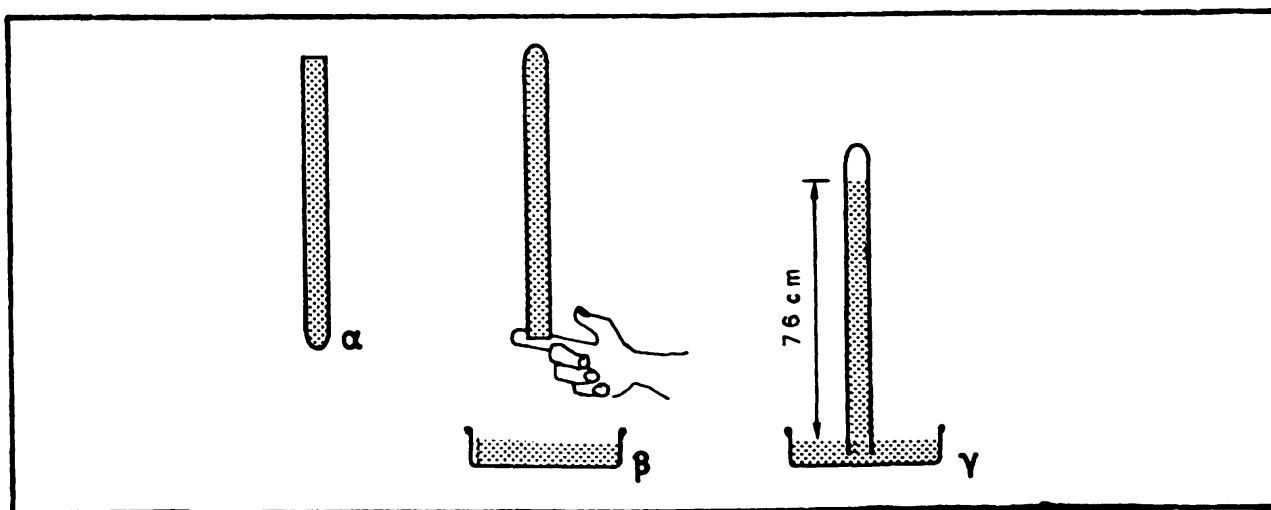
Άρα η πίεση πάνω σ' αυτή την επιφάνεια θα είναι:

$$P = F/A = \text{δύναμη/επιφάνεια} = 9,8 \text{ Nt}/1 \text{ m}^2 = 9,8 \text{ Nt/m}^2$$

Ο υπολογισμός της πίεσης τόσο σ' αυτό το παράδειγμα όσο και σε ένα ανάλογο με υγρό, είναι σχετικά εύκολος. Για την αέρια κατάσταση όμως θα πρέπει να σκεφτούμε ότι δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την πίεση με παρόμοιο τρόπο όπως πιο πάνω. Στην περίπτωση που έχουμε να βρούμε την πίεση ενός αερίου που περικλείεται μέσα σε ένα δοχείο, πρέπει να σκεφτούμε ότι τα μόρια του αερίου είναι ελεύθερα να ταξιδέψουν σε οποιοδήποτε μέρος του δοχείου. Η πίεση πάνω στα τοιχώματα του δοχείου προκύπτει από τις συγκρούσεις των μορίων του αερίου με τα τοιχώματα του δοχείου. Κάθε σύγκρουση αντιπροσωπεύει και μια δύναμη που ασκείται πάνω στα τοιχώματα του δοχείου, άρα το σύνολο αυτών των δυνάμεων διαιρούμενο δια της εσωτερικής

επιφάνειας μας δίνει μια μέση τιμή της πίεσης του αερίου στα τοιχώματα του δοχείου.

Η πιο πάνω θεώρηση της πίεσης των αερίων είναι κατανοητή από την στιγμή που έχουμε παραδεχτεί την ύπαρξη μορίων αερίων και όλες τις συνεπαγόμενες με αυτά ιδιότητες. Στην περίπτωση που η ύπαρξη ατόμων και μορίων δεν είχε καν προταθεί θα έπρεπε να επιστρατευθεί μια διαφορετική θεώρηση των φαινομένων. Ένα από τα πρώτα φαινόμενα που απαιτούσε εξήγηση από τους φυσιοδίφες της εποχής ήταν τα πειράματα του Ιταλού Evangelista Toricelli (17ος αιώνας). Ο Toricelli είχε αδειάσει τον αέρα από ένα λεπτό και επιμήκη γυάλινο σωλήνα, κλειστό στο ένα άκρο, και τον γέμισε υδράργυρο, κρατώντας τον κατακόρυφα με το κλειστό άκρο προς τα κάτω (Σχήμα 2.1). Έχοντας κλείσει το ανοικτό άκρο με το δάκτυλό του γύρισε τον γεμάτο υδράργυρο σωλήνα ώστε το κλειστό άκρο να είναι προς τα πάνω και βύθισε το ανοικτό άκρο μέσα σε μια λεκάνη με υδράργυρο*. Προς έκπληξη όλων ο υδράργυρος δεν έφυγε από τον γυάλινο σωλήνα αλλά σταθεροποιήθηκε σε ύψος περίπου 76 cm πάνω από την επιφάνεια του υδραργύρου στην λεκάνη.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Το πείραμα του Toricelli.

* Οι συνθήκες ασφάλειας του 17ου αιώνα ήταν κάτι χειρότερο από ανύπαρκτες. Ο υδράργυρος είναι μια από τις πιο τοξικές ουσίες που υπάρχουν και σε καμιά περίπτωση δε πρέπει να έρχεται σε επαφή με γυμνό δέρμα ή να εισπνέονται οι ατμοί του.

Η εξήγηση που δόθηκε από τον Toricelli είναι ότι η πίεση που ασκούσε η στήλη υδραργύρου ύψους 76 cm πάνω στην λεκάνη υδραργύρου εξισορροπούσε την πίεση της ατμοσφαιρας πάνω στην ίδια λεκάνη (η πρώτη είχε τάση να φύγει ο υδράργυρος από την στήλη ενώ αντίθετα η δεύτερη να κατακρατηθεί).

Αναλυτικώτερα η ατμοσφαιρική πίεση είναι η δύναμη που ασκεί η μάζα του ατμοσφαιρικού αέρα πάνω σε οποιοδήποτε αντικείμενο βρίσκεται στην γη. Η εξήγηση του Toricelli όπως ήταν φυσικό είχε και τους αντιφρονούντες οι οποίοι πίστευαν ότι ο υδράργυρος κρατιόταν μέσα στον σωλήνα από αόριστες ίνες. Όμως ο Toricelli επανέλαβε τα πειράματά του σε διάφορα ύψη πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας και βρήκε ότι το ύψος του υδραργύρου μειωνόταν ανάλογα με το υψόμετρο. Αν η εξήγηση με τις "ίνες" ήταν σωστή θάπρεπε να υπάρχουν άπειρες ίνες να είχαν διαφορετικά μήκη ή να ενεργούσαν σαν ελατήρια!! Σύμφωνα όμως με την εξήγηση του Toricelli σε ψηλό υψόμετρο η μάζα του ατμοσφαιρικού αέρα που πιέζει τα αντικείμενα είναι συνολικά μικρότερη από ότι στην επιφάνεια της θάλασσας, η οποία εξήγηση φαίνεται και πολύ πιο λογική.

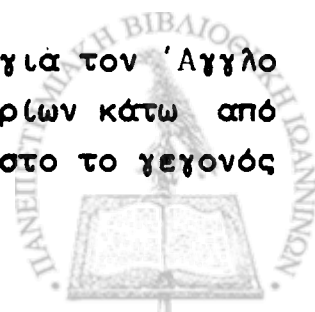
Οι μονάδες μέτρησης της πίεσης ποικίλουν και έχουμε το εκπληκτικό στην πράξη να μην χρησιμοποιούνται μονάδες που απορρέουν άμεσα από τα συστήματα CGS και MKS (δηλ. $1 \text{ Kg/m} \cdot \text{sec}^2$ για MKS και $1 \text{ g/cm} \cdot \text{sec}^2$ για CGS) αλλά:

1 ατμόσφαιρα (atm) = ατμ. πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας σε 0°C = 760 mm στήλης υδραργύρου = 760 torr.

Η μέτρηση της πίεσης σε εκατοστά στήλης υδραργύρου είναι πολύ συνηθισμένη ιδιαίτερα στην αιμοδυναμική (δηλ. πίεση εξ αιτίας ροής του αίματος στις αρτηρίες).

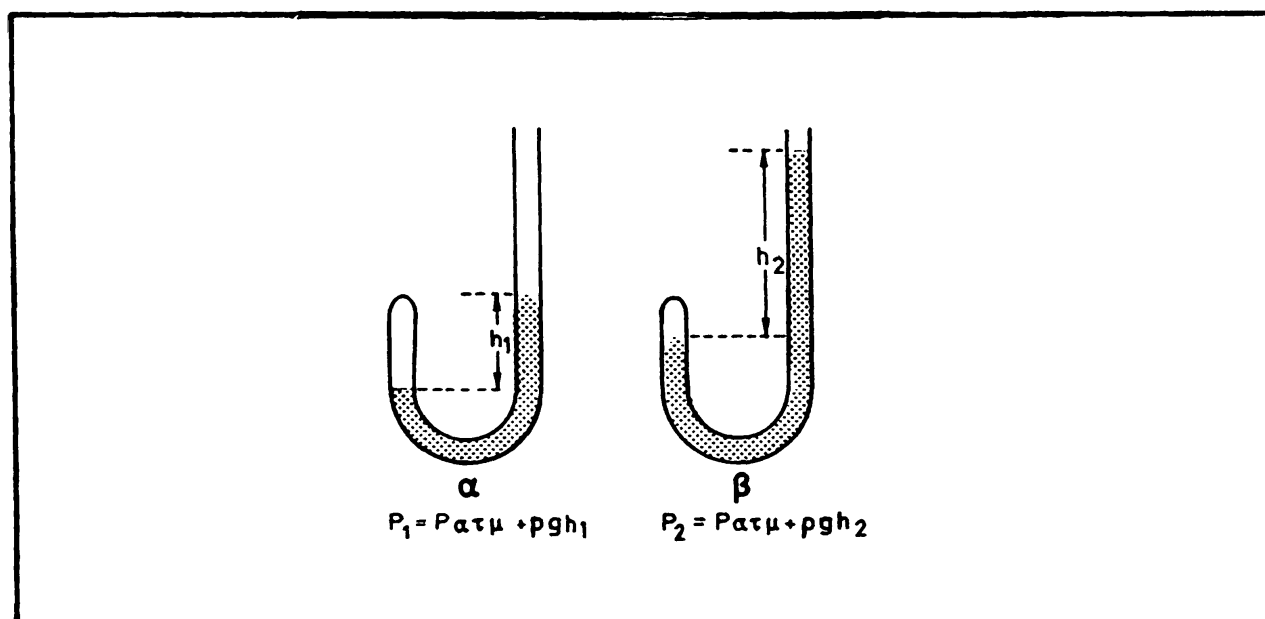
2.3. Νόμοι των αερίων: Μεταβολή υπό σταθερή θερμοκρασία: (νόμος Boyle).

Η παρατήρηση του Toricelli ήταν το έναυσμα για τον Άγγλο χημικό Boyle να μελετήσει την συμπεριφορά των αερίων κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Στον Boyle δεν ήταν άγνωστο το γεγονός



ότι η αλλαγή της θερμοκρασίας επιφέρει αλλαγή του όγκου του αερίου, δεν είχε όμως τότε (17ος αιώνας) ακριβή μέθοδο μέτρησης της θερμοκρασίας. Του ήταν πολύ πιο εύκολο να μετρήσει τον όγκο, εφ' όσον το αέριο θα ήταν παχιδευμένο σε κάποιο δοχείο καθορισμένης γεωμετρίας και μετρήσιμων διαστάσεων (π.χ. γυάλινο κυλινδρικό σωλήνα*). Τα πειράματα εξ άλλου του Toricelli του απέδειξαν ότι η πίεση εξ αιτίας ενός αερίου (ή μελγματος αερίων) μπορεί να συσχετισθεί με το ύψος της στήλης υδραργύρου.

Στο πείραμά του ο Boyle χρησιμοποίησε ένα σιφώνιο σχήματος J (βλ. Σχήμα 2.2) κλειστό στον μικρότερο βραχίονα και ανοιχτό στον μεγαλύτερο. Προσθέτοντας μια ποσότητα υδραργύρου στο σιφώνιο είχε κατορθώσει να παχιδεύσει μια συγκεκριμένη ποσότητα ατμοσφαιρικού αέρα. Σ' αυτή την ποσότητα θα επέφερε τώρα αλλαγές στην πίεση και ως εκ τούτου αλλαγές στον όγκο, διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή. Έτσι η πίεση αύξανε συνεχώς με την προσθήκη όλο και περισσότερης ποσότητας υδραργύρου και παράλληλα ο όγκος γινόταν συνεχώς μικρότερος.



ΣΧΗΜΑ 2.2 Πειραματική διάταξη του Boyle.

* Σημειώστε ότι η τέχνη της υαλοπλαστικής είχε αναπτυχθεί τότε σε μεγάλο βαθμό. Γι' αυτό μας πείθει μια και μόνη επίσκεψη στα Μουσεία Θετικών Επιστημών οποιασδήποτε μεγάλης Ευρωπαϊκής χώρας όπου εκτίθενται θαυμάσια δείγματα πολύ προσεκτικής δουλειάς στην κατασκευή γυάλινων αγγείων και αντικειμένων για χημική χρήση.



Στην προσπάθειά του να συσχετίσει την πίεση P του αερίου (που ισούται με την ατμοσφαιρική σαν την διαφορά πίεσης της στήλης υδραργύρου) με τον αντίστοιχο όγκο V κατέληξε στο συμπέρασμα.

$P V = \text{σταθερό, σε σταθερή θερμοκρασία}$

Παρ' όλο που τα δεδομένα του Boyle δεν επιδέχονται άλλη εξήγηση, παραμένει το ερώτημα αν αυτή η σχέση ισχύει σε όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις. Όπως θα δούμε παρακάτω τα πραγματικά αέρια αποκλίνουν από τον νόμο αυτό ιδιαίτερα σε ψηλές πιέσεις (δηλ. συχνότερες μοριακές συγκρούσεις κλπ).

Παραδείγματα εφαρμογής:

1) Σε σταθερή θερμοκρασία έχουμε για ένα αέριο $P_1 = 500 \text{ torr}$, $V_1 = 3 \text{ lt}$ και $P_2 = 750 \text{ torr}$. Πόσος πρέπει να είναι ο όγκος V_2 ;

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{σταθερό}$$

άρα: $V_2 = P_1 V_1 / P_2 = 500 \text{ torr} \cdot 3 \text{ lt} / 750 \text{ torr} = 2 \text{ lt}$

2) Αν ένα δείγμα αερίου σε ατμοσφαιρική πίεση έχει όγκο 6 lt , πόση θα είναι η πίεση αν ο όγκος γίνει 10 lt ;

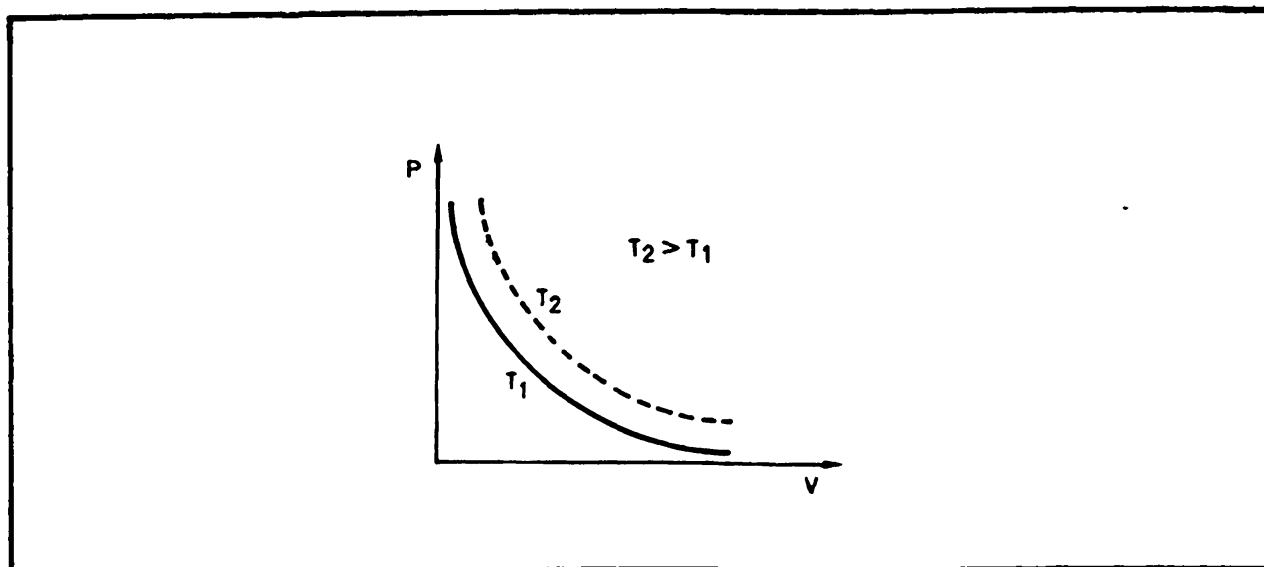
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{σταθερό}$$

άρα: $P_2 = P_1 V_1 / V_2 = 760 \text{ torr} \cdot 6 \text{ lt} / 10 \text{ lt} = 456 \text{ torr}$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης Boyle είναι μια ισοσκελής υπερβολή με ασύμπτωτες γραμμές τους άξονες των P και V (Σχήμα 2.3). Όπως θα δούμε αργότερα, για το ίδιο αέριο σε διαφορετικές θερμοκρασίες θα έχουμε μια σειρά από ισόθερμες καμπύλες όπου αυτή με την ψηλότερη θερμοκρασία θα είναι περισσότερο μακριά από τους άξονες.

Αντίστοιχα, οι μεταβολές στον όγκο και την πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία ονομάζονται ισόθερμες.





ΣΧΗΜΑ 2.3 Ισόθερμη μεταβολή σύμφωνα με τον νόμο του Boyle.

2.4 Νόμοι των αερίων: Μεταβολή υπό σταθερή πίεση (νόμος του Charles).

Από την στιγμή που φτιάχτηκαν αξιόπιστα θερμοόμετρα (1714 και μετά) ήταν δυνατό να κάνει κανείς μετρήσεις που ο ίδιος ο Boyle θα ήθελε να κάνει αλλά δεν μπορούσε, δηλαδή να μελετήσει τις μεταβολές του όγκου και της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση και αντίστοιχα τις μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας υπό σταθερό όγκο.

Σ' αυτή την περίπτωση μπορεί για παράδειγμα να διατηρηθεί η πίεση σταθερή (π.χ. ατμοσφαιρική) και να αλλάξει η θερμοκρασία και ο όγκος. Οι χημικοί Charles (1787), Dalton (1801) και Gay Lussac (1802) διατύπωσαν τον νόμο αύξησης του όγκου ενός αερίου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση:

$$V = K T \quad , \quad P = \text{σταθερό}$$

Ο Gay - Lussac συγκεκριμένα, είχε παρατηρήσει ότι ξεκινώντας από 0 °C για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1 °C ο όγκος αυξανόταν κατά 1/273. Μετά από πολλαπλή επιβεβαίωση των παρατηρήσεων και μια ευρύτερη θεώρηση του θέματος της θερμοδυναμικής ο λόρδος Kelvin πρότεινε για κλίμακα μέτρησης

θερμοκρασίας την απόλυτη κλίμακα που η σχέση της με την κλίμακα Κελσίου είναι:

$$T(^{\circ}\text{K}) = 273,16 + t(^{\circ}\text{C})$$

Η γραφική παράσταση της μεταβολής του όγκου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση φαίνεται στο Σχήμα 2.4 .

Μετά από σειρά μετρήσεων φάνηκε και η ανάγκη να τυποποιηθούν οι εργαστηριακές συνθήκες ώστε να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα των διαφόρων πειραμάτων. Για παράδειγμα θεωρούμε στην χημεία κανονικές συνθήκες τις εξής:

θερμοκρασία: 0°C ($273,16^{\circ}\text{K}$)

πίεση: 1 atm

Παραδείγματα εφαρμογής:

3) Ένα αέριο θερμαίνεται κάτω από σταθερή πίεση από 0°C σε 40°C . Αν ο αρχικός όγκος είναι 4 L πόσος είναι ο τελικός;

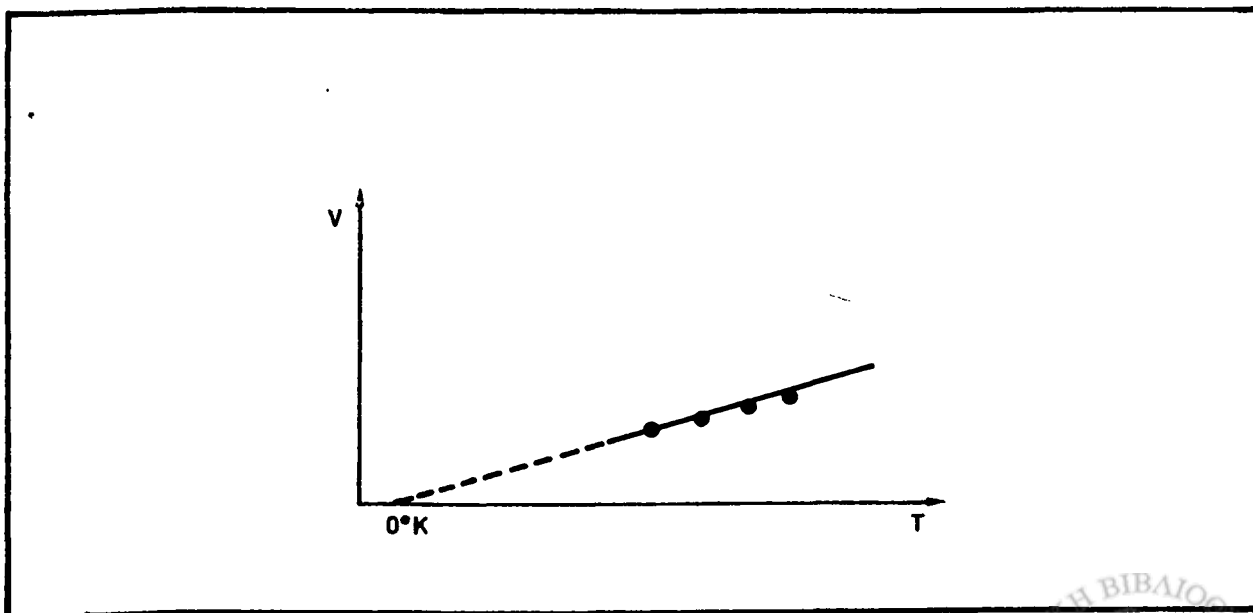
Σύμφωνα με τον νόμο του Charles

$$V_1 = K T_1 \text{ με σταθερή πίεση}$$

άρα: $V_1 = K T_1, V_2 = K T_2$

$$\text{και } V_1 / V_2 = T_1 / T_2$$

άρα: $V_2 = (T_2 / T_1) \cdot V_1$



ΣΧΗΜΑ 2.4 Μεταβολή όγκου σε συνάρτηση θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση.



$$T_1 = 273,16^\circ\text{K}, \quad T_2 = 273,16 + 40 = 313,16^\circ\text{K}$$

και $V_1 = 4 \text{ L}$

άρα: $V_2 = (313,16^\circ\text{K} / 273,16^\circ\text{K}) \times 4 \text{ L} = 4,6 \text{ L}$

4) Ένα αέριο καταλαμβάνει όγκο 10 L σε θερμοκρασία 25°C. Σε ποιά θερμοκρασία ο όγκος του θα έχει παραμείνει στο μισό της αρχικής τιμής, εφ' όσον η πύεση διατηρείται σταθερή;

Και πάλι όπως πριν μπορούμε να αρχίσουμε με την σχέση:

$$V_2 / V_1 = T_2 / T_1$$

$$T_2 = (V_2 / V_1) \cdot T_1$$

Εφ' όσον $V_2 = 0,5 V_1$ άρα $T_2 = 0,5 V_1 / V_1 \cdot T_1$

$$T_2 = 0,5 T_1, \quad T_1 = 273,16 + 25 = 298,16^\circ\text{K}$$

δηλ. $T_2 = 149,08^\circ\text{K}$ ή $t_2 = -124,08^\circ\text{C}$

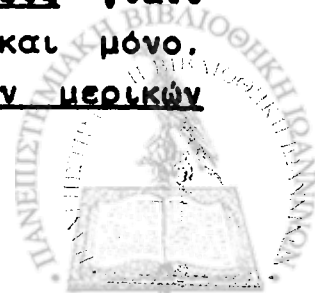
2.5. Πύεση από μείγμα αερίων: νόμος του Dalton.

Ο Άγγλος χημικός Dalton μελέτησε τις μεταβολές που συμβαίνουν στην πύεση δύο ή περισσότερων αερίων που βρίσκονται αρχικά σε ξεχωριστά δοχεία και τελικά όλα μαζί σε ένα ομοιογενές μείγμα. Προυποθέτει η μελέτη ότι τα αέρια δεν αντιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν οποιαδήποτε άλλη ένωση.

Ο Dalton κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μετά από την ανάμειξη των αερίων η συνολική πύεση στα τοιχώματα του περιβάλλοντος δοχείου θα ισούται με το άθροισμα των επί μέρους πύεσεων του κάθε αερίου που βρίσκεται στο μείγμα.

$$\text{Δηλαδή: } P(\text{ολική}) = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Οι πύεσεις P_1 , P_2 κλπ. ονομάζονται μερικές πύεσεις γιατί αφορούν, η κάθε μία τους, ένα μέρος του συνόλου και μόνο. Αντίστοιχα η πιο πάνω εξίσωση ονομάζεται νόμος των μερικών πύεσεων του Dalton.



Παράδειγμα εφαρμογής:

5) Σε σταθερό όγκο έχουμε ανάμειξη των αερίων O_2 και H_2O (υδρατμών). Η πίεση του πρώτου είναι 750 torr και του δεύτερου 20 torr. Πόση είναι η συνολική πίεση που εξασκείται πάνω στα τοιχώματα του δοχείου;

Σύμφωνα με τον νόμο των ολικών πιέσεων του Dalton

$$P(\text{ολική}) = P_1 + P_2$$

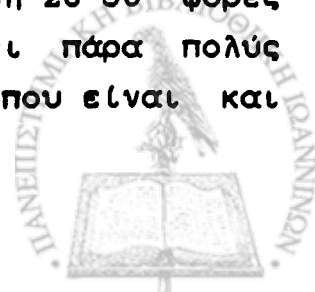
$$\text{άρα: } P(\text{ολική}) = 750 \text{ torr} + 20 \text{ torr} = 770 \text{ torr}$$

Σημείωση: Μια σημαντική εφαρμογή του νόμου των μερικών πιέσεων είναι στις χημικές αντιδράσεις όπου παράγεται κάποιο αέριο που περνάει μέσα από μια παγίδα νερού (π.χ. παραγωγή αερίου οξυγόνου από $KClO_3$ και MnO_2). Ο σωστός όγκος του οξυγόνου θα βρεθεί αφού αφαιρεθεί από την ολική πίεση η πίεση εξ αιτίας των υδρατμών (βλ.Κεφ.3 πτητικότητα υγρών).

2.6. Κινητική θεωρία των αερίων.

Η μέχρι τώρα εξέταση των αερίων έγινε σε μακρομοριακό επίπεδο χωρίς να εξετάσουμε με λεπτομέρεια από τι ακριβώς αποτελείται ένα αέριο. Με την ατομική θεωρία του Dalton (βλ. Κεφ. 4 για λεπτομέρειες) έγινε σταδιακά παραδεκτό ότι όλες οι ουσίες αποτελούνται από άτομα και μόρια. Κατά το 2^ο μισό του 19^{ου} αιώνα οι Clausius, Maxwell και Boltzman προσπάθησαν, χωριστά ο κάθε ένας να συσχετίσουν μακροσκοπικές παραμέτρους (π.χ. πίεση και θερμοκρασία) με παραμέτρους των ατόμων ή μορίων ενός αερίου (π.χ. μοριακή ταχύτητα). Για να καταλήξουν σε κάποια συμπεράσματα έκαναν τις ακόλουθες υποθέσεις:

α) Τα αέρια αποτελούνται από πάρα πολύ μικρά σωματίδια τα οποία καταλαμβάνουν όγκο πολύ μικρότερο σε σχέση με τον προσφερόμενο όγκο (δηλ. αν θεωρήσουμε το μόριο σαν σφαίρα, το γειτονικό του μόριο θα βρίσκεται σε μέση απόσταση 20-50 φορές στην διάμετρο της σφαίρας). Στην ουσία υπάρχει πάρα πολύς κενός χώρος μεταξύ των μορίων στην αέρια φάση που είναι και χαρακτηριστικό της.



β) Τα μόρια του αερίου βρίσκονται συνεχώς σε κίνηση (κίνηση Brown). Εφ' όσον τα μόρια είναι σωματίδια με μάζα θα πρέπει το κάθε ένα να έχει και την αντίστοιχη κινητική ενέργεια ($E = 1/2 m V^2$).

γ) Καμία ελκτική ή απωστική δύναμη δεν ασκείται μεταξύ των μορίων ενός αερίου. Άρα ο μόνος τρόπος με τον οποίο αυξομειώνεται η ενέργεια ενός μορίου (εφ' όσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή) είναι με τις συγκρούσεις μεταξύ του και άλλων μορίων. Οι συγκρούσεις αυτές θεωρούνται ότι είναι τελείως ελαστικές. Οι ίδιοι περιορισμοί ισχύουν και για τις συγκρούσεις των μορίων του αερίου με τα τοιχώματα του δοχείου.

δ) Όλα τα μόρια έχουν την ίδια θερμοκρασία, όχι όμως και την ίδια στιγμιαία ταχύτητα. Υποθέτουμε ότι η μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι:

$$E(\text{κιν.}) = 1/2 m V^2 = 3/2 k T$$

όπου k η σταθερά του Boltzman
και T η απόλυτη θερμοκρασία

Είναι απαραίτητο να δεχτούμε ότι η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλα τα μέρη του δοχείου, ώστε να μην υπάρχουν μεταφορές θερμότητας από ένα μέρος του αερίου στο άλλο. Επίσης υποθέτουμε ότι σε κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας εξ αιτίας προσθήκης ή αφαιρέσης ενέργειας, επέρχεται μια ισορροπία όπου και πάλι η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλα τα μέρη του αερίου (ψηλότερη ή χαμηλότερη αντίστοιχα).

Η επέκταση της πιο πάνω σχέσης μας λέει κυρίως δύο πράγματα:

1) Ότι η κινητική ενέργεια των μορίων οποιαδήποτε αερίου είναι ευθέως ανάλογη της θερμοκρασίας και ανεξάρτητη της μάζας του μορίου.

2) Ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η κινητική ενέργεια του αερίου αυξάνει ενώ σε μικρότερες μειώνεται και στο απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας, είναι μηδέν, δηλαδή εκεί τα μόρια δεν κινούνται.



Η κινητική θεωρία των αερίων μπορεί επίσης να μας δώσει και μια μοριακή αλλά πλήρη εξήγηση των νόμων των αερίων. Αυτό θα το επιχειρήσουμε στο 4ο Κεφάλαιο αφού εξετάσουμε πρώτα λεπτομερειακά την υπόθεση Avogadro.

2.7 Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell και Boltzman.

Όπως είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους, η μέση κινητική ενέργεια ενός μορίου αερίου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι σταθερή και ιση με $3/2 k T$.

$$\text{Εφ' όσον όμως } \bar{E}(\text{κιν.}) = 1/2 m \bar{v}^2$$

θα πρέπει η ταχύτητα κάθε μορίου αερίου να είναι διαφορετική, αλλά τέτοια ώστε το σύνολο των $1/2 m v^2$ διαιρούμενο δια του αριθμού των μορίων να ισούται με $3/2 k T$.

Δηλαδή:

$$\bar{E}_{\text{κιν.}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} E_i}{N} = \frac{3}{2} k T$$

όπου E_i η κινητική ενέργεια του μορίου i και N ο συνολικός αριθμός των μορίων.

Άρα:

$$\bar{E}_{\text{κιν.}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m_i v_i^2}{N} = \frac{3}{2} k T$$

Εφ' όσον όμως όλα τα μόρια του αερίου έχουν την ίδια μάζα m , τότε:

$$\bar{E}_{\text{κιν.}} = \frac{\frac{1}{2} m \cdot \sum_{i=1}^{i=N} v_i^2}{N} = \frac{3}{2} k T$$



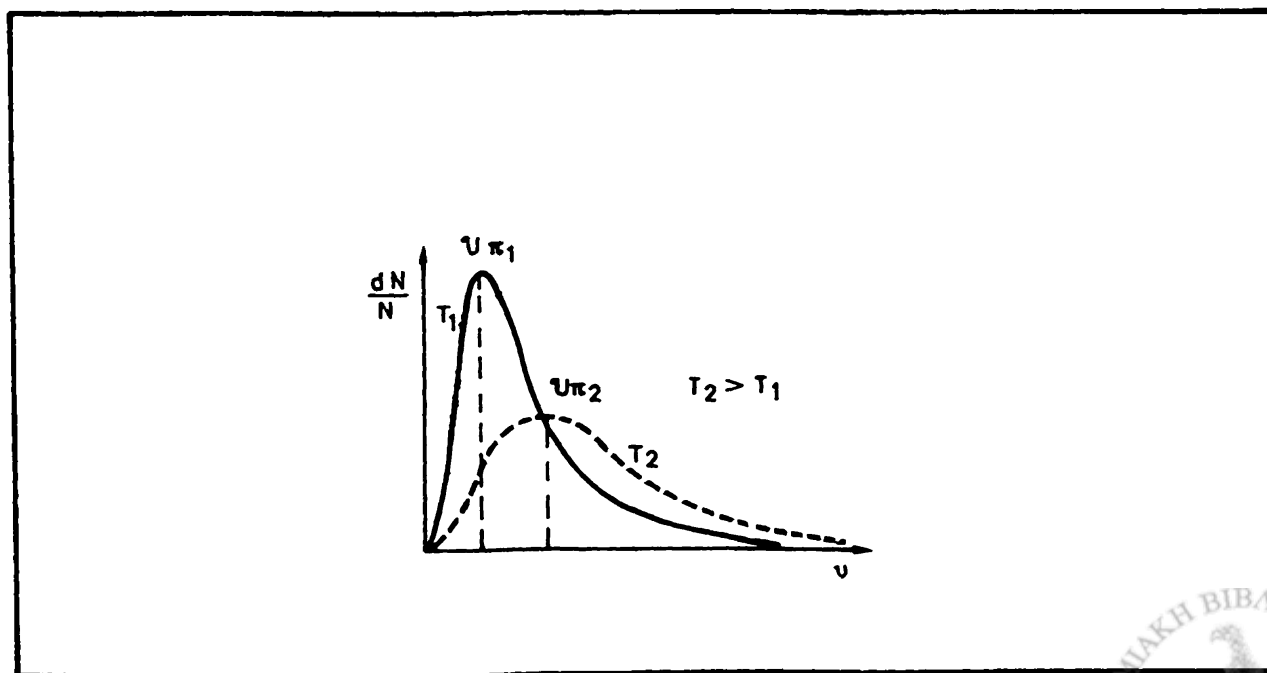
Βασιζόμενοι στις τέσσερις αρχές που αναφέραμε στην αρχή του 2.6 και στο γεγονός ότι τα μόρια του αερίου είναι πανομοιότυπα το ένα με το άλλο, οι Maxwell και Boltzman κατάληξαν στο ότι ο αριθμός μορίων dN που έχουν μοριακή ταχύτητα μεταξύ u και $u+du$ είναι:

$$dN = 4 \pi N \left(\frac{m}{2 \pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot u \, du$$

Η γραφική παράσταση αυτής της εξίσωσης συνήθως δίδεται με ανεξάρτητη μεταβλητή την ταχύτητα u και εξαρτώμενη μεταβλητή το dN/N δηλαδή το κλάσμα (ή ποσοστό επί τοις εκατό) των μορίων που έχουν την συγκεκριμένη ταχύτητα (Σχήμα 2.5).

Η καμπύλη που περιγράφει την σχέση Maxwell-Boltzman έχει μέγιστο του dN/N που αντιπροσωπεύει την ταχύτητα εκείνη που έχει ο μεγαλύτερος αριθμός μορίων αερίου (u_{π} = πιο πιθανή ταχύτητα). Η μέση ταχύτητα ή μέσος όρος της ταχύτητας, \bar{u} , είναι διαφορετική από την u_{π} , στην συγκεκριμένη περίπτωση η μέση ταχύτητα είναι λίγο μεγαλύτερη από την πιο πιθανή ταχύτητα.

Μια προσεκτική μελέτη της καμπύλης Maxwell-Boltzman επιβεβαιώνει αρκετά πράγματα για τις ιδιότητες των αερίων. Ας



ΣΧΗΜΑ 2.5 Κατανομή ταχυτήτων μορίων αερίου κατά Maxwell - Boltzman.



σημειωθεί ότι η παράσταση αυτή ισχύει για ένα αέριο σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία για κάθε στιγμή. Οποσδήποτε από μια στιγμή στην άλλη η κινητική ενέργεια κάθε μορίου αερίου αλλάζει εξ αιτίας των συγκρούσεων του μορίου με άλλα μόρια και με τα τοιχώματα του δοχείου. Αλλάζουν όμως με τέτοιο τρόπο οι κινητικές ενέργειες ώστε η συνολική κατανομή των ταχυτήτων να παραμένει η ίδια (π.χ. αν σε $T = 300^\circ\text{K}$, 30% των μορίων είχαν ταχύτητα 50 nm/sec τρεις ώρες αργότερα το ποσοστό που έχουν αυτή την ταχύτητα θα είναι το ίδιο). Φαίνεται επίσης από τις καμπύλες ότι η αλλαγή της θερμοκρασίας αυξάνει την μέση κινητική ενέργεια ώστε μικρότερο ποσοστό μορίων παραμένει στις χαμηλότερες τιμές κινητικής ενέργειας και μεγαλύτερο από πριν ποσοστό μορίων έχει τις ψηλότερες τιμές κινητικής ενέργειας.

Το γεγονός ότι τα αέρια έχουν τις ιδιότητες που αναφέραμε μας επέτρεψε να φτιάξουμε εξισώσεις κατανομής των μοριακών ταχυτήτων, και στην ουσία μιας πλήρους εξήγησης της συμπεριφοράς των αερίων. Οι άλλες δύο καταστάσεις της ύλης είναι πιο πολύπλοκες και αναγκαστικά η περιγραφή μας θα είναι πολύ πιο ποιοτική.

Παραπομπές

J.A.Clements "Surface tension in the lungs", Scientific American, December 1962, pp 120-130.

M.B.Hall "Robert Boyle", Scientific American, August 1967, pp. 96-102.

M.Stuiver "Atmospheric Carbon Dioxide and Carbon Reservoir Changes", Science 199, 253 (1978).



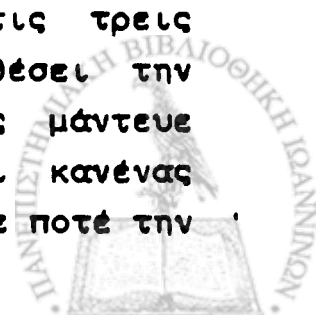
Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 3

ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΣΤΕΡΕΑ

3.1 Χαρακτηριστικά υγρών και στερεών-σύγκριση με τα αέρια.

Η στερεά και η αέρια φάση είναι δύο καταστάσεις της ύλης με σχετικά καθορισμένα χαρακτηριστικά. Για την πρώτη μπορούμε να πούμε ότι σημαίνει την πάγια και καθορισμένη διάταξη των μορίων της ύλης στον χώρο που ταυτόχρονα επιτυγχάνει και το μέγιστο της αλληλοεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Αντίθετα στην αέρια φάση έχουμε το τελείως αντίθετο άκρο, όπου παρατηρείται η μέγιστη δυνατή ελευθερία των μορίων της ύλης στην διακίνησή τους μέσα στον τρισδιάστατο χώρο και παράλληλα την ανυπαρξία (για τα ιδανικά αέρια) ή ελαχιστοποίηση (για τα πραγματικά αέρια) της αλληλοεπίδρασης μεταξύ των μορίων της ύλης.

Η υγρή κατάσταση είναι μια ενδιάμεση κατάσταση η οποία και δύσκολα μπορεί να περιγραφεί με μαθηματικές εξισώσεις. Είδαμε ήδη την περιγραφή των αερίων τόσο μακροσκοπικά (νόμοι των Boyle και Charles) όσο και μικροσκοπικά (κατανομή ταχυτήτων κατά Maxwell-Boltzman). Αντίστοιχες περιγραφές μπορούν να γίνουν για τα στερεά (ιδιαίτερα στο μοριακό επίπεδο για τα μέταλλα και τα κρύσταλλα). Για τα υγρά δεν έχει καταστεί δυνατόν μέχρι στιγμής να γίνουν ανάλογες περιγραφές με τέτοια ακρίβεια. Υπάρχουν μόνο ορισμένες προσεγγίσεις, οι οποίες και πάλι εξαρτώνται από την φύση του κάθε υγρού ώστε κάθε άλλο παρά μπορούν να γενικευθούν. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε την υγρή κατάσταση σαν εκείνη την κατάσταση όπου τα μόρια της ύλης είναι σε επαφή το ένα με το άλλο χωρίς όμως να περιορίζονται σε μία συγκεκριμένη θέση στον χώρο από την οποία και να μην μετατοπίζονται. Ο Αμερικανός θεωρητικός φυσικός Victor Weisskopf (1976) έχει πει χαρακτηριστικά ότι αν μαθαίναμε σε κάποιο λογικό όν όλους τους κανόνες της ατομικής και μοριακής φυσικής, χωρίς να του αναφέρουμε τις τρεις καταστάσεις της ύλης, αυτό το όν θα μπορούσε να υποθέσει την ύπαρξη της αέριας κατάστασης. Και με λίγη τύχη ίσως μάντευε και την ύπαρξη της στερεάς κατάστασης. Δεν υπάρχει κανένας τρόπος να πεισθούμε ότι ένα τέτοιο όν θα μάντευε ποτέ την



ύπαρξη της υγρής κατάστασης !! Γι' αυτό η περιγραφή των υγρών γίνεται αναγκαστικά και μόνο με λόγια, χωρίς μαθηματικές εξισώσεις και οπωσδήποτε μόνο σε ποιοτική και όχι ποσοτική έκταση.

Μερικά γενικά χαρακτηριστικά των υγρών αναφέρουμε εδώ συνοπτικά για να δούμε αμέσως την διαφορά από τα αέρια. Γνωρίζετε ήδη από το λύκειο ότι 18 g H_2O (1 γραμμομόριο) αν εξατμιστούν τελείως θα μας δώσουν 22,4 L υδρατμών (υπόθεση Avogadro, Βλ. και Κεφ.4). Άρα ενώ στην αέρια κατάσταση, πάντα σε πίεση 1 atm, 18 gr H_2O έχουν όγκο 22,4 L στην υγρή η ίδια μάζα έχει όγκο 18 ml, δηλαδή - 1250 φορές μικρότερο ! Αντίθετα ο όγκος του νερού στην στερεά κατάσταση (δηλ. του πάγου) διαφέρει σε μικρό μόνο βαθμό από τον όγκο της ίδιας μάζας στην υγρή κατάσταση*. Αυτό σημαίνει ότι η υγρή φάση έχει μεν τα μόρια πολύ κοντά το ένα στο άλλο, χωρίς όμως να απαγορεύει και τις μετακινήσεις τους από σημείο σε σημείο. Είναι ευνόητο ότι κάθε μόριο υγρού κινείται μέσα σε έναν ωκεανό από πανομοιότυπα μόρια. Αυτή η αναλογία μας φέρνει και σε μερικές από τις άλλες ιδιότητες των υγρών, δηλαδή την πτητικότητα τους και την μετάβασή τους στην αέρια κατάσταση (εξάτμιση) και στην στερεά κατάσταση (στερεοποίηση).

3.2 Φυσικές ιδιότητες των υγρών.

Στις επόμενες παραγράφους θα περιγράψουμε με αρκετή λεπτομέρεια μια σειρά από ιδιότητες και φαινόμενα που αφορούν την υγρή κατάσταση. Σε όλες τις περιπτώσεις θα καταφύγουμε σε εξηγήσεις όπου θεωρούμε τα υγρά σαν ένα συνάθροισμα όμοιων μορίων σε μια δυναμική κατάσταση όπου κινούνται και συγκρούονται μεταξύ τους και επίσης ασκούν και δέχονται δυνάμεις έλξης και άπωσης με τα γειτονικά τους μόρια.

Επιφανειακή τάση: Όλοι μας είχαμε την εμπειρία να βάλουμε το δάκτυλο ή το χέρι μας μέσα σε κάποιο υγρό και αφού το τραβήξουμε να δούμε ότι έχουν παραμείνει πολλές σταγόνες υγρού

* Το νερό είναι η μόνη γνωστή ουσία σε μεγαλύτερη πυκνότητα στην υγρή αντί στην στερεά κατάσταση.



πάνω στο δέρμα μας. Η ακόμη αν βάλουμε ανοιχτή την παλάμη μας πάνω από την επιφάνεια του νερού ώστε μόλις και να το αγχίξει, αποσύροντάς την στη συνέχεια, βλέπουμε το νερό να ακολουθεί την παλάμη για λίγο, σαν να ήταν κολλημένο επάνω της. Αυτό το φαινόμενο λέμε ότι οφείλεται στην επιφανειακή τάση που επιδεικνύουν τα μόρια μιας ουσίας στην υγρή φάση. Αρα έχουμε να κάνουμε εδώ με μια δύναμη που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των υγρών και η οποία έχει την τάση να έλκει ή να κατακρατεί διάφορα ξένα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια του υγρού.

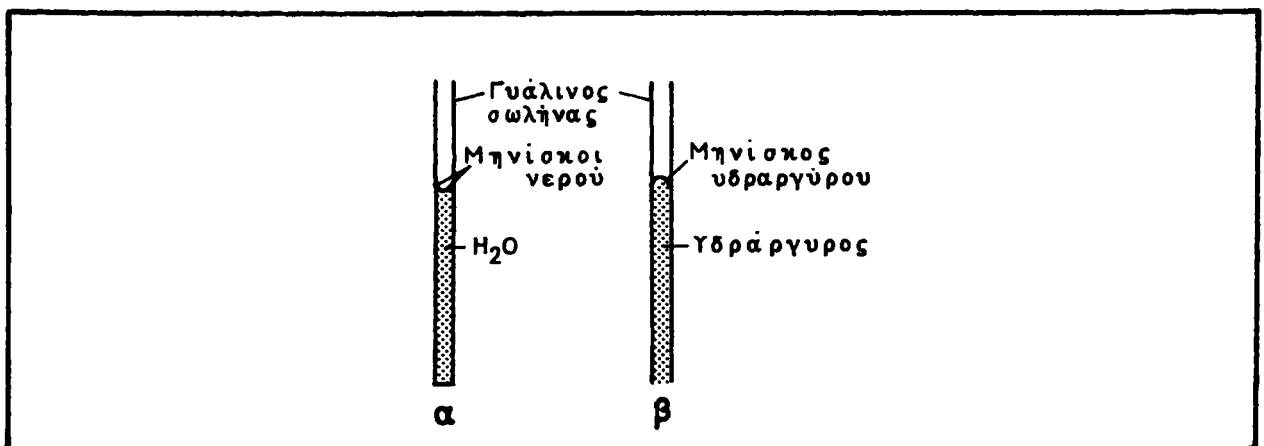
Μια καλή μοριακή εξήγηση του φαινομένου είναι η ακόλουθη: αν θεωρήσουμε ότι το υγρό αποτελείται από στοιβάδες που η κάθε μια τους έχουν πάχος ίσο με το "πάχος" ενός μορίου του υγρού, τότε η επιφανειακή στοιβάδα δεν έχει από πάνω της άλλη στοιβάδα υγρού*. Μεταξύ όλων των στοιβάδων αναπτύσσονται ως ένα βαθμό ελκτικές δυνάμεις που το μέγεθός τους εξαρτάται από την ίδια την φύση των μορίων (π.χ. οι ελκτικές δυνάμεις στο νερό είναι πολύ μεγάλες εξ αιτίας της μεγάλης έκτασης των υδρογονικών δεσμών που σχηματίζονται ενώ αντίθετα στον αιθέρα είναι πάρα πολύ μικρές και όχι από υδρογονικούς δεσμούς αλλά υδρόφοβες δυνάμεις van der Waals, Βλέπε και Κεφ.8). Η τελευταία όμως ή επιφανειακή μοριακή στοιβάδα έλκεται μόνο προς τα κάτω εφ' όσον δεν υπάρχει άλλη στοιβάδα μορίων πιο πάνω από αυτήν. Αν προστεθεί οποιαδήποτε ξένη ουσία στην επιφάνεια, τότε η τελευταία στοιβάδα θα ασκήσει μια ελκτική δύναμη στο αντικείμενο, το οποίο με την σειρά του θα ασκήσει κι αυτό μια ελκτική δύναμη προς την τελευταία μοριακή στοιβάδα με την οποία είναι σε επαφή. Αν βάλουμε ένα κομμάτι ξύλου πάνω στο νερό θα δούμε ότι χρειάζεται δύναμη αρκετά δυσανάλογη σε σχέση με το βάρος του ξύλου για να το αποκολλήσουμε από το νερό ακριβώς εξ αιτίας της επιφανειακής τάσης που έχει αναπτυχθεί μεταξύ των επιφανειών του νερού και του ξύλου που βρίσκονται σε επαφή η μια με την άλλη.

* Όπως θα δούμε παρακάτω υπάρχει ένα ποσοστό των μορίων της ουσίας που έχουν μεταπηδήσει από την υγρή στην αέρια φάση και βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του υγρού, αλλά αυτό δεν επηρεάζει το επιχείρημά μας.



Οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων μιας ουσίας λέγονται δυνάμεις συνοχής, ενώ οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων της ουσίας στην υγρή φάση και των μορίων μιας άλλης ουσίας, π.χ. των τοιχωμάτων του περικλειόντος δοχείου με το οποίο βρίσκονται σε επαφή, ονομάζονται δυνάμεις συνάφειας. Δύο απλά παραδείγματα θα μας δείξουν την διαφορά μεταξύ αυτών των δύο δυνάμεων. Αν κοιτάξουμε πολύ προσεκτικά τα σημεία επαφής μεταξύ του νερού και των τοιχωμάτων που το περικλείουν θα δούμε ότι η επιφάνεια του νερού δεν είναι παντού επίπεδη, αλλά κοντά στο σημείο επαφής με το γυαλί "ανεβαίνει" προς τα πάνω! (βλ. Σχήμα 3.1α). Αυτό οφείλεται στο ότι στην επιφάνεια του νερού τα μόρια του γυαλιού ασκούν μεγαλύτερη έλξη στα μόρια του νερού παρά ότι οι πιο κάτω μοριακές στοιβάδες του νερού στην επιφανειακή του στοιβάδα. Δηλαδή οι τοπικές δυνάμεις συνάφειας (μεταξύ μορίων γυαλιού και νερού) είναι πιο ισχυρές από τις τοπικές δυνάμεις συνοχής (μεταξύ μορίων νερού ίδιας και γειτονικών στοιβάδων).

Το αντίθετο συμβαίνει με τον υδράργυρο που ο μηνίσκος έχει ακριβώς την αντίθετη κατεύθυνση από ότι ο αντίστοιχος του νερού. Οι δυνάμεις συνοχής υπερिशύουν των δυνάμεων συνάφειας γι' αυτό ο υδράργυρος "μαζεύεται" αντί να είναι σε πλήρη επαφή με το γυαλί στην επιφάνεια που χωρίζει τον υδράργυρο από τον αέρα.



ΣΧΗΜΑ 3.1. Δυνάμεις συνοχής και συνάφειας στο νερό (α) και στον υδράργυρο (β).



Ειδική θερμότητα: Όπως θυμάστε από την φυσική αν ένα σώμα θερμανθεί χωρίς παράλληλα να μεταβάλλεται η κατάσταση του τότε η αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος ΔT εξαρτάται από την μάζα του σώματος m , το ποσό της προσφερόμενης θερμότητας ΔQ και την ειδική θερμότητα c η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία και κατάσταση.

Δηλαδή: $\Delta Q = m c \Delta T$

Ειδική θερμότητα λοιπόν ονομάζουμε την θερμότητα που απαιτείται για να αυξηθεί κατά 1°C η θερμοκρασία μιας μάζας 1 g. Όστε κάθε ουσία με μεγάλη ειδική θερμότητα χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα θερμότητας για να αυξηθεί η θερμοκρασία της κατά 1 C από ότι μια άλλη ουσία με μικρότερη ειδική θερμότητα. Οι μονάδες της ειδικής θερμότητας είναι:

Joules/g $^\circ\text{C}$ (παλιότερα cal/g $^\circ\text{C}$)

Ο πίνακας 3.1 δίδει τις τιμές της ειδικής θερμότητας για διάφορες ουσίες. Όπως βλέπουμε η ειδική θερμότητα διαφέρει κατά πολύ σε διάφορες ουσίες και επίσης έχει διαφορετική τιμή για την ίδια ουσία σε διαφορετικές φάσεις (π.χ. H_2O στην στερεά κατάσταση $c = 2,1$ Joules /g $^\circ\text{C}$ ενώ στην υγρή $c = 4,2$ Joules / g $^\circ\text{C}$).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1

ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Ουσία	Ειδική θερμότητα Joules/g $^\circ\text{C}$
H_2O (στερεό)	2,1
H_2O (υγρό)	4,2
Λιθουλκή αλκοόλη	2,46
Χλωροφόρμιο	0,98
Τετραχλωράνθρακας	0,86
Υδράργυρος	0,139



Το νερό έχει την μεγαλύτερη ειδική θερμότητα από όλα τα υγρά. Η σημασία αυτής της ιδιότητας για τους ομοιόθερμους οργανισμούς, δηλ. πτηνά και θηλαστικά είναι πολύ μεγάλη. Σημαίνει ότι απαιτούνται μεγάλες ποσότητες θερμότητας για να αυξηθεί η θερμοκρασία του οργανισμού κατά 1°C (αφού ο οργανισμός αποτελείται κατά 70% από νερό) και αντίθετα χρειάζεται να χαθεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για να πέση η θερμοκρασία του οργανισμού κατά 1°C . Για αυτό άλλωστε, η αύξηση της θερμοκρασίας του σώματος κατά 1°C δηλώνει συνεχή αύξηση της παραγόμενης από τον οργανισμό θερμότητας, δηλαδή παθολογική κατάσταση. Άξιοσημείωτη είναι επίσης η πολύ μικρή ειδική θερμότητα του υδραργύρου ($0,132 \text{ Joules} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$) που άμεσα μας δίνει την απάντηση στο γιατί υδράργυρος στα όργανα μέτρησης της θερμοκρασίας: η χαμηλή ειδική θερμότητα κάνει τον υδράργυρο πολύ ευαίσθητο και σε μικρές ακόμη αλλαγές θερμοκρασίας αφού 1 g υδραργύρου αλλάζει θερμοκρασία κατά 1°C αν απορροφήσει ή χάσει $0,132 \text{ Joules}$.

Παράδειγμα εφαρμογής:

1) Το θερμόμετρο υδραργύρου περιέχει 3 g υδραργύρου. Αν η θερμοκρασία ενός διαλύματος στο οποίο είναι βυθισμένο το νερό έχει αυξηθεί από 10°C σε 40°C , πόση θερμότητα χρειάστηκε για να έχει το υδραργυρικό θερμόμετρο αυτή την ένδειξη;

Σύμφωνα με τον τύπο: $\Delta Q = m c \Delta T$

$$m = 3 \text{ g}, \quad c = 0,132 \text{ Joules/g}^{\circ}\text{C}, \quad \Delta T = 30^{\circ}\text{C}$$

$$\text{άρα: } \Delta Q = 3 \text{ g} \cdot 0,132 \text{ Joules/g}^{\circ}\text{C} \cdot 30^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta Q = 11,88 \text{ Joules}$$

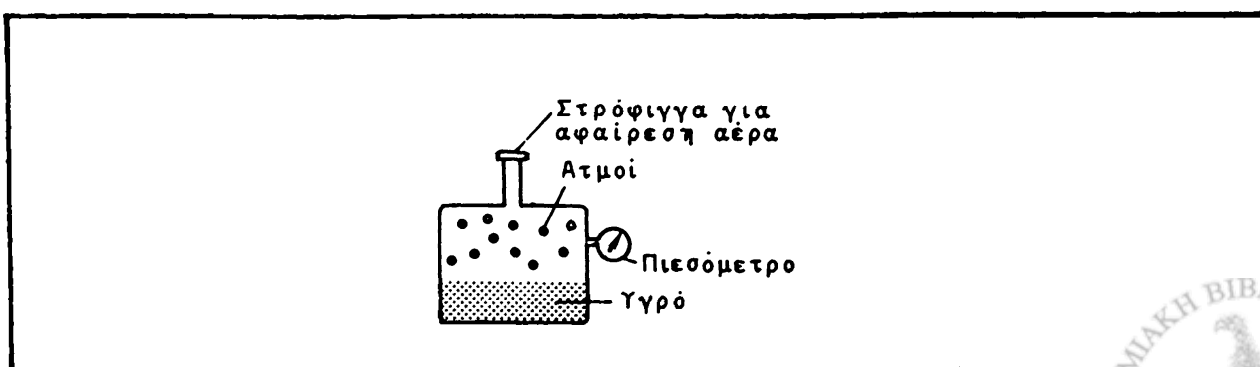
που είναι ελάχιστη ποσότητα αν συγκριθεί με τις 4200 Joules που καταναλώνονται από $100 \text{ gr H}_2\text{O}$ για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C .

$$(100 \text{ g} \cdot 4,2 \text{ Joules/g}^{\circ}\text{C} \cdot 10^{\circ}\text{C})$$



Εξάτμιση υγρών: Όλοι μας έχουμε παρατηρήσει ότι αρκετά υγρά που τα τοποθετούμε σε ένα ανοιχτό δοχείο μετά από ένα διάστημα έχουν χάσει ένα ποσοστό του όγκου τους. (δηλ. της μάζας τους). Αυτή η μάζα έχει μετατραπεί σε ατμούς δηλαδή τα μόρια της ουσίας μεταπίπτουν από την υγρή στην αέρια φάση. Το ποσοστό μετατροπής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως την θερμοκρασία, την πίεση, την επιφάνεια του υγρού και την (δία την φύση της ουσίας στην υγρή φάση (π.χ. ο αιθέρας και η βενζίνη εξατμίζονται πολύ πιο γρήγορα απ' ό τι το νερό). Αν δούμε το φαινόμενο αυτό από την μοριακή σκοπιά τότε καταλήγουμε σε δύο γενικές παρατηρήσεις: α) ότι μόρια με μικρού βαθμού δυνάμεις συνοχής εξατμίζονται πιο εύκολα απ' ό τι μόρια με μεγαλύτερες δυνάμεις και β) ότι μόρια με τις ίδιες γενικά ιδιότητες εξατμίζονται πιο δύσκολα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία όσο αυξάνει το μοριακό τους βάρος (μάζα). Ο λόγος για το τελευταίο είναι ότι με δεδομένη την κινητική ενέργεια $3/2 kT$ το μόριο με την μικρότερη μάζα θα έχει και την μεγαλύτερη μέση ταχύτητα, άρα και τις περισσότερες πιθανότητες να ξεφύγει από την έλξη των άλλων μορίων στην υγρή φάση και να βρεθεί στην αέρια φάση. Υπάρχουν δύο φαινόμενα που πηγάζουν από την εξάτμιση των υγρών, η τάση των ατμών και η θερμότητα εξάτμισης.

Η τάση των ατμών σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία ορίζεται σαν η πίεση που αναπτύσσεται από τους ατμούς ενός υγρού που βρίσκονται σε ισορροπία με το υγρό. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.2 αν έχουμε σε ένα δοχείο απ' όπου έχει αφαιρεθεί ο αέρας ένα υγρό, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα ένα μέρος της ουσίας θα βρίσκεται στην αέρια φάση και θα είναι σε ισορρο-



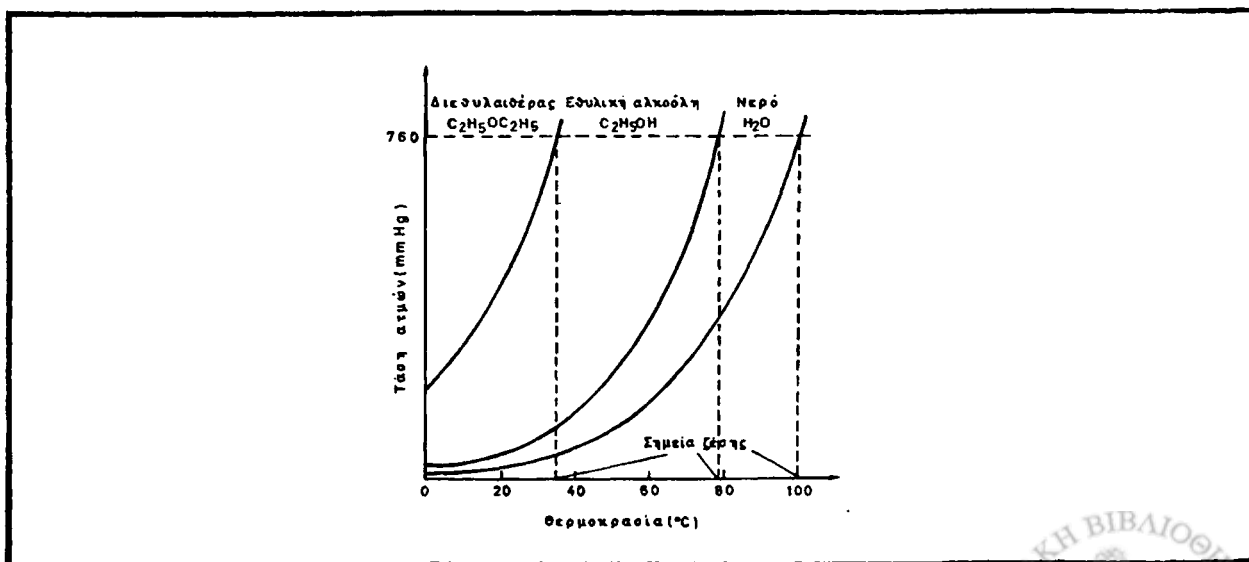
ΣΧΗΜΑ 3.2 Πειραματική απόδειξη του φαινομένου της τάσης των ατμών.



πία δε με την υγρή φάση (δηλ. αριθμός μορίων που εξατμίζονται/δευτερόλεπτο = αριθμός μορίων που υγροποιούνται/δευτερόλεπτο). Αν σ' αυτό το δοχείο έχουμε προσαρτήσει και ένα πιεσόμετρο τότε θα δούμε ότι στην συγκεκριμένη θερμοκρασία η πίεση (τάση) των ατμών έχει μια σταθερή τιμή. Η τιμή αυτή θα αυξηθεί αν αυξήσουμε την θερμοκρασία.

Η εξάρτηση της τάσης των ατμών συγκεκριμένων ουσιών από την θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Βλέπουμε ότι σε κάθε θερμοκρασία ο διαιθυλ - αιθέρας, η αιθυλική αλκοόλη και το νερό έχουν πολύ διαφορετικές τάσεις ατμών. Σύμφωνα με όσα αναφέραμε πλιό πριν αυτό σημαίνει ότι οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του διαιθυλ-αιθέρα είναι πολύ μικρές σε σχέση με αυτές της αιθυλικής αλκοόλης που με την σειρά της έχει μικρότερες δυνάμεις συνοχής από ότι το νερό. Η ιδιότητα ορισμένων ουσιών να έχουν υπαρκτή τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου, ονομάζεται πτητικότητα και χαρακτηρίζεται σαν μεγάλη, όσο μεγαλύτερη είναι η τάση ατμών της συγκεκριμένης ουσίας.

Βλέπουμε επίσης ότι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η τάση ατμών της ουσίας ισούται με την ατμοσφαιρική πίεση. Αυτή η θερμοκρασία ονομάζεται σημείο ζέσης και είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία. Κάτω από κανονικές συνθήκες πίεσης το σημείο ζέσης μιας καθαρής ουσίας παραμένει το ίδιο και αμετάβλητο.



ΣΧΗΜΑ 3.3 Εξάρτηση της τάσης ατμών από την θερμοκρασία. Σημειώστε ότι η τάση ατμών ισούται με την ατμοσφαιρική πίεση στο σημείο ζέσης.

Σε προηγούμενες παραγράφους όταν εξετάσαμε την ειδική θερμότητα, είπαμε ότι κάθε προσθήκη θερμότητας σε ένα σώμα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του. Αυτό δεν ισχύει για τις μεταβολές κατάστασης (ή φάσης) του σώματος. Για παράδειγμα στην μετάβαση από την υγρή στην αέρια κατάσταση βλέπουμε ότι μόλις η θερμοκρασία του υγρού σώματος φτάσει στο σημείο ζέσης, τότε περαιτέρω προσθήκη θερμότητας δεν οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας. Ο λόγος είναι ότι για να μεταβεί όλο το υγρό στην αέρια φάση, χρειάζεται να υπερνικηθούν όλες οι ενδομοριακές έλξεις που υπάρχουν μεταξύ των μορίων στην υγρή φάση. Το πόσο μεγάλες είναι αυτές οι έλξεις εξαρτάται από την φύση του υγρού. Το νερό για παράδειγμα έχει εκτεταμένης μορφής ενδομοριακές δυνάμεις (υδρογονικούς δεσμούς) και γι' αυτό η θερμότητα που απαιτείται είναι μεγαλύτερη. Η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για να μετατραπεί 1 g ουσίας στο σημείο ζέσεως της ουσίας από την υγρή στην αέρια φάση λέγεται θερμότητα εξατμίσεως. Στον Πίνακα 3.2 καταχωρούνται τα σημεία ζέσης και οι θερμότητες εξατμίσεως για μερικές ουσίες. Είναι εμφανές από τον πίνακα ότι δεν υπάρχει καμιά σχέση μεταξύ σημείου ζέσεως και θερμότητας εξατμίσεως. Δηλαδή ουσίες με σχετικά χαμηλό σημείο ζέσεως μπορούν να έχουν υψηλή θερμότητα εξατμίσεως (π.χ. αιθυλική αλκοόλη) και ουσίες με υψηλό σημείο ζέσεως να έχουν χαμηλή θερμότητα εξατμίσεως (π.χ. υδράργυρος).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-2
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΥΓΡΩΝ ΣΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ
ΣΗΜΕΙΑ ΖΕΣΕΩΣ

Ουσία	Θερμότητα εξα- τμίσεως J/g	Σημείο ζέσεως °C
Τετραχλωράνθρακας	209,73	77
Διαιθυλαιθέρας	374,95	37
Αιθυλική Αλκοόλη	852,72	79
Βενζόλιο	392,9	110
Νερό	2337,2	100
Υδράργυρος	283,4	357



Παραδείγματα εφαρμογών:

2) Πόση ενέργεια χρειάζεται για να μετατραπούν 25 g αιθυλικής αλκοόλης στο σημείο ζέσης στην αέρια φάση;

$$\Delta Q = m C$$

όπου ΔQ η θερμότητα που απαιτείται

$m = 25 \text{ g}$, η μάζα αιθανόλης που εξατμίζεται στο σημείο ζέσης

$$C = 856,8 \text{ Joules/g}$$

$$\text{άρα: } \Delta Q = 856,8 \text{ Joules/g} \times 25 \text{ g} = 21.420 \text{ Joules}$$

3) Πόση ενέργεια χρειάζεται για την μετατροπή 40 g H_2O από θερμοκρασία 50°C σε ατμό στους 100°C ;

θα πρέπει πρώτα να δαπανηθεί ενέργεια

$$\Delta Q_1 = m c \Delta T$$

για την θέρμανση του υγρού από τους 50°C στους 100°C

$$m = 40 \text{ g}$$

$$c = 4,18 \text{ Joules/g}^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 50^\circ\text{C}$$

$$\text{άρα: } \Delta Q_1 = 40 \cdot 4,18 \cdot 50 = 8.360 \text{ Joules}$$

Μετά θα δαπανηθεί ενέργεια: $\Delta Q = m C$

για την εξάτμιση του υγρού στους 100°C :

$$m = 40 \text{ g}$$

$$C = 2257,2 \text{ Joules/g}$$

άρα:

$$\Delta Q_2 = 40 \cdot 2257,2 = 90.288 \text{ Joules}$$

και συνολικά:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 8360 + 90288 = \underline{\underline{98.648 \text{ Joules}}}$$



3.3 Φυσικές ιδιότητες των Στερεών.

Η στερεά κατάσταση είναι η κατάσταση στην οποία τα μόρια της ύλης έχουν την μικρότερη δυνατή ελευθερία και συνεπώς την πιο "κανονική" διάταξη. Σε αντίθεση με την υγρή και αέρια κατάσταση όπου τα μόρια της ουσίας είναι ελεύθερα να μετακινούνται και να αλληλοσυγκρούονται σε ένα συγκεκριμένο ή όλο τον προσφερόμενο χώρο αντίστοιχα, στην στερεά κατάσταση τα μόρια της ουσίας διατηρούνται σε μια απόσταση το ένα από το άλλο έχοντας μόνο να επιδείξουν μικρές ταλαντώσεις γύρω από την θέση ισορροπίας του κάθε μορίου (ή ατόμου). Άκριβώς εξ αιτίας αυτής της τόσο κανονικής διάταξης των μορίων (ατόμων) στην στερεά κατάσταση, η μετάβαση από την στερεά στην υγρή κατάσταση απαιτεί ενέργεια. Η ενέργεια αυτή που ονομάζεται θερμότητα τήξης χρειάζεται για να αποκτήσουν τα μόρια στην στερεά φάση αρκετή κινητικότητα και να υπερνικήσουν τις μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις που τα κρατούν στην φάση αυτή.

Όπως και με την μετάβαση από την υγρή στην αέρια κατάσταση έτσι και η μετάβαση από την στερεά στην υγρή κατάσταση γίνεται σε μια θερμοκρασία που είναι συγκεκριμένη για κάθε ουσία. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται σημείο τήξης. Η αντίστροφη διαδικασία, δηλ. μετάβαση από την υγρή στην στερεά κατάσταση ονομάζεται πήξη και πολλές φορές οι όροι σημείο τήξης και σημείο πήξης χρησιμοποιούνται εναλλακτικά. Υποδηλώνουν φυσικά και οι δύο την ίδια συγκεκριμένη θερμοκρασία για μια καθαρή ουσία. Η θερμότητα τήξης (πήξης) μιας καθαρής ουσίας ορίζεται σαν η ενέργεια που απαιτείται (απελευθερώνεται) κατά την τήξη (πήξη) 1 g της συγκεκριμένης ουσίας. Στον Πίνακα 3.3 βλέπουμε τις τιμές της θερμότητας τήξης και τα σημεία τήξης διάφορων ουσιών. Όπως και με την εξάτμιση των υγρών και σ' αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει συσχετισμός μεταξύ ανόμοιων ουσιών (π.χ. νερού και αιθυλικής αλκοόλης) ως προς το σημείο τήξης και την θερμότητα τήξης.

Παράδειγμα εφαρμογής:



4) Πόση ενέργεια απαιτείται για να λυώσουν 15 g πάγου σε θερμοκρασία 0 °C;

$$Q = m C \quad , \quad m = 15 \text{ g}, \quad C = 333,4 \text{ Joules/g}$$

$$Q = 15 \text{ g} \times 333,4 \text{ Joules/g} = \underline{4.851 \text{ Joules}}$$

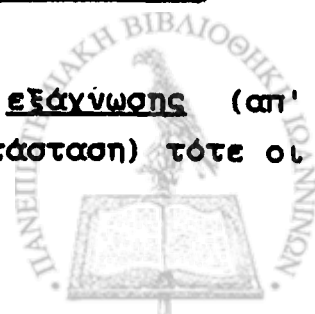
Τάση ατμών στην στερεά κατάσταση: Όσο παράξενο και αν φαίνεται, πάνω από κάθε στερεό υπάρχουν και μόρια της ίδιας ουσίας στην αέρια φάση. Ο αριθμός τους στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πάρα πολύ μικρός και κάθε άλλο από παρατηρήσιμος. Όμως σε περιπτώσεις όπου η αντίστοιχη

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3

ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΣΗΜΕΙΑ ΤΗΞΗΣ

Ουσία	Θερμότητα τήξης Joules/g	σημείο τήξης °C
Νερό (πάγος)	323,4	0
Αιθανόλη	26,05	- 114
Διθειάνθρακας	13,80	- 111,5
Τολουένιο	17,17	- 94,9
Διαιθυλαιθέρας	23,45	- 116,3
Υδράργυρος	11,29	- 39

αντίστοιχη ουσία παρουσιάζει το φαινόμενο της εξάχνωσης (απ' ευθείας μετάβαση από την στερεά στην αέρια κατάσταση) τότε οι



ατμοί της ουσίας έχουν μια μετρήσιμη τάση και πολλές φορές μπορούν να παρατηρηθούν και με το γυμνό μάτι.

Για παράδειγμα, το ιώδιο εξαχνώνεται σε θερμοκρασία δωματίου, δίνοντας ατμούς του ίδιου χρώματος όπως το στερεό. Επίσης εξαχνωση παρατηρείται και στον ξηρό πάγο (στερεό διοξείδιο του άνθρακα)* και στην ναφθαλίνη που η ιδιότητά της αυτή χρησιμοποιείται για την απώθηση των σκόρων από μάλλινα ρούχα (δηλ. οι ατμοί της ναφθαλίνης εξαπλώνονται παντού, μυρίζουν έντονα, όπως ξέρετε, και απωθούν τους σκώρους από την "λεϊά" τους).

Όπως και προηγούμενα με τα υγρά, η εξαχνωση και συνεπώς η παρατήρηση τάσης ατμών στην στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου σημαίνει μικρού μεγέθους ενδομοριακές δυνάμεις στα αντίστοιχα στερεά σώματα.

3.4 Συσχετισμός μεταξύ καταστάσεων της ύλης και εντροπίας.

Αν αδειάσετε ένα υγρό στο πάτωμα θα προσέξετε ότι απλώνεται προς όλες τις κατευθύνσεις χωρίς καμιά ιδιαίτερη προτίμηση. Δεν θα παρατηρήσετε το υγρό να μαζεύεται πίσω στο αρχικό δοχείο απ' όπου το αδειάσατε. Ακόμη, θεωρήστε ότι σε ένα δωμάτιο που είναι κενό ανοίγει ένα δοχείο που περιέχει 1 γραμμόμοριο αερίου. Τα μόρια του αερίου μετά από κάποιο χρονικό διάστημα θα εξαπλωθούν και θα καταλάβουν όλο τον όγκο του δωματίου. Υπάρχει απειροελάχιστη πιθανότητα όλα τα μόρια του αερίου να επιστρέψουν, έστω και για 1 nsec, μέσα στο αρχικό δοχείο απ' όπου έφυγαν αν δεν εφαρμοστεί έξωθεν δύναμη (π.χ. συμπύεση των τοίχων του δωματίου μέχρι τον αρχικό όγκο του δοχείου)** . Μπορείτε να συμπληρώσετε τον κατάλογο με ένα

* Ο ξηρός πάγος είναι ιδανικό υλικό για την κατάψυξη και συσκευασία δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (-40 C) που πρόκειται να αποσταλούν ταχυδρομικά και κάνουν μέχρι 3 ημέρες να φτάσουν στον παραλήπτη.

** Οι φυσικοί στα τέλη του περασμένου αιώνα υπέθεσαν την ύπαρξη του "δαίμονα του Maxwell" ο οποίος θα είχε την ικανότητα να βάλει όλα τα μόρια του αερίου στο αρχικό δοχείο χωρίς να απαιτήσει καθόλου ενέργεια!! Το αστείο υποδηλώνει και την αδυναμία τους για οποιαδήποτε άλλη εξήγηση του φαινομένου.



σωρό δικές σας παρατηρήσεις από πράξεις που οδηγούν ανεπίστρεπτα σε μεγαλύτερη αταξία σε ένα συγκεκριμένο σύστημα.

Από παρατηρήσεις στην θερμοδυναμική διάφοροι φυσικοί του περασμένου αιώνα (Clausius, 1865, Boltzman 1866, Maxwell, 1880) κατάληξαν στην διατύπωση του φυσικού μεγέθους της εντροπίας που μετράει την τάξη ή αταξία μιας συγκεκριμένης ουσίας ή συστήματος σε μια προκαθορισμένη κατάσταση. Η εντροπία όμως αυτή καθ' εαυτή είναι αδύνατο να μετρηθεί, ενώ μπορεί να μετρηθεί η διαφορά εντροπίας από μια κατάσταση σε μια δεύτερη. Στα προηγούμενα παραδείγματα θα λέγαμε ότι υπάρχει μεγαλύτερη εντροπία όταν το αέριο βρίσκεται κατανεμημένο στο μεγάλο δωμάτιο παρά σε ένα μικρό δοχείο. Η εντροπία έχει επίσης συσχετισθεί με τους βαθμούς ελευθερίας που υπάρχουν σε μια συγκεκριμένη κατάσταση. Στο ίδιο παράδειγμα βλέπουμε ότι το κάθε μόριο αερίου έχει περισσότερους βαθμούς ελευθερίας ακριβώς επειδή αυξάνουν οι πιθανές θέσεις που μπορεί να έχει στον χώρο, όταν βρίσκεται στο μεγάλο δωμάτιο, σε αντίθεση με το μικρότερο δοχείο.

Αν θεωρήσουμε μια οποιαδήποτε ουσία, σαφώς η στερεά κατάσταση είναι και η κατάσταση μικρότερης συγκριτικά εντροπίας αφού τα μόρια της ουσίας έχουν τον μικρότερο βαθμό ελευθερίας (επιτρέπεται μόνο ταλάντωση γύρω από την θέση ισορροπίας τους). Η υγρή κατάσταση είναι αναμφίβολα κατάσταση όπου τα μόρια έχουν μεγαλύτερη ελευθερία απ' ότι στην στερεά και η αέρια κατάσταση η κατάσταση με την μεγαλύτερη δυνατή ελευθερία για τα μόρια της ουσίας.

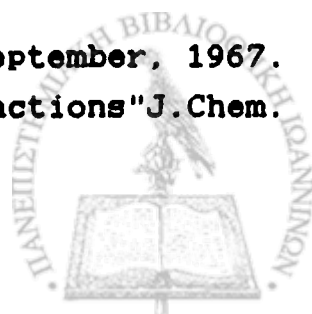
Θα συζητήσουμε και πάλι το θέμα της εντροπίας όταν μελετήσουμε τις ενεργειακές μεταβολές που προκύπτουν εξ αιτίας χημικών αντιδράσεων όπου και θα πούμε και μερικά πράγματα για την σημασία της εντροπίας για τους ζώντες οργανισμούς.

Παραπομπές

J.A. Clements "Surface tension in the lungs", Scientific American, December, 1962, pp. 120-130.

"Materials", ολόκληρο τεύχος, Scientific American, September, 1967.

C.H. Yoder "Ion-Ion and Ion-Dipole Interactions" J. Chem. Education 53, 161 (1976).

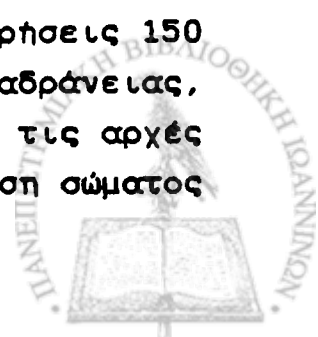


Α Τ Ο Μ Ι Κ Η Θ Ε Ω Ρ Ι Α

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΑΙ ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΜΟΡΦΗ

4.1. Εισαγωγή

Μέχρι τώρα εξετάσαμε τις διάφορες ιδιότητες της ύλης και τις καταστάσεις στις οποίες την ανευρίσκουμε. Έχουμε επίσης αναφέρει πολλές φορές ότι για την μελέτη των διάφορων ιδιοτήτων της ύλης μπορούμε να καταλήξουμε σε συγκεκριμένα συμπεράσματα μόνο όταν χρησιμοποιούμε καθαρές ουσίες. Ορίσαμε σαν καθαρές, όλες εκείνες τις ουσίες που δεν μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω σε άλλες ουσίες αν χρησιμοποιήσουμε διήθηση, απόσταξη ή χρωματογραφία. Είναι γεγονός ότι σε πολλές κοινωνίες και πολιτισμούς εδώ και μερικές χιλιάδες χρόνια, υπήρχαν δυνατότητες παρασκευής καθαρών ουσιών με διάφορες διεργασίες (π.χ. παρασκευή χαλκού, σιδήρου, άργυρου και χρυσού από τα αντίστοιχα μη-καθαρά ορυκτά χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη κλπ.). Όμως, η ύπαρξη καθαρών ουσιών δεν προδικάζει και απόλυτη γνώση των ιδιοτήτων της ύλης. Οι αρχαίοι μας πρόγονοι είχαν σε καθαρή μορφή τα περισσότερα μέταλλα και όμως οι φιλόσοφοι της εποχής είχαν διατυπώσει θεωρίες για την ύλη που ήταν τελείως αντίθετες η μία με την άλλη (π.χ. η ατομική θεωρία του Λεύκιππου και του Δημόκριτου και η θεωρία των τεσσάρων στοιχείων, γής, αέρα, φωτιάς και νερού, του Θαλή). Οπωσδήποτε η άρνηση των περισσότερων φιλοσόφων να υποβάλουν τις θεωρίες τους στον επαληθευτικό πειραματικό έλεγχο, άφησε αρκετές από αυτές τις θεωρίες μετέωρες. Ο πειραματισμός με την φύση που άρχισε από την αναγέννηση και μετά, είχε σαν αποτέλεσμα την συσσώρευση μιας πληθώρας παρατηρήσεων με σχετικά λίγους αν όχι ανύπαρκτους κανόνες που να τις συνδέουν μεταξύ τους. Οι γενικεύσεις στην φυσική (συγκεκριμένα την μηχανική) έγιναν από τον Νεύτωνα που συνόπισε παρατηρήσεις 150 περίπου χρόνων στους 3 νόμους της μηχανικής (αξίωμα αδράνειας, επιτάχυνσης, ισοδυναμία δράσης αντιδράσης). Με αυτές τις αρχές μπορούσε και μπορεί να περιγραφεί η οποιαδήποτε κίνηση σώματος



ή υλικού σημείου κάτω από την επίδραση συγκεκριμένων δυνάμεων. Η αντίστοιχη διεργασία στην χημεία επιτεύχθηκε σταδιακά σε διάστημα 140 περίπου χρόνων εξ αιτίας τριών κορυφαίων επιτευγμάτων από το 1803 μέχρι το 1935:

α) Την διατύπωση της ατομικής θεωρίας από τον Άγγλο χημικό John Dalton, β) την κατάρτιση του περιοδικού πίνακα των στοιχείων από τους Mendeleev και Meyer το 1869, και γ) την λεπτομερειακή κατανομή των σωματιδίων και των φορτίων στα άτομα που ήταν αποτέλεσμα των ερευνών στην ατομική και πυρηνική φυσική και την θεωρία που εξηγούσε τα φαινόμενα (κβαντομηχανική) που ήταν σε έξαρση στην περίοδο 1900-1935. Οποσδήποτε κάθε θεωρία ήταν το αποτέλεσμα πολλών παρατηρήσεων και πάρα πολλές φορές προτάθηκαν θεωρίες από μεγαλοφυίες της εποχής που προσπαθούσαν να εξηγήσουν τα φαινόμενα και οι οποίες θεωρίες δεν άντεξαν στον χρόνο. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι είτε ξεπεράστηκαν από καινούργια δεδομένα ή γιατί όσοι πίστευαν σ' αυτές τελικά πέθαναν και οι θεωρίες έμειναν χωρίς οπαδούς*. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε διεξοδικά όλα τα δεδομένα και τις παρατηρήσεις που οδήγησαν στην διατύπωση της ατομικής θεωρίας και θα δούμε πώς αυτή η διατύπωση έδωσε νέα ώθηση στις χημικές έρευνες και οδήγησε τελικά στην κατάρτιση του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, σύμφωνα με τους Mandelejev και Meyer.

4.2 Νόμος της αφαρισίας της ύλης (ή διατήρηση της μάζας)

Από το πρώτο κιόλας κεφάλαιο ορίσαμε σαν μάζα το ποσό της ύλης ενός συγκεκριμένου σώματος. Αναφέραμε επίσης ότι η μάζα μετριέται σε ζυγούς ακριβείας. Τέτοιοι ζυγοί εμφανίστηκαν από τον 18ο αιώνα και έκαναν δυνατή την ακριβή μέτρηση προϊόντων και αντιδρώντων στις χημικές αντιδράσεις και

* Αυτή την κάπως "μακάμβρια" άποψη περί επιστημονικών θεωριών, αναπτύσσει ο Max Planck εξ αιτίας των δικών του εμπειριών με τους γίγαντες της Γερμανικής επιστήμης του 19ου αιώνα Helmholtz και Clausius. Ο Planck με την σειρά του ποτέ δεν παραδέχτηκε την κβαντομηχανική και έζησε μέχρι το 1951. Οι πολέμιοι της κβαντομηχανικής είναι σήμερα πάρα πολύ λίγοι!!



διεργασίες. Από μια πληθώρα παρατηρήσεων ο Ρώσος χημικός Mikhail Lomonosov (1756) και ο Γάλλος Antoine Lavoisier (1774) συμπέραναν ότι σε κάθε χημική διεργασία ή αντίδραση δεν αλλάζει η συνολική μάζα των ουσιών που συμμετέχουν σ' αυτή. Αυτό το συμπέρασμα ονομάστηκε νόμος της αφθαρσίας της ύλης ή της διατήρησης της μάζας μια και λέει ότι δεν είναι δυνατόν να εξαφανιστεί μάζα ή να δημιουργηθεί από το μηδέν. Δηλαδή η ύλη υπήρχε, υπάρχει και θα υπάρχει, η μεταβολή του ποιόν της ύλης είναι δυνατή (π.χ. από άλας σε οξύ και αντίθετα) αλλά δεν είναι δυνατή η εξαφάνισή της* από το μηδέν. Η πρακτική επαλήθευση του νόμου της αφθαρσίας της ύλης, κάθε άλλο παρά δύσκολη είναι. Μπορούμε για παράδειγμα, να δούμε αν αλλάζει η μάζα ενός όγκου νερού μέσα στον οποίο διαλύεται μια ποσότητα καλαμοσακχάρου ή μαγειρικού άλατος (εννοείται ότι το δοχείο που περικλείει το διάλυμα είναι ερμητικά κλειστό ώστε να μην φεύγουν υδρατμοί από το υδατινό διάλυμα).

Επίσης, μπορούμε να εισάγουμε σε μια φιάλη αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) και οξικό οξύ (CH_3COOH) και όταν επέλθει ισορροπία, ένα μέρος των αντιδρώντων θα έχει μετατραπεί σε οξικό αιθυλεστέρα ($\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) και νερό. Και πάλι ακριβής ζύγιση πριν από την αντίδραση και όταν επέλθει ισορροπία επαληθεύει τον νόμο της αφθαρσίας της ύλης.

Τέλος ένα αξιοσημείωτο φαινόμενο που παρατηρήθηκε την ίδια εποχή που διατυπώθηκε και ο νόμος της αφθαρσίας της ύλης, αφορά την αύξηση της μάζας των φυτών. Είχε παρατηρηθεί τότε ότι κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες ένα δέντρο είχε αυξήσει την μάζα του κατά 250 κιλά μέσα σε 5 χρόνια, ενώ είχαν καταναλωθεί μόλις 40 κιλά νερού για πότισμα και είχε επίσης απορροφηθεί περίπου 1 κιλό από το χώμα μέσα στο οποίο βρισκόταν το φυτό !! Όπως γνωρίζουμε, και σωστά διατυπώθηκε και τότε, τα φυτά έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα και να το μετατρέπουν σε σάκχαρο. Τα σάκχαρα επίσης μπορούν να μετατραπούν και στα απαραίτητα λίπη. Επίσης τα φυτά μέσω

* Εξαίρεση φυσικά αποτελεί η περίπτωση όπου η μάζα μετατρέπεται σε ενέργεια ($E = m c^2$), κάτι που δεν θα συναντήσουμε σε καμιά χημική αντίδραση σ' αυτό το βιβλίο.



μικροοργανισμών που βρίσκονται μέσα στο χώμα μπορούν και μετατρέπουν το ατμοσφαιρικό άζωτο σε νιτρώδη και νιτρική ρίζα, που με την σειρά της χρησιμοποιείται για την σύνθεση αμινοξέων και νουκλεοτιδίων, με πρώτη ύλη τα σάκχαρα.

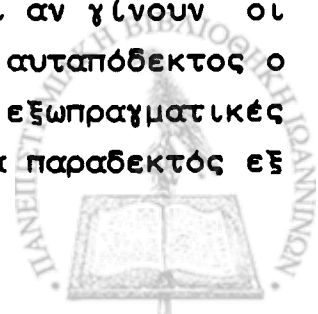
Από δε τα αμινοξέα και τα νουκλεοτίδια φτειάχονται τα πολυμερή τους (δηλ. πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα). Αν ήθελε κάποιος να μελετήσει κάτω από τελείως ελεγχόμενες συνθήκες, την αύξηση της μάζας ενός φυτού θα εύρισκε και πάλι ότι υπακούεται ο νόμος της αφθαρσίας της ύλης.

4.3 Νόμος των συγκεκριμένων (καθορισμένων) αναλογιών.

Οι καθαρές ουσίες που είτε ανευρίσκονται στην φύση, είτε παρασκευάζονται εργαστηριακά, αποτελούνται πολλές φορές από επί μέρους στοιχεία (άλλες φορές ένα μόνο στοιχείο, όπως πολλά μέταλλα). Αν μια ουσία παρασκευαζόταν σε ένα εργαστήριο θα έπρεπε η ίδια ουσία σε οποιαδήποτε άλλο εργαστήριο να επιδεικνύει ταυτόσημες φυσικοχημικές ιδιότητες (σημείο τήξης, διαλυτότητα, πτητικότητα, κλπ.). Παρέμεινε όμως να διαπιστωθεί αν η σύνθεση αυτής της ουσίας από τα επί μέρους στοιχεία ήταν παντού και πάντα η ίδια. Μετά από αρκετά πειράματα ο Άγγλικανός ιερέας και χημικός Proust διατύπωσε το 1799 τον νόμο των καθορισμένων αναλογιών: όταν δύο ή περισσότερα στοιχεία σχηματίζουν μια συγκεκριμένη χημική ένωση το κάνουν σε μια καθορισμένη αναλογία που είναι παντού και πάντα η ίδια.

Για παράδειγμα: Το αέριο υδρογόνο και το αέριο οξυγόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ενώνονται και μας δίνουν νερό. Η κατά βάρος αναλογία είναι: 2 g υδρογόνου αντιδρούν πλήρως με 16 g οξυγόνου οποιαδήποτε μέρα του χρόνου και σε οποιοδήποτε σημείο της γής.

Ένα δεύτερο παράδειγμα είναι το οξειδίο του ασβεστίου γνωστή μας ασβεστόπετρα. Το οξειδίο του ασβεστίου περιέχει 28,6% οξυγόνο (κατά βάρος) και 71,4% ασβέστιο, χωρίς καμιά απόκλιση από αυτές τις αναλογίες οπουδήποτε και αν γίνουν οι μετρήσεις. Όσο κι' αν μας φαίνεται απλοϊκός και αυταπόδεκτος ο νόμος των καθορισμένων αναλογιών κατέστησε εξωπραγματικές αρκετές θεωρίες για την ύλη, και έγινε γενικά παραδεκτός εξ



αιτίας της σχετικά εύκολης απόδειξής του. Για την εποχή του ήταν όντως επαναστατικός, ακριβώς επειδή η φύση της ύλης ήταν ακόμη υπό συζήτηση τόσο από φυσιολίπες όσο και από φιλόσοφους ώστε πολλά να λέγονται χωρίς κάτι να είναι παραδεκτό από όλους.

4.4 Ατομική θεωρία του Dalton.

Οι αρχαίοι Έλληνες φιλόσοφοι Λεύκιππος και Δημόκριτος είχαν διατυπώσει την άποψη (ή θεωρία) ότι όλη η ύλη αποτελείται από μικρά, αόρατα και αδιαίρετα σωματίδια που τα ονόμασαν άτομα (δηλαδή κάτι που δεν κομματιάζεται σε μικρότερα μέρη). Όπως ήταν διατυπωμένη η θεωρία δεν πρόβλεπε τίποτε για συνδιασμό στοιχείων κλπ. αντίθετα έμεινε στο επίπεδο του: υπάρχουν 1.000.000 διαφορετικές ουσίες στην φύση άρα πρέπει να υπάρχουν 1.000.000 διαφορετικά "άτομα"*. Τα χημικά πειράματα και παρατηρήσεις του 15ου-18ου αιώνα οδήγησαν τον Άγγλο χημικό John Dalton να διατυπώσει την ατομική θεωρία για την ύλη. Θα αναφέρουμε τα κυριώτερα αξιώματα αυτής της θεωρίας και θα δείξουμε πως ξεπήδησε μέσα από παρατηρήσεις μέχρι τότε και πως εξήγησε μετέπειτα παρατηρήσεις και διαμορφώθηκε και μετασχηματίστηκε εξ αιτίας αυτών των καινούργων παρατηρήσεων.

Τα αξιώματα της ατομικής θεωρίας διατυπώνονται ως εξής:

- 1) Όλη η ύλη αποτελείται από αδιαίρετα στοιχεία τα οποία ονομάζονται άτομα.
- 2) Τα άτομα είναι αδιαίρετες μονάδες και δεν δημιουργούνται ούτε καταστρέφονται ή μεταβάλλονται από το ένα στο άλλο.
- 3) Όλα τα άτομα ενός και του ίδιου στοιχείου έχουν πανομοιότυπες ιδιότητες και δεν μπορούν να διακριθούν το ένα από το άλλο.
- 4) Τα άτομα διαφορετικών στοιχείων είναι διαφορετικά μεταξύ τους και εξ αιτίας αυτού τα διάφορα στοιχεία έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

* Αυτά τα άτομα δεν είναι τίποτε άλλο παρά τα γνωστά μας μόρια, εφ'όσον πρόκειται για καθαρές ουσίες.



5) Όλες οι ουσίες στην φύση δημιουργούνται από τις συνενώσεις μεταξύ ατόμων κάτω από συγκεκριμένες και αμετάβλητες για την κάθε ουσία ακέραιες αναλογίες. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε όλες τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ καθαρών ουσιών δεν είναι τίποτε άλλο από ανακατατάξεις στους συνδιασμούς ορισμένων ατόμων μέσα στις ουσίες.

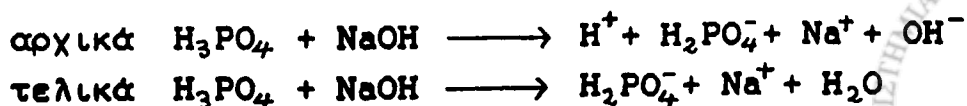
6) Οι συνενώσεις των ατόμων για την δημιουργία ουσιών (που ονομάζονται μόρια) γίνονται σε συγκεκριμένες και μόνο ακέραιες αναλογίες (π.χ. 1:2, 1:3, 2:3, 1:4, κλπ.).

Ας εξετάσουμε προσεκτικά τα πιο πάνω αξιώματα θα δούμε ότι το 2ο περιέχει μέσα του και τον νόμο της αφθαρσίας της ύλης, μια και όλη η ύλη αποτελείται από άτομα και αυτά τα άτομα ούτε δημιουργούνται από το μηδέν ούτε καταστρέφονται, το ίδιο θα ισχύει και για την ύλη δηλ. ούτε δημιουργία ούτε καταστροφή. Επίσης τα αξιώματα 5 και 6 περιέχουν και τον νόμο των καθορισμένων αναλογιών μια και εξυπακούεται ότι για να έχουν πανομοιότυπες ιδιότητες όλα τα μόρια μιας ουσίας θα πρέπει ο ακριβής συνδιασμός των ατόμων να είναι σε όλα τα μόρια ο ίδιος.

Σαν πρώτο παράδειγμα μπορούμε να θεωρήσουμε το νερό το οποίο αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου. Όλα τα μόρια του νερού έχουν την ίδια σύνθεση και έχουν συνεπώς τις ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Επιπρόσθετα, όλα τα άτομα υδρογόνου έχουν την ίδια μάζα, και όλα τα άτομα οξυγόνου έχουν επίσης την ίδια μάζα και διαφορετική από αυτή των ατόμων υδρογόνου. Άρα οποιαδήποτε ποσότητα νερού και αν πάρουμε από οποιαδήποτε μέρος της γης η αναλογία κατά βάρος υδρογόνου προς οξυγόνο θα είναι 1:8.

Ένα δεύτερο παράδειγμα είναι η μερική εξουδετέρωση διαλύματος φωσφορικού οξέως (H_3PO_4) από καυστικό νάτριο ή υδροξειδίο του νατρίου ($NaOH$).

Το φωσφορικό οξύ είναι ασθενές οξύ και δεν έχει διασταθεί πλήρως. Ας υποθέσουμε ότι η προσθήκη καυστικού νατρίου προκαλεί μετατροπή του H_3PO_4 σε $H_2PO_4^-$ μόνον:



άρα: όλο το NaOH θα διασπαθεί σε Na και OH και τα ιόντα υδροξυλίου θα ενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου για σχηματισμό H_2O

Ενώ η διάσταση του H_3PO_4 γίνεται μόνο σε H^+ και H_2PO_4^- . Πουθενά όμως δεν δημιουργείται ή καταστρέφεται έστω και ένα άτομο.

Ας σημειωθεί τέλος ότι όταν ο Dalton είχε προτείνει την ατομική θεωρία είχαν απομονωθεί σε καθαρή μορφή και ταυτοποιηθεί, 36 διαφορετικά στοιχεία και ήταν γνωστές πολλές ενώσεις αυτών των στοιχείων. Όλος ο 19ος αιώνας χαρακτηρίζεται από συνεχείς και άοκνες προσπάθειες για απομόνωση νέων στοιχείων, προσπάθεια που στέφτηκε με επιτυχία.

4.5 Νόμος των πολλαπλών αναλογιών (ή απλών πολλαπλασίων)

Τα αξιώματα 5 και 6 της ατομικής θεωρίας δεν προδικάζουν τις αναλογίες κάτω από τις οποίες συνενώνονται διάφορα στοιχεία για τον σχηματισμό μορίων, μόνο ότι πρέπει να είναι αναλογία ακέραιων (π.χ. 2:3). Ήταν όμως γνωστό στην εποχή του Dalton ότι ορισμένα στοιχεία (π.χ. άζωτο και οξυγόνο, θείο και οξυγόνο, άνθρακας και οξυγόνο) μπορούν και σχηματίζουν περισσότερες από μία και διαφορετικές μεταξύ τους ενώσεις. Για παράδειγμα το οξυγόνο και το άζωτο σχηματίζουν τους πιο κάτω συνδιασμούς:

1 άτομο αζώτου (N) + 1 άτομο οξυγόνου (O) = NO μονοξείδιο του αζώτου

2 άτομα αζώτου (2N) + 4 άτομα οξυγόνου (4O) = N_2O_4 διοξείδιο του αζώτου

1 άτομο αζώτου (N) + 3 άτομα οξυγόνου (3O) = NO_3 τριοξείδιο του αζώτου

2 άτομα αζώτου (2N) + 5 άτομα οξυγόνου (5O) = N_2O_5 πεντοξείδιο του αζώτου

Όλες αυτές οι ενώσεις αζώτου και οξυγόνου έχουν η κάθε μία τις δικές της φυσικοχημικές ιδιότητες και φυσικά ακολουθούν τον νόμο των καθορισμένων αναλογιών. Σ' αυτές τις ενώσεις ο λόγος των μαζών αζώτου και οξυγόνου βρίσκεται σαν:



NO	:	14 g	αζώτου	:	16 g	οξυγόνου	ή	1:1
N ₂ O ₄	:	14 g	αζώτου	:	32 g	οξυγόνου	ή	1:2
NO ₃	:	14 g	αζώτου	:	48 g	οξυγόνου	ή	1:3
N ₂ O ₅	:	14 g	αζώτου	:	40 g	οξυγόνου	ή	2:5

Άρα οι πιο πάνω παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με την ατομική θεωρία και την επιβεβαιώνουν. Οι φοιτητές μπορούν να κάνουν το ίδιο με τις ενώσεις CO και CO₂ άνθρακα και οξυγόνου και τις ενώσεις SO₂, SO₃, SO₄⁻², θείου και οξυγόνου.

Η ανακάλυψη καινούργιων στοιχείων και η εύρεση της αναλογίας της ένωσης τους με άτομα οξυγόνου και υδρογόνου δημιούργησε μια πληθώρα δεδομένων που όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 8 βοήθησε τους Mendeleev και Meyer στην ταξινόμηση των στοιχείων.

4.6 Νόμος των αερίων του Gay-Lussac. Υπόθεση Avogadro.

Λίγο μετά την διατύπωση της ατομικής θεωρίας από τον Dalton ο Γάλλος χημικός Gay-Lussac δημοσίευσε τα πορίσματα από πειράματα με αντιδρώντα αέρια που έδιναν προϊόντα στην αέρια κατάσταση. Στις παρατηρήσεις του ο Gay-Lussac διαπίστωσε ότι κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης οι όγκοι των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων βρίσκονται σε μια πολύ απλή αναλογία ακέραιων αριθμών, μεταξύ τους. Για παράδειγμα από 10 ml αζώτου και 30 ml υδρογόνου προκύπτουν 20 ml αμμωνίας, άρα η μεταξύ των όγκων αναλογία είναι 1:3:2. Επίσης 40 ml υδρογόνου και 20 ml οξυγόνου δίνουν 40 ml νερού, άρα η αναλογία μεταξύ των όγκων είναι 2:1:2. Όπως και 15 ml φθορίου και 15 ml υδρογόνου θα δώσουν 30 ml υδροφθορίου η αναλογία όγκων 1:1:2.

Όπως βλέπουμε η αναλογία όγκων είναι μία απλή αναλογία ακέραιων αριθμών, η οποία όμως δεν μπορεί να εξηγηθεί από την ατομική θεωρία του Dalton. Η σωστή εξήγηση δόθηκε από τον Ιταλό χημικό Amadeo Avogadro από το 1811, έπρεπε όμως να περάσουν 50 χρόνια μέχρι να γίνουν αποδεκτές οι εξηγήσεις του, σε μια σύνοδο χημικών στο Παρίσι. Ο Avogadro υπέθεσε ότι τα μόρια στοιχείων (π.χ. υδρογόνου) αποτελούνται από ίδια

άτομα, ενώ τα μόρια ενώσεων αποτελούνται από διαφορετικά άτομα (π.χ. υδροχλώριο από υδρογόνο και χλώριο). Τέλος, ότι ίσοι όγκοι αερίων περιέχουν ίσο αριθμό μορίων αερίου, αν και η αντίστοιχη μάζα, τόσο του κάθε μορίου όσο και του κάθε αερίου συνολικά είναι διαφορετική.

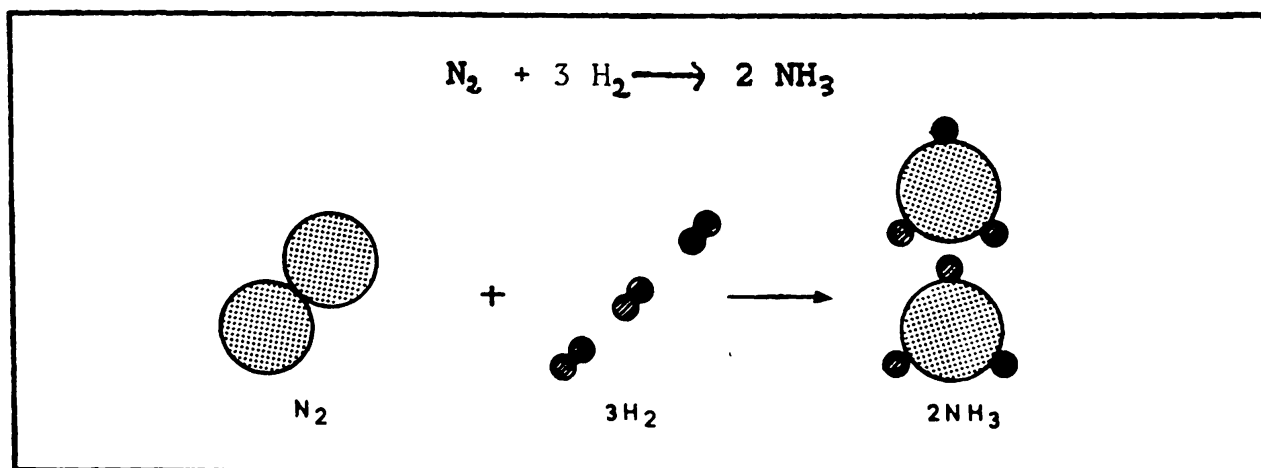
Αν δούμε αναλυτικά τα προηγούμενα τρία παραδείγματα θα καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η υπόθεση Ανογάτρο είναι ο μόνος δυνατός τρόπος να εξηγηθούν οι παρατηρήσεις εφ' όσον η ατομική θεωρία ισχύει:

1 όγκος αζώτου + 3 όγκοι υδρογόνου \longrightarrow 2 όγκους αμμωνίας
αν υπάρχουν X μόρια, τότε

X μόρια αζώτου + 3X μόρια υδρογόνου \longrightarrow 2X μόρια αμμωνίας
ή πιο απλά:

1 μόριο αζώτου + 3 μόρια υδρογόνου \longrightarrow 2 μόρια αμμωνίας

Άρα θα πρέπει ένα μόριο αζώτου να αποτελείται από δύο άτομα αζώτου (N_2) και παρόμοια ένα μόριο υδρογόνου από δύο άτομα υδρογόνου (H_2), ενώ το κάθε μόριο αμμωνίας θα αποτελείται από ένα άτομο αζώτου και τρία άτομα υδρογόνου (NH_3). Δηλαδή:



ΣΧΗΜΑ 4.1 Σχηματισμός αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο συμπεραίνουμε ότι η παραγωγή νερού από οξυγόνο και υδρογόνο γίνεται σαν:





2 μόρια υδρογόνου + 1 μόριο οξυγόνο \longrightarrow 2 μόρια υδρατμών

Και η παραγωγή υδροφθορίου από υδρογόνο και φθόριο:



1 μόριο υδρογόνου + 1 μόριο φθορίου \longrightarrow 2 μόρια υδροφθορίου

Θφείλουμε να παρατηρήσουμε ότι στις τρεις πιο πάνω περιπτώσεις, η υπόθεση Avogadro μπορούσε να ικανοποιηθεί και με οποιοδήποτε άρτιο αριθμό ατόμων στο μόριο υδρογόνου, αζώτου, οξυγόνου και φθορίου. Το ότι αυτά τα μόρια είναι διατομικά αποδεικνύεται από την μάζα του αντίστοιχου όγκου κάθε αερίου που πρέπει να είναι σε αντίστοιχία με το ατομικό και μοριακό του βάρος (βλ. Κεφάλαια 6 και 8). Επίσης αν το μόριο του υδρογόνου για παράδειγμα ήταν H τότε θα έπρεπε το υδρογόνο να είναι δισθενές, κάτι που αντιβαίνει στην ηλεκτρονική θεωρία και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαια 6 και 8).

Αφήνουμε τον φοιτητή να δοκιμάσει μόνος του την περίπτωση που τα μόρια υδρογόνου και αζώτου είναι μονοατομικά, τρι-ατομικά κλπ. και να δει ότι συμβαίνει σε όλους τους μέχρι τώρα νόμους της χημείας (διατήρηση της μάζας κλπ.).

4.7 Μοριακά βάρη αερίων - υπόθεση Cannizzaro

Οι συνδιασμοί όλων των γνωστών στοιχείων με οξυγόνο έδωσαν κατά το πρώτο ήμισυ του 19ου αιώνα τις αναλογίες κατά βάρος του κάθε στοιχείου. Ο πιο εύκολος τρόπος για να θεωρηθούν όλες οι τιμές ακέραιοι αριθμοί ήταν να βρεθεί η μάζα κάθε στοιχείου που θα αντιδρούσε πλήρως με 32 g αερίου οξυγόνου. Ο Cannizzaro από τους λίγους χημικούς που πίστεψαν την υπόθεση Avogadro, έκανε τα εξής συμπεράσματα το 1858 για να φτάσει στις έννοιες του γραμμομορίου (mole) και του γραμμομοριακού όγκου (mole volume): θεώρησε τα 32 g αερίου

άτομα, ενώ τα μόρια ενώσεων αποτελούνται από διαφορετικά άτομα (π.χ. υδροχλώριο από υδρογόνο και χλώριο). Τέλος, ότι ίσοι όγκοι αερίων περιέχουν ίσο αριθμό μορίων αερίου, αν και η αντίστοιχη μάζα, τόσο του κάθε μορίου όσο και του κάθε αερίου συνολικά είναι διαφορετική.

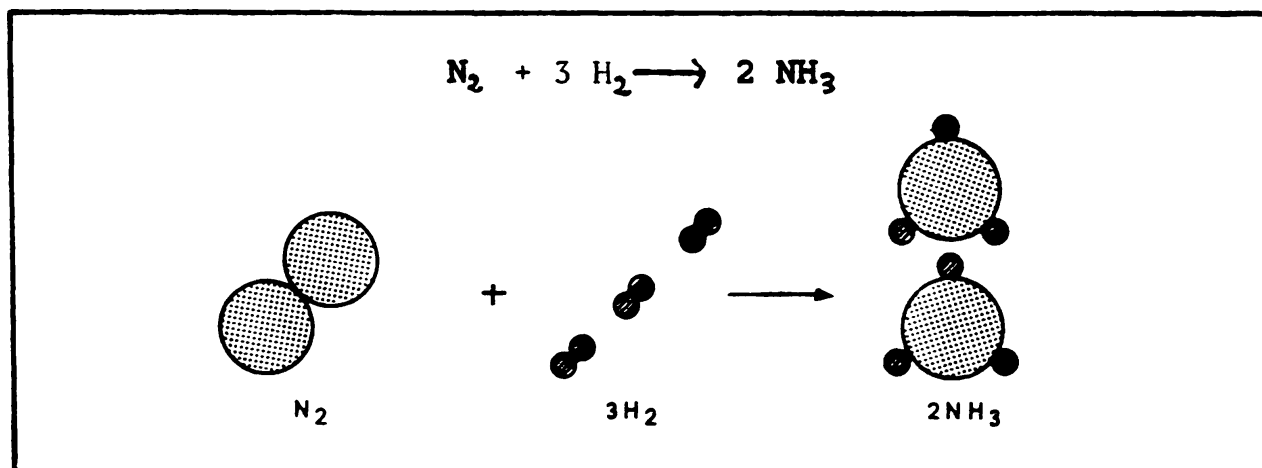
Αν δούμε αναλυτικά τα προηγούμενα τρία παραδείγματα θα καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι η υπόθεση Αβογαδρό είναι ο μόνος δυνατός τρόπος να εξηγηθούν οι παρατηρήσεις εφ' όσον η ατομική θεωρία ισχύει:

1 όγκος αζώτου + 3 όγκοι υδρογόνου \longrightarrow 2 όγκους αμμωνίας
αν υπάρχουν X μόρια, τότε

X μόρια αζώτου + 3X μόρια υδρογόνου \longrightarrow 2X μόρια αμμωνίας
ή πιο απλά:

1 μόριο αζώτου + 3 μόρια υδρογόνου \longrightarrow 2 μόρια αμμωνίας

Άρα θα πρέπει ένα μόριο αζώτου να αποτελείται από δύο άτομα αζώτου (N_2) και παρόμοια ένα μόριο υδρογόνου από δύο άτομα υδρογόνου (H_2), ενώ το κάθε μόριο αμμωνίας θα αποτελείται από ένα άτομο αζώτου και τρία άτομα υδρογόνου (NH_3). Δηλαδή:



ΣΧΗΜΑ 4.1 Σχηματισμός αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο συμπεραίνουμε ότι η παραγωγή νερού από οξυγόνο και υδρογόνο γίνεται σαν:





2 μόρια υδρογόνου + 1 μόριο οξυγόνο \longrightarrow 2 μόρια υδρατμών

Και η παραγωγή υδροφθορίου από υδρογόνο και φθόριο:



1 μόριο υδρογόνου + 1 μόριο φθορίου \longrightarrow 2 μόρια υδροφθορίου

Θα είμαστε να παρατηρήσουμε ότι στις τρεις πιο πάνω περιπτώσεις, η υπόθεση Avogadro μπορούσε να ικανοποιηθεί και με οποιοδήποτε άρτιο αριθμό ατόμων στο μόριο υδρογόνου, αζώτου, οξυγόνου και φθορίου. Το ότι αυτά τα μόρια είναι διατομικά αποδεικνύεται από την μάζα του αντιστοιχού όγκου κάθε αερίου που πρέπει να είναι σε αντιστοιχία με το ατομικό και μοριακό του βάρος (βλ. Κεφάλαια 6 και 8). Επίσης αν το μόριο του υδρογόνου για παράδειγμα ήταν H_3 τότε θα έπρεπε το υδρογόνο να είναι δισθενές, κάτι που αντιβαίνει στην ηλεκτρονική θεωρία και τα αντιστοιχα πειραματικά δεδομένα (βλ. Κεφάλαια 6 και 8).

Αφήνουμε τον φοιτητή να δοκιμάσει μόνος του την περίπτωση που τα μόρια υδρογόνου και αζώτου είναι μονοατομικά, τρι-ατομικά κλπ. και να δει ότι συμβαίνει σε όλους τους μέχρι τώρα νόμους της χημείας (διατήρηση της μάζας κλπ.).

4.7 Μοριακά βάρη αερίων - υπόθεση Cannizzaro

Οι συνδιασμοί όλων των γνωστών στοιχείων με οξυγόνο έδωσαν κατά το πρώτο ήμισυ του 19ου αιώνα τις αναλογίες κατά βάρος του κάθε στοιχείου. Ο πιο εύκολος τρόπος για να θεωρηθούν όλες οι τιμές ακέραιοι αριθμοί ήταν να βρεθεί η μάζα κάθε στοιχείου που θα αντιδρούσε πλήρως με 32 g αερίου οξυγόνου. Ο Cannizzaro από τους λίγους χημικούς που πίστεψαν την υπόθεση Avogadro, έκανε τα εξής συμπεράσματα το 1858 για να φτάσει στις έννοιες του γραμμομορίου (mole) και του γραμμομοριακού όγκου (mole volume): θεώρησε τα 32 g αερίου

οξυγόνου (διατομικού μορίου) σαν βάση για όλους τους υπολογισμούς του. Είδε για παράδειγμα, ότι 32 g καθαρού αερίου οξυγόνου κάτω από κανονικές συνθήκες (δηλ. 0°C "θερμοκρασία" και 1 atm "πίεση"), καταλαμβάνουν όγκο 22,4 L. Γνωρίζοντας τις αναλογίες αντίδρασης άλλων αερίων με το οξυγόνο ή το υδρογόνο, κατέληξε και στα αντίστοιχα βάρη για άλλα αέρια στοιχεία που θα καταλάμβαναν τον ίδιο ακριβώς όγκο (22,4 L). Για παράδειγμα από την αντίδραση υδρογόνου και οξυγόνου για παραγωγή νερού γνωρίζουμε ότι η κατ' όγκον αναλογία είναι 2:1:2 και η κατά βάρος 1:8:9. Άρα τα 32 g οξυγόνου αντιστοιχούν σε ένα όγκο τότε τα 4 g υδρογόνου αντιστοιχούν σε 2 όγκους και συνεπώς ένας όγκος υδρογόνου που περιέχει τον ίδιο αριθμό μορίων όσο 32 g οξυγόνου, έχει μάζα 2 g.

Οι φοιτητές μπορούν να χρησιμοποιήσουν το ίδιο επιχείρημα για να βρουν το μοριακό βάρος του αζώτου (αντίδραση υδρογόνου με άζωτο για παραγωγή αμμωνίας).

Ο όγκος των 22,4 L ονομάζεται γραμμομοριακός όγκος και είναι ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε γραμμομόριο αερίου υπό κανονικές συνθήκες. Εξυπακούεται ότι κάτω από κανονικές συνθήκες μέσα σ' αυτό τον όγκο αερίου υπάρχει πάντα ο ίδιος αριθμός μορίων. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται αριθμός Avogadro, συμβολίζεται με το γράμμα N και έχει υπολογιστεί πειραματικά σαν:

$$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ μόρια / γραμμομόριο}$$

$$\text{ή ακόμη: } N = 6,02 \times 10^{23} \text{ άτομα / γραμμοάτομο}$$

$$\text{και: } N = 6,02 \times 10^{23} \text{ ιόντα / γραμμοιόν}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Πόσα μόρια υπάρχουν σε 5 L αερίου οξυγόνου κάτω από κανονικές συνθήκες;

$$\begin{array}{l} \text{Με απλή μέθοδο των τριών: } 22,4 \text{ L} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 5,0 \text{ L} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 6,02 \times 10^{23} \text{ μόρια} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \times; \end{array}$$



$$X = (6,02 \times 10^{23} \times 5,0 \text{ L}) \text{ μόρια} / 22,4 \text{ L}$$

$$X = 1,34 \times 10^{23} \text{ μόρια}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 2:

Πόσα άτομα σιδήρου υπάρχουν σε ένα δείγμα καθαρού μετάλλου βάρους 10 mg (M.B. Fe = 55,84);

Πάλι με απλή μέθοδο των τριών:

$$\begin{array}{ccc} 55,84 \text{ g} & & 6,02 \times 10^{23} \text{ άτομα} \\ 10 \text{ mg} = 10 \times 10^{-3} \text{ g} & & X; \end{array}$$

$$X = (6,02 \times 10^{23} \times 10^{-2} \text{ g}) / 55,84 \text{ g}$$

$$X = 1,07 \times 10^{20} \text{ άτομα}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 3:

Το υδροχλώριο είναι αέριο κάτω από κανονικές συνθήκες, 0,814 g υδροχλωρίου σε T = 0 C και P = 760 torr, καταλαμβάνουν όγκο 0,5 L. Βρείτε το μοριακό βάρος του υδροχλωρίου;

Πάλι με απλή μέθοδο των τριών:

$$\begin{array}{ccc} 0,5 \text{ L} & \text{Συγλίζουν} & 0,814 \text{ g} \\ 22,4 \text{ L (1 mole)} & " & X; \quad (\text{M.B. HCl}) \end{array}$$

$$X = (0,814 \times 22,4) / 0,5 = 36,5 \text{ g}$$

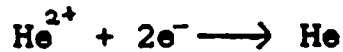
4.8 Πειραματική μέτρηση του αριθμού Avogadro
(Εγκυκλοπαιδικό)

Μια από τις πιο εύκολες μεθόδους για τον προσδιορισμό του αριθμού Avogadro είναι με την μέτρηση της ραδιενεργού



μετάπτωσης ενός στοιχείου σε ένα άλλο όπως έγινε από τους Rutherford και Royds (1910).

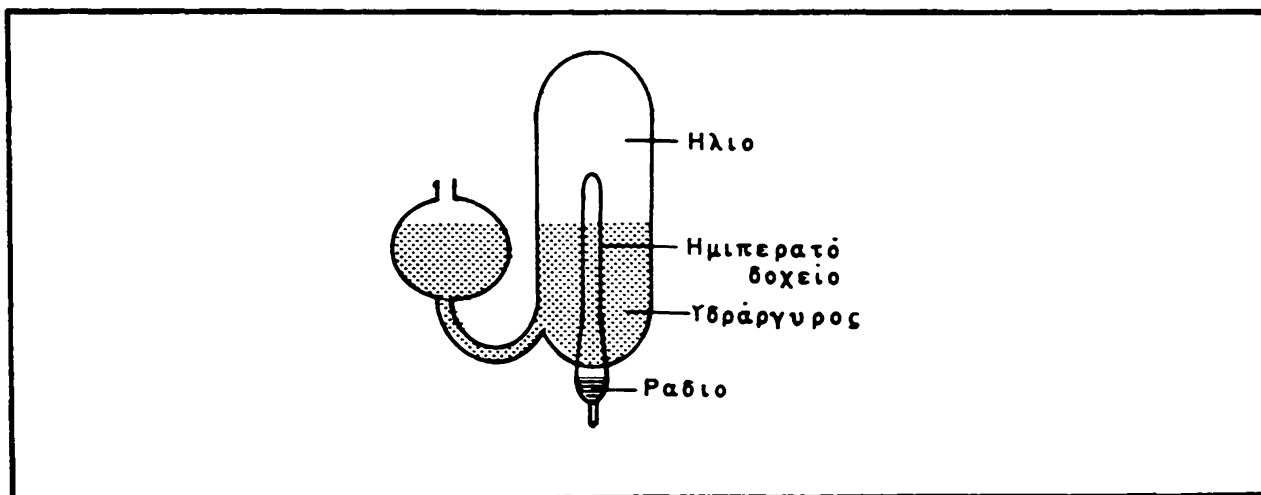
Το ραδιενεργό στοιχείο Ράδιο εκπέμπει κατά την μετάπτωσή του σωματίδια α (πυρήνες Ηλίου He) τα οποία με την σειρά τους μετατρέπονται σε άτομα Ηλίου:



Η περίοδος ημιζωής του Ηλίου ήταν γνωστή και ο αριθμός των ατόμων ραδίου που έχαναν ένα σωματίδιο α μπορούσε να μετρηθεί με τον μετρητή Geiger (βλ.Κεφάλαιο 20). Άρα μετά από μια χρονική περίοδο που είχαν ήδη εκπεμφθεί αρκετά σωματίδια α και μαζεύτηκε υπολογισιμος όγκος αερίου ηλίου μπορούσε να γίνει υπολογισμός του αριθμού Avogadro, δηλ. του αριθμού ατόμων ηλίου που θα αντιστοιχούσαν σε 22,4 L*.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 η συγκεκριμένη ποσότητα ραδιενεργού ραδίου είχε τοποθετηθεί μέσα σε μία φιάλη με υδράργυρο. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια α ενώ ταξιδεύουν μέσα στον υδράργυρο ενώνονται με δύο ηλεκτρόνια του μετάλλου και σχηματίζουν άτομο ηλίου. Σαν αέριο, το ήλιο "ανεβαίνει" στην επιφάνεια του υδραργύρου και ο όγκος του αυξάνει εφ' όσον το Ράδιο συνεχώς εκπέμπει σωματίδια.

Οι Rutherford και Royds βρήκαν με αυτό το πείραμα το $N = 6,04 \times 10^{23}$ μόρια / γραμμομόριο.



ΣΧΗΜΑ 4.2 Η διάταξη για την μέτρηση του αριθμού Avogadro από τους Rutherford και Boyds.

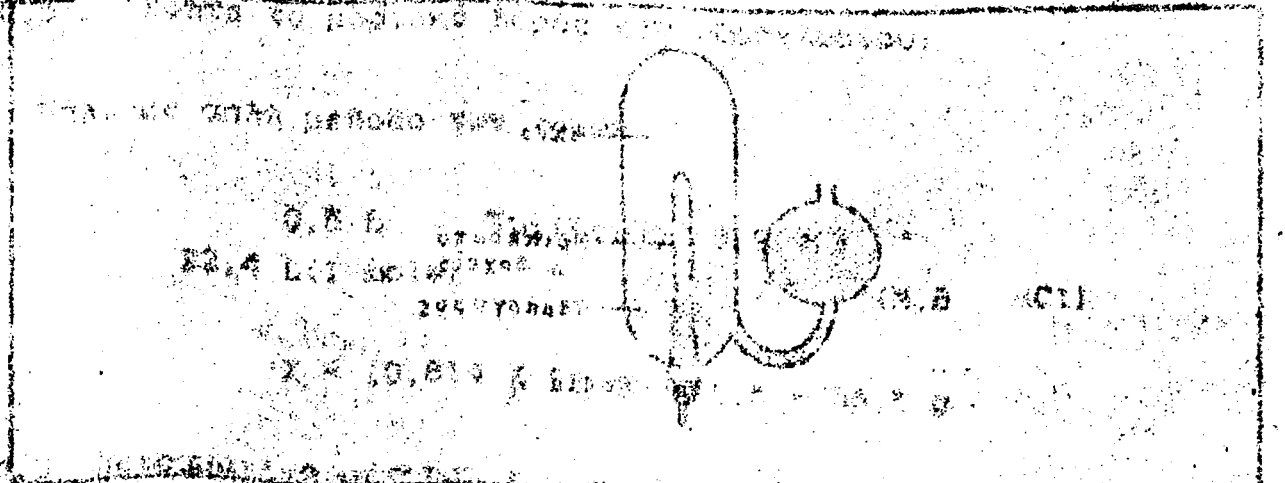
* Σημειώστε ότι το ήλιο, όπως και όλα τα ευγενή αέρια είναι μονοατομικά αφού έχουν πλήρως συμπληρωμένη την εξωτερική τους ηλεκτρονική στοιβάδα (βλ. και Κεφάλαια 8 και 9).



Παραπομπές

CR.M.Hawthome Jr. "The Mole and Avogadro's Number" J.Chem. Education, 50, 282 (1973).

M.B.Hall "The Background of Dalton's Atomic Theory", Chemistry in Britain, 2, 341, (1966).

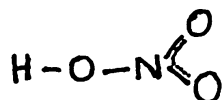


ΧΗΜΙΚΗ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ και ΛΟΓΙΣΤΙΚΗ

5.1 Εισαγωγή

Έχοντας καλύψει σε γενικές γραμμές την χημική γνώση για τουλάχιστον μέχρι το 1860, θα δώσουμε τώρα τους γενικούς κανόνες για τον τρόπο παρουσίασης των χημικών αντιδράσεων και για την ταξινόμηση των διαφόρων ενώσεων σε ειδικές ομάδες και τον τρόπο ονομασίας αυτών των ομάδων. Πριν φτάσουμε στην ονοματολογία όμως θα πρέπει να ορίσουμε δύο εργαλεία που πηγάζουν από την ατομική θεωρία και θα μας διευκολύνουν πάρα πολύ στην χημεία: τα σύμβολα των στοιχείων και οι μοριακοί τύποι των ενώσεων.

Μια ματιά στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (Κεφ.8) θα σας θυμίσει ότι όλα τα γνωστά στοιχεία συμβολίζονται με ένα ή δύο γράμματα του λατινικού αλφαβήτου. Γνωρίζετε επίσης ότι στην περίπτωση που έχουμε θετικό ή αρνητικό ιόν γράφετε πάνω και δεξιά από το σύμβολο το ακριβές φορτίο του ιόντος π.χ. ιόν νατρίου Na^+ , ιόν θείου $\text{S}^=$ ή S^{2-} . Σύμφωνα με την ατομική θεωρία το σύμβολο δεν μπορεί παρά να δηλώνει και μια μονάδα του συγκεκριμένου στοιχείου. Η μονάδα αυτή μπορεί να είναι είτε ένα άτομο είτε ένα γραμμοάτομο (ή γραμμομόριο αν πρόκειται για μόριο). Πολλές φορές βλέπετε σε χημικές αντιδράσεις συντελεστές κλασματικούς π.χ. $1/2 \text{O}_2$. Σαφώς πρόκειται για $1/2$ γραμμομόριο και όχι μισό μόριο, αφού το τελευταίο αντιβαίνει προς την ατομική θεωρία. Είναι καλό σαν πρακτική να αποφεύγονται κατά το δυνατόν οι κλασματικοί συντελεστές. Αφού συνδιασμοί ατόμων μας δίνουν μόρια τότε ο τρόπος με τον οποίο γράφονται τα μόρια (μοριακός τύπος) πρέπει να δείχνει την ακριβή σύσταση του μορίου και αν είναι δυνατόν τους αντιστοιχούς δεσμούς (δηλ. ποιά άτομο είναι δεσμευμένο με ποιά). Για παράδειγμα στο υδροχλώριο HCl , χωρίς αμφιβολία ένα άτομο χλωρίου σχηματίζει δεσμό με ένα άτομο υδρογόνου ενώ στο νιτρικό οξύ HNO_3 οι δεσμοί είναι:



κάτι που δεν φαίνεται αμέσως από τον τρόπο που γράφεται το νιτρικό οξύ. Ιδιαίτερα για οργανικές ενώσεις θα πρέπει να φαίνονται πολύ καθαρά όλοι οι τύποι των δεσμών που υπάρχουν.

Στις χημικές αντιδράσεις όπως θα δούμε και παρακάτω πολλές φορές μπροστά από τον μοριακό τύπο μερικών αντιδρώντων ή προϊόντων υπάρχει ένας αριθμός. Ο αριθμός αυτός ονομάζεται συντελεστής και δηλώνει ότι χρειάζονται τόσα μόρια ή γραμμομόρια της συγκεκριμένης ουσίας για να είναι εξισορροπημένη η αντίδραση.

5.2 Χημικές ενώσεις

Μέχρι τα μέσα του 19ου αιώνα είχαν χαρακτηριστεί αρκετά στοιχεία και έγινε επίσης γνωστή η αναλογία συνδιασμού τους με το οξυγόνο και το υδρογόνο. Ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου που συνδιάζεται με ένα οποιοδήποτε άλλο στοιχείο για τον σχηματισμό μίας ένωσης ονομάστηκε σθένος του συγκεκριμένου στοιχείου. Για παράδειγμα το οξυγόνο έχει σθένος -2 (το $-$ δηλώνει ηλεκτροαρνητικό στοιχείο), το νάτριο $+1$ (το $+$ δηλώνει ηλεκτροθετικό στοιχείο), το ασβέστιο $+2$, το άζωτο -3 κλπ. Το σθένος είναι μια χρήσιμη έννοια όταν πρόκειται να δούμε με ποιά αναλογία θα συνδιαστούν οποιαδήποτε άτομα, μιά και σε μιά ένωση τα σθένη όλων των ατόμων πρέπει να αθροίζονται στο μηδέν, εφ' όσον η ένωση δεν είναι ηλεκτρικά φορτισμένη. Θα δούμε στο Κεφάλαιο 8 (Περιοδικός πίνακας των στοιχείων) πως μπορούμε να δώσουμε μια ηλεκτρονική εξήγηση στο σθένος, η οποία θα ικανοποιεί και το παράδοξο να παρουσιάζονται άτομα με διαφορετικά σθένη σε διαφορετικές ενώσεις (π.χ. σίδηρος σε FeSO_4 , FeCl_3 , Fe_3O_4).

Σθένος δεν ορίζεται μόνο για άτομα αλλά μπορεί να ζοριστεί και για συνδυασμούς ατόμων που ενεργούν σαν μιά μονάδα σε συγκεκριμένο περιβάλλον. Για παράδειγμα, όλες οι ρίζες, θειική, SO_4^{2-} , νιτρική, NO_3^- , ανθρακική CO_3^{2-} , σε υδάτινα διαλύματα ενεργούν σαν ένα σύμπλοκο και έχουν αντίστοιχα σθένος -2 , -1 και -2 .



5.3 Χημική Ονοματολογία

Εκτός από μερικές ουσίες που διατηρούν την παραδοσιακή τους ονομασία (π.χ. αμμωνία και νερό) η πολύ μεγάλη πλειοψηφία των υπόλοιπων έχει χημικό όνομα που καθορίζεται με βάση κανόνες που θα αναφέρουμε πιο κάτω.

Α. Οξέα: Ανόργανα οξέα είναι όλες οι ουσίες που σε υδατικό διάλυμα μας δίνουν ιόντα υδρογόνου (H^+). Σαν τέτοια αναφέρουμε:

υδροχλωρικό	HCl
θειικό	H_2SO_4
νιτρικό	HNO_3
φωσφορικό	H_3PO_4

Σε περιπτώσεις όπου με τα ίδια άτομα μπορούν να υπάρχουν περισσότερα από ένα οξέα τότε ακολουθούμε τους πιο κάτω κανόνες:

1. Αν σχηματίζονται τρία οξέα, αυτό με τα περισσότερα οξυγόνα παίρνει την κατάληξη "-ικό", π.χ. θειικό, αυτό με ένα οξυγόνο λιγώτερο την κατάληξη "-ώδες" και αυτό με τα λιγώτερα οξυγόνα την πρόθεση "υπό" και την κατάληξη "ώδες".

Για παράδειγμα: θειικό οξύ H_2SO_4
 θειώδες οξύ H_2SO_3
υποθειώδες οξύ HSO_2

και η αντίστοιχη ρίζα θειική, θειώδης, υποθειώδης.

2. Αν σχηματίζονται τέσσερα οξέα, αυτό με τα περισσότερα οξυγόνα παίρνει την πρόθεση "υπερ-" και την κατάληξη "-ικό", το επόμενο με ένα οξυγόνο λιγώτερο την κατάληξη "-ικό", το επόμενο με δύο οξυγόνα λιγώτερο την κατάληξη "-ώδες" και το τελευταίο την πρόθεση "υπο-" και την κατάληξη "-ώδες".

Για παράδειγμα: υπερχλωρικό οξύ $HClO_4$
 χλωρικό οξύ $HClO_3$
 χλωρώδες οξύ $HClO_2$
υποχλωρώδες οξύ $HClO$

και οι αντίστοιχες ρίζες υπερφθορική, φθορική, κλπ.



Β. Βάσεις: Ανόργανες βάσεις κατά τον κλασσικό ορισμό είναι όλες οι ουσίες που σε υδατικό διάλυμα διίστανται σε ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Η ονοματολογία τους ακολουθεί την σειρά: υδροξειδίο του ... (όνομα κατιόντος).

Για παράδειγμα: υδροξειδίο του καλίου KOH
υδροξειδίο του ασβεστίου Ca(OH)_2
υδροξειδίο του αργιλίου Al(OH)_3

Γ. Άλατα: Προϊόντα αντίδρασης βάσεων και οξέων. Αν το οξύ δεν διίσταται σε κάποια ρίζα όπως το υδροχλωρικό, υδροφθορικό, κλπ. τότε το άλας ονομάζεται ..(ανιόν)-ούχο (κατιόν).

Για παράδειγμα: χλωριούχο νάτριο NaCl
ιωδιούχο κάλιο KI
φθοριούχο κάλιο CaF_2

Ενώ αν το οξύ διίσταται σε ρίζα τότε το άλας θα φέρει το όνομα της ρίζας σαν πρώτο όνομα και το όνομα του κατιόντος σαν δεύτερο όνομα.

Για παράδειγμα: θειικό νάτριο Na_2SO_4
ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3
χλωρικό κάλιο KClO_3

Δ. Οξειδία: Τα προϊόντα αντίδρασης οξυγόνου με τα αντίστοιχα στοιχεία.

Για παράδειγμα: διοξείδιο του θείου SO_2
διοξείδιο του άνθρακα CO_2
μονοξείδιο του αζώτου NO
οξείδιο του σιδήρου(II) FeO

5.4 Ισοζύγηση χημικών αντιδράσεων

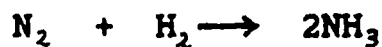
Η ισοζύγηση έχει να κάνει με τους συντελεστές που χρειάζεται κάθε μόριο ή ουσία σε μια αντίδραση ώστε να ικανοποιηθεί ο νόμος της αμφοτεροβαρικής της ύλης και η ατομική θεωρία. Δηλαδή, θα πρέπει όσα άτομα από κάθε στοιχείο υπάρχουν στα προϊόντα, ακριβώς τόσα να βρίσκονται και στα αντιδρώντα,



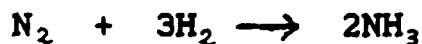
Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η ισοζύγηση είναι ο ακόλουθος: εξισώνουμε πρώτα τον αριθμό ατόμων δεξιά και αριστερά (προϊόντα και αντιδρώντα αντιστοίχα) για εκείνο το άτομο που παρουσιάζεται στις πιά λίγες ουσίες, δηλαδή μόνο σε δύο εκατέρωθεν. Στην συνέχεια πάμε σε άτομα που παρουσιάζονται σε περισσότερες ουσίες μέχρι που να συμφωνούν πλήρως και οι δύο πλευρές της εξίσωσης ως προς τον αριθμό ατόμων από κάθε στοιχείο.



Μπορούμε να αρχίσουμε με το άζωτο (μια και έχει πιά απλό συσχετισμό) και έχουμε:

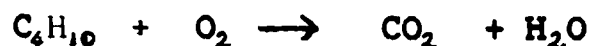


και στην συνέχεια με το υδρογόνο:



οπότε βλέπουμε ότι έχουμε 2 άτομα αζώτου (N) και έξι άτομα υδρογόνου (H) και στις δύο πλευρές άρα η αντίδραση είναι ισοζυγισμένη. Με απλά λόγια η πιά κάτω εξίσωση λέει ότι ένα μόριο (ή γραμμομόριο) αζώτου και τρία μόρια (ή γραμμομόρια) υδρογόνου δίνουν 2 μόρια (ή γραμμομόρια) αμμωνίας.

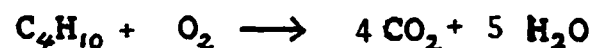
Ας δούμε επίσης το παράδειγμα πλήρης καύσεως υδρογονανθράκων, π.χ βουτανίου:



ισορροπώντας τον άνθρακα:



και μετά το υδρογόνο:



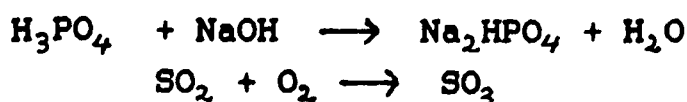
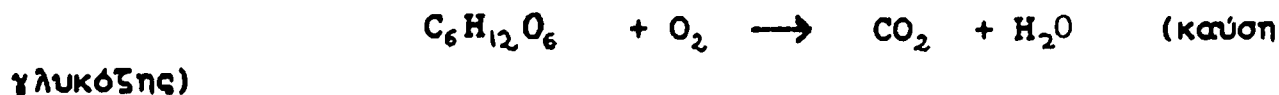
άρα το οξυγόνο στα αριστερά χρειάζεται συντελεστή 13/2:



πολλαπλασιάζοντας δεξιά και αριστερά επί 2:



Οι φοιτητές για εξάσκηση τους μπορούν να δοκιμάσουν τα πιο κάτω παραδείγματα:



5.5 Μάζες και όγκοι αντιδρώντων και προϊόντων σε μια χημική αντίδραση.

Η ισοζύγηση μιας χημικής αντίδρασης όπως δείξαμε πριν λίγο μας δίνει τις ακριβείς ποσότητες αντιδρώντων που συμμετέχουν και προϊόντων που παράγονται. Δηλαδή αν οι ουσίες της αντίδρασης βρίσκονται στην στερεά ή την υγρή φάση τότε θα μπορούμε να υπολογίσουμε πόσα γραμμάρια απαιτούνται από κάθε ουσία. Για όσες βρίσκονται στην αέρια φάση ο υπολογισμός γίνεται με βάση τον γραμμομοριακό όγκο (22,4 L/γραμμομόριο).

Παραδείγματα εφαρμογής:

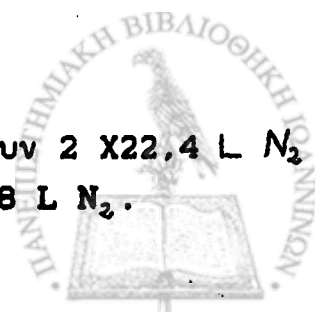
1. Η καύση της αμμωνίας δίδεται από την αντίδραση:



Πόσα λίτρα αζώτου παράγονται και πόσα λίτρα αμμωνίας απαιτούνται για πλήρη καύση με 40 g O₂;

Σύμφωνα με την πιο πάνω εξίσωση:

3 X 32 g O₂ απαιτούν 4 X 22,4 L NH₃ και δίδουν 2 X 22,4 L N₂
 ή 96 g O₂ απαιτούν 89,6 L NH₃ και δίδουν 44,8 L N₂.



άρα τα 40 g O απαιτούν $\frac{89,6 \times 40 \text{ g}}{96 \text{ g}}$ L NH₃ και δίδουν

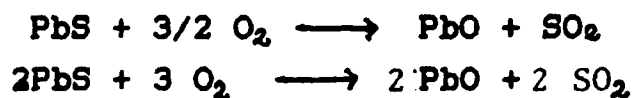
$\frac{44,8 \times 40 \text{ g}}{96 \text{ g}}$ L N₂

ή 40 g O₂ απαιτούν 37,33 L NH₃ και δίνουν 18,67 L N₂

2. Σας δίνεται η αντίδραση $\text{PbS} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$

Να βρείτε πόσα g PbS χρειάζονται για οξείδωση με 2 L καθαρού οξυγόνου.

Για να ισοζυγιστεί η αντίδραση γράφουμε:



Οπότε σύμφωνα με τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων:

478,4 g PbS απαιτούνται για πλήρη καύση με 67,2 L O₂

X; PbS " " " " " 2 L O₂;

Με απλή μέθοδο των τριών: $X = \frac{478,4 \times 2 \cancel{\text{L}}}{67,2 \cancel{\text{L}}}$ g PbS

X = 14,2 g PbS



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 6

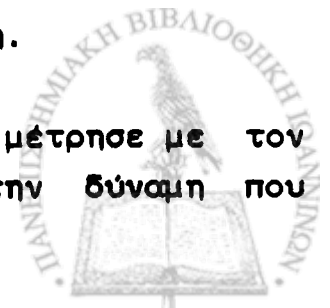
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ-ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

6.1 Εισαγωγή

Η παρατήρηση ότι με την τριβή ορισμένα σώματα (π.χ. το ήλεκτρο ή κεχρλιμπάρι) αποκτούν την δυνατότητα να έλκουν άλλα μικρά σώματα αποδίδεται στον Θαλή τον Μιλήσιο. Από τότε μέχρι το 1600 η παρατήρηση αυτή ήταν χωρίς αντίκρουσμα. Εκείνο τον χρόνο ο Άγγλος Βασιλικός γιατρός Gilbert δημοσίευσε τις παρατηρήσεις του που ήταν επιβεβαίωση και επέκταση σε πολλά σώματα του τι είχε προσέξει ο Θαλής ο Μιλήσιος. Η φύση αυτού του φαινομένου (στατικός ηλεκτρισμός) ξεκαθαρίστηκε τον 19ο αιώνα όταν έγινε συστηματική μελέτη του ηλεκτρισμού και του μαγνητισμού. Η φυσική του ηλεκτρομαγνητισμού διατυπώθηκε με σαφήνεια και πληρότητα από τον Άγγλο James Clerk Maxwell που διατύπωσε τους 4 κανόνες (νόμους) οι οποίοι διέπουν όλα τα ηλεκτρικά και μαγνητικά φαινόμενα. Αυτή η πρόοδος της φυσικής δεν είχε όμως άμεση εφαρμογή στην Χημεία γιατί η πρώτη περιέγραψε φαινόμενα του μακροκόσμου ενώ η χημεία έπρεπε να εξηγήσει φαινόμενα του μικροκόσμου δηλαδή την συμπεριφορά ατόμων των οποίων η δομή κάθε άλλο παρά ξεκαθαρισμένη ήταν. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα δούμε πώς οι χημικοί του 19ου αιώνα διερεύνησαν την ηλεκτρική φύση των ατόμων και πως οι φυσικοί την ίδια εποχή μελέτησαν τα σωματίδια με το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο. Τα πειράματα του Rutherford στις αρχές του αιώνα μας είχαν σαν αποτέλεσμα να προταθεί το πρώτο μοντέλο ατομικής δομής που εξηγούσε την ύπαρξη ηλεκτρικών φορτίων μέσα στο άτομο. Τέλος, θα εξετάσουμε λεπτομερειακά την φύση του φωτός και τις αλληλοεπιδράσεις του με την ύλη, ιδιαίτερα όπως φάνηκαν στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το πρώτο φαινόμενο στο οποίο δόθηκε "κβαντική" εξήγηση.

6.2 Πειράματα Coulomb και Faraday. Ηλεκτρόλυση.

Το 1790 ο Γάλλος φυσικός Charles Coulomb μέτρησε με τον Ξυγό στρέψεως που μόλις είχε εφευρεθεί, την δύναμη που



αναπτύσσεται μεταξύ δύο φορτίων q_1 και q_2 που βρίσκονται στο κενό. Όπως γνωρίζετε η δύναμη αυτή λούται με:

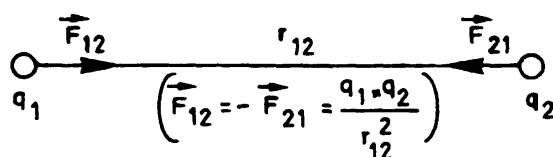
$$\frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

όπου q_1 και q_2 τα αντίστοιχα φορτία, r η μεταξύ τους απόσταση. Αργότερα, διαπιστώθηκε ότι η έλξη μεταξύ δύο φορτίων υπάρχει ακόμη και όταν παρεμβάλλεται μεταξύ του κάποια τρίτη ουσία. Τότε όμως η έλξη ελαττώνεται ανάλογα με το μέγεθος της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ , της παρεμβαλλόμενης ουσίας. Δηλαδή,

$$\frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon r^2}$$

Ο νόμος αυτός δεν έχει τίποτε να πει για την φύση του ηλεκτρικού φορτίου ούτε για το πως δημιουργούνται ηλεκτρισμένα σώματα με τριβή και άλλους τρόπους. Μας λέει όμως πόσο μεγάλη είναι η δύναμη μεταξύ δύο φορτίων που βρίσκονται σε μια απόσταση μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, η δύναμη στο κάθε φορτίο είναι ίση και αντίθετης φοράς. Όπως φάνηκε σε μεταγενέστερα πειράματα όταν τα φορτία είναι όμοια η μεταξύ των δύναμη είναι απωστική ενώ αν είναι αντίθετα η μεταξύ των δύναμη είναι ελκτική.

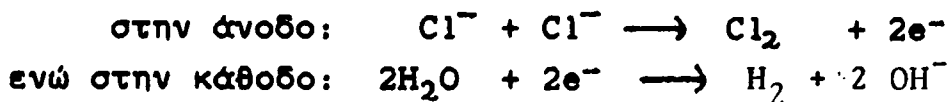
Το 1831-1832 ο Άγγλος χημικός Michael Faraday δημοσίευσε τις μελέτες του σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων ουσιών οι οποίες έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν ηλεκτρικό



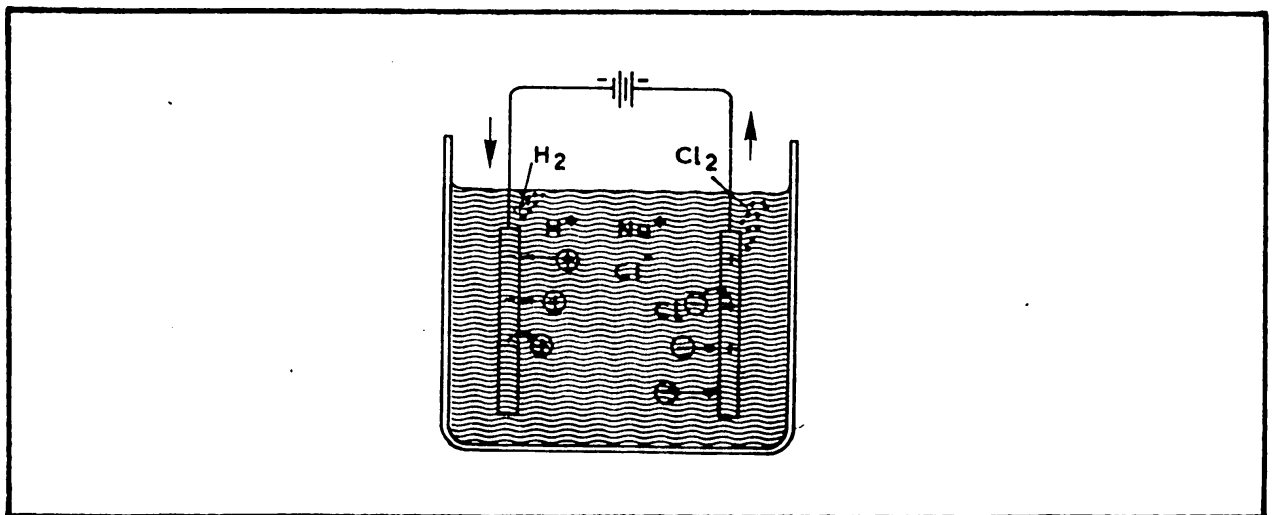
ΣΧΗΜΑ 6.1 Η ηλεκτροστατική δύναμη κατά Coulomb σε δύο αντίθετα φορτία q_1 και q_2 σε απόσταση r_{12} μεταξύ τους.



ρεύμα όταν βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα. Οι ουσίες αυτές ονομάστηκαν ηλεκτρολύτες και ορθά υπέθεσε ο Faraday ότι αυτές οι ουσίες σε υδατικό διάλυμα ήταν φορτισμένες και έτσι γινόντουσαν φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Έπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 οι δύο πόλοι του ηλεκτρικού στοιχείου στο υδατικό διάλυμα έλκουν αντίστοιχα τα θετικά ιόντα η αρνητικά φορτισμένη κάθοδος και τα αρνητικά ιόντα η θετικά φορτισμένη άνοδος. Τα ιόντα όταν φτάσουν στους πόλους χάνουν ή κερδίζουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται στα αντίστοιχα στοιχεία*. Δηλαδή:



Άλλωστε γι' αυτό τον λόγο ονομάστηκε η διαδικασία ηλεκτρόλυση, δηλαδή διάσπαση ενός μορίου στα επί μέρους στοιχεία με την βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος. Οι μετρήσεις του Faraday είχαν δείξει μεταξύ άλλων ότι η ποσότητα ηλεκτρισμού (φορτίο) που απαιτείτο για την διάσπαση ενός γραμμομορίου μιας ουσίας εξαρτάτο από το σθένος των επί μέρους ιόντων (ή φορτισμένων σωματιδίων). Με σθένος εννοούσαν τότε τον αριθμό ατόμων



ΣΧΗΜΑ 6.2 Ηλεκτρόλυση NaCl σε υδατικό διάλυμα.

* Στην συγκεκριμένη περίπτωση απαιτείται λιγώτερη ενέργεια για τον σχηματισμό αερίου υδρογόνου από H_2O παρά μεταλλικού νατρίου από Na^+ .

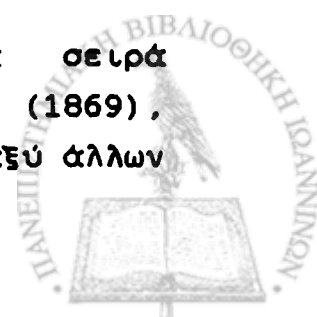
υδρογόνου που μπορούσαν να ενωθούν με ένα στοιχείο. Για τον Faraday και τους συγχρόνους του το μεγάλο ερωτηματικό ήταν πώς ένα άλας, όπως το NaCl , σε υδατικό διάλυμα διασπάται σε ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια που με την σειρά τους στον αντίθετα φορτισμένο πόλο μετατρέπονται στο αντίστοιχο χημικό στοιχείο. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα έπρεπε πρώτα να διερευνηθεί αυτή καθ' εαυτή η φύση του θετικού και αρνητικού φορτίου που είχε παρατηρηθεί σε τόσα φυσικά και χημικά φαινόμενα.

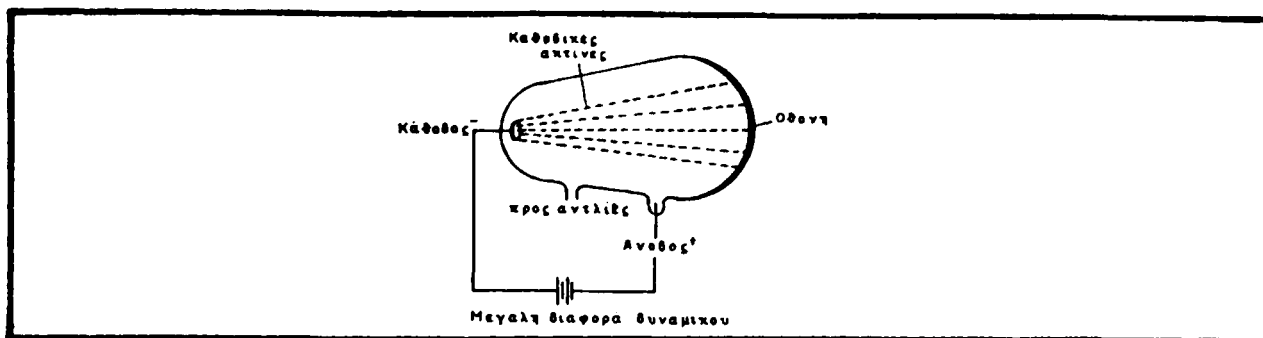
6.3 Φύση του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου

Οι παρατηρήσεις και τα πορίσματα του Faraday προβλημάτισαν τους φυσικούς επιστήμονες της εποχής του. Ο Άγγλος επιστήμονας Joseph Stoney διάτύπωσε το 1874 την θεωρία ότι το ηλεκτρικό φορτίο υπάρχει μόνο σαν πολλαπλάσιο της στοιχειώδους μονάδας ηλεκτρικού φορτίου. Αν δε επικαλεστούμε την ορολογία που χρησιμοποιήθηκε αργότερα θα λέγαμε ότι το ηλεκτρικό φορτίο αποτελείται από κβάντα του στοιχειώδους ηλεκτρικού φορτίου. Αργότερα, το 1891 ο Stoney ονόμασε το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο ηλεκτρόνιο, χωρίς όμως να μπορεί να δώσει εξήγηση στο ότι υπήρχαν θετικά και αρνητικά φορτία με οπωσδήποτε αντίθετες ιδιότητες.

Άλλοι επιστήμονες την ίδια εποχή μελετούσαν την μεταφορά ηλεκτρισμού μέσω αερίων, που είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Το 1859 ο Γερμανός φυσικός Julius Plucker παρατήρησε ότι σε ένα γυάλινο σωλήνα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση αερίου (δηλ. χαμηλή πίεση), με ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, όταν εφαρμοζόταν μια σχετικά μεγάλη διαφορά δυναμικού η κάθοδος μετατρέποταν σε "πηγή ακτίνων" που ονομάστηκαν καθοδικές ακτίνες (Σχήμα 6.3). Αν δε η επιφάνεια απέναντι από την κάθοδο είναι καλυμμένη με κάποια χρωστική ουσία, οι καθοδικές ακτίνες θα κάνουν αυτή την επιφάνεια να φθορίζει δηλ. να φαίνεται φωτεινή.

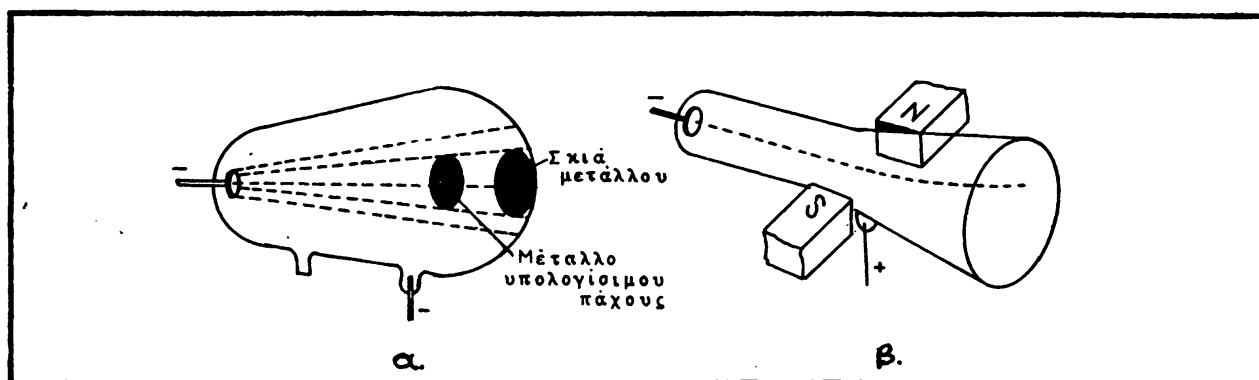
Την αρχική παρατήρηση του Plucker ακολούθησαν μια σειρά από παρατηρήσεις άλλων επιστημόνων κυρίως των Hittorf (1869), Crookes (1879), Perrin (1895) και Thomson (1897). Μεταξύ άλλων





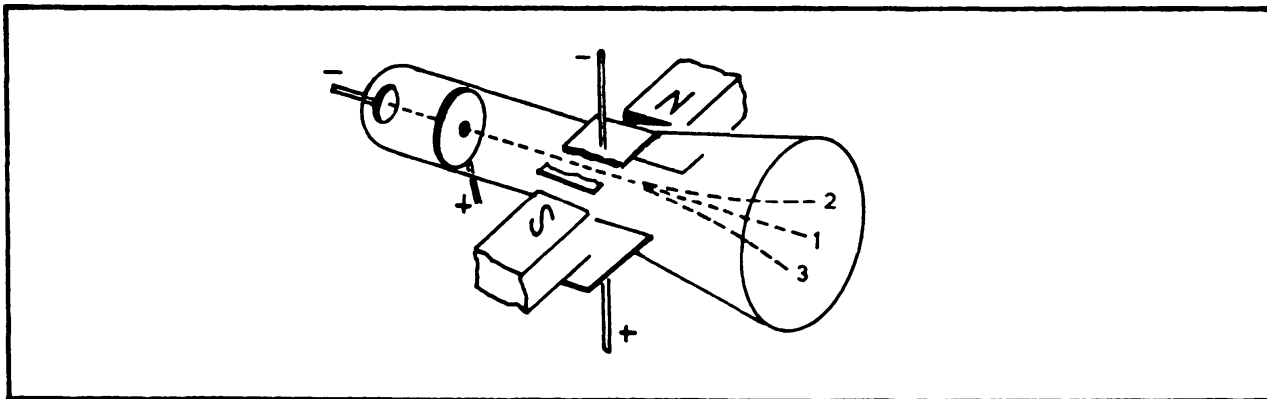
ΣΧΗΜΑ 6.3 Τρόπος δημιουργίας καθοδικών ακτίνων.

αποδείχτηκε ότι οι καθοδικές ακτίνες παρουσιάζονται ανεξάρτητα από το είδος του αερίου που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες μέσα στον σωλήνα κενού. Επίσης οι καθοδικές ακτίνες δεν διαπερνούν μέταλλα υπολογίσιμου πάχους, μια και τοποθέτηση ενός τέτοιου κομματιού μετάλλου στον δρόμο των καθοδικών ακτίνων οδηγεί στον σχηματισμό σκιάς του μετάλλου πάνω στην φθορίζουσα οθόνη. Αντίθετα έχουν αρκετά μεγάλη ενέργεια ώστε να θερμαίνουν μέχρι τήξης και εξαέρωσης πολύ λεπτά φύλλα μετάλλου. Ο Γάλλος Perrin το 1895 έδειξε ότι οι καθοδικές ακτίνες πρέπει να είναι αρνητικά φορτισμένες αφού εκτρέπονταν από ένα μαγνήτη εκατέρωθεν του σωλήνα με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και αρνητικά φορτισμένα σωματίδια (Σχήμα 6.4β).



ΣΧΗΜΑ 6.4 Οι καθοδικές ακτίνες δεν διαπερνούν μέταλλα υπολογίσιμου πάχους (α) και εκτρέπονται από μαγνητικό πεδίο όπως αρνητικά φορτισμένα σωματίδια (β).

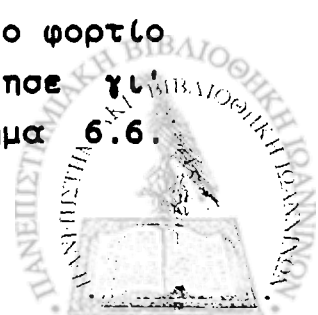
Την ίδια περίπου εποχή ο Άγγλος φυσικός J.J. Thomson χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, που εφάρμοσε σε σωλήνα κενού υπό τάση, μελέτησε την εκτροπή των καθοδικών ακτίνων εξ αιτίας τόσο του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού όσο και του μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 6.5). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε εκτροπή των καθοδικών ακτίνων πανομοιότυπη με την αναμενόμενη εκτροπή, αρνητικά φορτισμένου σωματιδίου. Γνωρίζοντας την ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου και μετρώντας την απόκλιση των καθοδικών ακτίνων εξ αιτίας του εφαρμοζόμενου πεδίου, ο Thomson μπόρεσε να υπολογίσει τον λόγο φορτίου προς μάζα (e/m) των καθοδικών ακτίνων. Έτσι οι καθοδικές ακτίνες "έγιναν ξαφνικά" αρνητικά φορτισμένα σωματίδια με καθορισμένο λόγο φορτίου προς μάζα. Το ηλεκτρόνιο του Stoney τώρα μετονομάστηκε από τον Thomson σαν η βασική μονάδα αρνητικού φορτίου με προκαθορισμένο λόγο φορτίου προς μάζα.



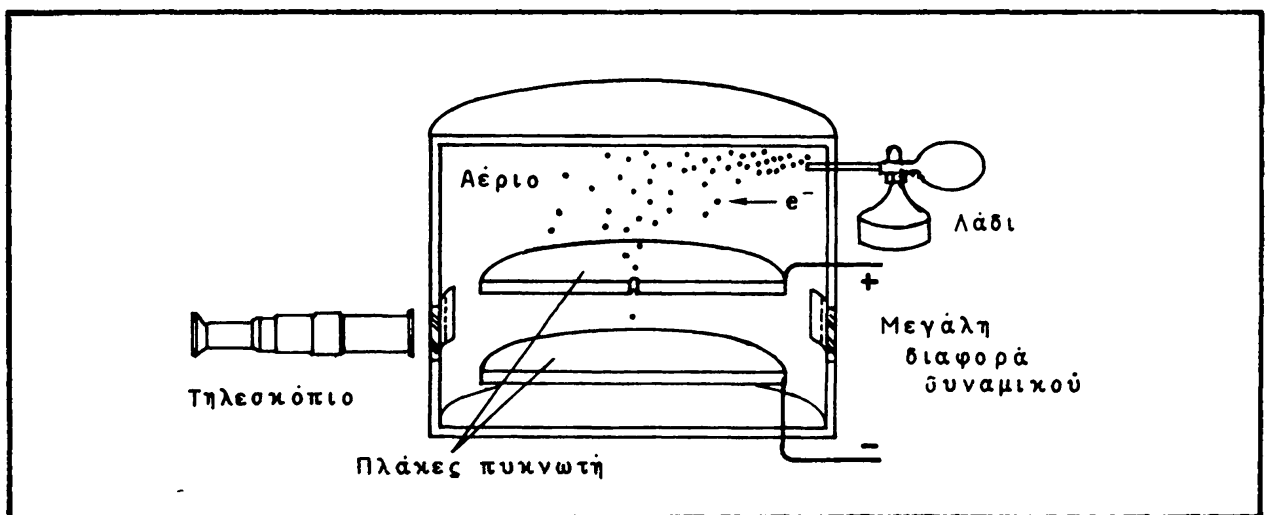
ΣΧΗΜΑ 6.5 Πείραμα του Thomson για υπολογισμό του (e/m) καθοδικών ακτίνων (ηλεκτρονίων). Η άνοδος έχει μια μικρή τρύπα ώστε να περνά μια δέσμη ακτίνων με μικρή διάχυση που να φτάνει στην φθορίζουσα οθόνη στο σημείο 1. Με εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου οι ακτίνες φαίνονται στο σημείο 2, ενώ με εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου στο σημείο 3.

6.4 Μέτρηση του φορτίου του ηλεκτρονίου. Πειράματα Millikan.

Ο Αμερικανός φυσικός Robert Millikan μετά από τριών χρόνων προσπάθειες (1906-1909) κατόρθωσε να μετρήσει το φορτίο του ηλεκτρονίου. Η συσκευή που έφτιαξε και χρησιμοποίησε για αυτό τον σκοπό ήταν αρκετά απλή όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.6.



Σε ένα κλειστό θάλαμο υπάρχουν δύο πλάκες ενός πυκνωτή (η "πάνω πλάκα" έχει ένα μικρό άνοιγμα) ενώ ο χώρος μεταξύ των πλακών φωτίζεται από μία λάμπα έξω από τον θάλαμο και παρατηρείται από ένα τηλεσκόπιο που έχει χαραγμένες διαβαθμίσεις στον προσοφθάλμιο ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση απόστασης. Ακριβώς πάνω από το άνοιγμα της πάνω πλάκας και σε κάποιο ύψος είναι το στόμιο ενός σωλήνα από τον οποίο βγαίνουν μικρές σταγόνες λαδιού. Το αέριο που βρίσκεται μέσα στον θάλαμο έχει βομβαρδιστεί από ακτίνες X (βλ. Σχ. 6.6) και έχει ιονιστεί δηλαδή διασπαστεί σε ηλεκτρόνια (αρνητικά) και θετικά φορτισμένα σωματίδια*. Οι σταγόνες λαδιού πέφτουν υπό την επίδραση του πεδίου βαρύτητας και ορισμένες απ' αυτές εκφορτώνονται ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από τον περιβάλλοντα χώρο. Όταν οι σταγόνες λαδιού μπου ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή (δηλαδή στον υπό παρατήρηση χώρο) ο παρατηρητής μετράει τον χρόνο που απαιτείται για να διανύσουν μια συγκεκριμένη απόσταση (όπως φαίνεται στις διαβαθμίσεις του τηλεσκοπίου) υπο την επήρεια του πεδίου βαρύτητας. Συνδέοντας τις πλάκες του πυκνωτή με ένα ηλεκτρικό στοιχείο αυτόματα δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο και η αρνητικά φορτισμένη



ΣΧΗΜΑ 6.6 Πείραμα Millikan για τον προσδιορισμό του φορτίου ηλεκτρονίου.

* Ένας άλλος τρόπος παραγωγής ηλεκτρονίων γι' αυτό το πείραμα είναι η τοποθέτηση μιας ποσότητας Ραδίου το οποίο εκπέμπει μεταξύ άλλων β σωματίδια, που είναι ένα άλλο όνομα για τα ηλεκτρόνια.



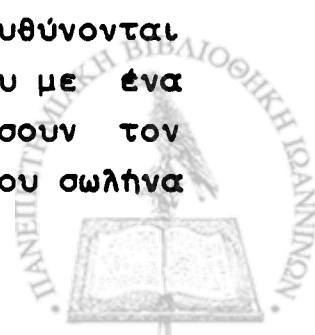
σταγόνα ταξιδεύει τώρα προς τα πάνω (προς την θετική πλάκα). Πάλι γίνεται μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για την κάλυψη μιας συγκεκριμένης απόστασης και από αυτές τις μετρήσεις μπορεί να υπολογιστεί το αρνητικό φορτίο κάθε σταγόνας που έχει παρατηρηθεί (ας σημειωθεί ότι η μάζα των ηλεκτρονίων είναι πάρα πολύ μικρή συγκρινόμενη με αυτή της σταγόνας λαδιού γι' αυτό και δεν λαμβάνεται υπ' όψη). Από αυτούς τους υπολογισμούς ο Millikan παρατήρησε ότι κάθε φορτίο σταγόνας ήταν ένα ακέραιο πολλαπλάσιο της τιμής $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb και συνεπέρανε ότι τόσο θα πρέπει να είναι και το βασικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Το σημαντικό για τα πειράματα του Millikan είναι ότι επιβεβαίωσε πλήρως την θεωρία του Stoney για τον "κβαντισμό" του ηλεκτρικού φορτίου (τουλάχιστον του αρνητικού). Εξήγησε δε πειράματα που είχαν γίνει μέχρι και πριν 80 χρόνια, όπως τους νόμους της ηλεκτρόλυσης του Faraday. Δηλαδή απέδειξε ότι η συγκεκριμένη ποσότητα ηλεκτρισμού που καταναλώνεται στην ηλεκτρόλυση δεν είναι τίποτε άλλο παρά ο αριθμός ατόμων που ηλεκτρολύονται επί το φορτίο που δημιουργείται (π.χ. $1,6 \times 10^{-19}$ Coul. για NaCl, διπλάσιο για δισθενή κατιόντα κλπ.).

Παράμεινε τώρα να διερευνήσουμε την φύση του θετικού φορτίου, μια και η ύπαρξή του ήταν γνωστή από τον Coulomb και πριν ακόμη. Γι' αυτό πρέπει να πάμε πίσω μερικές δεκαετίες και πάλι.

6.5 Διαυλικές ακτίνες: ο φορέας του θετικού φορτίου.

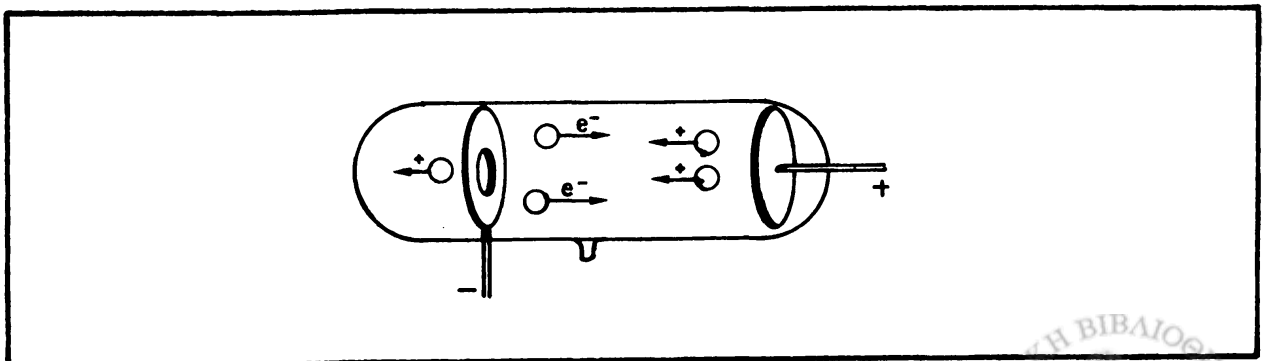
Η μελέτη των καθοδικών ακτίνων οδήγησε και στην ανακάλυψη "ακτίνων" αντίθετης φοράς από τις καθοδικές. Οι πρώτες παρατηρήσεις έγιναν από τον Eugen Goldstein το 1886 που παρατήρησε ότι αν σε ένα σωλήνα "κενού" παρέμεινε αρκετό αέριο, τότε μετά την εφαρμογή υψηλής διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και την εμφάνιση καθοδικών ακτίνων, εμφανίστηκαν ακτίνες αντίθετης φοράς, δηλαδή που κατευθύνονται προς την κάθοδο. Αν δε η κάθοδος έχει σχήμα κύκλου με ένα εσωτερικό άνοιγμα τότε αυτές οι ακτίνες θα διαπεράσουν τον "δίαυλο" και θα κτυπήσουν στο απέναντι τοίχωμα του σωλήνα



κενού (Σχήμα 6.7). Η συστηματική μελέτη των διαυλικών ακτίνων έγινε από τους W. Wien (1898) και J. J. Thomson (1906). Μεταξύ άλλων έγινε κατανοητό ότι:

1. Οι διαυλικές ακτίνες εκτρέπονται από ηλεκτρικό ή και μαγνητικό πεδίο πανομοιότυπα με θετικά φορτισμένα σωματίδια
2. Οι τιμές του λόγου φορτίου προς μάζα (e/m) των διαυλικών ακτίνων εξαρτώνται από το αέριο που χρησιμοποιείται στον σωλήνα.

Η πιο ψηλή τιμή για (e/m) διαυλικών ακτίνων παρατηρήθηκε για αέριο υδρογόνο και η τιμή (e/m) ελαττωνόταν ενόσω το μοριακό βάρος του αερίου (βλ. Κεφ. 8, περιοδικός πίνακας) αυξανόταν. Η εξήγηση που δόθηκε για το υδρογόνο ήταν ότι αυτό το στοιχείο ήταν το πρώτο στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων με το μικρότερο ατομικό βάρος. Εφ' όσον είχε σθένος +1 (βλ. Κεφ. 8) τότε θα πρέπει να είχε ένα ηλεκτρόνιο μόνο. Έτσι οι καθοδικές ακτίνες (ηλεκτρόνια με πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια) μπορούσαν μετά από σύγκρουση με άτομα υδρογόνου να απομακρύνουν από τα άτομα υδρογόνου τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια. Έτσι το υδρογόνο από ηλεκτρικά ουδέτερο (όπως όλα τα άτομα και μόρια στην αέρια φάση) μετατρέποταν σε θετικό ιόν αφού είχε χάσει ένα ηλεκτρόνιο. Το ιόν ατόμου υδρογόνου που παραγόταν με αυτό τον τρόπο θεωρήθηκε σαν το βασικό θετικό φορτίο και γι' αυτό ονομάστηκε πρωτόνιο. Σε αναλογία με το ηλεκτρόνιο, όλα τα θετικά φορτία είναι πολλαπλάσια του φορτίου του πρωτονίου. Επίσης, επειδή το άτομο του υδρογόνου είναι ουδέτερο το φορτίο του πρωτονίου θα πρέπει να είναι ίσο και αντίθετο με αυτό του ηλεκτρονίου.



ΣΧΗΜΑ 6.7 Διαυλικές (+) και καθοδικές ακτίνες (-).



Γνωρίζοντας το φορτίο του πρωτονίου και την τιμή (e/m) για το ιόν υδρογόνου στις διαυλικές ακτίνες, μπορούμε να υπολογίσουμε την μάζα του πρωτονίου. Η μάζα αυτή είναι 1836 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ηλεκτρονίου.

Η ανακάλυψη του στοιχειώδους ηλεκτρονικού φορτίου, θετικού και αρνητικού, ήταν από τις σημαντικώτερες στην προσπάθεια των επιστημόνων να κατανοήσουν την φύση της ύλης. Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε πως η μέχρι τότε γνώση χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία μοντέλων σχετικά με τη δομή του ατόμου. Θα πρέπει όμως να μελετήσουμε λεπτομερειακά τις προόδους σε έναν άλλο τομέα της επιστήμης, τον ηλεκτρομαγνητισμό και την οπτική γιατί και οι δύο είναι στενά συνδεδεμένες με τα φαινόμενα της ατομικής και μοριακής δομής.

6.6. Ηλεκτρομαγνητική θεωρία. Ανακάλυψη των ακτίνων Χ.

Ο νόμος του Coulomb ήταν η πρώτη παρατήρηση πάνω στο θέμα του ηλεκτρισμού που έδωσε το έναυσμα για μια πληθώρα μελετών και πειραμάτων. Έτσι έγιναν γνωστές οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρισμού και μαγνητισμού, τα φαινόμενα της μαγνητικής επαγωγής ηλεκτρικού ρεύματος κ.α. Όλο αυτό το σύνολο των παρατηρήσεων και πορισμάτων ο Σκωτσέζος φυσικός James Clerk Maxwell (1865) το συνόψισε σε τέσσερες διαφορετικές διανυσματικές εξισώσεις που αποτελούν την πεμπτουσία του ηλεκτρομαγνητισμού. Για τους σκοπούς της χημείας δύο είναι τα πορίσματα που έχουν την μεγαλύτερη σημασία:

1. το ηλεκτρικό φορτίο ούτε δημιουργείται από το μηδέν, ούτε και εξαφανίζεται εις το μηδέν.
2. φορτίο το οποίο επιταχύνεται μέσα σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ίση με την ταχύτητα του φωτός.

Το δεύτερο σημείο είναι σημαντικό γιατί προβλέπει από την μια αλληλοεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, ύλης και ακτινοβολίας και από την άλλη προβλέπει την ύπαρξη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ταχύτητα του φωτός. Δηλαδή το ορατό φως δεν είναι παρά ένα μικρό μέρος όλου του



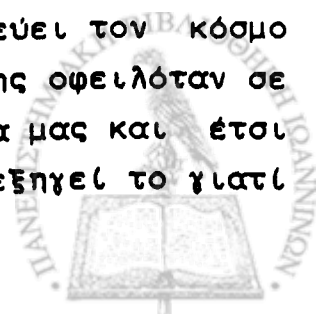
φάσματος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (κυμάτων). Όλες οι ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες έχουν την ίδια ταχύτητα (αυτήν του φωτός), έχουν όμως διαφορετικό μήκος κύματος και συχνότητα από ότι το ορατό φως.

Η πρόβλεψη του Maxwell για ηλεκτρομαγνητικά κύματα επαληθεύτηκε σε μερικά χρόνια από τον Hertz με την ανίχνευση των γνωστών "Έρτζιανών κυμάτων" (ραδιοκύματα) που είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, και από τον επίσης Γερμανό Konrad Röntgen (1895) που ανακάλυψε τις ακτίνες X. Οι ακτίνες X πρωτοπαρατηρήθηκαν σε σωλήνες κενού υπό τάση και είχαν σαν πηγή το σημείο όπου οι καθοδικές ακτίνες πρόσκρουαν πάνω στην φθορίζουσα επιφάνεια. Οι ακτίνες X έχουν την ικανότητα να διαπεράσουν όλες τις μη μεταλλικές ουσίες κάποιου πάχους ενώ αντίθετα τα μέταλλα είναι δύσκολο να διαπεραστούν από αυτές τις ακτίνες. Η ταχύτητα των ακτίνων X είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός και το μήκος κύματός τους πιο χαμηλό από αυτό του ορατού φωτός. Επίσης, οι ακτίνες X αφήνουν αποτυπώματα πάνω σε φωτογραφική πλάκα. Οι γιατροί της εποχής κατάλαβαν αμέσως τις μεγάλες δυνατότητες των ακτίνων X για διαγνωστικούς σκοπούς, κάτι που με πολλές παραλλαγές διευρύνεται μέρα με τη μέρα.

Όταν μελετήσουμε λεπτομερειακά την ατομική δομή (Κεφ.7) θα δούμε με ποιά ακριβώς τρόπο παράγονται οι ακτίνες X και θα μελετήσουμε την εφαρμογή τους στην κρυσταλλογραφία για την μελέτη της δομής μορίων. Πρωτού όμως ασχοληθούμε μ' αυτό θα πρέπει να δούμε με κάθε λεπτομέρεια τι είναι το "φως" και να μελετήσουμε το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο που ήταν και το "βάπτισμα του πυρός" για μια καινούργια θεώρηση του φωτός και των επιδράσεών του πάνω στην ύλη.

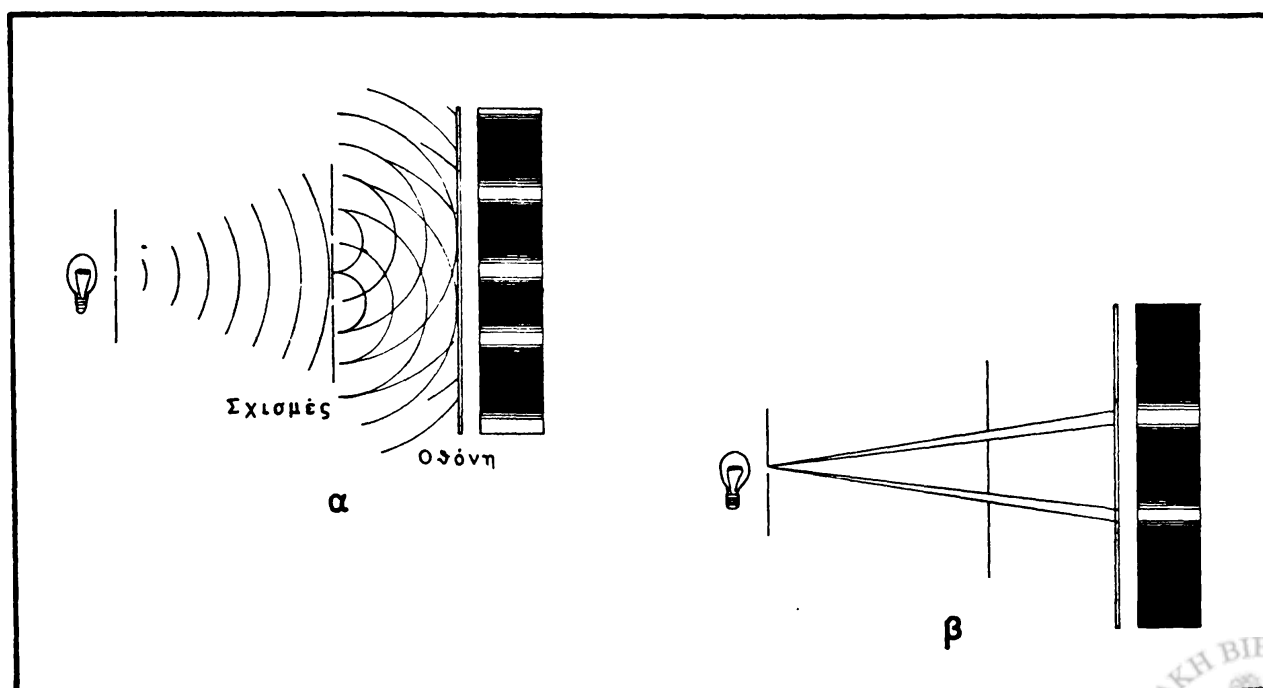
6.7 Σωματιδιακή και κυματική θεωρία του φωτός.

Το φως απασχόλησε τους κατά καιρούς φιλοσόφους και φυσιοδίφες ακριβώς επειδή είναι αυτό που ζωντανεύει τον κόσμο μας. Ο Πυθαγόρας πίστευε ότι η αίσθηση της όρασης οφειλόταν σε μικρά φωτεινά σωματίδια που έφευγαν από τα μάτια μας και έτσι είχαμε την αίσθηση της όρασης. Αυτό φυσικά δεν εξηγεί το γιατί

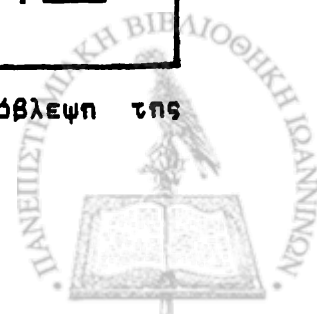


δεν βλέπουμε την νύχτα χωρίς φανάρι οπότε δεν του δόθηκε συνέχεια!! Ο Νεύτων εξήγησε το φως και τα φαινόμενα με φακούς και κάτοπτρα προτείνοντας το φως σαν μια συλλογή σωματιδίων που προχωρούν πάντα σε ευθεία γραμμή χωρίς να επηρεάζονται από το πεδίο βαρύτητας. Διείδε ότι το φως θα πρέπει να έχει διαφορετική ταχύτητα σε διάφορα μέσα στα οποία και ταξιδεύει, από τα πειράματα με τον δείκτη διάθλασης του φωτός. Επίσης ο Νεύτων ήταν ο πρώτος που με την βοήθεια πρισμάτων ανέλυσε το ηλιακό φως στα γνωστά χρώματα της ίριδας, χωρίς όμως να μπορέσει να εξηγήσει πλήρως αυτό το φαινόμενο με την σωματιδιακή θεωρία.

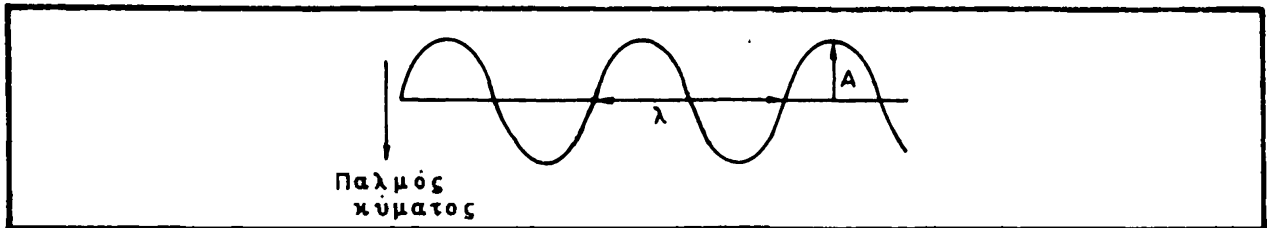
Στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα παρατηρήθηκαν μερικά καινούργια φαινόμενα με το φως τα οποία δεν ήταν δυνατό να εξηγηθούν με την σωματιδιακή θεωρία. Για παράδειγμα, το φαινόμενο του σχηματισμού εναλλασσόμενων σκοτεινών και φωτεινών λωρίδων (συμβολή του φωτός) που παρουσιάζεται σε μια οθόνη πίσω από δύο πολύ λεπτές σχισμές, αντιβαίνει την σωματιδιακή θεωρία. Η τελευταία προβλέπει ότι το φως θα σχηματίσει δύο φωτεινές "σχισμές" στην οθόνη και τίποτε άλλο (Σχήμα 6.8). Ο μόνος τρόπος για να εξηγήσει το φαινόμενο ήταν να υποτεθεί ότι το φως είναι εγκάρσιο κύμα, δηλαδή κύμα που



ΣΧΗΜΑ 6.8 Συμβολή του φωτός (Πείραμα Young) (α), και πρόβλεψη της σωματιδιακής θεωρίας για το πείραμα.

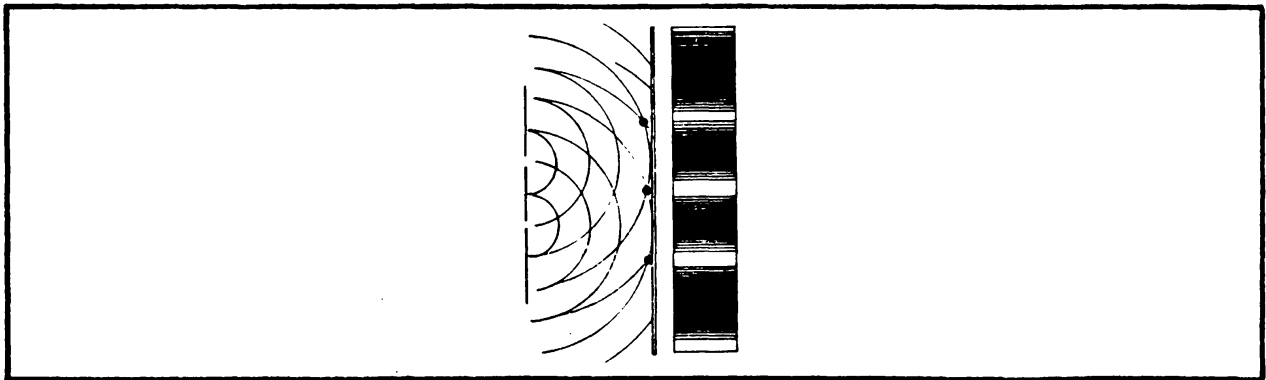


πάλλεται σε κατεύθυνση κάθετη προς την κατεύθυνση διάδοσής του (Σχήμα 6.9). Οπότε στο πείραμα της συμβολής αν θεωρήσουμε ότι



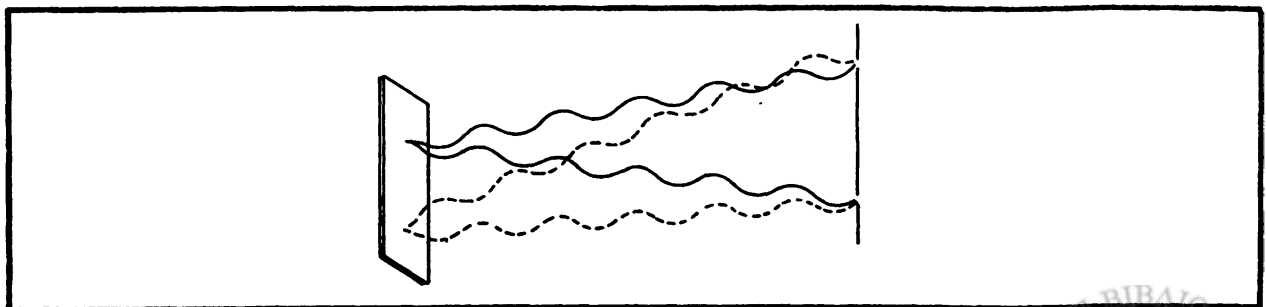
ΣΧΗΜΑ 6.9 Παράσταση εγκάρσιου κύματος. Α: πλάτος παλμού ή ταλάντωσης, λ: μήκος κύματος.

κάθε σχισμή στέλνει τα κύματα του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις τότε θα δούμε ότι στην οθόνη θα "συμβάλλονται" τα κύματα από τις δύο σχισμές ώστε το μέγιστο του παλμού να προστίθενται (φωτεινή λωρίδα) ενώ αν έχουν 180 διαφορά φάσης να αλληλοακυρώνονται (Σχήματα 6.10, 6.11). Ας σημειωθεί ότι το



ΣΧΗΜΑ 6.10 Τα ημικύκλια σκιαγραφούν ένα μήκος κύματος οπότε η τομή τους κοντά στην οθόνη μας δείχνει κύματα σε διαφορά φάσης 0 (φωτεινές λωρίδες). Ανάμεσά τους η διαφορά φάσης φτάνει στους 180 (κέντρο σκοτεινής λωρίδας).

φαινόμενο της συμβολής δεν μπορεί να εξηγηθεί αν το φως θεωρηθεί επίμηκες κύμα, δηλ. ακριβώς όπως ο ήχος.

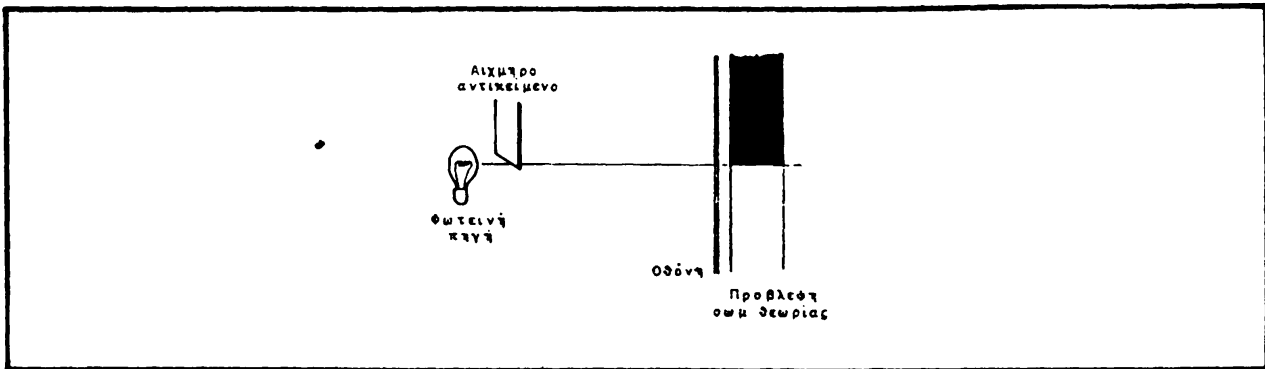


ΣΧΗΜΑ 6.11 Πρόσθεση και ανάλυση εγκάρσιων κυμάτων.



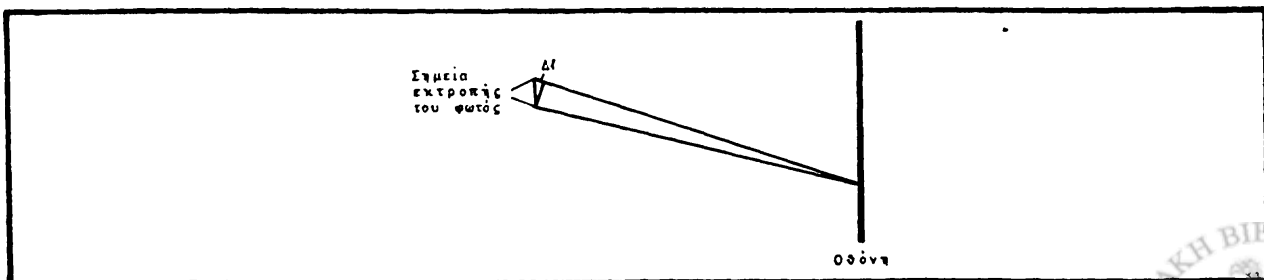
6.8 Περίθλαση και πόλωση του φωτός.

Ένα φαινόμενο που μοιάζει πολύ με την συμβολή του φωτός είναι η περίθλαση, δηλαδή ο σχηματισμός εναλλασσόμενων φωτεινών και σκοτεινών "σκιών" αντί της μιας σκιάς που προβλέπει η σωματιδιακή θεωρία (Σχήμα 6.12). Η εξήγηση αυτού του φαινομένου είναι ανάλογη με την εξήγηση που δόθηκε για την συμβολή του φωτός. Δηλαδή η άκρη του αιχμηρού αντικειμένου είναι τόπος πολλαπλής εκτροπής των κυμάτων φωτός που προέρχονται από την σημειακή φωτεινή πηγή. Τα κύματα εκτρέπονται προς όλες τις κατευθύνσεις και όσα από αυτά πάνε



ΣΧΗΜΑ 6.12 Περίθλαση του φωτός. Η σωματιδιακή θεωρία προβλέπει τον σχηματισμό μιας απλής σκιάς εφ' όσον το φως προέρχεται από σημειακή φωτεινή πηγή.

προς την οθόνη θα "συμβάλλονται" πάνω στην οθόνη ανάλογα με την διαφορά φάσης στην οποία βρίσκονται: όσα κύματα φτάνουν με διαφορά φάσης 0 προστίθεται και μας δίνουν ένα φωτεινό σημείο, ενώ όσα έχουν διαφορά φάσης 180° αλληλοαναιρούνται. Έτσι δημιουργούνται διαδοχικά φωτεινές και σκοτεινές λωρίδες ή "σκιές" όπου οι πρώτες αντιστοιχούν σε διαφορά φάσης 0 και οι δεύτερες σε διαφορά 180° . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.13 η διαφορά φάσης προκύπτει από την διαφορά στο μήκος που



ΣΧΗΜΑ 6.13 Η διαφορά μήκους οδηγεί σε διαφορά φάσης.



ταξιδεύουν τα δύο κύματα φωτός που προστίθενται ή αλληλοαναιρούνται.

Έτσι έχουμε:

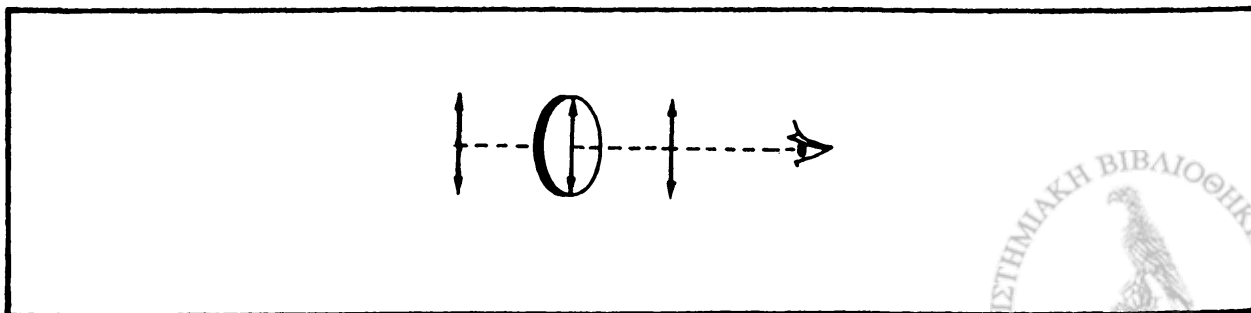
Διαφορά μήκους: ακέραιο πολλαπλάσιο φωτεινές λωρίδες
μήκους κύματος ($n\lambda$, όπου $n=0,1,2,\dots$)

ενώ:

Διαφορά μήκους: περιττό πολλαπλάσιο σκοτεινές λωρίδες
ημι-μήκους κύματος
($n\lambda/2$, όπου $n=1,3,5,7,\dots$)

Από την εξήγηση και των δύο φαινομένων γίνεται κατανοητό ότι πρόκειται για δύο περιπτώσεις όπου έχουμε πρόσθεση ή αλληλοαναιρέση κυμάτων φωτός. Οι όροι συμβολή και περίθλαση χρησιμοποιούνται πολλές φορές εναλλάξ και σε ορισμένες περιπτώσεις έχει επικρατήσει ο ένας (π.χ. περίθλαση ακτίνων X όπως θα δούμε στο Κεφ.9).

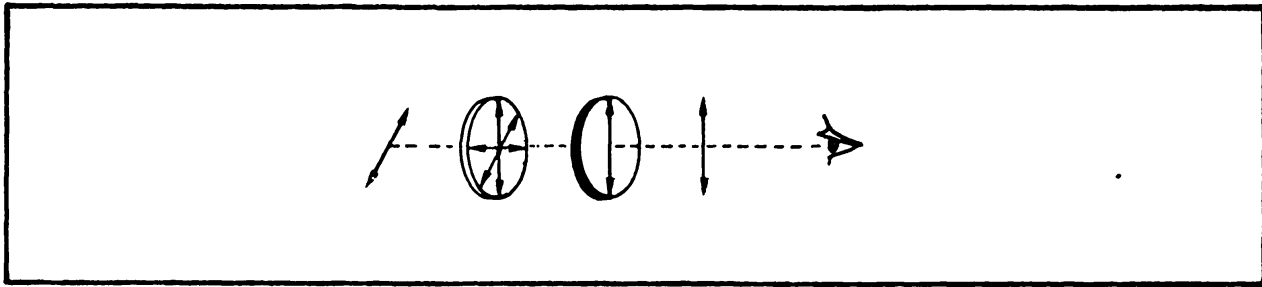
Η πόλωση του φωτός είναι ένα άλλο φαινόμενο όπου καταδεικνύεται ότι το φως είναι εγκάρσιο κύμα. Η πόλωση παρατηρήθηκε σε φως που είχε περάσει μέσα από συγκεκριμένα πρίσματα (πρίσματα καλσίτου). Μια πιο γνωστή μας εφαρμογή της πόλωσης είναι τα γυαλιά polaroid τα οποία είναι φτιαγμένα ώστε οι ίνες τους να επιτρέπουν την διείσδυση φωτός το οποίο πάλλεται με άξονα παράλληλο αυτού των ινών (Σχήμα 6.14). Έτσι από το γυαλί polaroid θα βγει φως του οποίου το κύμα θα προχωρεί στην ίδια κατεύθυνση όπως και πριν και θα πάλλεται σε άξονα παράλληλο των αξόνων των ινών. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 6.14 το φως που πέφτει πάνω στο γυαλί polaroid δεν είναι πολωμένο και αποτελείται από άπειρα κύματα που πάλλονται σε επίπεδο κάθετο της κατεύθυνσης μετάδοσης του φωτός. Μέσα όμως σ' αυτό το επίπεδο η κατεύθυνση παλμού του κάθε κύματος είναι τυχαία. Αυτή η κατεύθυνση μπορεί να αναλυθεί σε δύο επί μέρους



ΣΧΗΜΑ 6.14 Παραγωγή γραμμικά πολωμένου φωτός.

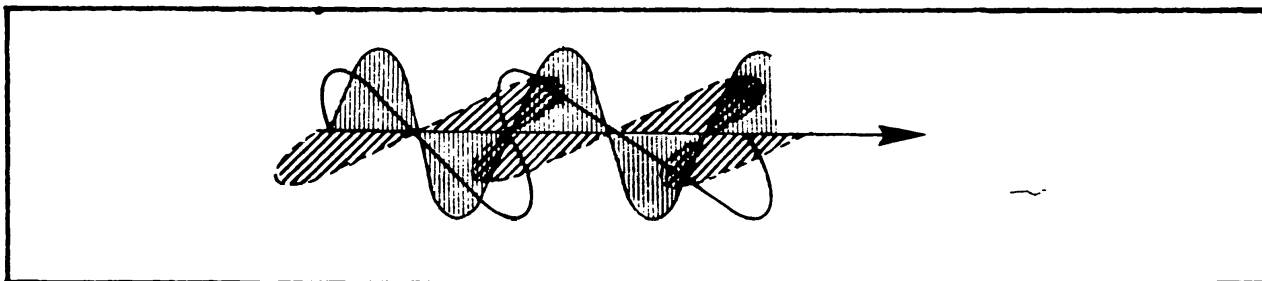


συνιστώσες, μια παράλληλη και μια κάθετη προς τον άξονα των ινών του γυαλιού (Σχήμα 6.15). Από τις δύο συνιστώσες η κάθετη



ΣΧΗΜΑ 6.15 Ανάλυση του τρόπου λειτουργίας των γυαλιών polaroid.

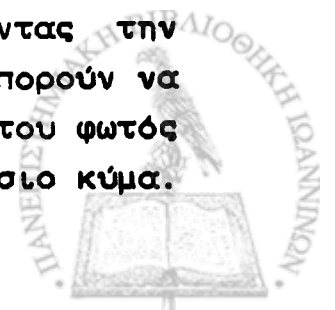
προς τον άξονα του γυαλιού polaroid θα σταματηθεί (ή παρεμποδιστεί) από το γυαλί, ενώ η παράλληλη προς τον άξονα θα περάσει. Όμως όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.16 το πλάτος του κύματος που περνάει από το γυαλί έχει τώρα μειωθεί και κατά



ΣΧΗΜΑ 6.16 Ανάλυση κύματος φωτός σε δύο συνιστώσες.

συνέπεια μειώνεται και η ένταση του φωτός που είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους ταλάντωσης. Αυτός είναι ο λόγος που τα γυαλιά polaroid μειώνουν σημαντικά την ένταση του φωτός που αφήνουν να διαπεράσει, δηλαδή αφήνουν από κάθε προσπίπτον κύμα μόνο την συνιστώσα που είναι παράλληλη προς τον άξονα του γυαλιού. Με την ίδια λογική αν έχουμε δύο γυαλιά polaroid περιστρέφοντας το ένα σε σχέση με το άλλο θα δούμε ότι όταν και οι δύο άξονες είναι παράλληλοι μεταξύ τους, το εξερχόμενο φως έχει την μεγαλύτερη δυνατή ένταση. Αντίθετα όταν οι δύο άξονες είναι κάθετοι μεταξύ τους δεν επιτρέπεται σε κανένα κύμα να περάσει, αφού όσα περνούν από το πρώτο γυαλί ανακόπτονται τελείως από το δεύτερο.

Οι φοιτητές θα πρέπει να αποδείξουν, χρησιμοποιώντας την πιο πάνω λογική, γιατί τα φαινόμενα της πόλωσης δεν μπορούν να αποδειχθούν ή να εξηγηθούν με την σωματιδιακή θεωρία του φωτός ή αν δεχτούμε ότι το φως είναι επίμυκες και όχι εγκάρσιο κύμα.



6.9 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το φως είναι και κύμα και σωματίδιο!!

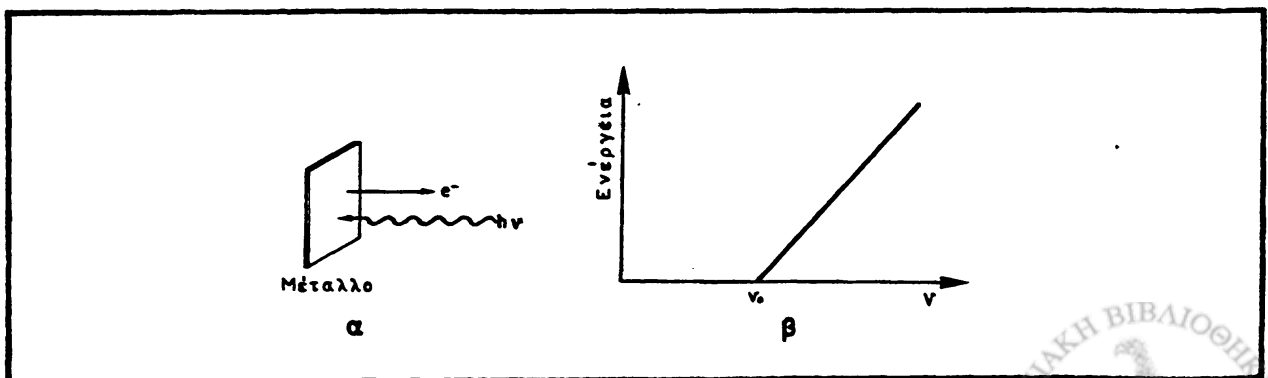
Προς το τέλος του περασμένου αιώνα ο Γερμανός φυσικός Heinrich Hertz (1887) παρατήρησε ότι ορισμένα μέταλλα αν βομβαρδιστούν από υπεριώδες ή ορατό φως (ανάλογα με το μέταλλο) εκπέμπουν ηλεκτρόνια (Σχήμα 6.17). Η παρατήρηση επιβεβαιώθηκε από τον J.J.Thomson (1898) που μετά από συστηματική μελέτη του φαινομένου κατάληξε στα εξής συμπεράσματα:

1. Για κάθε μέταλλο η εκπομπή ηλεκτρονίων απαιτεί ακτινοβολία μιας ελάχιστης συχνότητας. Οποιαδήποτε ακτινοβολία με μικρότερη συχνότητα δεν προκαλεί ούτε και μία εκπομπή ηλεκτρονίου.

2. Για το συγκεκριμένο μέταλλο η αύξηση της συχνότητας της ακτινοβολίας πάνω από την ελάχιστη χωρίς αύξηση της έντασης δεν προκαλεί μεγαλύτερη εκπομπή ηλεκτρονίων αλλά τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων με μεγαλύτερη μέση κινητική ενέργεια.

3. Για το συγκεκριμένο πάλι μέταλλο, εφ' όσον η συχνότητα είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη απαιτούμενη τότε αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.

Το 1900 ο Γερμανός φυσικός Max Planck πρότεινε μια καινούργια θεώρηση για το φως, για να εξηγήσει την ακτινοβολία που εκπεμπούταν από πολύ θερμό σώμα. Συγκεκριμένα ο Planck πρότεινε ότι το φως είναι κύμα αλλά κάθε κύμα είναι ταυτόχρονα και μια μικρή και αδιαίρετη μονάδα ενέργειας (ή κβάντο,



ΣΧΗΜΑ 6.17 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. (α) σχηματική διάταξη του φαινομένου, (β) σχέση συχνότητας ακτινοβολίας και κινητικής ενέργειας εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.

quantum). Η σχέση μεταξύ ενέργειας του κύματος και της συχνότητάς του* προτάθηκε σαν:

$$E = h \nu$$

όπου E και ν η ενέργεια και συχνότητα αντίστοιχα και h μια σταθερά, που ονομάστηκε αργότερα σταθερά του Planck και ισούται με:

$$h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J.sec}$$

Υπενθυμίζουμε ότι για την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ισχύει και η σχέση:

$$c = \lambda \nu$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος της συγκεκριμένης ακτινοβολίας. Άρα η σχέση ενέργειας και μήκους κύματος είναι:

$$\frac{h c}{\lambda}$$

Η εξήγηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου δόθηκε από τον Einstein (1905) που ακολούθησε την προηγούμενη εισήγηση του Planck. Δηλαδή, η προσπίπτουσα ακτινοβολία στο μέταλλο πρέπει να έχει μιά ελάχιστη συχνότητα ν (και συνεπώς ενέργεια $E = h \nu$) ώστε απορροφώντας όλη αυτή την ενέργεια το ηλεκτρόνιο να μπορέσει να ξεφύγει από την έλξη του ατόμου. Κάθε ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας δεν έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να μπορέσει να απομακρύνει το ηλεκτρόνιο. Υπέθεσε επιπρόσθετα ο Einstein ότι κάθε ηλεκτρόνιο μπορούσε να πάρει ενέργεια από ένα μόνο κβάντο φωτός ή φωτόνιο όπως επίσης ονομάστηκε. Αντίθετα κάθε ακτινοβολία με συχνότητα μεγαλύτερη της ν είναι ικανή να διώξει το ηλεκτρόνιο από το άτομο και εφ' όσον η μεταφορά ενέργειας από το φωτόνιο στο ηλεκτρόνιο είναι πλήρης, τότε η επιπρόσθετη ενέργεια θα εμφανιστεί σαν κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

$$h \nu = E + 1/2 m v^2$$

* Στην κλασική κυματική θεωρία η ενέργεια και η ένταση (δηλ. ενέργεια ανά μονάδα όγκου) είναι ανάλογη του τετράγωνου του πλάτους αιώρησης και δεν έχει σχέση με την συχνότητα.



όπου ν η συχνότητα προσπίπτουσας ακτινοβολίας, m και v η μάζα και ταχύτητα αντιστοίχα του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου και $E = h \cdot \nu$ η απαιτούμενη ενέργεια (ενέργεια ιονισμού) για να φύγει το ηλεκτρόνιο από το άτομο και να μετατραπεί το τελευταίο σε ιόν.

Με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο αναβιώνει και η παλιά σωματιδιακή θεωρία του φωτός με διαφορετική όμως θεώρηση. Σήμερα δεχόμαστε την δυαδική φύση του φωτός, δηλαδή ότι είναι και σωματίδιο (πακέτο) ενέργειας και κύμα. Το βλέπουμε σαν κβάντο ενέργειας όταν πρόκειται να μελετήσουμε τις αλληλεπιδράσεις του με την ύλη στο μοριακό επίπεδο, αν και όπως είδαμε η ενέργεια του εξαρτάται από την κυματική του συχνότητα. Όταν πρόκειται να μελετήσουμε καθαρά κυματικά φαινόμενα, όπως η πρόθλαση και η πόλωση, τότε βλέπουμε το φως σαν κύμα.

6.10 Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Όπως είδαμε σε προηγούμενες παραγράφους η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει την ταχύτητα του φωτός. Όμως μέσα από την σχέση $c = \lambda \nu$ βλέπουμε ότι υπάρχει μια ευρεία, αν όχι απεριόριστη δυνατότητα για ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες διαφορετικής συχνότητας και συνεπώς μήκους κύματος. Εξ αιτίας δε της σχέσεως

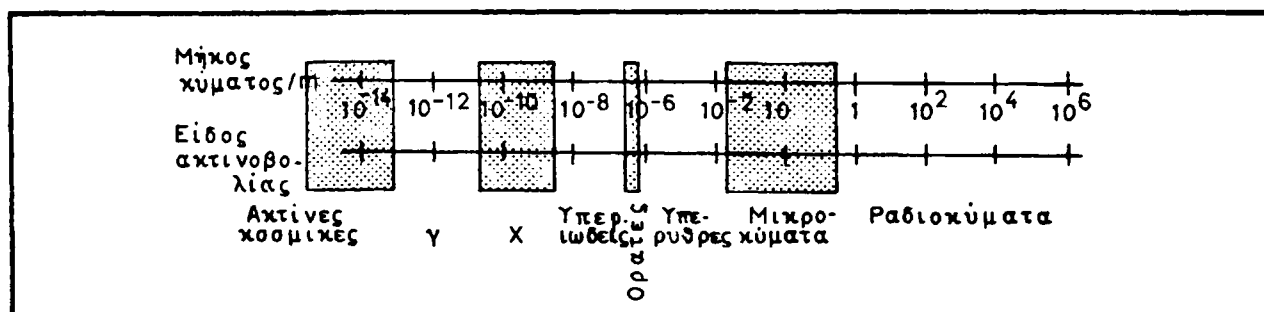
$$E = h \nu$$

για κάθε ακτινοβολία διαφορετικής συχνότητας θα αντιστοιχεί και διαφορετική χαρακτηριστική ενέργεια για την ακτινοβολία. Από την εποχή του Maxwell ήταν γνωστή η ορατή ακτινοβολία και η υπεριώδης. Είδαμε ότι λίγο αργότερα ο Hertz ανακάλυψε τα ραδιοκύματα και ο Rontgen τις ακτίνες X όπου τα πρώτα έχουν πολύ μικρότερη και οι δεύτερες αρκετά μεγαλύτερη συχνότητα (και συνεπώς ενέργεια) από ότι το ορατό φως. Λίγο αργότερα ο Γάλλος Villard (1900) ανίχνευσε την μέχρι τότε ισχυρότερη ακτινοβολία που ονομάστηκαν, ακτίνες γ. Αργότερα οι αστροφυσικοί ανακάλυψαν μια καινούργια ακτινοβολία που μας έρχεται από το διάστημα, που ονομάστηκε κοσμική ακτινοβολία.



Το σύνολο όλων των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών ονομάζεται ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Σχήμα 6.18) και όπως βλέπουμε υπάρχει μια ποικιλία κυμάτων, όπου το κάθε ένα έχει διαφορετικές βιολογικές επιπτώσεις. Ορισμένες από αυτές τις επιπτώσεις θα τις δούμε στα κεφάλαια που ακολουθούν.

Όπως θα γίνει φανερό στα επόμενα κεφάλαια οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης, είναι πολλές και ποικίλες αλλά βασίζονται όλες σε μια αρχή που πρώτα αναφέραμε εξηγώντας το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Είναι το ότι τα στοιχειώδη σωματίδια και φορτία δέχονται ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας (ή μήκους κύματος) και εξ αιτίας αυτής της προσφοράς ενέργειας ακολουθούν ορισμένα άλλα φαινόμενα. Πριν όμως τα μελετήσουμε αυτά θα πρέπει να κατανοήσουμε την δομή των ίδιων των ατόμων και στην συνέχεια των μορίων για να γίνει με την σειρά της κατανοητή η επίδραση της οποιασδήποτε ακτινοβολίας πάνω στην ύλη.

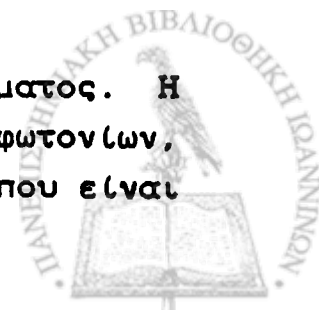


ΣΧΗΜΑ 6.18 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

6.11 Ανακεφαλαίωση

Το ηλεκτρικό φορτίο είναι δύο ειδών, θετικό και αρνητικό. Φορέας του αρνητικού φορτίου είναι το ηλεκτρόνιο (καθοδικές ακτίνες) ενώ φορέας του θετικού φορτίου αποδείχτηκαν οι διαυλικές ακτίνες (πρωτόνια στην περίπτωση του υδρογόνου). Το φορτίο του ηλεκτρονίου είναι ίσο και αντίθετο με αυτό του πρωτονίου και κάθε φορτίο στην φύση είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του στοιχειώδους φορτίου.

Το φως επιδεικνύει ιδιότητες σωματιδίου και κύματος. Η κβαντική θεωρία χαρακτηρίζει το φως σαν ένα άθροισμα φωτονίων, το κάθε ένα από τα οποία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, που είναι



ευθέως ανάλογη της συχνότητας του φωτός. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποτελείται από πολλές ακτινοβολίες, η κάθε μια με διαφορετική ενέργεια και συνεπώς διαφορετικό μήκος κύματος.

Παραπομπές

P.A.M. Dirac "The Evolution of the Phycisist's Picture of Nature", Scientific American May 1963, pp. 45-53.

"Light", ολόκληρο τεύχος, Scientific American, September 1968.

B.A.Morrow "On the Discovery of the Electron", J.Chem. Education, 46, 584 (1969).

J.J.Morwick "What is the Electron Really?" J.Chem. Education, 55, 662, (1978).



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 7

ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

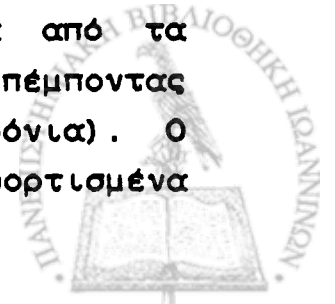
7.1 Εισαγωγή

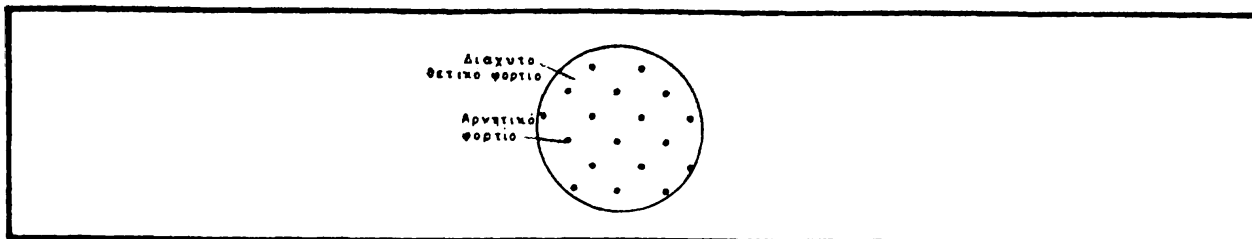
Σε αυτό το κεφάλαιο θα δούμε ποιά είναι τα στοιχειώδη σωματίδια και φορτία που αποτελούν το άτομο, πως είναι κατανεμημένα σε αυτό και βάσει ποιών κανόνων μπορούν να αλλάξουν οι συγκεκριμένες ηλεκτρονικές κατανομές. Θα αναπτύξουμε όλο το θέμα ιστορικά δείχνοντας πως το αρχικό μοντέλο του ατόμου ήταν μια απόπειρα εφαρμογής της κλασσικής Νευτώνιας μηχανικής στον μικρόκοσμο. Αφού δείξουμε πού απέτυχε, θα μελετήσουμε την επαναστατική πρόταση του de Broglie ότι όλα τα σωματίδια έχουν ταυτόχρονα και κυματικό χαρακτήρα, που είναι η άλλη όψη της κβαντικής θεωρίας. Η κατανόηση της ατομικής δομής είναι θεμελιώδους σημασίας για την περαιτέρω κατανόηση του περιοδικού πίνακα των στοιχείων, των χημικών δεσμών και γενικότερα όλων των ιδιοτήτων των διαφόρων χημικών ομάδων.

7.2 Τα μοντέλα δομής του ατόμου του Thomson και του Rutherford.

Οι μελέτες του J.J.Thomson με τις καθοδικές και διαυλικές ακτίνες και αργότερα με το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο τον οδήγησαν (1904) στην διατύπωση ενός μοντέλου για την δομή του ατόμου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, το άτομο ήταν ηλεκτρικά ουδέτερο, όπως όντως είχε επιβεβαιωθεί χιλιάδες φορές μέχρι τότε. Ο Thomson θεώρησε το άτομο σαν μια σφαίρα όπου τα θετικά φορτία καταλαμβάνουν τον μεγαλύτερο χώρο και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα, ενώ τα αρνητικά φορτία βρίσκονται συγκεντρωμένα το κάθε ένα σε ένα συγκεκριμένο σημείο της σφαίρας (Σχήμα 7.1).

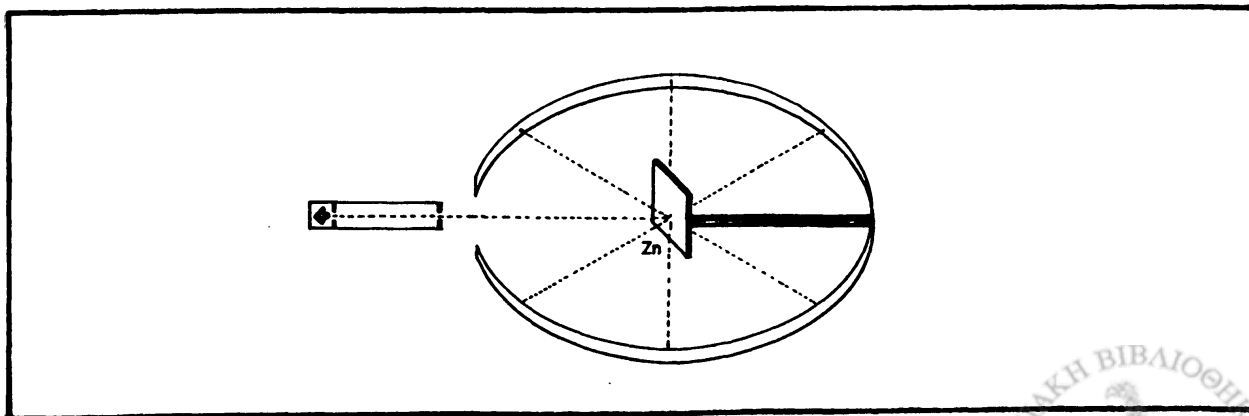
Γύρω στα τέλη του περασμένου αιώνα είχαν ανακαλυφθεί και τα πρώτα ραδιενεργά στοιχεία (βλ.Κεφ. 20) ορισμένα από τα οποία όπως το Ράδιο μετατρέπονταν σε άλλα στοιχεία εκπέμποντας σωματίδια α (πυρήνες ηλίου) και σωματίδια β (ηλεκτρόνια). Ο Rutherford ανακάλυψε ότι τα σωματίδια α ήταν θετικά φορτισμένα





ΣΧΗΜΑ 7.1 Το μοντέλο ατομικής δομής σύμφωνα με τον J.J.Thomson.

και συνεπώς μπορούσαν να επιταχυνθούν σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Οι Rutherford, Geiger και Marsden εκμεταλλεύτηκαν την ιδιότητα αυτή των σωματιδίων α για να μελετήσουν πως εκτρέπονται τα σωματίδια α από ένα πολύ λεπτό φύλλο μετάλλου (π.χ. ψευδαργύρου). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2 το όλο πείραμα αφορούσε την κατανόηση των σωματιδίων α μετά την σύγκρουσή τους με το λεπτό φύλλο μετάλλου. Για να επιτευχθεί αυτό, τα σωματίδια α είχαν επιταχυνθεί αρκετά μέσα σ' ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και σαν μια στενή δέσμη σωματιδίων πρόσκρουσαν πάνω σε ένα λεπτό φύλλο ψευδαργύρου. Γύρω από το λεπτό φύλλο ψευδαργύρου υπήρχε μια οθόνη επικαλυμμένη με ZnS (θειούχο ψευδάργυρο) ο οποίος είναι ευαθής σε προσκρούοντα σωματίδια α . Άφησαν αρκετά σωματίδια α να προσκρούσουν στο λεπτό φύλλο ψευδαργύρου (για να είναι εύκολη η παρατήρηση αργότερα), και μετά κοίταξαν την οθόνη του θείουχου ψευδαργύρου. Πρόσεξαν ότι η πολύ μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων α είχε διασχίσει το λεπτό φύλλο ψευδαργύρου και καταλήξει ακριβώς στην προέκταση της αρχικής κατεύθυνσης πάνω στην οθόνη του θείουχου ψευδαργύρου. Επιπρόσθετα όμως, ένας

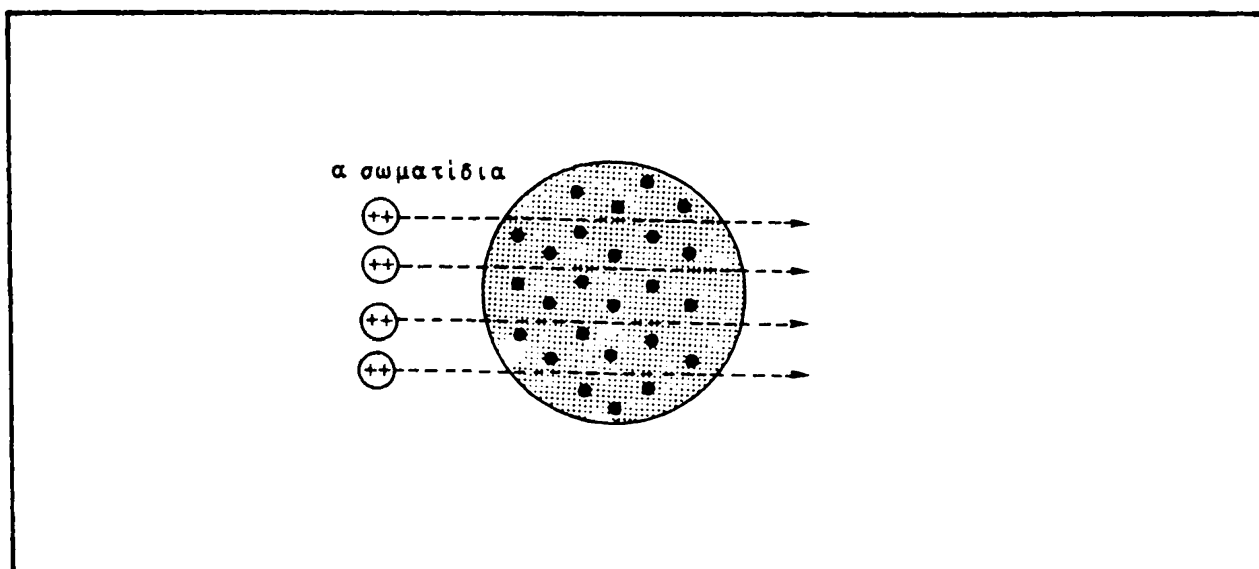


ΣΧΗΜΑ 7.2 Πείραμα εκτροπής σωματιδίων α , των Rutherford, Geiger και Marsden.

σχετικά μικρός αλλά υπολογισιμος αριθμός σωματιδίων α είχε εκτραπεί προς άλλες κατευθύνσεις μέχρι και σχεδόν σε γωνία 180° από την αρχική κατεύθυνση, δηλαδή τα σωματίδια α είχαν γυρίσει πίσω !!! Τέλος, παρ' όλη την μεγάλη ταχύτητα των προσκρουόντων σωματιδίων α , το λεπτό φύλλο ψευδαργύρου δεν είχε πάθει τίποτε.

Για να κατανοήσουμε την σημασία των αποτελεσμάτων θα πρέπει να τα δούμε σε σχέση με το μοντέλο ατομικής δομής του J.J.Thomson (Σχήμα 7.3). Εφ' όσον το θετικό φορτίο του ατόμου σύμφωνα με τον Thomson είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο σε μια ατομική σφαίρα τότε τα θετικά φορτισμένα σωματίδια α εξ αιτίας της μεγάλης ταχύτητας που έχουν θα μπορέσουν να διαπεράσουν την ατομική σφαίρα παρ' όλο που έχει ομοιόμορφα κατανεμημένο θετικό φορτίο και σημειακά αρνητικά φορτία. Οπότε θα πρέπει όλα τα σωματίδια α να προσκρούσουν στην τομή της νοητής προέκτασης της αρχικής τους κατεύθυνσης με την οθόνη θείου ψευδαργύρου (Σχήμα 7.2).

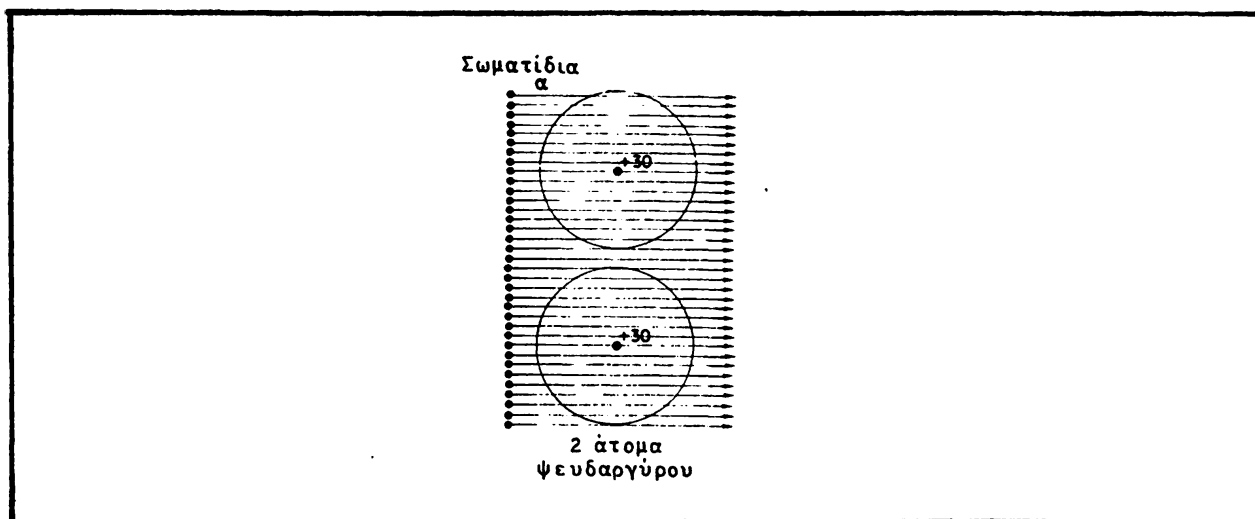
Έτσι το μοντέλο το Thomson για την ατομική δομή δεν μπορεί να εξηγήσει την εκτροπή του μικρού αλλά υπολογισιμου ποσοστού σωματιδίων α σε κατευθύνσεις κατά πολύ διαφορετικές της αρχικής.



ΣΧΗΜΑ 7.3 Πιθανοί τρόποι πρόσκρουσης ταχέως σωματιδίου α πάνω σε άτομο ψευδαργύρου, σύμφωνα με την θεωρία του J.J.Thomson. Έλα τα σωματίδια α εξέρχονται χωρίς απόκλιση από την αρχική τους κατεύθυνση.

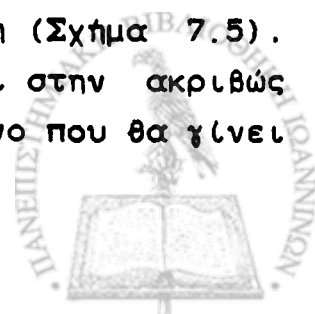


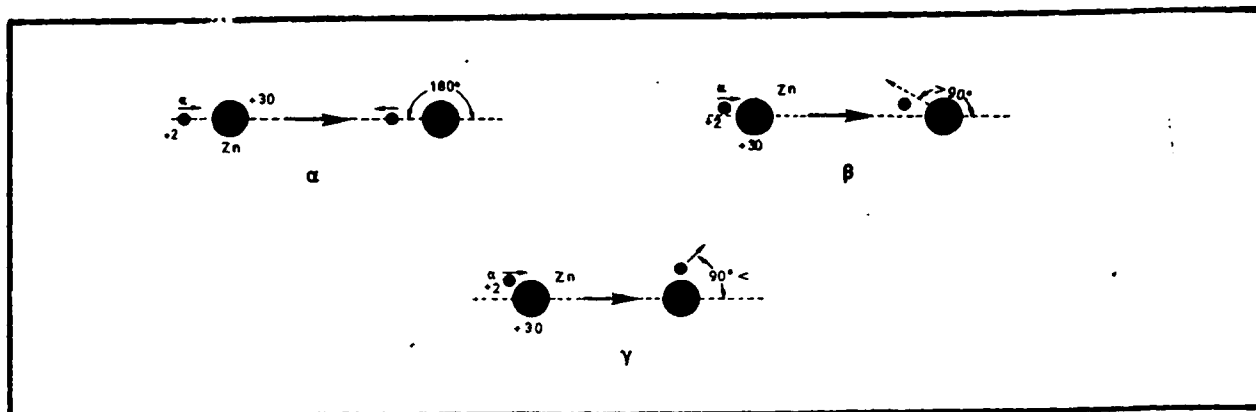
Για να εξηγήσει και την τελευταία παρατήρηση ο Rutherford (1911) πρότεινε μια ριζική αναθεώρηση του ατομικού μοντέλου. Σκέφτηκε συγκεκριμένα ότι η εκτροπή θετικά φορτισμένων σωματιδίων α κατά τόσο μεγάλες γωνίες μπορούσε να γίνει σε τέτοιο μικρό ποσοστό, μόνο αν το θετικό φορτίο του ατόμου του ψευδαργύρου ήταν συγκεντρωμένο στο κέντρο του ατόμου σε πολύ μικρό όγκο σε σχέση με τον ατομικό όγκο (Σχήμα 7.4). Έτσι τα περισσότερα σωματίδια α θα διάσχισαν "κενό χώρο" και θα συνέχιζαν χωρίς παρέκλιση την πορεία τους, όπως ακριβώς παρατηρείται. Ενώ τα λίγα σωματίδια α που προσκρούουν στην μικρή περιοχή όπου βρίσκεται συγκεντρωμένο το θετικό φορτίο θα νοιώσουν μια πολύ μεγάλη απωστική ηλεκτροστατική δύναμη. Οπότε ανάλογα με την ταχύτητα του α σωματιδίου, την γωνία που σχηματίζεται την στιγμή της κρούσης μεταξύ της νοητής γραμμής που ενώνει τα κέντρα του α σωματιδίου και του συνολικού θετικού φορτίου του ατόμου και της αρχικής κατεύθυνσης του α



ΣΧΗΜΑ 7.4 Εφ' όσον η απόσταση μεταξύ των θετικών φορτίων δύο γειτονικών ατόμων είναι τόσο μεγάλη, η πολύ μεγάλη πλειοψηφία των σωματιδίων α διαπερνάει τα άτομα ανενόχλητη (το αρνητικό φορτίο που είναι διάχυτο σε κάθε άτομο δεν μπορεί να κατακρατήσει τα σωματίδια α εξ αιτίας της μεγάλης τους ταχύτητας).

σωματιδίου, και της ηλεκτροστατικής απωστικής δύναμης μεταξύ των δύο, θα είναι και σε ανάλογη γωνία η εκτροπή (Σχήμα 7.5). Έτσι βλέπουμε ότι είναι δυνατή η εκτροπή και στην ακριβώς αντίθετη από την αρχική κατεύθυνση (180°) μόνο που θα γίνει





ΣΧΗΜΑ 7.5 Σύγκρουση σωματιδίου α με το κέντρο θετικού φορτίου του ψευδαργύρου με τέτοιο τρόπο ώστε η γωνία εκτροπής θ να είναι α. 180° , β. $90^\circ < \theta < 180^\circ$ και γ. $\theta < 90^\circ$.

πολύ λίγες φορές αφού συγκριτικά πολύ λίγα σωματίδια α θα έχουν ακριβώς την γωνία 180° κατά την στιγμή της "κρούσης".

Ο Rutherford δεν έμεινε μόνο σε μια ποιοτική εξήγηση του φαινομένου αλλά υπολόγισε, χρησιμοποιώντας κλασσική μηχανική (νόμοι κίνησης του Νεύτωνα) και τον νόμο του Coulomb για την μεταξύ των φορτίων άπωση, την κατανομή των σωματιδίων α πάνω στην οθόνη θειούχου ψευδαργύρου. Η θεωρητικά υπολογισμένη κατανομή των σωματιδίων α είναι πολύ κοντά σ' αυτήν που παρατηρήθηκε από τον Rutherford και τους συνεργάτες του.

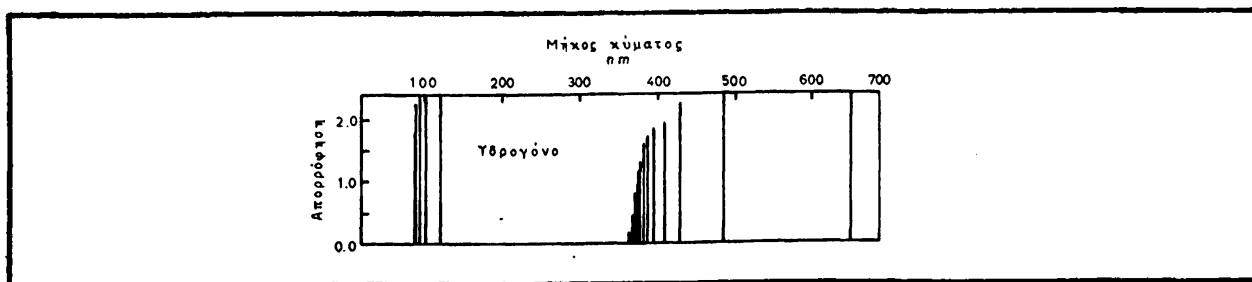
Συνοψίζοντας, βλέπουμε ότι το πείραμα εκτροπής των σωματιδίων α από λεπτό φύλλο μετάλλου έδειξε ότι το θετικό φορτίο του ατόμου πρέπει να βρίσκεται συγκεντρωμένο στο κέντρο του ατόμου σε έναν πάρα πολύ μικρό όγκο σε σχέση με τον όγκο ολόκληρου του ατόμου. Ο χώρος όπου βρίσκεται το θετικό φορτίο του ατόμου ονομάστηκε από τον Rutherford πυρήνας.

Στα επιχειρήματα που χρησιμοποιήσαμε για να εξηγήσουμε το πείραμα του Rutherford δεν χρειάστηκε σχεδόν καθόλου να πούμε κάτι το συγκεκριμένο για την κατανομή του αρνητικού φορτίου του ατόμου, δηλ. των ηλεκτρονίων. Όπως αναμενόταν, μια καινούργια θεωρία για το που βρίσκεται το θετικό φορτίο στο άτομο οπωσδήποτε θα ακολουθείτο από θεωρίες για την κατανομή του αρνητικού φορτίου και σ' αυτές θα στρέψουμε τώρα την προσοχή.



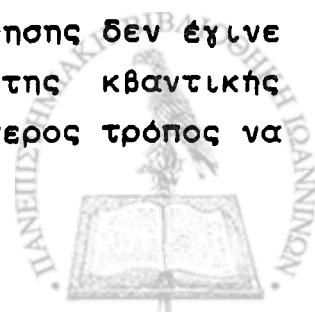
7.3 Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο σύμφωνα με τον Bohr και τον Sommerfeldt.

Ο Δανός φυσικός Niels Bohr (1913) πρώτος προσπάθησε να δώσει μια ολοκληρωτική θεωρία για την ηλεκτρονική δομή του ατόμου λαμβάνοντας υπ' όψη τα πορίσματα του Rutherford. Πριν δούμε όμως την διατύπωση του Bohr θα πρέπει να πούμε δυό λόγια για τα ατομικά φάσματα, που ήταν αντικείμενο μελέτης των φυσικών από το 1860 εξ αιτίας των πρωτοποριακών ερευνών του Gustav Kirchow. Είχε παρατηρηθεί ότι αν ένα άτομο στην αέρια φάση "βομβαρδιζόταν" με ακτινοβολία (από υπεριώδη μέχρι και υπέρυθη) τότε ορισμένες συχνότητες δεν θα εμφανιζόνταν στο φως που θα έβγαине από το διαφανές δοχείο μέσα στο οποίο ήταν το αέριο. Η αποτύπωση όλων των συχνοτήτων που δεν εμφανίζονται στο εξερχόμενο φως (δηλ. απορροφούνται) ονομάζεται φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 7.6). Δηλαδή αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν ορισμένες συχνότητες ακτινοβολιών οι οποίες για κάποιο λόγο δεν φαίνονται στο εξερχόμενο φως. Οι συχνότητες αυτές βρέθηκαν να είναι χαρακτηριστικές για κάθε συγκεκριμένο άτομο και συνεπώς διαφορετικές για διαφορετικά άτομα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι προκύπτει ανάλογο φάσμα, με τις ίδιες ακριβώς συχνότητες, αν το αέριο θερμανθεί σε μεγάλη θερμοκρασία και μετά αφηθεί να πέσει η θερμοκρασία του. Τότε παρατηρείται εκπομπή ακτινοβολίας στις ίδιες συχνότητες που πριν είχε παρατηρηθεί απορρόφηση. Σε αναλογία με το προηγούμενο φάσμα αυτό ονομάζεται φάσμα εκπομπής.



ΣΧΗΜΑ 7.6 φάσμα απορρόφησης του υδρογόνου.

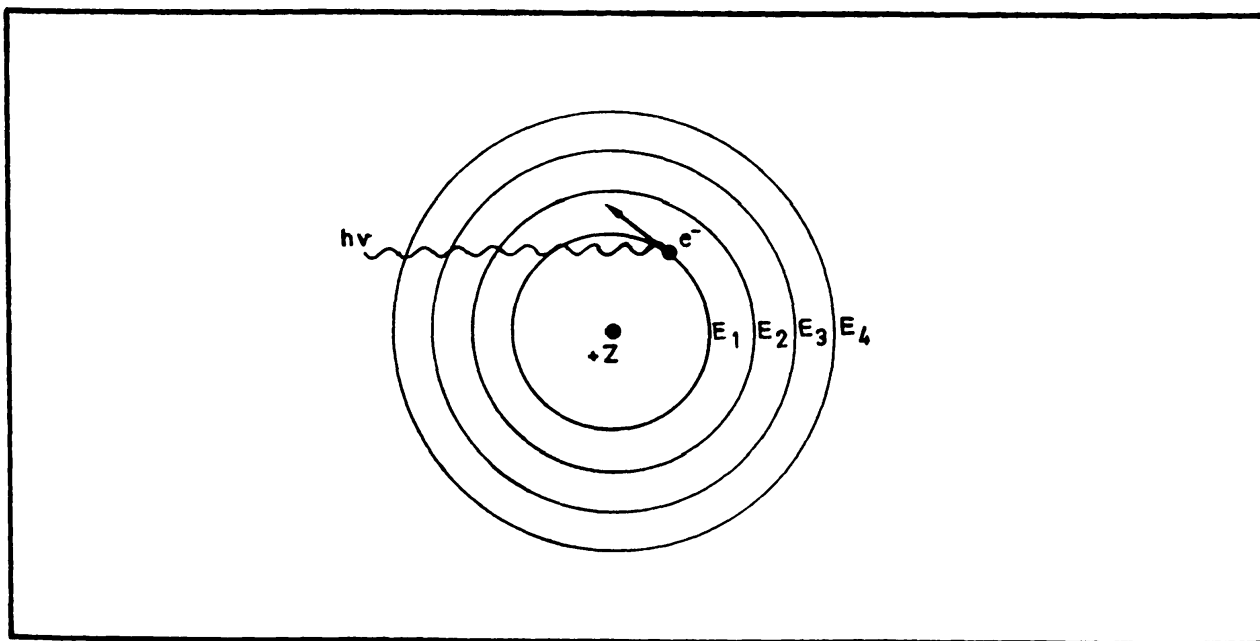
Η εξήγηση των φασμάτων εκπομπής και απορρόφησης δεν έγινε θεωρητικά δυνατή πριν την πλήρη διατύπωση της κβαντικής θεωρίας. Ο Niels Bohr σκέφτηκε ότι ο καλύτερος τρόπος να



εξηγηθούν όλα τα μέχρι τότε φαινόμενα που αφορούσαν την ατομική δομή ήταν το λεγόμενο πλανητικό μοντέλο του ατόμου. Οι αρχές πάνω στις οποίες βασίζεται το μοντέλο του Bohr είναι:

- 1) Το θετικό φορτίο ενός ατόμου είναι συγκεντρωμένο σε ένα πολύ μικρό χώρο που ονομάζεται πυρήνας.
- 2) Τα αρνητικά φορτία του ατόμου (ηλεκτρόνια) περιστρέφονται γύρω από το άτομο σε σταθερές κυκλικές τροχιές.
- 3) Η στροφορμή του ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιά είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της τιμής $h/2\pi$. Άρα στην πρώτη τροχιά το ηλεκτρόνιο έχει στροφορμή $h/2\pi$, στην δεύτερη $2 \cdot h/2\pi$, στην τρίτη $3 \cdot h/2\pi$, κλπ.

Από τις συνθήκες 2 και 3 προκύπτει ότι η ενέργεια του ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιά είναι μία και συγκεκριμένη. Παίρνοντας δε σαν βάση την εξήγηση του Einstein για το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ο Bohr διατύπωσε και το αίτημα ότι η μετάβαση του ηλεκτρονίου από μια τροχιά χαμηλής ενέργειας (E_n) σε μια ψηλότερης ενέργειας $E_{n'}$ απαιτεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενέργειας $E_{n'} - E_n$ (Σχήμα 7.7). Άρα η διαφορά ενέργειας ΔE των δύο τροχιών θα είναι:



ΣΧΗΜΑ 7.7 Τροχιές των ηλεκτρονίων σύμφωνα με το ατομικό μοντέλο του Bohr.

$$\Delta E = E_n' - E_n = h \nu$$

όπου ν η συχνότητα που αντιστοιχεί στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Παρόμοια ακτινοβολία (σης συχνότητας εκπέμπεται κατά την μετάβαση από την E_n' στην E_n .

Το μοντέλο του Bohr μπορούσε άμεσα να ελεγχθεί για να διαπιστωθεί αν οι πειραματικές παρατηρήσεις θα το επαλήθευαν. Είναι κατανοητό ότι η ακτινοβολία που απορροφάται ή εκπέμπεται σύμφωνα με τον Bohr δεν είναι καμιά άλλη παρά το αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης και εκπομπής.

Η σύγκριση του μοντέλου του Bohr με την πληθώρα αποτελεσμάτων από ατομικά φάσματα, επιβεβαίωσε το μοντέλο σε γενικές γραμμές. Σύντομα όμως άρχισαν να εμφανίζονται καινούργια δεδομένα (π.χ. απορρόφηση σε δύο γειτονικές συχνότητες αντί μόνο μ(α) τα οποία δεν μπορούσαν να εξηγηθούν. Προσπάθειες από άλλους φυσικούς, ιδιαίτερα τον Γερμανό Arnold Sommerfeldt να τροποποιήσουν την αρχική θεωρία του Bohr δεν στέφθηκαν με επιτυχία. Πριν δούμε την καινούργια και καλύτερη εξήγηση της δομής του ατόμου θα πρέπει να μελετήσουμε την πρόταση του Louis de Broglie, ότι τα υλικά σωματίδια έχουν και κυματικές ιδιότητες!!!

7.4 Θεωρία του de Broglie για τα υλικά κύματα. Περίθλαση του ηλεκτρονίου.

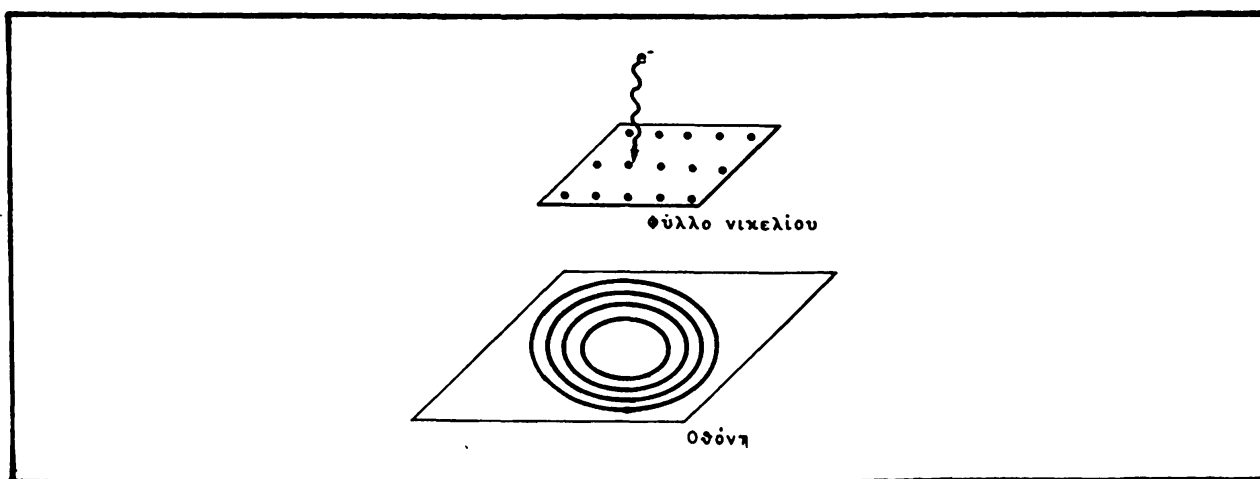
Το 1923 ο νεαρός υποψήφιος διδάκτορας της Σορβόνης Louis de Broglie μελετώντας την θεωρία του Bohr και την ατομική δομή σκέφτηκε ότι μια λύση μέσα από το αδιέξοδο θα ήταν η επέκταση της κβαντικής θεωρίας του φωτός και σε υλικά σώματα! Δηλαδή όπως το κάθε κβάντο φωτός έχει μια συγκεκριμένη συχνότητα και επίσης την αντίστοιχη ενέργεια έτσι και κάθε υλικό σωματίδιο συγκεκριμένης μάζας έχει το "χαρακτηριστικό" του κύμα, του οποίου το μήκος είναι συνάρτηση της ορμής του σωματιδίου (ταχύτητας επί μάζα).

$$\lambda = h / m \nu$$



Όπωςδήποτε η διατύπωση αυτή του de Broglie ήταν επαναστατική μια και λίγο-πολύ μας ζητούσε να μην πιστεύουμε στα μάτια μας. Φυσικά το μήκος κύματος μιας καρέκλας ή ενός θρανίου είναι τόσο μηδαμινό ώστε ποτέ δεν πρόκειται να ανιχνεύσουμε όλα τα φαινόμενα που απορρέουν από την κυματική ιδιότητα της ύλης. Αντίθετα στο επίπεδο του μικροκόσμου, δηλαδή των ηλεκτρονίων η θεωρία του de Broglie επιβεβαιώθηκε με το πείραμα των Davisson και Germer (1927) που απόδειξαν ότι λεπτά φύλλα νικελίου μπορούν να περιθλάσουν δέσμη ηλεκτρονίων (Σχήμα 7.8).

Οι ομοκεντρικοί σκοτεινοί κύκλοι που σχηματίζονται στην οθόνη, πηγάζουν εξ αιτίας της αλληλοαναίρεσης ηλεκτρονικών κυμάτων που εκτρέπονται από το ηλεκτρονικό νέφος του νικελίου. Όπως είναι ήδη γνωστό θα έχουμε ομοιοκεντρικούς κύκλους με διαφορά μήκους $n/2 \cdot \lambda$, όπου $n = 1, 3, 5, 7, \dots, n$, οπότε για τον πρώτο σκοτεινό δακτύλιο $n = 1$, για τον δεύτερο $n = 3$, τον τρίτο $n = 5$ κλπ. Όπως και στην περίπτωση της περίθλασης του φωτός έτσι και εδώ δεν είναι δυνατόν να εξηγηθεί το φαινόμενο, είτε με επίκληση κανόνων της μηχανικής, είτε με κάποιες άγνωστες μεταβλητές α, β, γ , παρά μόνο αν θεωρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο πέρα από τον σωματιδιακό του χαρακτήρα επιδεικνύει και κυματικές ιδιότητες. Πριν ακόμη βρεθεί πειραματική επιβεβαίωση της θεωρίας του de Broglie δύο φυσικοί που



ΣΧΗΜΑ 7.8 Πείραμα των Davisson και Germer. Ο πρώτος σκοτεινός δακτύλιος σημαίνει διαφορά μήκους $\lambda/2$, ο δεύτερος $3\lambda/2$, ο τρίτος $5\lambda/2$, κλπ.



δούλευαν στην Γερμανία ο Αυστριακός Erwin Schrodinger και ο Γερμανός Werner Heisenberg μπόρεσαν να διατυπώσουν την κυματική και σωματιδιακή φύση του ηλεκτρονίου στο άτομο με μια κυματική εξίσωση ή έναν μαθηματικό πίνακα αντιστοιχία. Σ' αυτήν πρέπει τώρα να στρέψουμε την προσοχή μας και να μελετήσουμε τι προβλέπει μια τόσο επαναστατική και αντίθετη σε ό,τι μάθαμε μέχρι στιγμής θεωρία.

7.5 Εξίσωση Schrödinger. Ατομικά τροχιακά.

Η εξίσωση Schrödinger είναι μια εξίσωση που αν την λύσουμε θα βρούμε την κυματική συνάρτηση του ηλεκτρονίου. Λαμβάνει υπ' όψιν ότι το ηλεκτρόνιο είναι και σωματίδιο και κύμα και ότι έχει ηλεκτρικό φορτίο. Επίσης θεωρεί ότι το κέντρο του θετικού φορτίου ενός ατόμου είναι ο πυρήνας. Η πιο εύκολη λύση της εξίσωσης Schrödinger είναι για το άτομο του υδρογόνου (ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο) αλλά δεν είναι δύσκολο να υπολογίσουμε τις αντιστοιχίες λύσεις για άλλα άτομα.

Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger μας δίνουν μια σειρά από κυματοσυναρτήσεις ή κάθε μια από τις οποίες αντιπροσωπεύει και μία διαφορετική κατάσταση του ηλεκτρονίου. Η κβαντομηχανική παραδέχεται ότι το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης για κάθε συγκεκριμένο σημείο στον χώρο, είναι ανάλογο με την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σ' αυτό το σημείο. Συγκρίνετε αυτή την εξήγηση με τον τύπο για την ένταση ενός κύματος (π.χ. του φωτός) όπου η ένταση είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους αιώρησης. Οπότε βλέπουμε ότι στην κβαντομηχανική δεν μιλάμε για βεβαιότητες αλλά για πιθανότητες. Για την κάθε λύση της εξίσωσης Schrodinger αντιστοιχεί ένα σχήμα στον χώρο μέσα στο οποίο, κατά συνθήκη, υπάρχει 95% πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο. Θεωρητικά, δηλαδή το ηλεκτρόνιο του ατόμου μπορεί να βρεθεί οπουδήποτε (π.χ. δίπλα στον πυρήνα όπου και έχουμε την "εξ' επαφής αλληλεπίδραση σύμφωνα με τον Fermi" που παρατηρείται και πειραματικά) όμως εμάς μας ενδιαφέρει να δούμε που βρίσκεται



κατά το 95% του χρόνου του. Τα σχήματα αυτά που περικλείουν την 95% πιθανότητα ονομάζονται τροχιακά. Σε κάθε τροχιακό αντιστοιχεί και μια διαφορετική και σταθερή ενέργεια, οπότε βλέπουμε την αντιστοιχία με το προηγούμενο ατομικό μοντέλο του Bohr.

Όπως βλέπουμε από το Σχήμα 7.9 τα τροχιακά για τό άτομο του υδρογόνου, χαρακτηρίζονται από τελείως διαφορετικές μεταξύ τους κατανομές στον χώρο. Ο συσχετισμός των τροχιακών με τις ηλεκτρονικές στοιβάδες είναι:

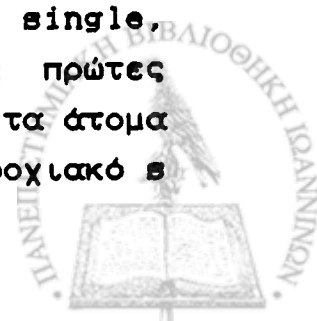
		ηλεκτρόνια στην συμπλ. στοιβάδα	σύνολο
1η στοιβάδα	K	1s	2
2η "	L	2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z	8
3η "	M	3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z 3d _{z²} , 3d _{x²-y²} , 3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz}	(8) 18

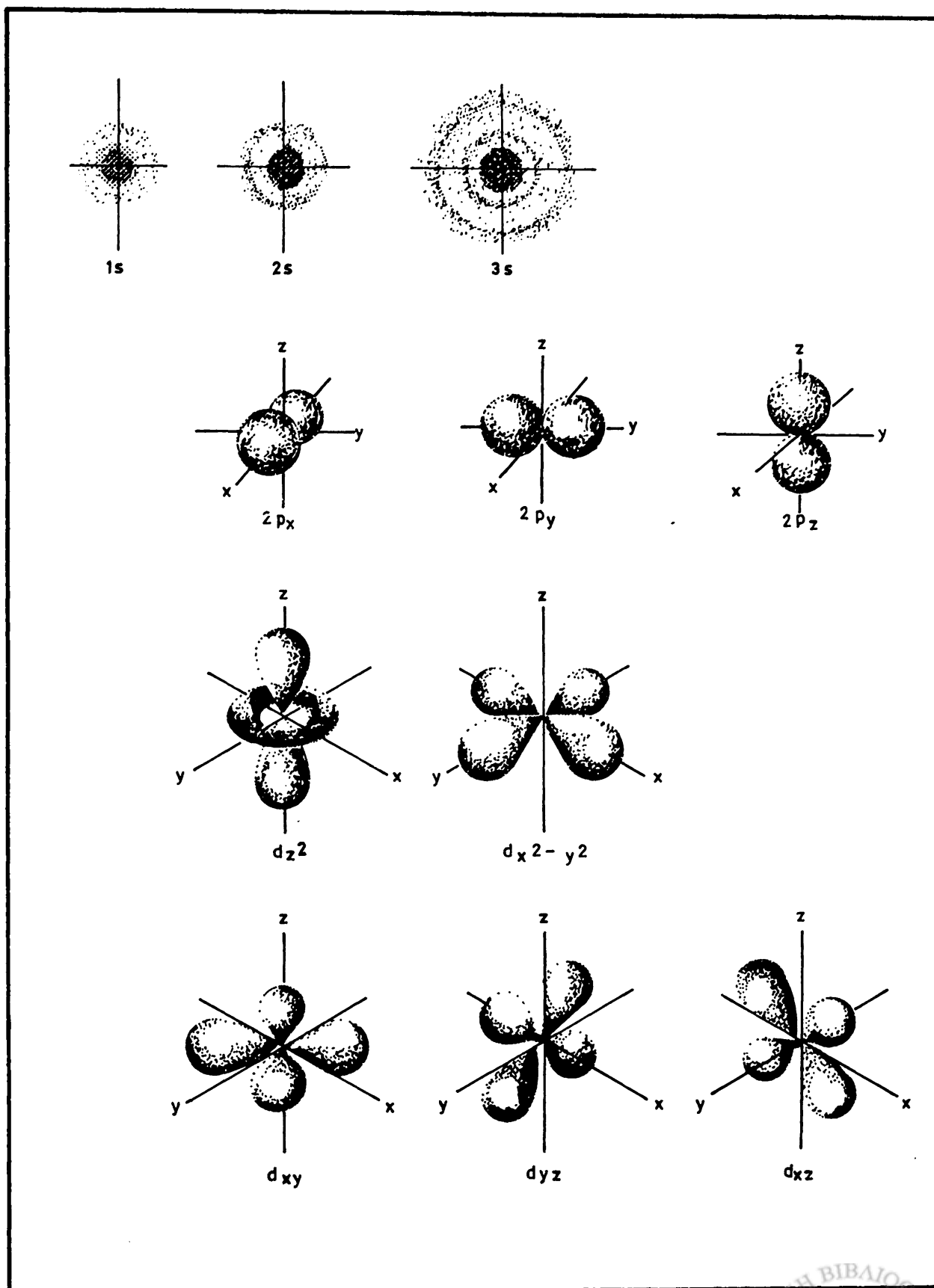
Σε κάθε ένα από τα τροχιακά επιτρέπεται να υπάρχουν το πολύ δύο ηλεκτρόνια (βλ. πιο κάτω για ηλεκτρονικό spin). Επιπρόσθετα ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να βρίσκεται σε δύο τροχιακά ταυτόχρονα, τουναντίον βρίσκεται μόνο στο ένα από αυτά.

Κάθε τροχιά έχει και την χαρακτηριστική γι' αυτήν ενέργεια που είναι διαφορετική για κάθε υποστοιβάδα (π.χ. 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d έχουν όλα διαφορετική ενέργεια μεταξύ τους ενώ τα ηλεκτρόνια στις 2p_x, 2p_y, 2p_z έχουν ίση ενέργεια).

Για πιο λεπτομερειακή κατανόηση θα πρέπει να δούμε τι σημαίνουν όλοι οι συμβολισμοί και τι ιδιότητες προσδίδουν στο άτομο οι διάφοροι συμβολισμοί. Ο αραβικός αριθμός μπροστά από κάθε στοιβάδα (π.χ. 1s, 2p, 3d) συμβολίζει τον αριθμό της στοιβάδας (1 για την K, 2 για την L, 3 για την M κλπ.) και όσο πιο μικρός είναι τόσο πιο κοντά στον πυρήνα βρίσκεται το τροχιακό, δηλαδή και η μέση απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.

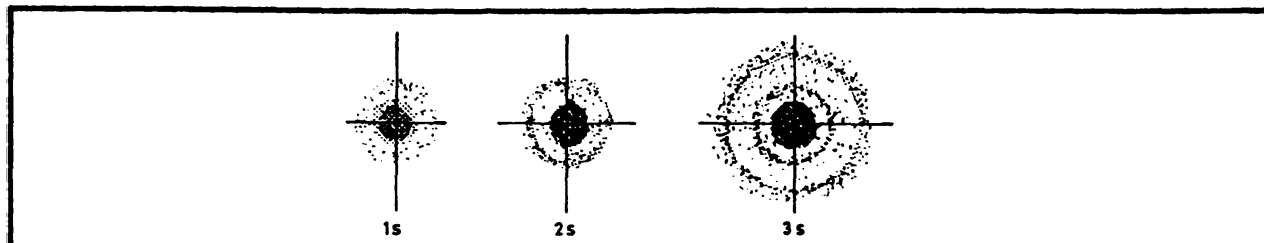
Τα γράμματα s, p, d, και f που ονομάζονται υποστοιβάδες είναι κατάλοιπα από παλιότερους συμβολισμούς στα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης. Αποτελούν αρχικά των λέξεων single, principal, diffuse και fundamental. Θα εξετάσουμε τις πρώτες τρεις μόνο, γιατί αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο σε όλα τα άτομα και τις ενώσεις που έχουν μια βιολογική σημασία. Το τροχιακό s





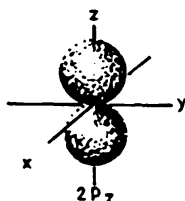
ΣΧΗΜΑ 7.9 Τα τροχιακά για τις πρώτες τρεις ηλεκτρονικές στοιβάδες για το άτομο του υδρογόνου. Ο χώρος που καθορίζεται από κάθε τροχιακό είναι αυτός μέσα στον οποίο το ηλεκτρόνιο βρίσκεται 95% του χρόνου, εφ' όσον ανήκει σ' αυτό το τροχιακό.

είναι σφαιρικά συμμετρικό και στην δεύτερη και ανώτερες στοιβάδες αποτελείται από μία σφαίρα και σφαιρικά τμήματα με διαδοχικά μεγαλύτερες εσωτερικές και εξωτερικές ακτίνες. Μεταξύ αυτών των χώρων υπάρχουν κενοί χώροι στους οποίους η πιθανότητα ανεύρεσης του ηλεκτρονίου είναι πάρα πολύ μικρή (Σχήμα 7.10).



ΣΧΗΜΑ 7.10 Τα τροχιακά s των πρώτων τριών στοιβάδων. Οι μέσες ακτίνες για κάθε σφαιρικό τμήμα είναι διαφορετικές για κάθε τροχιακό.

Αντίθετα τα τροχιακά p , ανεξάρτητα σε ποιά στοιβάδα ανήκουν επιδεικνύουν συμμετρία ως προς ένα από τους τρεις άξονες των ορθογώνιων συντεταγμένων*. Υπάρχει μηδενική πιθανότητα για τα ηλεκτρόνια του p τροχιακού, να βρεθούν στον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια της συγκεκριμένης p υποστοιβάδας έχουν όλα την ίδια ενέργεια. Τα τροχιακά $2p$ μοιάζουν με δύο τραβηγμένα μπαλόνια με μικρότερη πυκνότητα στην αρχή των αξόνων. Η διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονίων στα τροχιακά $2p$ και $3p$, για παράδειγμα έγκειται κατ' αρχήν στην διαφορά ενέργειας για τα δύο τροχιακά (Σχήμα 7.11). Κατά δεύτερο λόγο, αν κοιτάξουμε τα $2p_x$ και $3p_x$ τροχιακά θα δούμε ότι παρ' όλο που έχουν γενικά το ίδιο σχήμα και τον ίδιο άξονα συμμετρίας η



ΣΧΗΜΑ 7.11 Το $2p_z$ τροχιακό έχει επίπεδο συμμετρίας το xy και άξονα κυκλικής συμμετρίας τον άξονα των z . Ανάλογα επίπεδα και άξονες αντιστοιχούν στα $2p_x$ και $2p_y$.

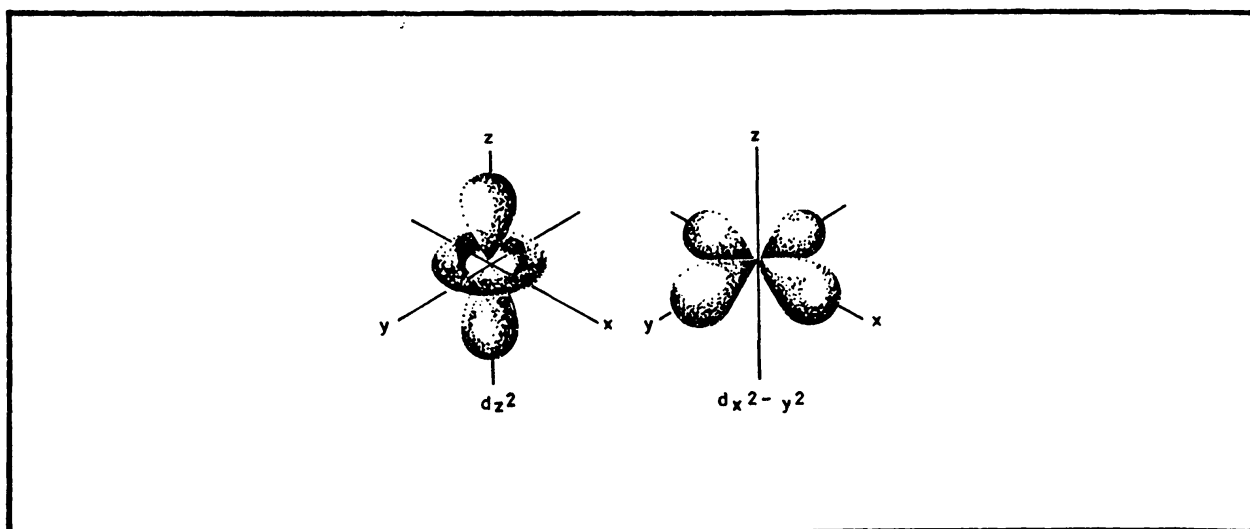
* Ο ορισμός των αξόνων είναι τελείως αυθαίρετος φτάνει να είναι κάθετοι μεταξύ τους.



μέση απόσταση του ηλεκτρονίου (ή του αντίστοιχου κέντρου βάρους αν θέλετε) από τον πυρήνα είναι μεγαλύτερη στο $3p_x$ τροχιακό από αυτήν στο $2p_x$.

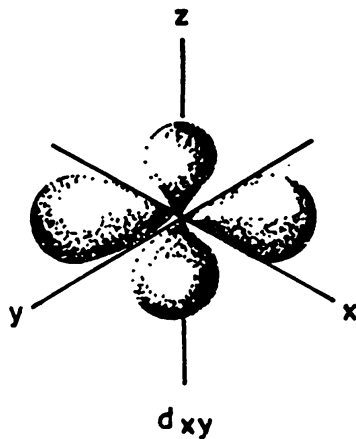
Τα τροχιακά d δεν έχουν όλα μαζί ένα κοινό χαρακτηριστικό. Αν κοιτάξουμε πρώτα τα dz^2 και dx^2-y^2 βλέπουμε ότι είναι δύο τροχιακά που έχουν επίπεδο συμμετρίας το επίπεδο xy . Δηλαδή αν θεωρήσουμε το επίπεδο xy σαν καθρέφτη τότε το μισό τροχιακό dx ή dx^2-y^2 πάνω από τον καθρέφτη αντικαθρεφτίζεται ακριβώς πάνω στο υπόλοιπο μισό κάτω από τον καθρέφτη. Επίσης ο άξονας των z είναι άξονας συμμετρίας και για τα δύο τροχιακά.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά dxy , dxz και dyz γίνεται κατανοητή αν δούμε το τροχιακό dxy στο επίπεδο xy . Αν συγκρίνουμε το τροχιακό dx^2-y^2 (Σχήμα 7.12β) με το τροχιακό dxy (Σχήμα 7.13α) βλέπουμε ότι και τα δύο τροχιακά έχουν το ίδιο επίπεδο συμμετρίας (xy) αλλά το μεν τροχιακό $dx-y$ έχει άξονες συμμετρίας τους άξονες x και y ενώ το τροχιακό dxy έχει για άξονες συμμετρίας τις διχοτόμους των αξόνων x και y . Αντίστοιχες ιδιότητες έχει το τροχιακό dxz με το επίπεδο xz και τους άξονες x και z , και το τροχιακό dyz με το επίπεδο yz και τους άξονες y και z .



ΣΧΗΜΑ 7.12 Τροχιακά dz^2 και dx^2-y^2 . Το τροχιακό dz^2 έχει δύο συμμετρικούς λοβούς και ένα δακτύλιο με κέντρο τον πυρήνα (αρχή των αξόνων) και επίπεδο συμμετρίας το επίπεδο xy (μισός δακτύλιος πάνω και μισός κάτω από το xy). Το τροχιακό dx^2-y^2 φαίνεται με τους τέσσερις λοβούς όπου ο κάθε ένας έχει για άξονα συμμετρίας την θετική ή αρνητική φορά του άξονα x ή y .





ΣΧΗΜΑ 7.13 Το τροχιακό d_{xy} με επίπεδο συμμετρίας το επίπεδο xy και άξονες συμμετρίας τις διχοτόμους των αξόνων x και y .

Όπως αναφέραμε ήδη, κάθε τροχιακό επιτρέπεται να έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια. Αυτό προκύπτει από την απαγορευτική αρχή του Pauli η οποία με απλά λόγια απαιτεί κάθε ηλεκτρόνιο να είναι διαφορετικό από όλα τα άλλα ηλεκτρόνια στο συγκεκριμένο άτομο. Είναι οφθαλμοφανές ότι τα ηλεκτρόνια σε διαφορετικά τροχιακά είναι διαφορετικά μεταξύ τους δηλαδή έχουν διαφορετική ενέργεια, ορμή, στροφορμή, κλπ. Πιο κάτω θα εξηγήσουμε το φαινόμενο της ενδογενούς μαγνητικής ροπής ή spin του ηλεκτρονίου και θα δούμε ότι δύο είναι οι επιτρεπόμενες καταστάσεις και τιμές του spin. Όστε σε ένα συγκεκριμένο τροχιακό αν υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο θα έχει μία τιμή spin αν υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια το 2ο θα έχει αντίθετη τιμή spin από το πρώτο. Η προσθήκη και τρίτου ηλεκτρονίου αναπόφευκτα θα δημιουργήσει δύο ηλεκτρόνια με ταυτόσημο spin στο ίδιο τροχιακό. Αυτό όμως απαγορεύεται από την αρχή του Pauli. Άρα ο μέγιστος επιτρεπτός αριθμός ηλεκτρονίων σε κάθε τροχιακό είναι δύο.



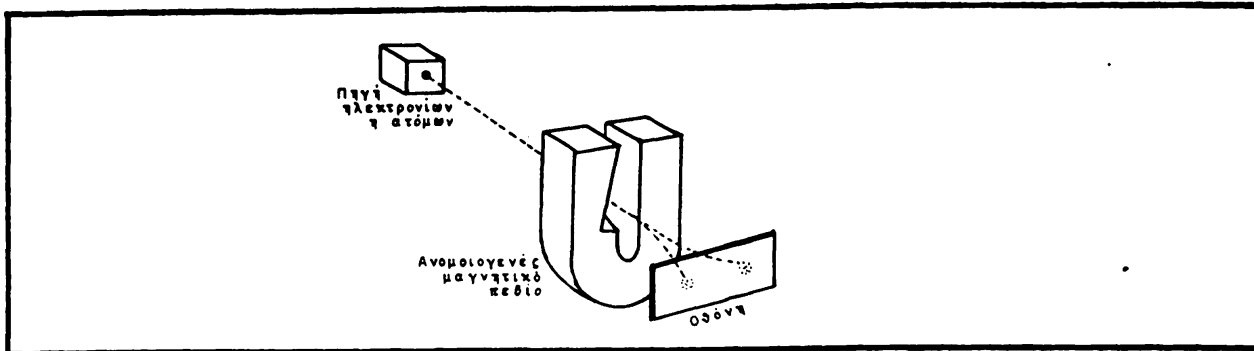
7.6 Η ενδογενής μαγνητική ροπή (spin) του ηλεκτρονίου.

Γνωρίζετε από τα μαθήματα ηλεκτρομαγνητισμού ότι ένα κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο δημιουργεί γύρω του ένα μαγνητικό πεδίο. Εκείνο όμως που δεν φαίνεται πουθενά στις ηλεκτρομαγνητικές εξισώσεις Maxwell είναι το ότι το ηλεκτρόνιο έχει και ιδιότητες μικρού μαγνήτη. Στην επιστημονική γλώσσα λέμε ότι έχει ενδογενή μαγνητική ροπή, δηλαδή είναι από μόνο του ένας μικρός μαγνήτης. Επιπρόσθετα, αυτή η ιδιότητα του ηλεκτρονίου δεν εκφράζεται σαν μια μαγνητική ροπή οποιασδήποτε κατεύθυνσης. Αντίθετα αν ηλεκτρόνια βρεθούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο τότε η κατεύθυνση των ροπών (spin) τους θα είναι για άλλα παράλληλη και για τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια αντιπαράλληλη με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου (οπότε ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο θα έχει είτε την μία είτε την άλλη κατεύθυνση του spin). Όπως είδαμε πιο πάνω στα άτομα, σε κάθε τροχιακό τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού ζευγαρώνουν τις ενδογενείς μαγνητικές ροπές τους ώστε αν βρεθούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο η μία ροπή να είναι παράλληλη και η άλλη αντιπαράλληλη, δηλαδή η συνολική ροπή να είναι μηδέν.

Τα πειράματα που ανάγκασαν τους φυσικούς της εποχής να δεχτούν την έννοια του spin σαν αναπόσπαστη ιδιότητα του ηλεκτρονίου έγιναν από τους Γερμανούς Stern και Gerlach το 1921 και τους Ολλανδούς Uhlenbeck και Goudsmit το 1925. Στην ουσία στα πειράματα αυτά μια δέσμη ατόμων αργύρου* στην αέρια φάση (Stern-Gerlach) ή δέσμη ηλεκτρονίων (Uhlenbeck - Goudsmit) επιταχύνθηκε μέσα από ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Τελικά τα άτομα και τα ηλεκτρόνια πρόσκρουαν πάνω σε μια ευαίσθητη οθόνη (Σχήμα 7.14). Αν τα ηλεκτρόνια (ελεύθερα και στον άργυρο) δεν είχαν ενδογενή μαγνητική ροπή, τότε το μαγνητικό πεδίο θα τα έδιωχνε όλα προς μια γενική κατεύθυνση εξ αιτίας του φορτίου τους. Αν επίσης τα ηλεκτρόνια είχαν ενδογενή μαγνητική ροπή αλλά σε ένα φάσμα τιμών, τότε θα

* Ο άργυρος έχει όλες τις υποσταιβάδες μέχρι την 4d συμπληρωμένες και έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, άρα ασύζευκτο, στην 5s.





ΣΧΗΜΑ 7.14 Πειραματική διάταξη για την απόδειξη του spin ηλεκτρονίου.

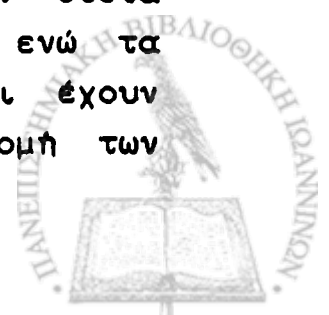
βλέπαμε μια συνεχή αποτύπωση ηλεκτρονίων πάνω στην οθόνη. Όμως το τι είδαν οι πιο πάνω επιστήμονες ήταν κατανομή των ηλεκτρονίων και των ατόμων αργύρου σε δύο περιοχές με τέτοιο τρόπο ώστε στην μία περιοχή είχαν πάει όλα τα σωματίδια με παράλληλη και στην άλλη με αντιπαράλληλη μαγνητική ροπή.

Το spin του ηλεκτρονίου είναι μια ιδιότητα η οποία δεν ξέρουμε από πού πηγάζει, απλώς την δεχόμαστε, όπως δεχόμαστε το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο έχει το στοιχειώδες αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Δεν μπορούμε να το εξηγήσουμε αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόνιο σαν ένα ηλεκτρικά φορτισμένο σωματίδιο που περιστρέφεται γύρω από τον εαυτό του γιατί θα πρέπει να εξηγήσουμε γιατί υπάρχουν μόνο δύο επιτρεπτές "περιστροφές" που θα έδιναν την παράλληλη και αντιπαράλληλη μαγνητική ροπή.

7.7 Ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο.

Τα ηλεκτρόνια σε διαφορετικές υποστοιβάδες έχουν διαφορετική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή μπορεί πολύ εύκολα να βρεθεί από τις λύσεις της εξίσωσης Schrodinger. Ο τρόπος ανεύρεσης της δεν θα μας απασχολήσει, θα δούμε όμως πώς είναι αυτή η κατανομή και τι σημασία έχει για την δομή του ατόμου.

Κάθε άτομο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο δηλαδή έχει τόσα θετικά φορτία (πρωτόνια) όσα και αρνητικά (ηλεκτρόνια). Τα μεν θετικά φορτία βρίσκονται σε ένα πολύ μικρό όγκο, στην ουσία απειροελάχιστο σε σύγκριση με τον όγκο του ατόμου, ενώ τα αρνητικά φορτία καταλαμβάνουν τον περισσότερο χώρο και έχουν διάφορες ενέργειες το κάθε ένα. Η συγκεκριμένη κατανομή των



ηλεκτρονίων στον χώρο, που είναι διαφορετική για κάθε άτομο, είναι που προσδίδει στο κάθε άτομο τόσο διαφορετικές ιδιότητες. Αν πάρουμε για παράδειγμα τα στοιχεία Βόριο (B), Ανθρακά (C), Άζωτο (N) και Οξυγόνο (O) θα δούμε ότι αν και μεταξύ τους διαφέρουν μόνο κατά ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο (Πίνακας 7.1), οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες (τάση έλξης και άπωσης ηλεκτρονίων, χημικοί δεσμοί κλπ.) είναι κατά πολύ διαφορετικές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1

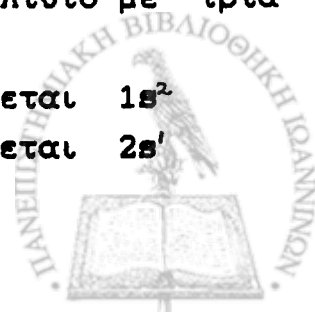
Γειτονικά Στοιχεία με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες

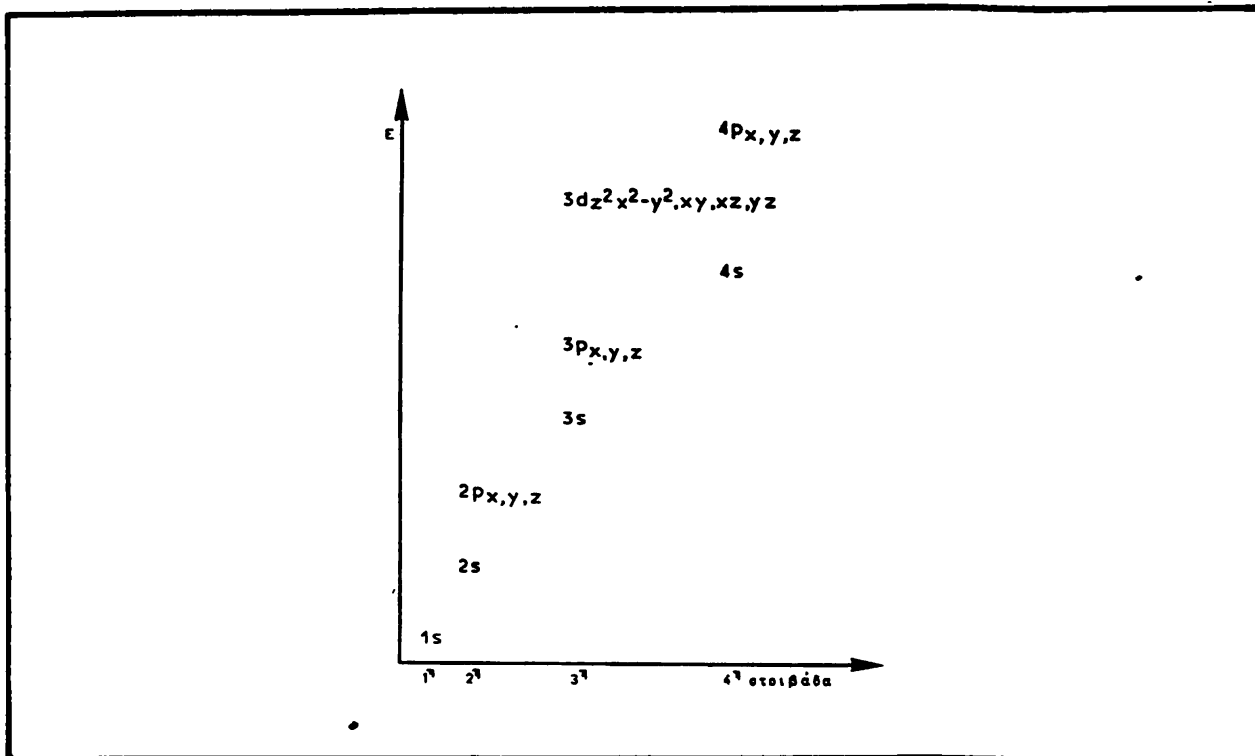
Στοιχείο	Αριθμός πρωτονίων	Σημείο τήξης C	Σημείο ζέσης C	Άλλες ιδιότητες
Βόριο (B)	5	2300	2550	1
Ανθρακάς (C)	6	3550	4827	2
Άζωτο (N)	7	- 209,9	- 195,8	3
Οξυγόνο (O)	8	- 218,4	- 182,9	4

1. Αρκετά αντιδραστικό με άλλα στοιχεία. Δεν σχηματίζει πολυμερή με τον εαυτό του.
2. Επιλεκτικό στις αντιδράσεις του. Σχηματίζει όμως πολύ εκτεταμένα πολυμερή με τον εαυτό του και με άλλα στοιχεία.
3. Αρκετά αντιδραστικό με τα περισσότερα στοιχεία. Δεν σχηματίζει πολυμερή με τον εαυτό του.
4. Πολύ αντιδραστικό με όλα σχεδόν τα στοιχεία. Δεν σχηματίζει πολυμερή με τον εαυτό του.

Στο Σχήμα 7.15 φαίνεται η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στις διάφορες υποστοιβάδες. Σε κάθε άτομο συμπληρώνονται πρώτα οι υποστοιβάδες (ή στοιβάδες, ανάλογα) χαμηλότερης ενέργειας και μετά οι υποστοιβάδες (ή στοιβάδες) ψηλότερης ενέργειας. Έτσι για παράδειγμα στο Λίθιο με τρία ηλεκτρόνια έχουμε:

2 ηλεκτρόνια στο τροχιακό 1s που συμβολίζεται 1s²
 1 ηλεκτρόνιο στο τροχιακό 2s που συμβολίζεται 2s¹
 που μπορεί να συμβολιστεί Li : 1s²2s¹ ή K2s¹





ΣΧΗΜΑ 7.15 Ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στις διάφορες υποστοιβάδες.

αφού η στοιβάδα K περιέχει μόνο το τροχιακό $1s$ με δύο ηλεκτρόνια.

Το φθόριο με εννέα ηλεκτρόνια έχει κατανομή:

2 ηλεκτρόνια στο $1s$ που συμβολίζονται $1s^2$

2 ηλεκτρόνια στο $2s$ που συμβολίζονται $2s^2$

5 ηλεκτρόνια στο $2p$ που συμβολίζονται $2p^5$ ή $2p_x 2p_y 2p_z$

και μπορεί να συμβολιστεί: F : $1s^2 2s^2 2p^5$ ή $K 2s^2 2p^5$

Με βάση πάντα το Σχήμα 7-14 έχουμε για το Νάτριο:

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ή $KL3s^1$

Παρόμοια για τον Ψευδάργυρο:

Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ή $KLM4s^2$

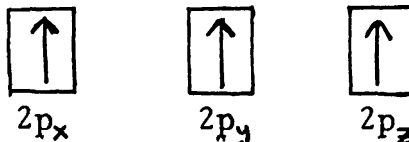
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.15 η υποστοιβάδα $4s$ έχει χαμηλότερη ενέργεια από την $3d$ και γι' αυτό, με μερικές εξαιρέσεις όπως ο Χαλκός (Cu), θα συμπληρωθεί πρώτα αυτή και μετά θα μπουύν ηλεκτρόνια στην $3d$.



7.8 Κατανομή των ηλεκτρονίων στις υποστοιβάδες. Κανόνας του Hund.

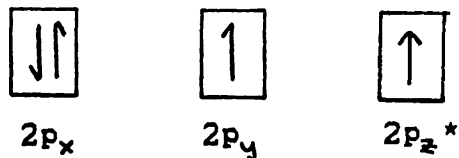
Εκτός από το γεγονός της ενεργειακής κατανομής των ηλεκτρονίων σε υποστοιβάδες (δηλ. οι υποστοιβάδες με χαμηλότερες ενέργειες συμπληρώνονται πρώτες) παρατηρήθηκε ότι σε κάθε υποστοιβάδα μπαίνουν τα ηλεκτρόνια πρώτα απο ένα σε κάθε τροχιακό με παράλληλο μεταξύ τους spin. Όστε δηλαδή η κατανομή των ηλεκτρονίων στην εξωτερική (ασυμπλήρωτη) υποστοιβάδα γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιηθεί το συνολικό spin του ατόμου. Ο φυσικός Hund διατύπωσε ακριβώς αυτή την αρχή η οποία έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά σε πάρα πολλές περιπτώσεις. Φυσική εξήγηση για το φαινόμενο αυτό δεν υπάρχει. Ας κοιτάξουμε μερικά παραδείγματα για να δούμε πώς εφαρμόζεται ο κανόνας:

Το άζωτο N: $1s^2 2s^2 2p^3$:



όπου και τα τρία τροχιακά της 2p έχουν από ένα ηλεκτρόνιο. Αντίθετα αν γέμιζε από ηλεκτρόνια ένα από τα 2p τροχιακά τότε θα έμενε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα άλλο 2p τροχιακό. Έτσι το συνολικό spin του αζώτου θα ήταν μία φορά και όχι τρεις φορές το spin του ηλεκτρονίου.

Το οξυγόνο O : $1s^2 2s^2 2p^4$:

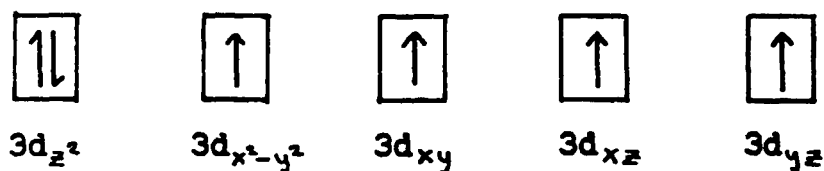


Στον σίδηρο F : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

η ασυμπλήρωτη στοιβάδα είναι η 3d με 6 ηλεκτρόνια που κατανέμονται:

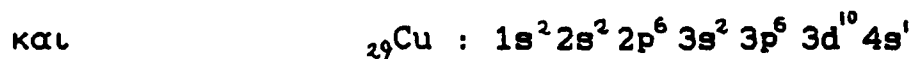
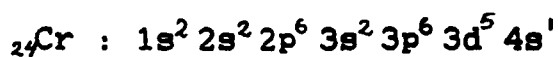
* Η επιλογή των 2p είναι τελείως αυθαίρετη. Το αποτέλεσμα είναι το ίδιο σε οποιοδήποτε από τα τρία 2p τροχιακά κι αν χρησιμοποιηθεί.



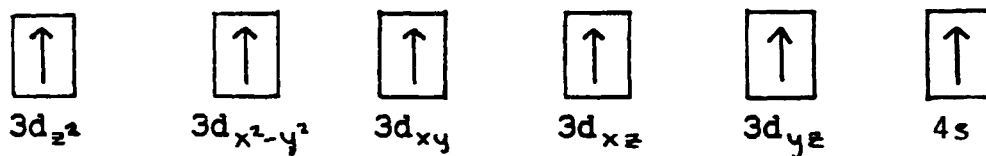


Άρα ο ατομικός σίδηρος έχει τέσσερα ηλεκτρόνια με παράλληλο spin.

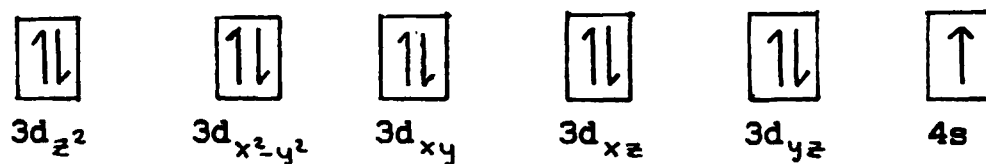
Ο χαλκός, ${}_{29}\text{Cu}$, και το χρώμιο ${}_{24}\text{Cr}$ είναι τα δύο στοιχεία που συμπληρώνουν την 4s στοιβάδα μόνο με ένα ηλεκτρόνιο, και τοποθετούν τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια στην 3d. Συγκεκριμένα:



Έτσι το χρώμιο θα έχει έξι ηλεκτρόνια (στις 3d και 4s) με παράλληλα spin:



Ενώ ο χαλκός θα έχει ένα μόνο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στην 4s υποστοιβάδα:



Η ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε ορισμένα άτομα οδηγεί στο φαινόμενο του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (electron paramagnetic resonance), που έχει εφαρμογές και στην πειραματική βιολογία και βιοχημεία.

7.9 Άτομα με πολλά ηλεκτρόνια: κατανομή του φορτίου.

Στην παράγραφο 7.9 είδαμε διεξοδικά την ενεργειακή κατανομή των διάφορων ατομικών υποστοιβάδων. Η κατανομή αυτή πηγάζει από τις λύσεις της εξίσωσης Schrodinger αναφορικά με



το ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου. Αν θεωρήσουμε άτομα με περισσότερα ηλεκτρόνια (και συνεπώς περισσότερα πρωτόνια) τότε δύο πράγματα γίνονται αυτόματα κατανοητά:

- 1) Σύμφωνα με τον νόμο του Coulomb τα περισσότερα πρωτόνια του πυρήνα έλκουν με μεγαλύτερη δύναμη τα ηλεκτρόνια.
- 2) Η ύπαρξη περισσότερων ηλεκτρονίων οδηγεί σε αλληλοαπωθήσεις μεταξύ τους οι οποίες ουσιαστικά επιδρούν περισσότερο πάνω στα απώτερα ηλεκτρόνια, δηλ. αυτά της εξωτερικής στοιβάδας. Σ'αυτά τα ηλεκτρόνια η έλξη του πυρήνα είναι ουσιαστικά κατά πολύ μικρότερη απ' ότι θα ήταν αν δεν υπήρχαν τα ηλεκτρόνια των προηγούμενων στοιβάδων και υποστοιβάδων.

Απόρροια του πρώτου πορίσματος είναι ότι όλα τα τροχιακά σε άτομα μεγαλύτερα από το υδρογόνο θα βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα, δηλαδή η "μέση απόσταση" μεταξύ πυρήνα και θέσης ηλεκτρονίου έχει μικρύνει, σε σύγκριση με το αντίστοιχο τροχιακό στο υδρογόνο.

Η κατανομή των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο, τόσο στην ασυμπλήρωτη όσο και στις συμπληρωμένες στοιβάδες, προσδίδει στο συγκεκριμένο άτομο διαφορετικές ιδιότητες απ' ότι άλλα άτομα με μικρότερο ή μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων. Θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια ότι εξ αιτίας αυτών των ιδιοτήτων είναι που κάθε άτομο έχει τον δικό του τρόπο για τον σχηματισμό δεσμών και ότι αυτοί οι τρόποι, όπως και πολλές άλλες ιδιότητες είναι περιοδικό, δηλαδή επαναλαμβάνονται για κάθε άτομο με α αριθμό ηλεκτρονίων περισσότερο από αυτόν του ατόμου που έχουμε υπ' όψη μας.

7.10 Μετάβαση ηλεκτρονίων από μία τροχιά στην άλλη. Ατομική απορρόφηση.

Παρά το ότι η κβαντική θεωρία έχει τελείως διαφορετική αντίληψη για την φύση και την κατανομή του ηλεκτρονίου σε σύγκριση με το πλανητικό ατομικό μοντέλο του Bohr, έχει όμως και ένα κοινό χαρακτηριστικό. Συγκεκριμένα τον τρόπο μετάβασης ηλεκτρονίων από το ένα τροχιακό στο άλλο. Οι κανόνες που

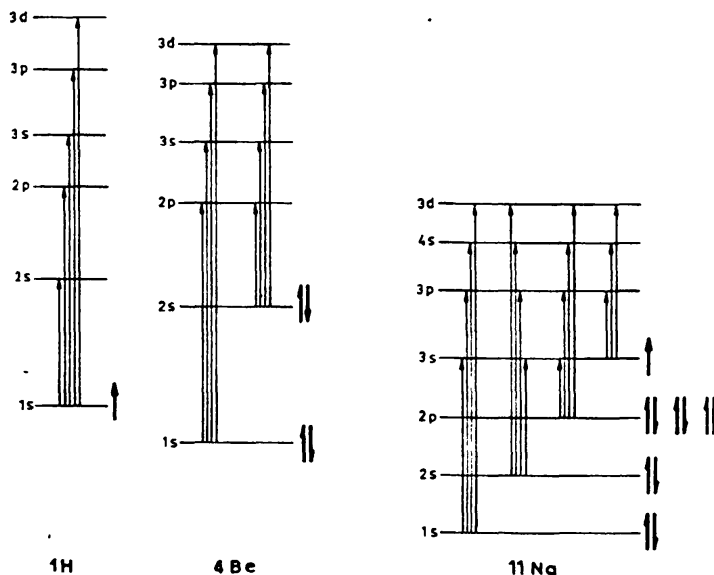


διέπουν αυτή την μετάβαση έχουν διαμορφωθεί ως εξής:

1) Η μετάβαση μπορεί να γίνει από μια υποστοιβάδα ή τροχιακό σε μια άλλη υποστοιβάδα ή τροχιακό όπου η δεύτερη έχει θέση για τουλάχιστον ένα ηλεκτρόνιο.

2) Η μετάβαση από ένα τροχιακό χαμηλής ενέργειας σε ένα τροχιακό ψηλότερης ενέργειας απαιτεί κάποια εξωτερική χορήγηση ενέργειας με μορφή ηλεκτομαγνητικής ακτινοβολίας που έχει ενέργεια ίση με την διαφορά ενεργειών των δύο τροχιακών. Αντίθετα η μετάβαση από ένα τροχιακό υψηλής ενέργειας σε ένα τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας συνοδεύεται από την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που έχει ενέργεια ίση με την διαφορά ενεργειών των δύο τροχιακών.

Όστε σύμφωνα με τους πιο πάνω κανόνες, δεν είναι δυνατή η μετάβαση προς ένα τροχιακό που έχει ήδη δύο ηλεκτρόνια. Είναι επίσης πολύ σπάνια η ταυτόχρονη διέγερση δύο ηλεκτρονίων και η μετάβασή τους σε κενά τροχιακά. Στο Σχήμα 7.16 φαίνονται



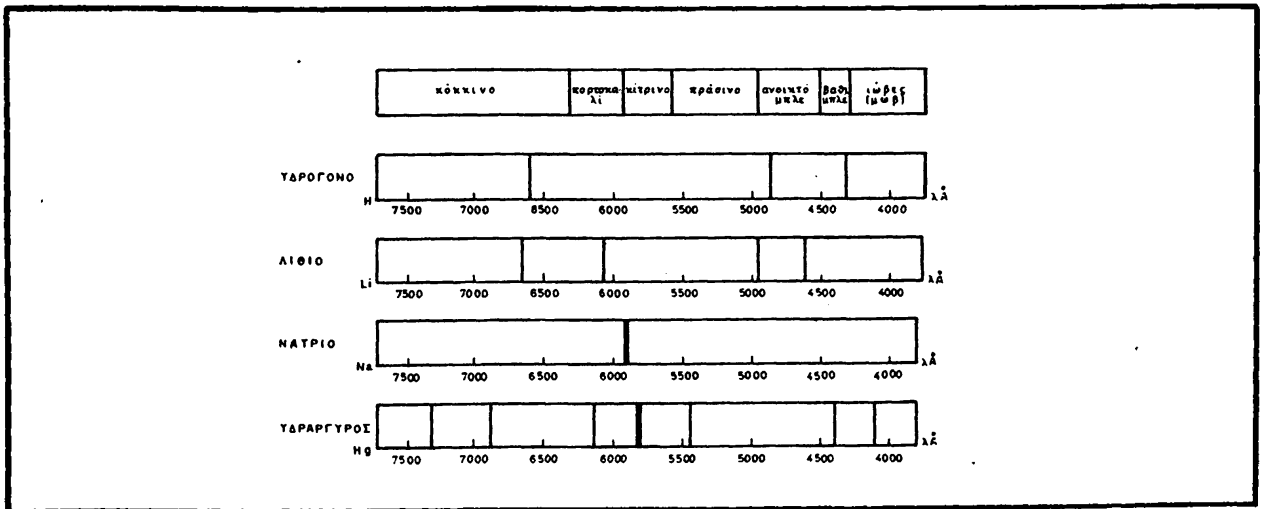
ΣΧΗΜΑ 7.16 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις σε τρία διαφορετικά άτομα, H, Be, και Na στην αέρια φάση. Για απλούστευση δείχνονται μόνο οι μεταπτώσεις μέχρι την 3d υποστοιβάδα. Στην δεξιά πλευρά των υποστοιβάδων δείχνουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων σε τροχιακά. Οι διαφορές ενεργειών είναι σχετικές. Το τροχιακό 4s έχει μικρότερη ενέργεια από το τροχιακό 3d για τα άτομα που έχουν ήδη ηλεκτρόνια στην 3η στοιβάδα, δηλαδή με ατομικό αριθμό ίσο ή μεγαλύτερο του 11. Όπως βλέπεται στο Be απαγορεύονται οι μεταπτώσεις $1s \rightarrow 2s$ και στο Na επιπρόσθετα οι $1s \rightarrow 2p$ και $2s \rightarrow 2p$.



μερικές απο τις πιθανές μεταβάσεις ηλεκτρονίων για τρία διαφορετικά στοιχεία στην αέρια φάση (όπου το κάθε στοιχείο είναι μονοατομικό). Όπως βλέπουμε το κάθε άτομο έχει διαφορετική ενέργεια για το ίδιο τροχιακό, επειδή η έλξη του πυρήνα προς τα ηλεκτρόνια του τροχιακού αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Άρα συγκεκριμένες μεταπτώσεις, π.χ. απο την $1s$ στην $2p$ έχουν διαφορετική ενέργεια για κάθε διαφορετικό άτομο. Εξ αιτίας αυτού του γεγονότος η σχέση μεταξύ ενέργειας και συχνότητας της αντιστοιχης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που θα διεγείρει το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό ψηλότερης ενέργειας είναι:

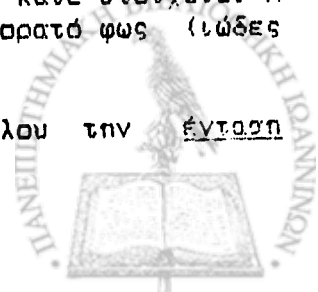
$$\Delta E = E_n' - E_n = h\nu$$

όπου E_n' και E_n οι αντιστοιχες ενέργειες του διεγερμένου και μη-διεγερμένου ηλεκτρονίου (δηλαδή στο νέο και αρχικό τροχιακό αντιστοιχα) και ν η συχνότητα της αντιστοιχης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που θα διεγείρει το ηλεκτρόνιο. Άρα για κάθε άτομο οι συγκεκριμένες μεταπτώσεις θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές διαφορές ενεργειών ΔE , και συνεπώς διαφορετικές συχνότητες ή μήκη κύματος. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα φάσματα απορρόφησης των διαφόρων ατόμων είναι διαφορετικά μεταξύ τους (Σχήμα 7.17)*.



ΣΧΗΜΑ 7.17 Φάσματα απορρόφησης τεσσάρων στοιχείων (H, Li, Na, Hg). Δίδονται τα μήκη κύματος σε Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ cm}$). Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν στα μήκη κύματος που απορροφά ακτινοβολία το κάθε στοιχείο. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία 4000-7000 Å αντιστοιχεί στο ορατό φως (ιώδες μέχρι κόκκινο αντιστοιχα).

* Όλες οι μέχρι τώρα εξηγήσεις δεν απορούν καθόλου την έγταση απορρόφησης.

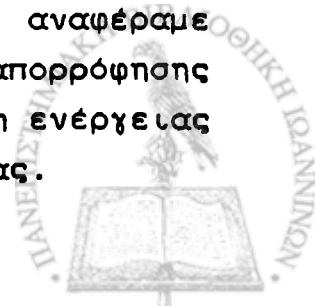


Όπως θα δούμε στο κεφάλαιο της αναλυτικής χημείας αυτή η ιδιότητα των διαφόρων στοιχείων αποτελεί και την βάση της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης όπου ανιχνεύονται ποσοτικά συγκεκριμένα άτομα (π.χ. τα κατιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και το ανιόν Cl^- σε εξωκυττάρια υγρά όπως το πλάσμα).

7.11 Πτώση διεγερμένων ηλεκτρονίων στο αρχικό τροχιακό. Φθορισμός και φωσφορισμός. Λειτουργία των LASERS.

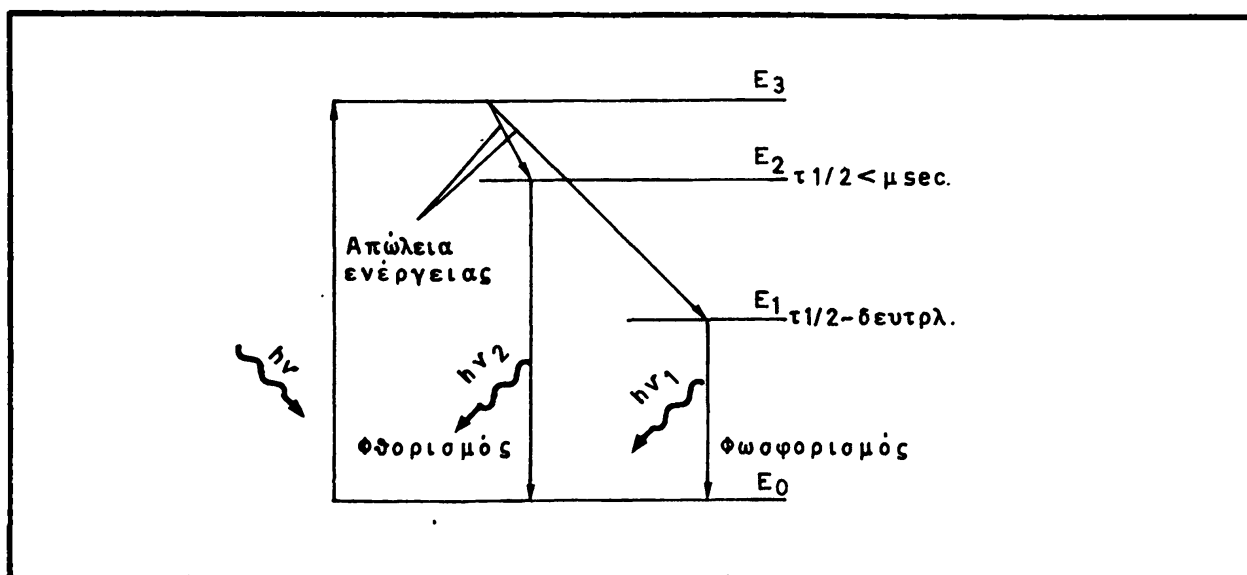
Η διέγερση ενός ατόμου δηλ. ενός ηλεκτρονίου του από την κανονική του τροχιά σε μια άλλη τροχιά υψηλότερης ενέργειας είναι μόνο η μιά όψη του νομίσματος. Θα πρέπει να μελετήσουμε τι γίνεται αφού το άτομο διεγερθεί. Δύο είναι, σε γενικές γραμμές, οι περιπτώσεις που πρέπει να διερευνήσουμε. Η πρώτη αφορά τα άτομα (και τα μόρια όπως θα δούμε στα Κεφάλαια 9 και 10) που αφού διεγερθούν με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, επανέρχονται στην αρχική κανονική τους κατάσταση μετά από το πολύ μερικά δευτερόλεπτα, εκπέμποντας τις περισσότερες φορές και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η δεύτερη περίπτωση, που θα δούμε πιο κάτω, αφορά την πραγμάτωση χημικών διεργασιών και αντιδράσεων από το διεγερμένο άτομο πριν καταλήξει στην κανονική του αρχική κατάσταση.

Στην περίπτωση που ένα διεγερμένο άτομο ή μόριο δεν συμμετέχει σε κάποια χημική διεργασία, αναπόφευκτα θα καταλήξει με κάποιο τρόπο στην αρχική του κατάσταση. Ο λόγος είναι ότι εξ' αιτίας της υψηλής ενέργειας η διεγερμένη κατάσταση είναι ασταθής κατάσταση για το άτομο ή μόριο. Θα πρέπει δηλαδή να ξοδευτεί με κάποιο τρόπο αυτή η περίσσεια ενέργειας που έχει το άτομο ή μόριο εξ αιτίας της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα μεν άτομα στην αέρια κατάσταση μεταπίπτουν στην αρχική κανονική κατάσταση εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του ίδιου ακριβώς μήκους κύματος με αυτό της απορροφηθείσας ακτινοβολίας. Αυτό ισοδυναμεί με τα ατομικά φάσματα εκπομπής τα οποία αναφέραμε και που είναι πανομοιότυπα με τα ατομικά φάσματα απορρόφησης αφού και οι δύο διεργασίες αφορούν την ίδια μεταβολή ενέργειας άρα και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ίδιας συχνότητας.



Στα μόρια όμως υπάρχουν περισσότερα επίπεδα ενέργειας παρά ότι στα συνιστώντα άτομα, όπως θα δούμε στα Κεφάλαια 9, 10 και 19. Για τους σκοπούς αυτής της ανάλυσης δεν μας ενδιαφέρει το από που δημιουργούνται αυτά τα επίπεδα ενέργειας ή ενεργειακές καταστάσεις. Ας δεχτούμε απλά ότι υπάρχουν. Τότε το διεγερμένο μόριο θα χάσει κατ' αρχήν τόση ενέργεια όση για να φτάσει σε μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση από την οποία και θα μεταπέσει στην αρχική κατάσταση (Σχήμα 7.18).

Κάθε μόριο είναι και μια ξεχωριστή περίπτωση που υπακούει κάποιους κανόνες, πολύ πιο εξειδικευμένους απ' ότι χρειάζεται για τους δικούς μας σκοπούς. Μπορούμε όμως να πούμε ότι η μετάβαση από την E_3 σε μια κατάσταση σαν την E_2 , στην οποία το μόριο παραμένει για διάστημα ίσο ή μικρότερο των 1 μsec θα ακολουθηθεί από μετάβαση στην αρχική κατάσταση και την ταυτόχρονη εκπομπή φωτός που ονομάζεται φθορισμός. Αν όμως από την E_3 μεταβεί σε μια κατάσταση ενέργειας πιο χαμηλή από την E_2 , δηλ. την E_1 , όπου και παραμένει για διάστημα από δευτερόλεπτο και πάνω τότε η ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την τελική μετάβαση στην αρχική κατάσταση E_0 ονομάζεται φωσφορισμός.



ΣΧΗΜΑ 7.18 Διέγερση μορίου στην ενεργειακή κατάσταση E_3 . Απώλεια ενέργειας και μετάπτωση στις E_2 ή E_1 καταστάσεις. Μετάπτωση στην αρχική κατάσταση E_0 και εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ισχύουν οι σχέσεις: $E_1 - E_0 = h\nu_1$, $E_2 - E_0 = h\nu_2$ και $E_3 - E_0 = h\nu$.



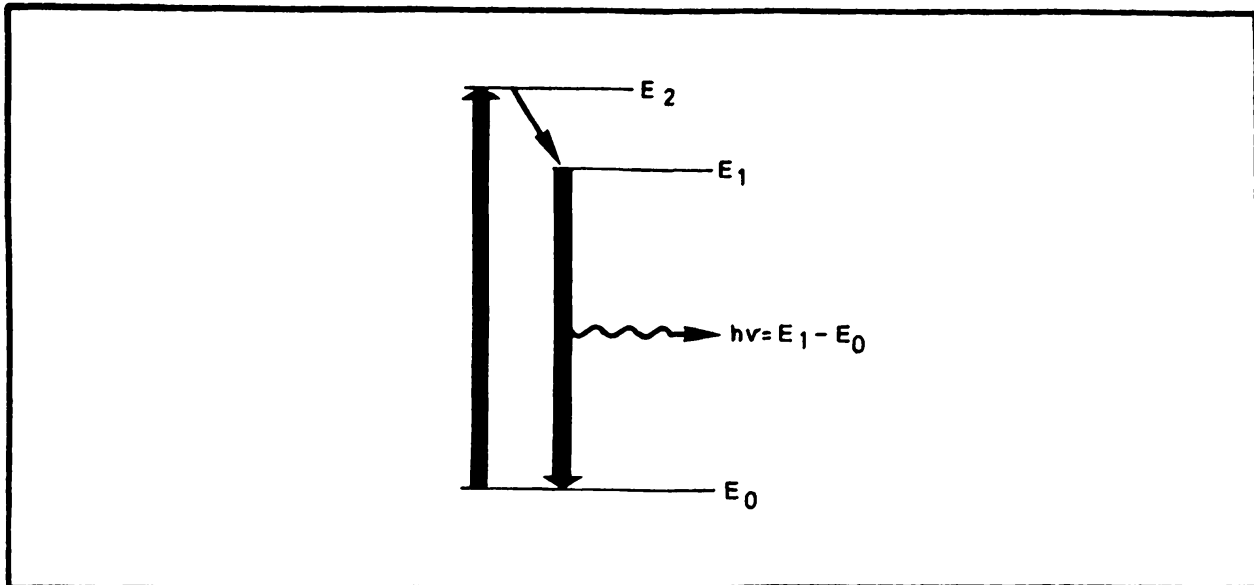
Κατά γενικό κανόνα ουσίες που απορροφούν ακτινοβολία σε μεγάλη έκταση εκπέμπουν ακτινοβολία σε μεγάλη έκταση, σαν φθορισμό ή φωσφορισμό ανάλογα με την περίπτωση. Επίσης σε ένα πληθυσμό ατόμων ή μορίων ο αριθμός των ατόμων ή μορίων που θα διεγερθούν σε μια κατάσταση ψηλότερης ενέργειας είναι αρκετά μικρότερος του αριθμού των μορίων ή ατόμων που παραμένουν στην κανονική ενέργεια. Άλλωστε αυτό αναμένεται και από την κατανομή ενεργειών σύμφωνα με τον νόμο των Maxwell και Boltzman (Βλ.Κεφ. 2, Αέρια)

Υπάρχουν ορισμένες ουσίες που αποτελούν παράβαση του κανόνα για τον σχετικό πληθυσμό της διεγερμένης και της κανονικής κατάστασης και ακριβώς πάνω σ' αυτό το γεγονός βασίζεται η λειτουργία των lasers. Laser είναι ακρωνύμιο για Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Ενίσχυση της έντασης του φωτός με ερέθισμα για εκπομπή ακτινοβολίας), και είναι ακριβώς ότι λέει ο όρος. Συγκεκριμένα, ουσίες όπως το διοξείδιο του άνθρακα, τα ευγενή αέρια και η αμμωνία έχουν διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να τοποθετηθεί, μετά από προσθήκη έξωθεν ενέργειας, το μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων της ουσίας*. Σε μια συγκεκριμένη στιγμή όλα τα διεγερμένα μόρια εκπέμπουν φως και μεταπίπτουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποία μπορούν και πάλι να διεγερθούν. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται αρκετά συχνά (κάθε 100 μ sec περίπου) ώστε η ένταση του εκπεμπόμενου φωτός να είναι αρκετά μεγάλη (Σχήμα 7.19).

Οι εφαρμογές των lasers είναι πάρα πολλές και πληθαίνουν καθημερινά. Αναφέρουμε συνοπτικά και μόνο τον διά-φθορισμού διαχωριστή κυττάρων (fluorescence-activated cell sorter) που είναι ένα εξαιρετικό ερευνητικό εργαλείο για πολλούς κλάδους, και την χρήση διάφορων lasers στην χειρουργική όπου επιτυγχάνεται ακρίβεια που θα ήταν αδύνατη με το ανθρώπινο χέρι και το νυστέρι. Τέλος, την αγωγή κατά της διαβητικής αμφιβληστροειδοπάθειας με ακτίνες laser, όπου επιβραδύνεται σε μικρό ή μεγάλο βαθμό αυτή η τόσο βλαβερή δευτερογενής επιπλοκή του σακχαρώδους διαβήτη.

* Ο τεχνικός όρος γι' αυτό είναι αντίστροφη πληθυσμών.





ΣΧΗΜΑ 7.19 Αρχή λειτουργίας των lasers. Διέγερση των μορίων από την E_0 στην E_2 κατάσταση. Μετάπτωση στην E_1 όπου μπορεί για ένα μικρό διάστημα να συσσωρευτεί η μεγάλη πλειοψηφία των μορίων. Εκπομπή ενός φωτονίου κατά την μετάπτωση από E_1 σε E_0 οδηγεί σε μαζική και ραγδαία μετάπτωση όλων των διεγερμένων μορίων στην E_0 , απ' όπου ο κύκλος μπορεί να αρχίσει και πάλι.

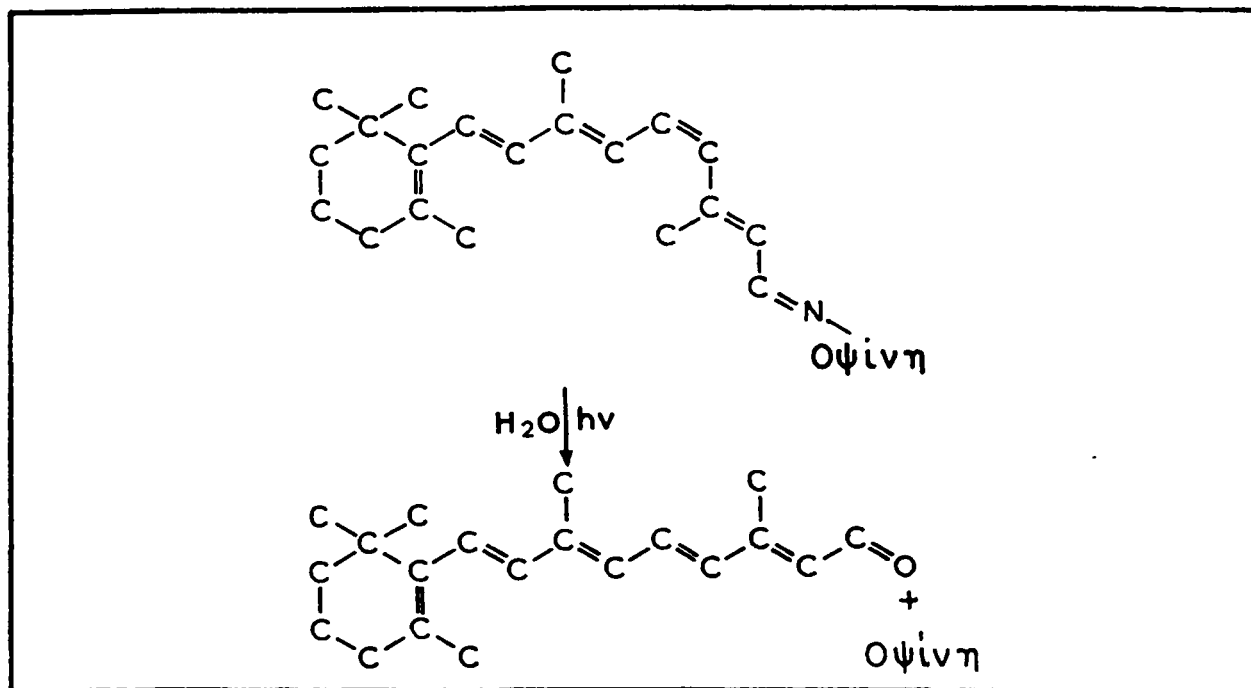
7.12 Φωτοχημεία

Οι ουσίες που όταν διεγερθούν από το φώς προκαλούν ορισμένες διεργασίες και αντιδράσεις είναι πολλές. Εμείς θα σταθούμε σε τέσσερις μόνο διεργασίες: την όραση, την φωτοσύνθεση, την μετατροπή της προ-βιταμίνης Δ σε βιταμίνη Δ και την φωτοχημική μόλυνση του περιβάλλοντος που οδηγεί σε όξινη βροχή.

Όραση: Η αίσθηση της όρασης δημιουργείται επειδή η απορρόφηση του φωτός από το μάτι οδηγεί στην δημιουργία νευρικού ερεθίσματος που φτάνει τελικά στο οπτικό κέντρο του εγκεφάλου. Η ουσία που απορροφά το φώς λέγεται ροδοψίνη και είναι μια ομοιοπολική ένωση της αλδεύδης ρετινάλης (11-cis) και της πρωτεϊνής οψίνης. Η απορρόφηση φωτός υδρολύει την ροδοψίνη σε ρετινάλη (τώρα all-trans) και οψίνη και δημιουργεί το νευρικό ερέθισμα (Σχήμα 7.20).

Φωτοσύνθεση: Η φωτοσύνθεση είναι απαραίτητη διεργασία για την ύπαρξη και την συνέχιση της ζωής στον πλανήτη μας. Είναι υπεύθυνη για τον συνεχή εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με οξυγόνο και επίσης για την μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε σάκχαρα και μέσω του μεταβολισμού των φυτών σε αμινοξέα, λίπη και

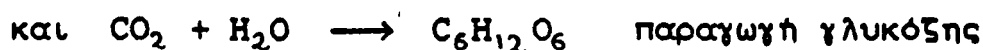
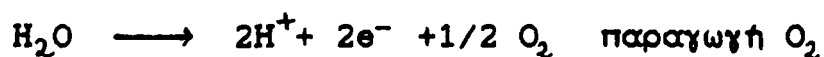




ΣΧΗΜΑ 7.20 Φωτοαντίδραση της όρασης.

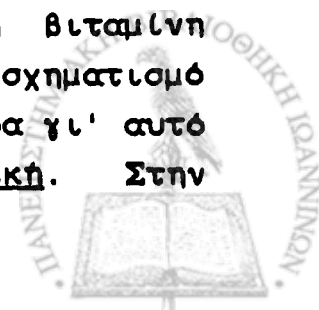
νουκλεοτιδία, δηλαδή όλα τα απαραίτητα για τους ζώντες οργανισμούς μόρια. Και από τα φυτά ζουν όλοι οι άλλοι οργανισμοί. Η απαραίτητη ενέργεια διατίθεται από τον ήλιο, απορροφάται από την χλωροφύλλη των φυτών και διοχετεύεται στις αντιδράσεις φωτοσύνθεσης.

Οι δύο αυτές διεργασίες συνοψίζονται στα:

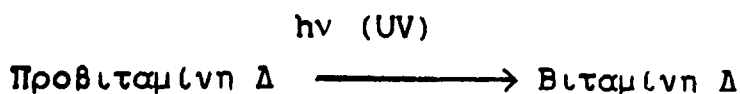


Η δεύτερη αντίδραση παρουσιάζεται πάρα πολύ απλουστευμένη μια και μεσολαβούν πολλά ενδιάμεσα στάδια, το συνολικό όμως αποτέλεσμα είναι αυτό που γράφουμε, δηλ. ότι με την βοήθεια του φωτός το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό θα σχηματίσουν γλυκόζη.

Βιταμίνη Δ: Η βιταμίνη Δ είναι μια λιποδιαλυτή βιταμίνη που είναι απαραίτητη στον οργανισμό για τον σωστό σχηματισμό των οστών. Ελλείψη της βιταμίνης Δ οδηγεί σε ραχίτιδα γι' αυτό και η βιταμίνη αυτή ονομάστηκε αντιραχίτικη. Στην



πραγματικότητα από τις τροφές μας παίρνουμε την βιταμίνη Δ σε μη δραστική μορφή που δραστηριοποιείται μέσα στο σώμα μας (στο δέρμα κυρίως) με την δράση υπεριώδους ακτινοβολίας:



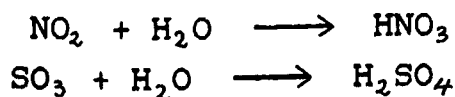
Η υπεριώδης ακτινοβολία μήκους κύματος 300-400 nm (3000-4000 Å) εκπέμπεται από τον ήλιο, γι' αυτό και οι παιδίατροι συμβουλεύουν τις μητέρες με μικρά παιδιά για συχνούς περιπάτους στον ήλιο με εκτεθειμένα τα άκρα, για μετατροπή της προ-βιταμίνης Δ σε βιταμίνη Δ. Η ραχίτιδα ήταν πολύ διαδεδομένη στις μεγαλουπόλεις της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης και Βόρειας Αμερικής κατά τον 19ο και αρχές του 20ου αιώνα, επειδή τόσοι πολλοί άνθρωποι, ιδιαίτερα στις φτωχές συνοικίες ζούσαν σε άθλιες συνθήκες χωρίς ποτέ στην κυριολεξία να τους βλέπει ο ήλιος.

Φωτοχημική μόλυνση του περιβάλλοντος - Όξινη βροχή: Η βιομηχανική κοινωνία έφερε μαζί της και την μαζική παραγωγή ουσιών που δύσκολα απομοιώνονται από την φύση. Για παράδειγμα η ατελής καύση υδρογονανθράκων και η καύση κάρβουνου με ψηλή περιεκτικότητα σε θείο, οδηγούν αντίστοιχα στην δημιουργία μονοξειδίου του αζώτου, NO, και διοξειδίου του θείου SO₂.

Το μοριακό οξυγόνο (O₂) της ατμόσφαιρας αν απορροφήσει φως και διεγερθεί μπορεί να αντιδράσει με τα πιο πάνω οξείδια ώστε:



Η ένωση των νέων οξειδίων με τους υδρατμούς σχηματίζει αντίστοιχα νιτρικό και θειικό οξύ:



Τα οξέα αυτά πέφτουν στην γη με την βροχή και σταδιακά ελαττώνουν το pH λιμνών και ποταμών καταστρέφοντας έτσι κάθε μορφή ζωής σ' αυτά τα οικοσυστήματα. Σε πιο μακροπρόθεσμη βάση καταστρέφουν τα έλατα και τα πεύκα ώστε ολόκληρες εκτάσεις από δάση σταδιακά εξαφανίζονται ... Οι χειρότερες περιπτώσεις αυτής της "προόδου" είναι εμφανείς στις Β.Α. Η.Π.Α. και Καναδά, Γερμανία και Σουηδία.

7.13 Ανακεφαλαίωση

Σ' αυτό το κεφάλαιο σκιαγραφήσαμε τις ανακαλύψεις που οδήγησαν στο σύγχρονο μοντέλο για την δομή του ατόμου. Οι φυσικοί, μεταξύ άλλων, υποχρεώθηκαν να θεωρήσουν ότι η ύλη έχει και κυματικές ιδιότητες, κι' αυτό για να εξηγήσουν ορισμένα φαινόμενα που δεν επιδέχονται άλλη εξήγηση. Είδαμε ότι το κέντρο του θετικού φορτίου είναι ένας πολύ μικρός όγκος που ονομάζεται πυρήνας και ότι σύμφωνα με την κυματική εξίσωση Schrodinger τα ηλεκτρόνια του ατόμου είναι κατανεμημένα σε διάφορα τροχιακά που μεταξύ τους διαφέρουν ως προς την αντίστοιχη ενέργεια του ηλεκτρονίου και κατανομή του στον χώρο. Επίσης μελετήσαμε την ενδογενή μαγνητική ροπή (spin) του ηλεκτρονίου και είδαμε με ποιόν τρόπο κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στο άτομο κατά τροχιακά και σε τί καταστάσεις spin (κανόνας του Hund). Με την καινούργια πιά περιγραφή του ατόμου επανήλθαμε στα ατομικά φάσματα και είδαμε πώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αναλυτικούς σκοπούς (μέτρηση περιεκτικότητας συγκεκριμένων ουσιών σε κάποιο συγκεκριμένο στοιχείο). Τώρα οπλισμένοι πιά με την λεπτομερειακή γνώση της κατανομής των ηλεκτρονίων στα άτομα θα πρέπει να ερευνήσουμε τις περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων, όπως εκφράζονται στον περιοδικό πίνακα (Κεφάλαιο 8) και την δημιουργία χημικών δεσμών (Κεφάλαια 9 και 10).



Παραπομπές

- A.V.Crew "A High-Resolution Scanning Electron Microscope", Scientific American, April 1971, pp. 26-35.
- G.C.Pimentel "Chemical lasers", Scientific American, April, 1966, pp. 32-39.
- C.K.N.Patel "High Power CO₂ lasers" Scientific American, August 1968, pp. 22-33.
- M.W.Berns and D.E.Rounds "Cell-Surgery by laser", Scientific American, February, 1970, pp.98-110.
- W.D.McElroy and H.H.Segel "Biological Luminescence", Scientific American, December 1962, pp.76-89.
- R.Hubbard, A.Knopf "Molecular Isomers in Vision", Scientific American, June 1967, pp.64-76.
- R.A.Deering "Ultraviolet Radiation and Nucleic Acid", Scientific American, December 1962, pp.135-144.
- E.R.Rabinowitz and Govindjee "The Role of Chlorophyl in Photosynthesis", Scientific American, July, 1965, pp.74-83.
- R.R.Levine "The Mechanism of Photosynthesis", Scientific American, December 1969, pp.58-70.
- W.F.Loomis "Rickets", Scientific American, December 1970, pp. 76-91.
- N.D.Christodouleas "Particles, Waves and the Interpretation of Quantum Mechanics", J.Chem. Education, 52, 573, (1975).
- R.H.Cragg "Lord Ernest Rutherford", Chemistry in Britain, 7, 518 (1971).



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 8

ΤΟ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

8.1 Εισαγωγή

Μέχρι στιγμής έχουμε μελετήσει την εξέλιξη της χημείας ως την διατύπωση της σύγχρονης ατομικής (κβαντικής) θεωρίας που πήρε την τελική της μορφή στην δεκαετία του 1920. Αφήσαμε όμως πίσω την μελέτη του περιοδικού συστήματος των χημικών στοιχείων, που διατυπώθηκε το 1870. Ο λόγος είναι ότι η εξέταση του περιοδικού συστήματος γίνεται πληρέστερη και πιο κατανοητή αφού έχουμε κατανοήσει την κβαντική θεωρία των ατόμων. Οι χημικοί του 1870 και μετά δεν είχαν αυτό το πλεονέκτημα, άλλωστε αυτός ήταν και ένας από τους λόγους για τον σκεπτικισμό με τον οποίο ορισμένοι χημικοί υποδέχτηκαν την περιοδική ταξινόμηση των στοιχείων όταν προτάθηκε για πρώτη φορά. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα δούμε την λογική η οποία οδήγησε τους Mendeleev και Meyer στην περιοδική ταξινόμηση και στην συνέχεια πώς η περιοδικότητα ενισχύεται όταν εξετάσουμε τις ιδιότητες των στοιχείων που απορρέουν από την κβαντική θεωρία.

8.2 Το περιοδικό σύστημα σύμφωνα με τους Mendeleev και Meyer.

Μετά την διατύπωση της ατομικής θεωρίας από τον Dalton η χημεία πήρε μια πιο "επιστημονική" προσωπικότητα. Οι προσπάθειες πολλών χημικών κατευθύνθηκαν προς την απομόνωση όλο και περισσότερων στοιχείων και την μελέτη των επί μέρους ιδιοτήτων του κάθε ενός. Όπως συμβαίνει πολλές φορές στις θετικές επιστήμες, έτσι και εδώ σε σύντομο χρονικό διάστημα τα γνωστά στοιχεία έγιναν πολλά και ήταν δύσκολο να ταξινομηθούν με κάποιον απλοϊκό τρόπο. Η έννοια του χραμμομορίου ή ισοδύναμου βάρους έγινε τελικά αποδεκτή γύρω στα 1860 όταν "ανακαλύφθηκε" και πάλι η υπόθεση Avogadro όσον αφορά τους όγκους των αερίων.

Όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια η έννοια του χραμμομορίου προσδίδει "σάρκα και οστά" στην ατομική θεωρία του Dalton αφού στην ουσία παραδέχεται ότι όλα τα άτομα ενός στοιχείου έχουν ένα και το αυτό βάρος (μάζα) που είναι

διαφορετικό για κάθε διαφορετικό στοιχείο. Οι Mendeleev και Meyer μπορούσαν να θεωρήσουν αυτό το πράγμα σαν δεδομένο και να προχωρήσουν σε μια ουσιαστική ταξινόμηση των στοιχείων ανάλογα με τις διάφορες φυσικοχημικές του ιδιότητες (πυκνότητα, σημείο τήξης, ζέσης, αντιδραστικότητα προς συγκεκριμένα στοιχεία όπως το οξυγόνο, ισοδύναμο βάρος κλπ.).

Αρχίζοντας από το γνωστό στοιχείο με το μικρότερο ατομικό βάρος (υδρογόνο) ο Mendeleev πρόσεξε ότι τοποθετώντας τα στοιχεία με αυξανόμενο ατομικό βάρος είχε μια περιοδικότητα στις φυσικοχημικές ιδιότητες των στοιχείων. Η περιοδικότητα εμφανίζονταν με κάθε διαφορά κατά 16 στο ατομικό βάρος, κάτι που είχε παρατηρήσει μερικά χρόνια πριν και ο Γάλλος χημικός de Chancoutous. Ο Mendeleev για λόγους ευχρηστίας πρότεινε το 1869 κατασκευή ενός πίνακα με δεκαεφτά στήλες στις οποίες είχε τοποθετήσει όλα τα μέχρι τότε γνωστά στοιχεία. Κάθε στήλη (Πίνακας 8.1) είχε τα στοιχεία εκείνα που είχαν όμοιες μεταξύ τους φυσικοχημικές ιδιότητες. Η μεγαλοφυα του Mendeleev έγκειται στην επιστημονική του ευθύτητα και ειλικρίνεια, γιατί δεν προσπάθησε να βγάλει κανένα συμπέρασμα που δεν πρόκυπτε μετά από αυστηρή θεώρηση των δεδομένων. Έτσι, προτίμησε να αφήσει κενά στον περιοδικό πίνακα που πρότεινε παρά να υποθέσει ότι όλα τα στοιχεία που υπάρχουν στην φύση ήταν τότε γνωστά και για αυτό θάπρεπε να παρουσιάσει ένα πίνακα στοιχείων συμπληρωμένο. Οχι μόνο άφησε κενά, αλλά κάτι που λίγους επιστήμονες θα τολμούσαν ποτέ, στα συγκεκριμένα κενά πρόβλεψε τις φυσικοχημικές ιδιότητες που περίμενε να έχει το αντίστοιχο στοιχείο. Όπως βλέπουμε από τον Πίνακα 8.2 κάθε άλλο παρά έπεσε έξω στις προβλέψεις του!!

Δύο χρόνια αργότερα οι Mendeleev και Meyer ανεξάρτητα πρότειναν μια νέα κατασκευή του περιοδικού πίνακα των στοιχείων με 8 μόνο περιόδους (Πίνακας 8.3). Αυτή όμως η μορφή έχει εγκαταλειφθεί, ιδιαίτερα μετά την εμφάνιση της κβαντικής θεωρίας. Ο λόγος είναι ότι η τελευταία βοηθά σημαντικά στο να εξηγηθεί η θέση του κάθε στοιχείου στην εκτεταμένη μορφή του περιοδικού πίνακα (8.4), που ήταν και η αρχική μορφή στην οποία προτάθηκε από τον Mendeleev.



Περιοδικός πίνακας των στοιχείων
Mendeleev 1869

		ομάδα															
Περίοδος	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII α		
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β			
1	H 1,0																
2	Li 6,9		Be 9,0		B 10,8		C 12,0		N 14,0		O 16,0		F 19,0				
3	Na 23,0		Mg 24,3		Al 27,0		Si 28,1		P 31,0		S 32,1		Cl 35,5				
4	K 39,1		Ca 40,1				Ti 47,9		V 50,9		Cr 52,0		Mn 54,9		Fe 55,8	Co 58,9	Ni 58,7
		Cu 63,5		Zn 65,4						As 74,9		Se 79,0		Br 79,9			
5	Rb 85,5		Sr 87,6		Y 88,9		Zr 91,2		Nb 92,9		Mo 95,9				Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4
		Ag 107,9		Cd 112,4		In 114,8		Sn 118,7		Sb 121,8		Te 127,6		I 126,9			
6	Cs 132,9		Ba 137,3		La 138,9				Ta 180,9		W 183,9				Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1
		Au 197,0		Hg 200,6		Tl 204,4		Pb 207,2		Bi 209,0							

Σημ. Κάτω από το σύμβολο κάθε στοιχείου αναγράφεται το ατομικό του βάρος.
Βάση των υπολογισμών αποτελεί το ^{16}O .

ΠΙΝΑΚΑΣ 8-2

Σύγκριση προβλέψεων του Mendeleev για το Εκα-Πυρίτιο με αυτές του Γερμανίου.

Εκα-Πυρίτιο* (ESi)

Γερμάνιο**

Ατομικό βάρος 72

Ατομικό βάρος 72,59

Μέταλλο με γκρίζο σκούρο χρώμα, ψηλό σημείο τήξης πυκνότητα 5,5 gr/cm³

Γκρίζο χρώμα, σημείο τήξης 958 °C, πυκνότητα 5,36gr/cm³

Θέρμανσή του θα δώσει ESiO₂ με ψηλό σημείο τήξης και πυκνότητα 4,7 gr/cm³

Αντίδραση γερμανίου με οξυγόνο δίδει GeO₂, με σημείο τήξης 1100 °C και πυκνότητα 4,7 gr/cm³.

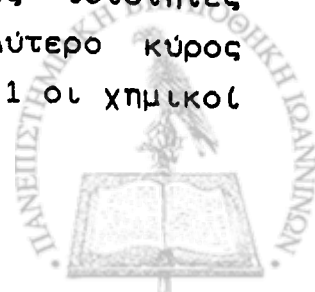
Θα σχηματίσει ένωση ESiCl με το χλώριο που θα είναι πτητικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, με σημείο ζέσης λίγο χαμηλότερο από 100 °C και πυκνότητα 1,9 gr/cm³.

Όπως η ένωση με χλώριο έχει τύπο GeCl₄, είναι πτητικό υγρό με σημείο ζέσης 83 °C και πυκνότητα 1,88 gr/cm³.

* Eka -: Σανσκριτική πρόθεση που σημαίνει πρώτο -

** Ανακαλύφθηκε το 1886.

Η επαναστατική αυτή σύλληψη του Mendeleev ήρθε στην κατάλληλη στιγμή για την Χημεία. Έδωσε κυριολεκτικά φώς εκεί που πριν υπήρχε σκοτάδι και σύγχυση. Η μετέπειτα επαλήθευση των προβλέψεών του για νέα στοιχεία με καθορισμένες ιδιότητες στα κενά που άφησε στον πίνακα, έδωσε ακόμη μεγαλύτερο κύρος στην σύνθεση αυτή. Όπως βλέπουμε από τον Πίνακα 8.1 οι χημικοί



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3

Περιοδικός πίνακας των στοιχείων
Mendeleev 1871

		ομάδα								
περίοδος	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	a	ba	ba	ba	ba	ba	b	a		
1	H 1,0									
2	Li 6,9	Be 9,0	B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 19,0			
3	Na 23,0	Mg 24,3	Al 27,0	Si 28,1	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5			
4	K 39,1	Ca 40,1		Ti 47,9	V 50,9	Cr 52,0	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 58,9	Ni 58,7
		Cu 63,5	Zn 65,4			As 74,9	Se 79,0	Br 79,9		
5	Rb 85,5	Sr 87,6	Y 88,9	Zr 91,2	Nb 92,9	Mo 95,9		Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4
		Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9		
6	Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9		Ta 180,9	W 183,9		Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1
		Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0				

Σημ. Κάτω από το σύμβολο κάθε στοιχείου αναγράφεται το ατομικό του βάρος με βάση το ^{16}O .



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4
ΣΥΓΧΡΟΝΟΣ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

	I A																0	
1	1 H 1.0080																2 He 4.00260	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.81	6 C 12.0111	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.9898	12 Mg 24.305											13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9414	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc 98.9062	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9055	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
6	55 Cs 132.9055	56 Ba 137.34	71 Lu 174.97	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.20	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.9665	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.9806	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.0254	103 Lr (257)	104 ? (260)	105 ? (260)	106 ? (260)												

ζανθάνιδες

ακτινίδες

57 La 138.9055	58 Ce 140.12	59 Pr 140.9077	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.9254	66 Dy 162.50	67 Ho 164.9303	68 Er 167.26	69 Tm 168.9342	70 Yb 173.04
89 Ac (227)	90 Th 232.0381	91 Pa 231.0359	92 U 238.029	93 Np 237.0482	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (256)

Σημ. Πάνω από το σύμβολο κάθε στοιχείου αναγράφεται ο ατομικός αριθμός και κάτω από το σύμβολο το αντίστοιχο ατομικό βάρος με βάση το ισότοπο ^{12}C .

του 1870 αγνοούσαν τελείως την ύπαρξη των ευγενών αερίων, τα οποία ανακάλυψε τυχαία ο λόρδος Rayleigh το 1890. Ακόμη περισσότερο, που τα ευγενή αέρια κατατάσσονται όλα σε μία ξεχωριστή στήλη που ουσιαστικά συμπληρώνει τον περιοδικό πίνακα.

8.3 Συστηματική εξέταση του περιοδικού πίνακα.

Ο περιοδικός πίνακας (εκτεταμένη μορφή, Πίνακας 8.4), χωρίζεται σε ομάδες και περιόδους. Κάθε ομάδα αποτελείται από τα στοιχεία μιας κάθετης στήλης και συμβολίζεται με κάποιο λατινικό αριθμό και ένα λατινικό Α ή Β, δεξιά. Τα στοιχεία της κάθε ομάδας έχουν πολλές κοινές μεταξύ τους ιδιότητες και έχουν ακριβώς την ίδια κατανομή ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους (ασυμπλήρωτη) στοιβάδα. Κάθε περίοδος αποτελείται από τα στοιχεία μιας οριζόντιας γραμμής και συμβολίζεται με έναν Αραβικό αριθμό. Εφ'όσον κάθε περίοδος έχει ένα στοιχείο από κάθε ομάδα, τα στοιχεία μιας περιόδου δεν έχουν καμιά κοινή φυσικοχημική ιδιότητα. Όλα τα στοιχεία μιας περιόδου έχουν τον ίδιο αριθμό και κατανομή ηλεκτρονίων στις συμπληρωμένες στοιβάδες. Έχουν όμως το κάθε ένα διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων στην εξωτερική ή ασυμπλήρωτη στοιβάδα.

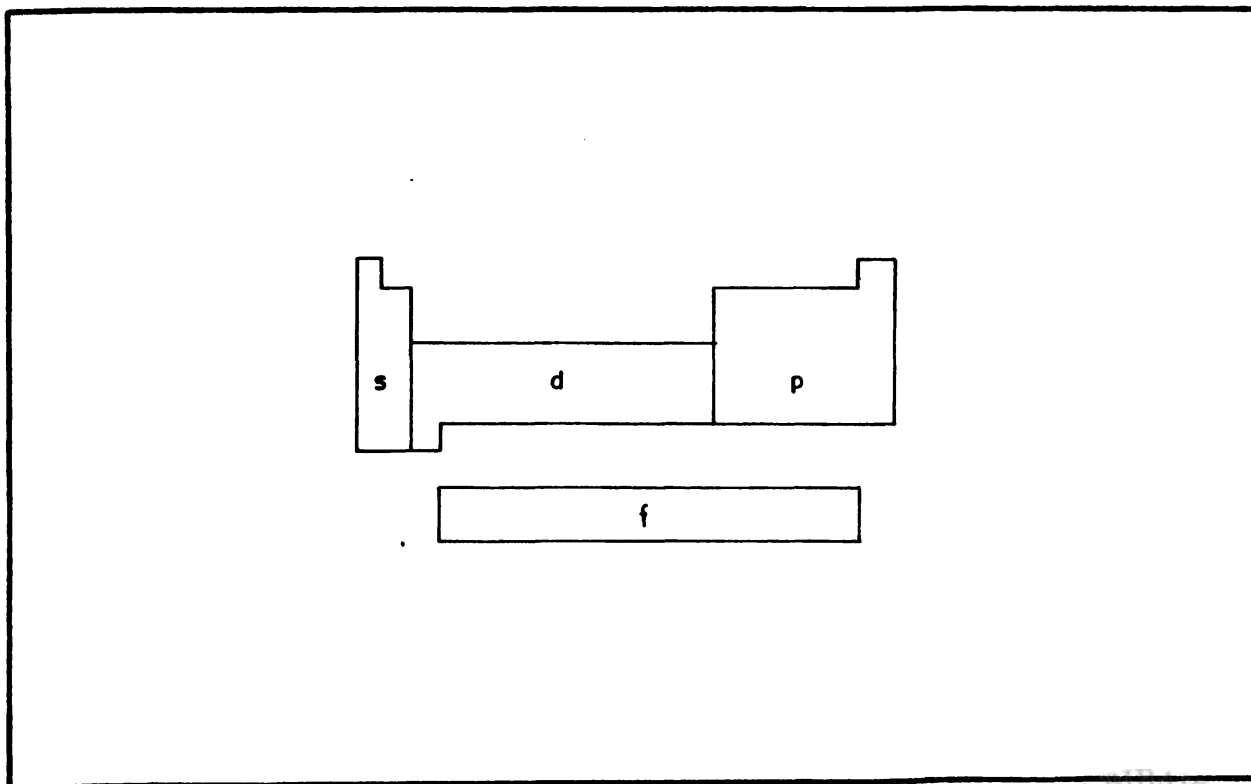
Για σκοπούς απλούστευσης τα στοιχεία των ομάδων IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA και O ονομάζονται αντιπροσωπευτικά στοιχεία, ενώ αυτά των ομάδων IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB και IIB ονομάζονται μεταβατικά στοιχεία. Η έντονη τεθλασμένη γραμμή που ξεκινάει από το Βόρειο και φτάνει μέχρι το Αστάτειο διαχωρίζει τα μέταλλα (όλα τα στοιχεία αριστερά της γραμμής) από τα υπόλοιπα στοιχεία. Τα υπόλοιπα στοιχεία χωρίζονται στα αμέταλλα και τους ημιαγωγούς. Η βάση αυτού του χαρακτηρισμού είναι η αγωγιμότητα του κάθε στοιχείου προς την θερμότητα και το ηλεκτρικό ρεύμα*. Τα μέταλλα είναι πολύ καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Μάλιστα η αγωγιμότητά τους ελαττώνεται κάπως σε αυξανόμενη θερμοκρασία. Αντίθετα τα

* Μια ανακάλυψη του φυσικού Στανισλάου τον 19ο αιώνα καθιέρωσε ότι οι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και σπινάκι και καλοί αγωγοί της θερμότητας.

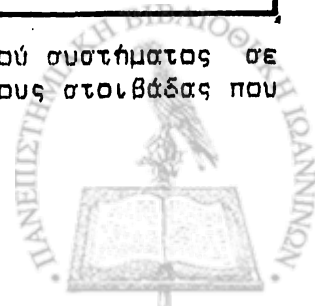


αμέταλλα είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού ανεξάρτητα από την θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται. Οι ημιαγωγοί είναι μία διαφορετική κατηγορία στοιχείων των οποίων η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με αυξανόμενη θερμοκρασία. Οι ημιαγωγοί είναι τα στοιχεία ακριβώς δεξιά της γραμμής που διαχωρίζει τα μέταλλα από τα υπόλοιπα στοιχεία. Συγκεκριμένα είναι το Βόρειο (B), Πυρίτιο (Si), Γερμάνιο (Ge), Αρσενικό (As) και Τελλούριο (Te).

Έχοντας υπόψη την κατανομή των ηλεκτρονίων σε στοιβάδες και υποστοιβάδες ή τροχιακά, βλέπουμε ότι η εκτεταμένη μορφή του περιοδικού πίνακα μας επιτρέπει τέσσερις απλούς διαχωρισμούς των στοιχείων σύμφωνα με την ενεργειακά ανώτερη υποστοιβάδα ή τροχιακό που έχει καταλημμένη το κάθε στοιχείο στην εξωτερική του στοιβάδα. Για παράδειγμα, όλα τα στοιχεία της ομάδας IA έχουν ένα ηλεκτρόνιο σε s τροχιακό (αδιάφορο ποίο), και αυτά της ομάδας IIB έχουν δύο ηλεκτρόνια στο s τροχιακό. Και στις δύο περιπτώσεις το s τροχιακό είναι το μόνο καταλημμένο στις εξωτερικές τους στοιβάδες. Με το ίδιο ακριβώς σκεπτικό βλέπουμε ότι όλα τα στοιχεία από την IIIB και πιο δεξιά έχουν σαν εξωτερική υποστοιβάδα την p (Σχήμα 8.1). Τα



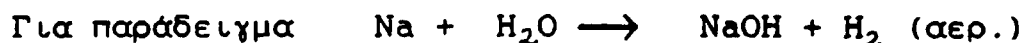
ΣΧΗΜΑ 8.1 Χαρακτηρισμός των διάφορων ομάδων του περιοδικού συστήματος σε σχέση με το ενεργειακά ψηλότερο τροχιακό της εξωτερικής τους στοιβάδας που είναι καταλημμένη από ηλεκτρόνια.



κοινά μεταβατικά στοιχεία έχουν σαν εξωτερική κατηλημμένη υποστοιβάδα την d ενώ η σειρά των ακτινιδών και λανθανιδών (επίσης γνωστών σαν σπάνιες γαίες) έχει την f υποστοιβάδα. Στις παραγράφους που ακολουθούν εξετάζουμε τα κοινά χαρακτηριστικά των στοιχείων κατά ομάδα. Αφού τελειώσουμε με αυτή την εξέταση θα δούμε μερικές περιοδικές ιδιότητες όπως το σθένος, η ενέργεια ιοντισμού, η ιοντική ακτίνα, και η ηλεκτρονική συγγένεια.

8.4 Ομάδα IA: Αλκαλικά Μέταλλα.

Ομάδα στοιχείων που αποτελείται από τα μέταλλα Li, Na, K, Rb και Cs. Είναι τα πιο αντιδραστικά των μετάλλων και χαρακτηριστική είναι η αντίδρασή τους με το νερό όπου προκαλείται η έκλυση υδρογόνου:



Σε θερμοκρασία δωματίου όλα είναι στερεά, όμως έχουν σημεία τήξης κάτω από 200°C (Πίνακας 8.5).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5

Φυσικοχημικές ιδιότητες Αλκαλικών Μετάλλων

Στοιχείο	Ατομ. αριθμ.	Πυκνότητα (gr/cm^3)	Σημείο τήξης ($^\circ\text{C}$)	Σημείο ζέσης ($^\circ\text{C}$)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα $\times 10^{-4} \text{ omhs}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Li	3	0,530	186	1336	11,8
Na	11	0,963	97,5	880	23
K	19	0,857	63,3	760	15,9
Rb	37	1,594	38,5	700	8,6
Cs	55	1,992	28,5	670	5,6

Όλα τα στοιχεία αντιδρούν με τα αλογόνα (ομάδα VIIA) σχηματίζοντας τα γνωστά αλογονούχα άλατα.



8.5 Ομάδα IIA: Αλκαλικές γαίες.

Αποτελείται και αυτή αποκλειστικά από μέταλλα, τα Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Έχουν σχετικά μικρότερη αντιδραστικότητα σε σύγκριση με τα αλκαλικά μέταλλα, εξακολουθούν όμως να αντιδρούν με το οξυγόνο σχηματίζοντας οξειδία και με τα αλογόνα σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα. Στον Πίνακα 8.6 φαίνονται μερικές από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6
Φυσικοχημικές ιδιότητες Αλκαλικών Γαιών

Στοιχείο	Ατομ. αριθμ.	Σημείο τήξης (°C)	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα $\times 10^{-4}$ omhs ⁻¹ cm ⁻¹
Be	4	1350	1,86	18
Mg	12	651	1,75	25
Ca	20	810	1,55	23
Sr	38	800	2,60	3,3
Ba	56	800	3,61	1,7
Ra	88	960	-	-

Οι μεταλλικές ιδιότητες (ηλεκτρική αγωγιμότητα) είναι έντονες στα Βηρύλλιο, Μαγνήσιο και Ασβέστιο, ενώ σχετικά οριακές στα Στρόντιο, Βάριο και Ράδιο.

8.6 Μεταβατικά Στοιχεία (Ομάδες IIIB, IV, VB, VIB, VIIB, VIII, IB).

Όλα τα μέλη των ομάδων αυτών είναι μέταλλα και ορισμένα από αυτά (π.χ. Σίδηρος, Αργυρος, Χαλκός) οι καλύτεροι αγωγοί του ηλεκτρισμού. Όλα χαρακτηρίζονται από πολύ ψηλά σημεία τήξης και ζέσης. Η αντιδραστικότητά τους διαφέρει από ομάδα σε ομάδα. Για παράδειγμα ο χαλκός ο άργυρος και ο χρυσός (ομάδα



IB) είναι απο τα λιγώτερο αντιδραστικά μέταλλα και γι'αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί δια μέσου των αιώνων για το κόψιμο νομισμάτων. Μια λεπτομερής εξέταση ιδιοτήτων τους δεν θα είχε νόημα γι'αυτό το βιβλίο. Στο Κεφάλαιο 23 θα εξετάσουμε σε σχετικό βάθος τα μεταβατικά εκείνα στοιχεία που έχουν κάποια σημασία για τους ζώντες οργανισμούς.

8.7. Ομάδα IIIA.

Η ομάδα αυτή αποτελείται απο στοιχεία διαφορετικής φυσικοχημικής ιδιότητας μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, το Βόρειο είναι ημιαγωγός ενώ τα αργίλλιο, γάλλιο, ινδίο και θάλιο μέταλλα. Ο Πίνακας 8.7 δείχνει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπου καταδεικνύεται η μεγάλη διαφορά που τα χωρίζει, ιδιαίτερα στην πυκνότητα, σημείο τήξης, κλπ.

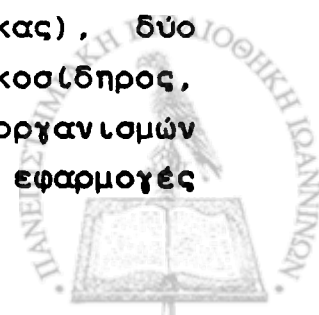
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7

Φυσικοχημικές Ιδιότητες της Ομάδας IIIA

Στοιχείο	Ατομ. αριθμός	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Σημείο τήξης (°C)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα $\times 10^{-4}$ omhs ⁻¹ cm ⁻¹
B	5	2,54	2300	-
Al	13	2,71	660	40
Ga	31	5	-	2,4
In	49	12	-	17
Tl	81	10	-	7,1

8.8 Ομάδα IVA.

Στην ομάδα αυτή ανήκουν ένα αμέταλλο (άνθρακας), δύο ημιαγωγοί (πυρίτιο, γερμάνιο) και δύο μέταλλα (λευκοσίδηρος, μόλυβδος). Ο άνθρακας είναι η βάση όλων των ζώντων οργανισμών το πυρίτιο και το γερμάνιο έχουν βρει τρομακτικές εφαρμογές



στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υπολογιστών, και ο μόλυβδος χρησιμοποιήθηκε από την αρχαιότητα για την κατασκευή πολλών αντικειμένων*. Ο Πίνακας 8.8 δείχνει τις εκτεταμένες φυσικοχημικές διαφορές μεταξύ των στοιχείων της ίδιας ομάδας. Το σημείο τήξης του άνθρακα και του πυρίτιου είναι τόσο ψηλά επειδή έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν ομοιοπολικά πολυμερή πλέγματα (βλ. Κεφάλαιο 9).

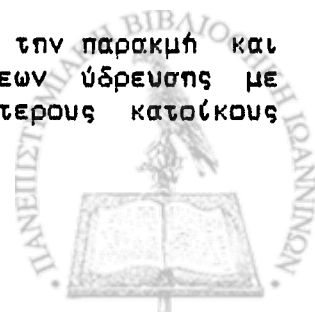
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.8
Φυσικοχημικές Ιδιότητες της Ομάδας IVA

Στοιχείο	Ατομ. αριθμός	Πυκνότητα (gr/cm^3)	Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα $\times 10^{-4} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
C	6	3,52	3.500	-
Si	14	2,36	1.440	-
Ge	32	5,35	959	-
Sn	50	7,30	232	10
Pb	82	11,40	327	5,2

8.9 Ομάδα VA.

Στην ομάδα αυτή ανήκουν δύο αμέταλλα (άζωτο, φωσφόρος) ένας ημιαγωγός (αρσενικό) και δύο μέταλλα (αντιμόνιο και βισμούθιο). Το άζωτο και ο φωσφόρος είναι απαραίτητα συστατικά των ζώντων οργανισμών. Τα δύο αυτά στοιχεία είναι αρκετά αντιδραστικά και σχηματίζουν μια πληθώρα ενώσεων που παρουσιάζονται στους ζώντες οργανισμούς (αμινοξέα, νουκλεϊκά

* Οι ιστορικοί διατείνονται ότι ένας από τους λόγους για την παρακμή και πτώση της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας ήταν η χρήση σωληνώσεων ύδρευσης με μεγάλη περιεκτικότητα μολύβδου, που οδήγησε τους περισσότερους κατοίκους πόλεων σε μολυβδίαση.



οξέα, αμινοσάκχαρα, κλπ.). Τα υπόλοιπα στοιχεία έχουν μικρή σχέση με τους ζώντες οργανισμούς αν εξαιρέσουμε το γεγονός ότι το αρσενικό είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα δηλητήρια. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.9 τα σημεία τήξης και ζέσης αυξάνουν κατ'αυξανόμενο ατομικό αριθμό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.9

Φυσικοχημικές ιδιότητες των στοιχείων της ομάδας VA.

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο ζέσης (°C)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα $\times 10^{-4} \text{ omhs}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
N	7	1,026	-209,8	-195,8	-
P	15	1,81	44,1	280	-
As	33	5,73	814	715	-
Sb	51	6,68	630	1380	2,8
Bi	83	9,80	271	1470	1,0

8.10 Ομάδα VIA.

Στην ομάδα αυτή ανήκει το οξυγόνο, το θείο, το σελήνιο και το τελλούριο. Η σπουδαιότητα και η σημασία του πρώτου δεν αμφισβητείται από κανέναν. Το θείο είναι απαραίτητο συστατικό για τους ζώντες οργανισμούς ενώ το σελήνιο απαιτείται σε πολύ μικρές ποσότητες (ιχνοστοιχείο). Τα τρία πρώτα είναι αμέταλλα ενώ το τελλούριο είναι ημιαγωγός. Η χημική δραστηριότητα του οξυγόνου είναι ασύγκριτα μεγαλύτερη αυτής των υπόλοιπων στοιχείων. Ο συσχετισμός μεταξύ ατομικού αριθμού και πυκνότητας, σημ.τήξης και σημείου ζέσης είναι ο αναμενόμενος από όμοια στοιχεία, δηλ. οι ποσότητες είναι ευθέως ανάλογες.



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.10

Φυσικοχημικές ιδιότητες των στοιχείων της ομάδας VIA.

Στοιχείο	Ατομ. αριθμ.	Πυκνότητα (gr/cm ³)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο ζέσης (°C)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα X 10 ⁻⁴ omhs ⁻¹ cm ⁻¹
O	8	1,429*	-218,4	-183	-
S	16	2,07	119,25	444,6	-
Se	34	4,79	217	685	-
Te	52	6,25	450	1087	-

* στην στερεά φάση.

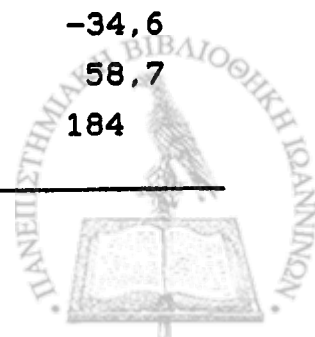
8.11 Ομάδα VIIA (Αλογόνα).

Τα αλογόνα στοιχεία έχουν το χαρακτηριστικό της σχετικά μεγάλης αντιδραστικότητας προς τα περισσότερα από τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Είναι όλα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία (το φθόριο έχει την μεγαλύτερη ηλεκτροαρνητικότητα από όλα τα στοιχεία του περιοδικού συστήματος). Σε θερμοκρασία δωματίου τα δύο πρώτα είναι αέρια ενώ το βρώμιο είναι υγρό και το ιώδιο στερεό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.11

Φυσικοχημικές ιδιότητες των αλογόνων

Στοιχείο	Ατομ. αριθμός	Ιοντική ακτίνα (Å)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο ζέσης (°C)
F	9	1,36	-223	-187
Cl	17	1,81	-101,6	-34,6
Br	35	1,95	-7,3	58,7
I	53	2,16	113,5	184



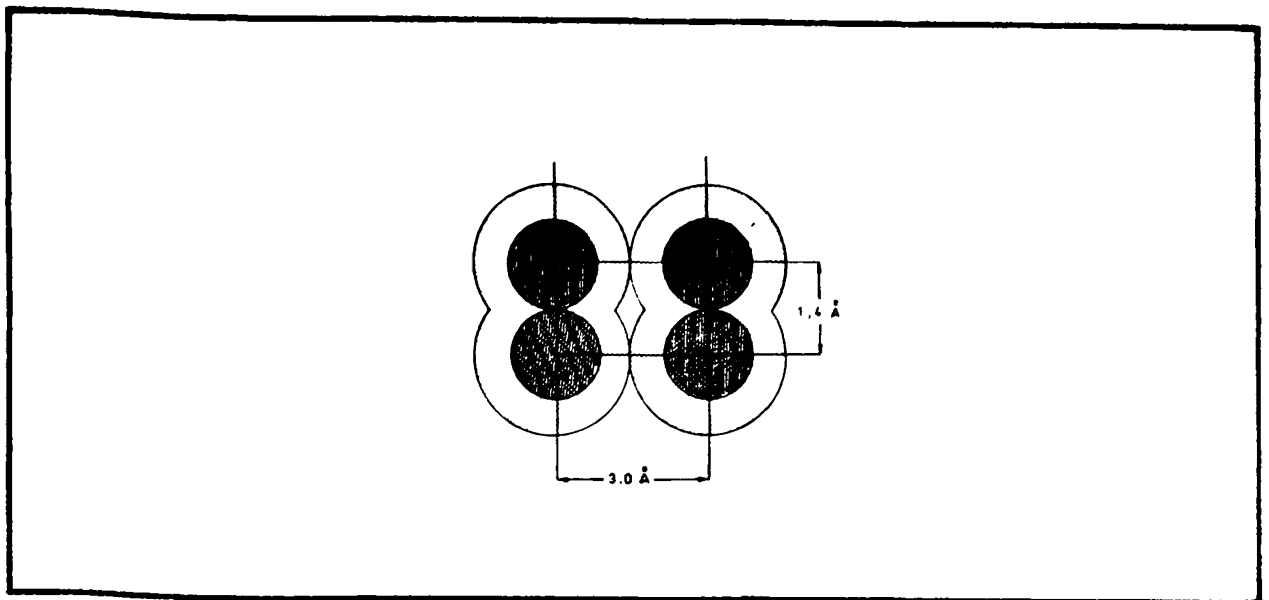
8.12 Ομάδα 0 (Ευγενή αέρια).

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει τα μόνα στοιχεία που έχουν πλήρως συμπληρωμένες τις εξωτερικές στοιβάδες ηλεκτρονίων. Άρα σύμφωνα με την θεωρία των χημικών δεσμών (βλ. Κεφάλαια 9,10) θα πρέπει να μην μπορούν να σχηματίσουν ενώσεις με οποιοδήποτε άλλο στοιχείο. Πράγματι, τα μόνα στοιχεία που μπορούν, μέχρι τώρα, να αντιδράσουν με τα ευγενή αέρια είναι το οξυγόνο και το φθόριο. Τελευταία, τα ευγενή αέρια βρίσκουν αρκετές χρήσεις πέρα από την γνωστή μας χρήση του νέου σε φώτα διαφήμισης. Όλα τα στοιχεία της ομάδας 0 είναι μονοατομικά αέρια σε θερμοκρασία δωματίου που δείχνει πόσο ασθενείς είναι οι διαμοριακές δυνάμεις σ' αυτή την περίπτωση.

8.13 Περιοδικές ιδιότητες: α) ατομική ακτίνα και ακτίνα van der Waals.

Αν θεωρήσουμε, κατά πρώτη προσέγγιση, ότι το ηλεκτρονικό νέφος περιγράφει μια σφαίρα, τότε αυτή η σφαίρα χαρακτηρίζεται από μια ακτίνα. Η ακτίνα αυτή που ονομάζεται ατομική ακτίνα, μας καθορίζει το μέγεθος κάθε ατόμου. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες όπου αρκετά στοιχεία είναι στην στερεά φάση είναι δυνατόν να μετρηθούν οι ατομικές ακτίνες με περίθλαση ακτίνων Χ. Για παράδειγμα το μόριο του αζώτου (N_2) σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες θα έχει στην στερεά φάση την διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 8.2. Όπως βλέπουμε, τα δύο άτομα αζώτου που αποτελούν το μοριακό άζωτο απέχουν μεταξύ τους (πυρήνας προς πυρήνα) $1,4 \text{ \AA}$ που σημαίνει ότι η ατομική ακτίνα του αζώτου θα είναι το μισό αυτής της τιμής δηλ. $0,7 \text{ \AA}$. Βλέπουμε επίσης ότι η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων αζώτου σε χειτονικά μόρια είναι λίγο μεγαλύτερη, συγκεκριμένα $3,0 \text{ \AA}$. Το μισό αυτής της απόστασης, $1,5 \text{ \AA}$ για το άζωτο, ονομάζεται ακτίνα van der Waals και μας λέει πόσο κοντά μπορούν να είναι δύο άτομα από χειτονικά μόρια όταν δεν τα ενώνει κάποιος δεσμός (για πλήρη ανάπτυξη των δυνάμεων van der Waals βλ. Κεφάλαιο 9). Μπορούμε απλά να θεωρήσουμε την ακτίνα van der Waals σαν μια έκφραση





ΣΧΗΜΑ 8.2 Η διάταξη των ατόμων μοριακού αζώτου (N_2) σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Η απόσταση μεταξύ δύο πυρήνων στο ίδιο μόριο είναι το διπλάσιο της ατομικής ακτίνας ενώ η μικρότερη απόσταση μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών μορίων είναι το διπλάσιο της ακτίνας van der Waals.

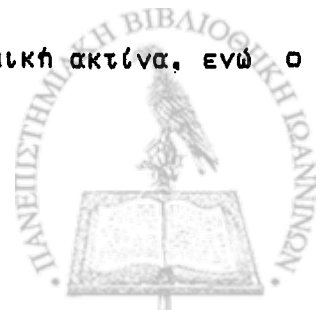
του γεγονότος ότι στα ηλεκτρόνια από δύο γειτονικά άτομα που δεν είναι δεσμευμένα μεταξύ τους αναπτύσσονται υπολογίσιμες απωστικές δυνάμεις. Ο Πίνακας 8.12 δείχνει τις ατομικές

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.12

Ατομικές ακτίνες και ακτίνες van der Waals για ορισμένα αντιπροσωπευτικά στοιχεία (σε Å).

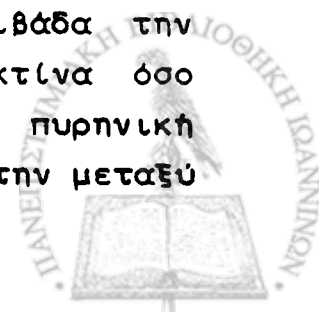
0,37 1,20 ^H							0,93 ^{He}
1,35 1,80 ^{Li}	1,25 Be	0,90 B	0,77 C	0,70 1,50 ^N	0,66 1,40 ^O	0,64 1,35 ^F	1,12 ^{Ne}
1,54 2,30 ^{Na}	1,45 Mg	1,30 Al	1,17 Si	1,10 1,90 ^P	1,04 1,85 ^S	0,99 1,80 ^{Cl}	1,54 ^{Ar}
1,96 2,80 ^K	1,74 Ca	1,23 Ga	1,22 Ge	1,21 2,00 ^{As}	1,17 2,00 ^{Se}	1,14 1,95 ^{Br}	1,69 ^{Kr}
2,11 Rb	1,92 Sr	1,41 In	1,43 Sn	1,41 2,20 ^{Sb}	1,35 Te	1,33 2,15 ^I	1,90 ^{Xe}

* Σε κάθε στοιχείο, ο αριθμός πάνω δεξιά είναι η ατομική ακτίνα, ενώ ο αριθμός κάτω αριστερά είναι η ακτίνα van der Waals.



ακτίνες και τις ακτίνες van der Waals για αρκετά αντιπροσωπευτικά στοιχεία.

Όπως βλέπουμε από τον πίνακα τόσο η ατομική ακτίνα όσο και η ακτίνα van der Waals αυξάνουν στην ίδια ομάδα ενώ αυξάνει ο ατομικός αριθμός (π.χ. H, Li, Na, K, Rb). Αντίθετα και οι δύο ακτίνες ελαττώνονται στην ίδια περίοδο ενώ αυξάνει ο ατομικός αριθμός (π.χ. Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar). Η εξήγηση των δύο παρατηρήσεων είναι απλή αν θεωρήσουμε το πυρηνικό και ηλεκτρονικό φορτίο κάθε ατόμου. Για παράδειγμα στην δεύτερη περίοδο (Na, Mg, Al, κλπ.), έχουμε συμπληρωμένες τις δύο πρώτες ηλεκτρονικές στοιβάδες (1s, 2s, 2p) και όλα τα στοιχεία της ομάδας έχουν διαδοχικά ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το προηγούμενο. Με αυξανόμενο ατομικό αριθμό αυξάνει και η πυρηνική έλξη προς τα ηλεκτρόνια (πολύ περισσότερο απ'ότι η ηλεκτρονική άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων) ώστε σε στοιχεία με την ίδια εξωτερική στοιβάδα την μικρότερη ατομική ακτίνα έχει το στοιχείο με τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό. Στην προκειμένη περίπτωση το χλώριο έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από όλα τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου ακριβώς γι'αυτό το λόγο. Το νάτριο έχει την μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και με αυξανόμενο ατομικό αριθμό η ατομική ακτίνα (και η ακτίνα van der Waals) ελαττώνονται συνεχώς. Ένας άλλος τρόπος να θεωρήσουμε αυτό το πρόβλημα είναι να ξεκινήσουμε από το γεγονός ότι σε κάθε περίοδο αρχίζουμε με την ηλεκτρονική δομή του ευγενούς αερίου της προηγούμενης περιόδου και προσθέτουμε διαδοχικά ένα πρωτόνιο στον πυρήνα και ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στοιβάδα. Για την δεύτερη περίοδο, για παράδειγμα, αρχίζουμε με την ηλεκτρονική δομή του νέου (Ne) που έχει 10 πρωτόνια και δέκα ηλεκτρόνια, δηλαδή συμπληρωμένη την δεύτερη στοιβάδα. Έτσι κάθε στοιχείο της δεύτερης περιόδου έχει περισσότερα πρωτόνια και περισσότερα ηλεκτρόνια από το νέο. Τα στοιχεία αυτά ποτέ δεν θα έχουν ατομική ακτίνα μικρότερη από αυτήν του νέου γιατί έχουν μία στοιβάδα επί πλέον. Όμως μεταξύ τους, δηλαδή όλα τα στοιχεία που έχουν για εξωτερική στοιβάδα την τρίτη στοιβάδα, έχουν όλο και μικρότερη ατομική ακτίνα όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Ο λόγος είναι ότι η πυρηνική δύναμη έλξης των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από την μεταξύ

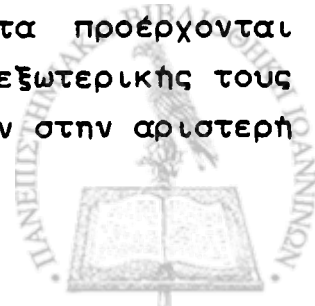


τους άπωση, ώστε η απόσταση ισορροπίας από τον πυρήνα των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας (δηλ. η ατομική ακτίνα) να είναι μικρότερη. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.12 το ίδιο γενικά ισχύει και για άλλες περιόδους.

Στην ίδια ομάδα η ατομική ακτίνα αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Εδώ έχουμε διαδοχικά μία επιπρόσθετη εξωτερική στοιβάδα σε κάθε στοιχείο της ίδιας ομάδας. Για παράδειγμα στην πρώτη ομάδα τα στοιχεία H, Li, Na, K, Rb έχουν από ένα ηλεκτρόνιο στο 1s, 2s, 3s, 4s, 5s αντίστοιχα που είναι και οι εξωτερικές στοιβάδες για το κάθε ένα. Το ευγενές αέριο σε κάθε περίοδο έχει ακτίνα van der Waals μικρότερη από οποιοδήποτε στοιχείο της ίδιας περιόδου όπως εξηγήσαμε προηγούμενα (Πίνακας 8.12). Άρα τα στοιχεία της κάθε ομάδας μπορούμε να τα θεωρήσουμε σαν το ευγενές αέριο της προηγούμενης περιόδου συν την διαφορά στον αριθμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Έτσι, για παράδειγμα, τα Li, Na, K, Rb, προκύπτουν από τα He, Ne, Ar και Kr αντίστοιχα με προσθήκη ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου (τα ουδετερόνια δεν παίζουν κανένα ρόλο στις ηλεκτροστατικές έλξεις και γι' αυτό τα παραγνωρίζουμε). Όμως τα ευγενή αέρια έχουν διαδοχικά μεγαλύτερες ακτίνες van der Waals ακριβώς επειδή έχουμε να κάνουμε διαδοχικά με μία επιπρόσθετη συμπληρωμένη στοιβάδα. Άρα και τα στοιχεία της πρώτης ομάδας που έχει το καθένα ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το προηγούμενο ευγενές αέριο θα έχουν διαδοχικά μεγαλύτερες ατομικές ακτίνες. Η σύγκριση αυτή ισχύει μόνο για στοιχεία της ίδιας ομάδας. Αν πάρουμε στοιχεία από διαφορετικές ομάδες και περιόδους, π.χ. Na, Br, Te, βλέπουμε ότι δεν μπορούμε να εξάγουμε κανένα συμπέρασμα. Το Te έχει τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από τα τρία η ατομική του ακτίνα όμως είναι ενδιάμεση.

8.14 Περιοδικές ιδιότητες: β) Ιοντική ακτίνα.

Αναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο ότι πολλά στοιχεία βρίσκονται στην φύση, σε διαλύματα κλπ., σαν ιόντα, δηλαδή με καθαρό θετικό ή αρνητικό φορτίο. Τα θετικά ιόντα προέρχονται από στοιχεία που έχουν χάσει τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας (κατά κανόνα τα στοιχεία των ομάδων στην αριστερή



πλευρά του περιοδικού πίνακα) ενώ τα αρνητικά ιόντα προκύπτουν όταν στοιχεία κερδίζουν ηλεκτρόνια και συμπληρώσουν την εξωτερική τους στοιβάδα (κατά κανόνα τα στοιχεία των ομάδων στην δεξιά πλευρά του πίνακα*). Σε αναλογία με την ατομική ακτίνα ορίζουμε την ιοντική ακτίνα σαν την απόσταση από τον πυρήνα μέχρι το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας. Εφ' όσον στην ίδια περίοδο τα ηλεκτροθετικά στοιχεία χάνουν ηλεκτρόνια για να μετατραπούν σε ιόντα ενώ τα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία κερδίζουν ηλεκτρόνια. σύγκριση των ιοντικών ακτίνων στην ίδια περίοδο έχει νόημα μόνο μεταξύ των ηλεκτροθετικών ή μεταξύ των ηλεκτροαρνητικών στοιχείων. Στον Πίνακα 8.13 βλέπουμε ότι σε

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.13

Ιοντικές ακτίνες αντιπροσωπευτικών στοιχείων (σε Å)

Ομάδα	VA	VIA	VIIA	0	IA	IIA	IIIA	Σύνολο ηλεκτρονίων
				He 0,93	Li ⁺ 0,60	Be ²⁺ 0,31		2
	N ³⁻ 1,71	O ²⁻ 1,40	F ⁻ 1,36	Ne 1,12	Na ⁺ 0,95	Mg ²⁺ 0,65	Al ³⁺ 0,50	10
		S ²⁻ 1,84	Cl ⁻ 1,81	Ar 1,54	K ⁺ 1,33	Ca ²⁺ 0,99	Ga ³⁺ 0,62	18
		Se ²⁻ 1,98	Br ⁻ 1,95	Kr 1,69	Rb ⁺ 1,48	Sr ²⁺ 1,13	In ³⁺ 0,81	36
		Te ²⁻ 2,21	I ⁻ 2,16	Xe 1,90	Cs ⁺ 1,69	Ba ²⁺ 1,35	Tl ³⁺ 0,95	54

* Οι σωστόι όροι είναι ηλεκτροθετικότητα και ηλεκτροαρνητικότητα αντίστοιχα και θα τους αναλύσουμε στο Κεφάλαιο 9.

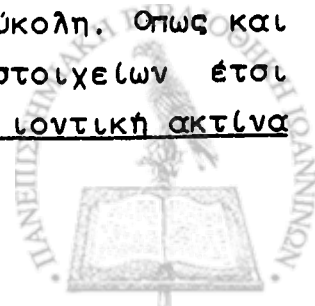


όλα τα ηλεκτροθετικά στοιχεία (ομάδες IA, IIA, IIIA) η ιοντική ακτίνα στην ίδια περίοδο ελαττώνεται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Η εξήγηση έγκειται ότι τα ιόντα όλων των ηλεκτροθετικών στοιχείων της ίδιας περιόδου έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων ενώ ο αριθμός πρωτονίων αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Για παράδειγμα, τα Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} έχουν από 10 ηλεκτρόνια ενώ έχουν αντίστοιχα 11, 12 και 13 πρωτόνια. Άρα η έλξη των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα του αρχίλλειου (φορτίο 13+) είναι μεγαλύτερη αυτής του μαγνησίου που με την σειρά της είναι μεγαλύτερη αυτής του νατρίου. Ωστε από τα τρία αυτά ιόντα το νάτριο έχει τη μεγαλύτερη ακτίνα ενώ το αρχίλλειο την μικρότερη. Το ίδιο συμβαίνει και με τα ηλεκτροθετικά στοιχεία των υπολοίπων περιόδων. Για σκοπούς σύγκρισης παραθέτουμε και το αντίστοιχα για κάθε περίπτωση ευγενές αέριο, που έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων.

Η ίδια ακριβώς λογική ισχύει και για τα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία (που μας δίνουν αρνητικά ιόντα). Όλα τα αρνητικά ιόντα σε κάθε περίοδο του Πίνακα 8.13 έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων. Άρα η έλξη των ηλεκτρονίων θα είναι μεγαλύτερη και κατά συνέπεια ο ιοντική ακτίνα μικρότερη, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός πρωτονίων στον πυρήνα, δηλαδή ο ατομικός αριθμός. Πράγματι, τα ιόντα N^{3-} , O^{2-} , F^- έχουν όλα από 10 ηλεκτρόνια με 7, 8 και 9 πρωτόνια στους αντίστοιχους πυρήνες. Άρα το F^- θα έχει την μεγαλύτερη έλξη προς τα ηλεκτρόνια και συνεπώς την μικρότερη ιοντική ακτίνα.

Επειδή τα ηλεκτροθετικά και ηλεκτροαρνητικά ιόντα με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων προέρχονται από διαφορετικές περιόδους, εξετάσαμε την κάθε περίπτωση ξεχωριστά για να μην μπερδευτούν οι φοιτητές. Τώρα που έχετε κατανοήσει για τι συζητάμε μπορείτε να γενικεύσετε τα πιο πάνω συμπεράσματά μας στο ότι για ιόντα (αρνητικά ή θετικά) με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων την μικρότερη ιοντική ακτίνα θα έχει το ιόν με τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό.

Η γενίκευση στην περίπτωση των ιόντων των στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα είναι πολύ εύκολη. Όπως και στην περίπτωση της ατομικής ακτίνας αυτών των στοιχείων έτσι και τώρα για στοιχεία της ίδιας ομάδας η ιοντική ακτίνα



αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Άρα το λίθιο έχει μικρότερη ιοντική ακτίνα από το νάτριο που με την σειρά του έχει μικρότερη από το κάλιο, κλπ.

Το θέμα των ιοντικών ακτίνων έχει σημαντικές επεκτάσεις στον χώρο των βιολογικών επιστημών γενικότερα.

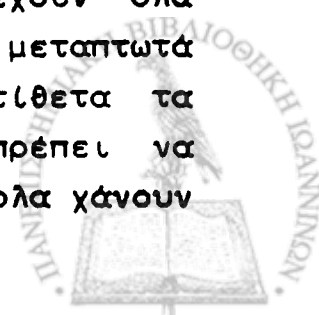
Όλοι οι ζώντες οργανισμοί αφήνουν επιλεκτικά ορισμένα ιόντα (π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-) να μπαίνουν ή να βγαίνουν από τα κύτταρα του οργανισμού. Οι κινήσεις αυτές γίνονται διαμέσου συγκεκριμένων πόρων που υπάρχουν στην κυτταρική μεμβράνη και που είναι ειδικευμένα για την διέλευση ενός και μόνο ιόντος. Ένα πρόσφατο επίτευγμα της βιοτεχνολογίας είναι η ανακάλυψη της δομής ορισμένων από αυτούς τους πόρους (π.χ. Na^+), που είναι πρωτεΐνες. Φαίνεται όμως αμέσως πόσο τρομερά δύσκολο είναι το πρόβλημα στην κατασκευή ενός πόρου ο οποίος θα επιτρέψει την διέλευση Na^+ (ιοντ. ακτίνα 0,95 Å) και όχι K^+ (ιοντική ακτίνα 1,33 Å). Διάφοροι ερευνητές υποθέτουν ότι τα ιόντα θα πρέπει να διαπερνούν τους πόρους ενυδατωμένα (βλ. Κεφάλαιο 13, Διαλύματα). Ας θυμηθούμε ότι η στιγμιαία αλλαγή της διαπερατότητας της νευροκυτταρικής μεμβράνης σε Na^+ και K^+ δημιουργεί το νευρικό ερέθισμα, το οποίο και μεταδίδεται από την μία άκρη του νευρικού κυττάρου στην άλλη.

8.15 Περιοδικές ιδιότητες: γ) ενέργεια ιοντισμού.

Ενέργεια ιοντισμού ορίζεται σαν η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο, από ένα άτομο στην αέρια φάση, και να πάει στο άπειρο (δηλ. όπου η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ηλεκτρονίων και θετικού ιόντος θα είναι μηδέν). Παραστατικά

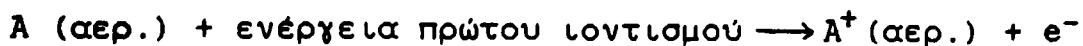


Οπότε μικρή σχετικά ενέργεια ιοντισμού θα πρέπει να έχουν όλα τα ηλεκτροθετικά άτομα (ομάδες IA, IIA, IIIA, μεταπτώτα στοιχεία) γιατί έχουν τάση να χάνουν ηλεκτρόνια. Αντίθετα τα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία (ομάδες VA, VIA, VIIA) θα πρέπει να έχουν μεγάλη ενέργεια ιοντισμού γιατί πολύ δύσκολα χάνουν



ηλεκτρόνια, μια και έχουν μεγάλη τάση να τα προσελκύουν. Ο ορισμός που δώσαμε, ξεκινώντας από το ηλεκτρικά ουδέτερο άτομο αφορά την ενέργεια πρώτου ιοντισμού. Το ιόν με φορτίο +1 μπορεί και πάλι να χάσει άλλο ένα ηλεκτρόνιο (αφού πάρει την απαραίτητη ενέργεια) και να μετατραπεί σε ιόν με φορτίο +2 κλπ. Οι αντίστοιχες ενέργειες ονομάζονται ενέργεια πρώτου (δεύτερου ή τρίτου) ιοντισμού.

Συμπερασματικά έχουμε για το ουδέτερο άτομο A:



Οποσδήποτε οι ενέργειες δεύτερου και τρίτου ιοντισμού έχουν σημασία για τα δισθενή και τρισθενή στοιχεία που ιονιζόμενα μας δίνουν δισθενή και τρισθενή κατιόντα (π.χ. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , κλπ.).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 8.14 και η πρώτη ενέργεια ιοντισμού είναι περιοδική ιδιότητα. Για στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα η πρώτη ενέργεια ιοντισμού ελαττώνεται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Ο λόγος είναι ότι το κάθε επόμενο στοιχείο σε μια ομάδα έχει ακόμη μια ηλεκτρονική στοιβάδα συμπληρωμένη, σε σχέση με το προηγούμενο στοιχείο. Αυτό από την μια αυξάνει την ιοντική ακτίνα όπως είδαμε πριν, και συνεπώς μειώνει την ελκτική δύναμη του πυρήνα προς τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας. Επιπρόσθετα τα ηλεκτρόνια της νέας στοιβάδας που παρεμβάλλονται μεταξύ των ηλεκτρονίων σθένους και του πυρήνα απωθούν τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας μετριάζοντας ακόμη περισσότερο την ελκτική δύναμη του πυρήνα.

Αν κοιτάξουμε την πρώτη ενέργεια ιοντισμού κατά περίοδο βλέπουμε και πάλι ότι κατά γενικό κανόνα αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Ο λόγος είναι ότι έχουμε να κάνουμε με την απομάκρυνση ηλεκτρονίων από την ίδια εξωτερική στοιβάδα όπου το πυρηνικό φορτίο παίζει τον καθοριστικό ρόλο στην ολική δύναμη που ασκείται πάνω στο ηλεκτρόνιο. Έτσι στην πρώτη περίοδο το



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.14

Ατομικός αριθμός	Στοιχείο	ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ ΑΤΟΜΩΝ (kJ/mole)			
		Ενέργεια			
		1ου Ιοντ.	2ου	3ου	4ου
1	H	1310,4			
2	He	2370			
3	Li	518,3	7290		
4	Be	898,3	1755,6	14831	
5	B	800	2424,4	3653,3	24994
6	C	1086,8	2349,2	4614,7	6216
7	N	1400,3	2855	4572,9	7466
8	O	1312,5	3385,8	5296	7461
9	F	1680,3	3373,2	6040,1	8410,2
10	Ne	2077,5			
11	Na	495,3	4560,4		
12	Mg	736,9	1448,8	7724,6	
13	Al	576,8	1814,1	2742	
14	Si	785,8	1575	3222,8	
15	P	1061,7	1893,5	2909,3	4949,2
16	S	999,2	2257,3	3373,3	4560,4
17	Cl	1254	2294,8	3845,6	5141,4
18	Ar	1521,5			
19	K	418	3068,2	4598	
20	Ca	589,4	1141,1	4936,6	
21	Sc	631,2	1241,5	2386,8	7106
22	Ti	660,4	1312,5	2717	4167,5
23	V	647,9	1371	2863,3	4598
24	Cr	652	1588,5	2980,4	4765,2
25	Mn	714,8	1504,8	3247,9	
26	Fe	760,8	1559,1	2955,3	
27	Co	756,6	1643,6	3226,9	
28	Ni	735,7	1747,2	3385,8	
29	Cu	744	1956,2	3548,8	
30	Zn	902,9	1730,5	3828,9	
31	Ga	576,8	1977,1	2959,4	6186,4
32	Ge	760,8	1535,7	3298	4389
33	As	944,7	1947,9	2729,5	4848,8
34	Se	940,5	2073,3	3089	4134
35	Br	1141,1	2081,6	3461	
36	Kr	1345,9			
37	Rb	402,5	2365,9	3557,2	
38	Sr	547,6	1063		
47	Ag	727,3	2070,7	3356,5	
53	I	1007,4	1839,2		



λίθιο έχει την μικρότερη και το νάτριο την μεγαλύτερη (σχεδόν τετραπλάσια του λιθίου) ενέργεια πρώτου ιοντισμού.

8.16 Περιοδικές ιδιότητες: δ) ηλεκτροσυγγένεια.

Με ηλεκτροσυγγένεια εννοούμε την ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα άτομο στην αέρια φάση προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο και μετατραπεί στο αντίστοιχο ιόν. Συγκεκριμένα:



Οπότε μεγαλύτερη ηλεκτροσυγγένεια θα υπάρχει σε όλα τα στοιχεία που έχουν μεγάλη τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (δηλ. τα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία). Αντίθετα, μικρότερη ηλεκτροσυγγένεια (και ορισμένες φορές αρνητική) παρουσιάζουν τα ηλεκτροθετικά στοιχεία δηλαδή αυτά που έχουν τάση να χάνουν ηλεκτρόνια παρά να τα κερδίζουν. Ο Πίνακας 8.15 δείχνει τις τιμές ηλεκτροσυγγένειας για ορισμένα αντιπροσωπευτικά στοιχεία. Όπως βλέπουμε, για την ίδια περίοδο η ηλεκτροσυγγένεια αυξάνει από τα αριστερά του περιοδικού πίνακα (ηλεκτροθετικά στοιχεία) προς τα δεξιά (ηλεκτροαρνητικά). Η μεταβολή της ηλεκτροσυγγένειας στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα φαίνεται στην περίπτωση των αλογόνων, όπου η ηλεκτροσυγγένεια μειώνεται (με εξαίρεση το χλώριο) με αυξανόμενο ατομικό αριθμό. Αυτό οφείλεται στην μειωμένη έλξη προς το πρόσθετο ηλεκτρόνιο εξ αιτίας των περισσότερων πιά ηλεκτρονίων που παρεμβάλλονται από τις συμπληρωμένες στοιβάδες.



ΠΙΝΑΚΑΣ 8.15

Ηλεκτροσυγγένεια Ορισμένων Αντιπροσωπευτικών Στοιχείων (σε kJ/mole).

Ομάδα	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
	H 73						
	Li 58	Be * -18	B	C 121 *	N -58 *	O 142	F 331
	Na 52	Mg * -54	Al * 48	Si * 134	P 75 *	S 200	Cl 348
						Se 207 *	Br 324
						Te 222 *	I 296

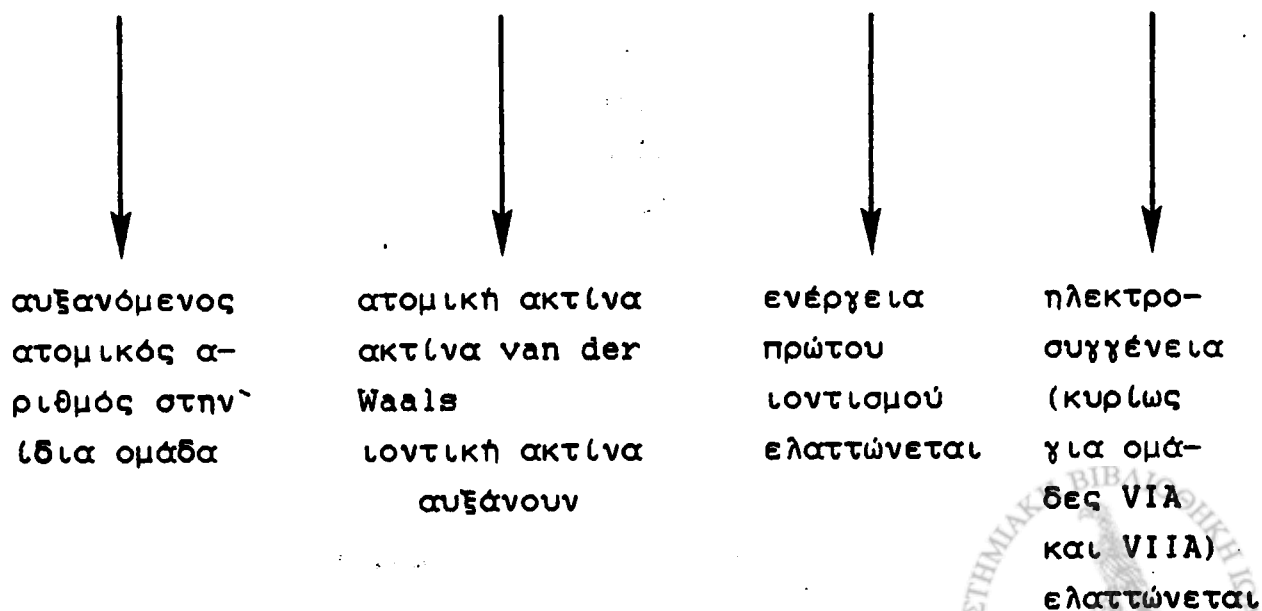
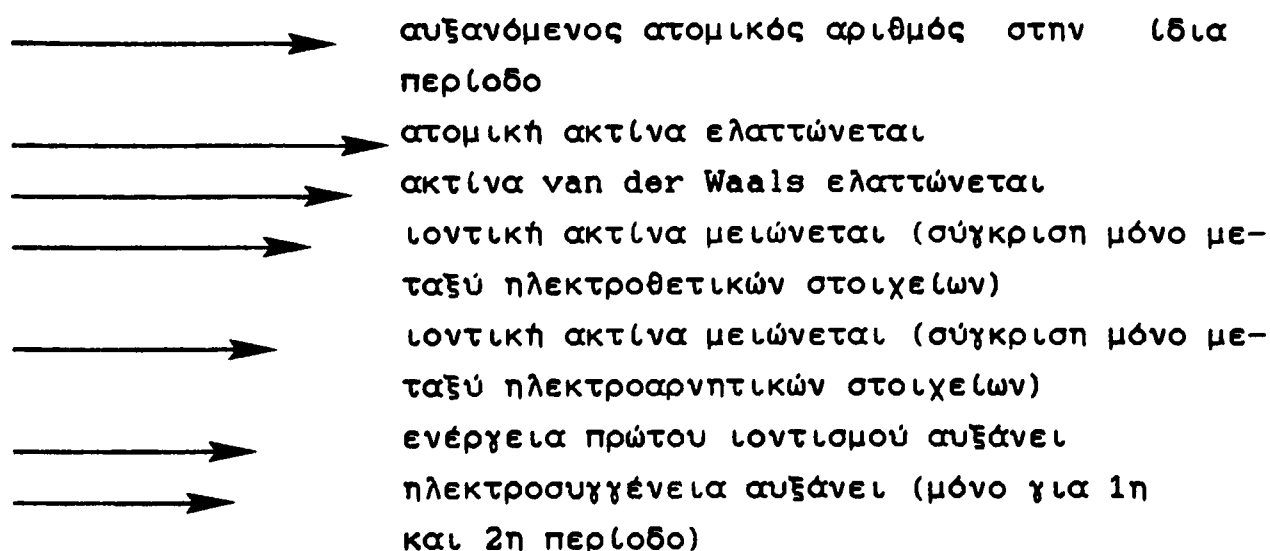
* Δεν έχει μετρηθεί πειραματικά, αλλά έχει υπολογιστεί με τους κανόνες της κβαντομηχανικής.

8.17 Ανακεφαλαίωση

Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων αποτελεί μια συστηματική ταξινόμηση των στοιχείων όπου στοιχεία με όμοιες ιδιότητες κατατάσσονται στην ίδια ομάδα (κάθετη στήλη) ενώ τα στοιχεία είναι κατ'αύξοντα ατομικό αριθμό στην ίδια περίοδο (οριζόντια γραμμή). Εκτός από την ομοιότητα σε ιδιότητες για στοιχεία της ίδιας ομάδας, υπάρχουν και ορισμένα μεγέθη (π.χ. ατομική και ιοντική ακτίνα, ενέργεια ιοντισμού, ηλεκτροσυγγένεια), τα οποία μεταβάλλονται κατά συγκεκριμένο τρόπο με αυξανόμενο ατομικό αριθμό, στην ίδια ομάδα ή στην ίδια περίοδο. Η λεπτομερική μελέτη του περιοδικού συστήματος των στοιχείων δείχνει πόσο εύχρηστο είναι και την πληθώρα



πληροφοριών που κρύβονται πίσω από έναν φαινομενικά "απλό" πίνακα. Όλες αυτές οι πληροφορίες θα μας είναι πολύ χρήσιμες σε όλα τα επόμενα κεφάλαια γιατί στην συστηματική μελέτη των χημικών ενώσεων, διαλυμάτων κλπ. θα ανατρέξουμε κατ' επανάληψη στις ιδιότητες των επί μέρους στοιχείων όπως εκφράζονται στον περιοδικό πίνακα του Mendeleev. Για ευκολία των φοιτητών παραθέτουμε διαγραμματικά την μεταβολή των περιοδικών ιδιοτήτων των στοιχείων κατά ομάδα και κατά περίοδο:



Παραπομπές

- F.Greenway "A Pattern of Chemistry. Hundred Years of the Periodic Table". Chem. in Britain, 5, 97, (1969).
- G.T.Seaborg, J.L.Bloom "Synthetic Elements: IV" Scientific American, April 1969, pp.56-67.
- F.Frieden "The Chemical Elements of Life" Scientific American, 1972, pp.52-60.
- R.D.Keynes "Ion Channels in the Nerve Cell Membrane" Scientific American, March 1979, pp.126-135.
- H.Gilman, J.J.Eisch "Lithium", Scientific American, January 1973, pp.88-98.
- H.Foldwhite, "Mendeleev's Other Prediction" J.Chem. Education, 56, 35 (1979).
- A.T.Schwartz, G.B.Kauffman "Experiments in Alchemy: Part I, Ancient Arts" J.Chem.Education, 53, 136 (1976).
- A.T.Schwartz, G.B.Kauffman "Experiments in Alchemy: Part II, Medieval Discoveries and Transmutations" J.Chem.Education, 53, 235 (1976).



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 9

Χ Η Μ Ι Κ Ο Ι Δ Ε Σ Μ Ο Ι

Ι. ΙΟΝΤΙΚΟΙ ΚΑΙ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

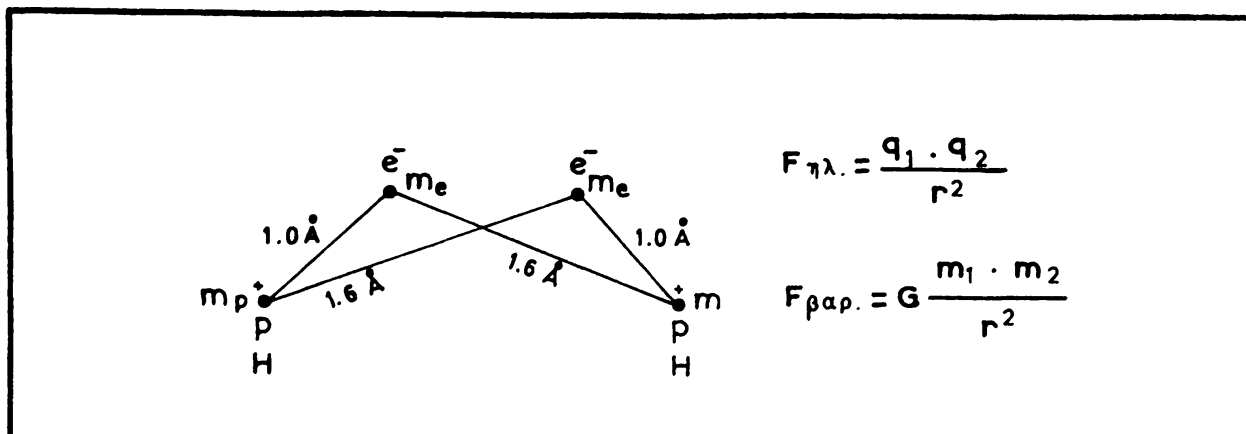
9.1 Εισαγωγή

Το γεγονός ότι τα στοιχεία ενώνονται μεταξύ τους κάτω από ορισμένες αναλογίες σχηματίζοντας νέες ενώσεις, με διαφορετικές ιδιότητες από τα συνιστώντα στοιχεία, ήταν γνωστό από την αρχή του 19ου αιώνα. Αποτέλεσε άλλωστε και ένα από τα κύρια σημεία της ατομικής θεωρίας του Dalton. Εκείνο που δεν μπορούσε κανείς να κατανοήσει ήταν ο τρόπος με τον οποίο τα διάφορα άτομα σε μια ένωση ήταν συνδεδεμένα μεταξύ τους. Αυτή η σύνδεση μεταξύ ατόμων ονομάστηκε δεσμός και με την πάροδο του χρόνου έγινε κατανοητό ότι τα είδη δεσμών ήταν αρκετά, ή τουλάχιστον έτσι φαινόταν. Μια από τις παρατηρήσεις που έμπλεξαν ακόμη πιο πολύ την κατάσταση ήταν ότι ο άνθρακας μπορεί και σχηματίζει πολύ σταθερές ενώσεις, με δύο ή τρία ή τέσσερα άλλα άτομα, που σήμαινε ότι τα ίδια άτομα μπορούν να έχουν πολλά είδη δεσμών μεταξύ τους (π.χ. αιθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο). Η σύγχρονη θεωρία των χημικών δεσμών άρχισε να διαμορφώνεται από τότε που ο Rutherford και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι το θετικό φορτίο του κάθε ατόμου βρίσκεται σε ένα πάρα πολύ μικρό χώρο στο κέντρο του ατόμου, που ονομάζεται πυρήνας, και συνεπώς τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στον περιβάλλοντα τον πυρήνα χώρο. Ο χώρος που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια είναι ασύγκριτα μεγαλύτερος από αυτόν του πυρήνα. Συνεπώς όταν δύο ή περισσότερα άτομα ενώνονται σχηματίζοντας διάφορα μόρια οι μεταξύ των δεσμοί ενέχουν κάποιου είδους συμβιβασμό με το γεγονός ότι τα πιο κοντινά "σημεία" των δύο ατόμων είναι τα ηλεκτρονικά τους νέφη που μεταξύ τους θα πρέπει να απωθούνται! Η διέξοδος από αυτό το παράδοξο λύνεται αν δούμε τις κατανομές των ηλεκτρονίων και εξετάσουμε ορισμένους εμπειρικούς κανόνες σχετικά με την προτιμητέα κατανομή. Θα δούμε επίσης πως τα πειραματικά δεδομένα μας οδηγούν στην κατάταξη των χημικών δεσμών σε δύο κατηγορίες,

των ομοιοπολικών και ιοντικών. Οι κατηγορίες αυτές συνεπάγονται και με μια συγκεκριμένη κατάταξη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων (π.χ. μόρια που έχουν ιοντικούς δεσμούς έχουν πολύ ψηλότερο σημείο τήξης και ζέσης απ' ό,τι μόρια με μόνο ομοιοπολικούς δεσμούς και ίδιο περίπου μοριακό βάρος). Επίσης θα εξετάσουμε και δύο άλλες διαμοριακές δυνάμεις, τις δυνάμεις van der Waals και τους δεσμούς υδρογόνου, οι οποίες καθορίζουν την διάταξη των μορίων και την δομή πολυμερών μικρότερων μορίων όπως των πρωτεϊνών και του DNA (Δεοξυριβο Νουκλεϊκού Οξέως).

9.2. Δυνάμεις μεταξύ υλικών σωματιδίων. Ατομική σταθερότητα σύμφωνα με τον Lewis.

Στην φύση υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές δυνάμεις: η πυρηνική, η ηλεκτρική, η μαγνητική και της βαρύτητας. Η πρώτη αφορά τα σωματίδια που βρίσκονται στον πυρήνα (ουδετερόνια και πρωτόνια) και τα τυχόν παραγόμενα από πυρηνικούς μετασχηματισμούς, ενώ δεν έχει καμιά σχέση με τα ηλεκτρόνια. Οι υπόλοιπες τρεις επιδρούν πάνω στο ηλεκτρόνιο ακριβώς επειδή το ηλεκτρόνιο έχει φορτίο και μαγνητική ροπή (ηλεκτρική και μαγνητική δύναμη) και μάζα (βαρύτητα). Από τις τρεις αυτές δυνάμεις όμως εκείνη που υπερέχει κατά πολύ στην περίπτωση του ηλεκτρονίου (ή ηλεκτρονίων) που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο θετικά φορτισμένους πυρήνες είναι η ηλεκτρική δύναμη (Σχήμα 9.1). Για απλή σύγκριση της ηλεκτρικής δύναμης και της δύναμης της βαρύτητας οι φοιτητές μπορούν να τις υπολογίσουν για το ηλεκτρόνιο στο μόριο του υδρογόνου, από τα δεδομένα που δίδονται στο Σχήμα 9.1. Από το απλό διάγραμμα του Σχήματος 9.1 γίνεται κατανοητό ότι ο χημικός δεσμός είναι η ελκτική δύναμη που ασκούν οι πυρήνες των ατόμων που συμμετέχουν στον δεσμό πάνω σε όλα τα ηλεκτρόνια και των δύο ατόμων. Γίνεται αντιληπτό όμως ότι μιά τέτοια δύναμη δεν μπορεί να υπολογιστεί με ευκολία για κανένα άτομο εκτός από το υδρογόνο, που έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο. Σήμερα με την βοήθεια των πιο πολύπλοκων ηλεκτρονικών υπολογιστών ακόμα δεν είναι δυνατόν να έχουμε ακριβείς υπολογισμούς για τις ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ



ΣΧΗΜΑ 9.1 Σχηματικό διάγραμμα του μορίου υδρογόνου που αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (δύο ηλεκτρόνια και δύο πρωτόνια). Για σκοπούς απλούστευσης των υπολογισμών $F_{\eta\lambda.}$ και $F_{\beta\alpha\rho.}$ δίνουμε τα ηλεκτρόνια σαν σημειακά φορτία. $m_p = 1837 m_e$, $m_e = 9,11 \times 10^{-28}$ g, $q_1 = -q_2 = 4,8 \times 10^{-10}$ statcoul. $G = 0,667 \times 10^{-7}$ cm³/g.sec². Όλες οι τιμές δίνονται στο σύστημα CGS, ώστε η απάντηση θα είναι σε dynes.

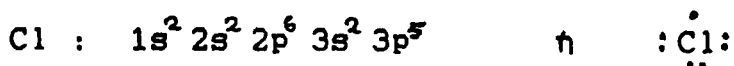
ατόμων σε χημικούς δεσμούς, που με την σειρά τους να συμφωνούν με τα φασματοσκοπικά δεδομένα. Αντίθετα, βασιζόμαστε σε εμπειρικούς κανόνες που έχουν αναπτυχθεί από την δεκαετία του 1920 και εξηγούν με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα.

Κανόνας της οχτάδας του Lewis: Για να εξηγήσει τους διάφορους τρόπους και αναλογίες με τους οποίους άτομα συνδιάζονται και σχηματίζουν μόρια, πρότεινε τον λεγόμενο κανόνα της οχτάδας: όλα τα άτομα (με εξαίρεση τα τρία πρώτα, υδρογόνο, ήλιο και λίθιο) σχηματίζουν σταθερούς δεσμούς όταν έχουν οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα. Από τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (Κεφ.8) βλέπουμε ότι τα ευγενή αέρια (νέο, κρυπτό, αργό, ξένο, ραδόνιο) είναι τα μόνα στοιχεία που έχουν ήδη οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα (δηλαδή έχουν συμπληρωμένα τα αντίστοιχα s και p τροχιακά). Τα υπόλοιπα στοιχεία για να ικανοποιήσουν τον κανόνα της οχτάδας είτε μοιράζονται ηλεκτρόνια με τα άτομα με τα οποία σχηματίζουν δεσμούς, είτε εκχωρούν ή παίρνουν όσα ηλεκτρόνια απαιτούνται για να παραμείνουν με μια συμπληρωμένη οχτάδα. Αν λάβουμε υπ' όψη ότι το σύνολο των ενώσεων δεν είναι ηλεκτρικά φορτισμένες, η διαδικασία του ηλεκτρονικού "δούναί"

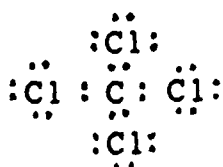


και "λαβειν" αφηνει τα μόρια με μηδενικό φορτίο, όπως και τα άτομα απο τα οποία προήλθαν.

Για να είναι εύκολα κατανοητή η πιο πάνω διαδικασία ο Lewis επινόησε έναν απλό συμβολισμό για τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας: κάθε χημικό στοιχείο που γράφεται συνοδεύεται από τόσες τελείες γύρω του όσες και ο αριθμός ηλεκτρονίων της ασυμπλήρωτης (εξωτερικής) στοιβάδας. Για παράδειγμα, ο άνθρακας, το άζωτο, το νάτριο και το χλώριο έχουν τις ηλεκτρονικές δομές:



Για παράδειγμα, η ένωση του άνθρακα και του χλωρίου (τετραχλωράνθρακας CCl_4) γίνεται επειδή κάθε άτομο χλωρίου χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να συμπληρώσει την εξωτερική του στοιβάδα, ενώ ο άνθρακας χρειάζεται τέσσερα ηλεκτρόνια για συμπλήρωση της οκτάδας. Έτσι για κάθε δεσμό άνθρακα-χλωρίου το χλώριο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο και ο άνθρακας άλλο ένα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι κοινά δηλαδή τόσο ο άνθρακας όσο και το χλώριο μπορούν να πούν ότι "είναι δικά τους τα κοινά ηλεκτρόνια" και έτσι έχουν συμπληρώσει και τα δύο στοιχεία μια οκτάδα ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στοιβάδα:



Με ακριβώς ανάλογο τρόπο μπορούμε να δούμε τον σχηματισμό νερού, H_2O , από υδρογόνο και οξυγόνο, αμμωνίας, NH_3 , από άζωτο και υδρογόνο, διθειάνθρακα από θείο και άνθρακα.



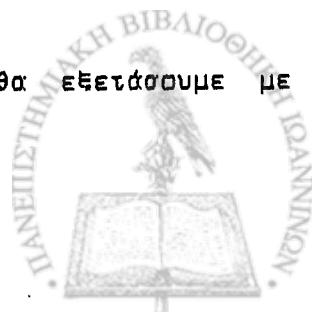


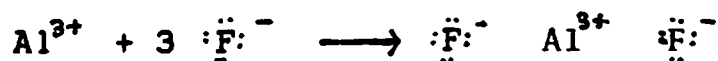
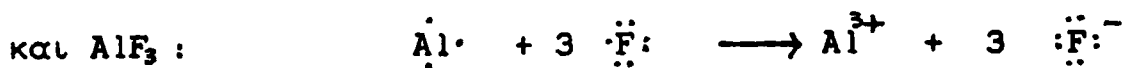
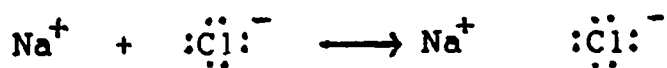
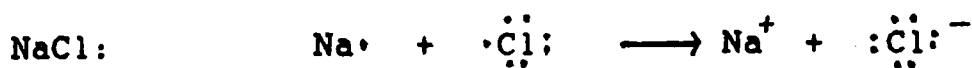
Υπενθυμίζουμε και πάλι ότι το υδρογόνο αποτελεί εξαίρεση στον κανόνα της οκτάδας, όμως όπως βλέπουμε δεν παύει από του να συμπληρώνει την εξωτερική του (1s) στοιβάδα. Όλες οι περιπτώσεις που αναφέραμε αφορούν το μοίρασμα ηλεκτρονίων από δύο άτομα που συνεισφέρουν το κάθε ένα από ένα ηλεκτρόνιο (ή δύο αν πρόκειται για διπλό δεσμό). Αυτός ο τύπος δεσμού όπου τα δύο άτομα μοιράζονται κοινά ηλεκτρόνια ονομάζεται ομοιοπολικός δεσμός.

Πρωτού εξετάσουμε λεπτομερειακά τον ομοιοπολικό δεσμό πρέπει να δούμε μιά άλλη κατηγορία δεσμών όπου ο σχηματισμός της οκτάδας ηλεκτρονίων γίνεται με πλήρη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ένα άτομο στο άλλο, και ονομάζονται ιοντικοί δεσμοί. Δηλαδή, αν έχουμε δύο άτομα το ένα με τάση να δίνει ηλεκτρόνια για να παραμείνει με συμπληρωμένη την νέα του πιά ηλεκτρονική στοιβάδα και το άλλο με τάση να παίρνει ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει την εξωτερική του στοιβάδα, και η τάση και των δύο ατόμων είναι αρκετά μεγάλη, τότε η πλήρης μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα άτομο στο άλλο θα οδηγήσει σε ηλεκτροστατική έλξη που ονομάζεται ιοντικός δεσμός.

Για παράδειγμα, οι ενώσεις χλωριούχο νάτριο ή το φθοριούχο αλουμίνιο. Τα ηλεκτροθετικά αλουμίνιο και νάτριο έχουν αντίστοιχα τρία και ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στοιβάδα και έχουν την τάση να το δίνουν σε ηλεκτροαρνητικά στοιχεία όπως το φθόριο και το χλώριο, που έχουν ανάγκη από ένα ηλεκτρόνιο:

* Εδώ έχουμε τους γνωστούς μας διπλούς δεσμούς που θα εξετάσουμε με λεπτομέρεια στο επόμενο κεφάλαιο.



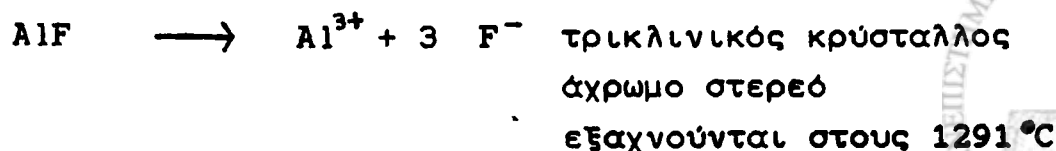
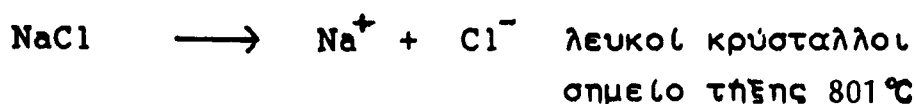


Βλέπουμε ότι ο ομοιοπολικός και ο ιοντικός δεσμός είναι αρκετά διαφορετικοί μεταξύ τους και θα πρέπει τώρα να τους δούμε λεπτομερειακά για να κατανοήσουμε τις ιδιότητες που προσδίδει το κάθε είδος δεσμού στο μόριο.

9.3 Ιοντικός δεσμός.

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα στοιχεία των ομάδων IA, IIA, και IIIA είναι ηλεκτροθετικά, δηλαδή έχουν την τάση να χάνουν τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τους στοιβάδας και να γίνονται θετικά ιόντα. Αυτό άλλωστε φαίνεται από την αντίστοιχη χαμηλή ενέργεια ιοντισμού αυτών των στοιχείων. Αντίθετα, τα στοιχεία των VA, VIA και VIIA ομάδων έχουν την τάση να παίρνουν ηλεκτρόνια από ηλεκτροθετικά στοιχεία για αυτό και ονομάζονται ηλεκτροαρνητικά. Η τάση αυτή φαίνεται και στις ηλεκτροσυγγένειες των στοιχείων αυτών (βλ. Κεφ. 8). Παραθέτουμε μια σειρά από παραδείγματα ιοντικών δεσμών δείχνοντας ταυτόχρονα και την ηλεκτρονική διαμόρφωση της κάθε ένωσης που σχηματίζεται.

Είδαμε ήδη τα:



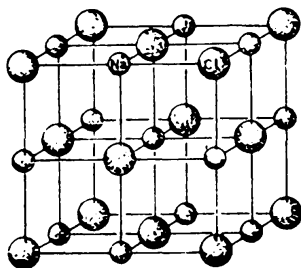
και επίσης τα:

MgO	\longrightarrow	Mg^{2+}	$+ ;\ddot{\text{O}}:^{2-}$	άχρωμο. κυβικοί κρύσταλλοι οξειδίο του μαγνησίου* σημείο τήξης: 2800 °C
CuSO_4	:	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	πρασινόασπροι κόκκοι, ρομβικοί κρύσταλλοι, σημ. τήξ. 200 °C
FeBr_2	:	Fe^{2+}	Br^-	πρασινοκίτρινο, εξαγώνιοι κρύσταλ. σημ. τήξ. 684 °C
BaI_2	:	Ba^{2+}	I^-	άχρωμοι κρύσταλλοι σημ. τήξης 740 °C
CaCO_3	:	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	άχρωμοι, ρομβοειδείς ή εξα- γωνικοί κρύσταλλοι σημείο τήξης 1339 °C

Δεν πρέπει να μένει κανείς με την εντύπωση ότι το μόριο του NaCl ή του AlF_3 ή οποιασδήποτε άλλης ουσίας που έχει ιοντικούς δεσμούς είναι ακριβώς και μόνο ένα ηλεκτρικό δίπολο. Από τα παραδείγματα που αναφέραμε πιο πάνω φαίνεται ότι ουσίες που προκύπτουν από ιοντικούς δεσμούς είναι στην στερεά κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Η στερεά αυτή κατάσταση δεν είναι άμορφη αλλά κρυσταλλικής υφής που σημαίνει ότι είναι μια απέραντη και κανονική διάταξη εναλλασσόμενων θετικών και αρνητικών ιόντων (Σχήμα 9.2). Όπως είναι φανερό κάθε ιόν στο σύμπλοκο αυτό έλκεται από πολλά (συγκεκριμένα 6) ιόντα αντιθέτου φορτίου που με την σειρά τους έλκονται από ιόντα όμοια με το πρώτο ιόν. Είναι λοιπόν ο ιοντικός κρύσταλλος μια διάταξη ισορροπίας των θετικών και αρνητικών ιόντων έτσι ώστε

* Η γνωστή σκόνη που σε υδατικό διάλυμα ονομάζεται γάλα μαγνησίας και χρησιμοποιείται σαν καταπραυντικό του στομάχου.





ΣΧΗΜΑ 9.2 Στερεοδιάταξη των ιόντων Na^+ και Cl^- στον κρύσταλλο NaCl .

το ολικό φορτίο να είναι μηδέν (σύνολο θετικού φορτίου = σύνολο αρνητικού φορτίου) και το κάθε ιόν, θετικό ή αρνητικό να περιβάλλεται από ιόντα αντίθετου φορτίου.

Γίνεται επίσης κατανοητό ότι στον ιοντικό και τον ομοιοπολικό δεσμό ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην πρώτη περίπτωση και ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται στην δεύτερη, δεν είναι τίποτε άλλο παρά το γνωστό μας από το προηγούμενο Κεφάλαιο σθένος. Έτσι στο χλωριούχο νάτριο, NaCl , το νάτριο έχει σθένος +1 και το χλώριο -1, όσο και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που δίνουν ή παίρνουν αντίστοιχα. Στον τετραχλωράνθρακα, CCl_4 , το χλώριο σχηματίζει ένα δεσμό με τον άνθρακα άρα είναι μονοσθενές, ενώ ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς με τέσσερα διαφορετικά άτομα χλωρίου οπότε είναι τετρασθενής.

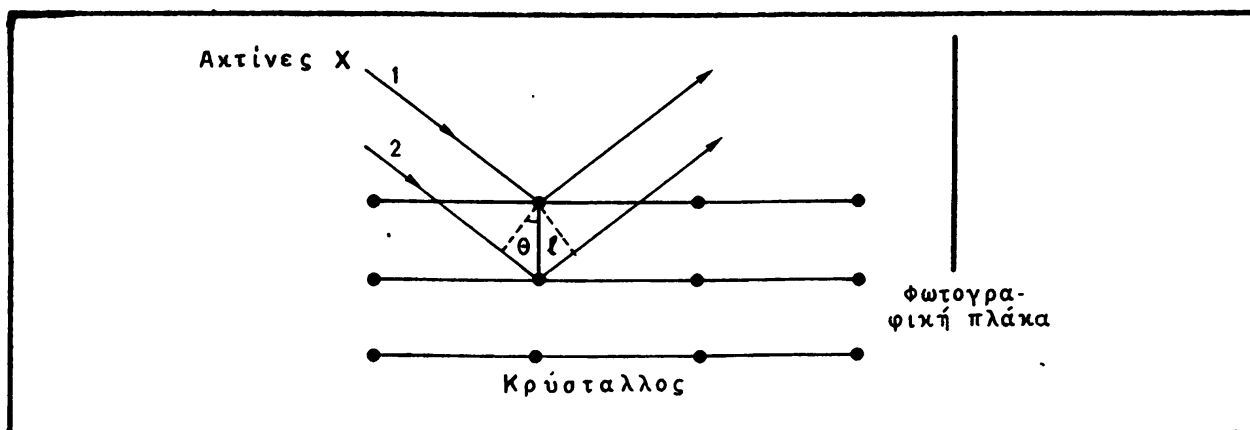
Όπως θα δούμε και στο επόμενο κεφάλαιο ισχύουν ακριβώς τα ίδια πράγματα και με όλα τα άλατα που περιέχουν ρίζες. Για παράδειγμα το θειικό νάτριο, Na_2SO_4 , το ανθρακικό ασβέστιο, CaCO_3 , κλπ., σχηματίζουν και αυτά σε θερμοκρασία δωματίου κρυσταλλικά πλέγματα με τα αντίστοιχα ιόντα Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και CO_3^{2-} .

Η θεωρία των ιοντικών δεσμών εμπεδώθηκε από δύο ξεχωριστά πειραματικά δεδομένα. Το πρώτο αφορούσε όλες τις ουσίες που σε υδατικό διάλυμα είναι φορτισμένα ιόντα, δηλαδή τους ηλεκτρολύτες. Για παράδειγμα το NaCl σε υδατικό διάλυμα εμφανίζεται σαν Na^+ και Cl^- ώστε είναι λογικό να υποθέσουμε ότι και στην κρυστάλλινη κατάσταση πριν καν γίνει διάλυσή τους στο νερό το νάτριο και το χλώριο βρίσκόντουσαν στις ίδιες

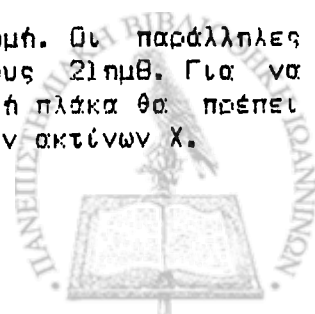
ιοντικές μορφές. Η αναμφίβολη όμως απόδειξη, που ισχύει για όλες τις ουσίες με ιοντικούς δεσμούς, ηλεκτρολύτες και μή, προέρχεται από την μελέτη της μοριακής δομής μέσω περίθλασης των ακτίνων X προς την οποία και θα στρέψουμε τώρα την προσοχή μας.

9.4 Κρυσταλλική δομή: περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους.

Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 6 οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος (συνήθως $1-100 \text{ \AA}$). Οπότε, σαν εγκάρσιο κύμα θα πρέπει και αυτές να επιδεικνύουν τα φαινόμενα της συμβολής, περίθλασης και πόλωσης (βλ.Κεφάλαιο 6). Για να γίνουν όμως τα δύο αυτά φαινόμενα αντιληπτά θα πρέπει η εκτροπή των ακτίνων X να γίνει από κέντρα που βρίσκονται σε απόσταση συγκρίσιμη με το μήκος κύματος των ακτίνων. Ο Γερμανός φυσικός Max von Laue υπέθεσε ότι οι δια-ατομικές αποστάσεις στους κρυστάλλους θα έπρεπε να ήταν μερικά μόνο Å , δηλαδή ίδια τάξη μεγέθους όπως και το μήκος κύματος των ακτίνων X. Ωστε αν το κάθε ηλεκτρονικό νέφος γύρω από τον πυρήνα κάθε ατόμου θεωρηθεί σαν ένα επίπεδο αντανάκλασης των ακτίνων X, τότε αντανακλάσεις από δύο τέτοια επίπεδα με διαφορά διανυόμενης απόστασης ίσης με $n \cdot \lambda$ (όπου n ακέραιος) οδηγεί σε συμβολή των ακτίνων δηλαδή εμφάνιση τετραπλάσιας έντασης απ' ότι η αρχική πάνω σε μια φωτογραφική πλάκα (Σχήμα 9.3). Άρα οι όμοιες αντανακλάσεις σε ένα μακρινό

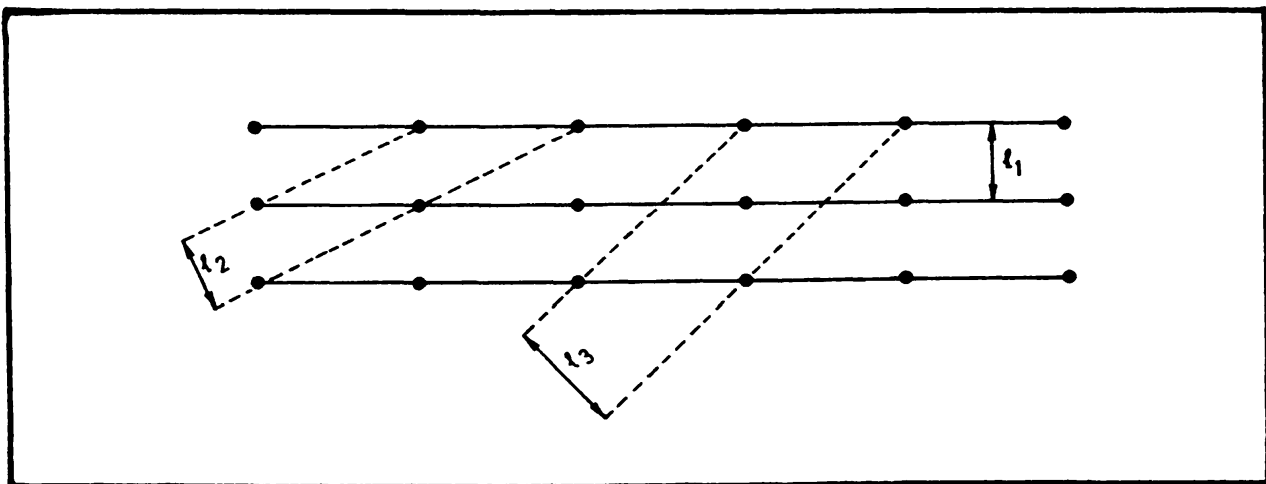


ΣΧΗΜΑ 9.3 Περίθλαση ακτίνων X από μια κρυσταλλική δομή. Οι παράλληλες ακτίνες 1 και 2 έχουν συνολική διαφορά διανυόμενου μήκους $2l \sin \theta$. Για να υπάρξει συμβολή των ακτίνων 1 και 2 πάνω στην φωτογραφική πλάκα θα πρέπει $2l \sin \theta = n \lambda$ όπου $n = 1, 2, 3, \dots$ και λ το μήκος κύματος των ακτίνων X.



από τον κρύσταλλο σημείο (π.χ. μια φωτογραφική πλάκα) θα φαίνονται σαν ένα φωτεινό σημείο. Το ίδιο θα συμβαίνει και με αντανάκλασεις από διαφορετικά επίπεδα (Σχήμα 9.4) ώστε στο τέλος, πάνω στην φωτογραφική πλάκα θα έχουν αποτυπωθεί μια σειρά από φωτεινά σημεία που προέρχονται από τις συμβολές των αντανάκλασεων σε όλα τα πιθανά επίπεδα. Είναι ευνόητο από τα Σχήματα 9.3 και 9.4 ότι από την διάταξη αυτών των σημείων μπορούμε να υπολογίσουμε τις δια-ατομικές αποστάσεις και τις αποστάσεις l_1 , l_2 , l_3 κλπ. μεταξύ των διαφόρων επιπέδων. Άρα σε τελική ανάλυση μπορούμε να βρούμε την γεωμετρική διάταξη κάθε κρυστάλλου, δηλαδή τι είδους στερεομετρικό σχήμα περιγράφουν τα άτομα του κάθε κρυστάλλου. Για παράδειγμα, αν ο κρύσταλλος στο Σχήμα 9.3 έχει ακριβώς την ίδια τομή στα επίπεδα xy , xz και yz τότε θα πούμε ότι τα άτομα περιγράφουν ένα κύβο χωρίς άτομο στο κέντρο του κύβου αλλά μόνο στις κορυφές του.

Επιπρόσθετα, η ένταση του κάθε σημείου στην φωτογραφική πλάκα συσχετίζεται, με μια αρκετά περίπλοκη μαθηματική σχέση, με την ηλεκτρονική πυκνότητα των δύο συγκεκριμένων ατόμων στα οποία ωφείλεται αυτή η αντανάκλαση. Έτσι, από την περίθλαση των ακτίνων X ενός κρυστάλλου μπορούμε να βρούμε και την στερεομετρική διάταξη των ατόμων και την ηλεκτρονική πυκνότητα (που είναι ανάλογη του αριθμού ηλεκτρονίων) του κάθε ατόμου.



ΣΧΗΜΑ 9.4 Τρία από τα πάμπολλα επίπεδα αντανάκλασης για τις ακτίνες X πάνω σε ένα κρύσταλλο.

Την πρόβλεψη του von Laue μετέτρεψαν σε πειρατικό γνήσιων στερεοδομών οι W.H.Bragg και W.L.Bragg* (πατέρας και γιός) από το 1913 και μετά. Πέρα από την πληθώρα πληροφοριών για όλες τις χημικές ενώσεις που μπορούσαν να κρυσταλλοποιηθούν, απέδειξαν αναμφίβολα ότι όλα τα άλατα και ανάλογες ενώσεις που σχηματίζουν ιοντικούς δεσμούς αποτελούνταν από κρύσταλλους με θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα, μια και η ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από το κάθε άτομο ήταν σύμφωνη μόνο με αυτή την εξήγηση (για παράδειγμα στο NaCl ο λόγος των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων ήταν 10/18 που υποδήλωνε δομή $\text{Na}^+ \dots \text{Cl}^-$, και όχι 11/17 που θα ήταν αν τα δύο άτομα συνδέονταν με ομοιοπολικό δεσμό).

Τα είδη κρυστάλλων που σχηματίζουν οι διάφορες ουσίες είναι πολλά και ορισμένες από αυτές τις διατάξεις ανευρίσκονται και στην Βιολογία στην δομή των ιών, ιδιαίτερα των βακτηριδιακών που είναι γνωστοί και σαν βακτηριοφάγοι. Ο Πίνακας 9.1 αναφέρει μερικά μόνο παραδείγματα από αυτές τις δομές για να κατανοήσουν οι φοιτητές το ευρύ φάσμα στερεοδομών που υπάρχει στην φύση.

Η περίθλαση ακτίνων X από κρυστάλλους βιολογικών μακρομορίων (κυρίως πρωτεϊνών) είναι ο πιο ακριβής και ευρέως διαδεδομένος τρόπος για τον προσδιορισμό της τρισδιάστατης δομής αυτών των μακρομορίων. Ο κατάλογος των πρωτεϊνών των οποίων η δομή γίνεται γνωστή αυξάνει κάθε χρόνο και έχει βοηθήσει σε καθοριστικό βαθμό την κατανόηση της λειτουργίας των πρωτεϊνών. Ιδιαίτερα για τους βιολογικούς καταλύτες, δηλ. τα ένζυμα, η λεπτομερειακή γνώση της δομής του ενεργού κέντρου επιτρέπει τον σχεδιασμό ειδικών αναστολέων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν φάρμακα για συγκεκριμένες παθήσεις.

* Ο William Lawrence Bragg έγινε αργότερα διευθυντής του Εργαστηρίου Cavendish στο Πανεπιστήμιο του Cambridge και προσέλκυσε γύρω του μια ομάδα ικανότατων φυσικών (Perutz, Kendrew, Crick) που μας έδωσαν τις πρώτες στερεοδομές πολύπλοκων πρωτεϊνών όπως αιμοσφαιρίνης και μυοσφαιρίνης και την διπλή έλικα του DNA!!



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1

ΣΤΕΡΕΟΔΟΜΕΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΖΩΝΤΑΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Στερεοδομή	Χημικές ουσίες	Ζωντανοί οργανισμοί
Τετράεδρο (Πυραμίδα)	τετρασθενής άνθρακας (CH ₄)	-----
Εξάεδρο (Κύβος)	διάφοροι κρύσταλλοι (NaCl)	-----
Δωδεκάεδρο	-----	βακτηριοφάγος φX 174,
Εικοσάεδρο	-----	αδενοϊός, ιός του έρπητα

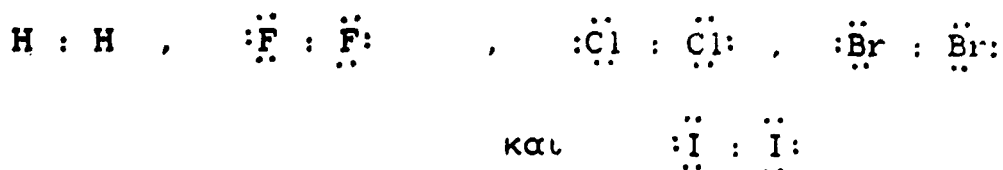
9.5 Ομοιοπολικός δεσμός: - Πολικότητα δεσμού
- Ηλεκτροαρνητικότητα

Όπως έχουμε δει μέχρι τώρα τα δύο είδη δεσμών ξεχωρίζουν μεταξύ τους στον τρόπο με τον οποίο κατανέμονται τα "κοινά" ηλεκτρόνια. Στον ιοντικό δεσμό το ηλεκτροθετικό άτομο έχει παραχωρήσει το ηλεκτρόνιο(α) της εξωτερικής του στοιβάδας στο (α) ηλεκτροαρνητικό(α) άτομο(α) με το(α) οποίο(α) είναι δεσμευμένο(α). Έτσι ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας και τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα αλληλοέλκονται δημιουργώντας ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο. Αντίθετα, ο ομοιοπολικός δεσμός προϋποθέτει τον διαμερισμό των "κοινοών" ηλεκτρονίων ανάμεσα στα δύο άτομα τα οποία δεσμεύονται. Τα δύο αυτά άτομα μπορούμε να τα θεωρήσουμε ως ηλεκτρικά ουδέτερα, μια προσέγγιση που όπως θα εξηγήσουμε πιο κάτω δεν είναι πάντα σωστή. Ισχύει όμως για όλες τις περιπτώσεις ομοούρηων μορίων, για παράδειγμα των H₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂*.

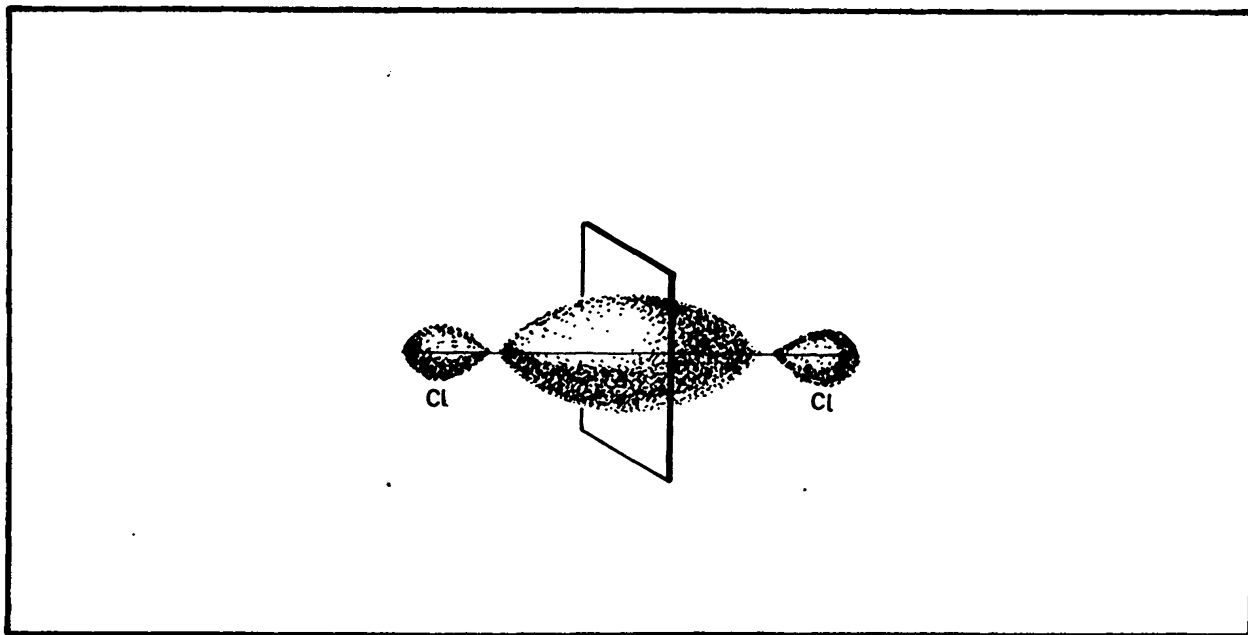
* Το ίδιο ισχύει και για το οξυγόνο, O₂, και το άζωτο, N₂. Όμως σ' αυτές τις περιπτώσεις οι δεσμοί είναι διπλός και τριπλός αντίστοιχα, και δεν μας ενδιαφέρουν για την συζήτηση αυτή.



Οι αντίστοιχοι συμβολισμοί των μορίων σύμφωνα με τον Lewis είναι:



Σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ απλό να κατανοήσουμε ότι η έλξη των κοινών ηλεκτρονίων από τους δύο όμοιους πυρήνες είναι ακριβώς η ίδια (Σχήμα 9.5). Γι' αυτό τέτοια μόρια θα έχουν συμμετρία ηλεκτρονικού νέφους (κοινά και ίδια ηλεκτρόνια) ως προς το μεσοκάθετο επίπεδο της νοητής γραμμής που ενώνει τους δύο πυρήνες. Στην ουσία είναι και οι μόνες περιπτώσεις όπου μπορούμε να ισχυριστούμε ότι όντως έχουμε ομοιοπολικό δεσμό, δηλαδή με ακριβώς ίση κατανομή των κοινών ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο δεσμευομένων ατόμων. Για όλους τους άλλους ομοιοπολικούς δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ ανόμοιων ατόμων έχει αποδειχθεί, με διάφορους άμεσους και έμμεσους τρόπους, ότι η κατανομή των κοινών ηλεκτρονίων του δεσμού



ΣΧΗΜΑ 9.5 Ηλεκτρονικό νέφος στο μόριο χλωρίου Cl_2 . Αν θεωρήσουμε το νοητό μεσοκάθετο επίπεδο συμμετρίας σαν καθρέφτη τότε όλο το ηλεκτρονικό νέφος αριστερά του επιπέδου θα καθρεφτιστεί ακριβώς πάνω στο ηλεκτρονικό νέφος δεξιά του επιπέδου και αντίθετα.



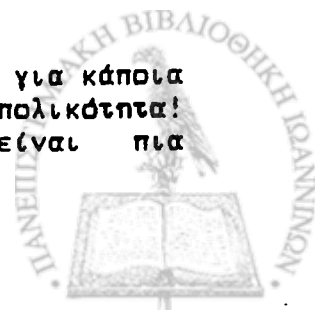
είναι άνιση. Συγκεκριμένα τα κοινά ηλεκτρόνια βρίσκονται πιο κοντά στο πιο ηλεκτροαρνητικό από τα δύο άτομα που σχηματίζουν τον δεσμό. Η ακριβής κατανομή στον χώρο των δεσμικών ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς θα μας απασχολήσει στο επόμενο Κεφάλαιο (10). Στον Πίνακα 9.2 βλέπουμε τις τιμές ηλεκτροαρνητικότητας σύμφωνα με τον Linus Pauling. Οι τιμές αυτές είναι βασισμένες στις παρατηρούμενες ηλεκτρονικές πυκνότητες γύρω από τα συγκεκριμένα άτομα όταν σχηματίζουν δεσμούς με άλλα άτομα. Σαν ηλεκτροαρνητικότητα ορίζουμε την τάση ορισμένων στοιχείων να έλκουν προς αυτά ηλεκτρόνια από ηλεκτροθετικά στοιχεία. Η ηλεκτροαρνητικότητα έχει μια τιμή που βασίζεται σε μετρήσεις των ίδιων δεσμών σε πολλά και διαφορετικά μόρια. Ο δε ορισμός του ιοντικού δεσμού είναι ο δεσμός που προκύπτει αν τα υπό δέσμευση άτομα έχουν μεγάλη διαφορά στην ηλεκτροαρνητικότητα. Άρα ο δεσμός με τον μεγαλύτερο ιοντικό χαρακτήρα θα πρέπει να είναι αυτός του φθοριούχου καισίου, CsF, με διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας 3,3. Ένας χρήσιμος κανόνας για να θυμόμαστε ποιά στοιχεία είναι πιο ηλεκτροαρνητικά από τα υπόλοιπα είναι:

- α) Η ηλεκτροαρνητικότητα αυξάνει από τα αριστερά προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα των στοιχείων.
- β) Η ηλεκτροαρνητικότητα ελαττώνεται από τα πάνω προς τα κάτω μέσα στην ίδια περίοδο.

Συνεπώς το πιο ηλεκτροαρνητικό στοιχείο είναι το φθόριο, F, και μετά το οξυγόνο ενώ πιο τα ηλεκτροθετικά είναι το κάλιο και το φράγκιο.

Από τις τιμές ηλεκτροαρνητικότητας φαίνεται ότι η πλειονότητα των ομοιοπολικών δεσμών θα έχει άνιση κατανομή των κοινών ηλεκτρονίων ανάμεσα στα δεσμευόμενα άτομα. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των δύο δεσμευόμενων ατόμων τόσο πιο πολικός είναι ο ομοιοπολικός δεσμός*, ή αν θέλετε έχει πιο μεγάλη πολικότητα. Πολλές φορές

* Χωρίς αμφιβολία οι φοιτητές θα αντιληφθούν ότι εδώ πρόκειται για κάποια αντίφαση όσον για και ο ομοιοπολικός δεσμός δεν μπορεί να έχει πολικότητα! Η χρήση του όρου ομοιοπολικός αποδείχτηκε ατυχής αλλά είναι πια καθιερωμένη που δεν μπορούμε να την αλλάξουμε.



ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2
ΗΛΕΚΤΡΟΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
Κλίμακα L. Pauling*

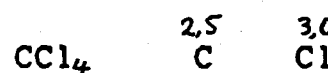
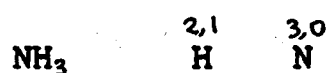
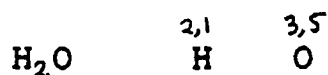
1 H 2.1																	2 He -
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne -
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89- Ac- 1.1-1.7															

* Η κλίμακα, βασισμένη σε μετρήσεις ηλεκτρονικών κυκλωμάτων σε μια πληθώρα δεσμών είναι ένας ενδεικτικός οδηγός για τον ομοιογενικό ή ιοντικό χαρακτήρα των διάφορων δεσμών

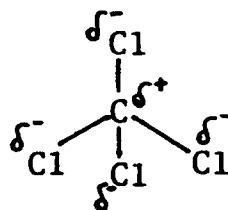
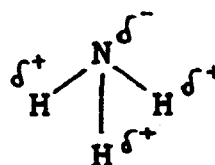
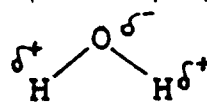


θα δούμε ότι αυτή η πολικότητα του ομοιοπολικού δεσμού συμβολίζεται με ένα δ και έναν θετικό ή αρνητικό εκθέτη αν το άτομο είναι αντίστοιχα λιγώτερο ή περισσότερο ηλεκτροαρνητικό από το άλλο. Για παράδειγμα:

τιμές ηλεκτροαρνητικότητας



συμβολισμός



Το σύμβολο δ^- δεν έχει ποσοτική έννοια συγκεκριμένου φορτίου, αλλά ότι το περιβάλλον του συγκεκριμένου ατόμου είναι μερικώς αρνητικά φορτισμένο*.

Η πολικότητα των ομοιοπολικών δεσμών προσδίδει ορισμένες ιδιότητες στα αντίστοιχα μόρια τις οποίες και θα δούμε αναλυτικά πιο κάτω. Έχοντας εισάγει την έννοια της ηλεκτροαρνητικότητας και της πολικότητας ως επισκεφτούμε και πάλι τους ιοντικούς δεσμούς για πιο επισταμένη μελέτη.

9.6 Ιοντικός δεσμός - συγκρίσεις με τον ομοιοπολικό δεσμό.

Από τις προηγούμενες αναπτύξεις προκύπτει ότι ο ιοντικός δεσμός σχηματίζεται από άτομα που έχουν μεταξύ τους σχετικά μεγάλη διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας. Η διαφορά αυτή οδηγεί και

* Εδώ, ίσως κάποιοι προσέξουν ότι έμμεσα παραβαίνουμε το αδιαίρετο του φορτίου του ηλεκτρονίου. Στην ουσία το τί γίνεται είναι ότι τα κοινά ηλεκτρόνια στο νερό για παράδειγμα είναι για περισσότερο χρόνο γύρω από το οξυγόνο παρά γύρω από το υδρογόνο άρα η μέση κατανομή τους είναι πιο πολύ στο οξυγόνο.



στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτροαρνητικό άτομο και συνεπώς στην δημιουργία ιόντων, που για να σταθεροποιηθούν στον τρισδιάστατο χώρο δημιουργούν με την σειρά τους ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Έξ αιτίας αυτού του πλέγματος οι ιοντικοί δεσμοί είναι συγκριτικά πιο ισχυροί από ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί. Δηλαδή χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να σπάσει ένας ιοντικός δεσμός παρά ένας ομοιοπολικός δεσμός (βλ.Κεφ.11). Ακόμη μπορούμε να πούμε ότι σαν γενικός κανόνας η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ένας ιοντικός δεσμός αυξάνει εφ' όσον αυξάνει και η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των δεσμευομένων ατόμων.

Η τάση των στοιχείων που σχηματίζουν ιοντικούς δεσμούς να τους έχουν με την μορφή κάποιου κρυσταλλικού πλέγματος μας λέει ταυτόχρονα ότι πρόκειται για μια πολύ σταθερή δομή. Το γεγονός αυτό φαίνεται από το ότι όλες οι ουσίες που προκύπτουν από ιοντικούς δεσμούς είναι στην στερεά (κρυσταλλική) κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και έχουν πολύ ψηλό σημείο τήξης και ακόμη πιο ψηλό σημείο ζέσης, συγκρινόμενες με ουσίες που έχουν ίδιο περίπου μοριακό βάρος και μόνο ομοιοπολικούς δεσμούς (Πίνακας 9.3). Χωρίς αμφιβολία η μετάβαση μιας ουσίας με ιοντικούς δεσμούς όπως NaCl από την κρυσταλλική (στερεά) στην υγρή κατάσταση συνοδεύεται και από το σπάσιμο ορισμένων από αυτούς τους δεσμούς δημιουργώντας ένα πλέγμα μικρότερης έκτασης. Στην δε μετάβαση από την υγρή στην αέρια κατάσταση το "ολιγομοριακό" πλέγμα εκλείπει τελείως και υπάρχουν μόνο μόρια NaCl που αποτελούνται από ένα ιόν χλωρίου και ένα ιόν νατρίου (Σχήμα 9.6).



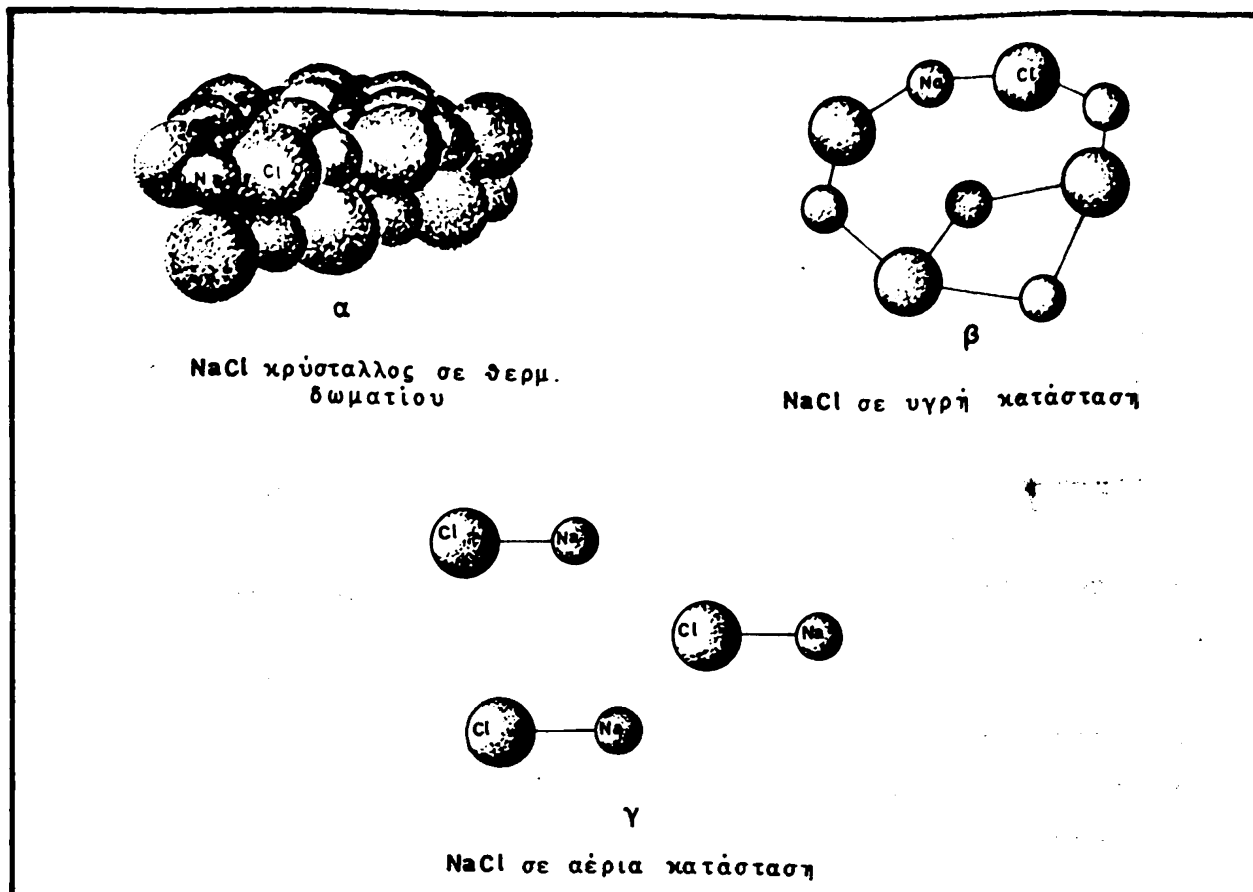
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.3
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΟΜΟΙΟΠΟ-
ΛΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ

Ιδιότητα Χαρακτηριστικά	Ομοιοπολικές	Ιοντικές
Μονάδα ουσίας στην στερεά κατάσταση	μόριο	θετικά και αρνη- τικά ιόντα
Διαμοριακές δυνά- μεις	ασθενείς	πολύ ισχυρές
Αγωγιμότητα στην - στερεά κατάσταση - υγρή κατάσταση	όχι μόνο λίγες*	όχι ναί
Φάσμα σημείων τήξης	-271 °C - 100 °C	300 °C - 800 °C
Φάσμα σημείων ζέσης	-270 °C - 600 °C	700 °C - 3600 °C

* Όσες ουσίες διίστανται σε ιόντα σε υδατίνα διαλύματα όπως οξέα και βάσεις.

Το κατ' εξοχήν γνώρισμα των ιοντικών ουσιών είναι η δυνατότητά τους να μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα στην υγρή κατάσταση και σε υδατίνα διαλύματα (βλ. Κεφ.14 και 15). Αυτή η ιδιότητα ωφείλεται στο ότι τόσο στην υγρή κατάσταση όσο και στα υδατίνα διαλύματα τα αντίστοιχα θετικά και αρνητικά ιόντα είναι ελεύθερα να κινηθούν προς τον αρνητικό και θετικό πόλο του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ανακεφαλαιώνοντας





ΣΧΗΜΑ 9.6 Μοντέλο της δομής της ιοντικής ουσίας NaCl στη στερεά, υγρή και αέρια κατάσταση.

βλέπουμε ότι ο ιοντικός δεσμός προσδίδει στο αντίστοιχο μόριο τελείως διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και μοριακή γεωμετρία από ότι ο ομοιοπολικός δεσμός. Υπάρχουν όμως και ορισμένες άλλες περιπτώσεις δεσμών στις οποίες είτε δημιουργούνται ομοιοπολικά πολυμερή πλέγματα, είτε υπολογισιμες διαφοριακές δυνάμεις*. Οι περιπτώσεις αυτές αξίζουν ιδιαίτερης προσοχής γιατί έχουν μεγάλη σημασία για την δομή και την λειτουργία των κυττάρων σε ζώντες οργανισμούς.

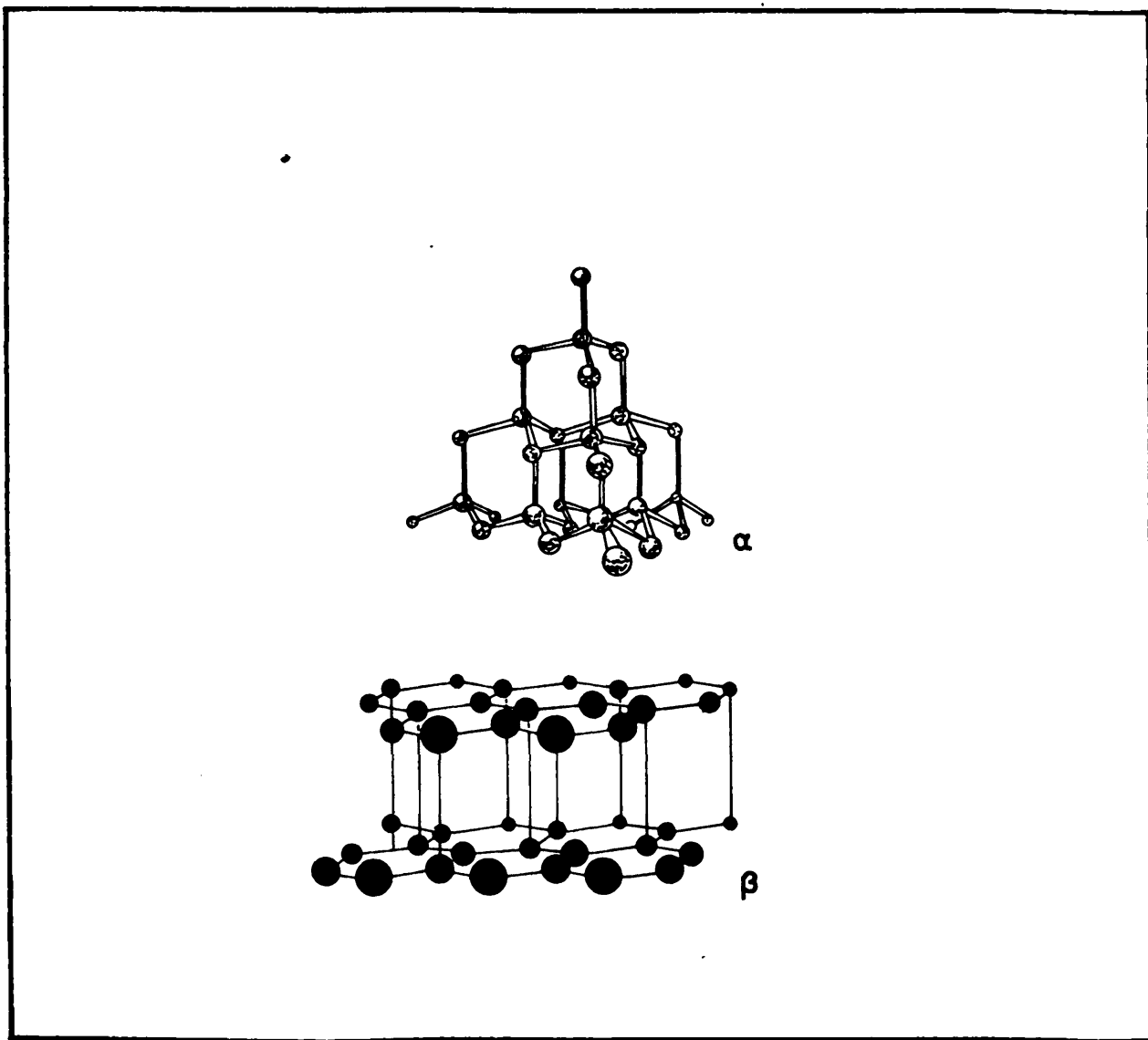
9.7 Ομοιοπολικά πολυμερή πλέγματα

Ορισμένα στοιχεία όπως ο άνθρακας και το πυρίτιο, και τα δύο τετρασθενή, έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν πολυμερή

* Ο μεταλλικός δεσμός που είναι μια τρίτη και τελείως διαφορετική περίπτωση θα εξεταστεί στο κεφάλαιο 23.

πλέγματα που αποτελούνται είτε αποκλειστικά είτε σε ένα μεγάλο ποσοστό από αυτά τα δύο άτομα. Τα γνωστά μας, κάρβουνο, γραφίτης και διαμάντι, είναι διαφορετικής μοριακής γεωμετρίας πολυμερή σύμπλοκα που ως εκ τούτου προσδίδουν στην αντίστοιχη ουσία τελείως διαφορετικές ιδιότητες (Σχήμα 9.7).

Άλλες ουσίες που έχουν παρόμοιες ιδιότητες είναι ο χαλασίτης (οξειδίο του πυριτίου SiO_2), το ανθρακούχο πυρίτιο SiC (γνωστό σαν *carborundum*). Από την βιολογική σκοπιά σημαντικό ενδιαφέρον έχουν τα βιολογικά μακρομόρια, κυρίως οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και οι πολυσακχαρίτες. Και οι



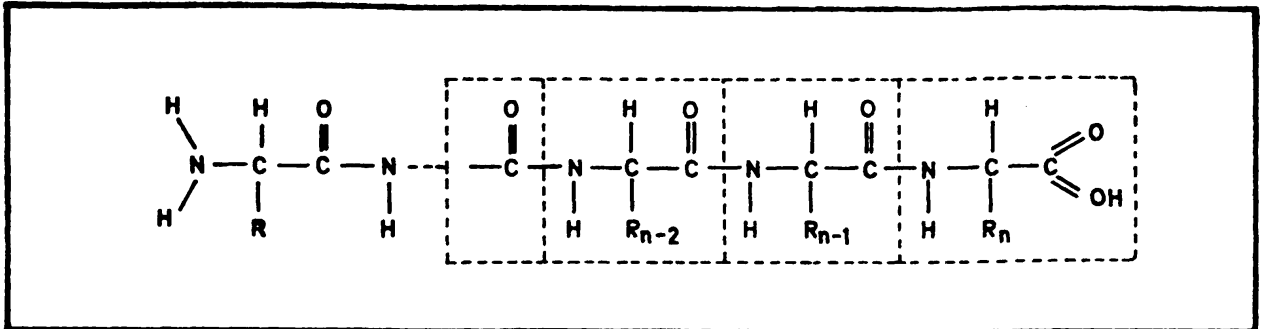
ΣΧΗΜΑ 9.7 Ομοιοπαλικά πολυμερή πλέγματα του άνθρακα: α) διαμάντι, β) γραφίτης.



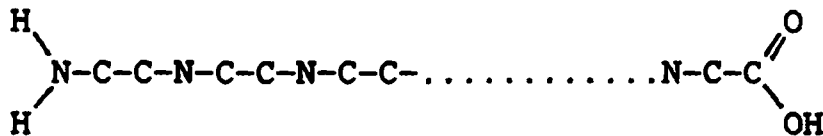
τρεις κατηγορίες χημικών ενώσεων, αποτελούνται από μια μεγάλη σειρά ομοιοπολικών δεσμών C-C και σε μικρότερο βαθμό από δεσμούς C = O και C-N, P = O.

Για παράδειγμα:

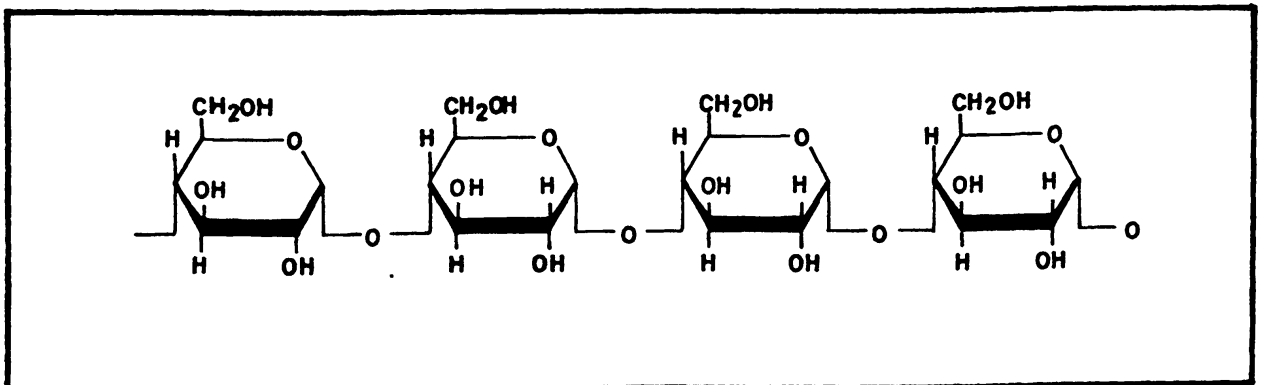
1. Πρωτεΐνες:



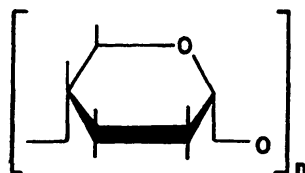
όπου R μια πλευρική ομάδα αλειφατική, αρωματική ή φορτισμένη κλπ. Άρα η σειρά ομοιοπολικών δεσμών στις πρωτεΐνες είναι:



2) Πολυσακχαρίτες:

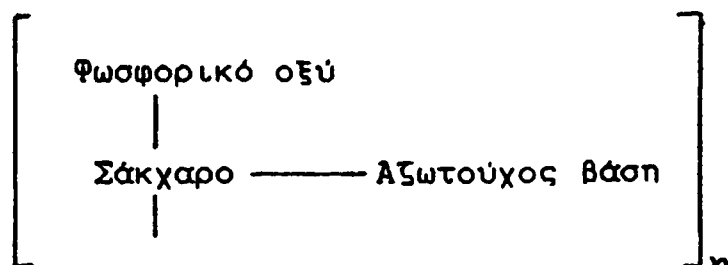


όπου η σειρά ομοιοπολικών δεσμών είναι:



3) Νουκλεικά οξέα (πολυνουκλεοτιδία):

Η γενική δομή των πολυνουκλεοτιδίων είναι:

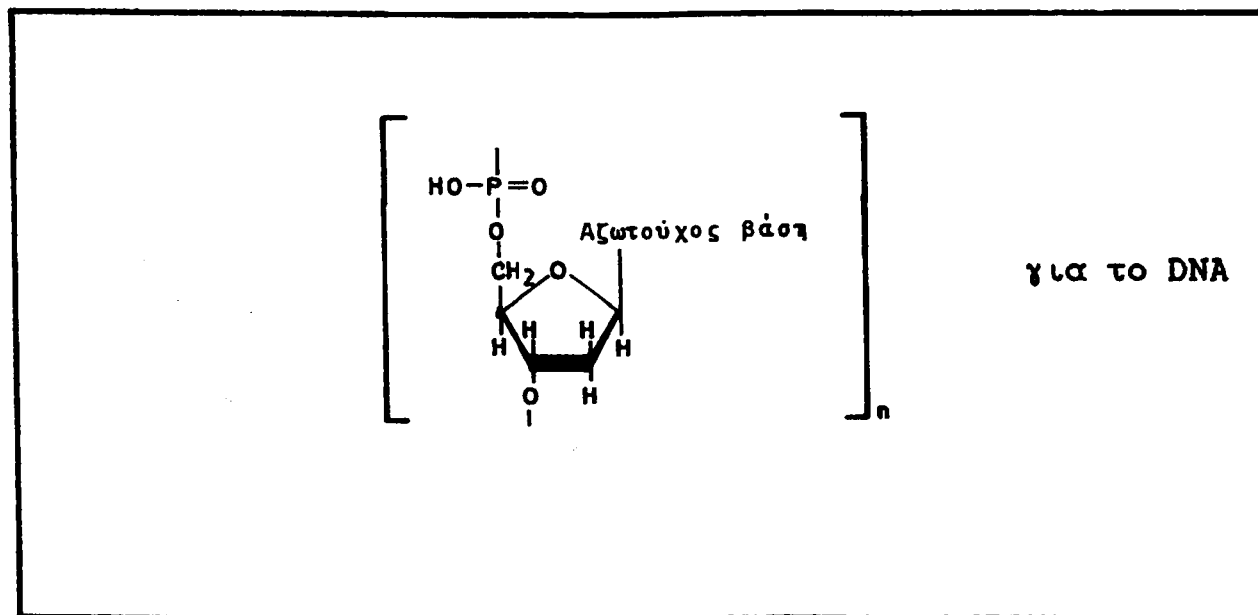


όπου για το RNA (ριβονουκλεικό οξύ) το σάκχαρο είναι η ριβόζη και οι αζωτούχες βάσεις: αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη και ουρακίλη

Ενώ για το DNA (δεοξυριβονουκλεικό οξύ)* το σάκχαρο είναι η δεοξυριβόζη

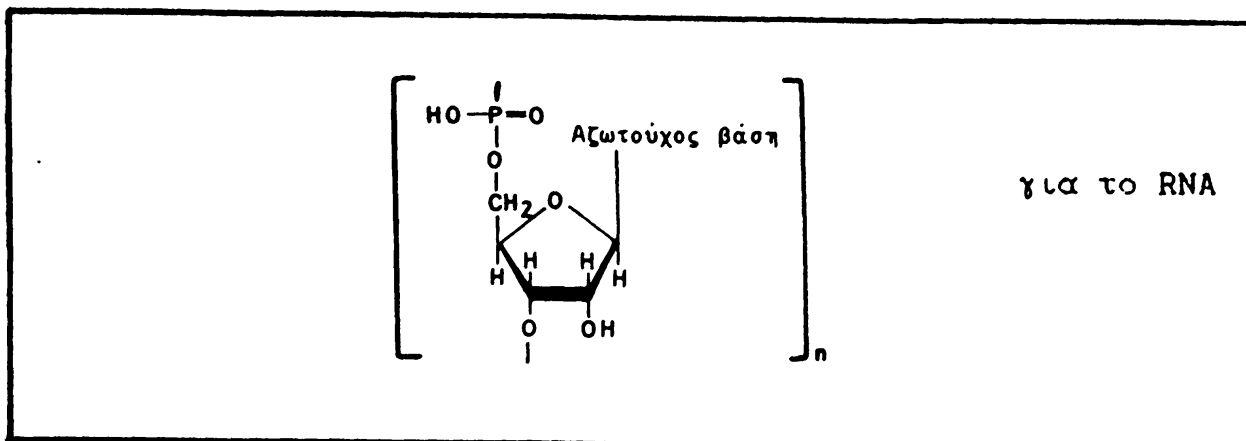
και οι αζωτούχες βάσεις: αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη και θυμιδίνη.

Ωστε έχουμε:



* Σχεδόν πάντα το DNA βρίσκεται στην φύση σαν διπλή αντιπαράλληλη έλικα ενώ το RNA είναι τις περισσότερες φορές μονόκλωνο. Τα επιχειρήματά μας δεν επηρεάζονται από αυτά τα δεδομένα.





Αν σταθούμε στα τρία τελευταία παραδείγματα ομοιοπολικών πολυμερικών πλεγμάτων βλέπουμε ότι το μοριακό τους βάρος θα είναι πάρα πολύ μεγάλο. Εξ αιτίας αυτού του χαρακτηριστικού θα έχουν πάρα πολύ ψηλό σημείο τήξης και ζέσης. Στην πραγματικότητα δεν έχει καν μετρηθεί. Ακόμη, ως ένα βαθμό θα διατηρούν ιδιότητες τις οποίες είχαν τα μονομερή μόρια από τα οποία έχουν προκύψει, όπως π.χ. το DNA το οποίο μπορεί να θεωρηθεί σαν πολυφωσφορικό οξύ και πολυσακχαρίτης ταυτόχρονα.

9.8 Διαμοριακές Δυνάμεις

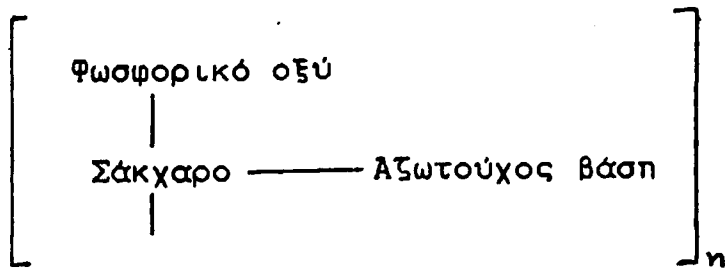
Μέχρι στιγμής ασχοληθήκαμε με τον χημικό δεσμό, δηλαδή την ηλεκτρομαγνητική εκείνη δύναμη που κρατάει τα άτομα "συνδεδεμένα" μεταξύ τους ώστε να σχηματίζονται μόρια. Υπάρχουν όμως και ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, αρκετά μικρότερης ισχύος, που είναι όμως καθοριστικές για την δομή ορισμένων ουσιών (μορίων) όσο και για αρκετές φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Επειδή αυτές οι ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην δομή βιολογικών μακρομορίων (π.χ. πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων) και οργανυλίων (π.χ. κυτταρικών και κυτταροπλασματικών μεμβρανών) θα τις δούμε με κάθε λεπτομέρεια χωρίς να υπεισέλθουμε σε μαθηματικούς τύπους.

Τις δυνάμεις αυτές μπορούμε να τις χωρίσουμε σε δύο γενικές κατηγορίες, τις δυνάμεις van der Waals και τον δεσμό υδρογόνου.



3) Νουκλειικά οξέα (πολυνουκλεοτιδία):

Η γενική δομή των πολυνουκλεοτιδίων είναι:

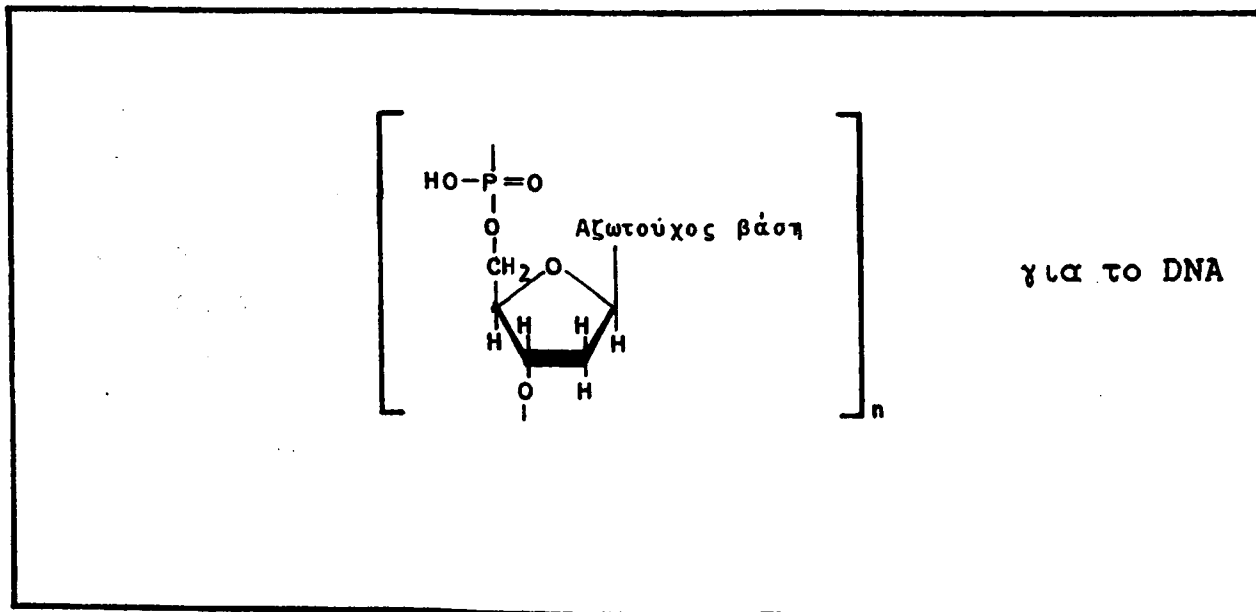


όπου για το RNA (ριβονουκλεικό οξύ) το σάκχαρο είναι η ριβόζη και οι αζωτούχες βάσεις: αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη και ουρακίλη

Ενώ για το DNA (δεοξυριβονουκλεικό οξύ)* το σάκχαρο είναι η δεοξυριβόζη

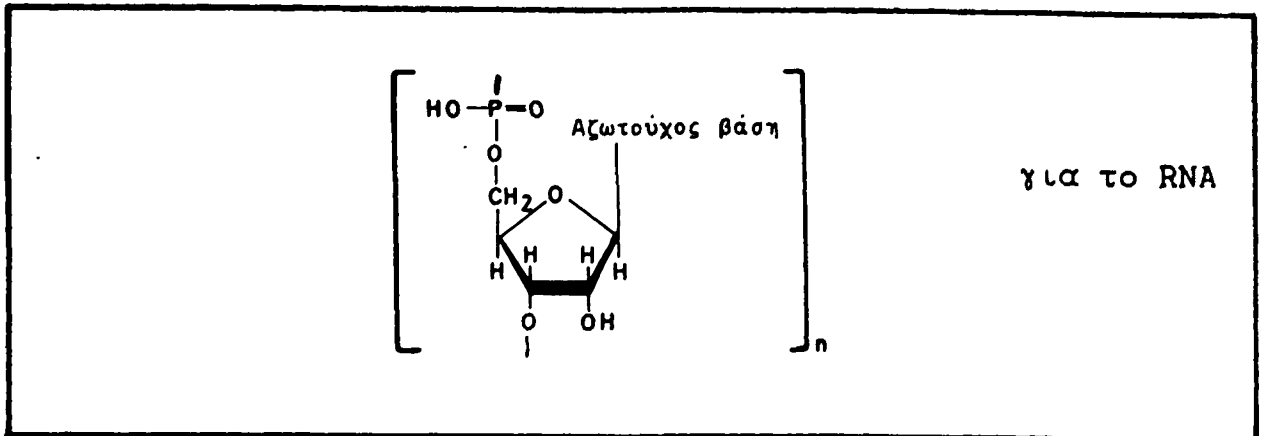
και οι αζωτούχες βάσεις: αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη και θυμιδίνη.

Ωστε έχουμε:



* Σχεδόν πάντα το DNA μοιάσκει στην φύση σαν διπλή αντιπαράλληλη έλικα ενώ το RNA είναι τις περισσότερες φορές μονόκλωνο. Τα επιχειρήματά μας δεν επηρεάζονται από αυτό το δεδομένο.





Αν σταθούμε στα τρία τελευταία παραδείγματα ομοιοπολικών πολυμερικών πλεγμάτων βλέπουμε ότι το μοριακό τους βάρος θα είναι πάρα πολύ μεγάλο. Εξ αιτίας αυτού του χαρακτηριστικού θα έχουν πάρα πολύ ψηλό σημείο τήξης και ζέσης. Στην πραγματικότητα δεν έχει καν μετρηθεί. Ακόμη, ως ένα βαθμό θα διατηρούν ιδιότητες τις οποίες είχαν τα μονομερή μόρια από τα οποία έχουν προκύψει, όπως π.χ. το DNA το οποίο μπορεί να θεωρηθεί σαν πολυφωσφορικό οξύ και πολυσακχαρίτης ταυτόχρονα.

9.8 Διαμοριακές Δυνάμεις

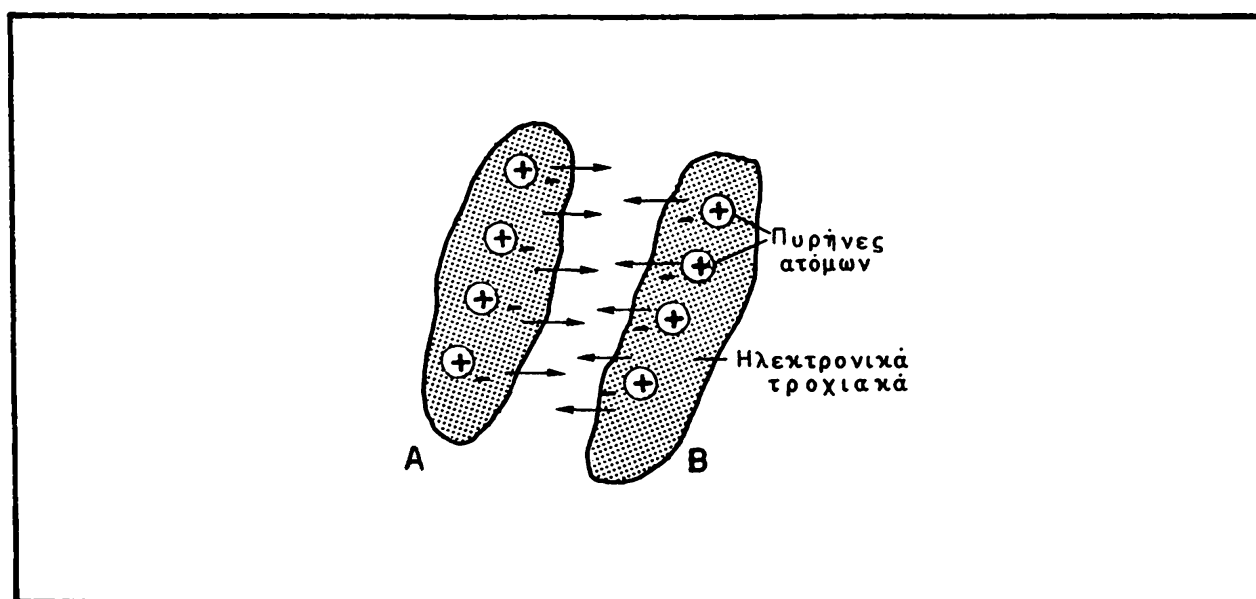
Μέχρι στιγμής ασχοληθήκαμε με τον χημικό δεσμό, δηλαδή την ηλεκτρομαγνητική εκείνη δύναμη που κρατάει τα άτομα "συνδεδεμένα" μεταξύ τους ώστε να σχηματίζονται μόρια. Υπάρχουν όμως και ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις, αρκετά μικρότερης ισχύος, που είναι όμως καθοριστικές για την δομή ορισμένων ουσιών (μορίων) όσο και για αρκετές φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Επειδή αυτές οι ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην δομή βιολογικών μακρομορίων (π.χ. πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων) και οργανυλίων (π.χ. κυτταρικών και κυτταροπλασματικών μεμβρανών) θα τις δούμε με κάθε λεπτομέρεια χωρίς να υπεισέλθουμε σε μαθηματικούς τύπους.

Τις δυνάμεις αυτές μπορούμε να τις χωρίσουμε σε δύο γενικές κατηγορίες, τις δυνάμεις van der Waals και τον δεσμό υδροχόνου.



9.8α Δυνάμεις van der Waals

Με τον όρο δυνάμεις van der Waals εννοούμε διαμοριακές ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις που δεν προκύπτουν από την ύπαρξη καθαρού θετικού και καθαρού αρνητικού φορτίου σε δύο ή περισσότερα ξεχωριστά μόρια. Η ύπαρξη τέτοιας φύσης δυνάμεων προτάθηκε από τον Ολλανδό φυσικό van der Waals για να εξηγήσει τις παρεκκλίσεις των πραγματικών αερίων από τον νόμο των ιδανικών αερίων. Αργότερα με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής και τις εφαρμογές της στην μοριακή δομή, μια σειρά από φυσικούς όπως οι Heitler, London και Lennard-Jones μελέτησαν διεξοδικά τους κανόνες που διέπουν τις διαμοριακές δυνάμεις. Στην βιβλιογραφία οι δυνάμεις αυτές αναφέρονται είτε σαν δυνάμεις van der Waals (χωρίς φυσικά να υπονοείται η ύπαρξή τους μόνο στην αέρια κατάσταση) ή δυνάμεις Heitler-London ή δυναμικά πεδία Lennard-Jones. Ο πιο εύκολος τρόπος να κατανοήσουμε τις δυνάμεις αυτές είναι να σκεφτούμε ότι οι δυνάμεις van der Waals ωφείλονται στις έλξεις των πυρήνων στο μόριο Α για τα ηλεκτρόνια του μορίου Β (Σχήμα 9.8) και αντίθετα. Η ηλεκτροστατική αυτή έλξη δεν είναι του τύπου



ΣΧΗΜΑ 9.8 Δυνάμεις van der Waals: οι πυρήνες στο μόριο Α έλκουν τα ηλεκτρόνια του μορίου Β και με την σειρά του οι πυρήνες του μορίου Β έλκουν τα ηλεκτρόνια του μορίου Α.



Coulomb γιατί μεταξύ των ηλεκτρονίων π.χ. του μορίου B και των πυρήνων του μορίου A παρεμβάλλονται τα ηλεκτρόνια του μορίου A. Παρ' όλα αυτά οι δυνάμεις van der Waals είναι ισχυρότερες όσο πιο κοντά είναι δύο μόρια το ένα στο άλλο. Για σκοπούς ευκολίας και μόνο μπορούμε να χωρίσουμε τις δυνάμεις van der Waals σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες.

Οι δυνάμεις αυτές πηγάζουν απο:

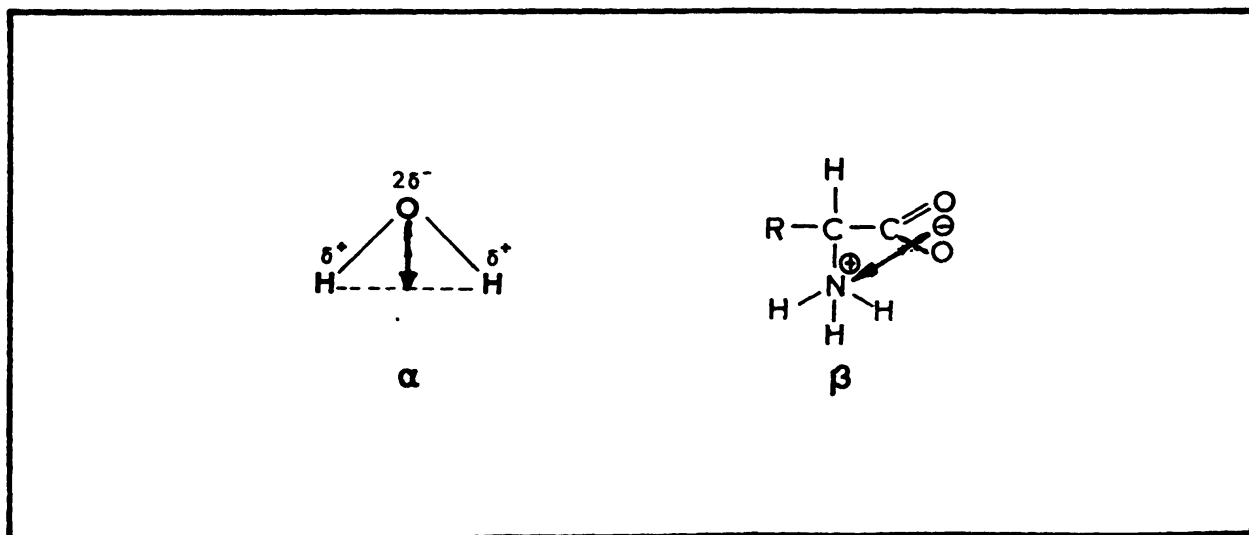
1. αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων με μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή.

2. επαγωγή διπολικής ροπής σε μόριο Γ από μόριο Δ (που ήδη έχει διπολική ροπή) και συνεπώς η δημιουργία διπολικής ροπής στο μόριο Γ.

3. αλληλοεπαγωγή διπολικών ροπών σε δύο μόρια που βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο και κανένα τους δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή.

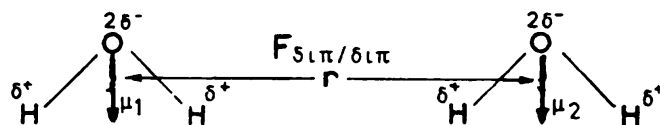
Δηλαδή, οι περιπτώσεις 2 και 3 εφ' όσον είναι πραγματοποιησιμες οδηγούν στον μηχανισμό που αναφέρεται στην 1.

Με τον όρο διπολική ροπή ενός μορίου εννοούμε ένα διάνυσμα που ξεκινάει από το κέντρο αρνητικού φορτίου και καταλήγει στο κέντρο θετικού φορτίου (Σχήμα 9.9). Δυνάμεις τις πρώτες περίπτωσης μπορούμε να θεωρήσουμε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο (απλούστερη περίπτωση) ηλεκτρικών διπόλων (π.χ. στο νερό):



ΣΧΗΜΑ 9.9 Ορισμός της διπολικής ροπής α για το νερό. β. για ένα αμινοξύ στην πρώτη του διάσταση (R μπορεί να είναι ένας αλειωατικός ή αρωματικός ή άλλος οργανικός υποκαταστάτης).





Η μεταξύ των δύναμη $F(\delta_{1\pi})/\delta_{1\pi}$ εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των διπολικών ροπών και από το μέγεθος της κάθε διπολικής ροπής. Άρα μια τέτοια δύναμη θα είναι μεγαλύτερη όσο πλιό κοντά το ένα στο άλλο είναι δύο μόρια και όσο πλιό μεγάλος είναι ο διαχωρισμός μεταξύ του κέντρου θετικού και αρνητικού φορτίου του μορίου.

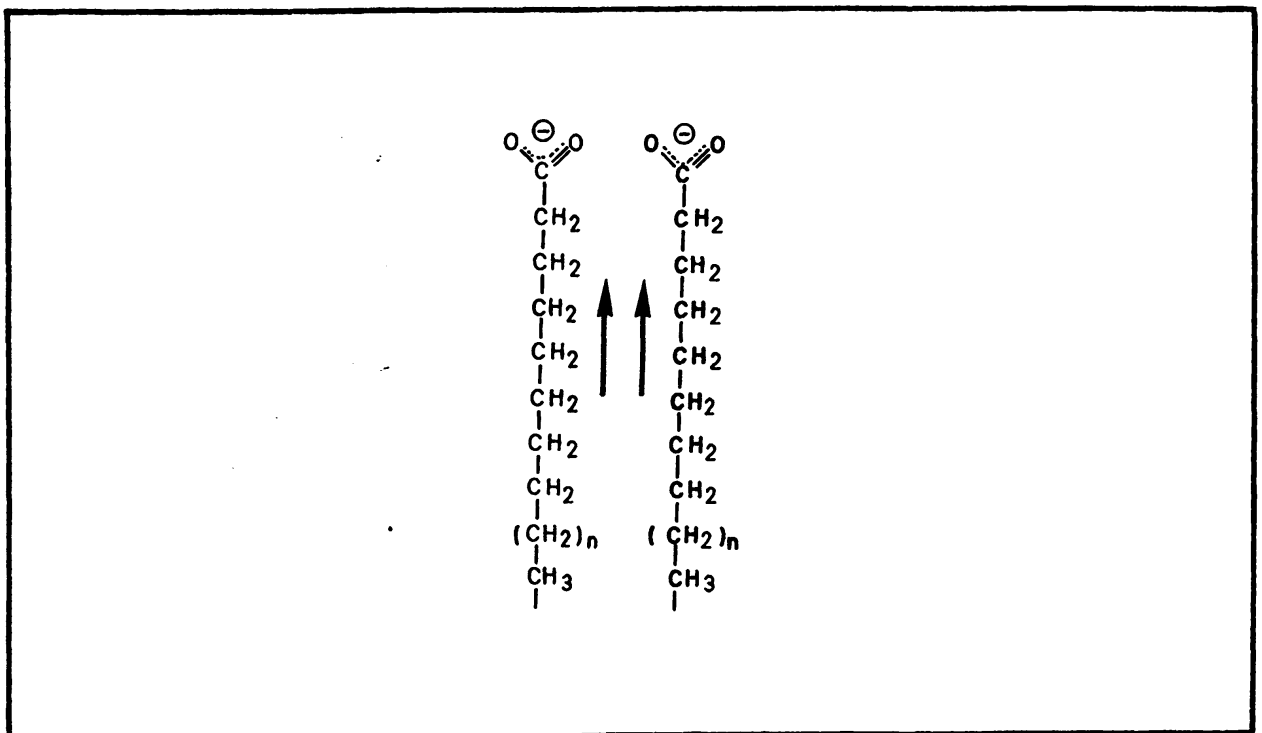
Στις περιπτώσεις 2 και 3 το ένα ή και τα δύο μόρια δεν έχουν από μόνα τους διπολική ροπή. Όμως η μεταξύ των επαφή επιφέρει διαταραχές στην κατανομή των ηλεκτρονίων (αρνητικού φορτίου), που δεν χρειάζεται να είναι και μεγάλες, ώστε να επάγεται διπολική ροπή στο μόριο ή μόρια που πριν δεν είχαν διπολική ροπή. Φυσικά από την στιγμή που έχει επαχθεί διπολική ροπή ο μηχανισμός, ή η δύναμη έλξης των μορίων είναι αυτή που αναφέραμε πλιό πάνω στην περίπτωση του νερού.

Στην περίπτωση που η διπολική ροπή στο μόριο Α επάγεται εξ αιτίας ενός πολύ κοντινού μορίου Β, η διπολική ροπή που επάγεται στο μόριο Α θα είναι μικρού μεγέθους. Ωστε και η εξ επαγωγής ηλεκτροστατική δύναμη έλξης μεταξύ των διπόλων θα είναι μικρότερη συγκρινόμενη με αυτές που προκύπτουν από την έλξη μορίων με μόνιμες διπολικές ροπές (π.χ. νερό). Η ουσιαστικώτερη περίπτωση δυνάμεων van der Waals εξ επαγωγής είναι η λεγόμενη υδρόφοβη δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ μορίων που είναι πολύ λίγο ή καθόλου διαλυτά στο νερό (π.χ. λίπη, λάδια κλπ.). Το γεγονός ότι δεν αναμειγνύονται με το νερό φέρνει τέτοια μόρια πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Από την φύση τους τέτοια μόρια δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Πλησιάζοντας όμως το ένα μόριο στο άλλο αλληλοεπάγουν μικρού μεγέθους διπολικές ροπές που οδηγούν σε μια υπολογισμού

μεγέθους ηλεκτροστατική έλξη (Σχήμα 9.10). Το μέγεθος αυτής της δύναμης (υπολογιζόμενες σαν έργο που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμό των ελκομένων μορίων) είναι της τάξης των 5-10 KJ/mole. Η υδρόφοβη δύναμη van der Waals είναι υπεύθυνη για την διατήρηση της δομής των κυτταρικών και ενδοκυτταρικών μεμβρανών (διπλοστοιβάδα υδρόφοβων κυρίως λιπιδίων διακοσμημένη με αναπόσπαστες πρωτείνες που διαπερνούν την μεμβράνη και περιφερικών πρωτεϊνών που ανευρίσκονται στην εσωτερική ή/και την εξωτερική πλευρά του κυττάρου).

Εκτός από το νερό, του οποίου οι ιδιότητες θα μας απασχολήσουν σε ξεχωριστό κεφάλαιο, υπάρχουν αρκετά άλλα μόρια με μόνιμη διπολική ροπή, που είναι καθοριστικής σημασίας για την δομή τους. Για παράδειγμα οι αζωτούχες βάσεις αδενίνη, γουανίνη, κυτοσίνη και θυμιδίνη που ανευρίσκονται στο DNA σταθεροποιούνται στην δομή της αντιπαράλληλης διπλής έλικας εξ αιτίας δύο δυνάμεων:

α) Τους υδρογονικούς δεσμούς μεταξύ αδενίνης-θυμιδίνης και γουανίνης-κυτοσίνης όπου οι βάσεις σε κάθε ζεύγος βρίσκονται από μία σε κάθε κλώνο του DNA (βλ. και επόμενο θέμα).



ΣΧΗΜΑ 9.10 Επαγωγή διπολικών ροπών μεταξύ των λιπαρών οξέων σε διπλοστοιβάδα λιπιδίων.

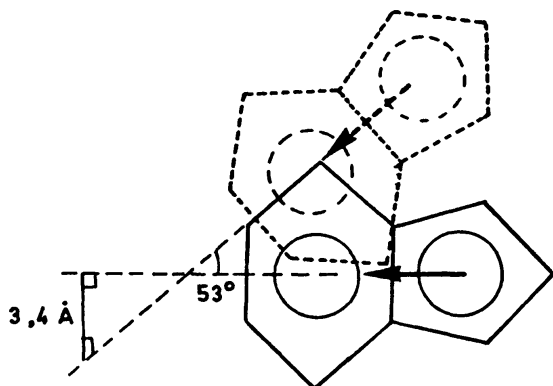


β) Δυνάμεις van der Waals μεταξύ των αζωτούχων βάσεων του ίδιου κλώνου (έλικας) εξ'αιτίας των μόνιμων διπολικών ροπών τους (βλ. Σχήμα 9.11).

Συνοψίζοντας, έχουμε να πούμε ότι οι δυνάμεις van der Waals, παρ'ότι ασθενείς, δηλ. της τάξης των 5-10 KJ/mole, συγκρινόμενες με τους ομοιοπολικούς και ιοντικούς δεσμούς, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην σταθεροποίηση ορισμένων μακρομορίων όπως των νουκλεϊκών οξέων, των λιπιδίων και των πρωτεϊνών. Τέλος θα πρέπει να στραφούμε προς την άλλη ηλεκτροστατική δύναμη που είναι απαραίτητη για την δημιουργία της σωστής τριασδιάστατης δομής σε DNA και πρωτείνες, δηλ. τον υδρογονικό δεσμό ή δεσμό υδρογόνου.

9.8β Δεσμός υδρογόνου.

Όπως είδαμε πιο πάνω, όλοι οι ομοιοπολικοί δεσμοί με άτομα διαφορετικής ηλεκτροαρνητικότητας έχουν μια πολικότητα, που αυξάνει ανάλογα με την διαφορά με την διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των συνδεομένων ατόμων. Αν το ένα από τα άτομα είναι το υδρογόνο και το άλλο ένα πολύ

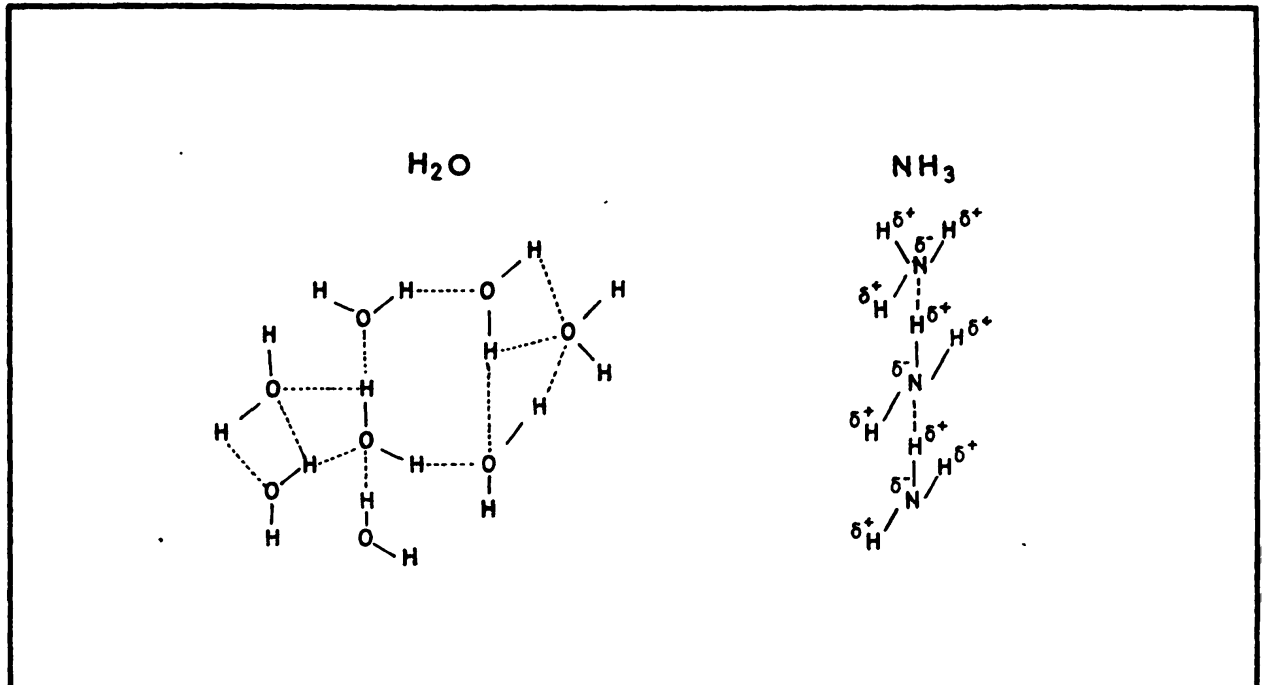


ΣΧΗΜΑ 9.11 Δυνάμεις van der Waals μεταξύ αζωτούχων βάσεων του ίδιου κλώνου DNA. Οι αζωτούχες βάσεις είναι επίπεδα και οι μόνιμες διπολικές ροπές τους σχετικά μεγάλες. Η απόσταση μεταξύ των αζωτούχων βάσεων είναι 3,4 Å και η γωνία μεταξύ δύο διπολικών ροπών διαδοχικών μορίων είναι 53° κατά μέσον όρο.



ηλεκτροαρνητικό στοιχείο (συνήθως O ή N), τότε η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του μερικώς θετικά φορτισμένου υδρογόνου ($H^{\delta+}$) και του μερικώς αρνητικά φορτισμένου ηλεκτροαρνητικού ατόμου σε ένα χημικό μόριο (π.χ. $O^{\delta-}$) ονομάζεται δεσμός υδρογόνου ή υδρογονικός δεσμός.

Για παράδειγμα:



Αν φανταστούμε τα παραδείγματα του νερού και της αμμωνίας σε τρεις διαστάσεις τότε κατανοούμε ότι το πλέγμα αυτού του τύπου ηλεκτροστατικών έλξεων είναι αρκετά εκτεταμένο. Η ενέργεια του δεσμού υδρογόνου είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης ενέργειας για τις δυνάμεις van der Waals, συγκεκριμένα της τάξης των 16-30 KJ/mole. Ο δεσμός υδρογόνου είναι υπεύθυνος για την "ανώμαλη" συμπεριφορά πολλών μορίων, για παράδειγμα του νερού, των αλκοολών, των αμινοξέων κλπ. Ιδιαίτερα σε όσους δεσμούς υδρογόνου συμμετέχει το οξυγόνο η έκταση των δεσμών αυτών είναι ακόμη πιο μεγάλη εξ αιτίας του ότι το οξυγόνο έχει δύο μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων, δηλ. ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας που δεν συμμετέχουν σε δεσμούς. Αυτά τα δύο ζεύγη, ενώ το N έχει μόνο ένα ζεύγος, επειδή δεν συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς είναι ελεύθερα να συμμετέχουν σε ηλεκτροστατικές έλξεις με μερικώς θετικά

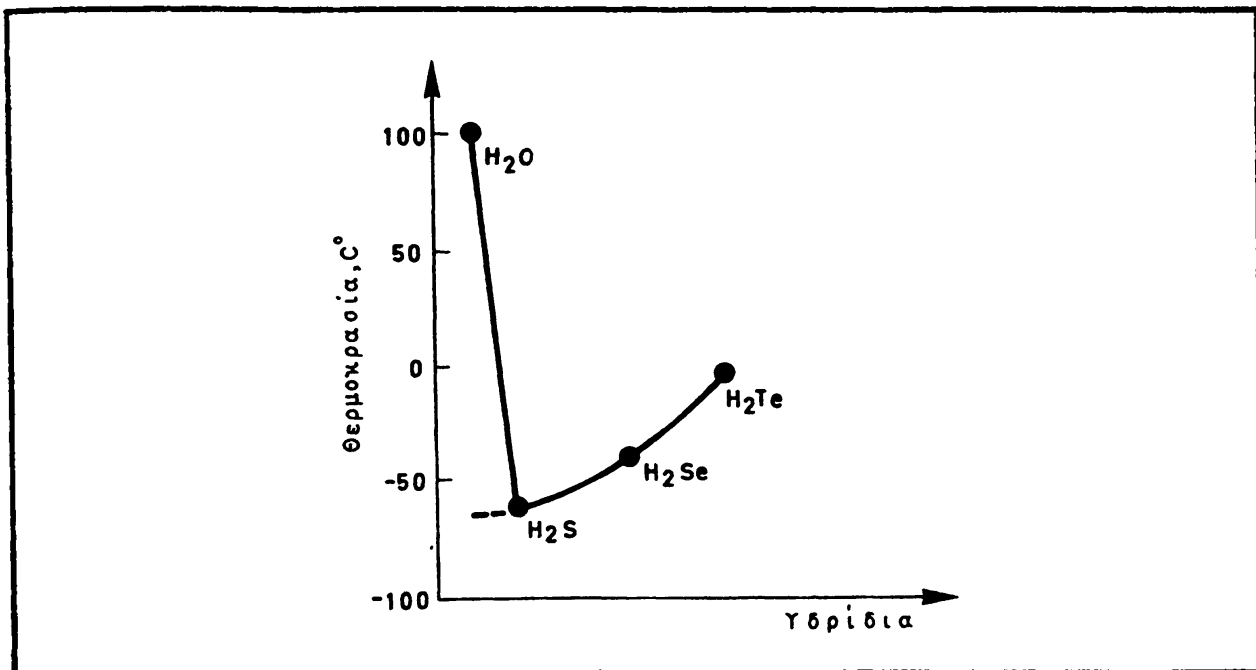


φορτισμένα άτομα. π.χ. υδρογόνα.

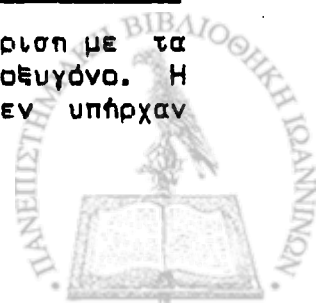


Αν σταθούμε στο νερό, βλέπουμε ότι η εκτεταμένη ύπαρξη δεσμών υδρογόνου περιορίζει την ελεύθερη μετακίνηση των μορίων του νερού ιδιαίτερα στην στερεά και υγρή φάση. Απόρροια αυτού του περιορισμού είναι και το ψηλό σημείο τήξης και ζέσης του νερού συγκρινόμενο με τα υδρίδια των υπόλοιπων στοιχείων της ομάδας VI του περιοδικού πίνακα των στοιχείων (Σχήμα 9.12).

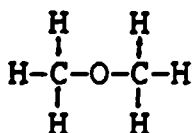
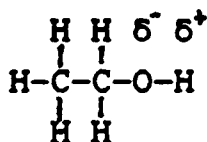
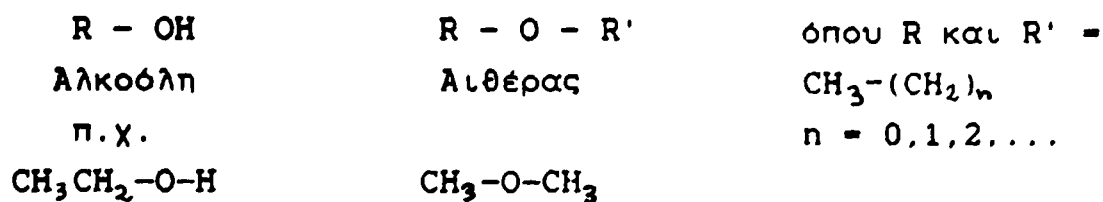
Τα υπόλοιπα στοιχεία της VI ομάδας, S, Se, Te έχουν πολύ μικρή ως ανύπαρκτη διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας από το υδρογόνο ώστε η τάση τους για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου στις ενώσεις H_2S , H_2Se και H_2Te θα είναι ανατίστοιχα από πολύ μικρή ως ανύπαρκτη. Οι δυνάμεις van der Waals και στα τρία μόρια είναι της ίδιας τάξης μεγέθους οπότε τον καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του σημείου ζέσης θα παίζει το μοριακό βάρος (MB) της κάθε ουσίας (όσο πιο μεγάλο το MB τόσο μεγαλύτερο και το σημείο ζέσης).



ΣΧΗΜΑ 9.12 Το σημείο ζέσης του νερού είναι πολύ ψηλό σε σύγκριση με τα υδρίδια S, Se και Te που έχουν το ίδιο σθένος όπως και το αερίο. Η διασκευή για παράκρουση δείχνει το οναμενόμενο σημείο ζέσης αν δεν υπήρχαν οι δεσμοί υδρογόνου.



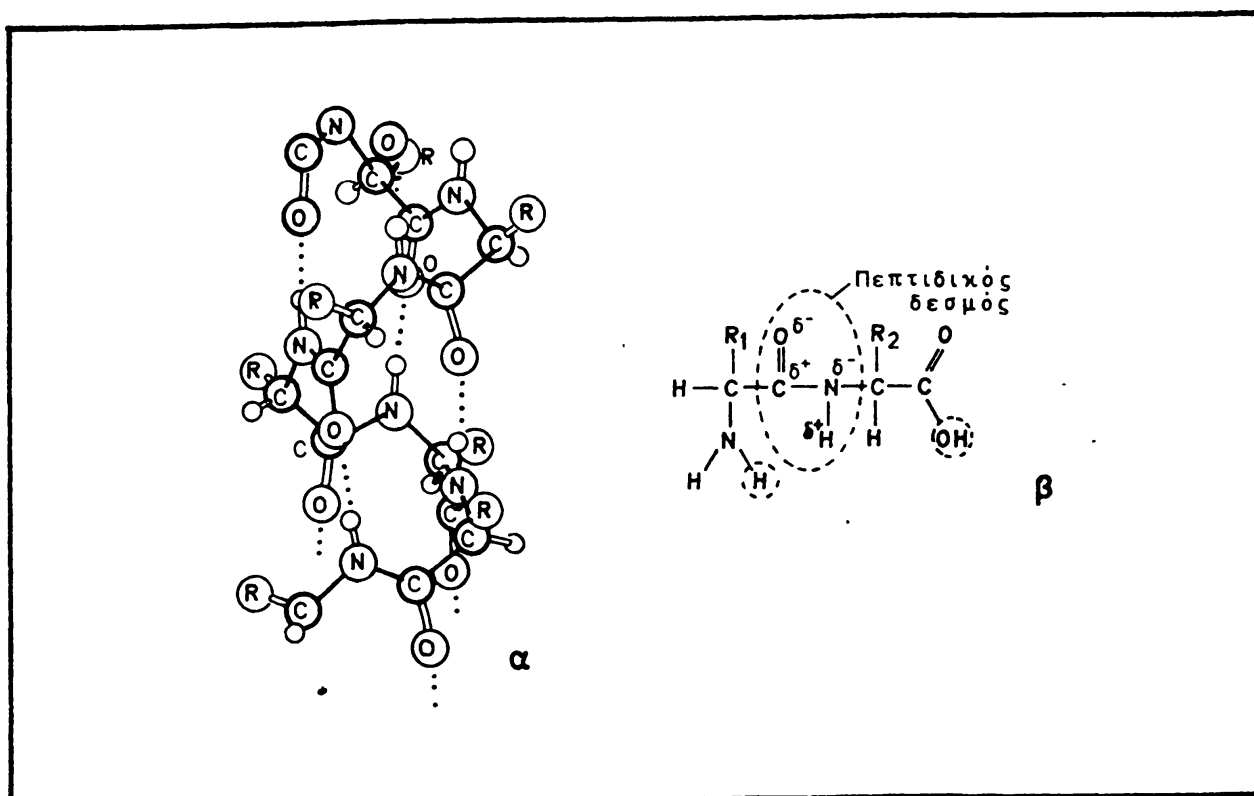
Η σπουδαιότητα του δεσμού υδρογόνου κρίνεται από αρκετά άλλα παραδείγματα. Οι αλκοόλες και οι αιθέρες είναι ισομερείς ενώσεις με τελείως διαφορετική δομή:



Οι αλκοόλες (π.χ. αιθανόλη) εξ αιτίας του πολωμένου δεσμού O-H έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου ενώ οι αιθέρες τέτοια δυνατότητα δεν έχουν. Για αυτό το λόγο τα σημεία ζέσης των αλκοολών είναι αρκετά ψηλότερα από αυτά των αντιστοιχών ισομερών αιθέρων.

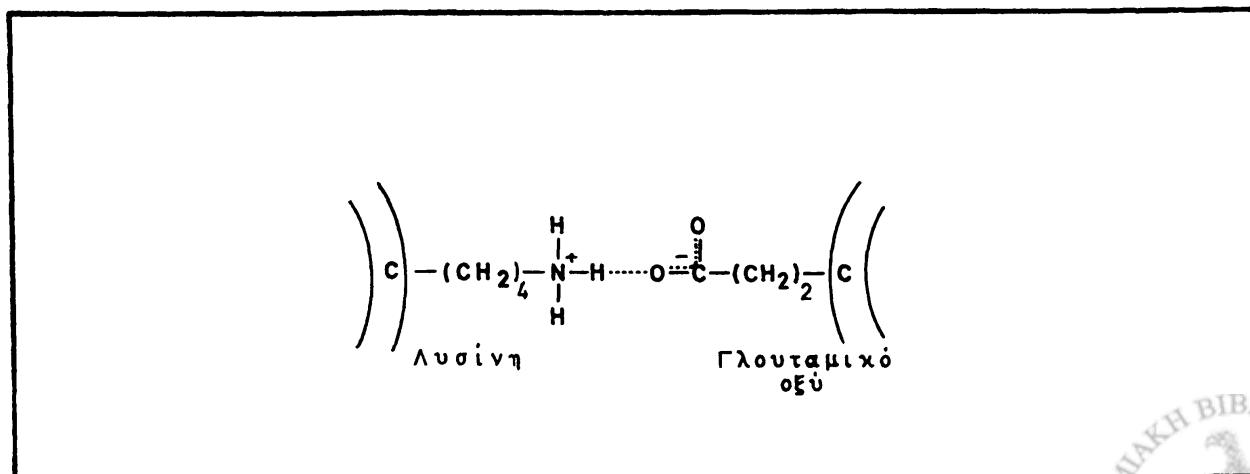
Για τις βιολογικές ουσίες ο δεσμός υδρογόνου έχει καθοριστική σημασία στην τρισδιάστατη δομή ιδιαίτερα των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων. Στις πρωτεΐνες η δομή της α-έλικας όπου η πολυπεπτιδική αλυσίδα σχηματίζει μια δεξιόστροφη έλικα με τις ομάδες R στο εξωτερικό της έλικας σαν χάντρες σε κομπολόι, σταθεροποιείται εξ αιτίας εκτεταμένων δεσμών υδρογόνου. Αν θεωρήσουμε την πρωτεΐνη σαν ένα πολυμερές διπεπτιδίων (Σχήμα 9.13β) θα δούμε ότι το υδρογόνο και ο άνθρακας στον πεπτιδικό δεσμό έχουν μερικώς θετικό φορτίο και το άζωτο και το οξυγόνο μερικώς αρνητικό. Εξ αιτίας αυτής της πολικότητας είναι δυνατόν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου (Σχήμα 9.13α) μεταξύ του πεπτιδικού οξυγόνου και του πεπτιδικού υδρογόνου ενός άλλου πεπτιδικού δεσμού. Στην πράξη αυτό παρατηρείται πολύ εκτεταμένα στην δομή της α' έλικας, π.χ. κερατίνη η πρωτεΐνη των τριχών, μυοσίνη η πρωτεΐνη των γραμμικών μυών, και β-πτυχωτής επιφάνειας π.χ. ινώδης πρωτεΐνη στο μετάξι (Σχήμα 9.13). Η ύπαρξη τόσων πολλών υδρογονικών δεσμών στο μόριο της πρωτεΐνης (ένας δεσμός υδρογόνου ανά πεπτιδικό δεσμό, αν αγνοήσουμε τα αμινοξέα στην αρχή και το





ΣΧΗΜΑ 9.13 α. πρωτεϊνική α-έλικα. Για κάθε πεπτιδικό δεσμό υπάρχει και ένας δεσμός υδρογόνου. β. διπεπτίδιο (δύο αμινοξέα σε πεπτιδικό δεσμό). Οι ομάδες που περικλείονται από τις διακεκομμένες γραμμές, θα απομακρυνθούν με την δημιουργία ενός νέου πεπτιδικού δεσμού.

τέλος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας) εγγυάται την μεγάλη σταθερότητα της δομής της α-έλικας. Επιπρόσθετα, από ορισμένες πλευρικές ομάδες των αμινοξέων (π.χ. γλουταμικού, λυσίνης, κλπ) μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου που πάλι οδηγούν σε σταθερότητα της δομής (Σχήμα 9.14). Τέτοιου είδους δεσμούς

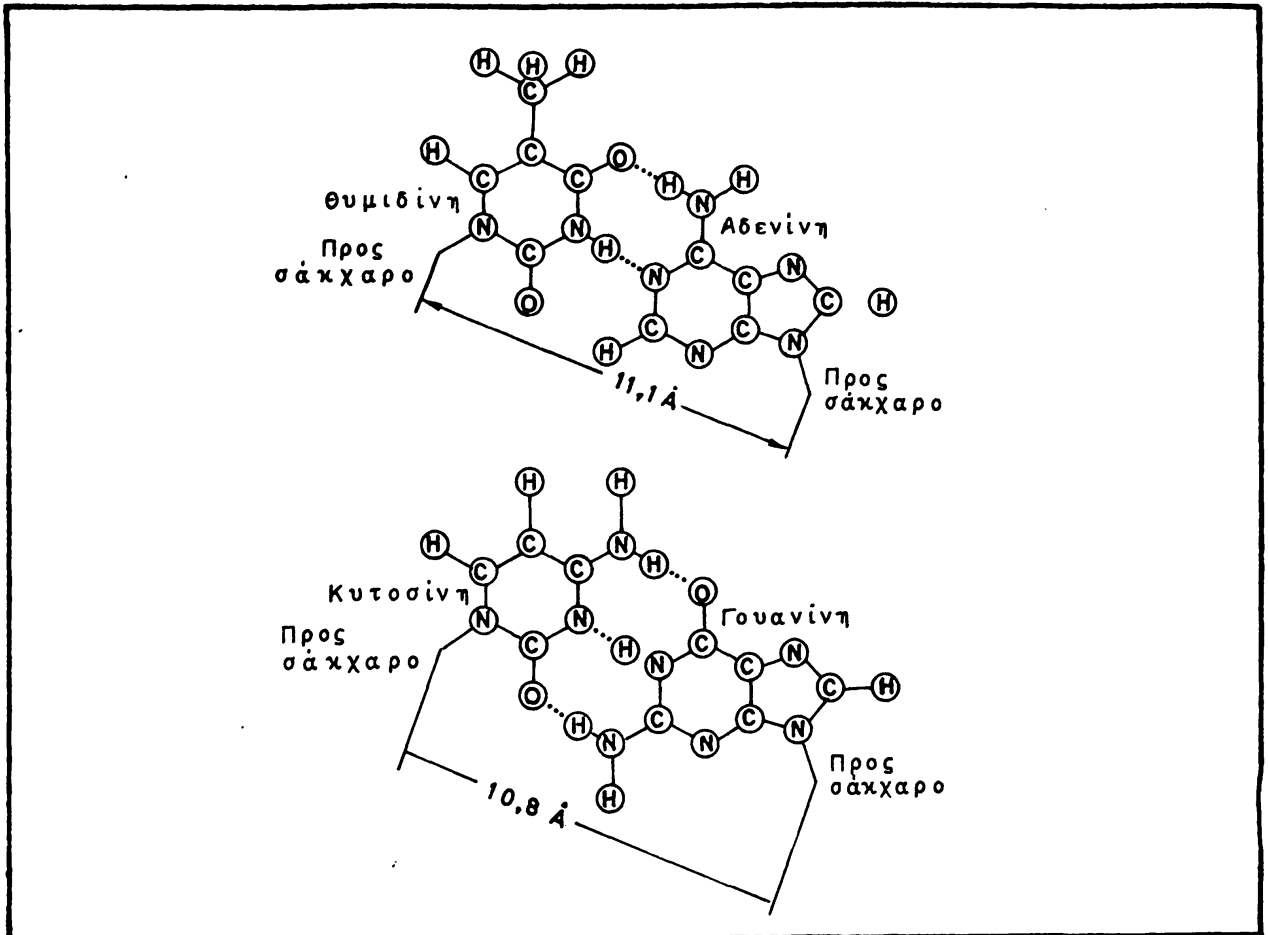


ΣΧΗΜΑ 9.14 Δεσμός υδρογόνου μεταξύ πλευρικών ομάδων των αμινοξέων γλουταμικού και λυσίνης. () : η πολυπεπτιδική αλυσίδα.



υδρογόνου σχηματίζει πάρα πολλούς η αιμοσφαιρίνη, που είναι ο μεταφορέας του οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς.

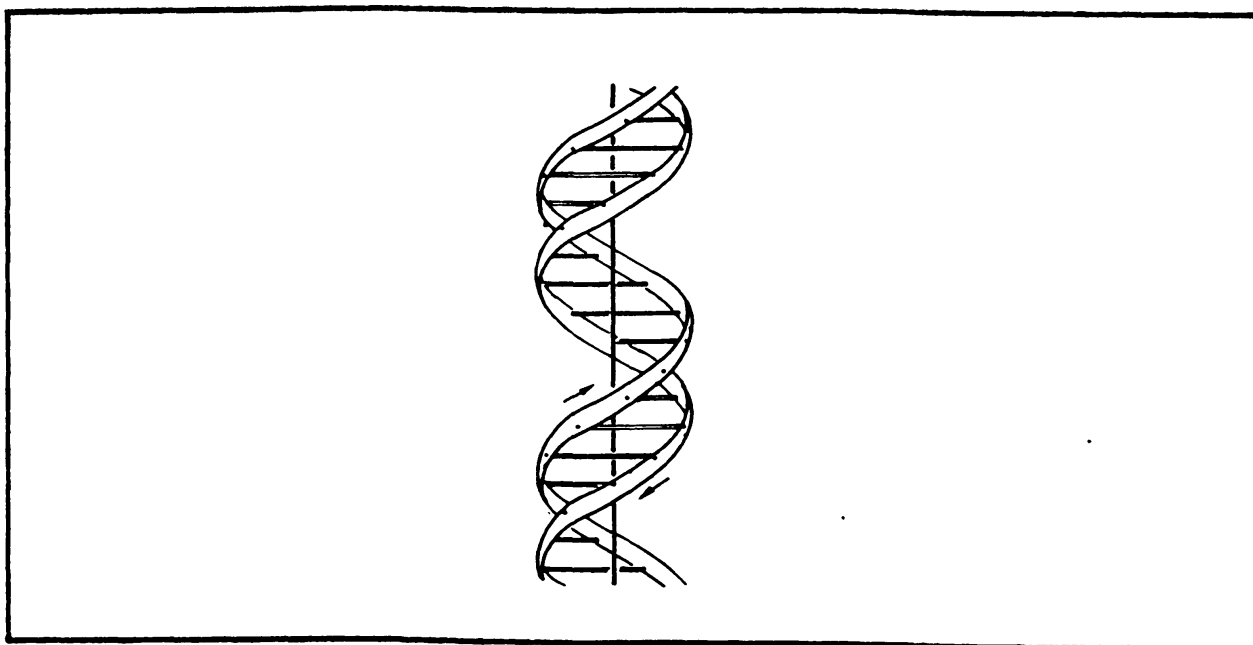
Στα νουκλεϊκά οξέα οι δεσμοί υδρογόνου είναι απαραίτητοι για τον ορθό σχηματισμό της σύζευξης αδεϊνίνης-θυμιδίνης (ή ουρακίλης για RNA) και γουανίνης-κυτοσίνης (Σχήμα 9.15).



ΣΧΗΜΑ 9.15 Δομή των ζευγών αζωτούχων βάσεων θυμιδίνης-αδεϊνίνης και κυτοσίνης-γουανίνης. Το πρώτο ζεύγος σχηματίζει δύο υδρογονικούς δεσμούς ενώ το δεύτερο σχηματίζει τρεις. Ανασχεδιασμός από Pauling L. and R.B. Corey. Archives of Biochemistry and Biophysics 65, 164, 1956.

Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ζευγών αζωτούχων βάσεων, διατηρούν τις δύο συνδέσεις N - C του σακχάρου στο νουκλεϊκό οξύ σε απόσταση 10,8 - 11,1 Å ώστε η διπλή έλικα του DNA δεν παρουσιάζει αυξομειώσεις στο εύρος της (Σχήμα 9.16). Αν δε συνυπολογιστούν και οι μεταξύ διαδοχικών αζωτούχων βάσεων στην ίδια έλικα δυνάμεις van der Waals (βλ. 9.8α) τότε έχουμε μια αρκετά ισχυρή σταθεροποιητική δύναμη που διατηρεί το DNA στην δομή που βρίσκεται.



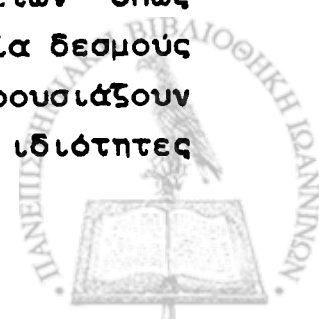


ΣΧΗΜΑ 9.16 Η διπλή έλικα του DNA σχηματικά. Οι οριζόντιες γραμμές είναι οι σζωτούχες βάσεις (μία από κάθε έλικα) και οι έλικες αποτελούνται από φωσφοριβόζη.

9.9 Ανακεφαλαίωση

Η δύναμη που κρατάει τα άτομα συνδεδεμένα μεταξύ τους σε μόρια ονομάζεται χημικός δεσμός. Τους χημικούς δεσμούς μπορούμε να τους διαχωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες: ομοιοπολικούς, ιοντικούς και δεσμούς ομοιοπολικών πολυμερών πλεγματών.

Μελετώντας τις τρεις μορφές χημικών δεσμών που ανευρίσκονται στην φύση καταλήξαμε σε μερικούς κανόνες σχετικά με το πότε σχηματίζεται ο κάθε δεσμός. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι ο ιοντικός δεσμός προκύπτει από την μεγάλη ηλεκτροστατική έλξη με την οποία συνεπάχεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από ηλεκτροθετικά σε ηλεκτροαρνητικά άτομα, ο δε ομοιοπολικός από τον διαμοιρασμό κοινών ηλεκτρονίων μεταξύ δύο στοιχείων ώστε να συμπληρωθεί η εξωτερική τους στοιβάδα (με, εκτός εξαιρέσεων, 8 ηλεκτρόνια). Οι δεσμοί ομοιοπολικών πολυμερών πλεγματών οφείλονται στην ικανότητα ορισμένων στοιχείων όπως του άνθρακα και του πυριτίου να σχηματίζουν με ευκολία δεσμούς μεταξύ τους και με άλλα στοιχεία. Τα μόρια που παρουσιάζουν αυτούς τους δεσμούς έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες



όπως σημείο τήξης, ζέσεως, διαλυτότητες, κλπ. Για παράδειγμα, σαν γενικό κανόνα, οι ιοντικά δεσμευμένες ουσίες έχουν πολύ ψηλότερα σημεία τήξης και ζέσης απ'ότι ομοιοπολικές ουσίες ανάλογου μοριακού βάρους.

Επιπρόσθετα από τις ενδομοριακές δυνάμεις μελετήσαμε δύο διαφορετικές μεταξύ τους ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις: τις δυνάμεις van der Waals και τους δεσμούς υδρογόνου. Παρ' όλο ότι αυτές οι δυνάμεις είναι ασθενείς σε ορισμένα μόρια ιδιαίτερης βιολογικής σημασίας αναπτύσσονται σε εκτεταμένο βαθμό ώστε να συνεισφέρουν σημαντικά στην σταθερότητα της δομής του μορίου (π.χ. πρωτεΐνης ή DNA).

Η θεωρία των δεσμών όπως έχει αναπτυχθεί σ' αυτό το κεφάλαιο αδυνατεί να εξηγήσει ορισμένα φαινόμενα, όπως το γεγονός ότι ο άνθρακας παρουσιάζεται αλλού δισθενής (ακετυλένιο) αλλού τρισθενής (αιθυλένιο) και αλλού τετρασθενής (αιθάνιο). Για να εξηγηθεί αυτό και ανάλογα φαινόμενα πρέπει να ανατρέξουμε και πάλι στην εξίσωση Schrodinger και να χρησιμοποιήσουμε κάτι που ονομάστηκε υβριδισμός ατομικών τροχιακών, που είναι το θέμα του επόμενου κεφαλαίου.

Παραπομπές

"Molecules of Life" Scientific American, ολόκληρο τεύχος, October 1985.

M.F.Perutz "Physics and the Riddle of Life" Nature 326, 555 (1987).

M.L.Cohen, V.Heine, J.C.Phillips "The Quantum Mechanics of Materials". Scientific American, June 1982, pp.66-79.

R.E.Dickerson "The DNA Helix and How it is Read" Scientific American, December 1983, pp.86-102.

Συντάκτες "Κόκκινο φως για τον καρκίνο", Περιοκόπιο της Επιστήμης, Οκτώβριος 1986, σελ. 14-15.

B.Hoffman "The strange story of the quantum", Dover, New York, 1959.

W.L.Bragg "X-ray Crystallography" Scientific American, July 1968, pp. 58-70.



- N.W.Aschroft "Liquid Metals" Scientific American, July 1969, pp.72-82.
- A.C.Wahl "Chemistry by Computer" Scientific American, April 1970, pp.54-70.
- R.T.Sanderson "Principles of Chemical Bonding" J.Chem. Education 38, 382, (1961).
- L.Salem "A Faithful Couple: The Electron Pair" J.Chem. Education 55, 344 (1978).
- Staff "Chemistry and the Spinning Electron" New Scientist 60, 128 (1973).
- E.Frieden "Non-Covalent Interactions: Key to Biological Flexibility and Specificity" J. Chem. Education 52, 754 (1975).
- E.Schrodinger "What is life" : Cambridge University Press, Cambridge 1945*.

* Ένα εκπληκτικό βιβλίο που παρ'όλα τα λάθη και τις υπεραπλουστεύσεις (βλ. Perutz, Nature, προηγ.σελ.), περιέχει μια εκπληκτικά ακριβή πρόβλεψη για τις φυσικοχημικές ιδιότητες του γενετικού υλικού. Αυτό και η ταυτόχρονη ανακάλυψη από τον Avery του DNA σαν γενετικού υλικού οδήγησε τον Chargaff στην μελέτη του DNA όπου ανακάλυψε την ισοδυναμία πουρινών και πυριμιδινών. Με την σειρά του ο Crick (που είχε επίσης επηρεασθεί από τον Schrodinger) χρησιμοποίησε τα δεδομένα του Chargaff και τις κρυσταλλογραφικές μελέτες των Wilkins και Franklin για να καταλήξει μαζί με τον Watson στην δομή της διπλής έλικας για το DNA.



Χ Η Μ Ι Κ Ο Ι Δ Ε Σ Μ Ο Ι

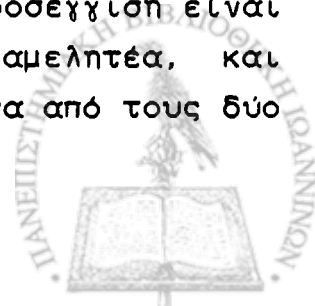
ΥΒΡΙΔΟΠΟΙΗΣΗ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ, ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

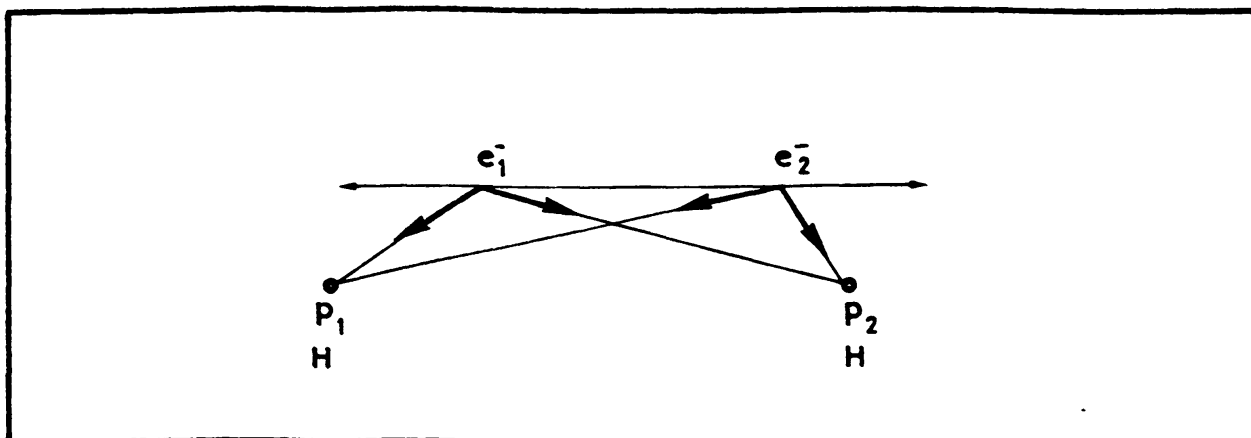
10.1 Εισαγωγή

Η θεωρία των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι αρκετά ικανοποιητική για την εξήγηση των δεσμών διατομικών μορίων (π.χ. HCl). Στην προσπάθεια επέκτασης αυτής της θεωρίας σε πολυατομικά μόρια όπως και σε όλο το πλέγμα των ενώσεων του άνθρακα ήταν αδύνατο να συμβιβαστεί η θεωρία με τα πειραματικά δεδομένα. Για παράδειγμα, ο γνωστός μας διπλός δεσμός είναι δύσκολο, αν όχι ακατόρθωτο, να εξηγηθεί μόνο με την θεωρία της οκτάδας ηλεκτρονίων του Lewis. Εξ άλλου η ενέργεια του διπλού δεσμού δεν είναι διπλάσια αυτής του απλού δεσμού, κάτι που εντείνει τις υποψίες ότι ο διπλός δεσμός μάλλον είναι άθροισμα δύο διαφορετικών δεσμών. Πρέπει επίσης να εξηγηθούν τα διαφορετικά οθένη που έχει ο άνθρακας σε διαφορετικές ενώσεις, ο αρωματικός χαρακτήρας ορισμένων ενώσεων και η φύση του χρώματος στις οργανικές τουλάχιστον ουσίες. Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι οι εξηγήσεις που θα δώσουμε για τους χημικούς δεσμούς θα είναι αποτέλεσμα συνδυασμού πειραματικών παρατηρήσεων και της κβαντομηχανικής θεωρίας.

10.2 Διατομικά μόρια: Υβριδοποίηση των ατομικών τροχιακών για σχηματισμό δεσμών σ (σίγμα).

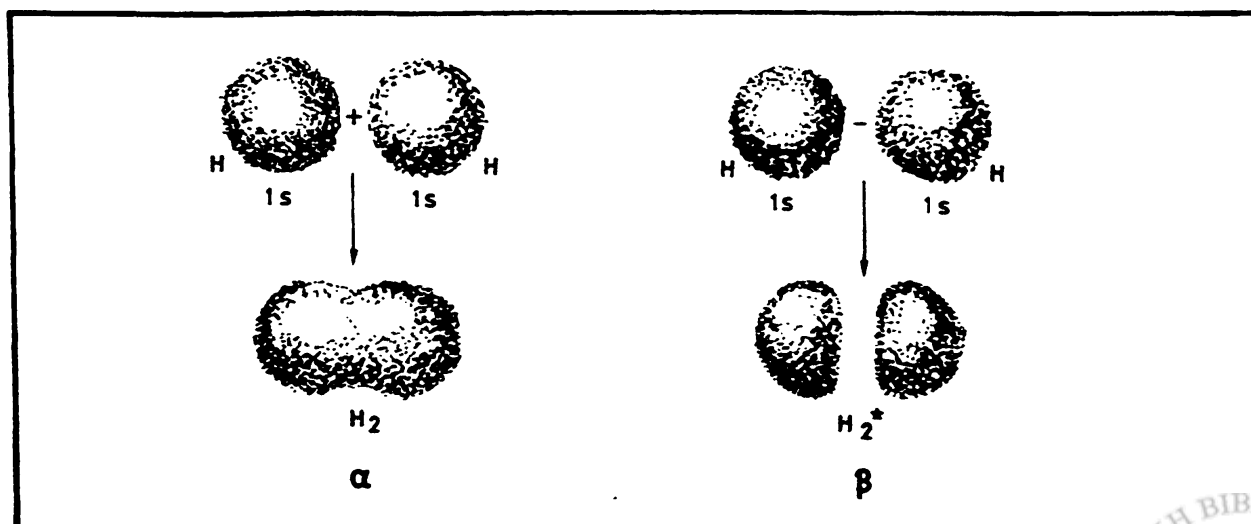
Αν κοιτάξουμε ακόμη μια φορά το γνωστό μας από το προηγούμενο κεφάλαιο μόριο υδρογόνου H_2 , θα δούμε ότι θεωρητικά μπορεί να γραφτεί μια εξίσωση Schrodinger που θα λαμβάνει υπ' όψη τις έλξεις των ηλεκτρονίων από τους δύο πυρήνες και τις μεταξύ των ηλεκτρονίων απώσεις (Σχήμα 10.1). Η λύση αυτής της εξίσωσης δεν μπορεί να γίνει με ακρίβεια χωρίς ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Μια πρώτη και καλή προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε την μεταξύ των ηλεκτρονίων άπωση αμελητέα, και ότι κάθε ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται κοντά στον ένα από τους δύο





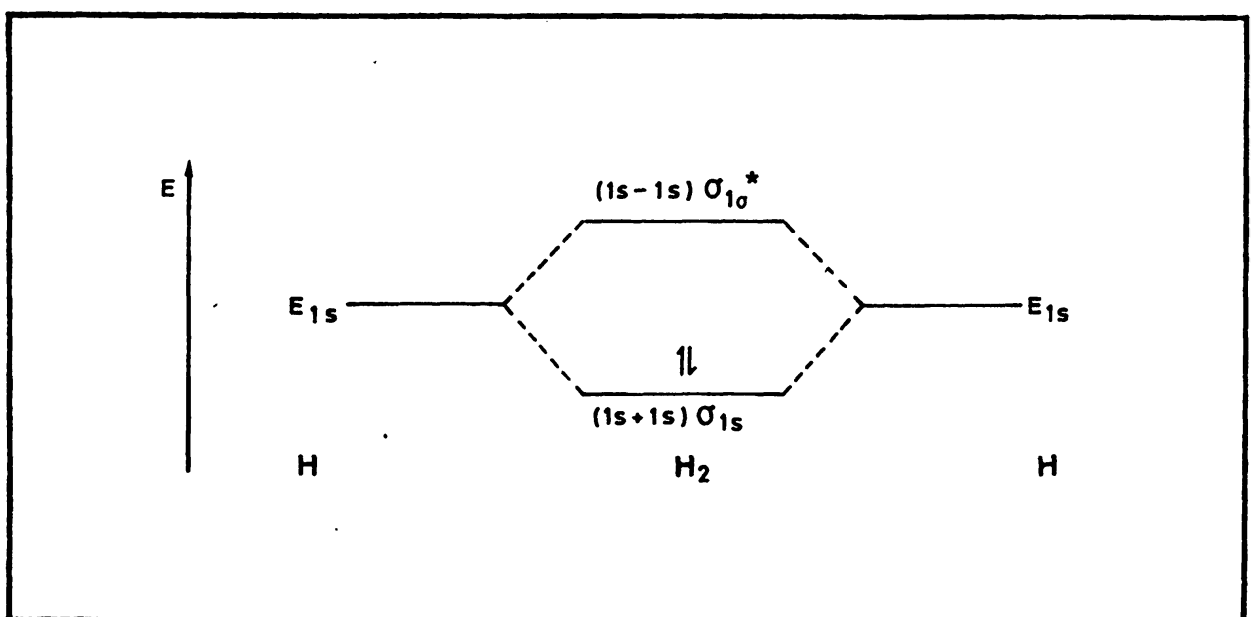
ΣΧΗΜΑ 10.1 Σχεδίασμος όλων των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που ασκούνται πάνω στα δύο ηλεκτρόνια του H_2 από τους δύο πυρήνες (πρωτόνια) και από το ένα ηλεκτρόνιο στο άλλο.

πυρήνες έλκεται κατά κύριο λόγο μόνο από τον κοντύτερο πυρήνα. Οι λύσεις της εξίσωσης Schrodinger που προκύπτουν με αυτές τις προσεγγίσεις είναι δύο: η πρώτη όπου η καινούργια κυματοσυνάρτηση είναι άθροισμα των επί μέρους κυματοσυναρτήσεων όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται γύρω από τον πυρήνα 1 και όταν βρίσκεται γύρω από τον πυρήνα 2 (Σχήμα 10.2α). Η δεύτερη λύση προκύπτει αν αφαιρεθεί η μία κυματοσυνάρτηση από την άλλη (Σχήμα 10.2β). Ωστε στην πρώτη περίπτωση έχουμε μια κατανομή των δύο ηλεκτρονίων (που είναι ηλεκτρόνια δεσμού) κατά κύριο λόγο στην περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων του



ΣΧΗΜΑ 10.2 Επένδυση ηλεκτρονίων στα μόρια υδρογόνου στην κανονική (α) και αντιακανονική (β) κατάσταση.

μορίου. Αυτή είναι και η κλασσική και η πιο εύκολα κατανοητή έννοια του δεσμού, δηλαδή μια δύναμη, η ένα αδιασάφηστο κάτι που κρατάει δύο άτομα μαζί. Στην δεύτερη όμως, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται κυρίως έξω από την περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων. Το καινούργιο τροχιακό που προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο ατομικών τροχιακών λέγεται μοριακό τροχιακό. Το πρώτο μοριακό τροχιακό, που είναι το άθροισμα των δύο ατομικών τροχιακών έχει και την μικρότερη ενέργεια. Αντίθετα το δεύτερο μοριακό τροχιακό, που είναι η διαφορά των δύο ατομικών τροχιακών έχει μεγαλύτερη ενέργεια, και συνεπώς αποτελεί την πιο ασταθή μορφή του μορίου υδρογόνου. Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται δεσμικό ενώ το δεύτερο μοριακό τροχιακό που έχει μεγαλύτερη ενέργεια, ονομάζεται αντιδεσμικό. Άρα στους ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς βλέπουμε ότι δύο ηλεκτρόνια (το κάθε ένα από διαφορετικό άτομο) μπορούν να βρεθούν σε ένα καινούργιο μοριακό τροχιακό που προκύπτει από τον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να δεχτεί δύο συνολικά ηλεκτρόνια, εξ αιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Φυσικά σε ένα σταθερό μόριο, όπως το H_2 , τα ηλεκτρόνια του δεσμού θα καταλάβουν το δεσμικό τροχιακό ακριβώς επειδή έχει μικρότερη ενέργεια (Σχήμα 10.3).

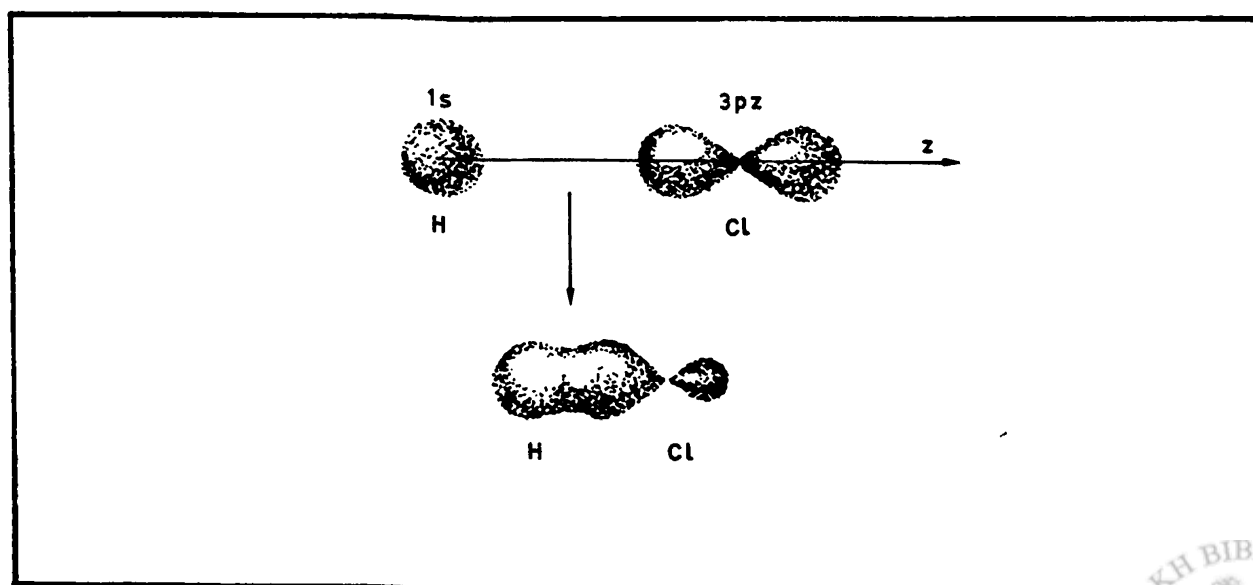


ΣΧΗΜΑ 10.3 Επίπεδα ενέργειας στο ατομικό και μοριακό υδρογόνο. Το μοριακό τροχιακό σ είναι συμπληρωμένο αφού έχει δύο ηλεκτρόνια.



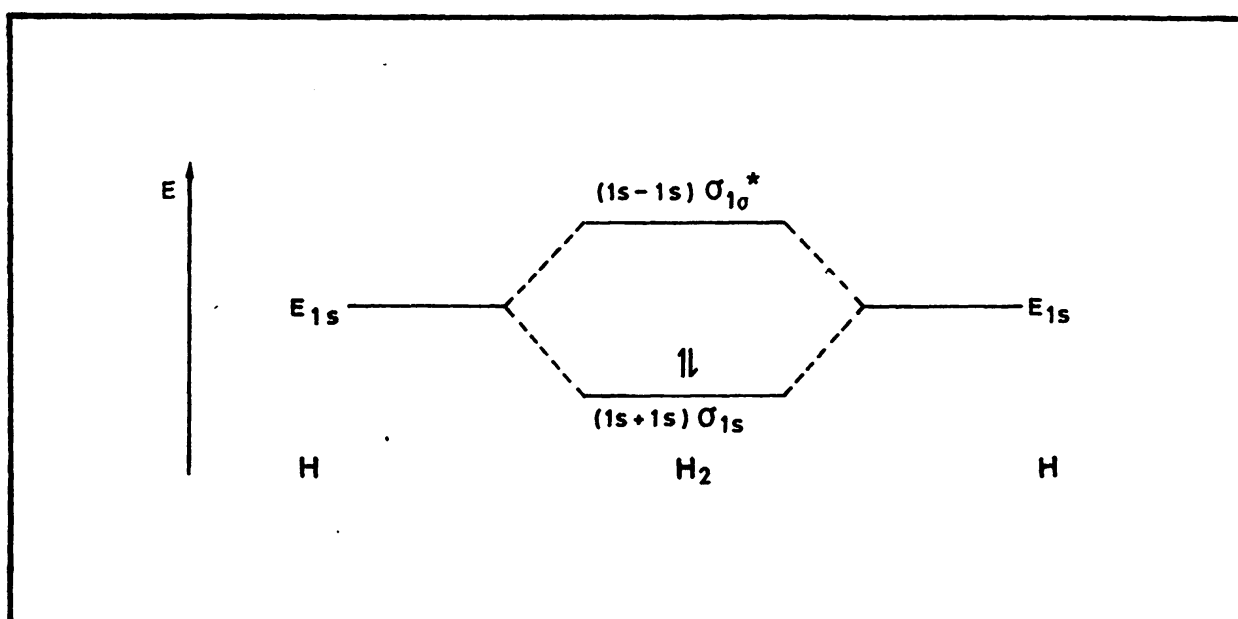
Ο δεσμός που προκύπτει όταν τα δύο ηλεκτρόνια του H_2 βρίσκονται στο τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας ονομάζεται δεσμός σ (σίγμα). Ενώ ο δεσμός υψηλότερης ενέργειας για το H_2 ονομάζεται δεσμός σ^* (διεγερμένο σίγμα). Η ορολογία αυτή χρησιμοποιείται για όλους τους δεσμούς που προκύπτουν από συνδιασμό (ή σύντηξη) ατομικών τροχιακών και που υπάρχει μεγάλη (σ) ή υπολογισιμη (σ^*) πιθανότητα τα ηλεκτρόνια του δεσμού να βρίσκονται πάνω στην νοητή γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες.

Οι δεσμοί σ δεν εμφανίζονται μόνο στο μόριο του υδρογόνου με συνδιασμό δύο $1s$ ατομικών τροχιακών. Μπορούμε να έχουμε συνδιασμό p και p ατομικών τροχιακών ή s και p ή και άλλους συνδιασμούς επίσης. Για παράδειγμα το υδροχλώριο HCl σχηματίζει ένα δεσμό σ από την $1s$ του H και την $3p_z$ του Cl (Σχήμα 10.4). Στον δεσμό αυτόν, σε αντίθεση με τον δεσμό σ του H_2 δεν θα υπάρχει συμμετρία στην κατανομή των ηλεκτρονίων του δεσμού γιατί το Cl είναι αρκετά πιο ηλεκτροαρνητικό από το H . Τα άλλα 16 ηλεκτρόνια του Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) οπωσδήποτε θα αλλοιώσουν την ιδανική δομή του δεσμού σ στο Σχήμα 10.4 εξ αιτίας των μεταξύ των απώσεων. Αυτό όμως δεν πρόκειται να αλλάξει την πολικότητα του δεσμού που είναι σαφής, με τα ηλεκτρόνια του δεσμού να βρίσκονται πολύ πιο κοντά στο Cl παρά



Σχήμα 10.4 Ο σχηματισμός του δεσμού σ στο HCl από την $3p_z$ του Cl και την $1s$ του H . Για απλοποίηση παραλείψαμε όλα τα άλλα τροχιακά του Cl που είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια.

μορίου. Αυτή είναι και η κλασσική και η πιο ευκόλα κατανοητή έννοια του δεσμού, δηλαδή μια δύναμη, ή ένα αδιασάφηστο κάτι που κρατάει δύο άτομα μαζί. Στην δεύτερη όμως, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται κυρίως έξω από την περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων. Το καινούργιο τροχιακό που προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο ατομικών τροχιακών λέγεται μοριακό τροχιακό. Το πρώτο μοριακό τροχιακό, που είναι το άθροισμα των δύο ατομικών τροχιακών έχει και την μικρότερη ενέργεια. Αντίθετα το δεύτερο μοριακό τροχιακό, που είναι η διαφορά των δύο ατομικών τροχιακών έχει μεγαλύτερη ενέργεια, και συνεπώς αποτελεί την πιο ασταθή μορφή του μορίου υδρογόνου. Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται δεσμικό ενώ το δεύτερο μοριακό τροχιακό που έχει μεγαλύτερη ενέργεια, ονομάζεται αντιδεσμικό. Άρα στους ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς βλέπουμε ότι δύο ηλεκτρόνια (το κάθε ένα από διαφορετικό άτομο) μπορούν να βρεθούν σε ένα καινούργιο μοριακό τροχιακό που προκύπτει από τον γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών. Κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να δεχτεί δύο συνολικά ηλεκτρόνια, εξ αιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Φυσικά σε ένα σταθερό μόριο, όπως το H_2 , τα ηλεκτρόνια του δεσμού θα καταλάβουν το δεσμικό τροχιακό ακριβώς επειδή έχει μικρότερη ενέργεια (Σχήμα 10.3).

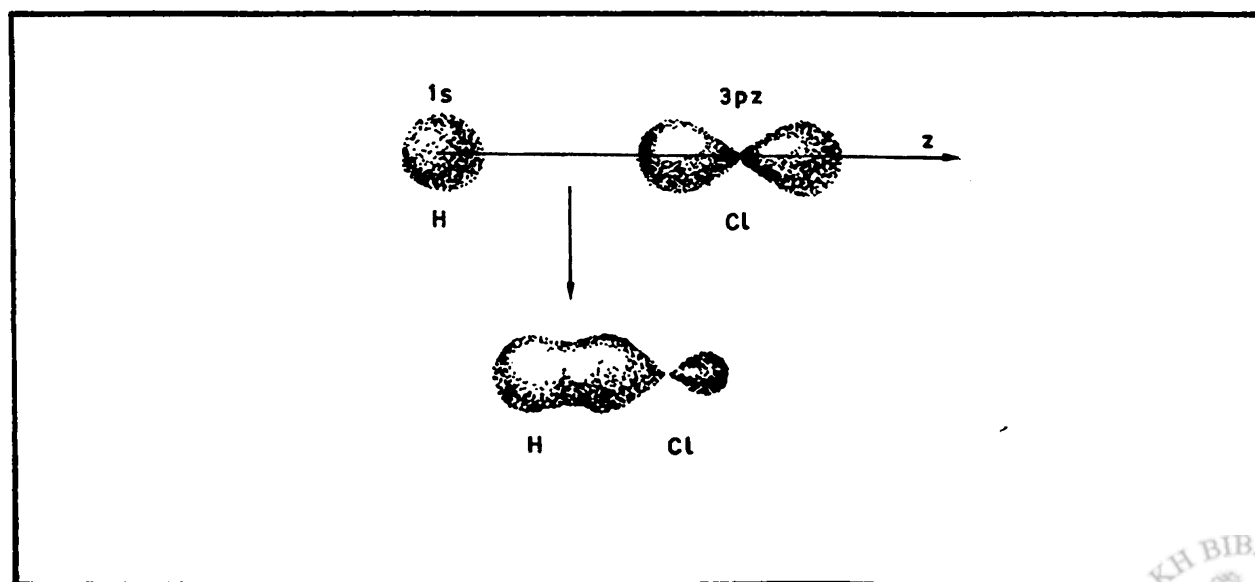


ΣΧΗΜΑ 10.3 Επίπεδα ενέργειας στο ατομικό και μοριακό υδρογόνο. Το μοριακό τροχιακό σ είναι συμπληρωμένο αφού έχει δύο ηλεκτρόνια.



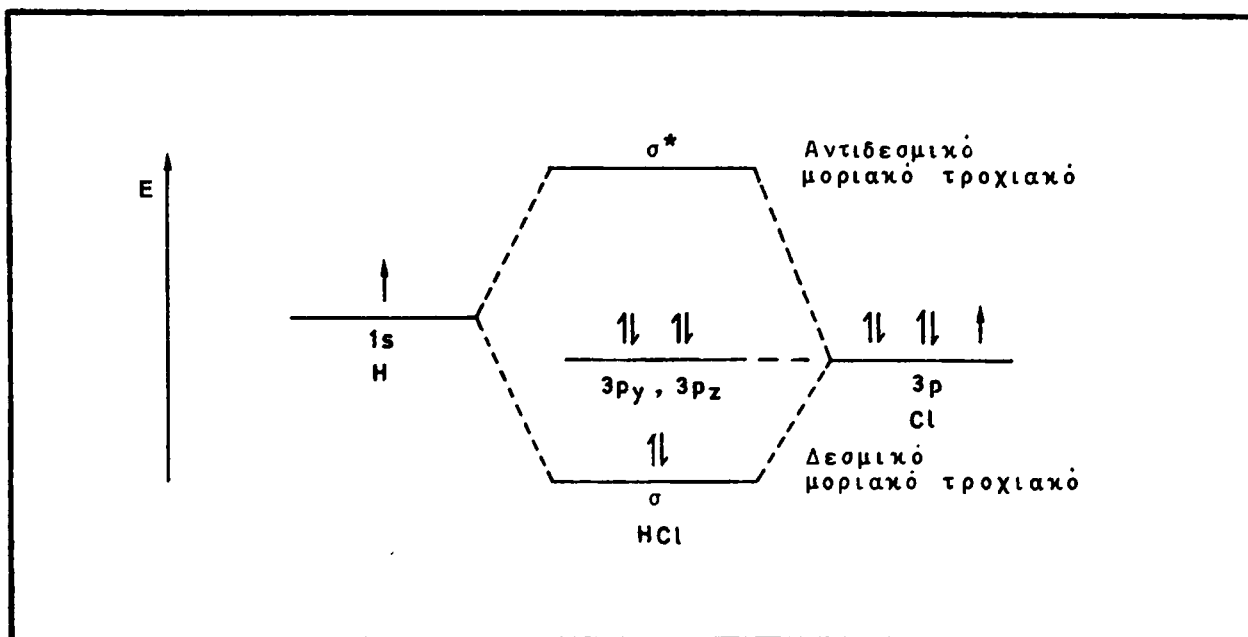
Ο δεσμός που προκύπτει όταν τα δύο ηλεκτρόνια του H_2 βρίσκονται στο τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας ονομάζεται δεσμός σ (σίγμα). Ενώ ο δεσμός υψηλότερης ενέργειας για το H_2 ονομάζεται δεσμός σ^* (διεγερμένο σίγμα). Η ορολογία αυτή χρησιμοποιείται για όλους τους δεσμούς που προκύπτουν από συνδιασμό (ή σύντηξη) ατομικών τροχιακών και που υπάρχει μεγάλη (σ) ή υπολογισιμη (σ^*) πιθανότητα τα ηλεκτρόνια του δεσμού να βρίσκονται πάνω στην νοητή γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες.

Οι δεσμοί σ δεν εμφανίζονται μόνο στο μόριο του υδρογόνου με συνδιασμό δύο $1s$ ατομικών τροχιακών. Μπορούμε να έχουμε συνδιασμό p και p ατομικών τροχιακών ή s και p ή και άλλους συνδιασμούς επίσης. Για παράδειγμα το υδροχλώριο HCl σχηματίζει ένα δεσμό σ από την $1s$ του H και την $3p_z$ του Cl (Σχήμα 10.4). Στον δεσμό αυτόν, σε αντίθεση με τον δεσμό σ του H_2 δεν θα υπάρχει συμμετρία στην κατανομή των ηλεκτρονίων του δεσμού γιατί το Cl είναι αρκετά πιο ηλεκτροαρνητικό από το H . Τα άλλα 16 ηλεκτρόνια του Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) οπωσδήποτε θα αλλοιώσουν την ιδανική δομή του δεσμού σ στο Σχήμα 10.4 εξ αιτίας των μεταξύ των απώσεων. Αυτό όμως δεν πρόκειται να αλλάξει την πολικότητα του δεσμού που είναι σαφής, με τα ηλεκτρόνια του δεσμού να βρίσκονται πολύ πιο κοντά στο Cl παρά



Σχήμα 10.4 Η σχηματισμός του δεσμού σ στο HCl από την $3p$ του Cl και την $1s$ του H . Το σπλούτωση παραλείψαμε όλα τα άλλα τροχιακά του Cl που είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια.

στο Η. Η σταθερότητα ενός τέτοιου δεσμού φαίνεται και από το ενεργειακό διάγραμμα (Σχήμα 10.5) όπου βλέπουμε τα ηλεκτρόνια του δεσμού σ να έχουν ενέργεια λίγο μικρότερη από αυτήν της $1s$ τροχιάς του Η και κατά πολύ μικρότερη της $3p$ τροχιάς του Cl. Αυτό το γεγονός δίνει μεγάλη σταθερότητα στον δεσμό HCl ο οποίος απαιτεί αρκετά μεγάλη ενέργεια (430,54 kJ/mole) για να "σπάσει", δηλαδή να δώσει άτομα Η και Cl ξεχωριστά, που δεν θα έλκονται μεταξύ τους. Πράγματι, αν συγκρίνουμε την ενέργεια του δεσμού H-Cl με αυτή του δεσμού Cl-Cl θα δούμε ότι η πρώτη υπερτερεί κατά πολύ της δεύτερης ακριβώς επειδή έχουμε συνδιασμό δύο ατομικών τροχιών με μεγάλη διαφορά ενέργειας.

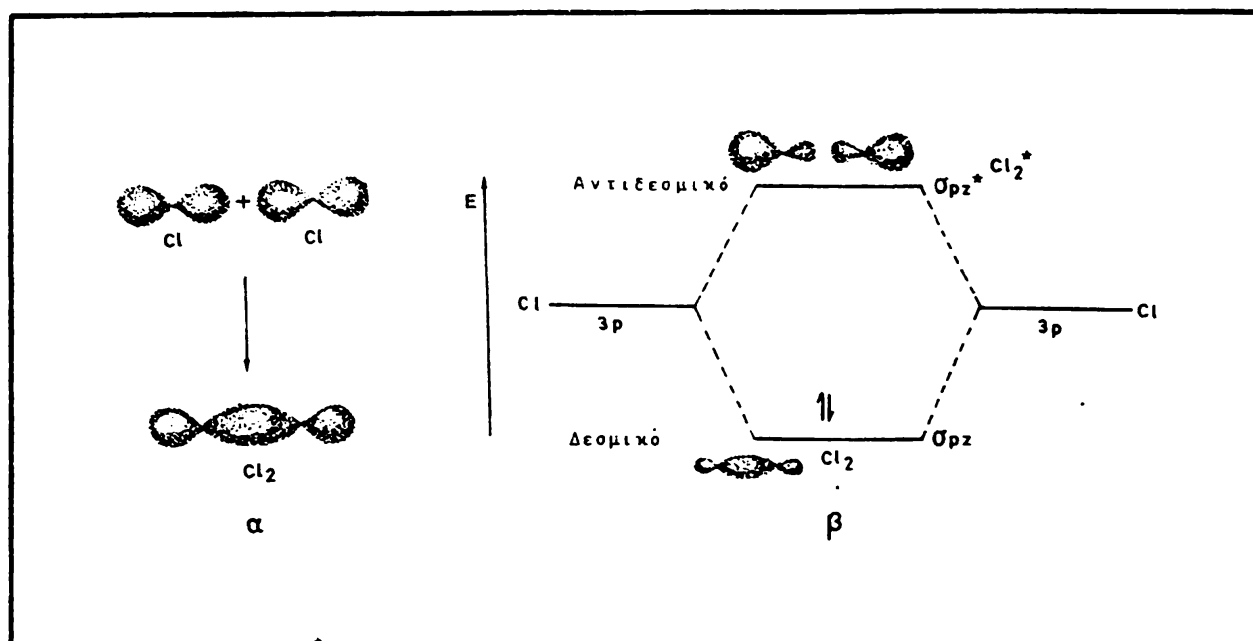


ΣΧΗΜΑ 10.5 Ενεργειακό διάγραμμα των δεσμών σ και σ^* που προκύπτουν από τις $1s$ και $3p$ τροχιάς των Η και Cl αντίστοιχα. Το μοριακό τροχιακό σ^* μένει κενό από ηλεκτρόνια στην μη-διεγερμένη κατάσταση του μορίου.

Το μόριο του χλωρίου, Cl_2 , είναι ένα παράδειγμα σύντηξης p τροχιακών από δύο ξεχωριστά άτομα (Σχήμα 10.6).

Όλοι οι ομοιόπολικοί δεσμοί που έχετε δει μέχρι τώρα, γνωστοί επίσης με το όνομα απλοί δεσμοί, είναι στην ουσία δεσμοί σίγμα (σ). Υπάρχει όμως και ένα τελείως διαφορετικό είδος δεσμού, ο δεσμός πί (π) του οποίου η κατανόηση είναι απαραίτητη για την μελέτη των πολυατομικών μορίων που παρουσιάζουν διπλούς δεσμούς.



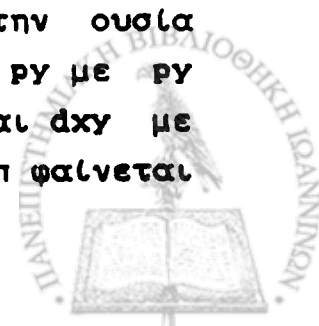


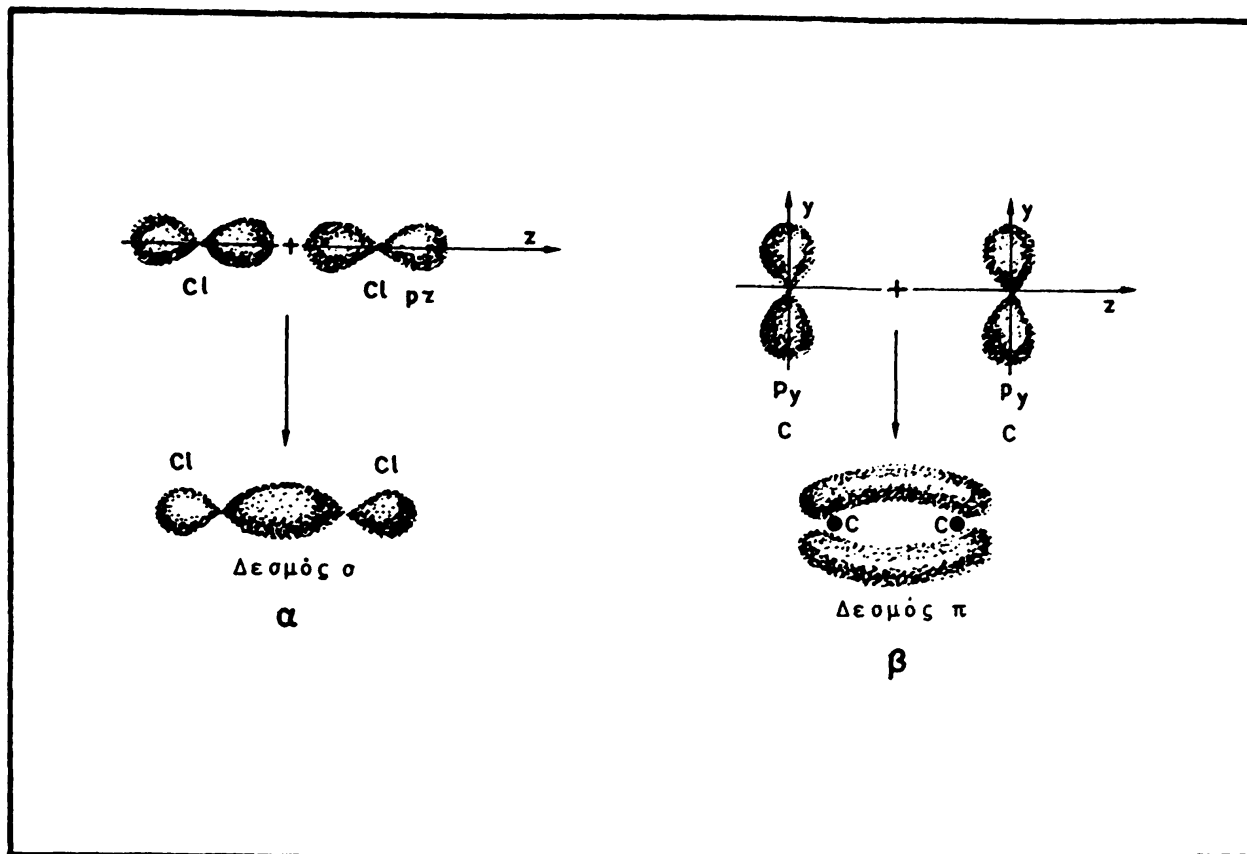
ΣΧΗΜΑ 10.6 α. Συνδιασμός ατομικών τροχιακών 3p δύο ατόμων χλωρίου για δημιουργία δύο μοριακών τροχιακών σ και σ*. Κάθε άτομο χλωρίου έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στην 3p τροχιά ώστε το μοριακό τροχιακό σ από τις δύο 3p τροχιές έχει δύο ηλεκτρόνια (συμπληρωμένο). Αντίθετα το τροχιακό σ* είναι κενό.

β. Ενεργειακή κατάσταση και συσχετισμός των Cl, Cl₂ και Cl₂*.

10.3 Ο δεσμός π

Το κύριο χαρακτηριστικό του δεσμού σ είναι η υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει υπολογισμη πιθανότητα να βρίσκονται τα ηλεκτρόνια του δεσμού (μοριακού τροχιακού) πάνω στην νοητή γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες. Ο δεσμός π προκύπτει και αυτός από υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών, με τέτοιο τρόπο όμως ώστε η πιθανότητα να βρεθούν ηλεκτρόνια στην νοητή γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες είναι ουσιαστικά μηδέν (Σχήμα 10.7). Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να γίνεται σύντηξη ατομικών τροχιακών που έχουν άξονες συμμετρίας κάθετους προς την γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες (κατά σύμβαση άξονας των z) και δεν έχουν επέκταση της τροχιάς τους στον άξονα των z. Στην ουσία αυτό σημαίνει σύντηξη ατομικών τροχιακών p_x με p_x, p_y με p_y και σε ορισμένες περιπτώσεις d(x²-y²) με d(x²-y²) και d_{xy} με d_{xy}. Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των δεσμών σ και π φαίνεται

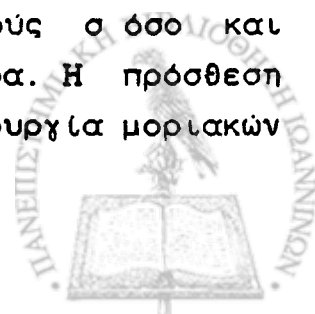


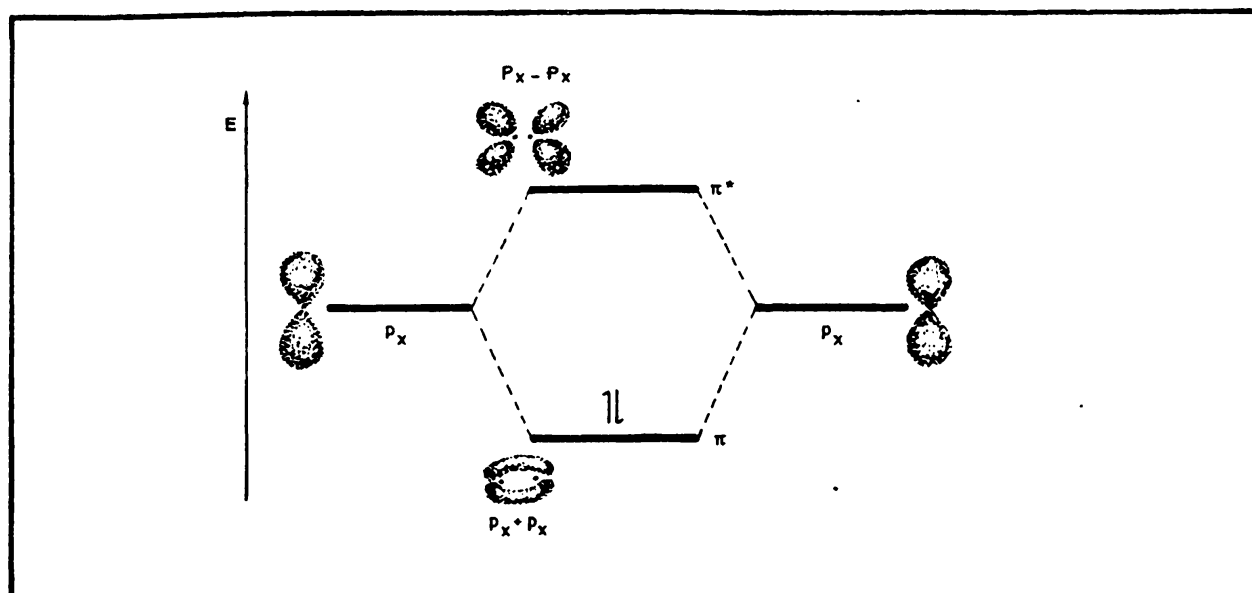


ΣΧΗΜΑ 10.7 Σύγκριση μεταξύ δεσμών σ και π. Ο δεσμός π είναι ο δεύτερος δεσμός μεταξύ δύο ατόμων γιατί όπου παρατηρείται συνοδεύεται πάντα και από ένα δεσμό σ. Όπως φαίνεται στο τμήμα β υπάρχει αρκετός χώρος για ένα δεσμό σ.

από το Σχήμα 10.7 όπου δίδονται παραδείγματα δεσμού σ Cl-Cl και δεσμού π C-C. Όπως θα δούμε πιο κάτω δεν έχει παρατηρηθεί δεσμός π μεταξύ δύο ατόμων χωρίς την ταυτόχρονη ύπαρξη και δεσμού σ. Είναι δηλαδή ο δεσμός π ο δεύτερος δεσμός μεταξύ δύο ατόμων που επιδεικνύουν τον γνωστό μας από το λύκειο διπλό δεσμό. Ο πρώτος δεσμός, φυσικά, είναι ο δεσμός σ. Όπως και με τον δεσμό σ ο δεσμός π υπάρχει τόσο στην δεσμική του μορφή (Σχήμα 10.7β) ή την αντιδεσμική του μορφή (Σχήμα 10.8). Η δεσμική, που προέρχεται από την πρόσθεση των δύο ατομικών τροχιακών p, έχει την μικρότερη ενέργεια ενώ η αντιδεσμική τροχιά έχει την μεγαλύτερη ενέργεια και προέρχεται από την αφαίρεση των δύο ατομικών τροχιακών.

Υπάρχουν ορισμένα σημεία τόσο στους δεσμούς σ όσο και στους δεσμούς π που πρέπει να τονιστούν ιδιαίτερα. Η πρόσθεση και αφαίρεση ατομικών τροχιακών για την δημιουργία μοριακών

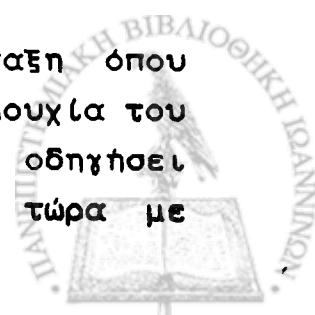




ΣΧΗΜΑ 10.8 Σχηματισμός του δεσμικού και αντιδεσμικού τροχιακού π.

τροχιακών μπορεί να παρομοιαστεί με την συμβολή και ανάλυση κυμάτων (βλ. Σχ. 6.9, 6.12). Δηλαδή ότι η πρόσθεση είναι η συμβολή δύο κυμάτων που έχουν την ίδια φάση και ότι η αφαίρεση είναι η ανάλυση δύο κυμάτων με διαφορά φάσης 180° . Άλλωστε έχουμε δει ότι η εξίσωση Schrodinger θεωρεί το ηλεκτρόνιο σαν στοιχειώδες σωματίδιο με κυματικές ιδιότητες, που σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο μπορεί να συμβάλλεται με άλλα ηλεκτρόνια με τελικό αποτέλεσμα την προσαύξηση ή την ανάλυση των αντιστοιχων κυμάτων. Επίσης, θα πρέπει να γίνει κατανοητό για ποιό λόγο τα τροχιακά σ^* και π^* αφορούν διεγερμένες καταστάσεις των αντιστοιχων μορίων και συνεπώς έχουν μεγαλύτερη ενέργεια. Πιο κάτω σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε λεπτομερειακά τον τρόπο με τον οποίο διεγείρονται τα μόρια (ακριβέστερα κάποιο ηλεκτρόνιό τους) σε ένα σ^* ή π^* τροχιακό. Τώρα όμως εύκολα διαπιστώνουμε ότι σ' αυτά τα τροχιακά η έννοια του δεσμού είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη μια και η πιθανότητα να βρεθούν τα δύο ηλεκτρόνια δεσμού στον χώρο μεταξύ των δύο πυρήνων είναι πάρα πολύ μικρή.

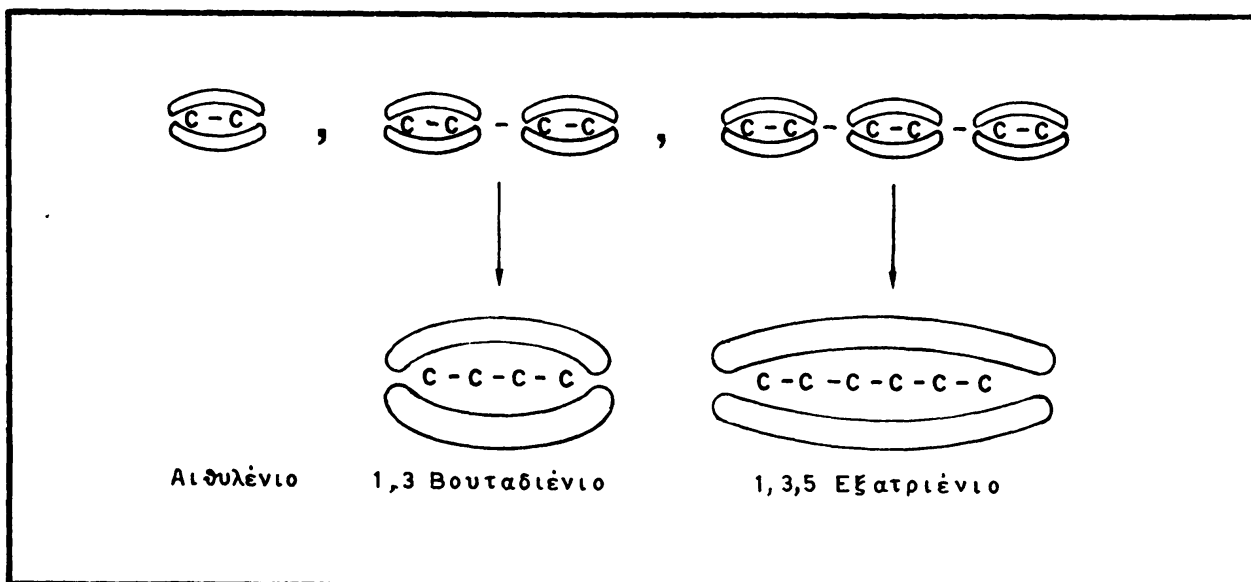
Οι δεσμοί π μπορούν να έχουν μια συνεχή διάταξη όπου εναλλάσσονται οι απλοί με διπλούς δεσμούς και η αλληλουχία του κορμού αποτελείται κυρίως από άτομα άνθρακα. Αυτό θα οδηγήσει σε κοινούργια επίπεδα ενέργειας που θα εξετάσουμε τώρα με λεπτομέρεια.



10.4 Εκτεταμένος δεσμός π

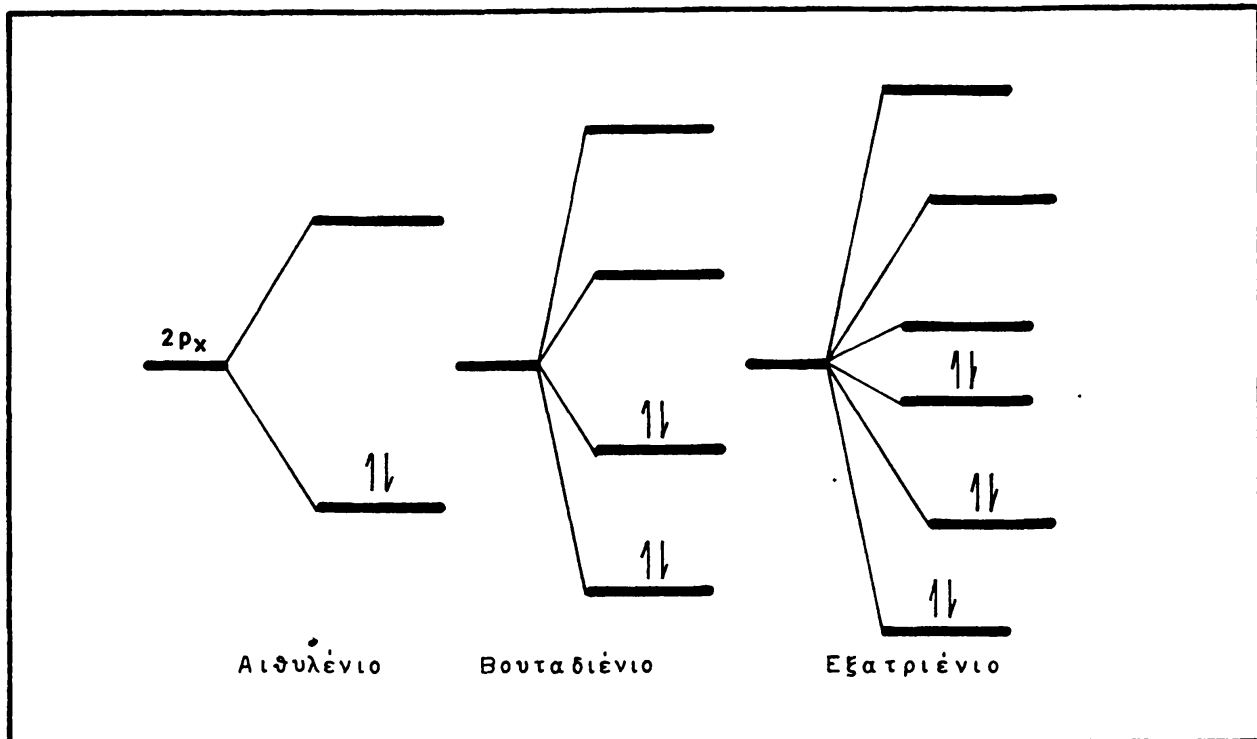
Αν κοιτάξουμε μια σειρά από ακόρεστους υδρογονάνθρακες, αιθυλένιο, 1,3 βουταδιένιο, 1,3,5 εξατριένιο, κλπ. θα δούμε ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να βρισκονται οπουδήποτε γύρω από τους πυρήνες των ατόμων άνθρακα. Αυτό ωφείλεται στην σύντηξη δεσμών π από γειτονικά άτομα (Σχήμα 10.9).

Με τον τρόπο, δηλαδή, που έγινε η δημιουργία μοριακών τροχιακών μπορεί να γίνει δημιουργία καινούργιων εκτεταμένων μοριακών τροχιακών με την σύντηξη αυτών που ήδη υπάρχουν. Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται αυτό στην φύση είναι διότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων στον εκτεταμένο δεσμό π είναι μικρότερη από ότι στον απλό δεσμό π και έτσι το μόριο που προκύπτει θα είναι πιο σταθερό.



ΣΧΗΜΑ 10.9 Δεσμοί π σε τρεις υδρογονάνθρακες με 2,4,6 άτομα άνθρακα. Οι δύο δεσμοί π στο βουταδιένιο και οι τρεις στο εξατριένιο συντήκονται για να δημιουργηθεί ένας εκτεταμένος δεσμός π. Οι δεσμοί σ, για απλούστευση του σχήματος, φαίνονται μόνο σαν μια ευθεία γραμμή.

Σε περιπτώσεις σχηματισμού εκτεταμένων διπλών δεσμών έχουμε τόσα επίπεδα ενέργειας όσα και το διπλάσιο του αριθμού διπλών δεσμών που συντήκονται, δηλαδή 4 για το 1,3 βουταδιένιο, 6 για το 1,3,5 εξατριένιο κλπ. (Σχήμα 10.10). Όπως και προηγουμένα, στην κανονική κατάσταση του μορίου, τα τροχιακά με τα κατώτερα επίπεδα ενέργειας θα είναι συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια, ενώ αυτά με τα ανώτερα θα είναι



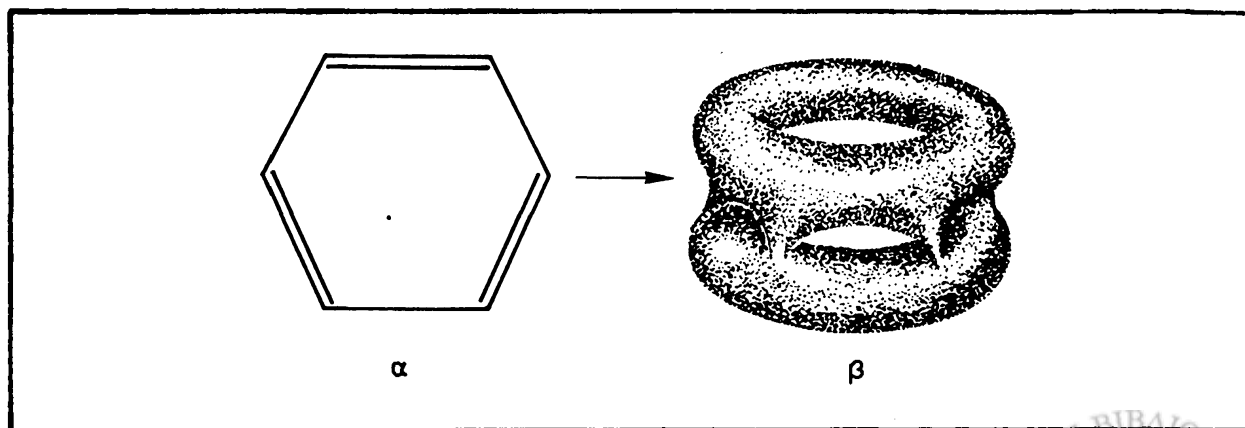
ΣΧΗΜΑ 10.10 Τα επίπεδα ενέργειας που αντιστοιχούν στα μοριακά τροχιακά των δεσμών π. Το βουταδιένιο και εξατριένιο που έχουν εκτεταμένους δεσμούς π έχουν 4 και 6 τροχιακά το καθένα με διαφορετική ενέργεια. Αντίστοιχα τα δύο και τρία πρώτα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας είναι δεσμικά και βλέπουμε ότι σ' αυτά έχουν τοποθετηθεί τα ηλεκτρόνια του εκτεταμένου δεσμού. Ενώ τα υπόλοιπα 2 και 3 αντίστοιχα είναι αντιδεσμικά και στην κανονική κατάσταση του μορίου δεν έχουν ηλεκτρόνια.

κενά ηλεκτρονίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.10 όσο πιο εκτεταμένος είναι ο δεσμός π (δηλ. προκύπτει από μεγαλύτερο αριθμό συζευγμένων δεσμών π) τόσο πιο χαμηλά είναι τα επίπεδα ενέργειας των συμπληρωμένων τροχιακών. Από τους αντίστοιχους υπολογισμούς με κβαντομηχανικά επιχειρήματα προκύπτει ότι η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων στην κανονική κατάσταση του μορίου είναι μικρότερη όσο πιο εκτεταμένη είναι η συζυγία διπλών δεσμών*. Άρα όσο πιο εκτεταμένος είναι ένας συζυγής

* Αυτό είναι και το συμπέρασμα από το γενικότερο πρόβλημα του "σωματιδίου σε κιβώτιο" όπου η μέση ενέργεια σωματιδίων είναι μικρότερη όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος του κιβωτίου. Στην περίπτωση των ηλεκτρονίων στον εκτεταμένο διπλό δεσμό π μέση ενέργεια βρίσκεται αν προστεθούν οι τιμές ενέργειας του κάθε ηλεκτρονίου και διασθεθεί το άθροισμα δια του συνολικού αριθμού ηλεκτρονίων.



διπλός δεσμός τόσο πιο σταθερό είναι το μόριο που τον περιέχει. Η σταθερότητα του μορίου δηλώνει ότι δεν μεταπίπτει σε κάποια άλλη κατάσταση από μόνο του. Η σταθερότητα δεν πρέπει να συγχέεται με την αντιδραστικότητα ενός μορίου που αφορά τις αμοιβαίες μεταβολές που λαμβάνουν χώρα μεταξύ δύο ή περισσότερων διαφορετικών μεταξύ τους μορίων κάτω από κατάλληλες συνθήκες. (Βλέπε Κεφ.11). Όπως γνωρίζετε ο διπλός δεσμός είναι αρκετά αντιδραστικός. Ένα μεγάλο κεφάλαιο εφαρμογών των εκτεταμένων διπλών δεσμών είναι τα λεγόμενα οργανικά αρωματικά μόρια με κλασσικό παράδειγμα το βενζόλιο (Σχήμα 10.11). Ο αρωματικός δακτύλιος του βενζολίου είναι ένας εκτεταμένος δεσμός π με δύο περιοχές όπου υπάρχουν τα ηλεκτρόνια (πάνω και κάτω από το επίπεδο που ορίζουν οι έξη πυρήνες άνθρακα). Τα αρωματικά μόρια με μεγάλο βιολογικό ενδιαφέρον είναι πολλά. Αναφέρουμε ενδεικτικά τα αμινοξέα φαινυλαλανίνη, τυροσίνη, τρυπτοφάνη, τους νευροδιαβιβαστές - κατεχολαμίνες επινεφρίνη και νορεπινεφρίνη, τις πέντε αζωτούχες βάσεις στα νουκλεϊκά οξέα αδενίνη, κυτοσίνη, γουανίνη, θυμιδίνη και ουρακίλη, τα συνένζυμα (βιταμίνες) φλαβίνη, νικοτιναμίδιο, πυριδοξάλη, κοβαλαμίνη (βιταμίνη B₁₂). Είναι άξιο ιδιαίτερης προσοχής ότι οι περισσότερες από τις αρωματικές ενώσεις που αναφέραμε περιέχουν και άζωτο μέσα στον αρωματικό δακτύλιο, γι' αυτό και ονομάζονται επίσης ετεροκυκλικές αρωματικές ενώσεις αζώτου (για περισσότερες λεπτομέρειες βλέπε Κ. Σεφεριάδη "Οργανική Χημεία").

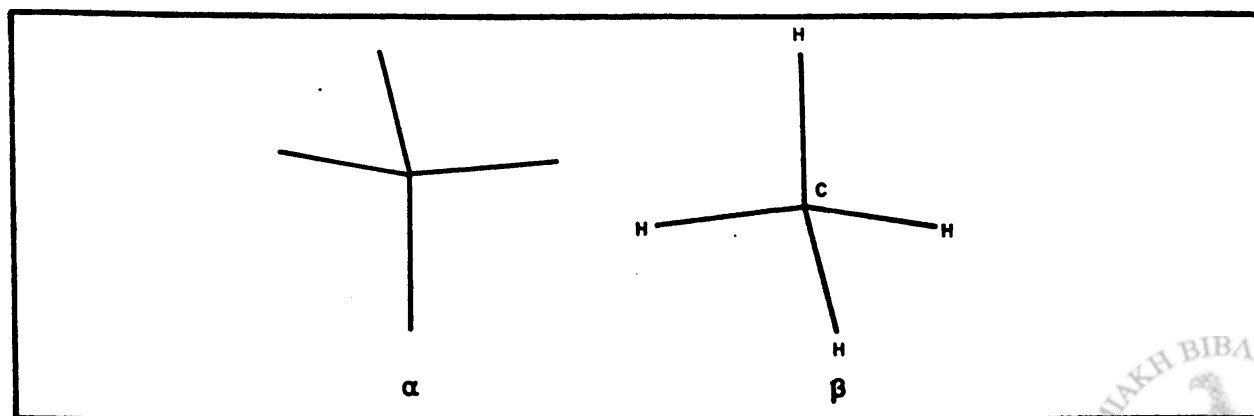


ΣΧΗΜΑ 10.11 Αρωματικός δακτύλιος βενζολίου. α. Μοριακή δομή σύμφωνα με τον Kekulé. β. Οι δύο λοβοί του εκτεταμένου δεσμού π στον αρωματικό δακτύλιο.

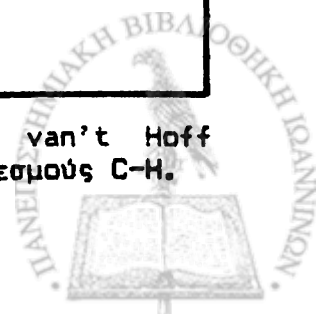


10.5 Μοριακή Γεωμετρία. Υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών για σχηματισμό νέων ισοδύναμων ατομικών τροχιακών.

Εχουμε αναφέρει 2-3 φορές μέχρι τώρα ότι η θεωρία των χημικών δεσμών που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο αδυνατεί να εξηγήσει την διαφορά σθένους που επιδεικνύει ο άνθρακας σε διαφορετικές ενώσεις. Ο άνθρακας φυσικά είναι το πιο γνωστό παράδειγμα ενός φαινομένου που επεκτείνεται σε πολλά άλλα άτομα. Συγκεκριμένα το ότι η γεωμετρία των μορίων δεν είναι αυτή που θα περίμενε κανείς αν οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων ήταν ακριβώς συντήξεις ατομικών τροχιακών όπως τις αναπτύξαμε στην αρχή του κεφαλαίου 10. Αυτό συμβαίνει σε ορισμένα μόρια, παραδείγματα των οποίων εξετάσαμε στο 10.2. Το πρόβλημα με το σθένος του άνθρακα έγινε αντιληπτό από το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα, όταν δηλαδή είχε γίνει κατανοητό ότι σε ουσίες όπως το μεθάνιο CH_4 , αιθυλένιο C_2H_4 και ακετυλένιο C_2H_2 ο άνθρακας είχε αντίστοιχα σθένος 4, 3 και 2. Την λύση για τον τετρασθενή άνθρακα (με τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς C-H στο μεθάνιο, CH_4) έδωσε ο Ολλανδός χημικός Jacobus van't Hoff από μια έμπνευση που είχε όταν πρόσεξε τρία κλαδιά να ξεπετούν συμμετρικά από ένα σημείο στον κορμό ενός δένδρου (Σχήμα 10.12). Πρότεινε λοιπόν ο van't Hoff ότι όπου ο άνθρακας παρουσιάζεται τετρασθενής, οι δεσμοί του με τα άλλα τέσσερα άτομα είναι γραμμές από τον πυρήνα προς τις τέσσερις κορυφές μιας κανονικής τετράεδρης πυραμίδας. Ο λόγος είναι ότι μόνο αυτή η διάταξη στον χώρο εγγυάται την

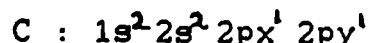


ΣΧΗΜΑ 10.12 Τετρασθενής άνθρακας α, όπως θα τον είδε ο van't Hoff και, για λόγους στο έδαφος, β, μεθάνιο με τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς C-H.

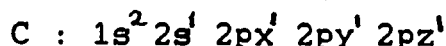


ισοδυναμία μεταξύ των δεσμών, δηλ. ότι έχουν όλη την ίδια ενέργεια δεν υπάρχει μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα σε κανέναν από αυτούς, κλπ.*.

Αν προσπαθήσουμε με τον ίδιο τρόπο που φτιάξαμε δεσμούς σ για άλλα μόρια να το κάνουμε και στο μεθάνιο, θα δούμε ότι υπάρχουν ανυπέρβλητες δυσκολίες. Ο λόγος είναι η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα:



Για να γίνουν 4 ισοδύναμοι δεσμοί με 2 ηλεκτρόνια στον κάθε ένα (ένα του άνθρακα ένα του υδρογόνου) θα πρέπει να μην είναι συμπληρωμένη η 2s, αλλά ένα ηλεκτρόνιο από την 2s να βρεθεί στην 2pz. Ομως, και αυτό αν γίνει:



και προσπαθήσουμε με τις τέσσερις διαφορετικές τροχιές της 2ης στοιβάδας να φτιάξουμε 4 δεσμούς σ, θα προκύψουν 4 μη ισοδύναμοι δεσμοί. Συγκεκριμένα η 2s του άνθρακα με την 1s του υδρογόνου θα έχει δεσμό διαφορετικής ενέργειας και κατανομής ηλεκτρονίων απ' ότι οποιαδήποτε 2p του άνθρακα με την 1s ενός άλλου υδρογόνου. Από αυτό το αδιέξοδο η χημική κοινότητα βγήκε με την βοήθεια του Linus Pauling που σκέφτηκε ότι ο άνθρακας, και όλα τα άλλα άτομα που έχουν ανάλογα προβλήματα, θα πρέπει στις ενώσεις τους να παρουσιάζονται με καινούργια τροχιακά, ισοδύναμα μεταξύ τους, και συνολικής ενέργειας ίσης με την ενέργεια των προηγούμενων τροχιακών. Τα καινούργια τροχιακά ο Pauling θεώρησε ότι θα έπρεπε να βγούν από υβριδοποίηση των ήδη υπάρχοντων τροχιακών**. Δηλαδή έπρεπε, για τον άνθρακα για παράδειγμα να γίνει

* Ο van't Hoff πρότεινε αυτή την διάταξη στο μεθάνιο κάπου 60 χρόνια πριν επιβεβαιωθεί από την κβαντομηχανική κατά την δεκαετία του 1930. Δέχτηκε ανηλέπτο πόλεμο για το μοντέλο του άνθρακα από τις "χημικές αυθεντίες" της εποχής (κυρίως Γερμανούς καθηγητές). Μεταξύ άλλων τον κορόιδευαν επειδή δίδασκε σε σχολή γεωπονίας και κτηνιατρικής! Για την όντως μεγάλη προσφορά του σε πολλούς τομείς της χημείας πήρε το βραβείο Νόμπελ το 1908.

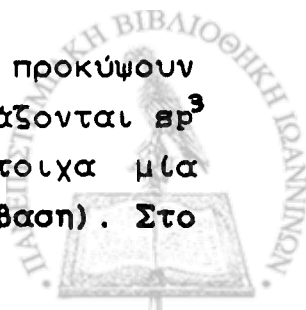
** Η υβριδοποίηση αυτή αφορά τροχιακά ενός και μόνο ατόμου που ανασυνδυάζονται μεταξύ τους. Δεν πρέπει να συγχιστεί με την υβριδοποίηση ατομικών τροχιακών από διαφορετικά άτομα για την δημιουργία δεσμών σ και π, όπως αναπτύξαμε στα 10.2 και 10.3.

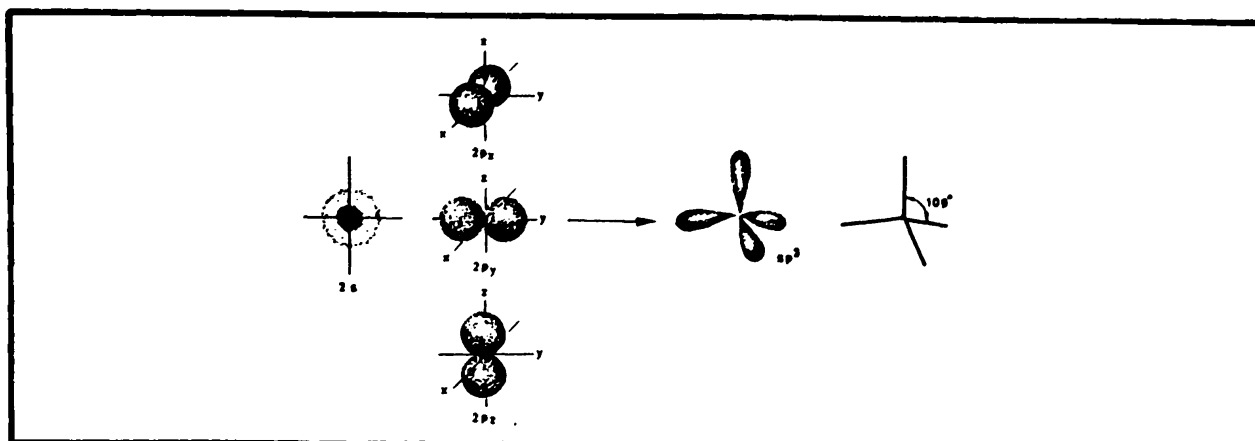


μια ανάμειξη των $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ ώστε να προκύψουν καινούργια τροχιακά που στην ουσία, για τον τετρασθενή άνθρακα θα έπρεπε να ικανοποιούν και το μοντέλο του van Hoff. Ο ίδιος ο Pauling έλυσε τις μαθηματικές εξισώσεις και έδειξε ότι πράγματι οι λύσεις που προκύπτουν με τις προϋποθέσεις που βάλαμε πιο πάνω ικανοποιούν το μοντέλο του van Hoff.

Χωρίς αμφιβολία οι φοιτητές σ' αυτό το σημείο θα υποψιάζονται κάποια "απάτη" από την πλευρά των χημικών και γι' αυτό αξίζει να εξηγήσουμε λεπτομερειακά την λογική του Pauling. Αν πάμε πίσω στο Κεφάλαιο 7 όταν πρωτοσυζητήσαμε την εξίσωση Schrodinger είπαμε ότι είναι μια διαφορική εξίσωση 2ης τάξης. Οι λύσεις αυτής της εξίσωσης είναι τα γνωστά μας τροχιακά $1s$, $2s$, $2p$ κλπ. Μαθηματικά αποδεικνύεται ότι σε κάθε διαφορική εξίσωση 2ης τάξης οποιοσδήποτε γραμμικός συνδυασμός λύσεων αποτελεί επίσης λύση. Για παράδειγμα μπορούμε να πούμε ότι ο συνδυασμός $0,5(2s)+0,3(2p_x)+0,2(2p_z)$ αποτελεί μια λύση (ή ένα τροχιακό) που ικανοποιεί όλες τις συνθήκες της εξίσωσης Schrodinger. Το ότι μπορεί να είναι λύση δεν σημαίνει κατ' ανάγκην ότι είναι και λύση. Οι απλές λύσεις που είναι τα τροχιακά $1s$, $2s$, $2p$ κλπ. έχουν επαληθευθεί πειραματικά ότι υπάρχουν, δηλ. σ' αυτές είναι τα ηλεκτρόνια, τόσο για απομονωμένα άτομα στην αέρια φάση όσο και για μόρια. Άλλα πειράματα από το 1850 και μετά μας έδειξαν ότι σε πολλές ενώσεις ο άνθρακας έχει τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς. Και αναλύσαμε λίγο πιο πάνω γιατί οι τροχίες $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ του άνθρακα δεν μπορούν να φτιάξουν ισοδύναμους δεσμούς. Εφ' όσον όμως ο οποιοσδήποτε συνδυασμός των $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ αποτελεί και αυτός λύση της εξίσωσης Schrodinger (δηλ. είναι και αυτός ένα πιθανό ατομικό τροχιακό), ας δούμε πώς μπορούμε με αυτά τα ατομικά τροχιακά να φτιάξουμε τέσσερα καινούργια που θα είναι ισοδύναμα μεταξύ τους. Τα μαθηματικά του προβλήματος δεν μας ενδιαφέρουν, μας ενδιαφέρουν όμως οι λύσεις που προκύπτουν.

Από την $2s$ και τις τρεις $2p$ τροχίες μπορούν να προκύψουν τέσσερις ισοδύναμες υβριδοποιημένες τροχίες που ονομάζονται sp^3 (ο εκθέτης 3 σημαίνει τρεις τροχίες p και αντίστοιχα μία τροχιά s , αλλά ο εκθέτης 1 παραλείπεται κατά σύμβαση). Στο



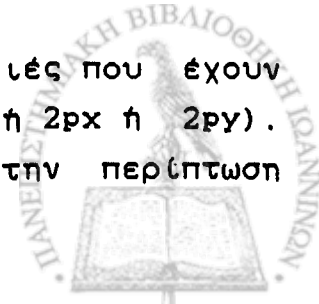


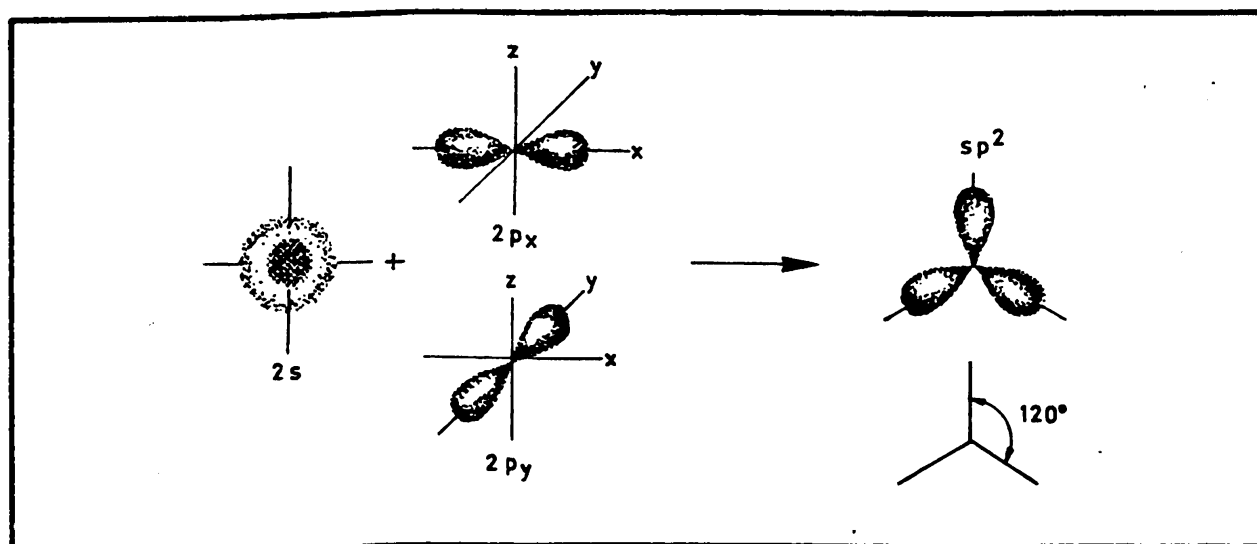
ΣΧΗΜΑ 10.13 Υβριδοποίηση τροχιακών $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ για την δημιουργία τεσσάρων sp^3 τροχιακών. Η γωνία μεταξύ οποιονδήποτε sp^3 τροχιακών είναι 109° , δηλ. οι "κορυφές" των sp^3 τροχιακών σχηματίζουν κανονικό τετράεδρο (τριγωνική πυραμίδα).

Σχήμα 10.13 βλέπουμε την κατανομή των τεσσάρων sp^3 τροχιακών στον χώρο, όπου πράγματι επαληθεύεται το μοντέλο του van't Hoff για σχηματισμό κανονικού τετράεδρου από τους δεσμούς του τετρασθενούς άνθρακα. Τώρα φαίνεται καθαρά ότι ο τετρασθενής άνθρακας είναι άνθρακας με τέσσερα sp^3 ατομικά τροχιακά τα οποία θα υβριδοποιηθούν στην συνέχεια το κάθε ένα με ένα τροχιακό μονοσθενούς ατόμου με το οποίο ο άνθρακας θα σχηματίσει δεσμούς (τέσσερις ισοδύναμους δεσμούς).

Γνωρίζουμε ότι ο άνθρακας μπορεί να είναι και τρισθενής αλλά και δισθενής. Με παρόμοιο τρόπο όπως και με τον τετρασθενή άνθρακα βρέθηκε ότι τρεις ισοδύναμες τροχιές, που ονομάζονται sp^2 , μπορούν να προκύψουν από την $2s$ και τις δύο $2p$ (π.χ. τις $2p_x$ και $2p_y$) τροχιές. Οι τρεις sp^2 τροχιές έχουν άξονες συμμετρίας που τέμνονται στο σημείο του πυρήνα του άνθρακα, σχηματίζουν ένα επίπεδο και η μεταξύ των γωνία είναι 120° (Σχήμα 10.14). Όπως για τις τέσσερις sp^3 τροχιές χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα τροχιακά ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) και μπήκαν στα υβριδοποιημένα sp^3 από ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιακό, έτσι και για τα sp^2 τροχιακά θα έχουμε ένα ηλεκτρόνιο στο κάθε τροχιακό.

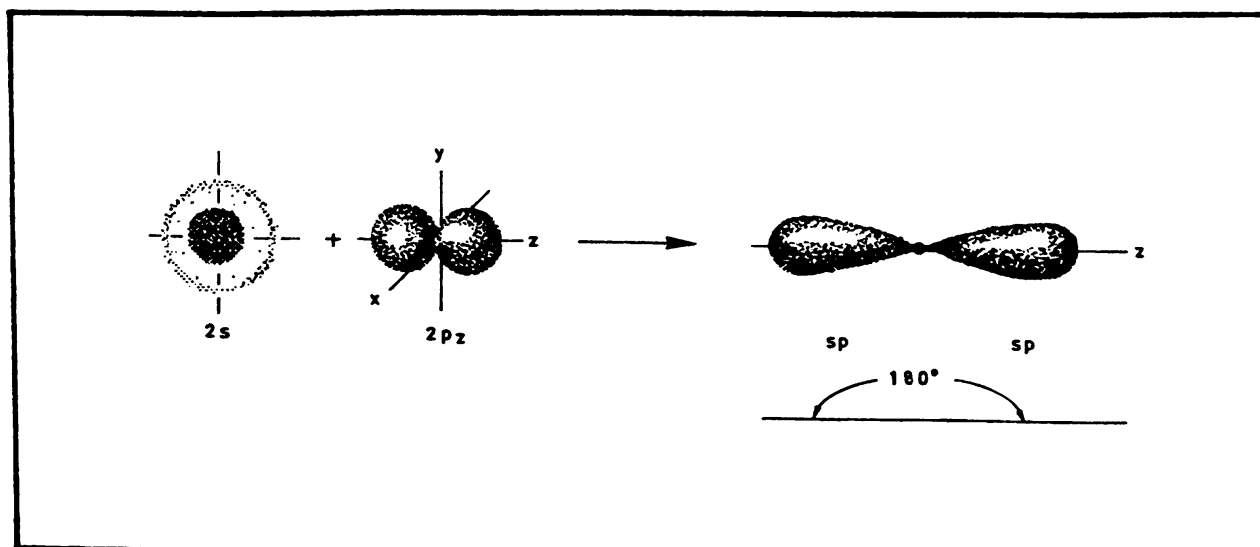
Ο δισθενής άνθρακας προκύπτει από δύο τροχιές που έχουν υβριδοποιηθεί μεταξύ τους την $2s$ και την $2p_z$ (ή $2p_x$ ή $2p_y$). Τα δύο τροχιακά που σχηματίζονται σ' αυτή την περίπτωση





ΣΧΗΜΑ 10.14 Υβριδποίηση των τροχιακών $2s$, $2p_x$, $2p_y$ για την δημιουργία τριών sp^2 ισοδύναμων τροχιακών. Από το κάθε τροχιακό έχουμε ένα ηλεκτρόνιο, έτσι και τα υβριδωποιημένα sp^2 τροχιακά θα έχουν από ένα ηλεκτρόνιο. Η $2p_z$ τροχιά δεν συμμετέχει και διατηρεί το ένα ηλεκτρόνιο της όπως και χωρίς υβριδισμό.

ονομάζονται sp (μια τροχιά s και μια $2p$), είναι ισοδύναμα και οι άξονές τους σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 180° (Σχήμα 10.15). Στα δύο τροχιακά sp ο άνθρακας τοποθετεί από ένα ηλεκτρόνιο ενώ τα υπόλοιπα δύο ηλεκτρόνια παραμένουν από ένα στις δύο αχρησιμοποίητες τροχιές $2p$.



ΣΧΗΜΑ 10.15 Διαμόρφωση των δύο sp τροχιακών από τα τροχιακά $2s$ και $2p_z$. Ο άνθρακας τοποθετεί από ένα ηλεκτρόνιο στο κάθε sp τροχιακό.



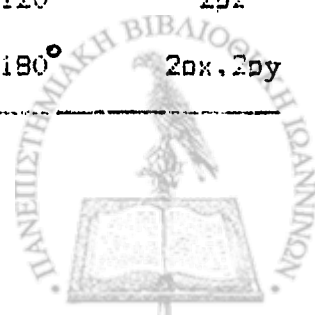
Ανακεφαλαιώνοντας την υβριδοποίηση τροχιακών τροχιακών στον άνθρακα, βλέπουμε ότι υβριδοποιώντας και τα τέσσερα τροχιακά της 2ης στοιβάδας παίρνουμε τέσσερις ισοδύναμες τροχιές, τις sp^3 , όπου η κάθε μία έχει από ένα ηλεκτρόνιο. Αν υβριδοποιηθούν μόνον οι τρεις τροχιές (2s, 2px, 2py) θα προκύψουν τρεις ισοδύναμες sp^2 τροχιές με ένα ηλεκτρόνιο η κάθε μία, ενώ η αχρησιμοποίητη 2pz τροχιά θα παραμείνει όπως και πριν με ένα ηλεκτρόνιο. Τέλος, με την υβριδοποίηση δύο τροχίων (2s και 2pz) σχηματίζονται δύο τροχιακά sp τα οποία και πάλι έχουν από ένα ηλεκτρόνιο ενώ οι δύο αχρησιμοποίητες τροχιές (2px και 2py) θα παραμείνουν όπως και πριν την υβριδοποίηση, με ένα ηλεκτρόνιο η κάθε μία.

Στον Πίνακα 10.1 δίνουμε συνοπτικά όλες τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των υβριδοποιημένων τροχιακών sp , sp^2 και sp^3 , για τις ενώσεις του άνθρακα. Υπάρχει μια πληθώρα άλλων ατόμων τα οποία χρησιμοποιούν υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά ώστε να σχηματίζουν 2, 3 ή 4 ισοδύναμους δεσμούς. Οι γενικοί κανόνες οι οποίοι διέπουν τον σχηματισμό υβριδοποιημένων ατομικών τροχιακών θα αναπτυχθούν στο 10.7 αφού πρώτα μελετήσουμε την δημιουργία μοριακών τροχιακών από τα υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά του άνθρακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1

Ιδιότητες και Χαρακτηριστικά Υβριδοποιημένων Ατομικών Τροχιακών στον Άνθρακα.

Υβριδοποιημένη τροχιά	Ατομικές τροχιές από τις οποίες προκύπτει	Στερεοδιάταξη	Γωνία μεταξύ τροχιακών	Αχρησιμ. τροχιές με ηλεκτρόνια
sp^3	2s, 2px, 2py, 2pz	Κανονικό τετράεδρο	109°	--
sp^2	2s, 2px, 2py	Ισόπλευρο τρίγωνο	120°	2pz
sp	2s, 2pz	Ευθεία γραμμή	180°	2px, 2py

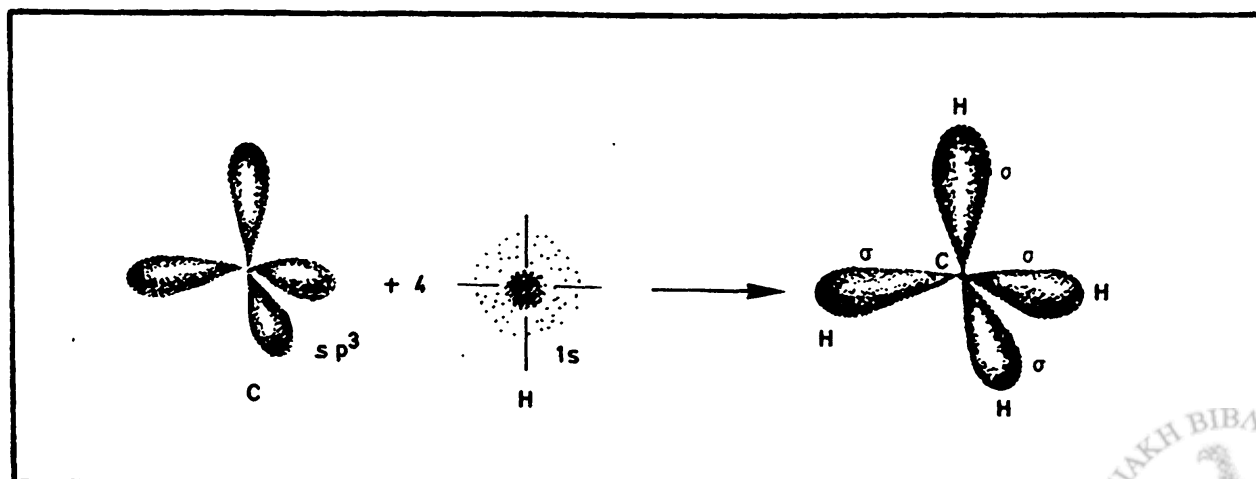


10.6 Μοριακά τροχιακά του άνθρακα

Εχοντας φτιάξει ισοδύναμα υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά στον άνθρακα με σθένος 2.3 ή 4 είμαστε τώρα σε θέση να δούμε πως ο άνθρακας σχηματίζει δεσμούς και ποιά είναι τα χαρακτηριστικά αυτών των δεσμών. Στην ουσία επαναλαμβάνουμε πρακτικές που αναπτύξαμε στις παραγράφους 10.2 και 10.3 με υβριδοποιημένα όμως ατομικά τροχιακά.

Αρχίζοντας από τον τετρασθενή άνθρακα (π.χ. μεθάνιο, CH_4), βλέπουμε ότι η τροχιά $1s$ του κάθε ατόμου υδρογόνου και η κάθε τροχιά sp^3 του άνθρακα θα σχηματίσουν τέσσερις δεσμούς σ που ο κάθε ένας τους θα ξεκινάει από το κέντρο βάρους κανονικού τετράεδρου (πυρήνας άνθρακα) και θα καταλήγει σε μια από τις τέσσερις κορυφές του τετράεδρου (πυρήνας υδρογόνου) (Σχήμα 10.16).

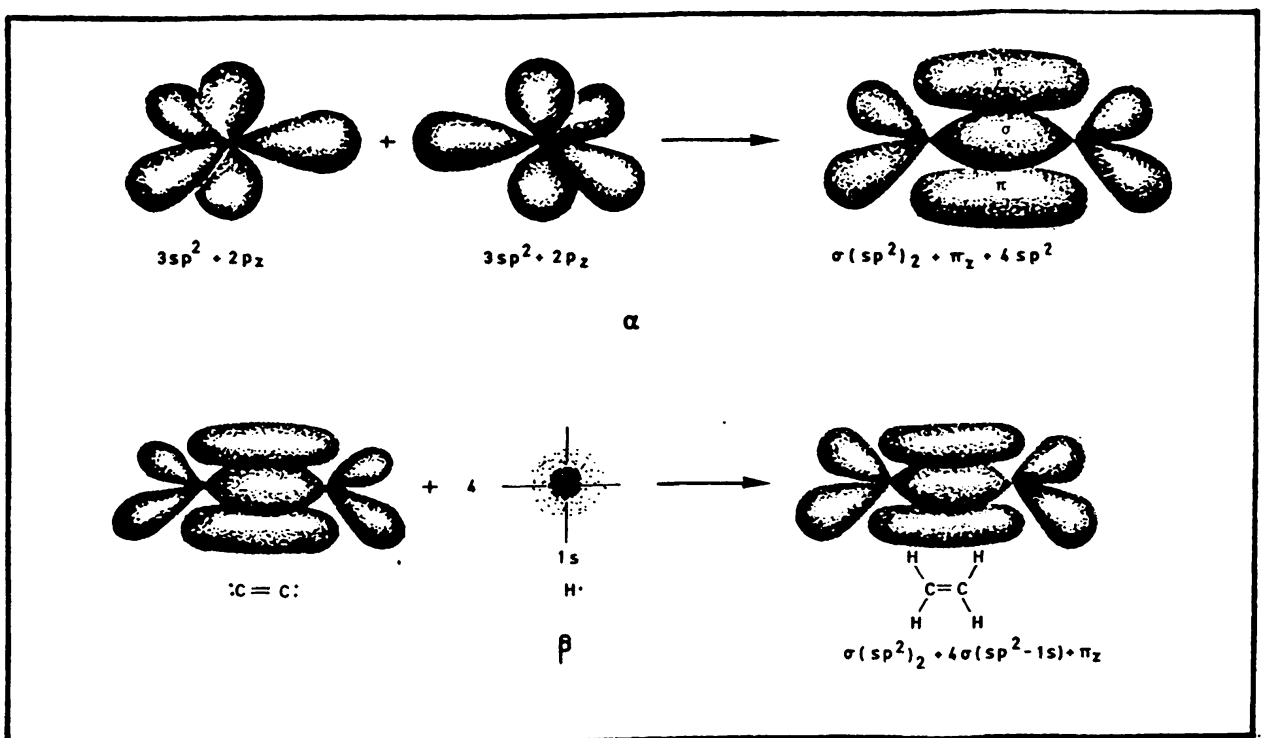
Πράγματι τώρα φαίνεται το μοντέλο του van't Hoff σαν η μόνη λύση που ικανοποιεί τις συνθήκες συμμετρίας του τετρασθενούς άνθρακα. Αν είχαμε τον σχηματισμό τετραχλωράνθρακα, CCl_4 , τότε 4 $3p$ τροχιακά, ένα από κάθε άτομο Cl , θα σχημάτιζαν 4 δεσμούς σ μετά από σύντηξη με τις τέσσερις sp^3 τροχιές του άνθρακα. Η τετραεδρική συμμετρία διαφοροποιείται σε μικρό βαθμό αν οι τέσσερις υποκαταστάτες του τετρασθενούς άνθρακα είναι διαφορετικοί μεταξύ τους (π.χ. χλωροφόρμιο, CHCl_3). Τότε οι διάφοροι δεσμοί μεταξύ άνθρακα και



κάλυπτον τον πυρήνα του άνθρακα. Τα τέσσερα υβριδοποιημένα sp^3 τροχιακά του άνθρακα καταλήγουν το καθένα ένα τους από ένα δεσμό σ με την $1s$ τροχιά του ατομικού υδρογόνου.

των υποκαταστάτων του έχουν διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα (πολικότητα). Γι' αυτό, οι μεταξύ των δεσμών ηλεκτρονίων δυνάμεις δεν είναι ίδιες σε όλους τους δεσμούς, όπως είναι στο CH_4 ή CCl_4 , αλλά οι τροχιές αποκλίνουν από την προηγούμενη τους θέση ώστε για να σχηματιστούν δεσμοί σε μια σχετικά διαφορετική κατάσταση ισορροπίας. Οι διαφορές στις γωνίες μεταξύ των δεσμών σε σύγκριση με αυτές στο κανονικό τετράεδρο είναι της τάξης των $2-5^\circ$.

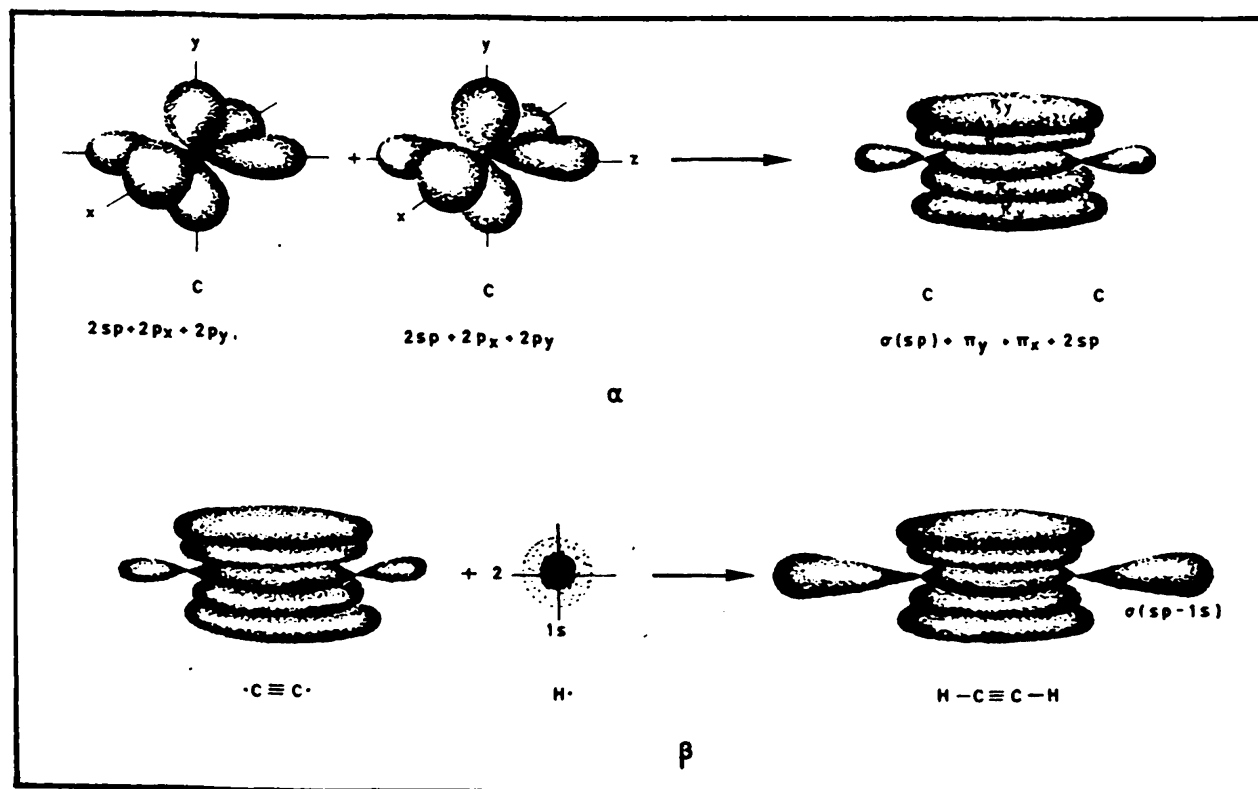
Στην περίπτωση σχηματισμού δεσμών με υβριδοποιημένα sp^2 ατομικά τροχιακά, τα πράγματα γίνονται πιο πολύπλοκα, γιατί εκτός από τις τρεις sp^2 τροχιές υπάρχει και μία μη-υβριδοποιημένη $2p_z$ τροχιά με ένα ηλεκτρόνιο. Αν προσπαθήσουμε να φτιάξουμε δεσμούς μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα, το κάθε ένα με τρία sp^2 τροχιακά και ένα $2p_z$ τροχιακό, θα δούμε ότι εκτός από τον δεσμό σ μεταξύ των δύο sp^2 τροχιακών σχηματίζεται και ένας δεσμός π από την σύντηξη των δύο $2p_z$ τροχιακών (Σχήμα 10.17α). Αν δε, πρόκειται για τον σχηματισμό του αιθυλενίου,



ΣΧΗΜΑ 10.17 Σχηματισμός αιθυλενίου ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Από όλα τα εικονιζόμενα σχήματα μόνο αυτό του υδρογόνου και του αιθυλενίου είναι επιβεβαιωμένα με πειράσματα. Το υπόλοιπο αποτελεί ένα εύστοχο γόητρο, που δεν παραβαίνει κανένα νόμο της φυσικής ή της χημείας για να ερεθίσουμε τον σχηματισμό του διπλού δεσμού $\text{C}=\text{C}$ και των δεσμών σ μεταξύ $\text{C}(sp^2)$ και $\text{H}(1s)$.

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, τότε θα σχηματιστούν και τέσσερις ισοδύναμοι δεσμοί σ μεταξύ του άνθρακα και του υδρογόνου (από τα sp^2 του C και $1s$ του H). Στην περίπτωση του αιθυλενίου κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει δεσμούς με τρία άλλα άτομα (ένα άνθρακα και δύο υδρογόνου), και γι' αυτό τον λόγο ονομάστηκε ο άνθρακας τρισθενής.

Γνωρίζετε ότι ο άνθρακας και μερικά άλλα στοιχεία έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν τριπλούς δεσμούς, δηλαδή να παρουσιάζονται σαν δισθενή (άνθρακας) ή μονοσθενή (άζωτο). Από τους τρεις δεσμούς του τριπλού δεσμού μόνο ο ένας είναι δεσμός σ ενώ οι άλλοι δύο είναι δεσμοί π. Για σκοπούς απλούστευσης ας κοιτάξουμε τα μοριακά τροχιακά που προκύπτουν στο ακετυλένιο $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$. Ο άνθρακας θα σχηματίσει δύο υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά sp με ένα ηλεκτρόνιο το κάθε ένα και θα έχει από ένα ηλεκτρόνιο στα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά (Σχήμα 10.18).



ΣΧΗΜΑ 10.18 Σχηματισμός ακετυλενίου από δύο άτομα άνθρακα με sp τροχιακά. Οι $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά από κάθε άτομο συντίθενται σχηματίζοντας δύο μοριακά τροχιακά π_x και π_y . Ένα sp τροχιακό από κάθε άτομο άνθρακα χρησιμοποιείται για την δημιουργία δεσμού σ μεταξύ των δύο ατόμων. Τέλος, ένα sp τροχιακό από κάθε άτομο σ μεταξύ του sp τροχιακού κάθε άνθρακα και $1s$ τροχιακού ενός υδρογόνου. Ένας και στο αιθυλένιο τα μόνα μόρια των οποίων η σκελετική δομή έχει επηρεαστεί περαστικά είναι το υδρογόνο και το οξυγόνο, τα οποία υβριδοποιούνται στοιχικά άνθρακας.

Οι ομόλογες τροχιές $2p_x$ και $2p_y$ στον κάθε άνθρακα σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς π (που ονομάζουμε π_x και π_y αντίστοιχα). Οι δύο τροχιές sp του κάθε άνθρακα θα σχηματίσουν δύο δεσμούς σ . Ο πρώτος δεσμός σ θα είναι μεταξύ των sp τροχιών (Σχήμα 10.18α) ενώ ο δεύτερος θα είναι μεταξύ της άλλης sp τροχιάς του κάθε άνθρακα και της $1s$ τροχιάς του υδρογόνου.

Και στις τρεις περιπτώσεις υβριδοποίησης ατομικών τροχιακών sp^3 , sp^2 , sp είδαμε ότι τα μόρια που προκύπτουν από τους δεσμούς που σχηματίζονται έχουν όλες τις ιδιότητες που πειραματικά έχουν μετρηθεί γι' αυτά (ισοδυναμία δεσμών, γωνία μεταξύ δεσμών, κλπ.). Κατανοούμε επίσης ότι οι όροι "διπλός" και "τριπλός" δεσμός είναι απλουστεύσεις μια και ο πρώτος σημαίνει δύο δεσμούς, έναν σ και έναν π , και ο δεύτερος τρεις δεσμούς, έναν σ και δύο π . Μετρώντας τα ηλεκτρόνια των δεσμών στις τρεις περιπτώσεις που είδαμε λεπτομερειακά, μεθάνιο, αιθυλένιο, ακετυλένιο, επιβεβαιώνουμε τον κανόνα της οκτάδας του Lewis για τον άνθρακα (το υδρογόνο όπως είδαμε έχει μόνο δύο ηλεκτρόνια). Έχοντας χρησιμοποιήσει τον άνθρακα σαν μοντέλο για την υβριδοποίηση έχουμε κάθε ευχέρεια να εξηγήσουμε όλες τις οργανικές αντιδράσεις όπως και τις φυσικοχημικές ιδιότητες οργανικών μορίων. Αυτό θα γίνει με κάθε λεπτομέρεια στην οργανική χημεία. Τώρα όμως πρέπει να στρέψουμε την προσοχή μας στην πληθώρα ανόργανων ενώσεων που χρησιμοποιούν τους κανόνες υβριδισμού που έχουμε αναπτύξει σ' αυτή την παράγραφο.

10.7 Μοριακά τροχιακά ανόργανων μορίων. Μοριακή γεωμετρία.

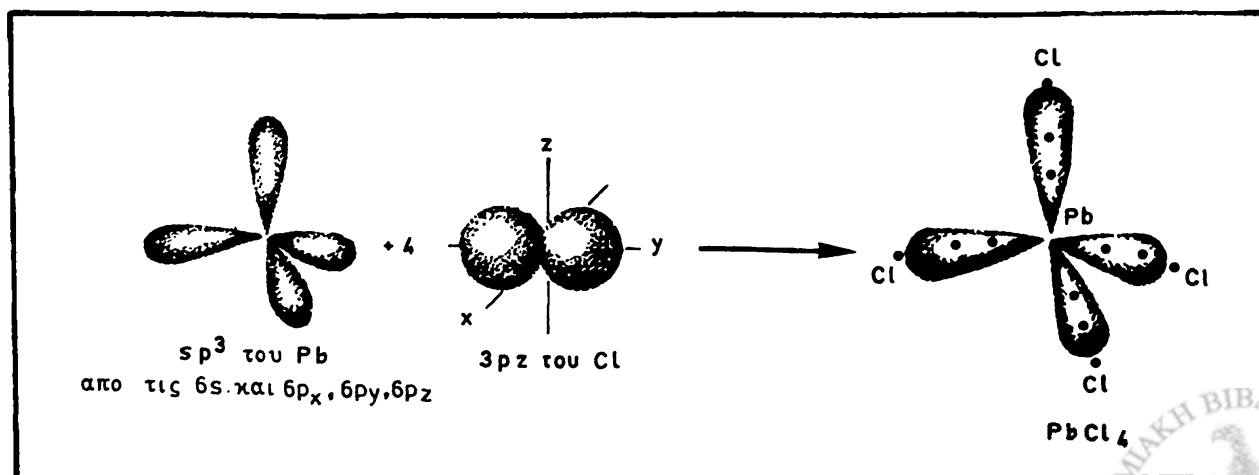
Όπως θα δούμε σ' αυτή την παράγραφο πάρα πολλά ανόργανα μόρια έχουν να επιδείξουν δεσμούς που προκύπτουν από υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά sp^3 , sp^2 , sp . Δεν είναι όμως

* Οι φοιτητές δεν πρέπει να μείνουν με την εντύπωση ότι αυτές είναι οι μόνες περιπτώσεις υβριδισμού. Στο μέλλον σφραγίζεται μια πληθώρα υβριδισμών με s , p και d τροχιακά, ιδιαίτερα όταν σχηματίζονται σύμπλοκα με μέταλλα ή άλλα στοιχεία. Παίσιμα τέτοια σύμπλοκα που έχουν μεγάλη βιολογική σημασία (π.χ. αιμή, κυανοχρόμοπρωτεΐνη) θα τα εξετάσουμε στο κεφάλαιο 23.

δυνατό να διατυπώσουμε a priori ορισμένους κανόνες που θα διέπουν τον σχηματισμό συγκεκριμένων τροχιακών. Γίνεται όμως πιο εύκολο όταν υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα για την ισοδυναμία των συγκεκριμένων δεσμών του μορίου, για την γωνία μεταξύ των δεσμών κλπ. Ο πιο εύκολος τρόπος να κατανοήσουμε τα μοριακά τροχιακά είναι να εξετάσουμε τί είδους υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά σχηματίζει το κεντρικό άτομο σε ένα μόριο, δηλ. το άτομο που έχει τους περισσότερους δεσμούς.

α. Κεντρικά άτομα με τέσσερα sp^3 τροχιακά: το απλούστερο παράδειγμα με τα οργανικά μόρια είναι αυτό του μεθανίου. Από τα ανόργανα μπορούμε να δούμε τις ενώσεις του πυριτίου π.χ. $SiCl_4$ ή του μολύβδου $PbCl_4$ ή $Pb(C_2H_5)_4$ (τετρααιθυλικός μόλυβδος, προσθετικό μείγμα στις βενζίνες για μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων). Τα άτομα αυτά έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα τα οποία είναι σε 4 υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά sp^3 όταν σχηματίζουν ενώσεις με τέσσερα μονοσθενή άτομα, ρίζες ή μονοσθενείς υποκαταστάτες. Έτσι σχηματίζονται 4 δεσμοί σ με τα 4 ηλεκτρόνια των sp^3 του κεντρικού ατόμου και το ηλεκτρόνιο σθένους του κάθε υποκαταστάτη (Σχήμα 10.19).

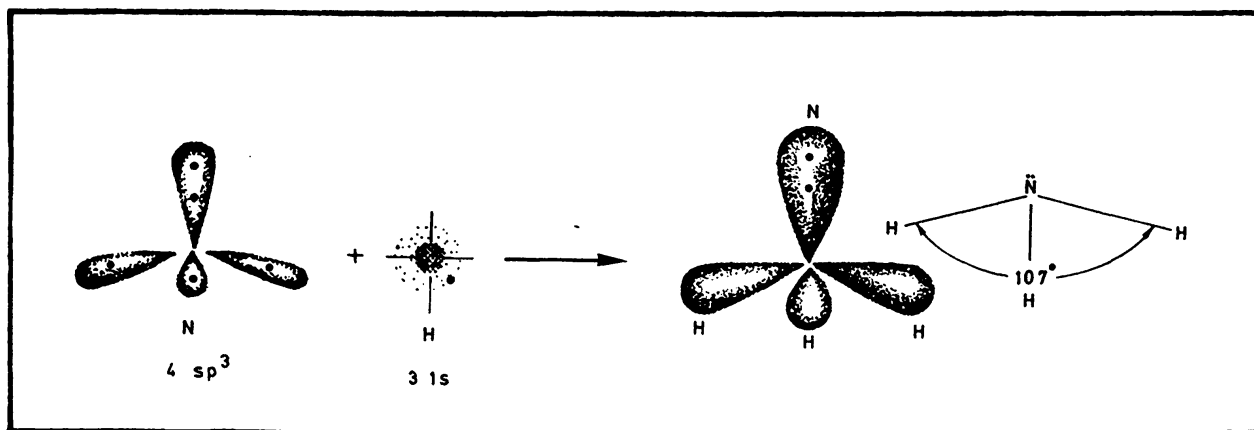
Ωστε συμπεραίνουμε ότι για όλα τα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα των στοιχείων ο σχηματισμός απλών δεσμών γίνεται με τον ίδιο τρόπο που ο άνθρακας αντιδρά με το υδρογόνο για να σχηματιστεί μεθάνιο.



επίσης το Pb σχηματίζει τα μοριακά τροχιακά του $PbCl_4$. Για απλούστευση ο σχηματισμός sp^3 του κεντρικού ατόμου σχηματισμό των δεσμών (κάτι που δεν έχει απεικονιστεί πειραματικά).

Υπάρχουν όμως και αρκετά άλλα άτομα που έχουν την δυνατότητα να σχηματίσουν υβριδοποιημένα τροχιακά sp^3 χωρίς όμως να σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς. Για παράδειγμα, στον σχηματισμό της αμμωνίας NH_3 , το άζωτο σχηματίζει τρεις ισοδύναμους δεσμούς N-H με μεταξύ των γωνία 107° . Η αμμωνία είναι σταθερό μόριο και ο κανόνας της οκτάδας του Lewis ικανοποιείται. Στους τρεις δεσμούς N-H το άζωτο συνεισφέρει τρία ηλεκτρόνια και τα τρία υδρογόνα από ένα, άρα το σύνολο των κοινών ηλεκτρονίων είναι 6. Το ατομικό άζωτο με πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα θα πρέπει να "κάνει κάτι" με τα δύο που περισσεύουν. Η πιο λογική εξήγηση για όλα τα πιο πάνω είναι ότι το τρισθενές άζωτο σχηματίζει τέσσερα υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά sp^3 , από τα οποία τα τρία που θα σχηματίσουν δεσμούς σ με τα $1s$ τροχιακά του H έχουν από 1 ηλεκτρόνιο. Ενώ το τέταρτο που δεν θα σχηματίσει δεσμούς με κανένα άτομο έχει δύο ηλεκτρόνια (Σχήμα 10.20). Το τέταρτο αυτό sp^3 τροχιακό με τα δύο ηλεκτρόνια ονομάζεται μοναχικό ζεύγος. Το μοναχικό ζεύγος* (ή ζεύγη π.χ. στις ενώσεις δισθενούς οξυγόνου) είναι υπεύθυνο για τους δεσμούς υδρογόνου που επιδεικνύουν ενώσεις οξυγόνου και αζώτου (Βλ. Σχήμα 9-8β).

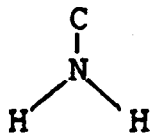
Τα άτομα υδρογόνου και αζώτου στην αμμωνία περιγράφουν μια τριγωνική πυραμίδα. Ακριβώς αυτό το σχήμα έχουν όλα τα μόρια στα οποία το κεντρικό άτομο σχηματίζει τρεις ισοδύναμους

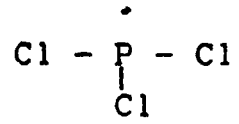


ΣΧΗΜΑ 10.20 Ατομικά και μοριακά τροχιακά της αμμωνίας, NH_3 . Το αρνητικό φορτίο στο μοναχικό ζεύγος απωθεί προς τα κάτω τα ηλεκτρόνια των δεσμών και έτσι έχουμε μικρή μείωση της γωνίας μεταξύ των δεσμών.

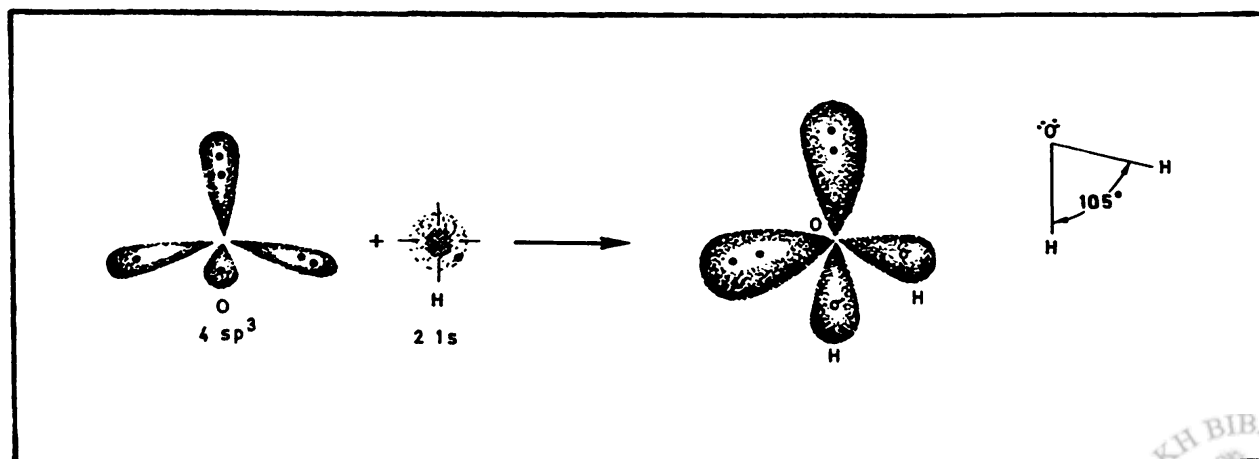
* Μια άλλη ονομασία είναι μη-δεσμικό ζεύγος (non bonding pair).

δεσμούς και έχει επιπλέον ένα μοναχικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Η απόκλιση από την γωνία των 109° οφείλεται στην ηλεκτροστατική άπωση που ασκεί το μοναδικό ζεύγος στα τρία δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων ώστε τα τελευταία να "σπρώχνονται" λίγο προς τα κάτω, ελαττώνοντας κατά 2° την μεταξύ των N-H δεσμών γωνία. Οι φοιτητές μπορούν να σχεδιάσουν τα μοριακά τροχιακά στα ακόλουθα μόρια που σχηματίζουν ακριβώς τα ίδια τροχιακά όπως και η αμμωνία:

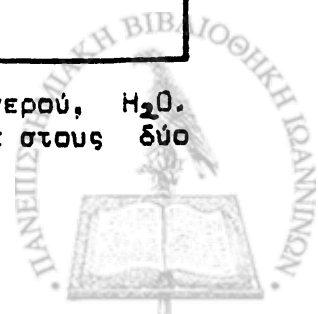
α.  (πρωτοταχής αμίνη, όπως υπάρχει στα αμινοξέα)

β.  (τριχλωριούχος φωσφόρος)

Μόρια στα οποία το κεντρικό άτομο είναι δισθενές και έχει επιπρόσθετα δύο μοναδικά ζεύγη ηλεκτρονίων, έχουν επίσης υβριδισμένα τροχιακά sp^3 (π.χ. H_2O). Το οξυγόνο με έξι ηλεκτρόνια στην 2η στοιβάδα σχηματίζει τέσσερα sp υβριδισμένα τροχιακά, από τα οποία τα δύο με ένα ηλεκτρόνιο το κάθε ένα (δεσμικά) ενώ τα υπόλοιπα δύο με δύο ηλεκτρόνια το κάθε ένα (μοναχικά ή μη δεσμικά ζεύγη) (Σχήμα 10.21). Τα δύο "δεσμικά" sp^3 θα σχηματίσουν δεσμούς σ με τα $1s$ τροχιακά του υδρογόνου.



ΣΧΗΜΑ 10.21. Μοριακά τροχιακά τροχιακά στον σχηματισμό του νερού, H_2O . Τα μοναχικά ζεύγη στα δύο μοναχικά ζεύγη απωθούν τα ηλεκτρόνια στους δύο δεσμούς σ ή προς τα κάτω και πάλι στην αμμωνία.



Εξ αιτίας της απωστικής δύναμης μεταξύ των δύο μοναχικών ζευγών και των ηλεκτρονίων στους δεσμούς σ, η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών O-H είναι 105° , δηλαδή λίγο μικρότερη από ότι στην αμμωνία. Αυτό είναι λογικό, αν λάβουμε υπ' όψη ότι στο νερό έχουμε δύο μοναχικά ζεύγη να απωθούν τα δεσμικά ηλεκτρόνια, αντί ένα μοναχικό ζεύγος που έχουμε στην αμμωνία.

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι sp^3 τροχιακά σχηματίζονται σε μόρια όπου:

1. τα κεντρικά άτομα είναι τετραθενή
2. τα κεντρικά άτομα είναι τρισθενή σύν ένα μοναχικό ζεύγος
3. τα κεντρικά άτομα είναι δισθενή σύν δύο μοναχικά ζεύγη

Στην περίπτωση των τετραθενών κεντρικών ατόμων τα μόρια έχουν σχήμα κανονικού τετράεδρου, ενώ τα τρισθενή έχουν σχήμα τριγωνικής (όχι όμως κανονικής) πυραμίδας και τα δισθενή έχουν σχήμα "ανοικτού Γ" (Πίνακας 10.2).

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2

Γεωμετρική μορφή μορίων όταν το κεντρικό άτομο σχηματίζει sp^3 υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά.

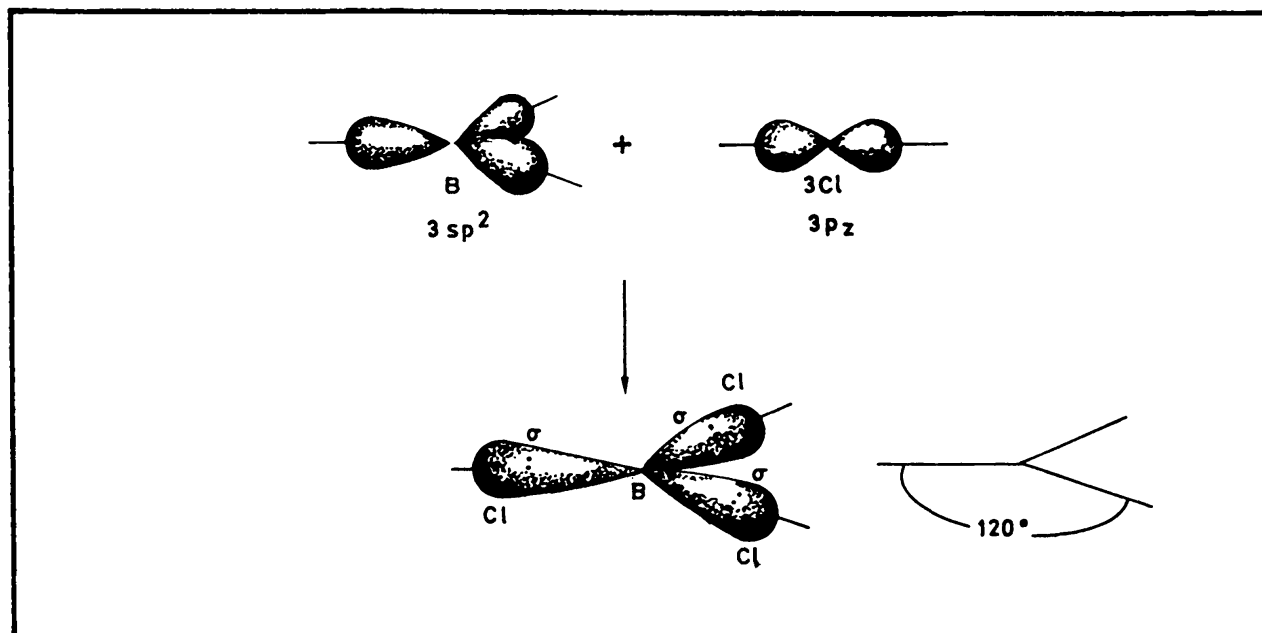
Αριθμός δεσμών κεντρικού ατόμου	Αριθμός μοναχικών ζευγών	Γεωμετρική μορφή (γωνία δεσμού)	Παραδείγματα
4	0	κανονικό τετράεδρο (109°)	SO_4^{2-} , $SiCl_4$
3	1	τριγωνική πυραμίδα* (107°)	NH_3 , PF_3
2	2	ανοικτό Γ* (105°)	H_2O , H_2Se

* Υπάρχουν ορισμένες εξαιρέσεις, κυρίως με βιολογικό ενδιαφέρον, όπου η γωνία μεταξύ των δεσμών είναι 90° - 95° , δηλ. περίπου όση θα ήταν αν δεν γινόταν υβριδοποίηση τροχιακών τροχιακών.

β. Κεντρικά άτομα με τρία sp^2 τροχιακά: Άτομα που σχηματίζουν τρεις ισοδύναμους δεσμούς χωρίς να έχουν επιπρόσθετα μοναχικά ζεύγη, θα έχουν τρία sp^2 υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά για την δημιουργία δεσμών σ . Για παράδειγμα το τριχλωριούχο βόριο BCl_3 , όπου το βόριο με τρία ηλεκτρόνια στην 2η στοιβάδα θα σχηματίσει τρία sp υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά το κάθε ένα από τα οποία θα σχηματίσουν ένα δεσμό σ με την $2p_z$ τροχιά του Cl (Σχήμα 10.22).

Όσα λοιπόν μόρια έχουν κεντρικά τρισθενή άτομα χωρίς υπόλοιπο μοναχικό ζεύγος θα έχουν σχήμα τριγώνου (επίπεδο) με κέντρο βάρους τον πυρήνα του κεντρικού ατόμου (εφ' όσον οι υποκαταστάτες του κεντρικού ατόμου είναι οι ίδιοι).

Κάτι ανάλογο γίνεται και σε περιπτώσεις που το κεντρικό άτομο σχηματίζει και απλούς και διπλούς δεσμούς, που θα εξετάσουμε λεπτομερειακά στην επόμενη παράγραφο.



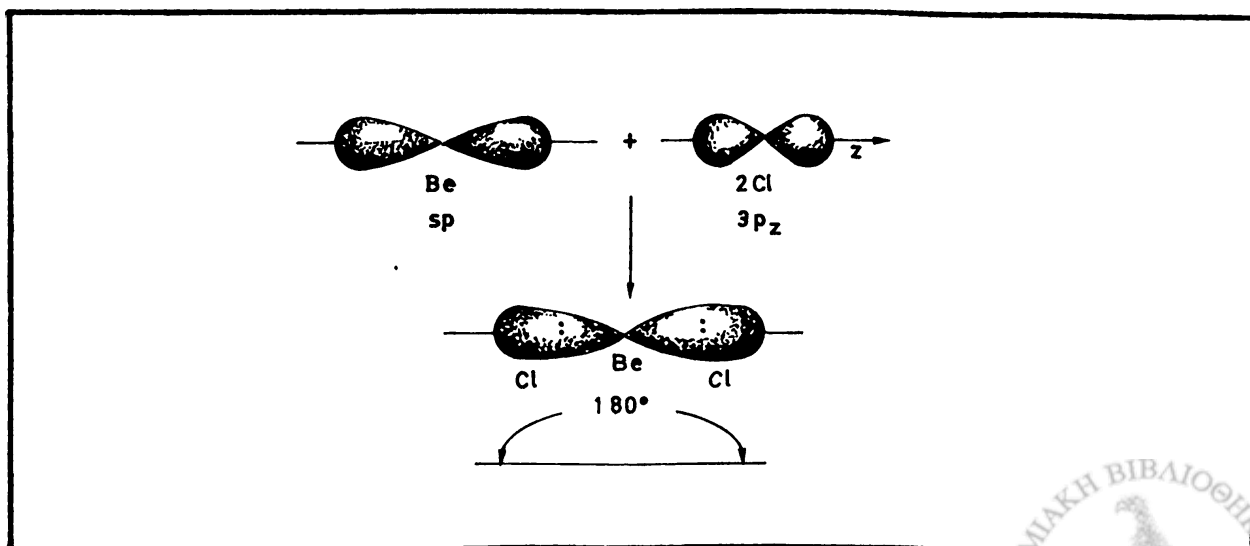
ΣΧΗΜΑ 10.22 Σχηματισμός τριχλωριούχου βορίου BCl_3 . Τα ηλεκτρόνια της 2ης στοιβάδας του B, $2s^2 2p^1$ σχηματίζουν τρεις sp^2 υβριδοποιημένες τροχίες που με την σειρά τους σχηματίζουν τρεις δεσμούς σ με τις $3p_z$ τροχίες τριών ατόμων Cl.

γ. Κεντρικά άτομα με δύο sp τροχιακά. Σε μόρια όπου το κεντρικό άτομο σχηματίζει δύο ισοδύναμους δεσμούς με δύο όμοια άτομα (π.χ. $BeCl_2$) χωρίς να έχει το κεντρικό άτομο μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων τα ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου είναι υβριδοποιημένα sp . Το βηρύλλιο, Be, έχει ατομικό αριθμό

4 άρα κατανομή ηλεκτρονίων: $1s^2 2s^2$. Όμως πειραματικά έχει επιβεβαιωθεί ότι η μεταξύ των δεσμών Be-Cl γωνία είναι 180° , ώστε είναι λογικό να περιμένουμε δημιουργία sp τροχιακών από το βηρύλλιο (Σχήμα 10.23).

Όπως και προηγούμενα με το τριχλωριούχο βόριο, ο κανόνας της οκτάδας του Lewis δεν ακολουθείται σ' αυτές τις περιπτώσεις. Άλλα παραδείγματα σχηματισμού sp υβριδοποιημένων τροχιακών είναι οι αλογονούχες ενώσεις του Hg και του Be.

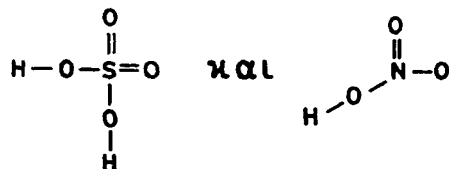
Η συνολική εξέταση των ομοιοπολικών δεσμών σε ανόργανες ενώσεις όπου υπάρχει ένα κεντρικό άτομο μας δείχνει ότι το κεντρικό άτομο (και ενδεχομένως και οι υποκαταστάτες του) χρησιμοποιούν υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά, sp^3 , sp^2 , sp για την δημιουργία δεσμών, ανάλογα με τον αριθμό διαθέσιμων ηλεκτρονίων και το σθένος του κεντρικού ατόμου. Υπάρχουν δύο άλλες περιπτώσεις ενώσεων στις οποίες χρησιμοποιούνται υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά. Η πρώτη, που δεν θα εξετάσουμε εδώ, αφορά τις ελεύθερες ρίζες, π.χ. CH_3 , των οποίων η μοριακή δομή και φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες θα εξεταστούν λεπτομερειακά στην οργανική χημεία. Η δεύτερη περίπτωση αφορά όλες τις ανόργανες ρίζες που συμβατικά γράφουμε με διπλούς δεσμούς (π.χ. CO_3^{2-} , NO_3^- , κλπ.), στις οποίες και θα στρέψουμε τώρα την προσοχή μας.



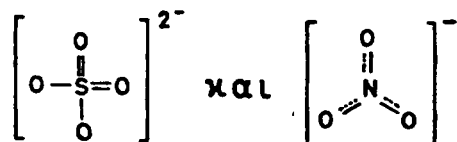
ΣΧΗΜΑ 10.23 Σχηματισμός δύο ισοδύναμων δεσμών σ στο διχλωριούχο βηρύλλιο, $BeCl_2$.

10.8 Ανόργανες ρίζες. Συντονισμός μοριακών δομών.

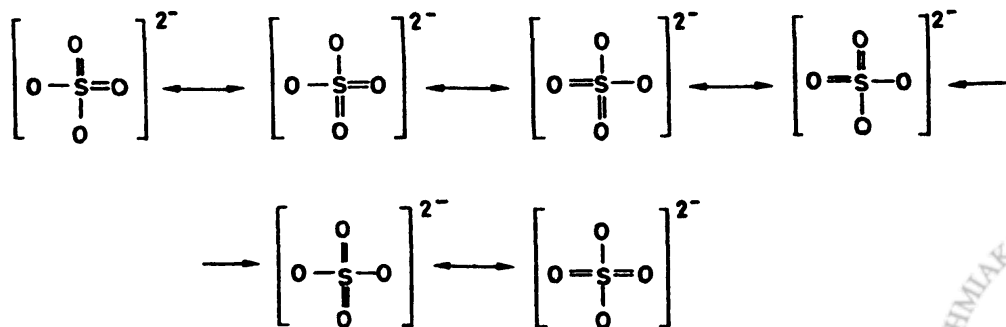
Αν μας ζητούσε κάποιος να γράψουμε την δομή του θειικού και του νιτρικού οξέως χωρίς μεγάλο δισταγμό θα γράφαμε τις πιο κάτω δομές:



Όμως αυτόματα μπαίνει το ερώτημα, αν τα οξυγόνα είναι ισοδύναμα στην θειική και νιτρική ρίζα:



Πειραματικά, γνωρίζουμε ότι τόσο η θειική όσο και η νιτρική ρίζα έχουν αντίστοιχα ισοδύναμους δεσμούς S-O και N-O. Άρα οι πιο πάνω δομές είναι τουλάχιστον παραπλανητικές. Για ένα μεγάλο διάστημα, πριν εφαρμοστεί η θεωρία των μοριακών τροχιακών στην χημεία, οι χημικοί έβγαιναν από το αδιέξοδο γράφοντας ως λεγόμενες δομές συντονισμού: για την θειική ρίζα, για παράδειγμα:



Αυτό όμως είναι τελείως λανθασμένο μια και υπάρχουν πείραμα και επιβεβαίωση ότι οι τέσσερις δεσμοί S-O είναι ισοδύναμοι. Η γωνία μεταξύ των δεσμών S-O είναι 109° , πράγμα που σημαίνει ότι το θείο θα πρέπει να σχηματίζει τέσσερα υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά sp^3 . Υπολογίζοντας τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων εξωτερικής στοιβάδας για όλα τα άτομα έχουμε:

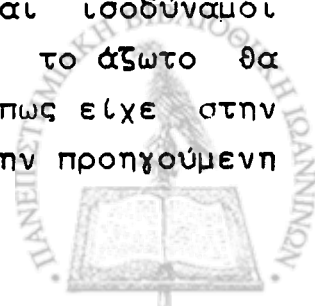
6 ηλεκτρόνια από το S	6
6 ηλεκτρόνια από κάθε O	24
2 ηλεκτρόνια που έμειναν από την διάσταση των υδρογονιδόντων	2
Συνολικά έχουμε:	32 ηλεκτρόνια

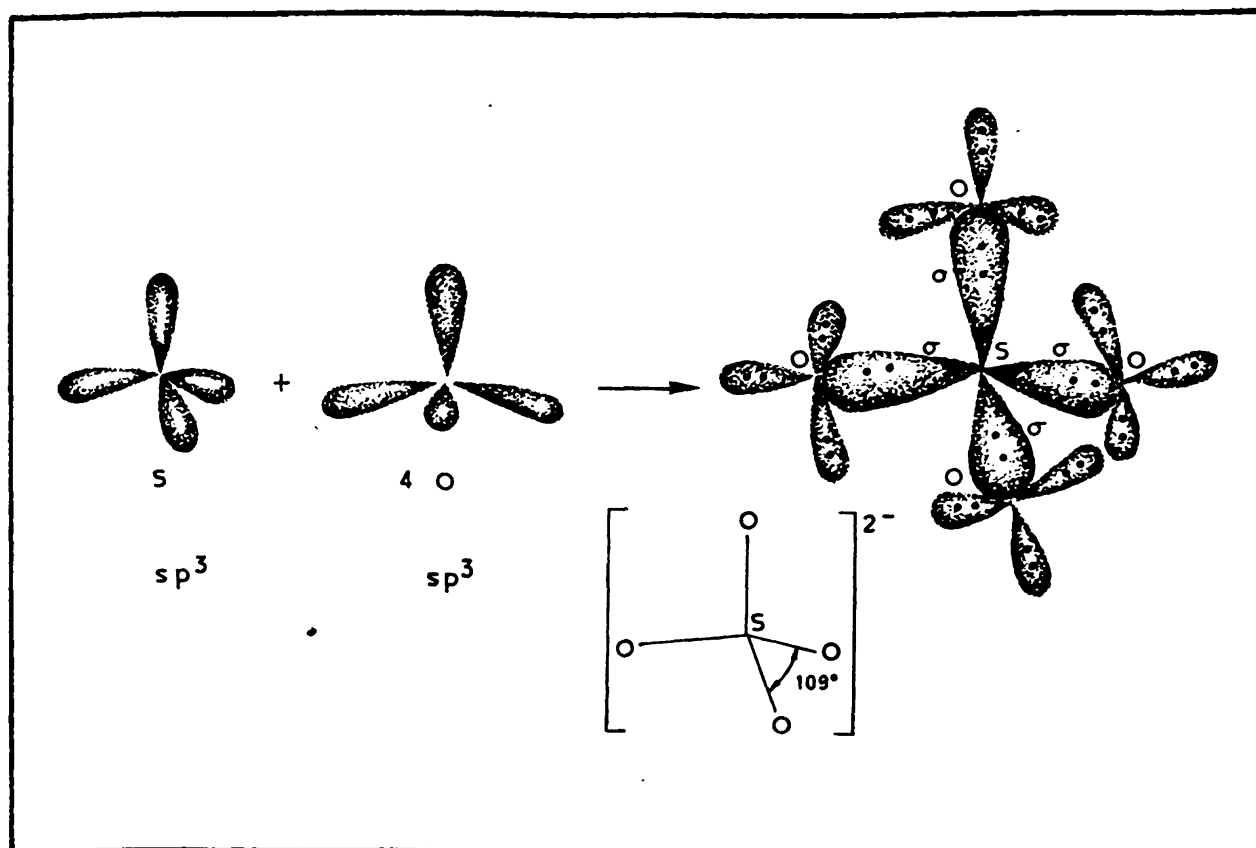
Από αυτά $4 \times 2 = 8$ ηλεκτρόνια θα βρίσκονται στους 4 απλούς δεσμούς S-O. Το θείο θα έχει συμπληρώσει οκτάδα στην εξωτερική του στοιβάδα. Μένουν $32 - 8 = 24$ ηλεκτρόνια τα οποία θα κατανομηθούν εξ ίσου στα 4 O (ισοδυναμία ατόμων) άρα κάθε άτομο οξυγόνου θα έχει άλλα 6 ηλεκτρόνια εκτός από τα δεσμικά. Ο μόνος τρόπος για να συμβιβαστούν αυτά τα δεδομένα είναι να έχει το S και όλα τα άτομα O από 4 sp^3 υβριδοποιημένα τροχιακά και να γίνουν:

- α. τέσσερις δεσμοί ο μεταξύ S και O
- β. τρία μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων για κάθε άτομο O

Η διάταξη αυτή φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 10.24. Ο κανόνας της οκτάδας του Lewis επιβεβαιώνεται για όλα τα άτομα και είναι αξιοσημείωτος ο τόσο μεγάλος αριθμός μοναχικών ζευγών στα άτομα του οξυγόνου, τα οποία σε υδατινό διάλυμα προσφέρονται για δημιουργία πάρα πολλών δεσμών υδρογόνου.

Στην περίπτωση της νιτρικής ρίζας γνωρίζουμε από πειραματικά δεδομένα ότι οι τρεις δεσμοί N-O είναι ισοδύναμοι και ότι η μεταξύ τους γωνία είναι 120° . Οπότε το άζωτο θα πρέπει να μην έχει sp^3 υβριδισμένα τροχιακά όπως είχε στην περίπτωση της αμμωνίας, NH_3 , που εξετάσαμε στην προηγούμενη





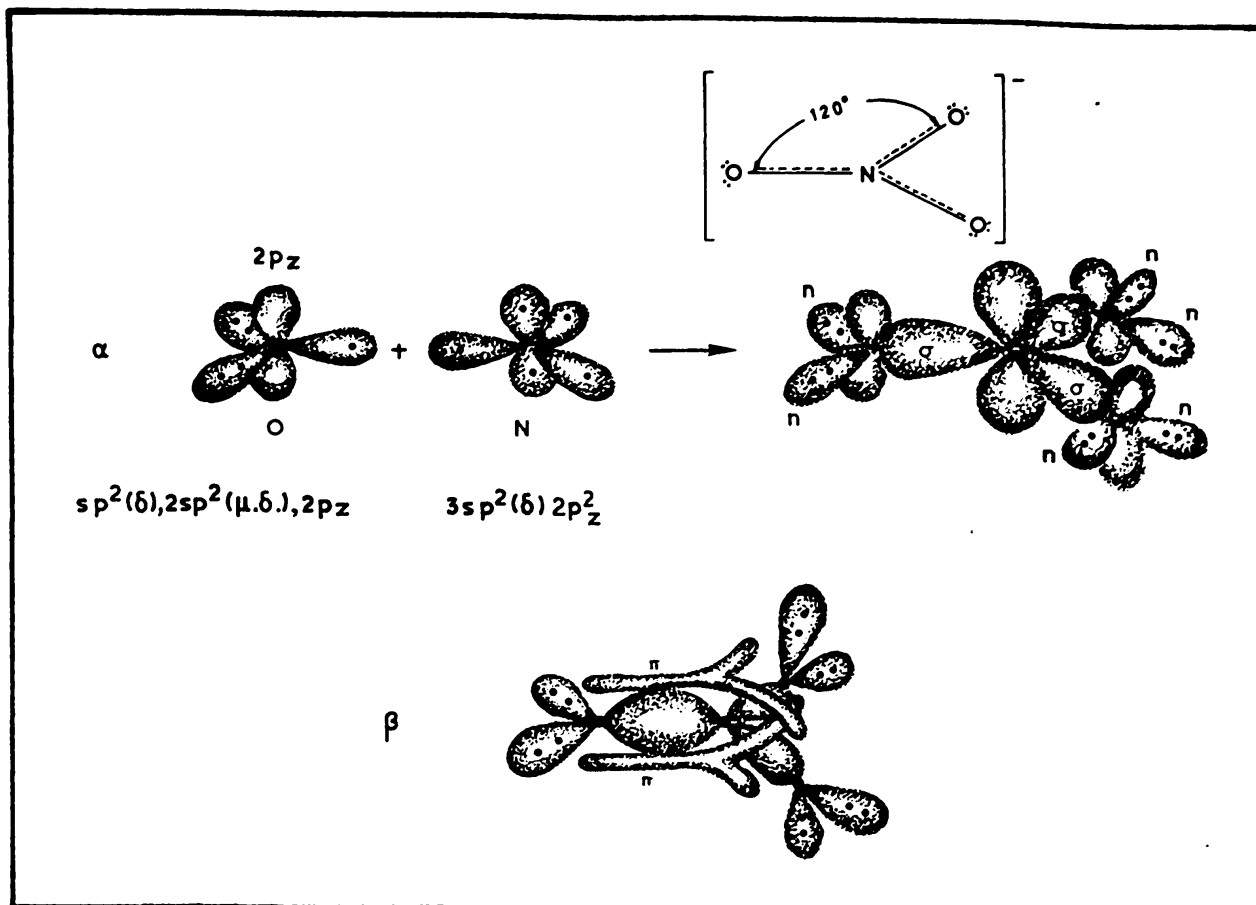
ΣΧΗΜΑ 10.24 Μοριακά τροχιακά της θειικής ρίζας, SO_4^{2-} . Οι τέσσερις δεσμοί S-O είναι ισοδύναμοι και η μεταξύ τους γωνία 109° . Το κάθε άτομο οξυγόνου έχει τρία μοναχικά ζεύγη ηλεκτρονίων.

παράγραφο. Το ότι η γωνία μεταξύ των δεσμών N-O είναι 120° δείχνει ότι το μόριο είναι επίπεδο και ότι το άζωτο θα πρέπει να σχηματίζει δεσμούς με υβριδοποιημένα sp^2 τροχιακά. Για σκοπούς απλούστευσης αν θεωρήσουμε ότι το μόριο της νιτρικής ρίζας βρίσκεται στο επίπεδο x-y, τότε το άζωτο θα έχει ηλεκτρονική κατανομή:

$$N: 3 \text{ ηλεκτρόνια στις } (sp^2) + 2 \text{ ηλεκτρόνια στην } 2p_z$$

Ενώ στα οξυγόνα θα υπάρχουν συνολικά 19 ηλεκτρόνια ($3 \times 6 = 18$ συν ένα από το αρνητικό φορτίο). Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα οξυγόνα είναι: 3 για sp^2 τροχιακά για δεσμούς σ με N, $3 \times (2 \times 2) = 12$ για δύο μοναχικά ζεύγη (sp^2) ανά άτομο, και 4 για τις 3 $2p_z$.

Στο Σχήμα 10.25α φαίνεται η διάταξη την οποία έχουν τα ατομικά και μοριακά τροχιακά της νιτρικής ρίζας. Εκτός από τους τρεις δεσμούς σ μεταξύ των sp^2 υβριδισμένων ατομικών τροχιακών N και



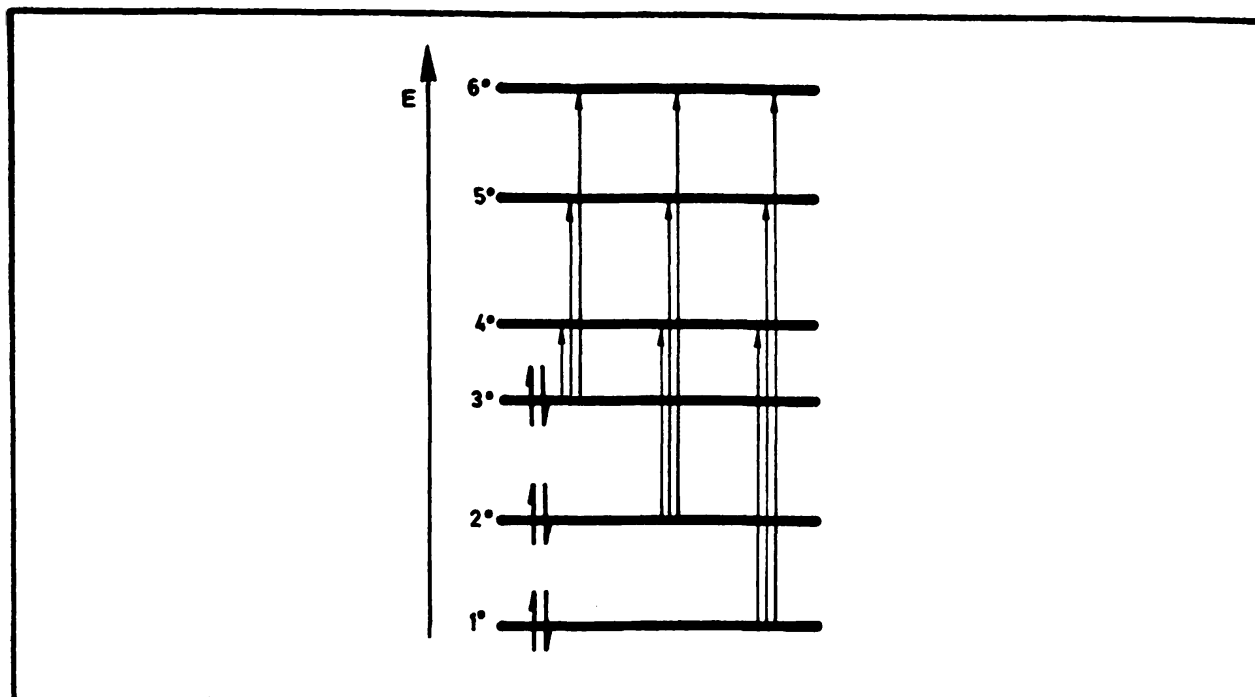
ΣΧΗΜΑ 10.25 Μοριακά τροχιακά στην νιτρική ρίζα, NO_3^- . α. Σχηματισμός των δεσμών σ και των μοναχικών ζευγών (μ.ζ.). Οι δεσμοί σ προέρχονται από την σύντηξη "δεσμικών" (δ) sp^2 τροχιακών από το κάθε άτομο. β. Σχηματισμός και του εκτεταμένου δεσμού π από την σύντηξη των $2p_z$ τροχιακών και στα τέσσερα άτομα.

Ο, θα δημιουργηθεί και ένας εκτεταμένος δεσμός π που θα περιλαμβάνει και τα τέσσερα άτομα της νιτρικής ρίζας (Σχήμα 10.25β). Έτσι η νιτρική ρίζα σταθεροποιείται από τρεις δεσμούς σ μεταξύ N και O και έναν εκτεταμένο δεσμό π που περιλαμβάνει και τα τέσσερα άτομα της νιτρικής ρίζας. Η δομή αυτή της νιτρικής ρίζας επιβεβαιώνεται και φασματοσκοπικά.

Με τις περιγραφές των μοριακών τροχιακών στις ανόργανες ρίζες (τα αντίστοιχα οργανικά μόρια θα περιγραφούν στην οργανική χημεία) έχουμε δείξει όλους τους κανόνες που διέπουν τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Ιδιαίτερα όμως στην περίπτωση των εκτεταμένων δεσμών π θα πρέπει εκτός από την περιγραφή να μας απασχολήσει και το γεγονός της απορρόφησης φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος και που έχει πολλές εφαρμογές στον χώρο των βιο-ιατρικών επιστημών.

10.9 Απορρόφηση φωτός. Χρώμα ουσιών

Στο Κεφάλαιο 7 είχαμε δει διεξοδικά πού οφείλεται η απορρόφηση φωτός από άτομα που βρίσκονται στην αέρια φάση. Δηλαδή ότι η εξύψωση ηλεκτρονίων από την κανονική τους τροχιά σε μια τροχιά μεγαλύτερης ενέργειας απαιτεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με ενέργεια ίση προς την διαφορά ενεργειών των δύο τροχιών του ηλεκτρονίου. Η ίδια αρχή ισχύει και για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από μόρια: με την διαφορά ότι εξ αιτίας των χημικών δεσμών έχει επέλθει μια αλλαγή στα επίπεδα ενέργειας των ηλεκτρονίων. Οι ουσίες που απορροφούν φως ονομάζονται χρωμοφόρες. Αν δε η απορρόφηση οφείλεται σε κάποια και μόνο περιοχή του μορίου, αυτή ονομάζεται χρωμοφόρος περιοχή. Βλέπουμε για παράδειγμα ότι τα μόρια αιθυλένιο, 1,3 βουταδιένιο και 1,3,5 εξατριένιο έχουν επίπεδα ενέργειας για τα ηλεκτρόνια των δεσμών π διαφορετικά από ότι η τροχιά $2p$ από την οποία και προήλθαν οι δεσμοί π (βλ. παρ. 10.4). Ας πάρουμε για παράδειγμα το 1,3,5 εξατριένιο που έχει έξι ηλεκτρόνια στον εκτεταμένο δεσμό π τα οποία και βρίσκονται ανά δύο σε τρία επίπεδα ενέργειας που αντιστοιχούν σε τρία τροχιακά (δεσμικά τροχιακά). Υπάρχουν άλλα τρία τροχιακά με ψηλότερα αντιστοιχία επίπεδα ενέργειας τα οποία στην κανονική κατάσταση του μορίου είναι χωρίς ηλεκτρόνια (Σχήμα 10.26). Το ηλεκτρόνιο από κάθε μία συμπληρωμένη τροχιά μπορεί, θεωρητικά, να πάει σε οποιαδήποτε από τις ασυμπλήρωτες, εφ' όσον του δοθεί, σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η απαιτούμενη ενέργεια. Άρα θεωρητικά υπάρχουν εννέα πιθανές διεγέρσεις των ηλεκτρονίων στον εκτεταμένο δεσμό π που θα αντιστοιχούν σε ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες εννέα διαφορετικών συχνοτήτων. Θα πρέπει όμως να έχουμε υπ' όψη μας ότι οι διεγέρσεις ηλεκτρονίων δεν έχουν όλες την ίδια πιθανότητα να γίνουν έστω και αν τους δοθεί η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της συγκεκριμένης συχνότητας. Υπάρχουν ορισμένοι κανόνες επιλογής, οι οποίοι δεν μας ενδιαφέρουν, αλλά με βάση αυτούς γνωρίζουμε ότι ορισμένες διεγέρσεις επιτρέπονται και συνεπώς παρατηρούνται ενώ άλλες δεν επιτρέπονται και γι' αυτό



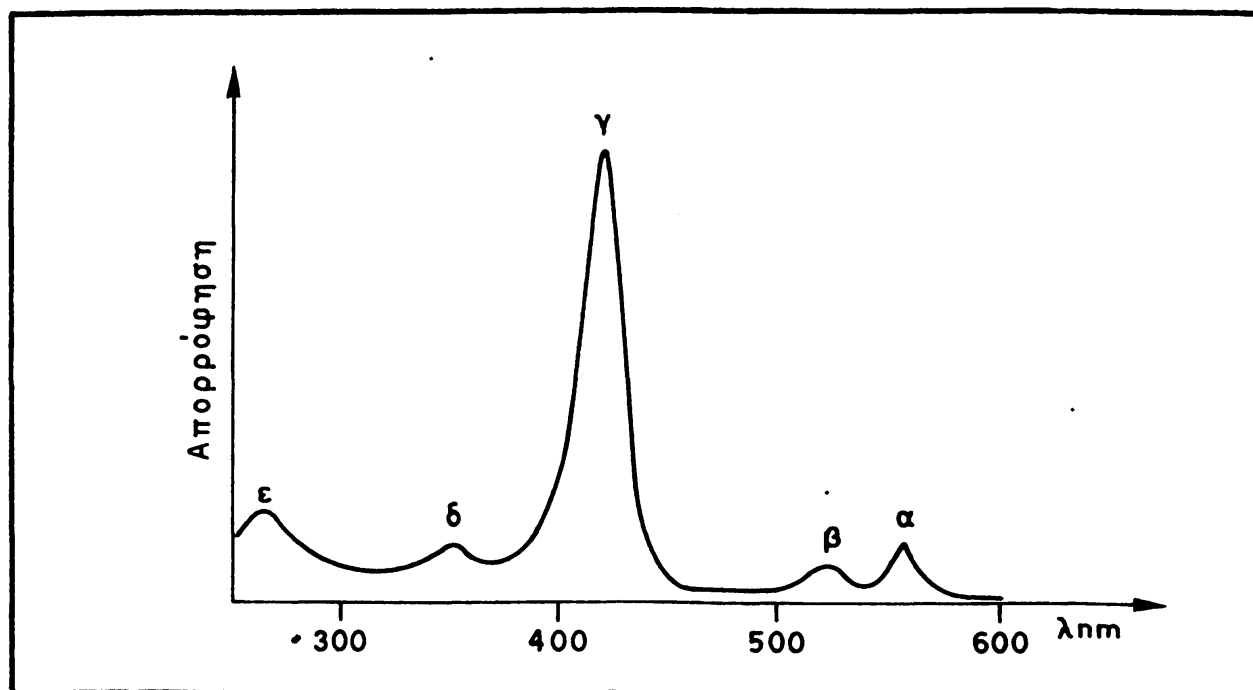
ΣΧΗΜΑ 10.26 Επίπεδα ενέργειας του 1,3,5 εξατριένιου και πιθανές διεγέρσεις ηλεκτρονίων.

δεν παρατηρούνται. Άρα για ένα συγκεκριμένο μόριο, το φάσμα απορρόφησης του δεν είναι παρά το σύνολο όλων των επιτρεπόμενων διεγέρσεων. Η ένταση της κάθε διεγέρσης εξαρτάται από την πιθανότητά της να πραγματοποιηθεί και γι' αυτό τον λόγο βλέπουμε στο φάσμα συγκεκριμένων μορίων (π.χ. αίμης στο Σχήμα 10.27) να υπάρχουν πολλές ταινίες απορρόφησης (α, β, γ, δ, ε) η κάθε μία σε διαφορετικό μήκος κύματος και με διαφορετική ένταση απορρόφησης*.

Αρκετά από τα μόρια που μας ενδιαφέρουν στην βιολογική χημεία έχουν κάποιο χρώμα (π.χ. αίμη κόκκινο, χλωροφύλλη πράσινο, φλαβίνη κίτρινο κλπ.) Το χρώμα κάθε ουσίας εξαρτάται από τα μήκη κύματος ορατού φωτός (ή τα χρώματα της βριδίας αν θέλετε) που απορροφά η συγκεκριμένη ουσία. Κάθε ουσία έχει το χρώμα ή συνδυασμό χρωμάτων που δεν απορροφά. Για παράδειγμα η χλωροφύλλη απορροφά την περιοχή του μπλέ και κόκκινου φωτός, άρα δεν απορροφά το πράσινο που είναι και το χρώμα που

* Ο ορισμός και η σχέση της έντασης απορρόφησης με την συγκέντρωση της χρωμοφόρου ουσίας σε ένα διάλυμα αναπτύσσεται στο Κεφάλαιο 19.



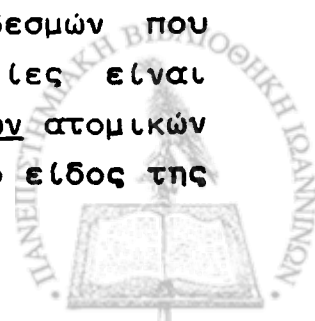


ΣΧΗΜΑ 10.27 Φάσμα απορρόφησης της αιμοσφαιρίνης στο ορατό φως και το εγγύς υπεριώδες. Φαίνονται πέντε διαφορετικές ταινίες απορρόφησης (α, β, γ, δ, ε).

βλέπουμε δηλαδή "που έχει". Όπως θα δούμε στην αναλυτική χημεία η ύπαρξη φασμάτων απορρόφησης με έντονες ταινίες απορρόφησης σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, θα μας αποβεί πολύ χρήσιμη σε αναλυτικές μετρήσεις και προσδιορισμούς.

10.10 Ανακεφαλαίωση

Τα ανόργανα και οργανικά πολυατομικά μόρια δεν υπακούουν τους απλούς κανόνες για τους ομοιοπολικούς δεσμούς που αναπτύξαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Για να εξηγηθεί η πολυπλοκότητα αυτή επινοήθηκε η διαδικασία του υβριδισμού όπου σχηματίζονται καινούργια και ισοδύναμα ατομικά τροχιακά από τα ήδη υπάρχοντα που δεν είναι ισοδύναμα. Ο υβριδισμός επιτρέπεται επειδή η εξίσωση Schrodinger επιδέχεται και τον συνδυασμό λύσεων σαν μια καινούργια λύση, αλλά και επιβεβαιώνεται πειραματικά από την ισοδυναμία των δεσμών που προκύπτουν και από το ότι οι μεταξύ των δεσμών γωνίες είναι αυτές που προβλέπονται από την ύπαρξη υβριδοποιημένων ατομικών τροχιακών. Σε κάθε περίπτωση για να αποφασίσουμε το είδος της



υβριδοποίησης θα πρέπει να γνωρίζουμε τα συναφή πειραματικά δεδομένα (γωνίες δεσμών, στερεοδομή του μορίου) και σύμφωνα με τους κανόνες που αναπτύξαμε θα είμαστε σε θέση να προβλέψουμε το είδος του υβριδισμού και το είδος των δεσμών που προκύπτουν.

Τους ομοιοπολικούς δεσμούς είδαμε ότι πρέπει να τους κατατάξουμε σε δύο κατηγορίες: τους δεσμούς σ , με υπολογισιμη πιθανότητα να βρεθούν τα κοινά ηλεκτρόνια στην νοπή γραμμή που ενώνει τους δύο πυρήνες και τους δεσμούς π όπου αυτή η πιθανότητα είναι μηδέν. Είδαμε ότι ο γνωστός μας διπλός δεσμός είναι ένας δεσμός σ και ένας δεσμός π , ενώ ο τριπλός δεσμός είναι ένας δεσμός σ και δύο δεσμοί π μεταξύ των δεσμευομένων ατόμων. Επίσης, σε ορισμένες ανόργανες ρίζες και σε πολλά οργανικά μόρια, αρκετά με βιολογικό ενδιαφέρον, υπάρχουν εκτεταμένοι δεσμοί π , που προκύπτουν από σύντηξη εναλλασσόμενων δεσμών π πάνω σε ένα μόριο. Κάθε δεσμός περιγράφεται και από το αντίστοιχο μοριακό τροχιακό (δεσμικό) που έχει ένα συγκεκριμένο επίπεδο ενέργειας. Η μετάβαση του ηλεκτρονίου από το δεσμικό τροχιακό στο αντιδεσμικό, απαιτεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ενέργειας ίσης προς την διαφορά ενεργειών (αντιδεσμική-δεσμική). Αυτό αποτελεί την βάση της φασματοφωτομετρίας δηλ. συγκεκριμένες ουσίες απορροφούν φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και σε ορισμένη ένταση, την οποία και θα εξετάσουμε στο κεφάλαιο της αναλυτικής χημείας.

Το ότι όλοι οι δεσμοί έχουν κάποια ενέργεια μας λέει αυτόματα ότι και η ενέργεια κάθε μορίου θα πρέπει να είναι το άθροισμα των επί μέρους ενεργειών του κάθε δεσμού του μορίου. Οπότε θα πρέπει να εξετάσουμε πως ορίζουμε αυτή την ενέργεια του μορίου και πως αλλάζει στις χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το κάθε μόριο.



ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

R.Hubbard, A.Knopf "Molecular Isomers in Vision"
 L.Melander "Polar Bonds" J.Chem. Education 49, 687, (1972).
 R.J.Gillespie "The Electron - Pair Repulsion Model for
 Molecular Geometry" J.Chem.Education 47, 18, (1970).
 C.Levinthal "Molecular Model Building by Computer" Scientific
 American, June 1966, pp.42-52.
 R.Breslow "The Nature of Aromatic Molecules" Scientific
 American, August 1972, pp. 33-40.



ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

11.1 Εισαγωγή

Από τα πολύ παλιά χρόνια είχε διαπιστωθεί ότι αρκετές αναμειξεις υλικών οδηγούσαν σε βίαιη απελευθέρωση θερμότητας κατά την μετατροπή τους σε καινούργιες ουσίες (δηλ. προϊόντα). Επίσης ήταν γνωστό ότι σε άλλες περιπτώσεις για τον σχηματισμό καινούργιων ουσιών δεν αρκούσε η απλή ανάμειξη των αντιδρώντων αλλά χρειαζόταν επιπρόσθετα και προσθήκη θερμότητας στα αντιδρώντα. Με τις προόδους της Φυσικής στον 18ο και 19ο αιώνα έγινε κατανοητό ότι οι χημικές αντιδράσεις ανήκαν σε δύο γενικές κατηγορίες: αυτές που απελευθερώνουν ενέργεια (εξερχονικές) και αυτές που απαιτούν ενέργεια (ενδερχονικές). Σ' αυτό το κεφάλαιο θα εξετάσουμε τις ενεργειακές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης και θα τις συσχετίσουμε με τις ενέργειες των διάφορων δεσμών του μορίου. Θα πρέπει όμως πριν καταπιαστούμε με τις χημικές αντιδράσεις να εξετάσουμε και πάλι μερικούς νόμους της θερμοδυναμικής και την φύση της θερμότητας.

11.2 Πρώτος και δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής. Θερμότητα σαν ενέργεια.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής είναι το αξίωμα διατήρησης της ενέργειας που τώρα όμως περιλαμβάνει και την θερμότητα σαν μια από τις πιθανές μορφές ενέργειας που μπορούν είτε να δοθούν ή να εξαχθούν (παρθούν) από ένα σύστημα. Σαν σύστημα εννοούμε ένα υλικό σώμα ή κάτι το οποίο να έχει εμφανή όρια. Στην θερμοδυναμική αναγνωρίζουμε δύο ειδών συστήματα: τα ανοικτά και τα κλειστά. Τα κλειστά συστήματα μπορούν να πάρουν ή να δώσουν ενέργεια από το περιβάλλον, όχι όμως μάζα. Ενώ τα ανοικτά συστήματα μπορούν να ανταλλάξουν με το περιβάλλον και ενέργεια και μάζα. Τα κλειστά συστήματα είναι οπωσδήποτε πιο εύκολο να μελετηθούν. Ας έχουμε όμως υπ' όψη μας ότι ο ζών οργανισμού, από το κύτταρο μέχρι και ολόκληρο τον οργανισμό

είναι ένα ανοικτό σύστημα. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούμε να εφαρμόσουμε όλες τις γενικεύσεις κλειστών συστημάτων για την θερμοδυναμική του κυττάρου. Μπορούμε όμως να μελετήσουμε την θερμοδυναμική των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο κύτταρο, έχοντας υπ' όψη το γεγονός ότι αυτό αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση στην θερμοδυναμική του κυττάρου.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής είναι μια διατύπωση για την φύση της θερμότητας σαν μορφή ενέργειας. Για τις υπόλοιπες μορφές ενέργειας είναι δυνατή η 100% μετατροπή τους από την μία στην άλλη. Αντίθετα ενώ είναι δυνατή η πλήρης μετατροπή μιας μορφής ενέργειας (π.χ. μηχανική) σε θερμότητα το αντίστροφο δεν είναι δυνατό. Δηλαδή κατά την μετατροπή της θερμότητας σε κάποιας άλλης μορφής ενέργεια αξιωματικά ένα μέρος της θερμότητας δεν θα μετατραπεί σ' αυτή την μορφή της ενέργειας. Αυτό το μέρος της θερμότητας είναι που δαπανάται για την αύξηση της εντροπίας στο σύστημα κάτι που θα εξετάσουμε σε κατοπινές παραγράφους. Μια άλλη διατύπωση του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής είναι ότι δεν μπορεί να εξαχθεί θερμότητα από ένα κρύο σώμα και να δοθεί σε ένα ζεστό σώμα χωρίς την προσθήκη έξωθεν ενέργειας, δηλ. η θερμότητα ρέει πάντα από το θερμότερο στο ψυχρότερο σώμα.

Με απλά λόγια ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής λέει ότι σε ένα σύστημα η διαφορά εσωτερικής ενέργειας, ΔU , πριν και μετά μια διεργασία ισούται με το άθροισμα της προστιθέμενης θερμότητας, Q , και του επιτελούμενου πάνω στο σύστημα έργου, W :

$$\Delta U = Q + W$$

Άρα η προσθήκη έξωθεν ενέργειας με την μορφή θερμότητας Q , ή έργου W αυξάνει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Αντίθετα η αφαίρεση θερμότητας ή/και η παραγωγή έργου από το σύστημα ελαττώνει την εσωτερική ενέργεια του συστήματος, οπότε το πρόσημο των Q και W στην πιο πάνω εξίσωση γίνονται αρνητικά.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής και το θεώρημα διατήρησης της ενέργειας έχουν μια πολύ ενδιαφέρουσα ιστορία που αξίζει να αναφέρουμε. Η πρώτη τους διατύπωση έγινε από τον

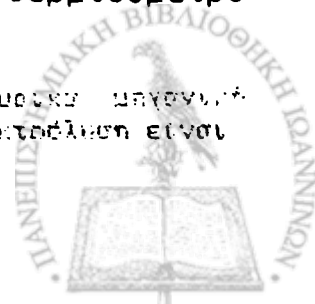


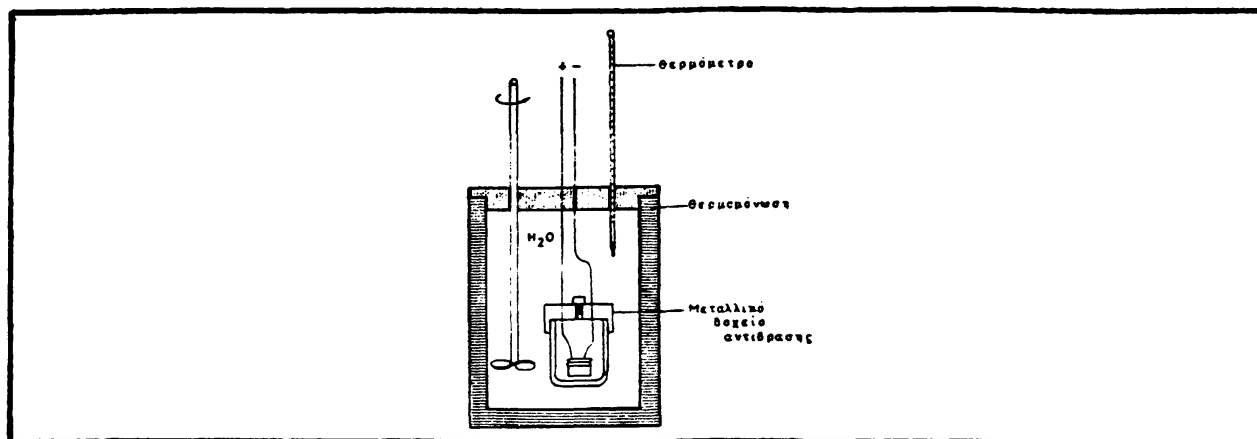
Γερμανό γιατρό Julius Meyer το 1842 όταν ταξίδευε στην Αφρική σαν γιατρός σε ένα Γερμανικό πλοίο. Καθώς σταμάτησε σε ένα λιμάνι κοντά στον Ισημερινό, χρειάστηκε να κάνει φλεβοτομή (συνηθισμένη ιατρική αγωγή της εποχής) σε έναν άρρωστο Αφρικανό. Παρατήρησε ότι το αίμα του ήταν πολύ κόκκινο (οξυγονωμένο) και στην αρχή νόμισε ότι είχε κόψει κατά λάθος μια αρτηρία (που έχει όντως αίμα με πολύ κόκκινο χρώμα). Διαπίστωσε όμως ότι κάθε άλλο παρά λάθος είχε κάνει και ότι πράγματι το φλεβικό αίμα των Αφρικανών ήταν πολύ πιο οξυγονωμένο από το αντίστοιχο των Ευρωπαίων. Αυτό σήμαινε ότι η κατανάλωση οξυγόνου από τους Αφρικανούς ήταν λιγότερη από αυτή των Ευρωπαίων. Ήταν γνωστό τότε ότι το οξυγόνο είναι απαραίτητο για την πλήρη καύση οργανικών ουσιών και συνεπώς τροφών. Ο Meyer συνεπέρανε ότι εξ αιτίας της μεγάλης θερμοκρασίας στην Αφρική οι κάτοικοί της δεν χρειαζόντουσαν τόσες πολλές καύσεις όσες οι Ευρωπαίοι που ζούσαν σε πιο ψυχρό κλίμα. Άρα η κατανάλωση του οξυγόνου είναι ανάλογη της ενέργειας που απαιτείται από τον οργανισμό. Συνεπώς ενέργεια δεν δημιουργείται εκ του μηδενός ούτε καταστρέφεται αλλά στο σύστημα περιβάλλον και ανθρώπινος οργανισμός, όση ενέργεια απαιτεί ο τελευταίος και δεν παίρνει από την θερμοκρασία του περιβάλλοντος την παίρνει από τις καύσεις του οξυγόνου. Είναι πραγματικά εκπληκτικό πώς το αξίωμα αυτό που είναι βασικός κανόνας όλων των θετικών επιστημών ξεκίνησε από μία τόσο κοινή παρατήρηση!

11.3 Μέτρηση της θερμότητας (ελκυσόμενης ή απαιτούμενης) μιας αντίδρασης.

Οι χημικές αντιδράσεις σε πρώτη φάση εκδηλώνουν τις ενεργειακές τους απαιτήσεις υπό μορφή θερμότητας*. Η θερμότητα που παράγεται ή απαιτείται σε μια αντίδραση μπορεί να μετρηθεί αρκετά εύκολα με μια συσκευή που ονομάζεται θερμιδόμετρο

* Οι αντιδράσεις που συνοδεύονται από εκρήξεις παράγουν φυσικά μηχανική ενέργεια, ενώ το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται κατά την ηλεκτρόλυση είναι ηλεκτρική ενέργεια.





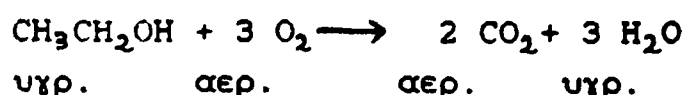
ΣΧΗΜΑ 11.1 Παράδειγμα διάταξη θερμιδομέτρου.

(calorimeter) (Σχήμα 11.1). Αποτελείται από ένα μεγάλο δοχείο με πολύ καλή θερμομόνωση όπου μέσα στο δοχείο υπάρχει μια μεγάλη ποσότητα νερού και μπορεί να τοποθετηθεί ένα ερμητικά κλειστό μεταλλικό δοχείο που περιέχει τα αντιδρώντα. Το νερό έχει πολύ μεγάλη θερμοχωρητικότητα σε σύγκριση με το μεταλλικό δοχείο. Ακριβώς εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητας του νερού η θερμότητα η οποία προστίθεται ή αφαιρείται από το νερό, εξ αιτίας της χημικής αντίδρασης, προκαλεί μικρή σχετικά αύξηση της θερμοκρασίας. Υπενθυμίζουμε ότι η θερμότητα ΔQ ισούται με $\Delta Q = m c \Delta T$, όπου $m c =$ θερμοχωρητικότητα. Άρα με δεδομένο το ΔQ όσο μεγαλύτερη η θερμοχωρητικότητα τόσο μικρότερη η αλλαγή της θερμοκρασίας ΔT .

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Η πλήρης καύση 5 g αιθυλικής αλκοόλης (υγρού) με O_2 σε 25 °C σε θερμιδομέτρο με όγκο H_2O 4L αυξάνει την θερμοκρασία του νερού κατά 8.9 °C. Να βρεθεί η θερμότητα καύσης της αιθυλικής αλκοόλης, σε KJ/mole.

Λύση: Η εξίσωση της καύσης είναι:



Σύμφωνα με τον βασικό κανόνα της θερμιδομετρίας:

$$\Delta Q = m c \Delta T$$



Στην συγκεκριμένη περίπτωση μας δίδονται:

$$m = 4.000 \text{ g (H}_2\text{O, 25 }^\circ\text{C)}$$

$$c = 4,18 \text{ J/g }^\circ\text{C}$$

και $\Delta T = 8,9 \text{ }^\circ\text{C}$

Άρα: $\Delta Q = 4.000 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J/g }^\circ\text{C} \cdot 8,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta Q = 148.478 \text{ J ή } 148,48 \text{ kJ}$$

Η θερμότητα αυτή εκλύεται από 5 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$. Άρα $\Delta Q = 29,69 \text{ kJ/g}$. Το μοριακό βάρος της αιθανόλης είναι 46 g/mole , άρα η θερμότητα που εκλύεται κατά την πλήρη καύση της αιθανόλης είναι:

$$46 \text{ g/mole} \times 29,69 \text{ kJ/g} = 1.366 \text{ kJ/mole}$$

Οι θερμοχωρητικότητες των μετάλλων είναι πολύ μικρές, συγκρινόμενες με αυτήν του H_2O , άρα δικαιολογημένα αγνοήσαμε την θερμοχωρητικότητα του μεταλλικού δοχείου.

11.4 Ορισμός της ενέργειας μιας αντίδρασης ή διεργασίας.

Στο παράδειγμα που δώσαμε στην 11.3 η αντίδραση των δύο αντιδρώντων (αιθανόλης και οξυγόνου) είχε σαν αποτέλεσμα την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού και την παραγωγή 1.366 KJ θερμότητας ανά γραμμομόριο αιθανόλης. Επειδή όλη η αντίδραση έγινε μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο χωρίς χορήγηση έξωθεν ενέργειας, για να ικανοποιηθούν οι όροι του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας θα πρέπει σε αυτή την αντίδραση τα αντιδρώντα να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα προϊόντα. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων είναι ίση με την εκλυόμενη ενέργεια (θερμότητα σ' αυτή την περίπτωση) που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας των 4L νερού που περιβάλλουν το μεταλλικό δοχείο όπου γίνεται η αντίδραση.

Αξιωματικά ορίζουμε την διαφορά ενέργειας, ΔE^* , μιας αντίδρασης ή διεργασίας σαν την ενέργεια των προϊόντων μείον την ενέργεια των αντιδρώντων.

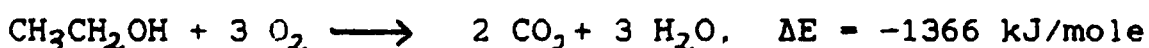
* Το σύμβολο Δ από τον διαφορικό λογισμό σημαίνει διαφορά μεταξύ δύο ποσότητας και μιας τελικής τιμής κάποιας μεταβλητής.



$$\Delta E = E(\text{προϊόντων}) - E(\text{αντιδρώντων})$$

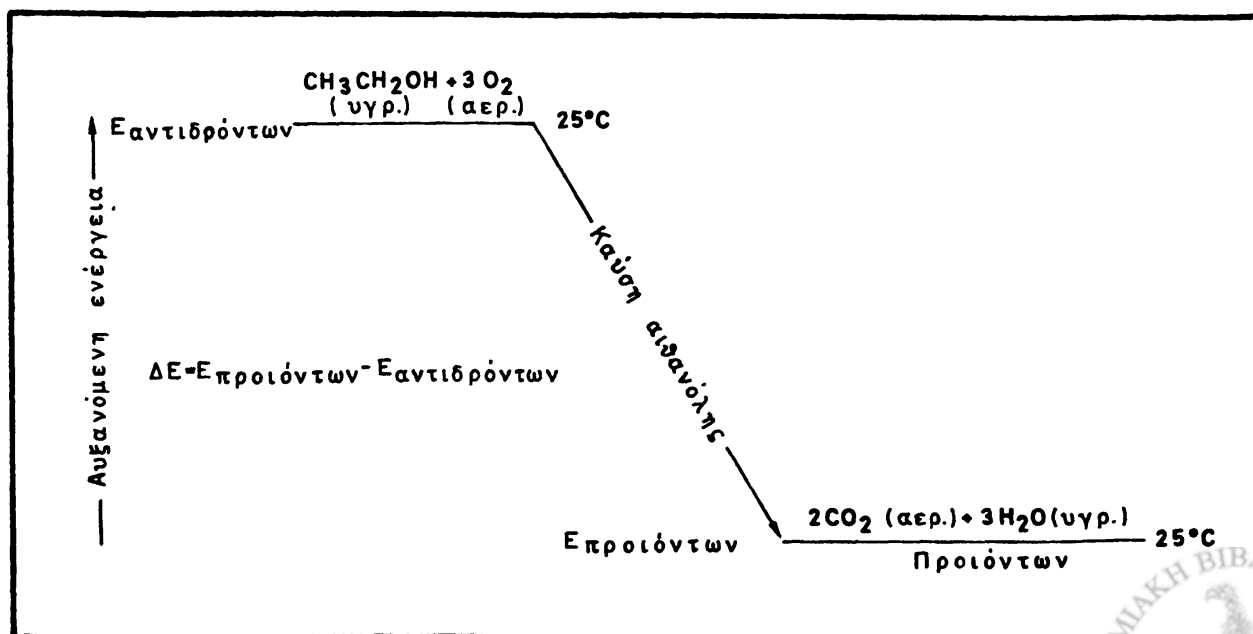
Τότε, εξ ορισμού, κάθε εξερχονική ή εξωθερμική αντίδραση, δηλ. αντίδραση όπου απελευθερώνεται ενέργεια θα έχει αρνητικό ΔE γιατί η ενέργεια των προϊόντων θα είναι μικρότερη της ενέργειας των αντιδρώντων. Με την ίδια λογική κάθε ενδερχονική ή ενδοθερμική αντίδραση, όπου και αναλίσκεται ενέργεια, θα έχει θετικό ΔE γιατί η ενέργεια των προϊόντων θα είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των αντιδρώντων.

Άρα, η πλήρης χημική εξίσωση της καύσης αιθανόλης είναι:

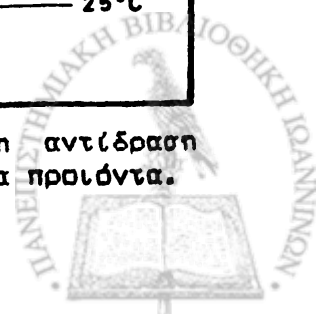


Το mole του παρόνομαστή αναφέρεται στην αιθανόλη συγκεκριμένα, και γενικά στο αντιδρόν με συντελεστή 1. Αν όλοι οι συντελεστές είναι διαφορετικοί από 1 τότε γίνεται διευκρίνιση.

Όταν αναφερόμαστε σε ενεργειακές αλλαγές μιας χημικής αντίδρασης ή διεργασίας τότε χρησιμοποιούμε το λεγόμενο ενεργειακό διάγραμμα όπου φαίνονται παραστατικά οι ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων (Σχήμα 11.2). Στην περίπτωση της καύσης της αιθανόλης (εξερχονική αντίδραση) η ενέργεια των αντιδρώντων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια των προϊόντων. Η

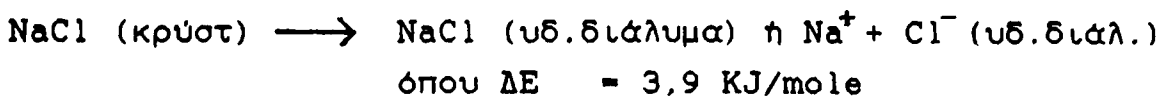


Σχήμα 11.2 Ενεργειακό διάγραμμα της καύσης αιθανόλης. Επειδή η αντίδραση είναι εξερχονική, η ενέργεια των αντιδρώντων είναι μεγαλύτερη από τα προϊόντα.

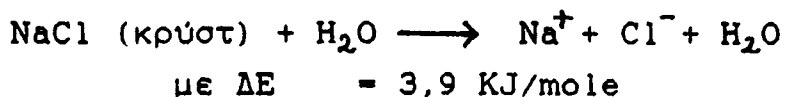


Η διαφορά ενέργειας ΔΕ είναι ανητική. Είναι αξιοσημείωτο ότι σε όλες τις χημικές διεργασίες και αντιδράσεις η μεταβλητή που μετράται πιο εύκολα είναι η διαφορά ενέργειας και όχι η ενέργεια αυτή καθ'εαυτή μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης (δηλ. προϊόντων και αντιδρώντων). Πράγματι, το αν μια αντίδραση θα προχωρήσει με/ή χωρίς την προσθήκη έξωθεν ενέργειας δεν εξαρτάται από την ενέργεια των αντιδρώντων (που πολλές φορές δεν μπορεί να μετρηθεί με την απαιτούμενη ακρίβεια) αλλά από την διαφορά ενέργειας μεταξύ των προϊόντων της αντίδρασης και των αντιδρώντων.

Αν στρέψουμε την προσοχή μας σε μια ενδοθερμική αντίδραση την διάλυση κρυστάλλων NaCl στο νερό:



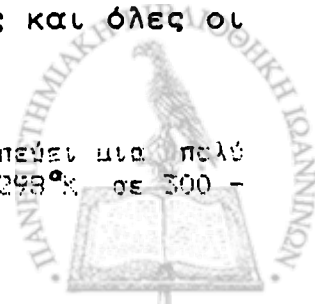
Αναλυτικότερα η αντίδραση μπορεί να γραφτεί σαν:

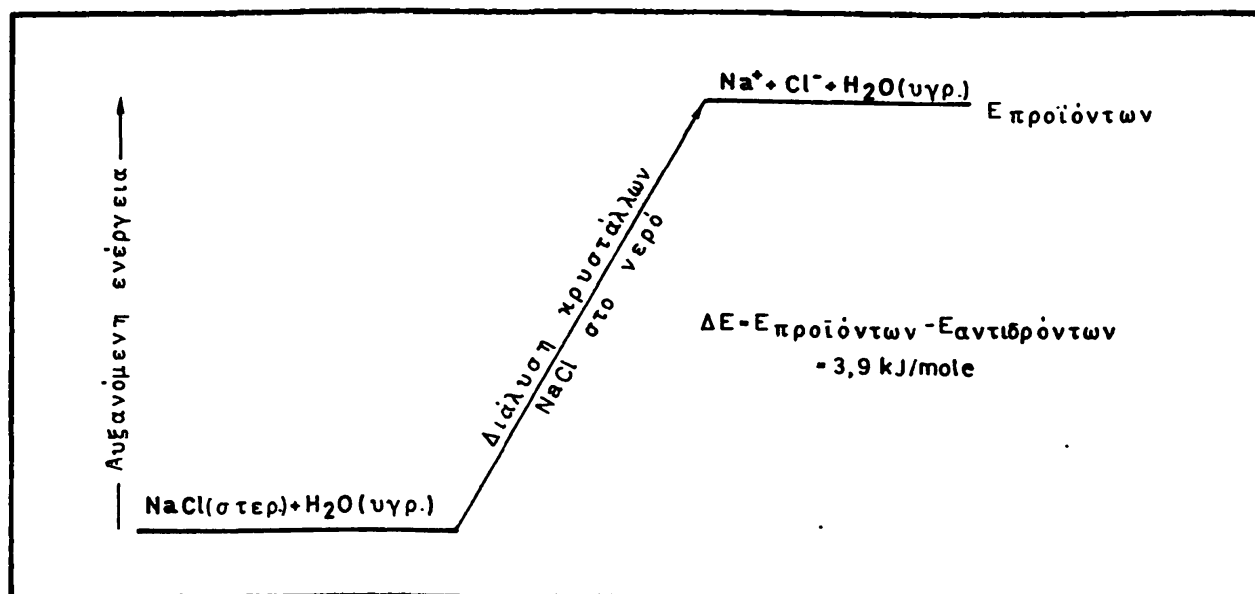


Αυτό σημαίνει ότι αν ρίξουμε κρυστάλλους αλατιού στο νερό δεν διαλύονται εκτός αν δοθεί μια μικρή ποσότητα έξωθεν ενέργειας. Η ενέργεια αυτή θα χρησιμοποιηθεί ώστε να υπερνικηθούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που ονομάζουμε ιοντικό δεσμό NaCl και να μπου στην υδατινή φάση το Na και Cl σαν Na^+ και Cl^- αντίστοιχα. Στο Σχήμα 11.3 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα για την διάλυση κρυστάλλων NaCl στο νερό. Σε αντίθεση με την καύση της αιθανόλης, εδώ έχουμε μια ενδεργονική αντίδραση οπότε η διάταξη αντιδρώντων και προϊόντων είναι αντίστροφη απ' ότι στην προηγούμενη περίπτωση.

Η πειραματική διάταξη που δείξαμε στο Σχήμα 11.1 μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τις αλλαγές ενέργειας κάτω από σταθερό όγκο και θερμοκρασία*. Αυτό είναι χρήσιμο ιδιαίτερα για πολλές αντιδράσεις όπου αναλλοσκονται και εκλύονται αέρια. Όμως πάρα πολλές εργαστηριακές αντιδράσεις καθώς και όλες οι

* Η αλλαγή θερμοκρασίας κατά 1-5°C του νερού αντιπροσωπεύει μια πολύ μικρή αύξηση της θερμοκρασίας στην αιώλυση κλίμακα (από 298°C σε 300 - 303°C).





ΣΧΗΜΑ 11.3 Ενεργειακό διάγραμμα για την διάλυση NaCl στο νερό. Η αντίδραση είναι ενδόθερμη και γι' αυτό τα αντιδρόντα έχουν μικρότερη ενέργεια από τα προϊόντα.

αντιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς γίνονται κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας. Θα πρέπει λοιπόν να ορίσουμε καινούργια μεγέθη που να ανταποκρίνονται σ' αυτή την πραγματικότητα.

11.5 Ενέργεια αντίδρασης κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας. Ενθαλπία.

Η ενθαλπία, H , είναι μια μεταβλητή που ορίζεται σαν το σύνολο της εσωτερικής ενέργειας U , και του γινομένου πίεσης P , και όγκου V , ενός συστήματος

$$H = U + PV$$

Με εσωτερική ενέργεια εννοούμε το σύνολο της ενέργειας (δυναμικής, κινητικής, ηλεκτρικής, κλπ.) που διαθέτει ένα σύστημα. Ο ορισμός της ενθαλπίας εκ πρώτης όψης μας ξενίζει. Αν έχουμε όμως ένα σύστημα στο οποίο επιτελείται κάποια χημική αλλαγή υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία τότε η αλλαγή ενθαλπίας του συστήματος ισούται με την θερμότητα που παράγεται ή αναλίσκείται από το σύστημα. Συνεπώς, αντί να μιλούμε για ΔE σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία (όπως στην



προηγούμενη παράγραφο είχαμε δει ΔΕ σε σταθερό όγκο και θερμοκρασία), έχουμε την ποσότητα ΔΗ που ορίζεται σαν:

$$\Delta H = H (\text{προϊόντων}) - H (\text{αντιδρώντων})^*$$

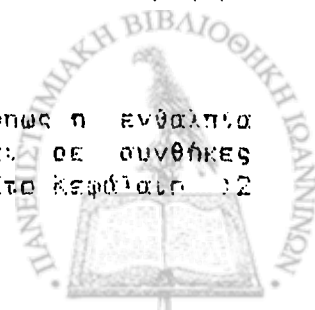
Για συντομογραφία έχουν καθιερωθεί οι όροι ενθαλπία αντίδρασης, που στην ουσία είναι αλλαγή ενθαλπίας εξ αιτίας της αντίδρασης όπως και ενθαλπία διάλυσης, ενθαλπία σχηματισμού που αναφέρονται αντίστοιχα στις διεργασίες διάλυσης μιας ουσίας σε ένα διαλύτη και του σχηματισμού ενός μορίου από άτομα. Στην περίπτωση καύσης της αιθανόλης κάτω από σταθερή θερμοκρασία και πίεση θα είχαμε ενθαλπία καύσης.

Τονίζουμε και πάλι την μεγάλη σημασία της ενθαλπίας σαν μετρήσιμου μεγέθους που ανταποκρίνεται στις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνονται οι εργαστηριακές αντιδράσεις και οι αντιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς. Για την μέτρηση της ενθαλπίας σε μια χημική αντίδραση χρειάζεται μια πειραματική διάταξη ανάλογη με αυτήν του Σχήματος 11.1 με την διαφορά ότι το δοχείο μέσα στο οποίο επιτελείται η χημική αντίδραση ή διεργασία θα πρέπει να είναι ανοικτό προς το εξωτερικό περιβάλλον (σταθερή πίεση = 1 atm, μεταβλητός όγκος).

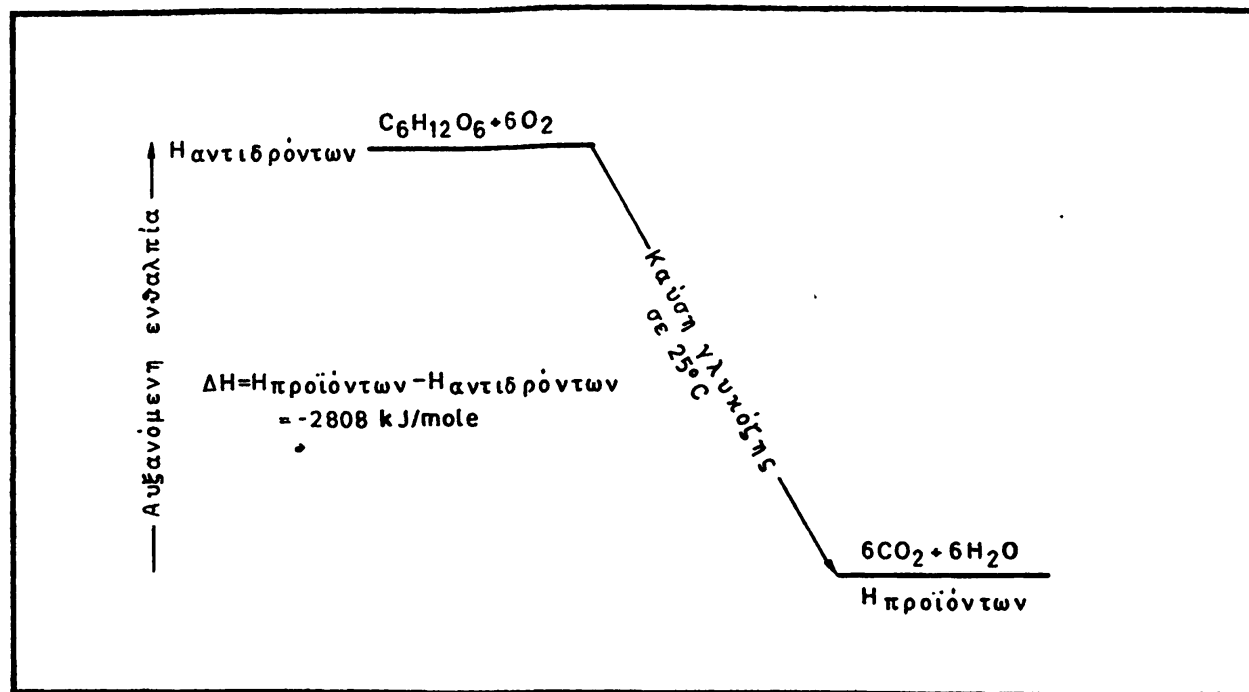
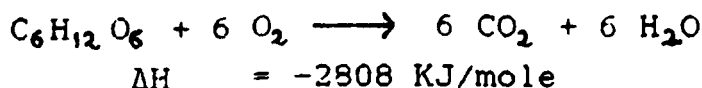
Αν κοιτάξουμε σε πίνακες θερμοδυναμικών δεδομένων θα δούμε ότι υπάρχει μια μικρή αλλά πραγματική και μετρήσιμη διαφορά μεταξύ της διαφοράς ενέργειας σε μια αντίδραση υπό σταθερόν όγκο και θερμοκρασία σε σύγκριση με την ίδια αντίδραση υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Η διαφορά φαίνεται όπου υπάρχει παραγωγή αερίων τα οποία σε συνθήκες 1 atm (κανονικές) καταλαμβάνουν χώρο 22,4 L/mole. Ωστε κατά την διαδικασία παραγωγής του αερίου, το αέριο είναι υποχρεωμένο να αναλώσει ενέργεια για να μπορέσει να "σπρώξει" τα μόρια του ατμοσφαιρικού αέρα και να καταλάβει για κάθε γραμμομόριο του τον χώρο των 22,4 L.

Τα ενεργειακά διαγράμματα για τις αλλαγές ενθαλπίας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων έχουν ακριβώς την ίδια μορφή

* Στην χημεία οι μετατροπές σε καταστατικές συναρτήσεις όπως η ενθαλπία και ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs (11.10) ορίζονται και σε συνθήκες αναφοράς οπότε και γράφονται σαν ΔH° και ΔG° αντίστοιχα. Στο κεφάλαιο 12 θα δούμε την σχέση μεταξύ ΔG° σε σταθερές τιμοθεσίας E_c.



όπως και αυτά για τις αλλαγές ενέργειας σε συνθήκες σταθερού όγκου και θερμοκρασίας. Για παράδειγμα η πλήρης καύση της γλυκόζης (Σχήμα 11.4).



ΣΧΗΜΑ 11.4 Αλλαγή ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση της γλυκόζης.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ενθαλπία ενός συστήματος είναι καταστατική συνάρτηση (state function) δηλαδή η τιμή της εξαρτάται από μεταβλητές του συστήματος (εσωτερική ενέργεια, πίεση και όγκο). Γι' αυτό, η αλλαγή ενθαλπίας ενός συστήματος από μια κατάσταση Α σε μια κατάσταση Β ισούται πάντα με την διαφορά ενθαλπίας της κατάστασης Α από την κατάσταση Β.

$$\Delta H(A,B) = H(B) - H(A)$$

Είναι δε η ποσότητα $\Delta H(A,B)$ ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο το σύστημα έχει περάσει από την κατάσταση Α στην κατάσταση Β.

Αρα αν έχουμε την χημική αντίδραση:



$$\text{τότε } \Delta H(A,B) = H(B) - H(A)$$

Ενώ για την αντιστροφή της αντίδρασης



$$\text{τότε } \Delta H(B,A) = H(A) - H(B) = -\Delta H(A,B)$$

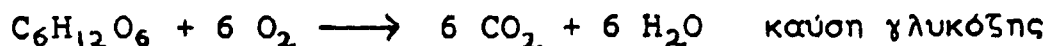


Δηλαδή αν για μια αντίδραση απαιτείται ή αναλύεται ενέργεια για την αντίστροφη αντίδραση θα αναλυθεί ή απαιτείται αντίστοιχα η ίδια ακριβώς ενέργεια. Αυτό το αξίωμα είχε διατυπωθεί μετά από πειράματα από τους Lavoisier και Laplace το 1770, πολύ πριν αρχίσει οποιαδήποτε συστηματική μελέτη χημικής θερμοδυναμικής. Η πιο πάνω απόδειξη δείχνει ότι το πόρισμα είναι απλή απόρροια του γεγονότος ότι η ενέργεια και η ενθαλπία είναι καταστατικές συναρτήσεις.

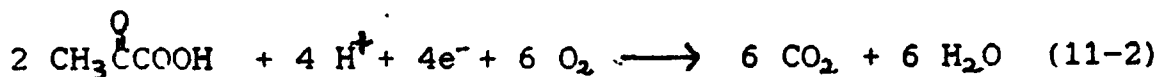
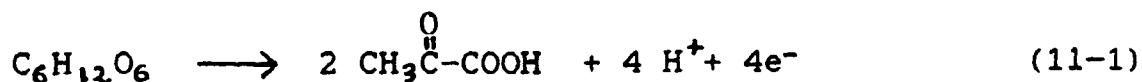
11.6 Ενθαλπία Αντιδράσεων. Νόμος του Hess.

Εξηγήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο ότι η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση και η αλλαγή της σε μια χημική αντίδραση ή διεργασία είναι πάντα ίση με την διαφορά ενθαλπίας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων και ότι είναι ανεξάρτητη των ενδιάμεσων διεργασιών. Άρα αν θέλουμε να υπολογίσουμε την αλλαγή ενθαλπίας σε μια χημική αντίδραση δεν έχουμε παρά να την αναλύσουμε σε επί μέρους αντιδράσεις, με γνωστά ΔH, και τότε το ΔH της αντίδρασης που μας ενδιαφέρει θα είναι το σύνολο των ΔH των επί μέρους αντιδράσεων.

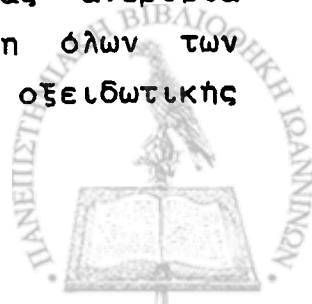
Για παράδειγμα:



Μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των αντιδράσεων

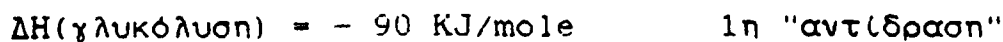


Η πρώτη αντίδραση, παραγωγή πυροσταφυλικού οξέος, υδρογονοιόντων και ηλεκτρονίων είναι η γνωστή μας ανερόβια γλυκόλυση. Η δεύτερη αντίδραση είναι η σύμπτυξη όλων των αντιδράσεων του κύκλου του Krebs και της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης.



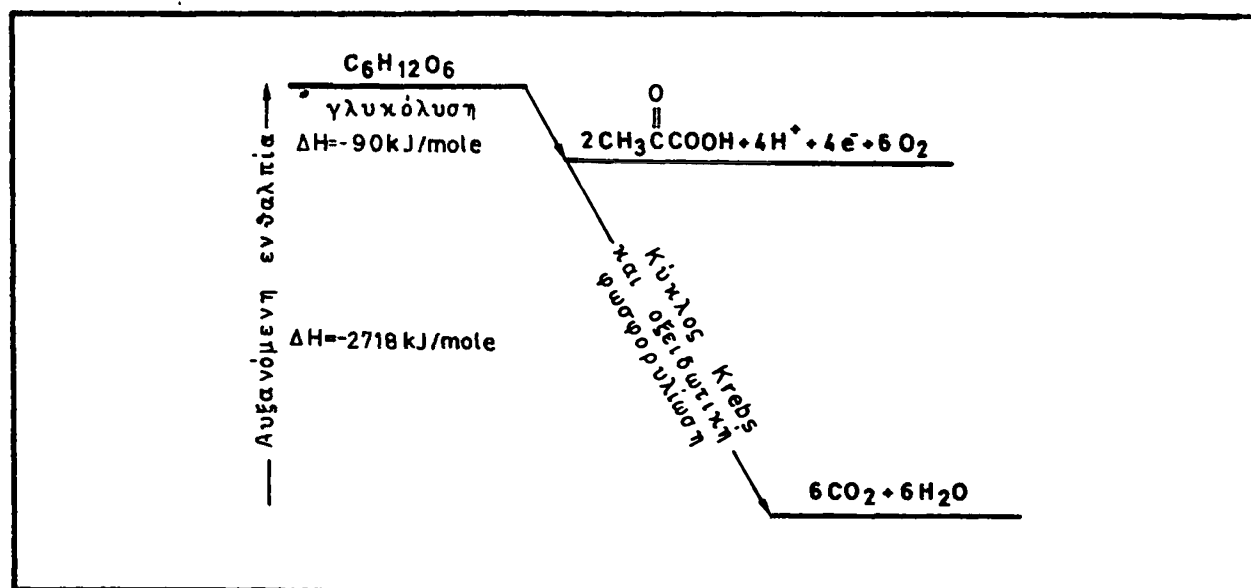
Το ότι οι (1) και (2) αποτελούν και αυτές με την σειρά τους άθροισμα πολλών διαδοχικών αντιδράσεων δεν μας ενοχλεί αφού είναι μια επιπρόσθετη εφαρμογή του νόμου του Hess.

Εχουμε λοιπόν:



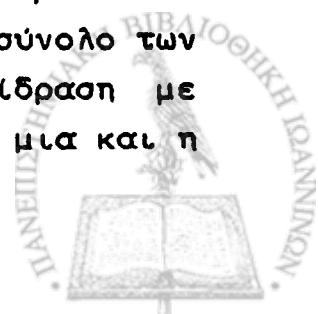
$$\begin{aligned} \text{Άρα: } \Delta H(\text{καύσης } \gamma\lambda\upsilon\kappa.) &= \Delta H(\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\lambda\upsilon\sigma\eta) + \Delta H(\text{krebs}) \\ &\quad (\text{οξειδ. φωσφορ}) \\ &= -(90) + (-2718) \\ &= -2808 \text{ KJ/mole} \end{aligned}$$

Το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα φαίνεται στο Σχήμα 11.5.



ΣΧΗΜΑ 11.5 Η πλήρης καύση της γλυκόζης σε δύο στάδια: γλυκόλυση (παραγωγή παρασσουλφικού, H^+ και e^-) και κύκλος Krebs και οξειδωτική φωσφορύλιση (παραγωγή CO_2 και H_2O). Η θέση των προϊόντων της γλυκόλυσης είναι σε συντήρηση κίτρινη για να είναι ευδιάκριτο το σχήμα.

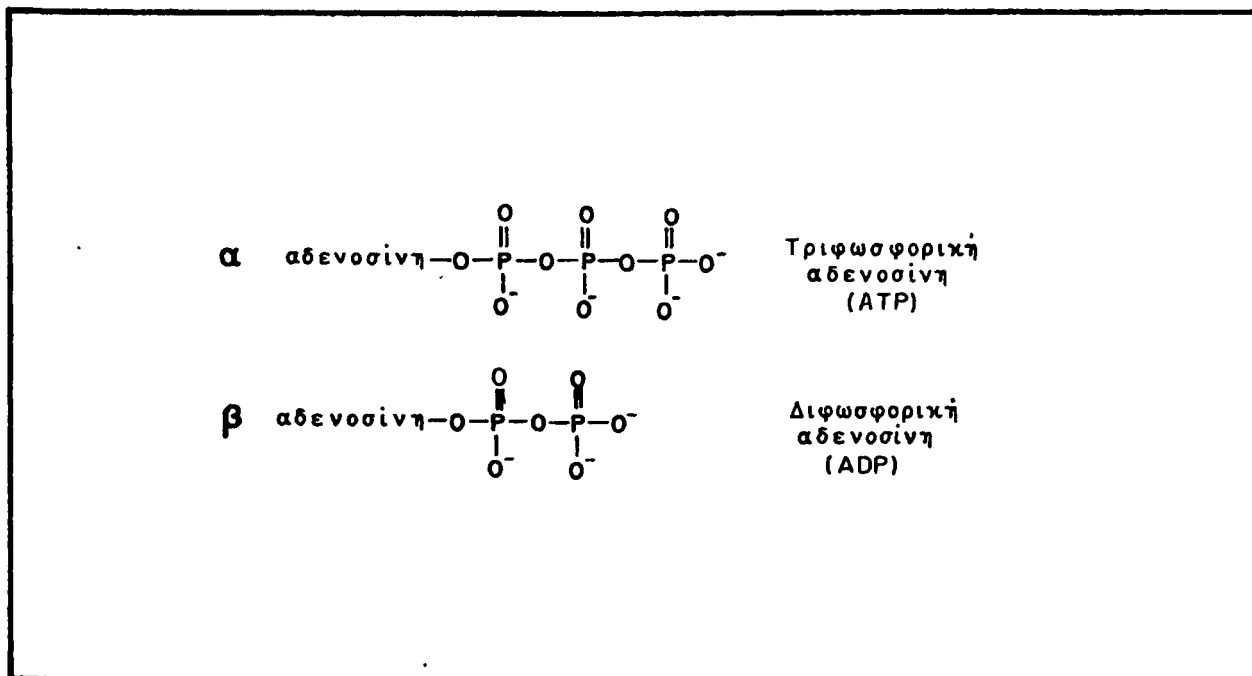
Είναι λοιπόν κατανοητό ότι ο νόμος του Hess μας επιτρέπει να προβλέψουμε την τιμή ΔH μιας αντίδρασης εφ' όσον γνωρίζουμε τις τιμές ΔH των επί μέρους αντιδράσεων. Ας σημειωθεί ότι οι επί μέρους αντιδράσεις δεν χρειάζεται να είναι και οι αντιδράσεις που χρησιμοποιούμε στην πραγματικότητα για την παρασκευή των προϊόντων από τα δεδομένα αντιδρώντα. Άρκει να είναι γνωστή η ΔH κάθε επί μέρους αντίδρασης και το σύνολο των επί μέρους αντιδράσεων να μας δίνει την αρχική αντίδραση με τους σωστούς συντελεστές. Αυτό άλλωστε αναμένεται μια και η



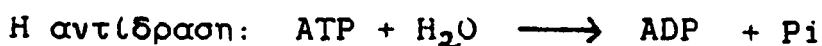
ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση χωρίς να εξαρτάται από τον συγκεκριμένο δρόμο με τον οποίο το σύστημα καταλήγει σε μια κατάσταση.

11.7 Ενεργειακές μεταβολές σε βιολογικές αντιδράσεις: ATP. η μονάδα ενέργειας στους ζώντες οργανισμούς.

Σας είναι γνωστό από το λύκειο ότι οι ζώντες οργανισμοί μετατρέπουν την ενέργεια από τις καύσεις τροφών σε μόρια ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη, Σχήμα 11.6) και τα μόρια ATP με την σειρά τους υδρολύονται σε ADP (διφωσφορική αδενοσίνη) και ανόργανο φωσφορικό ώστε η ενέργεια της αντίδρασης της υδρόλυσης να χρησιμοποιηθεί για να προχωρήσουν άλλες ενδεργονικές αντιδράσεις. Σ' αυτή την παράγραφο θα δούμε την χημική πλευρά του θέματος και μερικές βιολογικές επιπτώσεις.



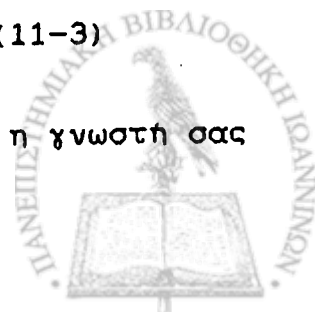
ΣΧΗΜΑ 11.6 Δομή τριφωσφορικής (α) και διφωσφορικής (β) αδενοσίνης σε pH 7.0. Η δομή της αδενοσίνης δεν έχει σημασία για ενέργεια υδρόλυσης του μορίου.



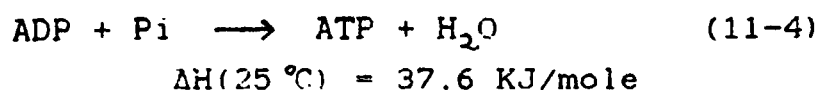
(11-3)

$$\Delta H (25^\circ\text{C}) = -37.6 \text{ KJ/mole}$$

όπου P_i είναι το ανόργανο φωσφορικό, είναι η γνωστή σας



εξεργονική υδρόλυση του ATP. Οπότε η βιοσύνθεση του ATP από ADP και Pi:

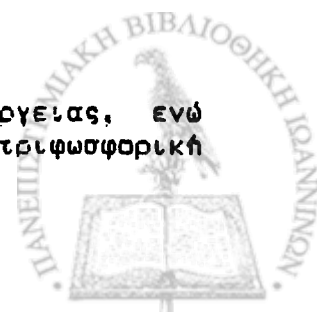


είναι ενδεργονική αντίδραση. Το πρόβλημα ενός ζώντος οργανισμού είναι ότι οποιαδήποτε στιγμή συμβαίνουν μέσα στο κύτταρο από 1000-5000 διαφορετικές αντιδράσεις. Ορισμένες από αυτές είναι εξεργονικές (κυρίως καύσεις) ενώ άλλες είναι ενδεργονικές (κυρίως συνθετικές αντιδράσεις). Σε αρκετές εξεργονικές αντιδράσεις ο οργανισμός κάνει σύζευξη μεταξύ της συγκεκριμένης εξεργονικής αντίδρασης και της σύνθεσης ATP από ADP και Pi (αντίδραση 4). Η σύζευξη γίνεται για όσες αντιδράσεις η απόλυτη τιμή της ΔH είναι μεγαλύτερη της ΔH βιοσύνθεσης ATP (αντίδραση 11-4). Ο τρόπος σύζευξης δεν μας ενδιαφέρει. παίρνουμε σαν δεδομένο το ότι γίνεται και βλέπουμε, ότι η συνολική ΔH και των δύο συζευγμένων αντιδράσεων (εξεργονικής και αντίδρασης 11-4) θα είναι αρνητική. Άρα η σύζευξη των δύο αντιδράσεων έχει σαν αποτέλεσμα το να προχωρήσουν και οι δύο, με συνολική $\Delta H < 0$.

Η ίδια ακριβώς λογική ισχύει και για τις αντιδράσεις του οργανισμού που απαιτούν ενέργεια. Σ' αυτές γίνεται σύζευξη της ενδεργονικής αντίδρασης με την υδρόλυση του ATP, εφ' όσον η απόλυτη τιμή της ΔH υδρόλυσης ATP είναι μεγαλύτερη της ΔH της ενδεργονικής αντίδρασης. Και πάλι η συνολική ΔH θα είναι αρνητική άρα και οι δύο αντιδράσεις θα προχωρήσουν.

Το πλεονέκτημα που έχει ο οργανισμός από αυτή την διάταξη είναι πολύ μεγάλο. Κατά πρώτο λόγο δεν αφήνει την χημική ενέργεια να χαθεί σαν θερμότητα, που θα του δημιουργούσε επιπρόσθετα προβλήματα. Ιδίως αν πρόκειται για ομοιόθερμο οργανισμό (όπως τα θηλαστικά και τα πτηνά). Επιπρόσθετα, το νόμισμα ενέργειας είναι ένα, το ATP*, οπότε η ενέργεια των εξεργονικών αντιδράσεων χρησιμοποιείται για την βιοσύνθεση

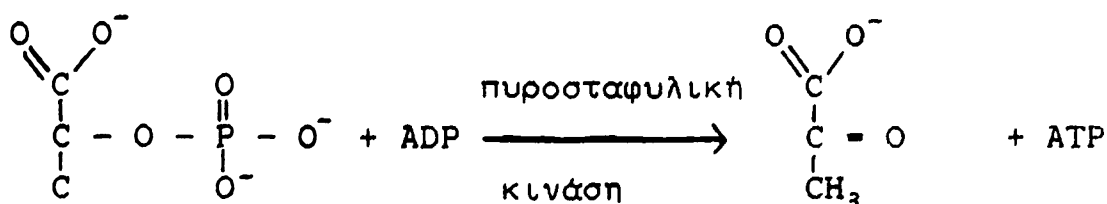
* Το ATP* είναι η ενεργή κατάσταση του ATP, η οποία είναι η νόμισμα αποθήκευσης ενέργειας, ενώ η υδρόλυση του ATP* δίνει ενέργεια για να γίνει το ADP και το GTP (τριφωσφορική γουανιλίνη) ή το UTP (ουριδυλική τριφωσφορική).



ΑΤΡ, ενώ η ενέργεια για την προαγωγή των ενδεργονικών αντιδράσεων αποκτάται από την υδρόλυση του ΑΤΡ.

Δίνουμε δύο παραδείγματα της χρήσης του ΑΤΡ σαν του νομισματος ενέργειας του οργανισμού:

α) Μετατροπή φωσφοενουλπυροσταφυλικού οξέως σε πυροσταφυλικό οξύ:



φωσφοενουλπυροσταφυλικό

πυροσταφυλικό

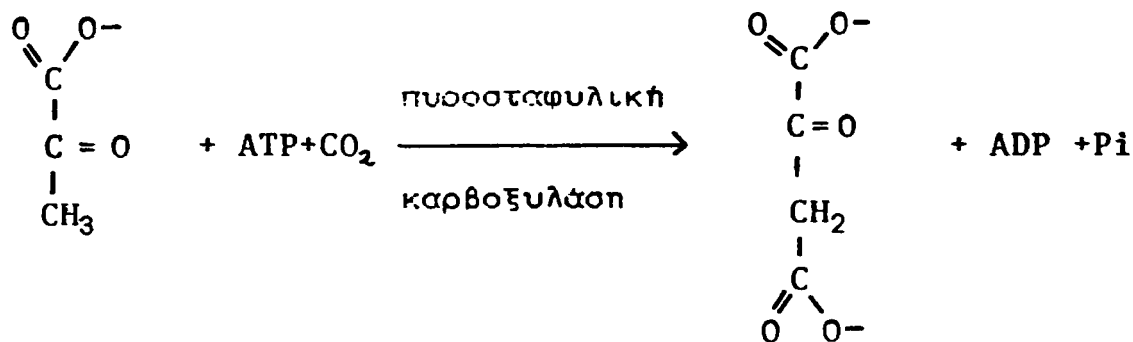
$$\Delta H(25^\circ\text{C}) = -33,4 \text{ kJ/mole}$$

Η ΔH της συνολικής αντίδρασης είναι μεγάλη και αν λάβουμε υπ' όψη ότι η βιοσύνθεση ΑΤΡ έχει $\Delta H = + 37,6 \text{ kJ/mole}$, τότε η ΔH της μετατροπής του φωσφοενουλπυροσταφυλικού σε πυροσταφυλικό είναι πάρα πολύ μεγάλη (-71 kJ/mole). Η σύζευξη των δύο αντιδράσεων, της εξεργονικής αποφωσφορυλίωσης του φωσφοενουλπυροσταφυλικού και της ενδεργονικής φωσφορυλίωσης του ΑΔΡ για σχηματισμό ΑΤΡ, γίνεται από το ένζυμο πυροσταφυλική κινάση (περισσότερα για τα ένζυμα-καταλύτες στο Κεφάλαιο 18). Είναι αξιοσημείωτο ότι σε όλες τις ενεργειακές συζεύξεις επιτελείται είτε βιοσύνθεση ενός μορίου ΑΤΡ ή υδρόλυση ενός μορίου ΑΤΡ, ανάλογα με τις ανάγκες της αντίδρασης.

β) Παραγωγή οξαλοξικού από πυροσταφυλικό:

Η αντίδραση αυτή είναι η πρώτη στην σειρά αντιδράσεων που ονομάζονται γλυκονεοχένεση και αφορούν την σύνθεση γλυκόζης από ενδιάμεσα του κύκλου του Krebs.





πυροσταφυλικό

οξαλοξικό

$$\Delta H = - 3,0 \text{ kJ/mole}$$

Και πάλι βλέπουμε ότι η ενδεργονική αντίδραση πυροσταφυλικού και διοξειδίου του άνθρακα που δίνει οξαλοξικό έχει αρκετά μεγάλη και θετική τιμή ΔH (34.6 kJ/mole) η οποία υπερνικάται εξ αιτίας της σύζευξης πάνω στο ένζυμο με την εξεργονική υδρόλυση του ATP σε ADP.

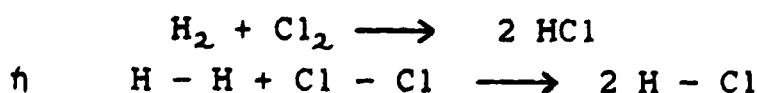
11.8 Ενθαλπία χημικών δεσμών

Όπως είδαμε στο 10 Κεφάλαιο κάθε χημικός δεσμός συνοδεύεται από μια καινούργια (χαμηλότερη) τιμή στην ενέργεια των ηλεκτρονίων του δεσμού. Η ενέργεια του δεσμού όμως ορίζεται σαν η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ο συγκεκριμένος δεσμός. Δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστούν τα δύο άτομα του δεσμού και να βρεθούν το ένα στο $+\infty$ και το άλλο στο $-\infty$. Δηλαδή εκεί όπου η έλξη μεταξύ των δύο ατόμων θα είναι μηδέν. Αν θεωρήσουμε ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι σπάσιμο και δημιουργία συγκεκριμένων δεσμών τότε γνωρίζοντας την ενέργεια κάθε ενός από τους δεσμούς που σπάει ή δημιουργείται μπορούμε να προβλέψουμε την διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

Από το 1930 μέχρι σήμερα έχουν συσσωρευτεί οι τιμές ενθαλπίας όλων των πιθανών δεσμών μεταξύ ατόμων (Πίνακας 11.1). Έχοντας επί όψη ότι η δημιουργία δεσμών απελευθερώνει ενέργεια και το σπάσιμο δεσμών απαιτεί ενέργεια μπορούμε να

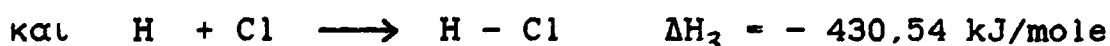
χρησιμοποιήσουμε τα δεδομένα του Πίνακα 11.1 για την πρόβλεψη της διαφοράς ενθαλπίας μιας δεδομένης αντίδρασης.

Ας δούμε για παράδειγμα την δημιουργία αερίου HCl από την αντίδραση H με Cl :



Αρα σε αυτή την αντίδραση σπάζουν οι δεσμοί H - H και Cl - Cl και δημιουργούνται δύο δεσμοί H - Cl.

Αναλυτικά για τις τρεις αντιδράσεις έχουμε:



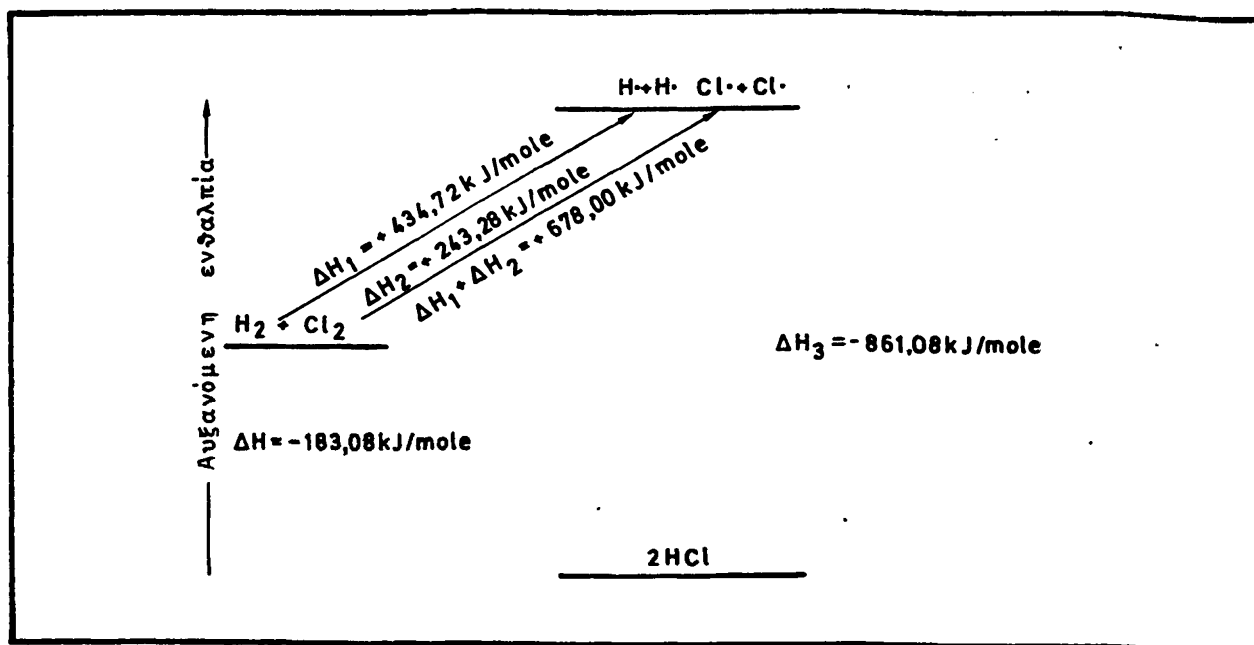
τότε η ΔH της αντίδρασης είναι:

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + 2 \Delta\text{H}_3, \text{ αφού σχηματίζονται δύο δεσμοί H-Cl}$$

$$\Delta\text{H} = 434,72 + 243,28 + 2 (-430,54) \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta\text{H} = -183,08 \text{ kJ/mole}$$

Σ' αυτή την περίπτωση μπορούμε να σχεδιάσουμε ένα ενεργειακό διάγραμμα που να δείχνει όλα τα ενδιάμεσα στάδια: σε πρώτη φάση το σπάσιμο των δεσμών H-H και Cl-Cl και σε δεύτερη φάση την δημιουργία δεσμού H-Cl (Σχήμα 11.7). Όπως και προηγούμενα με τον νόμο του Hess, οι διαδικασίες που επικαλούμαστε, δηλ. το σπάσιμο των δεσμών και η δημιουργία καινούργιων δεν είναι κατ' ανάγκη ο ακριβής τρόπος με τον οποίο επιτελείται η χημική αντίδραση. Όμως, χωρίς αμφιβολία κάποιος(οι) δεσμός(οι) πρέπει να σπάσει(ουν) και κάποιος(οι) άλλος(οι) να δημιουργηθεί(ουν), οπότε δικαιούμαστε να χρησιμοποιήσουμε αυτή την διαδικασία. Αν θέλετε, είναι μια άλλη εφαρμογή του νόμου του Hess.



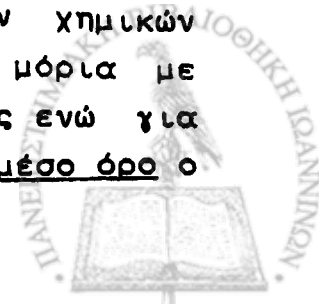
ΣΧΗΜΑ 11.7 Ενεργειακό διάγραμμα σχηματισμού HCl από H_2 και Cl_2 . Θεωρούμε ξεχωριστά το σπάσιμο ή την δημιουργία κάθε δεσμού όπως και στα πρόβλημα πιο πάνω.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1

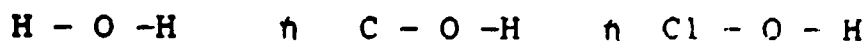
ΕΝΘΑΛΠΙΕΣ ΔΕΣΜΩΝ ΣΕ KJ/mole

H - H	436	H - F	565	C - H	415,1	C - C	305
F - F	155	H - Cl	430,5	C - F	484	C = C	613
Cl - Cl	243	H - Br	366	C - Cl	338	C ≡ C	890
Br - Br	193	H - I	299	C - Br	276		
I - I	151	H - O	464			C - N	305
O_2	497,4	H - N	388			C = O	743
N_2	945					C - O	360

Ο Πίνακας 11.1 μας δείχνει τις ενθαλπίες των διάφορων χημικών δεσμών. Οφείλουμε να προσέξουμε ότι οι τιμές για τα μόρια με μονοθενή άτομα (π.χ. H ή HCl) είναι αρκετά ακριβείς ενώ για τα πολυθενή άτομα (π.χ. O-H ή C-H) αποτελούν ένα μέσο όρο ο

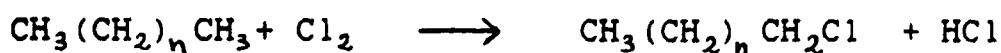


οποίος αντικατοπτρίζει τις διαφορές στην ενεργατικότητα ενός συγκεκριμένου δεσμού π.χ. (O-H) ανάλογα με το τι άλλο άτομο είναι δεσμευμένο με το δι- ή πολυσθενές άτομο:

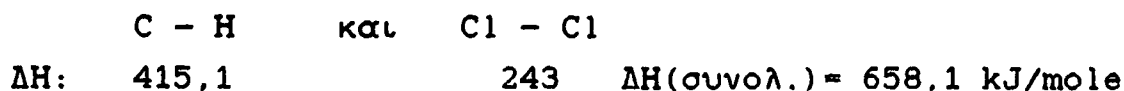


Το κάθε ένα από αυτά τα άτομα που σχηματίζουν τον δεύτερο δεσμό με το οξυγόνο έχουν διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ τους, οπότε π.χ. το υδρογόνο στο νερό θα δώσει σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι ο άνθρακας που με την σειρά του θα δώσει περισσότερο απ' ότι το χλώριο τα ηλεκτρόνια του προς το οξυγόνο. Συνεπώς όταν υπολογίζουμε ΔH αντιδράσεων από τον Πίνακα 11.1 ειδικά σε ότι αφορά σπάσιμο δεσμών πολυσθενών ατόμων ότι οι υπολογισμοί μας θα διαφέρουν σε ένα ποσοστό από την τιμή που προσδιορίζουν τα αντίστοιχα πειράματα:

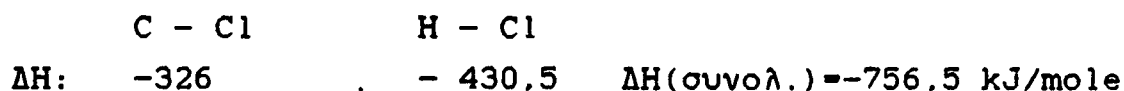
1. Χλωρίωση υδρογονανθράκων:



Δεσμοί που σπάνε (απαιτούν ενέργεια)

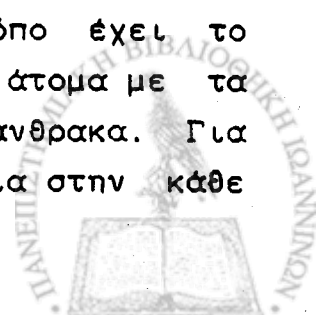


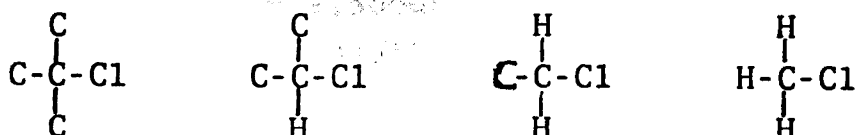
Δεσμοί που δημιουργούνται (απελευθερώνουν ενέργεια)



$$\text{Άρα: } \Delta H = 658,1 - 756,5 = -98,4 \text{ KJ/mole}$$

Η προσέγγιση του προβλήματος με αυτό τον τρόπο έχει το μειονέκτημα ότι δεν λαμβάνει υπ' όψη τα γειτονικά άτομα με τα οποία είναι δεσμευμένο το πολυσθενές άτομο του άνθρακα. Για παράδειγμα, ο δεσμός C-Cl έχει διαφορετική ενέργεια στην κάθε μια από τις πιο κάτω περιπτώσεις:

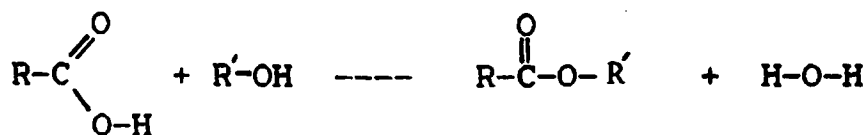




Η αντίδραση του χλωρίου με οποιονδήποτε υδρογονάνθρακα μας δίνει χλωρο-υδρογονάνθρακες, που θεωρούνται ισχυρές καρκινογόνες ουσίες. Αν λάβουμε υπ' όψη ότι η χλωρίωση είναι ο μέχρι στιγμής καλύτερος και αποτελεσματικότερος τρόπος για απολύμανση του πόσιμου νερού στα υδραγωγεία, τότε καταλαβαίνουμε την ανάγκη ελέγχου όλων των υγρών αποβλήτων που περιέχουν υδρογονάνθρακες και που τυχόν θα καταλήξουν στις πηγές πόσιμου νερού.

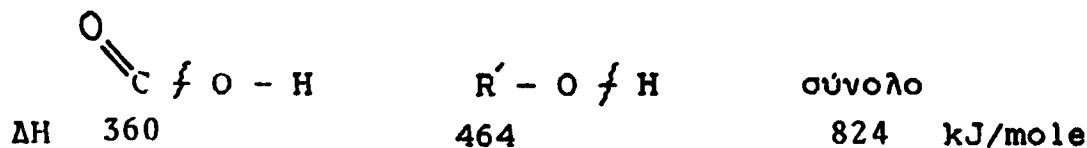
2. Εστεροποίηση οργανικών οξέων:

Τα οργανικά οξέα, με γενικό τύπο $\text{R}-\text{COOH}$ αντιδρούν με αλκοόλες, γενικός τύπος $\text{R}'\text{OH}$ σχηματίζοντας εστέρα RCOOR' και νερό:

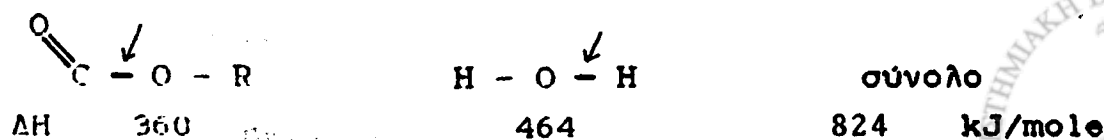


Αρα έχουμε:

Δεσμοί που σπάνε:



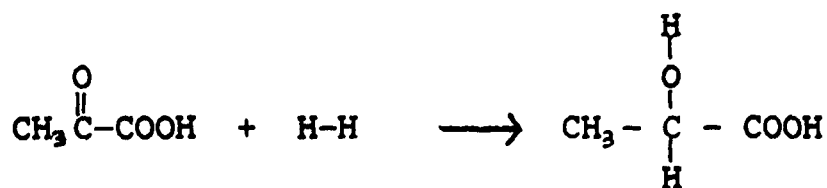
Δεσμοί που δημιουργούνται:



Άρα σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση το ΔΗ οποιασδήποτε εστεροποίησης πρέπει να είναι μηδέν!! Πράγμα που δείχνει ότι ορισμένες φορές αυτού του είδους η προσέγγιση μπορεί να οδηγήσει σε τελείως εξωπραγματικά αποτελέσματα.

3. Μετατροπή του πυροσταφυλικού σε γαλακτικό οξύ.

Η αντίδραση συμβαίνει στους μυς σε περιπτώσεις εξαιρετικής κόπωσης και σε πολλά βακτήρια κάτω από αναερόβιες συνθήκες (π.χ. *lactobacillus bulgaricus* στην παρασκευή γιαουρτιού!!).



πυροσταφυλικό

γαλακτικό

Άρα: Δεσμοί που σπάζουν και απαιτούν ενέργεια:

C - O	H - H	Σύνολο
743	436	1179 kJ/mole

Δεσμοί που σχηματίζονται και απελευθερώνουν ενέργεια

C - O	O - H	C - H	Σύνολο
360	463	412	1235 kJ/mole

Άρα απελευθερώνεται περισσότερη ενέργεια από τον σχηματισμό των νέων δεσμών από όση αναλίσκεται στο σπάσιμο των παλιών. Οπότε ΔΗ < 0.

$$\text{Και } \Delta\text{H} = 1179 - 1235 \text{ kJ/mole} = -56 \text{ kJ/mole}$$

Η τιμή ΔΗ που προσδιορίζεται πειραματικά είναι -32 kJ/mole.



Αρα φαίνεται ότι υπάρχει μια απόκλιση στον υπολογισμό! Και πάλι αν προσέξουμε πού σχηματίζονται οι δεσμοί θα δούμε ότι ο μεσαίος άνθρακας κάθε άλλο παρά τυπικός είναι τόσο στο πυροσταφυλικό όσο και στο γαλακτικό οξύ μια και έχει αριστερά μια μεθυλομάδα (τείνει να δώσει ηλεκτρόνια) και δεξιά μια καρβοξυλομάδα (μεγάλη τάση για να παίρνει ηλεκτρόνια). Ωστε οι τιμές για τους δεσμούς C=O, C-O, και C-H που χρησιμοποιήσαμε πιο πάνω αποτελούν μια όχι καλή προσέγγιση.

11.9 Σταθερότητα και αντιδραστικότητα μορίων

Ένα πράγμα που πρέπει να ξεκαθαρίσουμε, τώρα που έχουμε μελετήσει τις ενεργειακές μεταβολές στις χημικές αντιδράσεις, είναι η διαφορά μεταξύ σταθερότητας και αντιδραστικότητας ενός μορίου. Η σταθερότητα σημαίνει ότι σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία το μόριο δεν μεταβάλλεται αλλά παραμένει στην κατάσταση που είναι. Ενώ κάποιο ασταθές μόριο μεταβάλλεται σε κάποια άλλα μόρια (π.χ. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$). Αυτό όμως δεν αποκλείει την αντιδραστικότητα του σταθερού μορίου. Αντίθετα το ότι ένα σταθερό μόριο είναι και αντιδραστικό με κάποια συγκεκριμένα μόρια αυτόματα μας εισηγείται και τον μηχανισμό της αντίδρασης: ότι το σύμπλεγμα των δύο αντιδρώντων έχει σαν αποτέλεσμα το να διαταραχθεί η σταθερότητα του πρώτου μορίου και να είναι πιο εύκολη η δημιουργία καινούργιων μορίων.

Δεν θα αντεπεξέλθουμε διεξοδικά το θέμα της αντιδραστικότητας των μορίων τώρα αλλά αργότερα στο Κεφ. 18 (Κινητική). Για την ώρα πρέπει να κατανοήσουμε την σημασία των δύο όρων και το ότι ο ένας δεν αναιρεί αυτόματα τον άλλον, αλλά μπορούν να είναι ταυτόχρονα χαρακτηριστικά του ίδιου μορίου. Υπάρχει φυσικά και η κατηγορία των αδρανών μορίων και υλικών (π.χ. ευγενή αέρια) τα οποία όντως είναι πολύ σταθερά και καθόλου αντιδραστικά.

Όλα όσα αναφέραμε πιο πάνω ισχύουν όχι μόνο για μόρια αλλά και για συγκεκριμένους δεσμούς μέσα στα μόρια. Γενικά, πρέπει να έχουμε υπ' όψη μας ότι πολλοί δεσμοί είναι σταθεροί (ΔΗ) αλλά κανένας δεν είναι αδιάσπαστος. Απλώς



απαιτούνται οι κατάλληλες γι' αυτό συνθήκες, και που οι μελετήσετε διεξοδικά στην οργανική χημεία.

11.10 Ελεύθερη Ενέργεια κατά Gibbs. Εντροπία.

Εκτός από την ενθαλπία υπάρχει ένα άλλο μέγεθος (και αυτό καταστατική συνάρτηση όπως η H) που ορίζεται σαν G , ή ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs*

$$G = H - T S$$

και $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας

όπου H η ενθαλπία, T η απόλυτη θερμοκρασία και S η εντροπία του συστήματος. Με απλά λόγια, η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs είναι το ποσόν της ενέργειας που απομένει σε μια διεργασία αν αφαιρέσουμε την απαραίτητη σπατάλη σε θερμότητα. $T\Delta S$, εξ αιτίας του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής. Δηλαδή η ενθαλπία σε μια αντίδραση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξ ολοκλήρου και να μετατραπεί σε έργο. Η ποσότητα που μπορεί να μετατραπεί σε έργο είναι η ΔG , που προκύπτει από την απαραίτητη θερμότητα που χάνεται, ή δεν είναι μετατρέψιμη σε έργο εξ αιτίας της αύξησης της εντροπίας ΔS .

Σας είναι γνωστό από την Φυσική ότι σε κάθε σύστημα αν δεν δοθεί έξωθεν ενέργεια, τότε μετά από ένα χρονικό διάστημα το σύστημα θα φτάσει στο μέγιστο της εντροπίας και τα πάντα θα σταματήσουν (σε παλιότερα συγγράμματα αυτό αναφέρεται σαν θερμικός θάνατος). Οι ζώντες οργανισμοί έχουν μια συνεχή ροή ενέργειας μέσα στα κύτταρά τους. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνουν χώρα μέσα στον οργανισμό ανά πάσα στιγμή χιλιάδες αντιδράσεις με συγκεκριμένους στόχους. Χωρίς την έξωθεν ενέργεια (τροφή) ο οργανισμός είναι καταδικασμένος σε θάνατο, όπως τόσο παραστατικά φαίνεται όταν απέχουμε από τροφή.

* Προς τιμή του Αμερικανού φυσικοχημικού J.W.Gibbs (1839-1903) που ανόπτει σε μεγάλο βαθμό την χημική θερμοδυναμική.



11.11 Ανακεφαλαίωση.

Σ' αυτό το κεφάλαιο είδαμε τους κανόνες που διέπουν τις ενεργειακές μεταβολές και ορίσαμε μερικά μεγέθη συναρτήσεων τα οποία μπορούν να είναι χρήσιμες παράμετροι για το πως θα προχωρήσει μια συγκεκριμένη αντίδραση. Εξετάσαμε αυτές τις μεταβολές και κάτω από το πρίσμα των χημικών δεσμών, ώστε να μπορούμε να ανάγουμε κάθε χημική αντίδραση σε σπάσιμο και σχηματισμό χημικών δεσμών. Είδαμε πού αποτυγχάνει αυτή η προσέγγιση και πού είναι κοντά στους πειραματικούς προσδιορισμούς.

Οι περιγραφές των γενικών ιδιοτήτων ατόμων και μορίων τελειώνουν με αυτό το Κεφάλαιο. Τώρα είμαστε έτοιμοι να μελετήσουμε πραγματικές χημικές διεργασίες και, όπου δει, να χρησιμοποιήσουμε ό,τι έχουμε μάθει για να μπορούμε να το κατανοήσουμε πιο εύκολα. Θα αρχίσουμε με την χημική ισορροπία που θα είναι και το πρώτο μας βήμα για παραπέρα (διαλύματα, ιόντα, οξέα, βάσεις, άλατα).

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

F.H.Westheimer "Why Nature Chose Phosphates" *Science* 235, 1173 (1987).

W.Ehrenberg "Maxwell's Demon" *Scientific American*, November 1967, pp. 103-110.

A.M.Ronn "Laser Chemistry" *Scientific American*, May 1979, pp. 114-128.

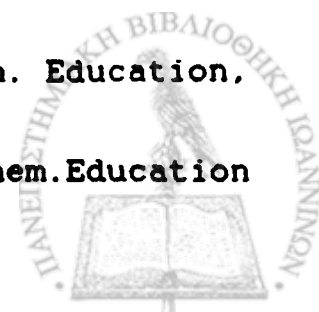
K.G.Denbigh "The Scope and Limitation of Thermodynamics" *Chemistry in Britain* 4, 338 (1968).

W.H.Cropper "On Squid Axons, Frog Skins and the Amazing Uses of Thermodynamics" *J.Chem.Education* 48, 182, (1971).

R.A.Howard "Bond Energies in the Interpretation of Descriptive Chemistry" *J.Chem.Education* 45,

J.L.Hollenberg "Energy States of Molecules" *J.Chem. Education*, 47, 2 (1970).

H.A.Bent "Energy and Exercise: Heart Work" *J.Chem.Education* 55, 586 (1978).



... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

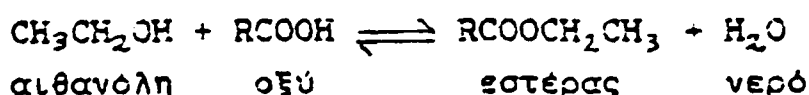
... ..



ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

12.1 Εισαγωγή.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματευτήκαμε τις ενεργειακές μεταβολές που συμβαίνουν σε κάθε χημική αντίδραση. Οι μεταβολές αυτές, όπως θα θυμάστε αφορούσαν την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Η λεπτομερειακή μελέτη των χημικών αντιδράσεων έδειξε ότι μόνο σε σπάνιες περιπτώσεις μπορούμε να έχουμε σχεδόν πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Για παράδειγμα, κάτω από κανονικές συνθήκες η ανάμειξη αλκοόλης και καρβοξυλικού οξέος θα μας δώσει εστέρα και νερό.



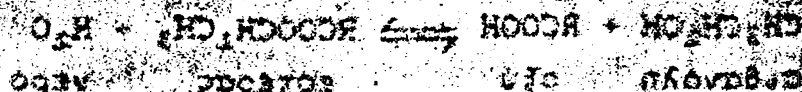
Όμως τα δύο μέλη υποδηλώνουν ότι ταυτόχρονα πραγματοποιούνται δύο αντιδράσεις: η μια της εστεροποίησης της αλκοόλης και του οξέος και η άλλη της υδρόλυσης του εστέρα σε αλκοόλη και οξύ. Δηλαδή τα προϊόντα της μιας είναι αντιδρώντα της άλλης και αντίστροφα. Αν υποθέσουμε ότι αρχίζουμε έχοντας μόνο τις ουσίες στα αριστερά της αντίδρασης (αιθανόλη και οξύ) οι παρατηρήσεις σε τακτά χρονικά διαστήματα θα δείξουν ότι εμφανίζεται σταδιακά όλο και περισσότερος εστέρας. Αυτό όμως θα συμβάλει μέχρι ενός σημείου και από εκεί και πέρα δεν επέρχεται καμιά μεταβολή στις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων. Από εκείνο το σημείο και μετά η ταχύτητα μετατροπής αλκοόλης και οξέος σε εστέρα και νερό ισούται με την ταχύτητα υδρόλυσης του εστέρα σε αλκοόλη και οξύ. Η κατάσταση αυτή για κάθε συγκεκριμένη αντίδραση και με καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ονομάζεται κατάσταση ισορροπίας. Η συγκεκριμένη κατάσταση ισορροπίας θα είναι η ίδια ανεξάρτητα από το πώς θα ξεκινήσει η αντίδραση, δηλ. από αλκοόλη και οξύ ή από εστέρα και νερό, ή ακόμη από διάλυμα που περιέχει και τα τέσσερα αντιδραστήρια.

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε διεξοδικά το φαινόμενο της χημικής ισορροπίας και τους κανόνες που το διέπουν. Θα

EXPERIMENTAL

1941

The following table shows the results of the experiments conducted during the year 1941. The data are given in the form of a table, the columns of which are headed by the names of the substances used and the rows by the names of the methods employed. The results are given in the form of percentages of the total amount of the substance used.



The results of the experiments conducted during the year 1941 are given in the following table. The data are given in the form of a table, the columns of which are headed by the names of the substances used and the rows by the names of the methods employed. The results are given in the form of percentages of the total amount of the substance used.

The following table shows the results of the experiments conducted during the year 1941. The data are given in the form of a table, the columns of which are headed by the names of the substances used and the rows by the names of the methods employed. The results are given in the form of percentages of the total amount of the substance used.

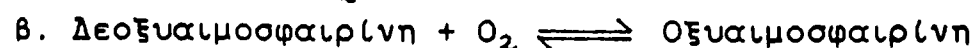
δούμε επίσης με ποιούς τρόπους μπορούμε να εκμεταλλευτούμε αυτό το φαινόμενο για την παραγωγή προϊόντων στην μεγαλύτερη δυνατή έκταση.

12.2 Ορισμός της χημικής ισορροπίας. Αντιστρεπτές αντιδράσεις.

Πιο πάνω ορίσαμε την χημική ισορροπία σαν την κατάσταση όπου η ταχύτητα μετατροπής αντιδρώντων σε προϊόντα ισούται με την ταχύτητα μετατροπής των προϊόντων σε αντιδρώντα. Υπονοείται με αυτό τον ορισμό, ότι κάθε αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Η έκταση (μέγεθος) της αντιστρεπτικότητας της αντίδρασης είναι συνάρτηση της ίδιας της αντίδρασης και των συνθηκών κάτω από τις οποίες γίνεται.

Οποια αντίδραση και αν κοιτάξουμε θα δούμε ότι είναι δυνατόν να ξεκινήσουμε με τα αντιδραστήρια της μιας πλευράς και να πάρουμε ως ένα βαθμό τα αντιδραστήρια της άλλης.

Για παράδειγμα:



(οι συντελεστές δεν έχουν σημασία για την συζήτηση αυτή).

Αρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι θεωρητικά αντιστρεπτές. Στην πράξη, πάρα πολλές αντιδράσεις είναι ουσιαστικά αντιστρεπτές, δηλαδή ποτέ δεν μετατρέπονται πλήρως τα αντιδρώντα σε προϊόντα. Υπάρχουν και λίγες αντιδράσεις των οποίων η ισορροπία έγκειται σε τόσο μεγάλο βαθμό προς την μία πλευρά ώστε να λέμε ότι αυτές οι αντιδράσεις είναι στην ουσία τελείως προς την συγκεκριμένη αυτή πλευρά των προϊόντων.

Στην μέχρι τώρα συζήτησή μας δεν αναφέραμε καθόλου για το πόσος χρόνος απαιτείται για να φτάσει μια αντίδραση σε ισορροπία. Την σχέση αυτή θα την δούμε αναλυτικά όταν εξετάσουμε την χημική κινητική (Κεφάλαιο 18). Για τώρα αρκεί να αναφέρουμε ότι για κάθε αντίδραση ο χρόνος για επίτευξη ισορροπίας είναι συνάρτηση αυτής της ίδιας της αντίδρασης



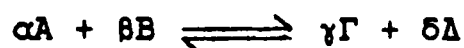
(κινητικές σταθερές) και των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

Εκείνο που μας ενδιαφέρει αποκλειστικά είναι να δούμε αν υπάρχει κάποιος τρόπος να βρούμε ποιές θα είναι οι τελικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων όταν η αντίδραση καταλήξει σε ισορροπία, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

12.3 Ο νόμος της χημικής ισορροπίας. Η σταθερά ισορροπίας.

Ο λόγος για τον οποίο μπορούμε να μιλούμε γενικά για χημική ισορροπία είναι ότι ανεξάρτητα από τις αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων, οι συγκεντρώσεις που θα έχουμε όταν επιτευχθεί ισορροπία διέπονται από ένα συγκεκριμένο νόμο, τον νόμο της χημικής ισορροπίας.

Για παράδειγμα, στην στοιχειομετρικά - ισοζυγισμένη αντίδραση



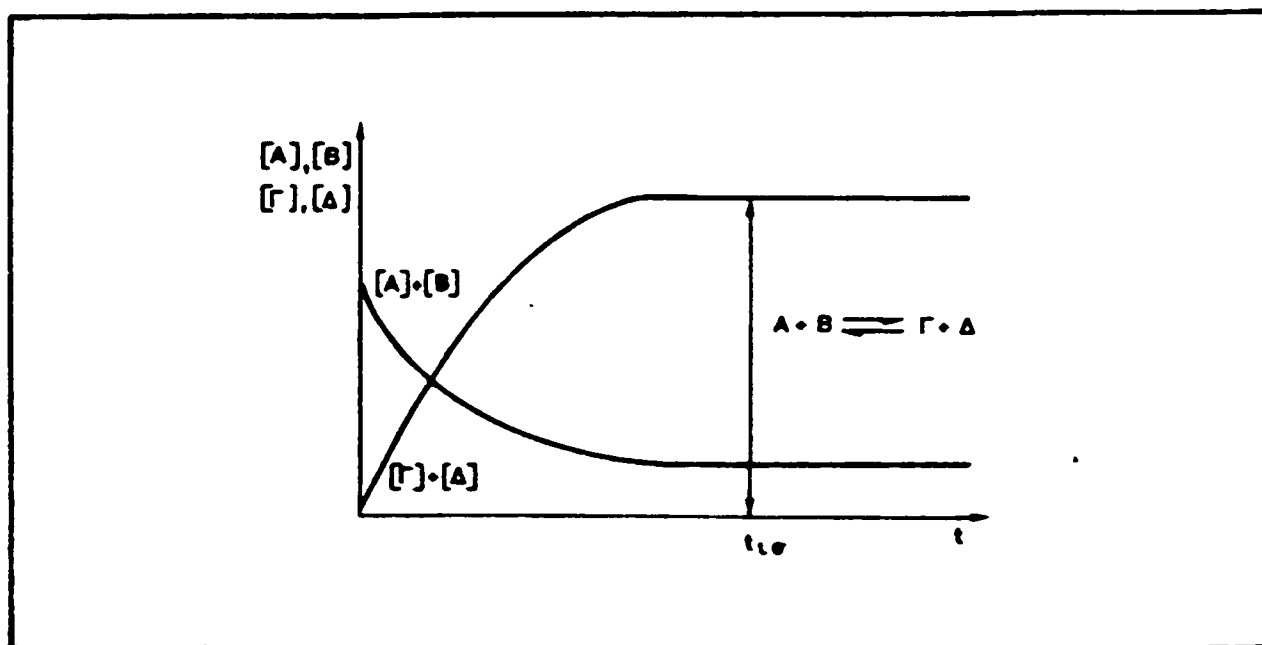
ας υποθέσουμε ότι με την επίτευξη ισορροπίας οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των A, B, Γ και Δ είναι [A], [B], [Γ], [Δ]. Τότε ο λόγος

$$[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta / [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

είναι σταθερός και μοναδικός για την συγκεκριμένη αντίδραση κάτω από καθορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, και ονομάζεται σταθερά ισορροπίας K_c . Είναι δηλαδή η σταθερά ισορροπίας ο λόγος του γινομένου συγκεντρώσεων ισορροπίας των προϊόντων δια του γινομένου συγκεντρώσεων αντιδρώντων όπου κάθε συγκέντρωση είναι υψωμένη στον στοιχειομετρικό συντελεστή της αντίστοιχης ουσίας:

$$K_c = [\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta / [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Ο τρόπος με τον οποίο θα μετρηθεί η K_c γίνεται αντιληπτός από το Σχήμα 12.1. Κάθε αντίδραση αργά ή γρήγορα θα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Η συνεχής παρακολούθηση της αντίδρασης και η μέτρηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και



ΣΧΗΜΑ 12.1 Υποθετικό διάγραμμα μεταβολής συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων. Στο σημείο $t_{\text{ισ}}$ έχει επέλθει χημική ισορροπία.

προϊόντων θα μας επιτρέψουν να διαπιστώσουμε πότε η αντίδραση θα βρίσκεται σε ισορροπία (δηλ. καμιά μεταβολή των συγκεντρώσεων με τον χρόνο). Απο τότε που $t = t_{\text{ισ}}$ έχουμε κατάσταση ισορροπίας και όπως βλέπουμε στο Σχήμα 12.1 όσος χρόνος και να περάσει μετά οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων δεν μεταβάλλονται.

Οι μονάδες της σταθεράς K_c είναι κάποια δύναμη της συγκέντρωσης (δηλ. M^2 , M^{-1} , M ή M^0 δηλ. καθαρός αριθμός) που εξαρτάται αποκλειστικά από την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Αν δηλαδή στην εξίσωση της K_c το άθροισμα των εκθετών στον αριθμητή είναι ίσο με αυτό του παρονομαστή η K_c είναι καθαρός αριθμός. Αν τα δύο αθροίσματα δεν ισοούνται τότε η K_c έχει μονάδες συγκέντρωσης σε κάποια δύναμη ή αντιστροφής συγκέντρωσης, ανάλογα με το ποιά άθροισμα είναι το μεγαλύτερο.

Είναι ευνόητο, ότι με την αντιστρεπτότητα των περισσότερων αντιδράσεων, καθίσταται απαραίτητο να διασαφηνίζουμε από πριν την αντίδραση της οποίας έχουμε την σταθερά, δηλαδή ποιά είναι τα αντιδρώντα και ποιά τα προϊόντα.

Αν για παράδειγμα θεωρήσουμε την αντίδραση



και την αντιστροφή $\gamma \Gamma + \delta \Delta \rightleftharpoons \alpha A + \beta B \quad K'_c$



τότε οι εξισώσεις για τις σταθερές ισορροπίας είναι:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta},$$

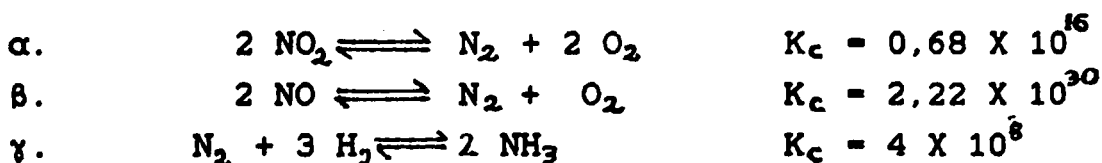
$$K'_c = \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta}$$

άρα $K_c = 1/K'_c$

Γι αυτό λοιπόν έχει καθοριστική σημασία να δίνεται η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση, με διασαφηνισμένα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

Θα πρέπει όμως να αποκτήσουμε και κάποια ποσοτική αίσθηση του τι σημαίνει μια μεγάλη ή μικρή τιμή της K_c . Γενικά, η μεγάλη τιμή της K_c σημαίνει ότι στην κατάσταση ισορροπίας η αντίδραση έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό προς την πλευρά των προϊόντων. Αντίθετα οι πολύ μικρές τιμές της K_c υποδηλώνουν ότι τα αντιδρώντα είναι ανενεργά και μετατρέπονται σε προϊόντα σε πάρα πολύ μικρή έκταση.

Παράδειγμα εφαρμογής 1: Άπο τις πιο κάτω αντιδράσεις ποιά έχει προχωρήσει περισσότερο και ποιά λιγώτερο σε προϊόντα;

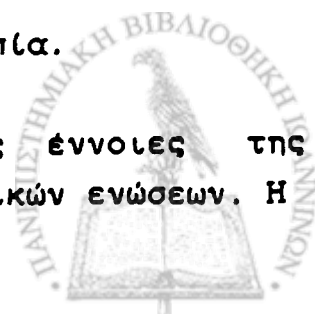


όλες στους 25 °C

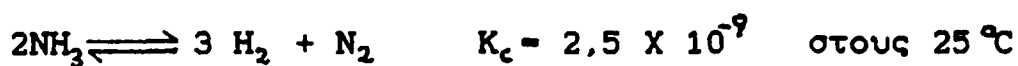
Όπως αναφέραμε πιο πριν η αντίδραση με την μεγαλύτερη σταθερά ισορροπίας θα έχει το μεγαλύτερο ποσοστό μετατρεψιμότητας αντιδρώντων σε προϊόντα. Άρα η αντίδραση β που έχει κατά πολύ μεγαλύτερο K_c από τις α. και γ. είναι αυτή που θα προχωρήσει περισσότερο. Επίσης, λιγώτερο από όλες θα προχωρήσει η αντίδραση γ. αφού έχει την μικρότερη σταθερά ισορροπίας.

12.4 Αντιδραστικότητα, σταθερότητα και ισορροπία.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο θίξαμε τις έννοιες της αντιδραστικότητας και της σταθερότητας των χημικών ενώσεων. Η



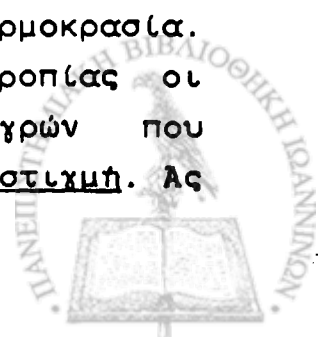
αντιδραστικότητα μιας ουσίας έχει να κάνει με την τάση της να συμμετέχει σε αντιδράσεις με άλλες ουσίες ενώ αντίθετα η σταθερότητα αφορά αποκλειστικά και μόνο το αν η ίδια η ουσία παραμένει στην ίδια μορφή χωρίς έξωθεν επιδράσεις. Έτσι μια ουσία μπορεί να είναι ταυτόχρονα και αντιδραστική και σταθερή π.χ. (θειικό οξύ) ή καθόλου αντιδραστική και ασταθής (ανθρακικό οξύ). Η σταθερά ισορροπίας για τον σχηματισμό ή την διάσπαση μιας ουσίας είναι ένας καλός δείκτης της σταθερότητας της ουσίας. Για παράδειγμα η διάσπαση της αμμωνίας σε υδρογόνο και άζωτο.



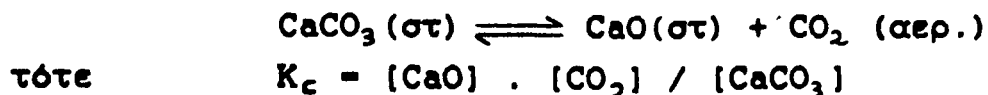
έχει πολύ μικρή σταθερά ισορροπίας, που σημαίνει ότι πραγματοποιείται σε πολύ μικρό βαθμό, σε θερμοκρασία δωματίου και συνεπώς κάτω από αυτές τις συνθήκες η αμμωνία πρέπει να είναι πολύ σταθερό μόριο, το οποίο και είναι. Είναι αντιληπτό ότι η αντίθετη αντίδραση δηλ. του σχηματισμού αμμωνίας από υδρογόνο και άζωτο θα προχωρήσει μια και η σταθερά ισορροπίας γι' αυτή την αντίδραση είναι μεγάλη. Επαναλαμβάνουμε και πάλι ότι η τελική ισορροπία μιας αντίδρασης δεν μας εγγυάται και το πόσο γρήγορα γίνεται. Σαν γενικό κανόνα όμως (με αρκετές εξαιρέσεις φυσικά) μπορούμε να δεχτούμε ότι αντιδράσεις με πολύ μεγάλη σταθερά ισορροπίας πραγματοποιούνται πολύ γρήγορα, και ότι τα αντίστοιχα μείγματα αντιδρώντων είναι ασταθή.

12.5 Χημική ισορροπία με καθαρά υγρά και στερεά αντιδρώντα.

Σε μια καθορισμένη θερμοκρασία η πυκνότητα (και συνεπώς η συγκέντρωση) ενός υγρού ή ενός στερεού δεν μεταβάλλεται. Αυτό είναι σε αντίθεση με το τι συμβαίνει στα αέρια τα οποία όπως γνωρίζουμε είναι συμπιεστά σε μεγάλο βαθμό, και γι' αυτό δεν έχουν καθορισμένη συγκέντρωση σε μια δεδομένη θερμοκρασία. Οπότε αυτόματα σε κάθε εξίσωση της σταθεράς ισορροπίας οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις καθαρών στερεών ή υγρών που συμμετέχουν στην αντίδραση είναι σταθερές ανά πάσα στιγμή. Ας



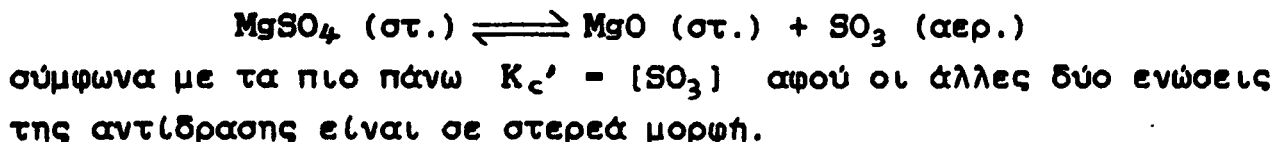
πάρουμε για παράδειγμα την διάσπαση ανθρακικού ασβεστίου, CaCO_3 , σε οξειδίο του ασβεστίου, CaO , και διοξειδίο του άνθρακα.



Όμως οι ποσότητες $[\text{CaO}]$ και $[\text{CaCO}_3]$ είναι σταθερές γιατί σαν στερεά και αδιάλυτα στο νερό δεν λαμβάνουν μέρος στον νόμο δράσης των μαζών. Άρα σε τέτοιες περιπτώσεις

$$K_c' = [\text{CO}_2]$$

Ένα δεύτερο παράδειγμα είναι η διάσπαση θειικού μαγνησίου (MgSO_4) σε οξειδίο του μαγνησίου (MgO) και τριοξειδίο του θείου (SO_3):



12.6 Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs και σταθερά ισορροπίας.

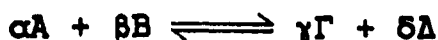
Όπως θυμάστε από το προηγούμενο κεφάλαιο είχαμε ορίσει την ελεύθερη κατά Gibbs σαν το χρήσιμο έργο μίας αντίδρασης σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία:

$$G = H - TS \quad (12-1) \quad \text{και} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12-2)$$

Ωστε σε κανονικές συνθήκες:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12-3)$$

Σε μια αντίδραση



η ποσότητα ΔG δίδεται από την σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (12-4)$$



όπου R η σταθερά των ιδανικών αερίων.

Αν έχουμε συνθήκες χημικής ισορροπίας, τότε $\Delta G = 0$ και συνεπώς η πιο πάνω σχέση γίνεται:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln \frac{[\Gamma]^\delta [\Delta]^\epsilon}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (12-5)$$

Το πηλίκο των συγκεντρώσεων ισορροπίας δεν είναι τίποτε άλλο από την σταθερά ισορροπίας K_c , άρα:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (12-6)$$

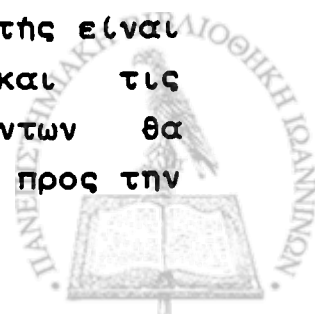
Η σχέση αυτή είναι από τις πιο σπουδαίες στην χημική θερμοδυναμική. Με δυό λόγια μας λέει ότι γνωρίζοντας αν η σταθερά ισορροπίας K_c είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη του 1 σε κανονικές συνθήκες, τότε μπορούμε να αποφασίσουμε αν η συγκεκριμένη αντίδραση θα είναι αντίστοιχα εξεργονική ($\Delta G^\circ < 0$) ή ενδεργονική ($\Delta G^\circ > 0$).

Υπενθυμίζουμε ότι αν $K_c > 1$ τότε $\ln K_c > 0$ και $\Delta G^\circ < 0$. Ενώ αν $K_c < 1$ τότε $\ln K_c < 0$ και $\Delta G^\circ > 0$. Δηλαδή οι μεγάλες (>1) σταθερές ισορροπίας σε κανονικές συνθήκες προεξοφλούν εξεργονική αντίδραση, δηλαδή αντίδραση που θα προχωρήσει από μόνη της. Ενώ μικρές (<1) σταθερές ισορροπίας σημαίνουν ενδεργονική αντίδραση που δεν θα προχωρήσει χωρίς προσθήκη έξωθεν ενέργειας.

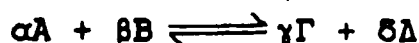
Αυτός είναι και ο πρώτος συσχετισμός μεταξύ θερμοδυναμικής και χημικής ισορροπίας και όπως βλέπουμε αρκετά απλός και πολύ χρήσιμος.

12.7 Κατεύθυνση μιας αντίδρασης

Η σταθερά ισορροπίας είναι, όπως είδαμε, ο λόγος του γινομένου προϊόντων προς τον αντίστοιχο των αντιδρώντων μιας συγκεκριμένης αντίδρασης, που πραγματοποιείται κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Εφ'όσον η τιμή της σταθεράς αυτής είναι γνωστή για μια αντίδραση, τότε αν γνωρίζουμε και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων θα μπορούμε να πούμε αν η αντίδραση θα κατευθυνθεί προς την



πλευρά των προϊόντων ή προς την πλευρά των αντιδρώντων. Πράγματι, αν δούμε πάλι την αντίδραση



και
$$K_c = \frac{[\text{Γ}]^\gamma \cdot [\text{Δ}]^\delta}{[\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta}$$

αν μας δοθούν οι συγκεντρώσεις $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{Γ}]$ και $[\text{Δ}]$ και η K_c και μας ζητηθεί να βρούμε αν η αντίδραση είναι ήδη σε ισορροπία και αν όχι προς ποιά κατεύθυνση θα πάει για να επιτευχθεί ισορροπία θα πρέπει:

1. να υπολογισθεί ο λόγος των γινομένων συγκεντρώσεων

$$\frac{[\text{Γ}]^\gamma \cdot [\text{Δ}]^\delta}{[\text{A}]^\alpha \cdot [\text{B}]^\beta}$$

και να συγκριθεί με την σταθερά K_c .

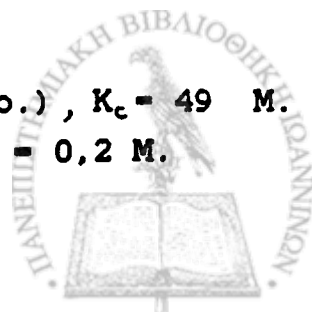
2. α) Αν ο λόγος είναι ίσος με την K_c τότε η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία και οι δοθείσες συγκεντρώσεις είναι στην ουσία οι συγκεντρώσεις ισορροπίας.

β) Αν ο λόγος είναι μεγαλύτερος από την K_c τότε έχουμε σαφώς περισσότερα προϊόντα απ' ότι δικαιολογούν οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και γι' αυτό η αντίστροφη αντίδραση θα αυξηθεί για να ελαττωθούν οι συγκεντρώσεις προϊόντων και συνεπώς να αυξηθούν αυτές των αντιδρώντων, ώστε ο λόγος των γινομένων των νέων συγκεντρώσεων να είναι K_c . Με άλλα λόγια με τις αυξήσεις και μειώσεις συγκεντρώσεων να επιτευχθούν συγκεντρώσεις ισορροπίας.

γ) Αν ο λόγος είναι μικρότερος από την K_c τότε έχουμε περισσότερα αντιδρώντα απ' ότι δικαιολογούν οι συγκεντρώσεις προϊόντων και θα λάβει χώρα μια αύξηση της συγκέντρωσης προϊόντων εξ αιτίας μετατροπής των αντιδρώντων σε αυτά. Δηλαδή θα ισχύουν ακριβώς τα αντίθετα απ' ότι στην 2β.

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Στην αντίδραση H_2 (αερ.) + I_2 (αερ.) \rightleftharpoons 2HI (αερ.), $K_c = 49$ M.
Δίδονται οι $[\text{H}_2] = 0,16$, $[\text{I}_2] = 0,004$ και $[\text{HI}] = 0,2$ M.



Να βρεθεί αν η αντίδραση είναι σε ισορροπία και αν όχι προς ποιά κατεύθυνση θα πάει.

Το γινόμενο συγκεντρώσεων

$$\frac{[HI]}{[H_2] [I_2]} = \frac{[0,2]}{[0,16] \cdot [0,004]} = \frac{0,04}{6,4 \times 10^{-4}}$$

άρα
$$\frac{[HI]}{[H_2] \cdot [I_2]} = 62,5 \text{ M}$$

ο λόγος των γινομένων συγκεντρώσεως είναι μεγαλύτερος από την K_c (49 M) άρα για επίτευξη ισορροπίας θα πρέπει η αντίδραση να κατευθυνθεί προς τα αριστερά. Έτσι θα μειωθεί ο αριθμητής και θα αυξηθεί ο παρονομαστής οδηγώντας σε μια νέα τιμή του λόγου γινομένων που θα ισούται με την K_c .

Απο το πιο πάνω παράδειγμα είναι ένα μέρος των πολλών εφαρμογών της σταθεράς ισορροπίας. Στις επόμενες παραγράφους θα ασχοληθούμε διεξοδικά με τις διάφορες περιπτώσεις υπολογισμών ισορροπίας.

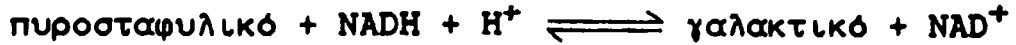
12.8 Υπολογισμοί Χημικής Ισορροπίας.

Η εξίσωση χημικής ισορροπίας όπως έχει γραφτεί μας επιτρέπει να υπολογίζουμε την σταθερά K_c , εφ' όσον έχουμε τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις ισορροπίας με απλή αντικατάσταση των τιμών στον τύπο για την K_c . Σε περίπτωση που μας δοθούν η σταθερά ισορροπίας και οι αρχικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων ή/και προϊόντων τότε θα είμαστε σε θέση χρησιμοποιώντας την εξίσωση χημικής ισορροπίας και τον νόμο διατήρησης της μάζας να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις ισορροπίας που θα προκύψουν. Θα δείξουμε όλες τις πιθανές περιπτώσεις για να κατανοήσουν οι φοιτητές ότι οι εφαρμογές της χημικής ισορροπίας είναι πολλές αλλά συνάμα και πολύ απλές.



Παράδειγμα εφαρμογής 2:

Σε περίπτωση έντονης άσκησης σχηματίζονται στους γραμμικούς μύς μεγάλες ποσότητες γαλακτικού οξέως από πυροσταφυλικό οξύ και ανηγμένο δινουκλεοτιδικό νικοτιναμίδιο ($\text{NADH} + \text{H}^+$):



Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας για την αντίδραση είναι: πυροσταφυλικό: 100 μM , γαλακτικό: 2 mM, $[\text{NAD}^+] / [\text{NADH}] = 100$, $\text{pH} = 6,8$. Να βρεθεί η K_c σ' αυτή την θερμοκρασία.

$$\text{Λύση: } K_c = \frac{[\text{γαλακτικό}] \cdot [\text{NAD}^+]}{[\text{πυροσταφυλικό}] \cdot [\text{NADH}] [\text{H}^+]}$$

$$\text{ή } K_c = \frac{[\text{γαλακτικό}]}{[\text{πυροσταφυλικό}] [\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$$

$$\text{αντικαθιστώντας: } K_c = \frac{2 \text{ mM}}{0,1 \text{ mM} \cdot 10^{-6,8} \text{ M}} \cdot 100$$

$$K_c = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ M}}{1,58 \times 10^{-7} \text{ M}} \text{ M}^{-1}$$

$$K_c = 1,26 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 3:

Η φωσφορυλίωση της γλυκόζης σε γλυκόζη 6-φωσφορικό εστέρα γίνεται με την αντίδραση:



και $K_c = 661$ (καθαρός αριθμός χωρίς μονάδες) όπου η εξοκινάση (ένζυμο) είναι καταλύτης χωρίς να παράγεται ή να αναλίσκεται στην αντίδραση. Αν αρχίζει κανείς από 0,2 M γλυκόζης και στην κατάσταση ισορροπίας $[\text{ADP}]/[\text{ATP}] = 50$ να βρεθούν οι συγκεντρώσεις ισορροπίας γλυκόζης και γλυκόζης-6-φωσφορικού.

$$\text{λύση: } K_c = \frac{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}] [ADP]}{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta] \cdot [ATP]}$$

$$\eta \quad K_c = \frac{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}] \cdot [ADP]}{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta] [ATP]}$$

αντικαθιστώντας τις τιμές που μας δίδονται:

$$661 = \frac{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}] \cdot 50}{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta]}$$

$$\eta \quad \frac{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}]}{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta]} = 13,2$$

αν $[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta] = X$ τότε $[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}] = 0,2 M - X$

$$\acute{\alpha}\rho\alpha \quad \frac{0,2 - X}{X} = 13,2$$

$$\eta \quad 14,2 X = 0,2$$

$$X = 0,0141 M$$

$$\delta\eta\lambda. \quad [\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta] = 0,0141 M$$

$$[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - P] = 0,1859 M$$

Παράδειγμα εφαρμογής 4:

Στην αντίδραση: $\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o} \rightleftharpoons \phi\rho\omicron\upsilon\kappa\tau\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}$
που καταλύεται από το ένζυμο φωσφογλυκό-ισομεράση, η σταθερά ισορροπίας είναι $K_c = 2$.

Να βρεθεί σε ποίο ποσοστό μια αρχική ποσότητα γλυκόζης-6-φωσφορικού θα μετατραπεί σε φρουκτόζη-6-φωσφορικό.

λύση:

$$K_c = \frac{[\phi\rho\omicron\upsilon\kappa\tau\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}]}{[\gamma\lambda\upsilon\kappa\acute{o}\zeta\eta - 6 - \phi\omega\sigma\phi\omicron\rho\omicron\iota\kappa\acute{o}]} = 2$$



αν πούμε ότι η αρχική ποσότητα γλυκόζης-6-φωσφορικού ήταν α και η [φρουκτόζη-6-φωσφορικό] = X , τότε:

$$[\text{γλυκόζη-6-φωσφορικό}] = \alpha - X$$

$$\eta \quad X / \alpha - X = 2$$

$$X = 2\alpha - 2X$$

$$X = 2/3 \alpha$$

$$\eta \quad X = 66,6 / 100 \cdot \alpha$$

Άρα η γλυκόζη-6-φωσφορικό σε κατάσταση ισορροπίας θα μετατραπεί κατά 66,6% σε φρουκτόζη-6-φωσφορικό.

Παράδειγμα εφαρμογής 5:

Στην αντίδραση: $\text{Μηλικό} + \text{NAD} \rightleftharpoons \text{οξαλοξικό} + \text{NADH} + \text{H}^+$

$$K_c = 7,5 \times 10^{-13} \text{ M}, \text{ pH} = 6,0, [\text{NADH}]/[\text{NAD}] = 10^{-3}$$

Αν υποθεθεί ότι η αρχική συγκέντρωση μηλικού ήταν 1 mM να βρεθούν οι συγκεντρώσεις ισορροπίας μηλικού και οξαλοξικού.

Λύση:

$$K_c = \frac{[\text{οξαλοξικό}] [\text{NADH}] [\text{H}^+]}{[\text{μηλικό}] [\text{NAD}]}$$

$$7,5 \times 10^{-13} = \frac{[\text{οξαλοξικό}] 10^{-3} \cdot 10^{-6}}{[\text{μηλικό}]}$$

$$\frac{[\text{οξαλοξικό}]}{[\text{μηλικό}]} = 7,5 \times 10^{-4}$$

$$\text{αν } [\text{οξαλοξικό}] = X, [\text{μηλικό}] = 0,001 - X$$



$$X / 0,001 - X = 7,5 \times 10^{-4}$$

αν $X \ll 0,001$ τότε $0,001 - X = 0,001$

$$X / 0,001 = 7,5 \times 10^{-4}$$

ή $X = 7,5 \times 10^{-7} \text{ M}$

και $0,001 - X = 0,00099925 \text{ M}$

Δηλαδή [οξαλοξικό] = $7,5 \times 10^{-7} \text{ M}$ και [μηλικό] = $9,9925 \times 10^{-4} \text{ M}$.

12.9 Αρχή του Le Chatelier

Όπως έχουμε δει ως τώρα η χημική ισορροπία είναι μια δυναμική συσχέτιση ουσιών (αντιδρώντων και προϊόντων) σε μια καθορισμένη θερμοκρασία. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις, τόσο βιομηχανικής παραγωγής προϊόντων όσο και μεταβολισμού τροφών σε ζώντες οργανισμούς απαιτείται να έχει η κάθε χημική αντίδραση την μεγαλύτερη δυνατή απόδοση σε προϊόντα. Εδώ θα δούμε ποιός νόμος διέπει αυτή την δυναμική και πως μπορούμε να τον εκμεταλλευτούμε για δικό μας όφελος.

Παράδειγμα εφαρμογής 6:

Στην αντίδραση $A \rightleftharpoons B + \Gamma$ στην υγρή φάση έχουμε συγκεντρώσεις ισορροπίας: $[A] = 0,4 \text{ M}$, $[B] = 0,2$, $[\Gamma] = 0,2 \text{ M}$ και $K_c = \frac{(0,2)(0,2)}{0,4} = 0,1 \text{ M}$

Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές τότε διαταράσσεται η ισορροπία γιατί οι νέες συγκεντρώσεις είναι:

$[A] = 0,04$, $[B] = 0,02$ και $[\Gamma] = 0,02 \text{ M}$ και το γινόμενο ισορροπίας: $\frac{(0,02)(0,02)}{(0,04)} = 0,01 \text{ M}$



Δηλαδή μικρότερο της K_c . Για να γίνει το γινόμενο ισορροπίας ίσο με την K_c θα πρέπει να αυξηθούν οι συγκεντρώσεις των Β και Γ από μεγαλύτερη διάσταση του Α. Αν αυτή η αύξηση είναι X moles/liter τότε

$$\frac{(0,02 + X)(0,02 + X)}{0,04 - X} = 0,1$$

$$\eta \quad 4 \times 10^{-4} + 4 \times 10^{-2}X + X^2 = 4 \times 10^{-3} - 10^{-1}X$$

$$\eta \quad X^2 + 0,14X - 3,6 \times 10^{-3} = 0$$

$$X = \frac{-0,14 + \sqrt{0,0196 + 0,0144}}{2}$$

$$X = \frac{-0,14 + \sqrt{0,0340}}{2}$$

$$X = \frac{-0,14 + 0,184}{2} = 0,022 \text{ M}$$

Δηλαδή, οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$A = 0,04 - 0,022 = 0,018 \text{ M}$$

$$B = 0,02 + 0,022 = 0,042 \text{ M}$$

$$Γ = 0,02 + 0,022 = 0,042 \text{ M}$$

Άρα με την αραιώση στιγμιαία η αντίδραση ήταν προς την πλευρά του Α και για να αποκατασταθεί η ισορροπία έγινε ακόμη μεγαλύτερη διάσταση του Α προς Β και Γ, ώστε το τελικό γινόμενο ισορροπίας να ισούται με K_c .

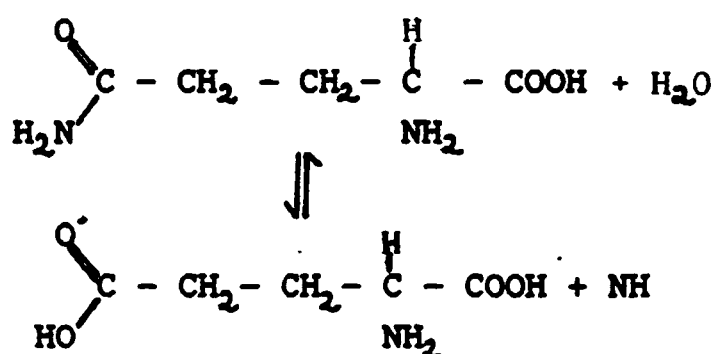
Ο κανόνας (συμπέρασμα) που προκύπτει από αυτό και πολλά ανάλογα παραδείγματα είναι ότι σε κάθε διαταραχή της χημικής ισορροπίας θα ακολουθήσει μια ανακατανομή αντιδρώντων και προϊόντων ώστε να επαναφερθεί η χημική ισορροπία.

Με άλλα λόγια, μια χημική αντίδραση θα τείνει πάντα προς την κατάσταση ισορροπίας ανεξάρτητα από τις διαταραχές που

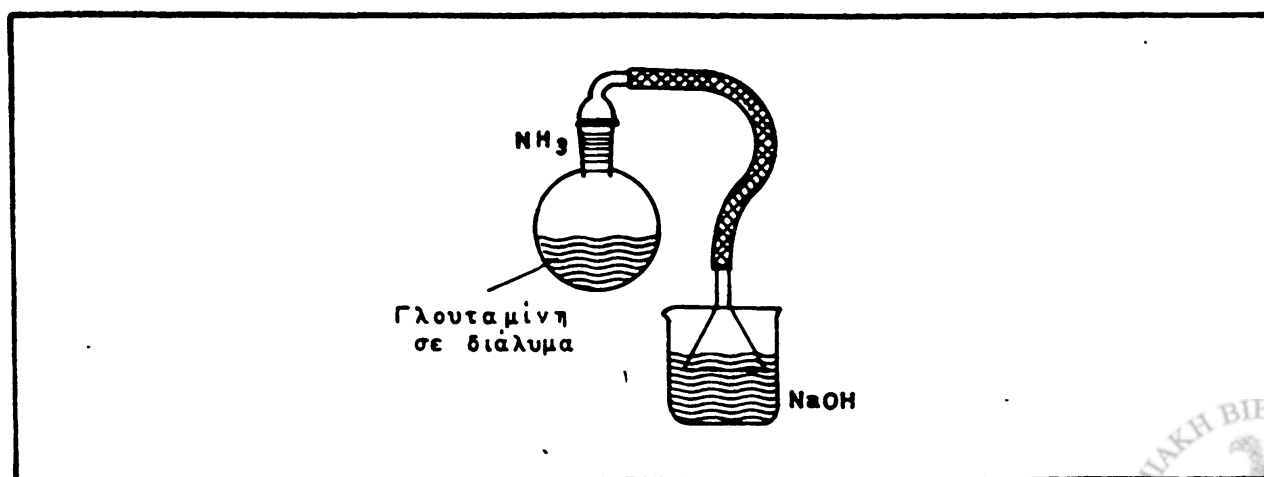
επιφέρονται "έξωθεν" (απο εμάς, δηλαδή). Αυτός ο κανόνας ονομάζεται κανόνας η αρχή του Le Chatelier, απο τον Γάλλο χημικό που τον πρότεινε. Η εφαρμογή του στην χημεία είναι πολύ μεγάλη και τα παραδείγματα που ακολουθούν θα το δείξουν.

Παράδειγμα εφαρμογής 7:

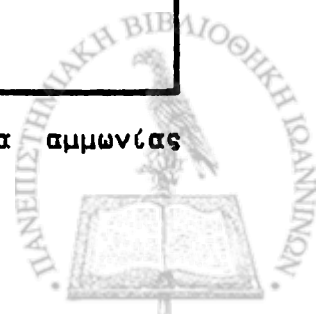
Η αντίδραση αποσύνθεσης γλουταμίνης (ενός αμινοξέος).



Συμβαίνει συνεχώς χωρίς καν την βοήθεια καταλύτη. Αν όμως με κάποιο τρόπο "εξαφανίσουμε" την αμμωνία απο τα προϊόντα τότε διαταράσσουμε την ισορροπία και για να αποκατασταθεί θα πρέπει να διασπαστεί ακόμη περισσότερη γλουταμίνη, δηλαδή να πάει η αντίδραση προς τα δεξιά. Αυτό πετυχαίνεται με μια παγίδα αμμωνίας (συνήθως καυστικό νάτριο, NaOH) όπου η τελευταία διαλύεται σαν NH_4OH (ή για την ακρίβεια NH_4^+ και OH^-) (Σχήμα 12.2).



ΣΧΗΜΑ 12.2 Υδρόλυση γλουταμίνης που επιταχύνεται από την παγίδα αμμωνίας (καυστικό νάτριο).

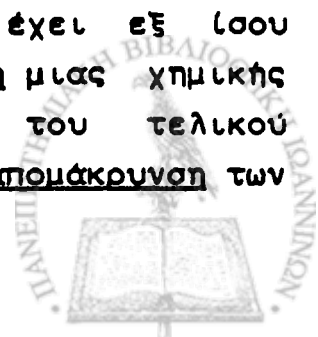


Παράδειγμα εφαρμογής 8:

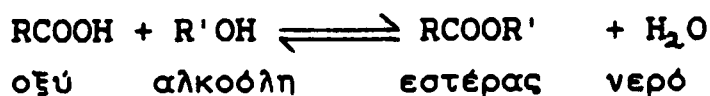
Στην αντίδραση πυροσταφυλικό + NADH + H⁺ \rightleftharpoons γαλακτικό + NAD⁺ που συμβαίνει στους γραμμικούς μύς μετά από έντονη δραστηριότητα η παραγωγή γαλακτικού εξαρτάται από την συνεχή παροχή πυροσταφυλικού (που προκύπτει από την γλυκόλυση). Άρα η αντίδραση προχωρεί όλο και περισσότερο προς τα δεξιά εφ'όσον προκύπτει όλο και περισσότερο πυροσταφυλικό από την γλυκόλυση. Επιπρόσθετα, το γαλακτικό διαπερνά την μυϊκή κυτταρική μεμβράνη και μέσω του αίματος φτάνει στο ήπαρ όπου μετατρέπεται σε γλυκόζη. Άρα έχουμε και συνεχή ελάττωση των προιόντων, εξ αιτίας της απομάκρυνσής τους όπως επίσης και συνεχή παροχή αντιδρώντων. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η συνεχής ροή της αντίδρασης προς τα δεξιά με την μετατροπή όλο και μεγαλύτερης ποσότητας πυροσταφυλικού σε γαλακτικό. Στην πιο πάνω αντίδραση τα NADH και NAD⁺ υπάρχουν σε επαρκείς ποσότητες μέσα στο κύτταρο και αναγεννώνται συνέχεια.

Με τα πιο πάνω παραδείγματα δείχνουμε ότι η αρχή του LeChatelier είναι ένας απλός κανόνας συντήρησης ή διατήρησης της χημικής ισορροπίας από τις οποιοσδήποτε έξωθεν μεταβολές. Αυτή δε η αρχή έχει ευρύτατη εφαρμογή στους ζώντες οργανισμούς όπου τα πάντα εξαρτώνται από την ταχύτητα με την οποία γίνονται αντιδράσεις και από τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προιόντων. Οι βιολογικές αντιδράσεις γενικά χαρακτηρίζονται από πολλά ενδιάμεσα στάδια. Για παράδειγμα η μετατροπή γλυκόζης σε πυροσταφυλικό (γλυκόλυση) έχει 11 ενδιάμεσα αντιδρώντα και συνάμα προιόντα. Οι ζώντες οργανισμοί κατορθώνουν να κατευθύνουν τις αντιδράσεις αυτές όπως τους βολεύει, με τους δύο τρόπους που αναπτύξαμε στο παράδειγμα 8. Δηλαδή με την συνεχή απομάκρυνση προιόντων και συνεχή προσθήκη αντιδρώντων που και οι δύο διεργασίες μαζί φέρνουν την αντίδραση προς την πλευρά των προιόντων.

Η εφαρμογή της αρχής του LeChatelier έχει εξίσου ευρείες εφαρμογές στην βιομηχανία όπου η απόδοση μιας χημικής διεργασίας είναι καθοριστική για το κόστος του τελικού προιόντος. Στην περίπτωση αυτή σημασία έχει η απομάκρυνση των



προϊόντων ώστε να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή των αντιδρώντων (πρώτης ύλης) στα προϊόντα. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της εστεροποίησης.



όπου R και R' είναι οργανικές προσθετικές ομάδες (αλιφατικές ή αρωματικές).

Για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή σε εστέρα των αντιδρώντων απομακρύνεται το νερό με την προσθήκη υγροσκοπικών κρυστάλλων που δεν επηρεάζουν καθόλου την αντίδραση, απορροφούν όμως το σχηματιζόμενο νερό ελαττώνοντας την συγκέντρωσή του στο διάλυμα και ωθώντας έτσι την αντίδραση προς τα δεξιά.

12.10 Ανακεφαλαίωση

Η χημική ισορροπία είναι χαρακτηριστικό όλων των χημικών διεργασιών. Όπως είδαμε, η σταθερά ισορροπίας που είναι χαρακτηριστική για κάθε αντίδραση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία καθορίζει αδρά τον λόγο συγκέντρωσης προϊόντων προς αντιδρώντα. Καθοριστικός κανόνας της χημικής ισορροπίας είναι η αρχή του LeChatelier που καθορίζει ότι η χημική ισορροπία ανεξάρτητα από κάθε έξωθεν αλλαγή τείνει να αποκατασταθεί και πάλι, πηγαίνοντας έτσι αντίθετα προς την αρχική διατάραξη της ισορροπίας. Αυτή την αρχή εκμεταλλεύονται οι ζώντες οργανισμοί για να έχουν την επιθυμητή ροή προϊόντων και επίσης στην βιομηχανική παραγωγή χημικών για να έχουμε την μεγαλύτερη δυνατή απόδοση. Στα μέχρι τώρα κεφάλαια κάναμε αρκετές αναφορές σε μια ενδιαφέρουσα κατάσταση της ύλης, τα διαλύματα στα οποία και πρέπει τώρα να στρέψουμε την προσοχή μας.



ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

S. Berline, C.Bricker "The Law of Mass Action" J.Chem. Education, 46, 499 (1969).

G.Huybrechts, G.Petre "Determinig the K_c for the Ammonia Synthesis as a Function of Temperature". J.Chem.Education, 53, 443 (1970).

I.R.Epstein, K.Kustin, P.Dekepler, M.Orban "Oscillating Chemical Reactions" Scientific American, March 1983, pp. 96-108.

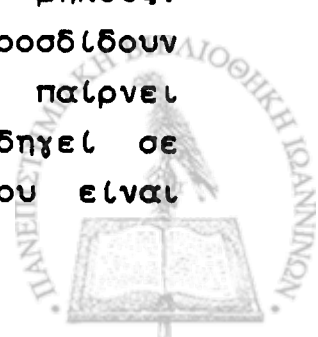


Δ Ι Α Λ Υ Μ Α Τ Α

13.1 Εισαγωγή

Σ'όλες τις μέχρι τώρα συζητήσεις αναφερθήκαμε αρκετές φορές σε διαλύματα, δηλαδή το ότι η ουσία ή ουσίες που μας ενδιέφεραν αποτελούσαν ένα μικρό μέρος ενός ομοιογενούς παρασκευάσματος. Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε χαρακτηριστικά των διαλυμάτων τις ιδιότητές τους και την σπουδαία θέση που έχουν στην γενική μελέτη της χημείας των ζώντων οργανισμών. Το τελευταίο αποκτά ιδιαίτερη σημασία αν σκεφτούμε ότι τα 75% κατά βάρος των περισσότερων ζώντων οργανισμών είναι νερό!! Δηλαδή από μια καθαρά χημική σκοπιά μπορεί ο ζων οργανισμός να θεωρηθεί σαν ένα πολύπλοκο σύστημα πυκνών διαλυμάτων που το κάθε ένα επικοινωνεί με τα άλλα μέσω επιλεκτικών μεμβρανικών πόρων. Το κάθε κύτταρο για παράδειγμα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ξεχωριστό διάλυμα που επικοινωνεί με άλλα κύτταρα και το εξωκυττάριο υγρό (το πλάσμα).

Η σπουδαιότητα της σωστής σύστασης των διαλυμάτων στους ζώντες οργανισμούς φαίνεται ξεκάθαρα σ'εκείνες τις παθολογικές καταστάσεις που οφείλονται ακριβώς στην διαταραχή της διαλυτότητας. Για παράδειγμα οι κρύσταλλοι ουρικού οξέος και οξαλικού ασβεστίου που πολλές φορές εναποτίθενται στους νεφρούς οφείλονται στην περιορισμένη διαλυτότητα αυτών των ουσιών στον φυσιολογικό ορό. Η γνωστή σας από το λύκειο δρεπανοκυτταρική αναιμία πηγάζει από την κατά πολύ μειωμένη διαλυτότητα της δρεπανοκυτταρικής αιμοσφαιρίνης. Αντί να παραμένει διαλυτή στο ενδοκυττάριο υγρό των ερυθρών αιμοσφαιρίων η δρεπανοκυτταρική αιμοσφαιρίνη επειδή είναι πιο υδρόφοβη (εξ αιτίας της αντικατάστασης ενός γλουταμικού από μια βαλλίνη) σχηματίζει πολυμερείς ίνες πολύ μεγάλου μήκους. Αυτές οι πολυ-(δρεπανοκυτταρικές αιμοσφαιρίνες) προσδίδουν μεγάλη δυσκαμψία στο ερυθρό αιμοσφαίριο γι'αυτό και παίρνει πολλές φορές το σχήμα του δρεπανιού. Η δυσκαμψία οδηγεί σε φράξεις τριχοειδών αγγείων και συνεπώς ισχαιμίες, που είναι μερικά από τα άσχημα επακόλουθα αυτής της αρρώστειας.



13.2 Ορισμός και τύποι διαλυμάτων

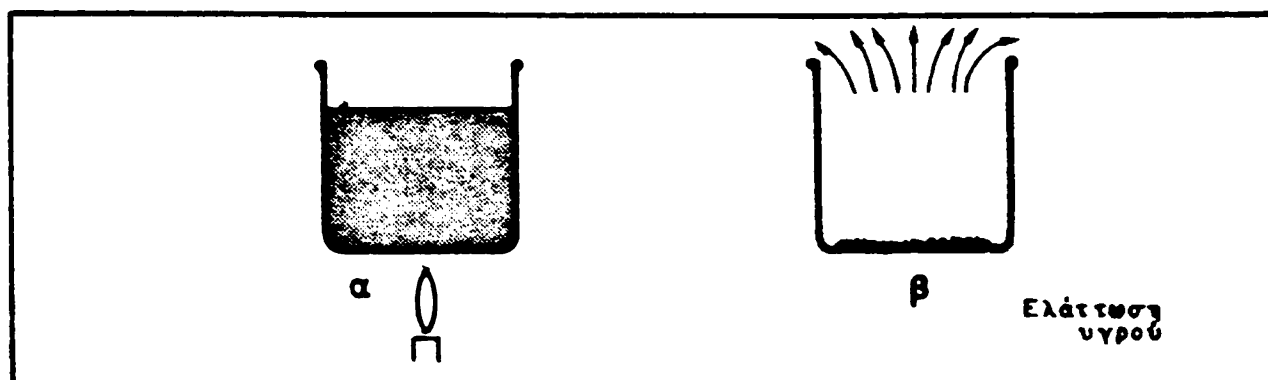
Με διάλυμα εννοούμε μια κατάσταση ύλης όπου έχουμε ομοιογενή κατανομή δύο ή περισσότερων ουσιών μέσα στον χώρο που ορίζεται από το διάλυμα. Διακρίνουμε γενικά τρία είδη διαλυμάτων αυτά της στερεάς, υγρής και αέριας φάσης. Τα διαλύματα υγρών και αερίων είναι κατά κανόνα διαυγή. Αυτό σημαίνει ότι όλα τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα έχουν γενικά μικρές διαστάσεις και δεν διαχέουν το προσπίπτον φώς. Στην περίπτωση που ένα διάλυμα περιέχει σωματίδια μεγάλων διαστάσεων (π.χ. ένα παρασκεύασμα με κύτταρα, ή μιτοχόνδρια ή κάτι περίπου παρόμοιων διαστάσεων) σωστότερο είναι να μιλάμε για εναιώρημα. Το τελευταίο υποδηλώνει σωματίδια μεγαλύτερων διαστάσεων, και κάποια "θολότητα" του παρασκευάσματος.

Σε κάθε διάλυμα διακρίνουμε τον διαλύτη και την διαλυόμενη ουσία (ή ουσίες). Ο διαλύτης είναι η χημική ένωση που έχει την πολύ μεγάλη πλειοψηφία των μορίων μέσα στο διάλυμα. Αντίθετα η διαλυόμενη ουσία αποτελεί (κατά αριθμό μορίων, κατά βάρος, κατ'όγκο) την μικρή μειοψηφία σε σχέση με τον διαλύτη. Σε σχέση με όλες τις ενώσεις (οργανικές και ανόργανες) οι διαλύτες είναι πάρα πολύ λίγοι. Για τις περισσότερες ανόργανες ουσίες ο αποτελεσματικότερος διαλύτης είναι το νερό, ενώ για τις οργανικές ουσίες υπάρχουν διάφοροι διαλύτες που μπορούμε γενικά να τους κατατάξουμε σε πολικούς και μη -πολικούς.

Δηλαδή, αυτούς που είναι πολικοί (έχουν διαφορετικό κέντρο θετικού και αρνητικού φορτίου, π.χ. αιθανόλη, ακετόνη) και αυτούς που είναι μη - πολικοί (έχουν το ίδιο κέντρο θετικού και αρνητικού φορτίου, π.χ. αιθέρες).

Τα υγρά διαλύματα είναι διαλύματα όπου ο διαλύτης είναι στην υγρή φάση ενώ η διαλυόμενη ουσία μπορεί να είναι (πριν μπει στον διαλύτη) στην στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Φυσικά ούτε το αέριο ούτε το στερεό που διαλύονται σε υγρό διαλύτη έχουν αλλάξει φάση. Αλλά μέσα στον διαλύτη αραιώνονται και δεν είναι εμφανής η παρουσία τους. Μπορεί όμως να γίνει εμφανής με μια φυσική κατεργασία, για παράδειγμα βρασμό. Με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας το διαλυμένο στο υγρό αέριο θα φύγει από το

διάλυμα προς την αέρια φάση και μπορεί να ανιχνευθεί με διάφορους τρόπους. Αν γίνει πλήρης εξάτμιση του διαλύτη το στερεό που μπορεί να έχει διαλυθεί στον υγρό διαλύτη θα παραμείνει όπως και πριν στην στερεά φάση (Σχήμα 13.1). Ο διαχωρισμός ενός υγρού διαλύτη από μια υγρή διαλυόμενη ουσία μπορεί να γίνει αν υπάρχει κάποια φυσικοχημική ιδιότητα στην οποία οι δύο ενώσεις διαφέρουν αρκετά. Για παράδειγμα σε ένα διάλυμα αιθανόλης σε νερό (π.χ. τσίπουρο) ο διαχωρισμός των δύο ουσιών μπορεί να γίνει μόνο με κλασματική απόσταξη (σημ. ζέσεως 66°C και 100°C αντιστοίχα).



ΣΧΗΜΑ 13.1 Α. Θέρμανση διαλύματος αερίου σε υγρό διαλύτη. Πολύ πριν φτάσει η θερμοκρασία στο σημείο ζέσης το αέριο φεύγει από το διάλυμα μια και έχει μικρότερη διαλυτότητα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Β. Θέρμανση διαλύματος στερεού σε υγρό διαλύτη. Με την ολοκληρωτική εξάτμιση του διαλύτη παραμένει η ποσότητα του στερεού που είχε αρχικά διαλυθεί μέσα στο υγρό.

Αν ο διαλύτης βρίσκεται στην αέρια φάση τότε απαραίτητα και η διαλυόμενη ουσία πρέπει να βρίσκεται στην αέρια φάση. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με την στερεά φάση. Εφ' όσον ο διαλύτης είναι στην στερεά φάση το ίδιο πρέπει να συμβαίνει και με την διαλυόμενη ουσία*. Στερεά διαλύματα υπάρχουν αρκετά γύρω μας π.χ. χάλυβας που είναι στερεό διάλυμα άνθρακα και σιδήρου. Αρκετά διαλύματα ή μείγματα δύο μετάλλων (π.χ. ορείχαλκος ή μπρούντζος) ονομάζονται κράματα. Ο ορείχαλκος είναι κράμα μεταξύ χαλκού και λευκοσιδήρου. Όπως θα γνωρίζετε

* Οι διάφοροι υγροσκοπικοί κρύσταλλοι που μπορούν να απορροφούν νερό (π.χ. CaCl_2) δεν θεωρούνται διαλύματα.



ήδη, ο υδράργυρος είναι το μόνο μέταλλο που σε θερμοκρασία δωματίου είναι στην υγρή φάση. Γι' αυτό τα διάφορα διαλύματα υδραργύρου με άλλα μέταλλα ονομάζονται αμαλγάματα. Τα αμαλγάματα έχουν πολύ μεγάλη χρήση στην οδοντιατρική για σφραγίσματα δοντιών.

13.3 Σύσταση διαλυμάτων

Κάθε διάλυμα χαρακτηρίζεται από την σύστασή του από τα επί μέρους στοιχεία (διαλύτης και διαλυόμενη ουσία). Οι διάφορες ιδιότητες του κάθε διαλύματος πηγάζουν ακριβώς μέσα από αυτή την ίδια την σύστασή του. Οποσδήποτε καμιά διαλυόμενη ουσία δεν είναι απείρως διαλυτή σε ένα διαλύτη, ούτε και η ίδια ουσία είναι τελείως αδιάλυτη σε κάποιον άλλο διαλύτη. Υπάρχει όμως διαλυτότητα κάθε ουσίας σε διάφορους διαλύτες η οποία μπορεί και να είναι από πολύ μικρή μέχρι πολύ μεγάλη.

Ένα διάλυμα μιας ουσίας μπορεί να χαρακτηριστεί σαν πυκνό ή αραιό, ανάλογα με την συγκέντρωση της διαλυόμενης σ' αυτό ουσίας (π.χ. πυκνό και αραιό θειικό οξύ). Οι όροι είναι σαφώς ποιοτικοί και υποδηλώνουν ότι το δραστικό συστατικό βρίσκεται στην μια περίπτωση σε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση παρά ότι στην άλλη.

Εφ' όσον η διαλυτότητα μιας ουσίας (π.χ. σακχαρόζης, κοινή ζάχαρη στο νερό) είναι πεπερασμένη (δηλ. όχι άπειρη), τότε πέρα από το μέγιστο της διαλυτότητας η σακχαρόζη θα παραμείνει σε στερεά φάση. Συγκεκριμένα σε 0 °C η διαλυτότητα της σακχαρόζης δίνεται σαν 179 g σε 100 g H₂O. Άρα αν είχαμε ένα δοχείο ζέσεως με 100 g νερού και προσθέταμε σταδιακά σακχαρόζη θα βλέπαμε ότι αφού είχαμε προσθέσει 179 g σακχαρόζης κάθε επιπρόσθετη ποσότητα σακχαρόζης καταλήγει στον πάτο του δοχείου και παραμένει αδιάλυτη. Αυτό μπορούμε να το επιβεβαιώσουμε και στην υγρή φάση ποσοτικά, δηλ. ότι όπως η συγκέντρωση της σακχαρόζης από το σημείο που αρχίζει να σχηματίζεται στερεό κατακάθι δεν αλλάζει. Το διάλυμα εκείνο που περιέχει την διαλυόμενη ουσία τόσο εν διαλύσει όσο και σαν στερεό ίζημα ονομάζεται κορεσμένο, που σημαίνει ότι η

διαλυόμενη ουσία στην υγρή φάση βρίσκεται στο μέγιστο της διαλυτότητας της για την συγκεκριμένη θερμοκρασία (Σχήμα 13.2).

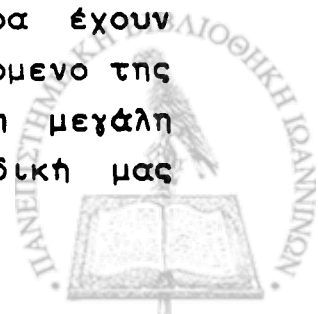
Τα αέρια είναι τελείως αναμειξιμα μεταξύ τους οπότε δεν υπάρχει πρόβλημα διαλυτότητας ενός αερίου μέσα σε ένα άλλο. Αντίθετα αρκετά υγρά είναι σε μικρό βαθμό αναμειξιμα μεταξύ τους, δηλ. έχουν περιορισμένη διαλυτότητα. Για παράδειγμα το νερό είναι σε πολύ μικρό βαθμό αναμειξιμο με αρκετούς μή-πολικούς οργανικούς διαλύτες (βενζόλιο, επτάνιο, αιθέρες, κλπ). Έχοντας περιγράψει γενικά τα διαλύματα, τώρα θα πρέπει να δούμε λεπτομερειακά την ίδια την διαδικασία της "διάλυσης" μιας διαλυόμενης ουσίας μέσα στον διαλύτη.



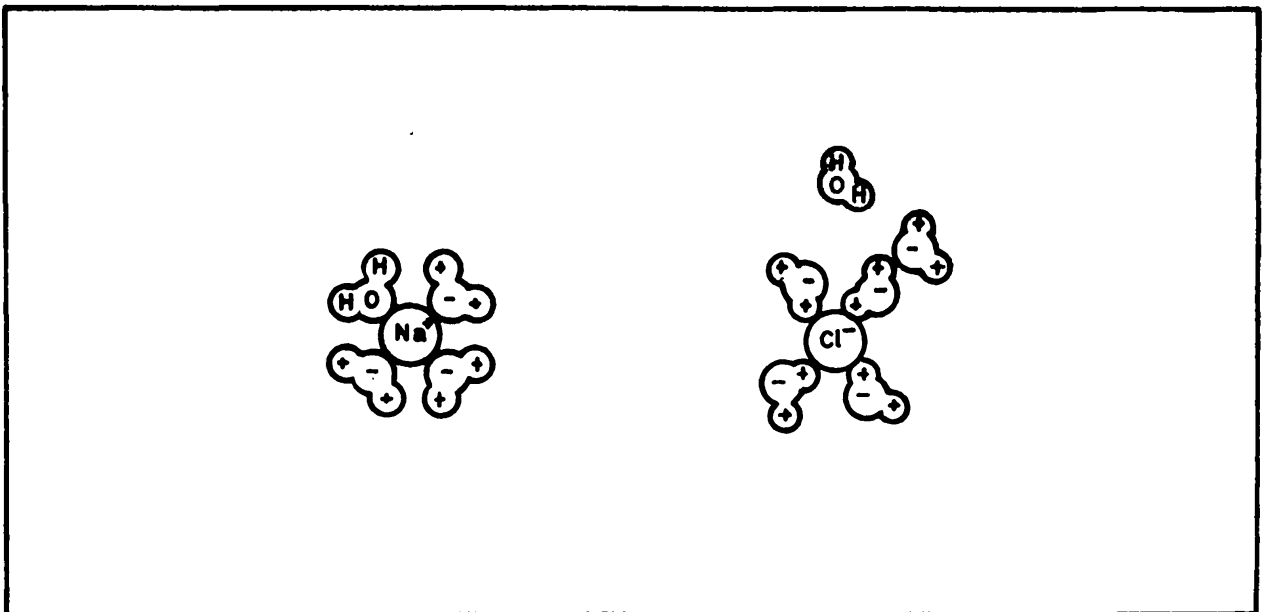
ΣΧΗΜΑ 13.2 Η διαλυτότητα σακχαρόζης σε 100 gr H_2O . Α. αραιό διάλυμα με 20 gr σακχαρ./100 gr H_2O . Β. πυκνό διάλυμα με 100 gr σακχαρ./100 gr H_2O . Γ. κορεσμένο διάλυμα σακχαρόζης με κρυστάλλους σακχαρόζης στον πάτο του δοχείου.

13.4 Η διαδικασία της διάλυσης και οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

Οι μελέτες των αλχημιστών στον μεσαίωνα και την αναγέννηση είχαν, μεταξύ άλλων, και στόχο να ανακαλύψουν τον "παγκόσμιο διαλύτη", δηλαδή τον διαλύτη που θα "διέλυε" κάθε ουσία. Η αντίφαση είναι κατανοητή και στον πιο αφελή, μια και τέτοιος διαλύτης θα διέλυε στην κυριολεξία τα πάντα!! Απο την προ-επιστημονική περίοδο των αλχημιστών μέχρι σήμερα έχουν γίνει πάρα πολλές πρόοδοι για να κατανοήσουμε το φαινόμενο της διάλυσης μιας ουσίας μέσα σε ένα διαλύτη. Επειδή η μεγάλη πλειοψηφία των διαλυτών είναι στην υγρή φάση, για δική μας ευκολία θα αναφερθούμε μόνο σε υγρά διαλύματα.



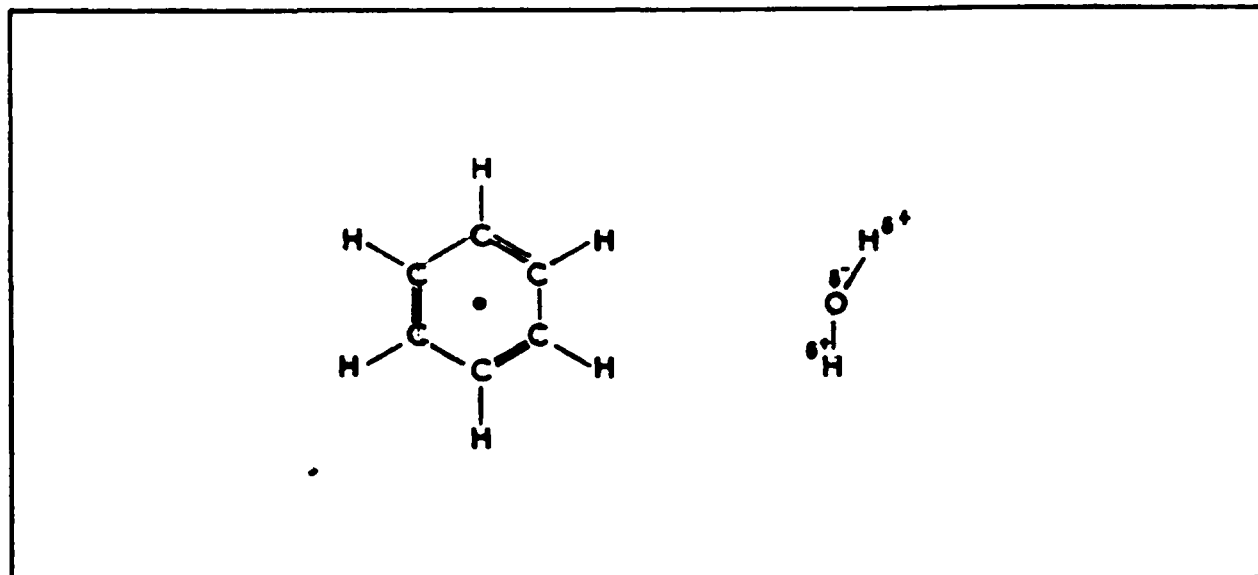
Ένας πολύ απλός και χρήσιμος κανόνας για το φαινόμενο της διάλυσης είναι ότι οι όμοιες ουσίες διαλύονται σε όμοιους διαλύτες. Με το επίθετο όμοιες εννοούμε όμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, το νερό σαν πολική ουσία με διαφορετικό κέντρο θετικού και αρνητικού φορτίου έχει μεγάλη ικανότητα να διαλύει άλλες πολικές ουσίες: π.χ. ηλεκτρολύτες, δηλ. άλατα που στο νερό διστανται σε θετικά και αρνητικά ιόντα και γενικά όλες τις πολικές, ουσίες οργανικές ή ανόργανες. Αντίθετα είναι ελάχιστα ή καθόλου αποτελεσματικό στην διάλυση μη -πολικών ουσιών π.χ. βενζολίου, αιθέρων κλπ. Αυτό μας οδηγεί αυτόματα στην εξέταση της μοριακής δομής του διαλύτη και της προς-διάλυση ουσίας για να δούμε αν υπάρχει τρόπος σταθεροποίησης του μορίου της ουσίας με αλληλεπίδραση με τα μόρια του διαλύτη. Μπορούμε να δούμε, για παράδειγμα, ότι το χλωριούχο νάτριο NaCl , σαν ουσία με ιοντικούς δεσμούς είναι δυνατόν να διαλυθεί στο νερό σε μεγάλο βαθμό, αφού το νερό μπορεί να παγιδεύσει κάθε ιόν νατρίου και κάθε ιόν χλωρίου ξεχωριστά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 13.3.



ΣΧΗΜΑ 13.3 Διάλυση μορίου NaCl στο νερό. Το κάθε ιόν νατρίου παγιδεύεται από μόρια νερού που το περικλείουν στρέφοντας τα μερικώς αρνητικά φορτισμένα οξυγόνα προς αυτό. Με τον ίδιο τρόπο το κάθε ιόν χλωρίου παγιδεύεται από μόρια νερού που στρέφουν προς αυτό τα μερικώς θετικά φορτισμένα υδρογόνα. Ο αριθμός μορίων νερού που περικλείουν ένα ιόν ή μικρομόρια δεν είναι γνωστός, κυμαίνεται όμως μεταξύ 3 και 6.

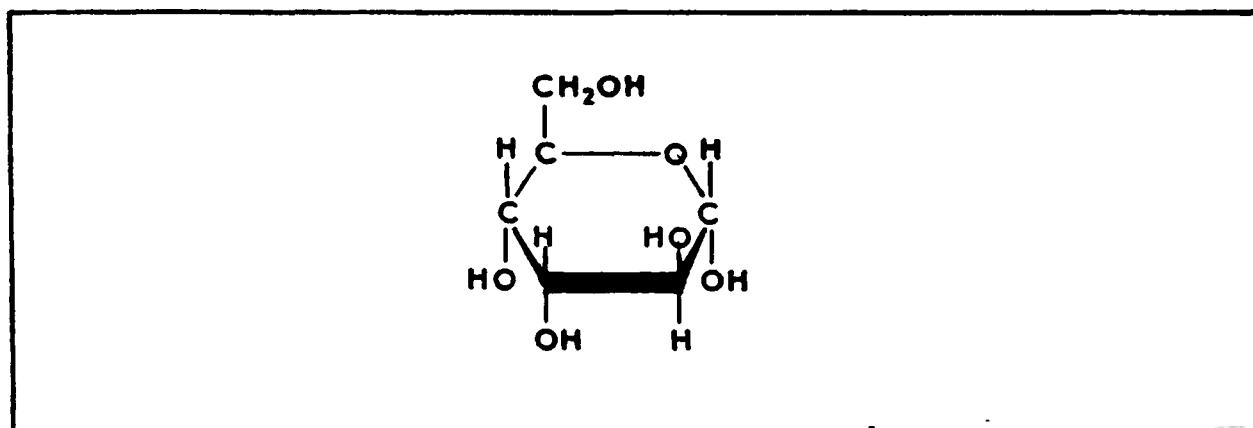


Αν αντίθετα, προσπαθήσουμε να βρούμε δια-μοριακές δυνάμεις έλξης μεταξύ νερού και μιας μή -πολικής ουσίας, π.χ. βενζολίου, θα δούμε ότι η διάταξη που φτειάξαμε στο Σχήμα 13.4 είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί σ' αυτή την περίπτωση.

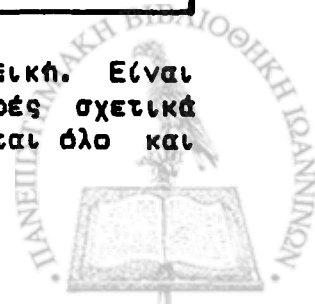


ΣΧΗΜΑ 13.4. Η διάλυση βενζολίου στο νερό. Το βενζόλιο* δεν είναι πολικό μόριο γιατί το κέντρο θετικού και αρνητικού φορτίου είναι η κουκίδα στην μέση του αρωματικού δακτυλίου του βενζολίου. Η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου είναι πολύ μικρή ώστε οι δεσμοί C-H να χαρακτηρίζονται σαν ελάχιστα πολικοί και η αντίστοιχη έλξη μεταξύ βενζολίου και νερού να είναι μηδαμινή. Στους 25 C το βενζόλιο έχει διαλυτότητα στο νερό: 0,15 g C_6H_6 /100 g H_2O .

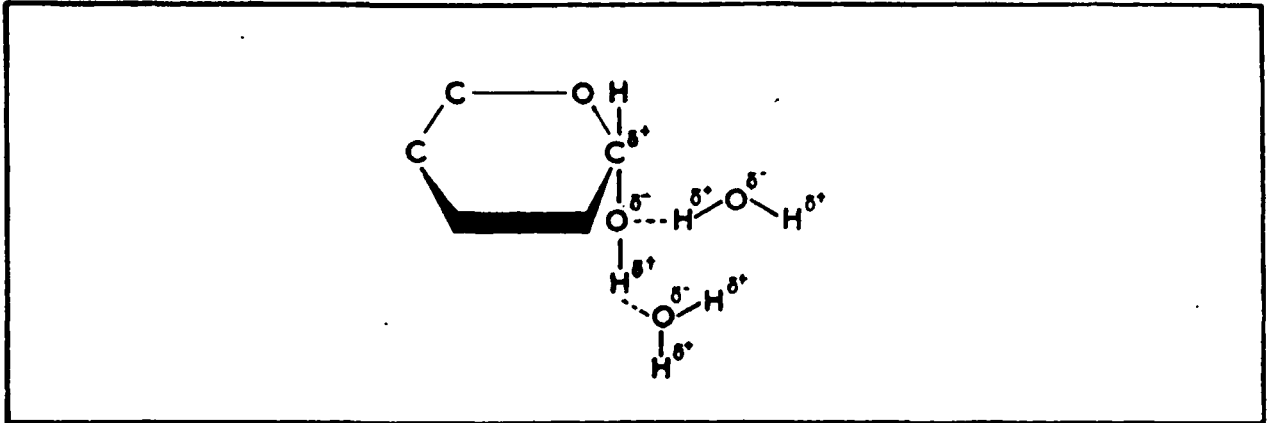
Ενώ άλλο παράδειγμα ουσίας που έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό είναι η γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$. Με την πιο κάτω δομή είναι



* Το βενζόλιο είναι μια ουσία που αποδεικνύεται πολύ τοξική. Είναι σίγουρο ότι έχει την δυνατότητα να προκαλέσει λευχαιμία σε μικρές σχετικά ποσότητες. Γι' αυτό η χρήση του σαν οργανικού διαλύτη περιορίζεται όλο και περισσότερο.



μια τρομερά υδρόφιλη ουσία εξ αιτίας των υδροξυλλών που είναι δεσμευμένα με τον κάθε άνθρακα (Σχήμα 13.5).



ΣΧΗΜΑ 13.5. Η μεγάλη διαλυτότητα της γλυκόζης και όλων γενικά των σακχάρων ωφείλονται στην εκτεταμένη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου από το κάθε υδροξύλιο και υδρογόνο της γλυκόζης με μόρια νερού. Υπενθυμίζουμε τις τιμές ηλεκτροαρνητικότητας: H:2,1 , C:2,5 , O:3,5.

Τα τρία προηγούμενα παραδείγματα δείχνουν πως είναι δυνατόν να αποφασίσει κανείς για την διαλυτότητα ή όχι μιας ουσίας σε ένα διαλύτη από μια λεπτομερική θεώρηση της μοριακής δομής των δύο ενώσεων και των πιθανών μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.

13.5 Ενεργειακές αλλαγές κατά την διαδικασία διάλυσης.

Όπως κάθε χημική διεργασία έτσι και η αραίωση ή διάλυση μιας ουσίας σε ένα διαλύτη συνοδεύεται από κάποιες ενεργειακές αλλαγές. Ίσως ορισμένοι από σας να είχατε την εμπειρία της αύξησης της θερμοκρασίας του νερού αφού προσθέσετε σ' αυτό μια ποσότητα (μέχρι 1/20 όγκου) πυκνού θειικού οξέος. Είναι μια από τις περιπτώσεις όπου η διάλυση ή αραίωση συνοδεύεται με πολύ μεγάλη απελευθέρωση ενέργειας. Αντίθετα σε άλλες περιπτώσεις για την διάλυση μιας ουσίας σε ένα διαλύτη απαιτείται ενέργεια.

Ιδιαίτερα για την διάλυση ιοντικών κρυστάλλων στο νερό, μπορούμε να διακρίνουμε δύο στάδια:

1) Διάσπαση του κρυστάλλου σε θετικά, Θ^+ και αρνητικά Λ^- ιόντα στην αέρια φάση με $\Delta H_1 > 0$,

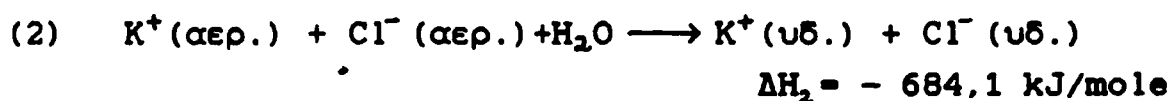
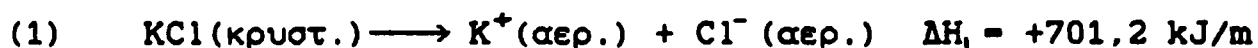


2) ενυδάτωση και διάλυση των αντιστοιχων ιόντων στο νερό με $\Delta H_2 < 0$.

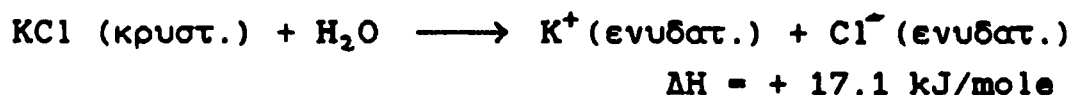
Αν $\Delta H_1 + \Delta H_2 > 0$ τότε έχουμε ενδοθερμική διάλυση ενώ αν $\Delta H_1 + \Delta H_2 < 0$ έχουμε εξωθερμική διάλυση.

Παράδειγμα εφαρμοχής 1:

Για τους κρυστάλλους KCl μας δίδονται οι ακόλουθες αντιδράσεις για την διάλυσή τους σε νερό:



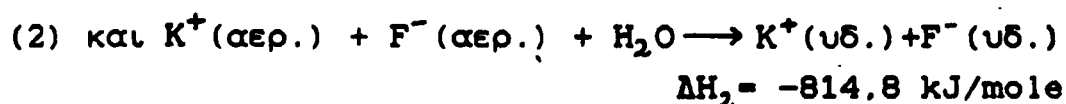
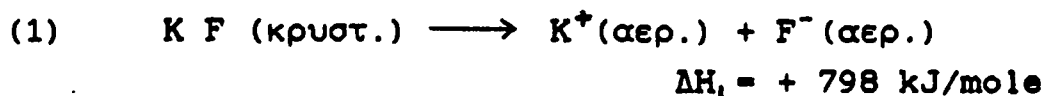
Προσθέτοντας τις αντιδράσεις (1) και (2) έχουμε:



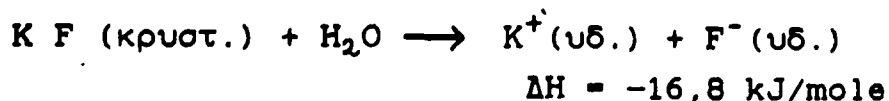
Άρα η προσθήκη κρυστάλλων KCl σε νερό δεν πρόκειται να μας δώσει διάλυμα αλλά την υγρή φάση (νερό) και την στερεά (KCl). Το διάλυμα θα προκύψει είτε με θέρμανση ή με ανάδευση (δηλ. κινητική ενέργεια).

Παράδειγμα εφαρμοχής 2:

Η ενυδάτωση κρυστάλλων KF μπορεί να διαιρεθεί στις ακόλουθες δύο διεργασίες:



Προσθέτοντας τις αντιδράσεις (1) και (2) έχουμε:



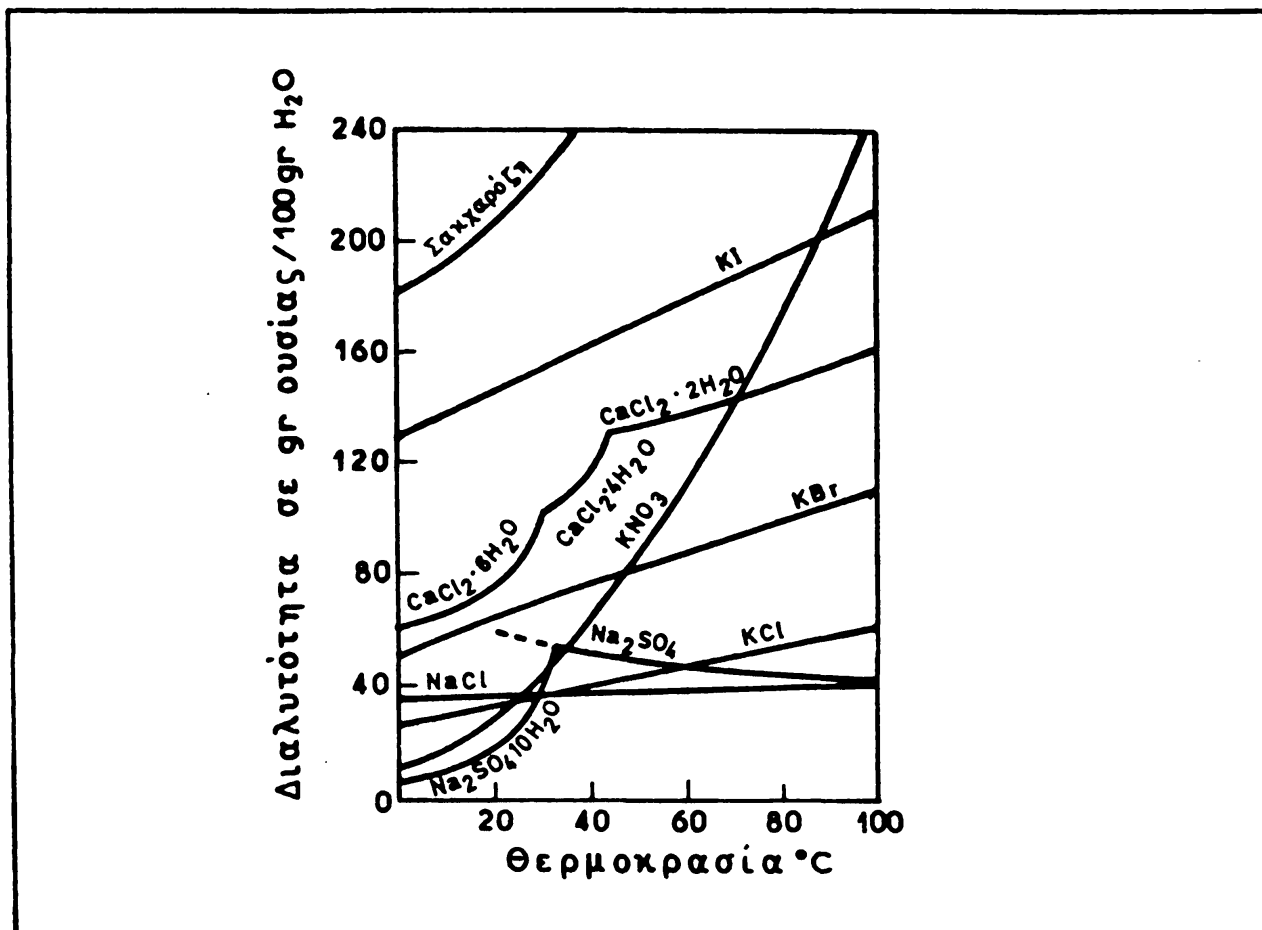
Σε αυτό το παράδειγμα, σε αντίθεση με το προηγούμενο, έχουμε εξωθερμική διαδικασία διάλυσης. Δηλαδή η προσθήκη των κρυστάλλων KF στο νερό θα οδηγήσει αυτόματα σε ενυδάτωση των ιόντων K και F χωρίς την ανάγκη προσθήκης έξωθεν ενέργειας.

Ανάλογα παραδείγματα μπορεί να δώσει κανείς και απο ουσίες που αποτελούνται μόνο από ομοιοπολικούς δεσμούς και είναι ευδιάλυτες στο νερό, π.χ. σάκχαρα όπως η γλυκόζη και οξέα όπως το θειικό, υδροχλωρικό, νιτρικό, κλπ. Τα τελευταία μάλιστα κατά την διαδικασία της διάλυσης σπάζουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς με τους οποίους τα υδρογόνα είναι συνδεδεμένα με κάποιο από τα υπόλοιπα άτομα, Cl στο HCl, O στο H₂SO₄ κλπ. Δημιουργώντας έτσι ιόντα υδρογόνου και τα αντίστοιχα ανιόντα του οξέος.

13.6 Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα. Διαλύματα αερίων σε υγρούς διαλύτες.

Στο προηγούμενο μέρος είδαμε λεπτομερικά πως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων του διαλύτη και της διαλυόμενης ουσίας οδηγούν σε σταθερά σύμπλοκα (μεγάλη διαλυτότητα) ή ασταθεί σύμπλοκα (πολύ μικρή ή καθόλου διαλυτότητα). Εκτός όμως από την θεώρηση της μοριακής δομής μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ορισμένες φυσικοχημικές παραμέτρους για να εξετάσουμε την διαλυτότητα μιας ουσίας κάτω από διάφορες καταστάσεις. Για παράδειγμα, είδαμε πριν ότι η διάλυση κρυστάλλων KCl στο νερό σε θερμοκρασία 24 °C έχει θετική αλλαγή ενθαλπίας ($\Delta H = + 17,1 \text{ kJ/mole}$). Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση είναι ενδοθερμική και σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier ευνοείται η διαλυτότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή με την προσθήκη θερμότητας στο διάλυμα (ας υποθέσουμε κορεσμό στην θερμοκρασία 25 C), το διάλυμα θα αντιδράσει απορροφώντας την θερμότητα για την διεργασία της διάλυσης για να μην

αυξηθεί και τόσο πολύ η θερμοκρασία. Έτσι στην καινούργια θερμοκρασία (που θα είναι μεγαλύτερη των 25 °C), έχουμε μεγαλύτερη ποσότητα KCl στο διάλυμα απ'ότι πριν. Συγκεκριμένα κρύσταλλοι που ήταν πριν αδιάλυτοι έχουν τώρα μπει στην υδάτινη φάση, στο διάλυμα. Αυτό είναι γενικός κανόνας για κάθε διαδικασία διάλυσης που έχει θετικό ΔH. Άρα στις διεργασίες διάλυσης που είναι ενδοθερμικές η διαλυτότητα της αντίστοιχης ουσίας αυξάνει με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Το αντίθετο συμβαίνει όταν η συγκεκριμένη διεργασία διάλυσης είναι εξωθερμική, δηλ. ελαττώνεται η διαλυτότητα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 13.6 βλέπουμε την εξάρτηση της διαλυτότητας από την θερμοκρασία για διάφορα άλατα, όπου επιβεβαιώνονται τα όσα αναφέραμε πιο πάνω.



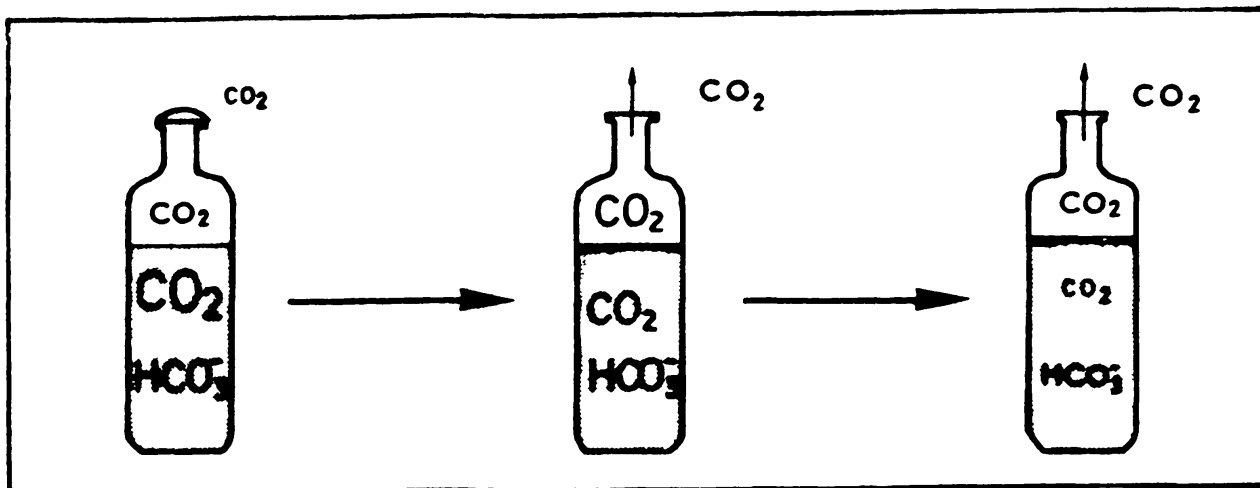
ΣΧΗΜΑ 13.6 Εξάρτηση της διαλυτότητας διαφόρων αλάτων από την θερμοκρασία.

Εκτός από την θερμοκρασία ουσιαστικό ρόλο για την διαλυτότητα μπορεί να παίξει και η πίεση. Το φαινόμενο αυτό το παρατηρούμε κατ'εξοχήν στα διαλύματα αερίων σε υγρά. Από τις

αρχές του 19ου αιώνα ο William Henry παρατήρησε ότι σε σταθερή θερμοκρασία η διαλυτότητα ενός αερίου σε υγρό διαλύτη εξαρτάται αποκλειστικά από την μερική πίεση του ίδιου αερίου στον χώρο πάνω από το διάλυμα. Αυτό φυσικά ισχύει για αραιά διαλύματα αερίων σε σχετικά χαμηλές πιέσεις όπου τα αέρια δεν αντιδρούν χημικά με τον διαλύτη.

Για παράδειγμα το αέριο υδροχλώριο σε υδατικό διάλυμα διαλύεται σαν ιόντα χλωρίου και υδρογόνου ώστε ο πιο πάνω κανόνας του Henry δεν μπορεί να ισχύει. Στην περίπτωση των αναψυκτικών (που βασίζονται στην μεγάλη διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακος στο νερό) ένα μέρος του "ανθρακικού" είναι διαλυμένο σαν όξινη ρίζα, HCO_3^- και το υπόλοιπο σαν αέριο CO_2 . Το αέριο CO_2 στον χώρο μεταξύ αναψυκτικού και πώματος είναι σε ισορροπία με το CO_2 και HCO_3^- μέσα στο αναψυκτικό. Όμως η μερική πίεση CO_2 στον χώρο μεταξύ υγρού αναψυκτικού στην φιάλη και του πώματος είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μερική πίεση CO_2 στην ατμόσφαιρα. Ωστε μόλις ανοίξουμε το πώμα φεύγει αέριο (CO_2) από την φιάλη προς την ατμόσφαιρα για να εξισορροπηθούν οι μερικές πιέσεις CO_2 . Ταυτόχρονα βλέπουμε να βγαίνουν φυσαλίδες από το υγρό αναψυκτικό. Αυτό ωφείλεται στο ότι η μερική πίεση CO_2 στον αέρα είναι τώρα χαμηλότερη, οπότε η ποσότητα CO_2 που θα είναι διαλυμένη στο αναψυκτικό θα είναι κατ' επέκταση μικρότερη. Ωστε η περίσσεια CO_2 (που είναι ελαφρότερο από το H_2O) φτάνει στην επιφάνεια και μπαίνει στην αέρια φάση. Έτσι επιτυγχάνεται νέα ισορροπία του CO_2 στο διάλυμα του αναψυκτικού (Σχήμα 13.7).

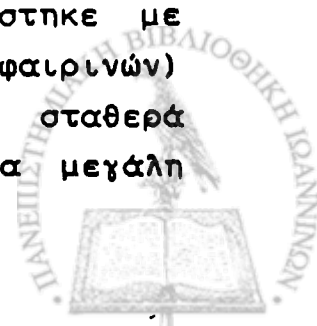
Η διεργασία της διάλυσης αερίων σε υγρά είναι γενικά εξωθερμική αντίδραση. Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέραμε στην παράγραφο 13.5 η αύξηση της θερμοκρασίας σ' αυτές τις περιπτώσεις οδηγεί σε ελάττωση της διαλυτότητας. Το φαινόμενο αυτό έχει ουσιαστικές επιπτώσεις στην ενάλια ζωή σε ποταμούς και λίμνες σε βιομηχανικές περιοχές. Συγκεκριμένα, η προσθήκη βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με θερμοκρασία μεγαλύτερη αυτής του περιβάλλοντος σε λίμνες ή ποτάμια οδηγεί σταδιακά στην αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του νερού της λίμνης ή του ποταμού. Με την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας ελαττώνεται η διαλυτότητα των αερίων στο νερό. Για την οικολογική



ΣΧΗΜΑ 13.7 Η απελευθέρωση CO_2 από το αναψυκτικό όταν ανοίγεται η φιάλη. Οι διαδικασίες εξισορρόπησης CO_2 με το ατμοσφαιρικό και εξάτμισης CO_2 από την υγρή φάση συμβαίνουν σχεδόν παράλληλα.

Ισορροπία της ενάλιας ζωής μεγάλο ρόλο παίζει η σχέση μεταξύ αερόβιων (που χρειάζονται οξυγόνο) και αναερόβιων οργανισμών (δεν χρειάζονται οξυγόνο). Με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού ελαττώνεται η διαλυτότητα οξυγόνου σ' αυτό και έτσι γίνεται πιο δύσκολη η ζωή των αερόβιων οργανισμών μέσα στο οικοσύστημα. Σταδιακά οι λιγότερο προσαρμοσμένοι από αυτούς θα εξαφανιστούν και έτσι θα ευνοηθούν οι αναερόβιοι οργανισμοί για να καταλάβουν τις οικολογικές θέσεις (niches) που έχουν αφήσει οι εξαφανισθέντες αερόβιοι οργανισμοί.

Τα διαλύματα αερίων σε υγρά αξίζει να τα δούμε και από μια άλλη σκοπιά σε σχέση με τους ζώντες οργανισμούς. Συγκεκριμένα, όλα τα σπονδυλωτά και αρκετά ασπόνδυλα απαιτούν οξυγόνο για να πραγματοποιήσουν τέλειες βιολογικές καύσεις, δηλαδή να παράγουν αρκετό ATP για όλες τους τις ανάγκες. Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται ανά λεπτό είναι κατά πολύ (περίπου 50 φορές) μεγαλύτερη αυτής που μπορεί να μεταφερθεί από το κυκλοφοριακό σύστημα σε μια μέση ταχύτητα ροής, αν το οξυγόνο ήταν ελεύθερα διαλυμένο στο αίμα. Αυτή η δυσμενής συγκυρία για τους βιολογικούς οργανισμούς αντιμετωπίστηκε με την ανάπτυξη συστημάτων μεταφοράς οξυγόνου (αιμοσφαιρινών) όπου μια διαλυτή στο αίμα πρωτεΐνη (που έχει μεγάλη σταθερά δέσμευσης για αέριο οξυγόνο και βρίσκεται στο αίμα μεγάλη συγκέντρωση: 13-15 gr/100 ml αίματος!!).



Έτσι μπορεί να μεταφερθεί ασύγκριτα μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου στους ιστούς παρά με απλή διάλυση του οξυγόνου στο αίμα. Αυτό το πρόβλημα δεν υπάρχει στην μεταφορά του απόβλητου CO_2 από τους ιστούς στους πνεύμονες και στην συνέχεια στο περιβάλλον, γιατί το διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ διαλυτό στο αίμα.

13.7. Τρόποι διατύπωσης της συγκέντρωσης ενός διαλύματος.

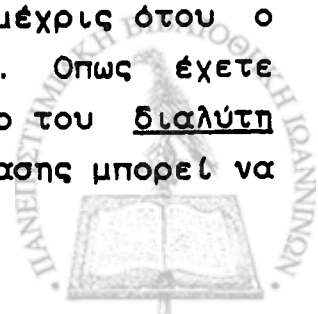
Η χημεία σαν πρακτική επιστήμη έχει πολλούς τρόπους για να εκφράσει την συγκέντρωση ενός διαλύματος. Όπως θα δούμε, ο κάθε τρόπος έχει και τις ανάλογες χρήσεις, ώστε σε συγκεκριμένες περιπτώσεις είναι καλύτερα να εκφραστεί η συγκέντρωση με ένα τρόπο παρά με οποιονδήποτε άλλο.

α. Συγκέντρωση % κατά βάρος (w/w): η πιο απλή στην σύλληψη και πιο "πρακτική". Εκφράζεται σαν η μάζα σε gr της διαλυόμενης ουσίας σε 100 gr διαλύματος.

Για παράδειγμα, ένα διάλυμα 5% κατά βάρος NaCl σε νερό, φτειαχνεται με 5 gr NaCl σε 95 gr H_2O . Με την ίδια ακριβώς λογική μπορούμε να υπολογίσουμε την επί % κατά βάρος συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα διάλυμα, εφ'όσον μας δοθεί η μάζα της διαλυόμενης ουσίας και η μάζα του διαλύτη ή του διαλύματος.

β. Συγκέντρωση % βάρους προς όγκο (w/v): εκφράζεται σαν η μάζα της διαλυόμενης ουσίας σε 100 ml διαλύματος. Προσέξτε ότι σε αυτή την περίπτωση ο μόνος τρόπος για να υπολογίσουμε την συγκέντρωση είναι να γνωρίζουμε την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στον συγκεκριμένο όγκο του διαλύματος. Ο ογκος του διαλύτη δεν μας εξυπηρετεί σε τίποτε, σ'αυτή την περίπτωση.

Για παράδειγμα ένα διάλυμα 10% βάρους προς όγκο (w/v) NaCl σε νερό θα φτειαχτεί με 10 gr NaCl σε H_2O μέχρις ότου ο ολικός όγκος του διαλύματος να είναι 100 ml. Όπως έχετε διαπιστώσει δεν μπορούμε να καθορίσουμε τον όγκο του διαλύτη αλλά μόνο του διαλύματος. Αυτός ο τρόπος έκφρασης μπορεί να



εφαρμοστεί σε διαλύματα στερεών σε υγρά και πιο σπάνια, υγρών σε υγρά.

γ. Συγκέντρωση % όγκου προς όγκο (v/v): εκφράζεται σαν ο όγκος της διαλυόμενης (υγρής ή αέριας) ουσίας σε 100 ml διαλύματος. Ο κατ'εξοχήν τρόπος έκφρασης της σύστασης διαλύματος ρευστών σε υγρά.

δ. Μοριακότητα κατ'όγκον (Molarity, M): ο αριθμός γραμμομορίων (moles) της διαλυόμενης ουσίας σε 1.000 ml διαλύματος. Αυτός είναι και ο πιο διαδεδομένος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης κάθε διαλύματος. Επειδή ο όγκος του διαλύματος μεταβάλλεται με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος, ανάλογα μεταβάλλεται και η μοριακότητα ενός διαλύματος. Πολλά αραιά διαλύματα εκφράζονται σαν υποπολλαπλάσια του M με βάση το 10 (π.χ. $10^{-3} M = mM$, $10^{-6} = \mu M$, $10^{-9} M = nM$, $10^{-12} M = pM$). (1M = 1 molar, μοριακό διάλυμα).

ε. Κανονικότητα (Normality, N): ο αριθμός γραμμοισοδυνάμων (gram-equivalents) της διαλυόμενης ουσίας σε 1000 ml διαλύματος. Ο τρόπος αυτός είναι αρκετά χρήσιμος για την έκφραση συγκέντρωσης ισχυρών οξέων και βάσεων και οξειδοαναγωγικών μέσων. Θα δούμε λεπτομερειακά την χρήση αυτού του τρόπου στα αντίστοιχα κεφάλαια οξειδοαναγωγής και οξέων και βάσεων.

στ. Μοριακότητα κατά βάρος (Molality, m): ο αριθμός γραμμομορίων (moles) της διαλυόμενης ουσίας σε 1000 gr διαλύτη. Η διατύπωση αυτή έχει σημασία κυρίως όταν επεξεργασόμαστε τις προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων, δηλαδή ιδιότητες που εξαρτώνται από τον αριθμό μορίων της διαλυόμενης ουσίας σε σχέση με τον αριθμό μορίων του διαλύτη (βλέπε πιο κάτω). Οπότε, διάλυμα που περιέχει 1 γραμμομόριο ουσίας σε 1000 gr διαλύτη ονομάζεται διάλυμα 1 mol.

ζ. Συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα N_x: ο αριθμός γραμμομορίων της διαλυόμενης ουσίας δια του ολικού αριθμού



γραμμομορίων όλων των ουσιών (συμπεριλαμβανομένου και του διαλύτη) στο διάλυμα. Αν πάρουμε ένα διάλυμα με διαλύτη Α και αριθμό γραμμομορίων n_A και διαλυόμενη ουσία Β και αριθμό γραμμομορίων n_B τότε το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυόμενης ουσίας N_B ορίζεται:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

και το αντίστοιχο N_A του διαλύτη ορίζεται:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Είναι δε φανερό ότι $N_A + N_B = 1$

Ανάλογες διατυπώσεις έχουμε και σε περιπτώσεις που διαλύονται δύο ή περισσότερες ουσίες στο ίδιο διάλυμα. Η συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα είναι εύχρηστη για την διατύπωση των διαφόρων ιδιοτήτων μειγμάτων δύο υγρών (π.χ. αιθανόλης - χλωροφορμίου) όταν αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα της μιας ουσίας, και συνεπώς ελαττώνεται αυτό της άλλης.

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Να εκφραστεί με όλους τους πιθανούς τρόπους η συγκέντρωση 1 M ενός διαλύματος H_2SO_4 :

Όπως θα δούμε υπάρχουν ορισμένοι τρόποι που δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν στην συγκεκριμένη περίπτωση:

1 M H_2SO_4 σημαίνει 98 gr H_2SO_4 σε 1000 ml διαλύματος. Άρα χωρίς την τιμή της πυκνότητας του διαλύματος δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την μάζα του διαλύματος. Άρα θα περιοριστούμε σε εκείνους τους τρόπους που αφορούν συγκέντρωση κατ'όγκον:

α. % βάρος προς όγκο (w/v): 98 gr H_2SO_4 / 1000 ml διαλύματος
ή 9,8 gr/100 ml ή 9,8 % (w/v)



β. κανονικότητα:

1 M H_2SO_4 έχει δύο ισοδυναμια H_2SO_4 ανά λίτρο
 άρα = 2 N H_2SO_4 .

Παράδειγμα εφαρμογής 2:

Να γίνει το ίδιο σε ένα διάλυμα 10 % (w/w) H_2SO_4 :

α. μοριακότητα κατά βάρος: 10 gr H_2SO_4 /100 gr διαλύματος
 ή 10 gr H_2SO_4 /90 gr H_2O
 ή 111,1 gr H_2SO_4 /1000 gr H_2O ή 1,13 molal H_2SO_4

β. συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα:

10 gr H_2SO_4 = 0,102 moles H_2SO_4
 90 gr H_2O = 5 moles H_2O

άρα γραμμομοριακό κλάσμα H_2SO_4

$$N_{H_2SO_4} = \frac{0,102}{5 + 0,102} = 0,02$$

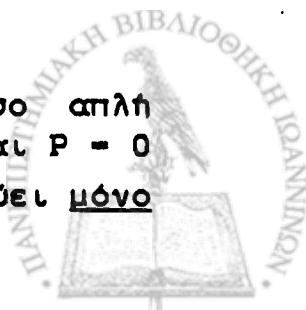
και φυσικά $N_{H_2O} = 0,98$

13.8 Προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων: τάση ατμών, σημείο τήξης, σημείο ζέσης διαλυμάτων.

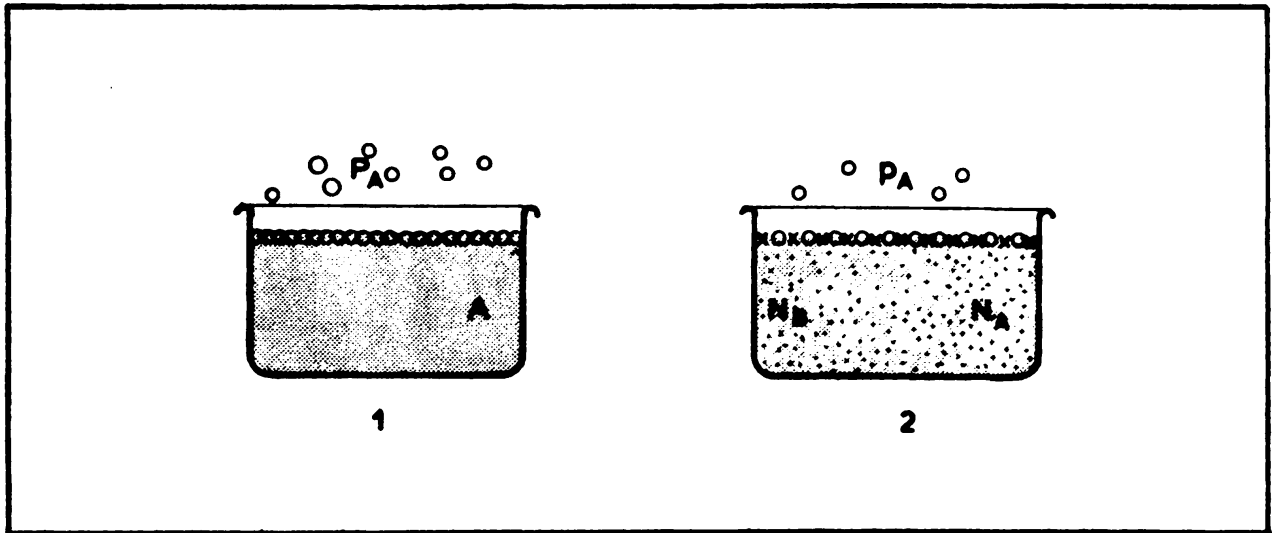
Το 1886 ο Γάλλος χημικός Raoult μετά απο μια σειρά μετρήσεων διατύπωσε τον κανόνα ότι σε κάθε διάλυμα η τάση ατμών P_A του διαλύτη Α είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματος N_A του διαλύτη επί την τάση ατμών του καθαρού διαλύματος P_A στην ίδια θερμοκρασία.

$$P_A = N_A \cdot P_A$$

Μελετώντας την πιο πάνω εξίσωση αντιλαμβανόμαστε πόσο απλή είναι αφού $P_A = P_A$ όταν $N = 1$ δηλ. καθαρός διαλύτης και $P = 0$ όταν $N = 0$ δηλ. ανύπαρκτο διάλυμα.. Η σχέση αυτή ισχύει μόνο



για ιδανικά ή σχεδόν ιδανικά διαλύματα. Σαν τέτοια θεωρούμε όλα τα διαλύματα όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη και διαλυόμενης ουσίας είναι πολύ μικρές. Διερευνώντας την βάση αυτού του φαινομένου, διαπιστώνουμε ότι πηγάζει από το γεγονός ότι η παρουσία μορίων της διαλυόμενης ουσίας στο διάλυμα δεν επιτρέπει τον ίδιο βαθμό εξάτμισης στα μόρια του διαλύτη (Σχήμα 13.8). Στο μοριακό επίπεδο μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η μερική πίεση τόσο στο καθαρό υγρό όσο και στο διάλυμα εξαρτά-



ΣΧΗΜΑ 13.8. Μεταβολή της μερικής πίεσης του διαλύτη A σε καθαρό υγρό (1) και σε διάλυμα με την διαλυόμενη ουσία B με γραμμομοριακό κλάσμα N_B (2). Από τον νόμο του Raoult θα έχουμε $p_A = N_A \cdot P_A^0$.

ται από την συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων του A στην επιφάνεια του υγρού. Οπότε η παρουσία μορίων B στο διάλυμα ελαττώνει την συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ μορίων A κατ' αναλογία με τον αριθμό των μορίων B που βρίσκονται ανά μονάδα επιφάνειας.

Στην περίπτωση που έχουμε δύο ή και περισσότερες πτητικές ουσίες σε διάλυμα (δηλ. ουσίες που έχουν υπολογισιμη τάση ατμών), τότε σύμφωνα με τον νόμο των μερικών πιέσεων του Dalton η ολική τάση ατμών ισούται με το άθροισμα των επί μέρους τάσεων. Κάθε μία από τις επί μέρους τάσεις δίδεται από τον νόμο του Raoult. Για παράδειγμα, αν έχουμε δύο υγρά A και B τότε:



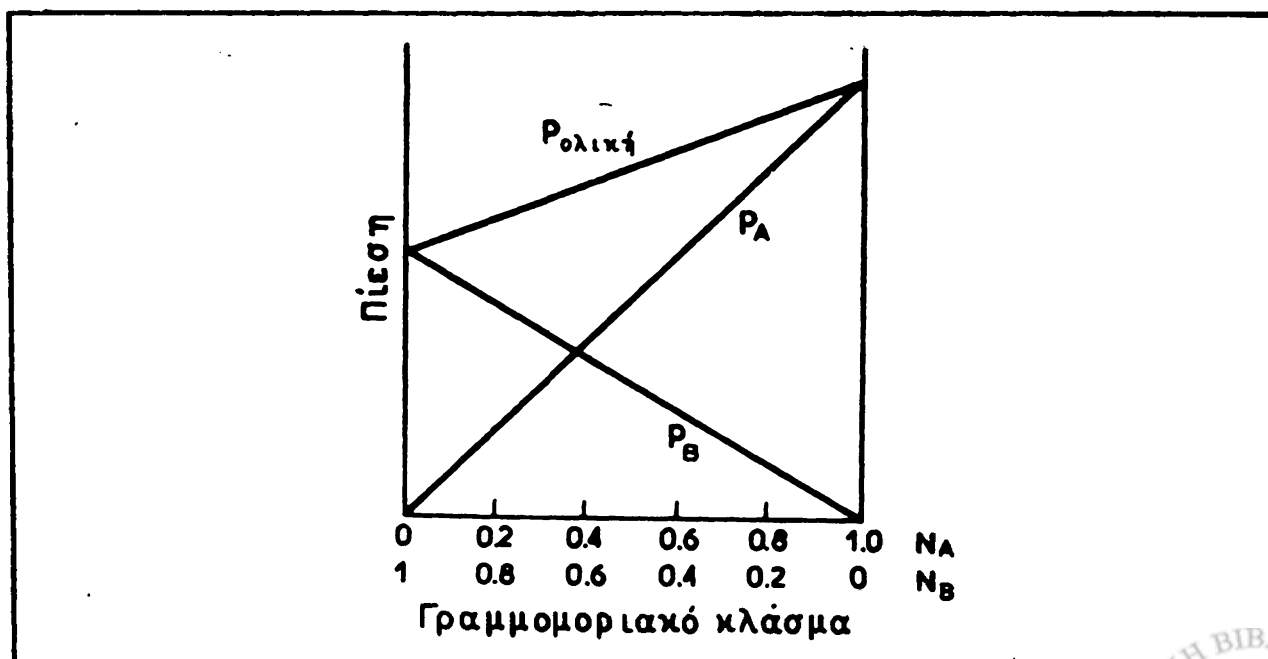
$$P_{\text{ολική}} = P_A + P_B$$

$$P_A = N_A P_A^{\text{καθ}} \text{ και } P_B = N_B P_B^{\text{καθ}}$$

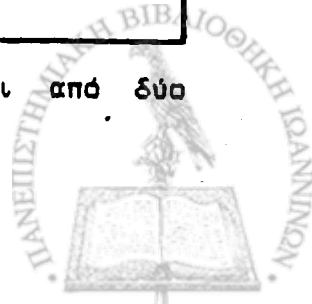
$$\text{άρα } P_{\text{ολική}} = N_A P_A^{\text{καθ}} + N_B P_B^{\text{καθ}}$$

Αν λάβουμε υπ' όψιν ότι $N_A + N_B = 1$ τότε μπορούμε να μελετήσουμε την μεταβολή της $P_{\text{ολική}}$ ως προς N_A ή N_B (Σχήμα 13.9). Όπως φαίνεται στο Σχήμα σε ένα ιδανικό μείγμα Α και Β η ολική πίεση δίδεται από την πιο πάνω σχέση. Όταν έχουμε καθαρό υγρό Α ($N_A = 1, N_B = 0$) τότε $P_{\text{ολική}} = P_A$, και αντίστοιχα σε καθαρό υγρό Β ($N_A = 0, N_B = 1$) τότε $P_{\text{ολική}} = P_B$. Σε γενικές γραμμές, το διάγραμμα του Σχήματος 13.9 ακολουθείται από όλα τα διμοριακά μείγματα μεταξύ ουσιών με όμοιες ιδιότητες, δηλαδή όπου οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ Α και Α, Α και Β και Β και Β είναι περίπου της ίδιας ισχύος.

Αντίθετα αν οι διαμοριακές δυνάμεις (π.χ. υδρογονικοί δεσμοί) μεταξύ Α και Β είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ Α και Α και Β και Β τότε η ολική τάση ατμών θα είναι μικρότερη από την προβλεπόμενη από τον νόμο του Raoult. Ο λόγος είναι ότι η ισχυρότερη διαμοριακή έλξη μεταξύ Α και Β θα αφήσει λιγώτερα μόρια Α και Β να περάσουν στην αέρια φάση.



ΣΧΗΜΑ 13.9 Ο νόμος του Raoult για διάλυμα που αποτελείται από δύο πτητικές συνιστώσες Α και Β.



Υπάρχουν, τέλος, και περιπτώσεις όπου σε διαλύματα αναμειγμένων ουσιών έχουμε πολύ ισχυρότερες δυνάμεις μεταξύ Α και Β και Β, δηλαδή έχουμε ουσίες με ανόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες (π.χ. μια πολική όπως η ακετόνη και μια μη-πολική όπως ο διθειάνθρακας). Αυτή η έλλειψη συνάφειας μεταξύ των δύο ουσιών οδηγεί σε μεγαλύτερη τάση ατμών (επί μέρους για την κάθε ουσία και συνολικά) από ότι προβλέπει ο νόμος του Raoult.

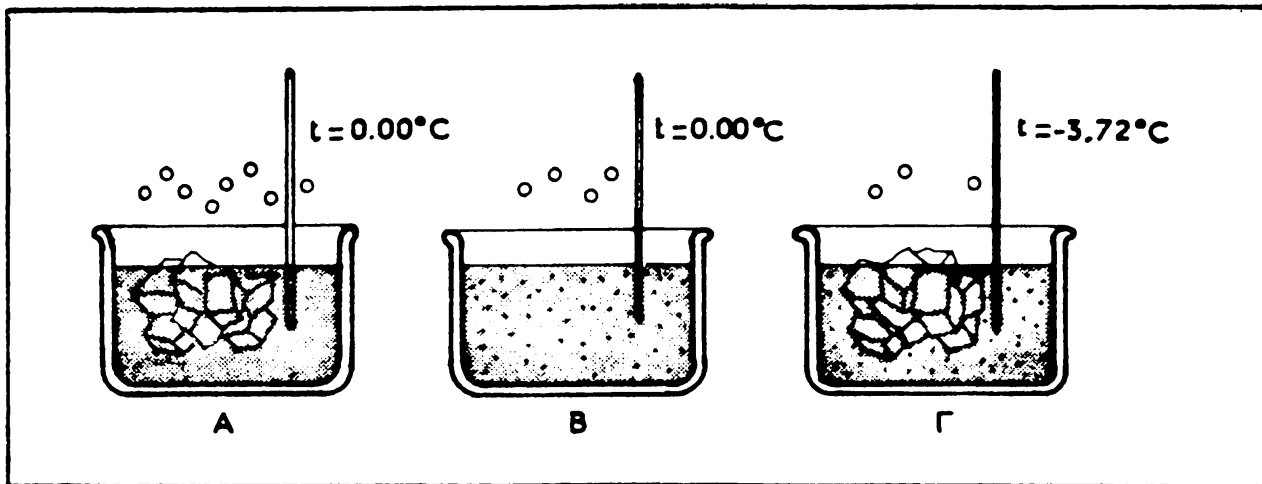
Γενικά οι αποκλίσεις από τον νόμο του Raoult είναι σχετικά μικρές για αραιά διαλύματα. Οπότε μπορούμε με μια σχετική σιγουριά να πούμε ότι τα αραιά διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν και ιδανικά διαλύματα, δηλαδή ότι στην συμπεριφορά τους ακολουθούν τον νόμο του Raoult.

Δύο άλλες προσθετικές ιδιότητες των διαλυμάτων με αξιολοσιμότες πρακτικές εφαρμογές είναι η μείωση του σημείου πήξης και η αύξηση του σημείου ζέσης του διαλύτη μέσα στο διάλυμα. Στην ουσία έχουμε και πάλι να κάνουμε με το γεγονός ότι τα μόρια της διαλυόμενης ουσίας παρεμβάλλονται σε διαδικασίες, όπως η πήξη και η ζέση, με αποτέλεσμα να πραγματοποιούνται αυτές οι διαδικασίες σε θερμοκρασίες λίγο διαφορετικές από ό,τι σε καθαρό υγρό διαλύτη, δηλαδή λίγο πιο χαμηλό σημείο τήξης και λίγο πιο ψηλό σημείο ζέσης.

Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 13.10 ένα υδατινό διάλυμα δεν πήζει στους 0 °C αλλά σε θερμοκρασία ελαφρά χαμηλότερη. Αυτή η πτώση του σημείου πήξης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης σε μοριακότητα κατά βάρος της διαλυόμενης ουσίας. Η σχέση που διέπει την πτώση του σημείου πήξης ΔT_f και της μοριακότητας κατά βάρος m ενός συγκεκριμένου διαλύματος είναι:

$$\Delta T_f = m \cdot K_f$$

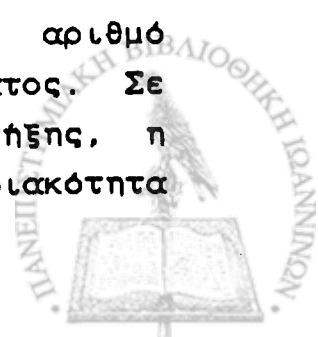
όπου K_f είναι η σταθερά πτώσης του σημείου πήξης και είναι διαφορετική για κάθε διαλύτη. Ουσιαστικά έχουμε και πάλι να κάνουμε με το ότι τα μόρια της διαλυόμενης ουσίας παρεμποδίζουν τον σχηματισμό της κανονικής τρισδιάστατης δομής των μορίων του διαλύτη που χαρακτηρίζουν την στερεά φάση. Συνακόλουθο αυτής της κατάστασης είναι το γεγονός ότι

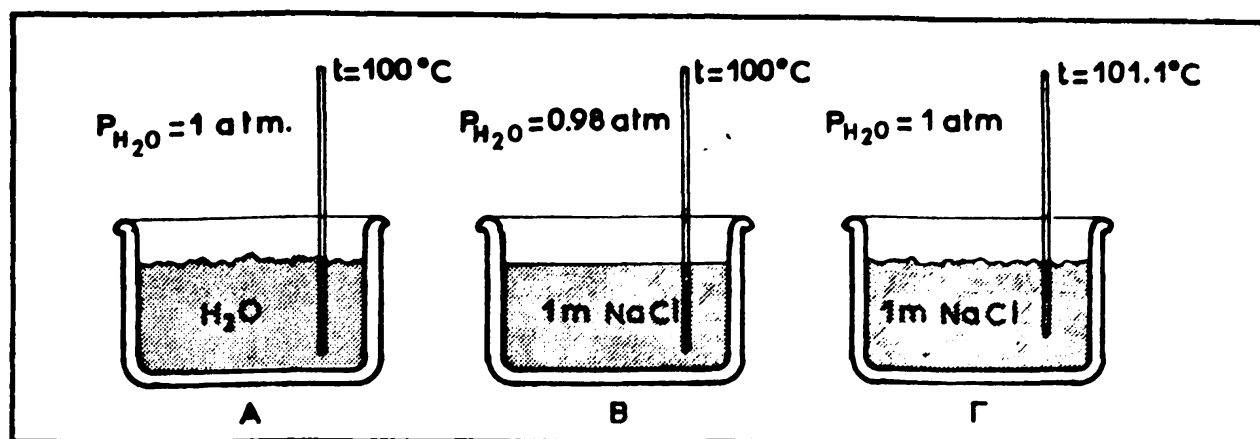


ΣΧΗΜΑ 13.10 Μείωση του σημείου πήξης νερού σε διάλυμα 1 m NaCl. Α. Καθαρό H_2O σε θερμοκρασία $0^\circ C$ όπου στερεά και υγρή φάση βρίσκονται σε ισορροπία. Β. Διάλυμα 1 m NaCl σε θερμοκρασία $0^\circ C$. Παρατηρείται μόνο η υγρή φάση, και η τάση ατμών είναι χαμηλότερη απ'ότι στο καθαρό H_2O . (νόμος του Raoult). Γ. Με την πτώση της θερμοκρασίας στους $-3,72^\circ C$ εμφανίζονται κομμάτια πάγου.

στο διάλυμα η τάση των ατμών είναι χαμηλότερη απ'ότι στο καθαρό υγρό του διαλύτη (νόμος του Raoult). Οι δύο τάσεις φυσικά είναι οι ίδιες μόνο στο σημείο πήξης του διαλύματος.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο μπορεί να εξηγηθεί η άνοδος του σημείου ζέσης ενός διαλύματος. Για να αρχίσει η εξάτμιση ενός καθαρού υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση θα πρέπει η τάση των ατμών του υγρού να ισούται με την ατμοσφαιρική πίεση. Όμως η παρουσία διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα μειώνει την τάση των ατμών του διαλύτη (νόμος του Raoult). Έτσι η τάση των ατμών ενός διαλύματος θα είναι ίση με την ατμοσφαιρική (δηλ. θα αρχίσει η μετάβαση στην αέρια φάση) σε θερμοκρασία ελαφρώς μεγαλύτερη του σημείου ζέσης του καθαρού διαλύτη (Σχήμα 13.11). Είναι ευνόητο ότι και πάλι η έκταση της αύξησης του σημείου ζέσης, ΔT_b , εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων της διαλυόμενης ουσίας. Θυμίζουμε ότι ο νόμος του Raoult καθορίζει ότι η πτώση της τάσης των ατμών εξαρτάται άμεσα από το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυόμενης ουσίας ή τον αριθμό μορίων της ουσίας δια του αριθμού μορίων του διαλύματος. Σε αντιστοιχία με την σχέση για την μείωση του σημείου πήξης, η αύξηση του σημείου ζέσης ΔT_b , εξαρτάται από την μοριακότητα





ΣΧΗΜΑ 13.11 Αύξηση του σημείου ζέσης διαλύματος 1m NaCl σε H_2O . Α. Καθαρό υγρό H_2O . Σε θερμοκρασία $100^\circ C$ η τάση ατμών H_2O είναι 1 ατμόσφαιρα και το υγρό κοχλάζει. Β. Διάλυμα 1 m NaCl σε νερό και θερμοκρασία $100^\circ C$. Η τάση ατμών είναι μικρότερη από 1 atm και το διάλυμα δεν κοχλάζει. Γ. Το ίδιο διάλυμα όπως στο Β σε θερμοκρασία $101,1^\circ C$ όπου αρχίζει ο βρασμός και η τάση είναι 1 atm.

κατά βάρος m του διαλύματος και μία σταθερά K_b , που είναι διαφορετική για κάθε διαλύτη.

$$\Delta T_b = m \cdot K_b$$

Στον Πίνακα 13.1 φαίνονται οι διάφορες τιμές των σταθερών K_f και K_b για μερικούς από τους πιο κοινούς διαλύτες. Είναι φανερό ότι οι τιμές των σταθερών διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους χωρίς να υπάρχει κάποιος κανόνας που να τις συνδέει.

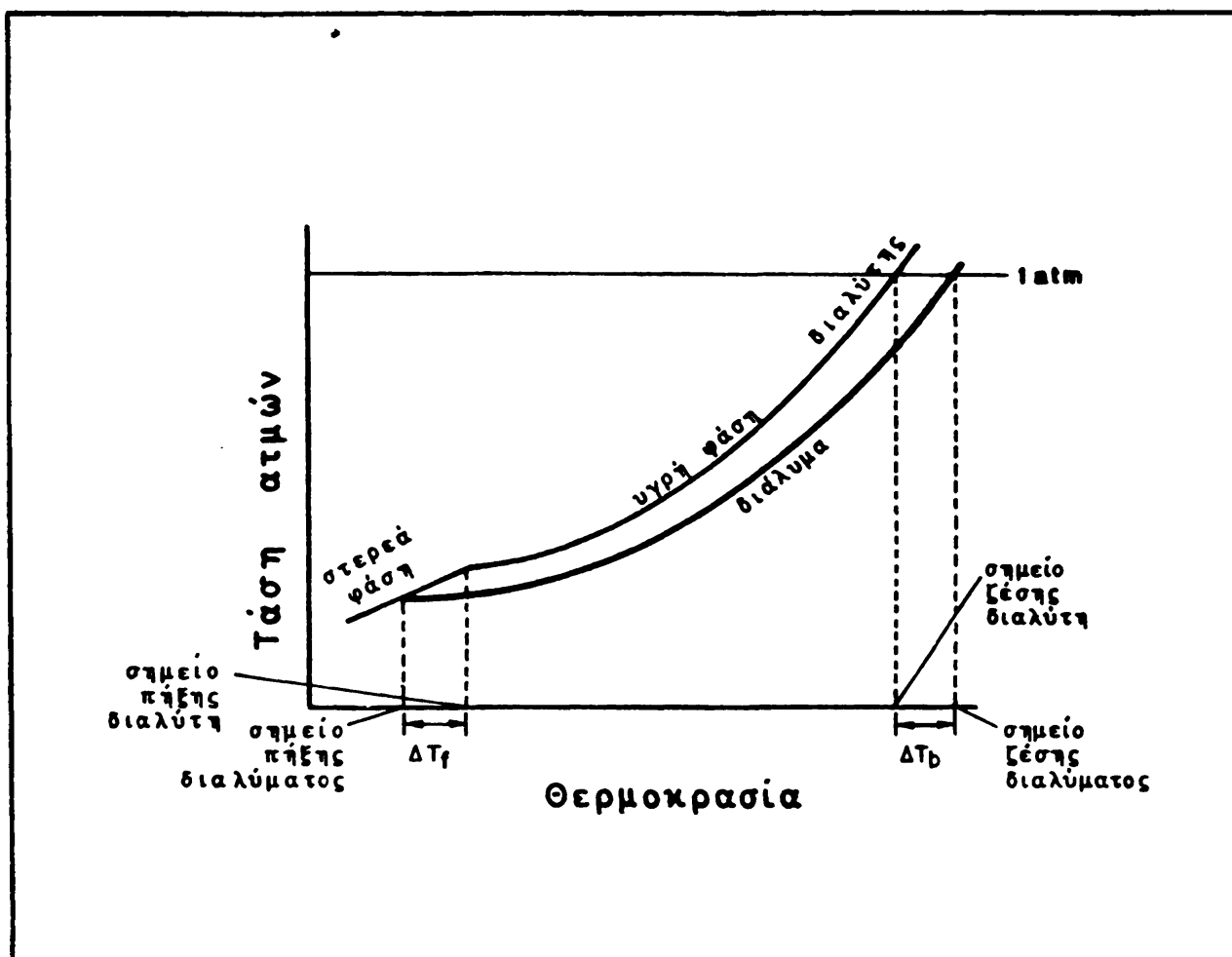
ΠΙΝΑΚΑΣ 13.1

Σταθερές μεταβολής σημείων πήξης και ζέσης

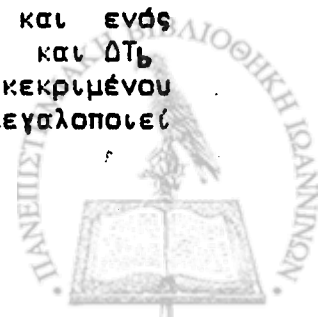
ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΣΗΜΕΙΟ ΠΗΞΗΣ ($^\circ C$)	K_f ($^\circ C/m$)	ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΗΣ ($^\circ C$)	K_b ($^\circ C/m$)
Νερό	0	- 1,86	100	0,512
Λιθανόλη	-114,6	- 1,99	78,4	1,22
Τετραχλωράνθρακας	- 22,8	-29,8	76,8	5,02
Οξικό οξύ	16,6	- 3,90	117,9	3,07
Βενζόλιο	5,5	- 5,12	80,1	2,53

Οι εξηγήσεις που δώσαμε για την πτώση του σημείου πήξης και την αύξηση του σημείου ζέσης σε διαλύματα σε σύγκριση με τον καθαρό διαλύτη εμφανίζονται συνοπτικά στο Σχήμα 13.12 στο διάγραμμα πίεσης προς θερμοκρασία. Ο καθαρός διαλύτης δείχνει συνεχώς αυξανόμενη τάση ατμών από την στερεά στην υγρή και από την υγρή στην αέρια φάση. Το διάλυμα διαφοροποιείται από τον διαλύτη επειδή σε κάθε θερμοκρασία από το σημείο πήξης του μέχρι το σημείο ζέσης έχει χαμηλότερη τάση ατμών από την τάση του διαλύτη στην ίδια θερμοκρασία.

Οι πρακτικές εφαρμογές των προσθετικών ιδιοτήτων των διαλυμάτων ιδιαίτερα της πτώσης του σημείου πήξης είναι πολλές. Όλοι μας συνειδητοποιήσαμε με τον πολύ κρύο χειμώνα



ΣΧΗΜΑ 13.12 Η σχέση τάσης και θερμοκρασίας ενός καθαρού διαλύτη και ενός αντίστοιχου διαλύματος στην στερεά και υγρή φάση. Τα μεγέθη ΔT_f και ΔT_b εξαρτώνται από την μοριακότητα κατά βάρος του κάθε συγκεκριμένου διαλύματος. Το διάγραμμα δεν είναι σε κλίμακα γιατί εσκεμμένα μεγαλοποιεί τις διαφορές στα σημεία πήξης και ζέσης.



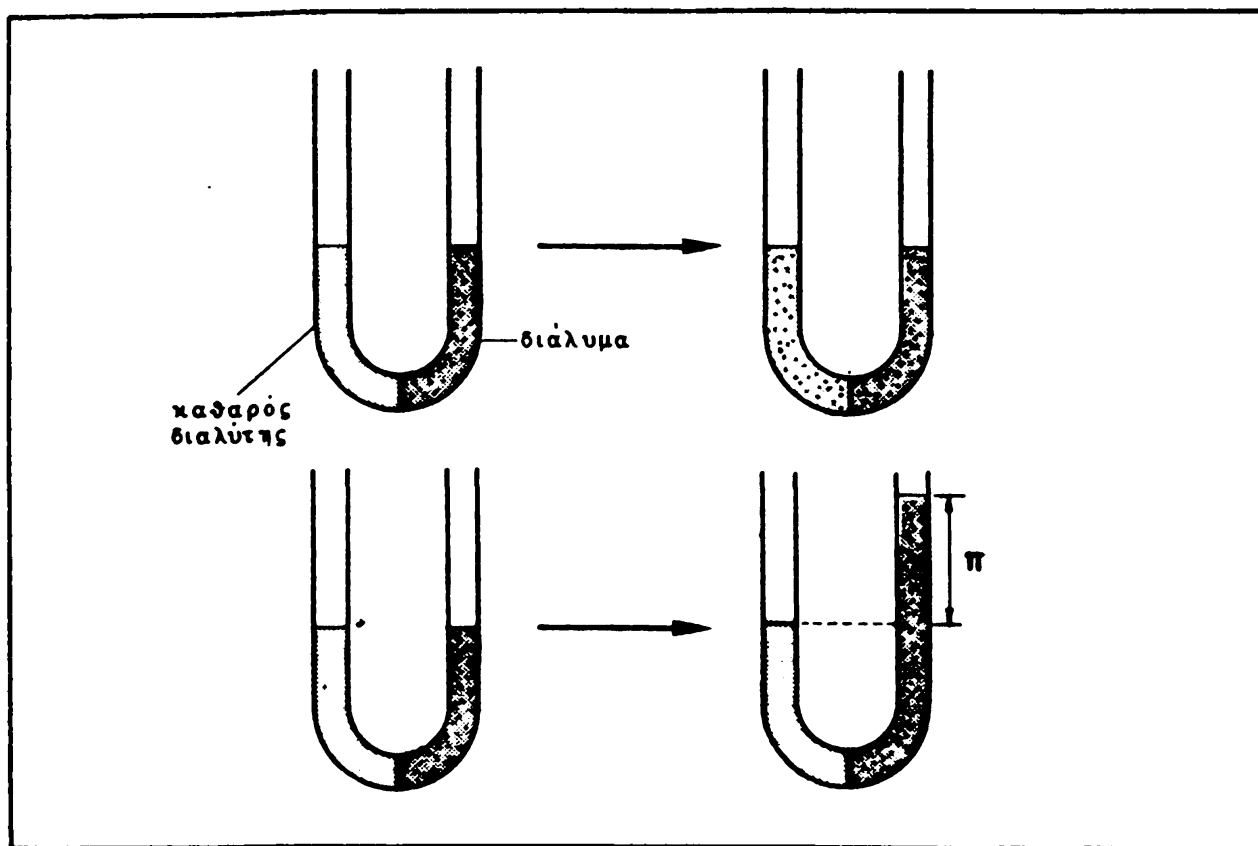
του '87 την αξία του χλωριούχου νατρίου που εμποδίζει το πάγωμα του νερού στους 0°C στους δρόμους.

Ανάλογο πρόβλημα επιβίωσης αντιμετωπίζουν και τα διάφορα είδη ψαριών που ζουν στην Ανταρκτική όπου η θερμοκρασία είναι πολύ κοντά στο σημείο πήξης του αίματος. Το αίμα αυτών των ψαριών είναι εμπλουτισμένο σε "βιολογικά αντιπηκτικά" που ελαττώνουν αισθητά το σημείο πήξης του αίματος των ψαριών ώστε να μην υπάρχει ποτέ θέμα πήξης του αίματός των.

Στην εργαστηριακή χημεία η μέτρηση του σημείου πήξης φυσιολογικών υγρών (που περιέχουν διάφορα άλατα και πρωτεΐνες) μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την μοριακότητα κατά βάρος του φυσιολογικού υγρού και κατ'επέκταση της οσμωτικής του πίεσης (βλ. πιο κάτω). Αυτός είναι ο πιο γρήγορος και αποτελεσματικός τρόπος υπολογισμού της οσμωτικής πίεσης για αρκετά πειράματα εργαστηριακής και κλινικής φυσιολογίας και παθολογίας.

13.9 Οσμωτική πίεση.

Μια άλλη προσθετική ιδιότητα διαλυμάτων είναι η οσμωτική πίεση. Με τον όρο αυτό εννοούμε την πίεση που αναπτύσσεται σε μια ημιπερατή μεμβράνη εξ αιτίας της συσσώρευσης περίσσειας διαλύτη προς την πλευρά της ουσίας που δεν διαπερνά την μεμβράνη. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 13.13Α αν έχουμε ένα σωλήνα σχήματος U με διαλύτη στην μία πλευρά και ίσο όγκο διαλύματος στην άλλη, τότε μετά από κάποιο χρονικό διάστημα σε ολόκληρο τον σωλήνα θα υπάρχει ένα ομοιογενές διάλυμα. Αν όμως η μεμβράνη που χωρίζει αρχικά τον διαλύτη από το διάλυμα είναι διαπερατή μόνο για τον διαλύτη και όχι για την διαλυόμενη ουσία τότε αντί για ομοιογενές διάλυμα και στους δύο βραχίονες του σωλήνα θα έχουμε μικρότερο όγκο διαλύτη στα αριστερά και μεγαλύτερο όγκο διαλύματος (αραιώτερου σε σύγκριση με το αρχικό) στα δεξιά. Δηλαδή ο διαλύτης διαπερνά την μεμβράνη προς την πλευρά του διαλύματος με στόχο την εξισορρόπηση των συγκεντρώσεων και στις δύο πλευρές του σωλήνα. Αυτό όμως δεν θα γίνει ποτέ κατορθωτό αφού δεν είναι δυνατόν να διαπεράσει την μεμβράνη έστω και ένα μόριο διαλυόμενης ουσίας. Άρα η ροή του διαλύτη θα γίνει μέχρι ενός σημείου. Στο σημείο αυτό η



ΣΧΗΜΑ 13.13 Οσμωτική πίεση. Α. Ο διαλύτης (αριστερά) και το διάλυμα (δεξιά) διαχωρίζονται από μία μεμβράνη που επιτρέπει σε διαλύτη και διαλυόμενη ουσία να την διαπερνούν. Β. Η ίδια διάταξη όπως στο Α αλλά με μεμβράνη που δεν επιτρέπει στην διαλυόμενη ουσία να την διαπεράσει. Ο διαλύτης διαπερνά την μεμβράνη προς την κατεύθυνση του διαλύματος με σκοπό να εξισορροπήσει τις συγκεντρώσεις στις δύο πλευρές. Η αναπτυσσόμενη οσμωτική πίεση π δίδεται από την σχέση van't Hoff.

υδροστατική πίεση που έχει αναπτυχθεί από την διαφορά στάθμης μεταξύ διαλύτη και διαλύματος ισούται με την λεγόμενη οσμωτική πίεση δηλαδή την πίεση εξ αιτίας της παρουσίας στο διάλυμα και μορίων της διαλυόμενης ουσίας. Ο Ολλανδός χημικός van't Hoff διατύπωσε τον κανόνα της οσμωτικής πίεσης π σε όγκο διαλύματος V για n γραμμομόρια διαλυόμενης ουσίας:

$$\pi V = n R T = m/M \cdot RT$$

όπου R η σταθερά των ιδανικών αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή αν και πηγάζει από μια τελείως διαφορετική κατάσταση είναι πανομοιότυπη με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (βλ. Κεφ.4). Ισχύει η εξίσωση αυτή γενικά για αραιά διαλύματα.



Η πρακτική εφαρμογή της όσμωσης έγκειται στο γεγονός ότι τα κύτταρα των ζώντων οργανισμών περιβάλλονται από ημιπερατές μεμβράνες και ότι το εξωκυττάριο υγρό περιέχει σημαντικές ποσότητες πρωτεϊνών οι οποίες (με μερικές εξαιρέσεις) δεν μπορούν να εισχωρήσουν μέσα στο κύτταρο. Εξ' αιτίας αυτής της κατάστασης τα μόρια της πρωτεΐνης προσδίδουν στο διάλυμα οσμωτική πίεση η οποία αποβάλλει καθοριστικούς παράγοντας στην ανταλλαγή θρεπτικών ουσιών με υποπροϊόντα καύσης μεταξύ του ορού του αίματος και των κυττάρων οποιουδήποτε ιστού. Φυσικά όπως βλέπουμε η οσμωτική πίεση εξαρτάται και από την ποσότητα και το μοριακό βάρος των διαλυόμενων ουσιών και γι' αυτό τον λόγο οι πρωτεΐνες που είναι σε αφθονία και με μικρότερο μοριακό βάρος (π.χ. λευκωματίνη ορού) παίζουν καθοριστικό ρόλο στην τιμή της οσμωτικής πίεσης.

13.10 Κολλοειδή διαλύματα.

Είδαμε στην αρχή του κεφαλαίου ότι σε περιπτώσεις όπου η διαλυόμενη ουσία είναι μεγάλου σχετικά μεγέθους και διαχέει (σκεδάζει) το ορατό φως τότε μιλάμε για εναιώρημα της συγκεκριμένης ουσίας. Οι ενδιαμέσες καταστάσεις όπου έχουμε μικρότερο μοριακό βάρος (π.χ. < 2.000.000) ονομάζονται κολλοειδή διαλύματα.

Ποσοτική θεώρηση των κολλοειδών διαλυμάτων δεν έχει γίνει και γι' αυτό δεν μπορούμε να κάνουμε τίποτε περισσότερο από του να περιγράψουμε γενικές καταστάσεις. Διακρίνουμε τέσσερις καταστάσεις κολλοειδών: εναιωρήματα, πηκτές, γαλακτώματα και αεροσόλ. Τα εναιωρήματα είναι μακρομοριακοί κόκκοι σε υγρό, όπως για παράδειγμα το γάλα μαγνησίας που βοηθά στην κινητικότητα του εντέρου. Οι πηκτές αποτελούν παράδειγμα υγρών σωματιδίων εναιωρημένων σε στερεό (π.χ. άγαρ, πολυακρυλαμίδιο, αγαρόζη, κλπ.). Το χαλάκτωμα είναι κολλοειδές υγρού σε υγρό όπως αρκετά σκευάσματα που χρησιμοποιούνται για την φροντίδα του δέρματος. Τέλος, τα αεροσόλ αποτελούνται από σωματίδια, υγρά ή στερεά, που εναιωρούνται στην αέρια φάση. Άρκετά φάρμακα παρασκευάζονται σαν κολλοειδή διαλύματα. Αναφέραμε ήδη το γάλα μαγνησίας (εναιώρημα) και τα διάφορα γαλακτώματα

για την κροντίδα του δέρματος. Υπάρχουν αεροσόλ για την απόφραξη των ρινικών οδών, κλπ. Ας σημειωθεί ότι οι πηκτές έχουν βρει πολύ μεγάλη εφαρμογή στην αναλυτική και παρασκευαστική χημεία όπου χρησιμοποιούνται αντίστοιχα για τον προσδιορισμό, και την παρασκευή και διαχωρισμό συγκεκριμένων ουσιών με τις μεθόδους της χρωματογραφίας και της ηλεκτροφόρησης (βλ. Κεφ. 19).

13.11 Ανακεφαλαίωση

Τα διαλύματα αποτελούν το περιβάλλον μέσα στο οποίο γίνονται οι περισσότερες χημικές διεργασίες. Οι διάφοροι ιστοί των ζώντων οργανισμών μπορούν να χαρακτηριστούν σαν πολύ πυκνά διαλύματα. Η διαδικασία της διάλυσης αφορά την δημιουργία νέου περιβάλλοντος (από μόρια του διαλύτη) γύρω από κάθε μόριο διαλυόμενης ουσίας. Υπάρχουν πολλοί τρόποι έκφρασης της συγκέντρωσης των διαλυόμενων ουσιών σε διαλύματα και ανάλογα με την περίπτωση, χρησιμοποιείται όποιος βολεύει περισσότερο. Πολλές ιδιότητες διαλυμάτων (τάση ατμών, πτώση σημείου πήξης, ύψωση σημείου ζέσης, κλπ.) εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων της διαλυόμενης ουσίας και γι'αυτό ονομάζονται προσθετικές ιδιότητες. Μελετώντας τις ιδιότητες των αραιών διαλυμάτων είμαστε σε θέση να δούμε τους νόμους που διέπουν τη συμπεριφορά τους. Θα εξετάσουμε τώρα τις κατηγορίες διαλυμάτων που είναι πολύ σημαντικές στην βιολογική χημεία, δηλαδή ιοντικά διαλύματα και διαλύματα οξέων και βάσεων.



ΠΑΡΑΤΟΜΠΕΣ

- W.A.Oates "Ideal Solutions" J.Chem.Education 46, 501 (1969).
- K.Lonsdale "Human Stones" Scientific American, December 1968, pp. 104-111.
- J.R.Clark "Thermal Pollution and Aquatic Life" Scientific American, March 1969, pp. 18-27.
- C.F.Fox "The Structure of Cell Membranes", Scientific American, February 1971, pp. 30-39.
- H.T.Hammel "Colligative Properties of a Solution" Science 192, 748 (1976).
- J.Walker "Serious Fun with Polyox, Silly Putty, Slime, and other Non-Newtonian Fluids" Scientific American, November 1978, pp.186-
- M.F.Perutz "Electrostatic Effects in Proteins" Science, 201, 1187 (1978).
- T. Tanaka "Gels", Scientific American, January 1981, pp. 124-138.
- M.J.Osto "Liposomes" Scientific American, January 1987, pp. 90-99.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 14

ΙΟΝΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ, ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

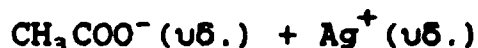
14.1 Εισαγωγή

Όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια πολλές από τις ουσίες που έχουν ιοντικούς δεσμούς όταν βρεθούν σε υδατικό διάλυμα θα διασταθούν στα αντίστοιχα θετικά και αρνητικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά έχουν τις δικές τους ιδιότητες και όχι πια τις ιδιότητες του "μορίου" στο οποίο ήταν στην στερεή φάση. Η τάση της πλήρους διάστασης σε αραιά διαλύματα υπάρχει σε όλους τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες. Αντίθετα στους λεγόμενους ασθενείς ηλεκτρολύτες (π.χ. ασθενή οξέα και βάσεις) ένα αξιοσημείωτο τμήμα του μορίου βρίσκεται αδιάστατο μέσα σε αραιό υδατικό διάλυμα. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τις δράσεις των ιόντων μέσα σε αραιά υδατικά διαλύματα που αφορούν την μεταφορά ηλεκτρονίων (οξειδοαναγωγή).

14.2 Ιοντικές εξισώσεις.

Όταν έχουμε υδατικό διάλυμα κάποιας ουσίας που στην στερεή κατάσταση είχε ιοντικούς δεσμούς, τότε μας διευκολύνει να γράψουμε τα επί μέρους συστατικά:

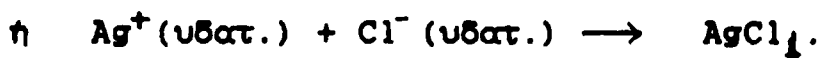
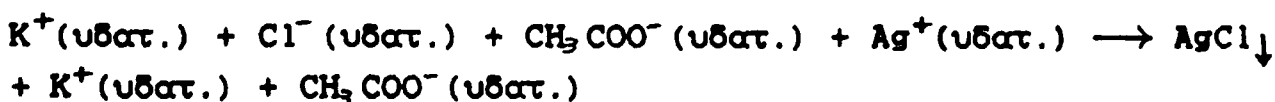
Για παράδειγμα: ένα διάλυμα KCl (ισχυρού ηλεκτρολύτη) γράφεται: K^+ (υδ.) + Cl^- (υδ.), γιατί στην κυριολεξία το κάλιο και το χλώριο θα βρίσκεται στο υδατικό διάλυμα σε αυτή την μορφή. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και με τον CH_3COOAg (οξικό άργυρο) όπου σε υδατικό διάλυμα διασπάται σε οξικά ανιόντα, CH_3COO^- , και κατιόντα αργύρου, Ag^+ , ή:



Αν όμως στο ίδιο υδατικό διάλυμα έχουμε και τα δύο άλατα που αναφέραμε, τότε θα έχουμε:



άρα έχουμε τέσσερις ιοντικές μορφές στο νερό. Αν όλοι οι πιθανοί συνδιασμοί ανιόντων και κατιόντων μας δίδουν διαλυτά άλατα τότε τα ιόντα θα παραμείνουν όπως έχουν. Στην προκειμένη περίπτωση οι πιθανοί συνδιασμοί είναι KCl , CH_3COOK , CH_3COOAg και $AgCl$. Από τους συνδιασμούς αυτούς ο τελευταίος είναι αδιάλυτος στο νερό και γι' αυτό η αντίδραση Ag και Cl θα οδηγήσει στην δημιουργία ενός άσπρου ιζήματος:



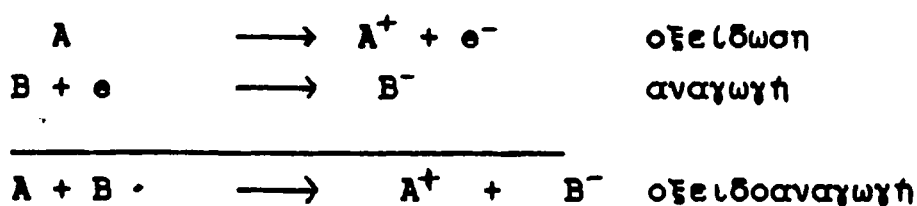
Τα υπόλοιπα ιόντα, K^+ , CH_3COO^- , παραμένουν στο διάλυμα χωρίς να συμμετέχουν καθόλου στην αντίδραση. Φυσικά η αντίδραση αργύρου και χλωρίου σε ένα διάλυμα δεν θα οδηγήσει αποκλειστικά στον σχηματισμό αδιάλυτου ιζήματος. Ανάλογα με τις αντίστοιχες ιοντικές συγκεντρώσεις, ένα μέρος από το κάθε ιόν μπορεί να παραμείνει στο διάλυμα (βλ. Κεφ.15 για γινόμενο διαλυτότητας).

Οι θεωρήσεις αυτές ισχύουν για ισχυρούς ηλεκτρολύτες, δηλ. ουσίες που σε αραιά υδατινά διαλύματα διστανται πλήρως σε ιόντα. Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες που έχουν ένα αξιοσημείωτο μέρος τους στην αδιάστατη μορφή συμμετέχουν σε τέτοιες αντιδράσεις με το τμήμα τους εκείνο που βρίσκεται σε διάσταση. Όλες οι ουσίες που δεν διστανται καθόλου, π.χ. γλυκόζη, δεν μπορούν να συμμετέχουν σε τέτοιου είδους αντιδράσεις.

14.3 Οξειδοαναγωγή

Τα ηλεκτρικά φορτισμένα ιόντα έχουν το κάθε ένα διαφορετικές τάσεις στο να κρατήσουν τα ηλεκτρόνιά τους, να δώσουν ή να πάρουν ηλεκτρόνια, σε ή από άλλα ιόντα. Η διεργασία αυτή της μεταφοράς ηλεκτρονίων από ένα δότη σε ένα δέκτη ονομάζεται οξειδοαναγωγή. Είναι στην ουσία δύο αντιδράσεις που πρέπει να συμβαίνουν ταυτόχρονα γιατί ο ορισμός της μίας συνεπάγεται την άλλη. Έτσι με οξείδωση εννοούμε την

αφαίρεση ηλεκτρονίων από κάποια ουσία (π.χ. ιόν ή οτιδήποτε) και αναγωγή την χορήγηση ηλεκτρονίων σε μια άλλη ουσία. Άρα μια ουσία Α από την οποία αφαιρούνται ηλεκτρόνια οξειδώνεται και μια ουσία Β στην οποία δίδονται ηλεκτρόνια ανάγεται. Αν δε τα ηλεκτρόνια που αφαιρούνται από την Α δίδονται στην Β, τότε η ουσία Α που οξειδώνεται ταυτόχρονα ανάγει την ουσία Β. Με την σειρά της η ουσία Β που ανάγεται από την Α ταυτόχρονα την οξειδώνει. Σε απλό διάγραμμα:



ανάγουσα οξειδώνεται οξειδωμένη ανηγμένη

Για σκοπούς απλούστευσης δώσαμε παράδειγμα με μεταφορά ενός μόνο ηλεκτρονίου που φυσικά κάθε άλλο παρά δεσμευτικό είναι. Οι όροι οξειδωση και αναγωγή, είναι κατάλοιπα από την χημεία του περασμένου αιώνα. Ο πρώτος καθόριζε την αντίδραση των διάφορων στοιχείων με το οξυγόνο, το κατ' εξοχήν οξειδωτικό μέσον, ενώ ο δεύτερος εννοούσε την απαλλαγή των διαφόρων μεταλλικών οξειδίων (π.χ. Fe_2O_3) από το οξυγόνο δηλαδή την αναγωγή τους σε καθαρά μέταλλα.

Μεγάλο ενδιαφέρον για την χημεία έχει ο καθορισμός, σε ένα μείγμα αντιδρώντων που είναι οξειδοαναγωγικά μέσα, του δέκτη και του δότη των ηλεκτρονίων. Αυτό θα το καθορίσουμε πιο κάτω στην σειρά ηλεκτροθετικότητας των διαφόρων στοιχείων και ενώσεων.

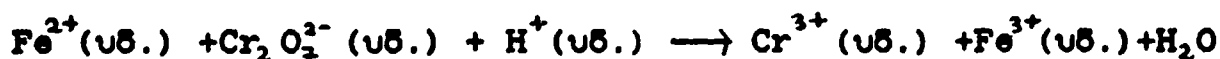
14.4 Εξισορρόπηση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι μια ειδική σειρά αντιδράσεων όπου η εξισορρόπηση τους απαιτεί κάτι περισσότερο από την απλή θεώρηση του νόμου της αμθαρσίας της ύλης (Κεφάλαιο 5). Όπως θα θυμάστε, για να είναι εξισορροπημένη μια αντίδραση θα πρέπει για κάθε στοιχείο να υπάρχει ο ίδιος

αριθμός ατόμων και στις δύο πλευρές της αντίδρασης. Είδαμε όμως σε προηγούμενες παραγράφους ότι οι ιοντικές αντιδράσεις περιέχουν ηλεκτρικά φορτισμένες ουσίες και όχι ουδέτερες, όπως ήταν η μέχρι τώρα εμπειρία μας. Άρα, σύμφωνα με τον νόμο της διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου (πρώτη εξίσωση του Maxwell) θα πρέπει το ηλεκτρικό φορτίο και στις δύο πλευρές μιας αντίδρασης να είναι το ίδιο, ανεξάρτητα από την τιμή που θα έχει. Δηλαδή, όταν μας δοθεί μία ιοντική αντίδραση θα πρέπει να γράψουμε όλα τα είδη ιόντων που έχουμε στα αντιδρώντα και τα προϊόντα και να εφαρμόσουμε μετά τον νόμο της αφαρισίας της ύλης και την αρχή της διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου. Στα παραδείγματα που ακολουθούν δείχνουμε με ποιά τρόπο απλοποιούνται κατά πολύ, φαινομενικά μπερδεμένες και πολύπλοκες αντιδράσεις.

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

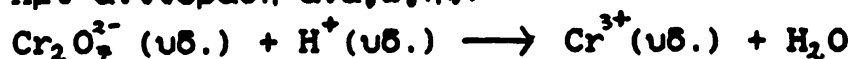
Να ισορροπηθεί η αντίδραση οξειδωσης θειϊκού σιδήρου (II) από διχρωμικό κάλιο σε όξινο διάλυμα:



Η αντίδραση όπως είναι γραμμένη παραβιάζει και τον νόμο της αφαρισίας της ύλης και την αρχή της διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου. Για ευκολία μας θα χωρίσουμε την αντίδραση σε δύο ημι-αντιδράσεις, την μία ημι-αντίδραση οξειδωσης και την άλλη ημι-αντίδραση αναγωγής. Το στοιχείο που οξειδώνεται είναι ο σίδηρος, από Fe^{2+} σε Fe^{3+} δηλαδή χάνει ένα ηλεκτρόνιο. Ανάγεται φυσικά η διχρωμική ρίζα σε χρώμιο και συνάμα τα ιόντα υδρογόνου οξειδώνονται σε νερό:

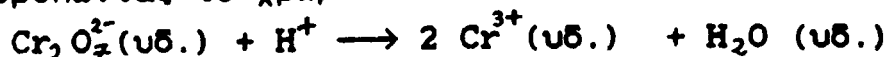
Ημι-αντίδραση οξειδωσης: $\text{Fe}^{2+}(\text{υδ.}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{υδ.}) + \text{e}^-$
που όπως βλέπουμε ικανοποιεί και την αρχή της αφαρισίας της ύλης και της διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου.

Ημι-αντίδραση αναγωγής:

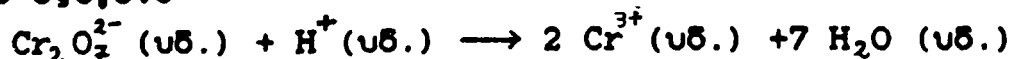


Η αντίδραση δεν είναι ούτε ηλεκτρικά ισορροπημένη ούτε ως προς αριθμό ατόμων. Είναι πιο εύκολο να ισορροπήσουμε τον αριθμό ατόμων πρώτα:

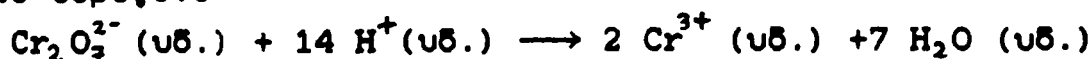
έτσι ισορροπώντας το χρώμιο:



και το οξυγόνο



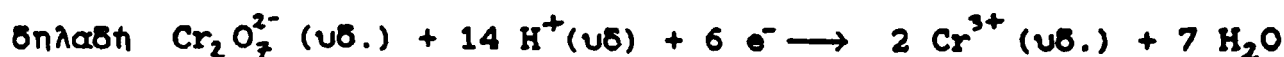
και το υδρογόνο



Η αντίδραση τώρα είναι ισορροπημένη ως προς αριθμό ατόμων, αλλά όχι ως προς ηλεκτρικά φορτία. Τα φορτία στην αριστερή πλευρά είναι: $(-2) + 14(+1) = +12$

ενώ στην δεξιά πλευρά είναι: $2(+3) = +6$

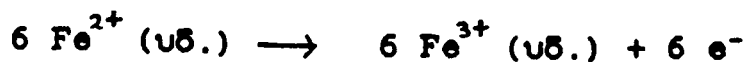
Άρα για να έχουμε εξισορρόπηση φορτίων πρέπει να προστεθούν 6 ηλεκτρόνια στην αριστερή πλευρά, ώστε το τελικό φορτίο να είναι (+6) και από τις δύο πλευρές.



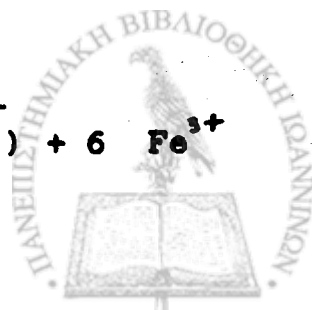
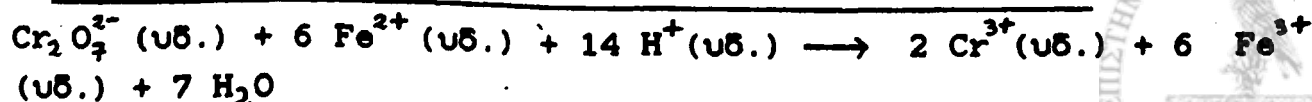
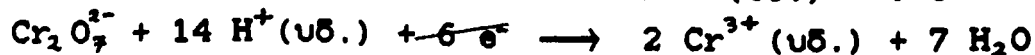
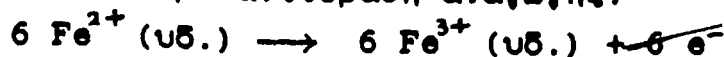
Η ημι-αντίδραση οξειδωσης του σιδήρου είναι:



Για να μπορέσουμε λοιπόν να προσθέσουμε τις δύο ημι-αντιδράσεις θα πρέπει να έχουμε τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και από τις δύο πλευρές ώστε να απαλείψουμε τα ηλεκτρόνια (άλλωστε ούτε αυτά μπορούν να δημιουργηθούν εκ του μηδενός). Άρα πολλαπλασιάζοντας την ημι-αντίδραση οξειδωσης επί 6 έχουμε:

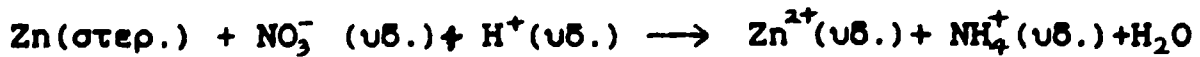


και προσθέτοντας την ημι-αντίδραση αναγωγής:

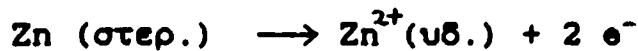


Η αντίδραση αυτή ήταν για αρκετά χρόνια ένας από τους κλασικούς τρόπους προσδιορισμού σιδήρου σε διάλυμα με την τιτλοδότηση με όξινο διχρωμικό κάλιο.

Παράδειγμα εφαρμογής 2: Να εξισορροπηθεί η εξίσωση:



Η ημι-αντίδραση οξειδωσης είναι:

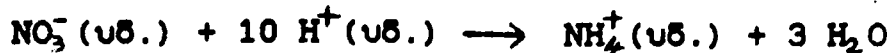


που είναι ατομικά και ηλεκτρικά ισορροπημένη:

Η αντίδραση αναγωγής είναι:



για ισορροπία των ατόμων πρέπει να αλλάξει στα δεξιά ο συντελεστής του υδρογόνου και στα δεξιά ο συντελεστής του οξυγόνου:



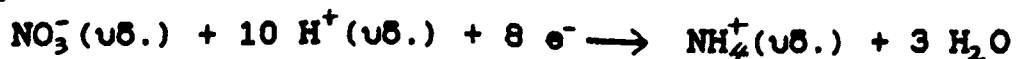
Τώρα η αντίδραση είναι ισορροπημένη ως προς τα άτομα, όχι όμως ως προς το φορτίο. Το φορτίο στην αριστερή πλευρά είναι:

$$1(-1) + 10(+1) = +9$$

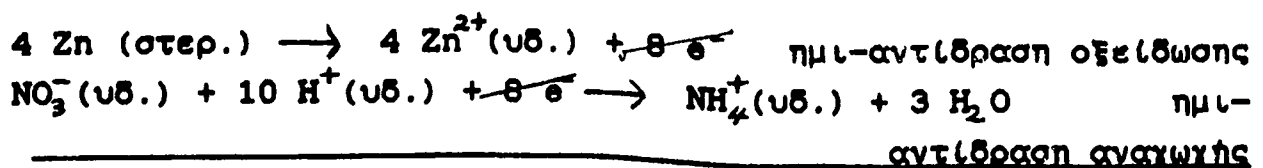
Ενώ το φορτίο στη δεξιά πλευρά είναι:

$$1(+1) = +1$$

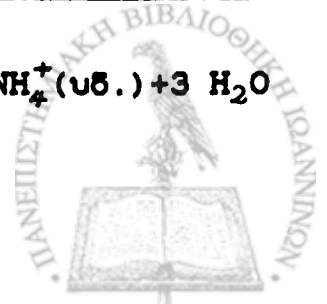
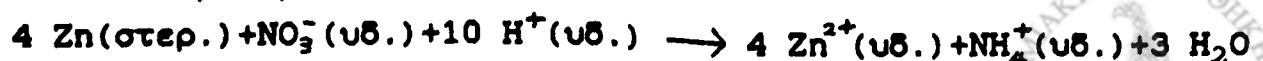
Άρα για εξισορρόπηση φορτίων πρέπει να προστεθούν 8 e⁻ στην αριστερή πλευρά, δίνοντάς μας την ισορροπημένη ημι- αντίδραση αναγωγής:



Η αντίδραση οξειδωσης είχε γραφτεί με δύο μόνο ηλεκτρόνια. Ωστε για 8 ηλεκτρόνια έχουμε:

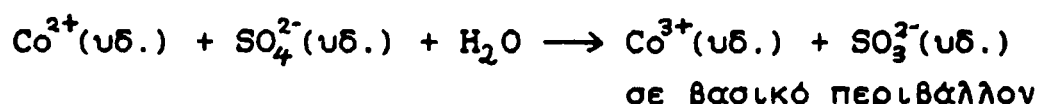


και το άθροισμα:



Μεχρι τώρα οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που μελετήσαμε γινόνταν σε όξινο περιβάλλον. Αυτό είναι και το συνηθισμένο περιβάλλον για αυτού του τύπου τις αντιδράσεις. Είναι όμως δυνατόν να γίνουν και σε βασικό περιβάλλον. Σε κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι εμφανές σε τι περιβάλλον λαμβάνει χώρα:

Παράδειγμα εφαρμοχής 3: Να ισορροπηθεί η αντίδραση:



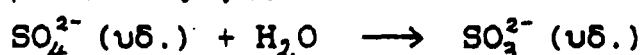
Η τακτική μας θα είναι ακριβώς η ίδια όπως και πριν. Αφού ισορροπηθεί η αντίδραση θα προσθέσουμε και στις δύο πλευρές τόσα OH^- ώστε νά εξουδετερωθούν τα H^+ και να μείνει περίσσεια υδροξυλίων (δηλαδή βασικό διάλυμα).

Ετσι έχουμε ημι-αντίδραση οξειδωσης:

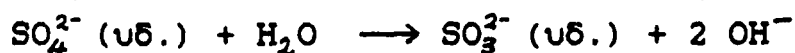


που είναι ατομικά και ηλεκτρικά ισορροπημένα.

Και η ημι-αντίδραση αναγωγής είναι:



που είναι ήδη ισορροπημένη ως προς άτομα αλλά όχι υδρογόνου και οξυγόνου. Προσθέτοντας 2 OH^- στα δεξιά έχουμε:



που είναι ισορροπημένη ως προς όλα τα άτομα.

Τα φορτία στα αριστερά είναι: $1(-2) = -2$

ενώ στα δεξιά είναι: $1(-2) + 2(-1) = -4$

Άρα για ηλεκτρική ισορρόπηση πρέπει να προσθέσουμε δύο ηλεκτρόνια στα αριστερά.

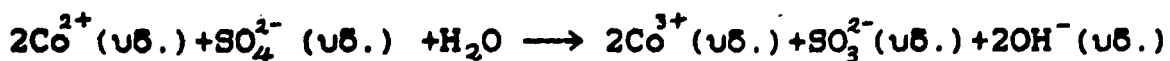
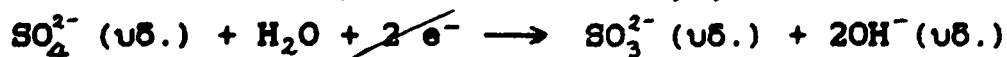


που είναι η ημι-αντίδραση αναγωγής ισορροπημένη ως προς άτομα και φορτία.

Ξαναγράφοντας την ημι-αντίδραση οξειδωσης με δύο ηλεκτρόνια έχουμε:



και προσθέτοντας τη ημι-αντίδραση αναγωγής:



Η αντίδραση αυτή όπως βλέπουμε έχει στην δεξιά πλευρά ιόντα υδροξυλίου σε περίσσεια, άρα συμβαίνει σε βασικό περιβάλλον. Αν η εξίσωση στην οποία καταλήγαμε είχε ιόντα υδρογόνου (όξινο περιβάλλον) τότε για να την μετατρέψουμε στην μορφή που θα πάρει σε βασικό περιβάλλον πρέπει να προσθέσουμε και στις δύο πλευρές ιόντα OH^- . Έτσι στην μία πλευρά θα εξουδετερώσουμε τα H^+ , ενώ στην άλλη θα εμφανίσουμε περίσσεια OH^- , δηλαδή βασικό περιβάλλον.

14.5 Ανακεφαλαίωση.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα δότη σε ένα δέκτη που ονομάζεται οξειδοαναγωγή συμβαίνει τις περισσότερες φορές μέσα σε διαλύματα ιόντων, που κατά συνέπεια λέγονται ιοντικά. Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύξαμε τους δύο απλούς κανόνες (αφθαρσίας της ύλης και διατήρησης του ηλεκτρικού φορτίου) που διέπουν την ισορρόπηση όλων των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Οι τελευταίες συμβαίνουν συνήθως σε όξινο περιβάλλον, πράγμα που φαίνεται και από την ίδια την αντίδραση. Στην περίπτωση όμως που η οξειδοαναγωγή γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον θα πρέπει να γίνει "μετατροπή" της τελικής αντίδρασης με προσθήκη OH^- και στις δύο πλευρές της αντίδρασης. Μετά από την μελέτη της οξειδοαναγωγής θα δούμε τις ιδιότητες δύο τάξεων κατ'εξοχήν ιοντικών διαλυμάτων δηλαδή των οξέων και των βάσεων.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

Staff "Everyday Examples of Oxidation Reduction Processes"
 J.Chem. Education 55, 332 (1978).



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 15

Ο Ξ Ε Α Κ Α Ι Β Α Σ Ε Ι Σ

15.1 Εισαγωγή.

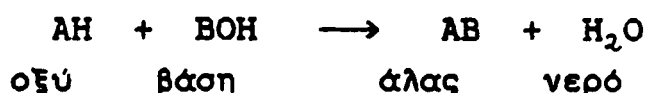
Οι κατηγορίες ουσιών που ονομάζουμε οξέα και βάσεις ήταν γνωστές στους "χημικούς" της εποχής εδώ και μερικούς αιώνες. Οι διάφορες ιδιότητές τους έκαναν τους επιστήμονες να προτείνουν γενικεύσεις για την συμπεριφορά τους (π.χ. τον Lavoisier που υπέθεσε ότι όλα τα όξea περιέχουν οξυγόνο, απ' όπου και το όνομα του τελευταίου). Αναφέρουμε ενδεικτικά και μόνο την κατεργασία διαφόρων ορυκτών με οξέα για την αναγωγή τους σε καθαρά μέταλλα (η οξειδοαναγωγή του προηγούμενου κεφάλαιου) και την κατεργασία ζωικού λίπους με καυστικό νάτριο (ή καυστική σόδα όπως ονομαζόταν τότε) για την παραγωγή σαπουνιού. Ο 19ος αιώνας ήταν καθοριστικός για την σωστή ταξινόμηση των ιδιοτήτων των οξέων και των βάσεων. Η ανακάλυψη του Faraday ότι τα οξέα και οι βάσεις είναι ηλεκτρολύτες, άνοιξε αυτόματα την πόρτα για την θεώρηση του πρωταρχικού ρόλου των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλλίου αντίστοιχα στην δράση των οξέων και των βάσεων. Η μελέτη των οξέων και των βάσεων ξεκινάει από την θεωρία του Arrhenius, που βασίστηκε φυσικά σε ένα μεγάλο όγκο παρατηρήσεων του 19ου αιώνα. Στην συνέχεια θα δούμε τις καινούργιες ιδέες για το τι είναι οξύ και βάση των Bronsted - Lowry και του Lewis και τέλος θα αναπτύξουμε ένα σκεπτικό με το οποίο θα μπορούμε με σχετική ευκολία να αποφασίσουμε ποιο είναι το ισχυρότερο οξύ ή βάση και γιατί.

15.2 Οξέα και βάσεις σύμφωνα με τον Arrhenius.

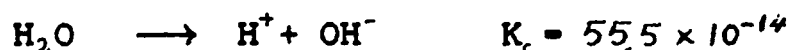
Η θεωρία του Arrhenius είναι στην ουσία αυτή που διδασχτήκατε ήδη στο λύκειο: οξέα θεωρούνται όλες οι ουσίες που σε υδατικό διάλυμα διίστανται σε ιόντα υδρογόνου και ιόντα αρνητικής ρίζας, ενώ βάσεις θεωρούνται οι ουσίες που σε υδατικό διάλυμα διίστανται σε ιόντα υδροξυλλίου και θετικά κατιόντα.

Ο Arrhenius θεώρησε ότι τα ιόντα υδρογόνου είναι το χαρακτηριστικό δραστικό στοιχείο όλων των οξέων, οπότε ισχυρό οξύ θεωρούμε εκείνο που σε δεδομένη συγκέντρωση μας δίνει τον μεγαλύτερο βαθμό διάστασης, ή έχει την μεγαλύτερη σταθερά διάστασης και ισορροπίας. Με το ίδιο σκεπτικό καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το δραστικό στοιχείο στις βάσεις είναι τα ιόντα υδροξυλίου και ότι η ισχυρότερη βάση είναι αυτή που δίνει τον μεγαλύτερο βαθμό διάστασης σε ιόντα υδροξυλίου.

Ο Arrhenius επιπρόσθετα ερμήνευσε και το φαινόμενο της εξουδετέρωσης ενός οξέως από μία βάση. Εξουδετέρωση σημαίνει ότι η χρωστική ουσία που ονομάζουμε βάμμα του ηλιοτροπίου δεν είχε κόκκινο χρώμα (όξινο pH, οξύ), ούτε μπλέ χρώμα (βασικό pH, βάση), αλλά ένα χρώμα ενδιάμεσο. Παρατηρήθηκε δε ότι σε αυτές τις εξουδετερώσεις πρόκυπτε νερό και άλας:



Οι συνδιασμοί μερικών οξέων και βάσεων δίδουν αδιάλυτα άλατα (π.χ. θειϊκό οξύ και υδροξείδιο του βαρίου που δίδουν αδιάλυτο θειϊκό βάριο). Για να αποδειχθεί ότι και σε άλλες περιπτώσεις η αντίδραση εξουδετέρωσης οδηγούσε σε σχηματισμό άλατος αρκούσε η εξάτμιση του προϊόντος οπότε το άλας παρέμενε σαν στερεό υπόλειμα με τις ιδιότητες όχι του οξέος ή της βάσης, αλλά του άλατος. Τέλος ο Arrhenius πρότεινε για το νερό, H_2O , ότι υφίσταται μια μικρού μεγέθους διάσταση όπου η σταθερά διάστασης είναι $55,5 \times 10^{-14}$



Η συγκεκριμένη σταθερά ισορροπίας ονομάζεται K_w , και αποτελεί την βάση για πολλές μετρήσεις και για την κλίμακα pH όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

15.3 Δότες και δέκτες ιόντων υδρογόνου: θεωρία Bronsted και Lowry.

Το 1923 οι Bronsted και Lowry έδωσαν ένα τελείως διαφορετικό ορισμό για το τι είναι βάση και οξύ. Συγκεκριμένα, θεώρησαν ότι κάθε ουσία είναι σε θέση να δώσει ιόντα

υδρογόνου είναι οξύ. Ενώ βάση μπορεί να θεωρηθεί κάθε ουσία που είναι σε θέση να δεχτεί ιόντα υδρογόνου. Ο ορισμός του οξέως είναι φυσικά ο ίδιος όπως και του Arrhenius. Οχι όμως, και ο ορισμός της βάσης που είναι τελείως διαφορετικός. Αν δε θεωρήσουμε οποιοδήποτε δότη πρωτονίων σαν οξύ τότε σαν βάση μπορούμε να θεωρήσουμε την απο-πρωτονιομένη μορφή του δότη.

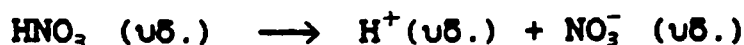
Για παράδειγμα, το οξύ AH κατά Bronsted-Lowry μπορεί να διασταθεί:



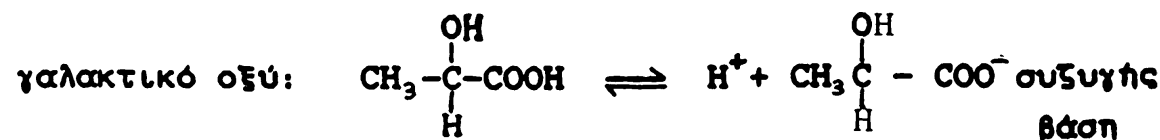
Τα ιόντα A^- είναι βάση κατά Bronsted-Lowry ακριβώς επειδή μπορούν να δεχτούν ένα υδρογονοίον και να μετατραπούν σε AH. Άρα, με τον ορισμό του οξέως κατά Bronsted-Lowry προκύπτει ότι η αποπρωτονιομένη μορφή του θα είναι βάση κατά τους Bronsted και Lowry. Επειδή αυτού του τύπου η βάση δεν ορίζεται απο μόνη της αλλά μόνο σε συνδιασμό με το οξύ κατά Bronsted-Lowry, ονομάζεται συζυγής βάση.

Αν φυσικά ξεκινάμε απο την βάση, τότε η πρωτονιομένη της μορφή θα είναι το συζυγές οξύ.

Για παράδειγμα, στο νιτρικό οξύ HNO_3 , η διάσπαση του μας δίδει:

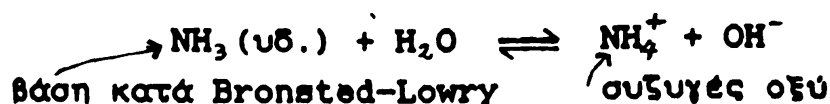


Άρα η νιτρική ρίζα NO_3^- είναι η συζυγής βάση του νιτρικού οξέως, επίσης,



όλα τα πιο πάνω παραδείγματα αφορούν υδατίνα διαλύματα.

Η γνωστή μας αμμωνία NH_3 σε υδατίνο διάλυμα θα χρησιμοποιήσει το ασύζευκτο ζεύγος sp^2 ηλεκτρονίων για να δεχθεί ένα ιόν υδρογόνου σχηματίζοντας έτσι το ιόν του αμμωνίου.



Στο παράδειγμα της αμμωνίας βλέπουμε ότι το H_2O συμπεριφέρεται σαν οξύ κατά Bronsted-Lowry δωρίζοντας ένα ιόν υδρογόνου στην αμμωνία και μετατρέπόμενο στην συζυγή του βάση, το ιόν υδροξυλίου. Παραστατικά, μπορούμε να γενικεύσουμε το πιο πάνω παράδειγμα σε



φυσικά οι ορισμοί μας πάντοτε βρίσκονται στο πλαίσιο της θεωρίας των Bronsted και Lowry.

Μια πολύ ενδιαφέρουσα, από βιολογικής πλευράς, τάξη μορίων είναι τα λεγόμενα αμφοτερίζοντα που μπορούν να θεωρηθούν είτε οξέα είτε βάσεις, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Το προηγούμενο παράδειγμά μας με το νερό και την αμμωνία, όπου το νερό παίζει τον ρόλο του οξέος κατά Bronsted-Lowry είναι ενδεικτικό:



ενώ σε υδατικό διάλυμα νιτρικού οξέος το νερό παίζει τον ρόλο της βάσης:



το τελευταίο διευκολύνεται από το γεγονός ότι το νερό έχει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων και το ιόν υδρογόνου μπορεί εύκολα, εφ' όσον βρίσκεται σε περίσσεια να προσκολληθεί σε ένα από αυτά τα ζεύγη.

Δύο άλλες περιπτώσεις αμφοτερίζοντων ριζών με εξέχουσα βιολογική σημασία είναι η όξινη φωσφορική και όξινη ανθρακική ρίζα.



και το ίδιο με την όξινη ανθρακική:

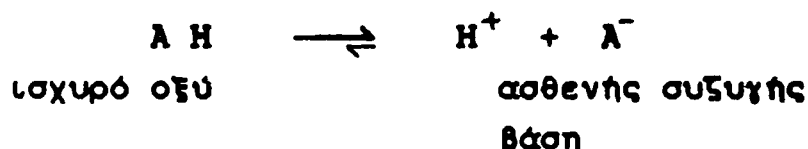


Και στις δύο πιο πάνω περιπτώσεις όπου οι δύο ρίζες ενεργούν σαν οξέα ο δέκτης των ιόντων υδρογόνου θα πρέπει να είναι μια πιο ισχυρή βάση.

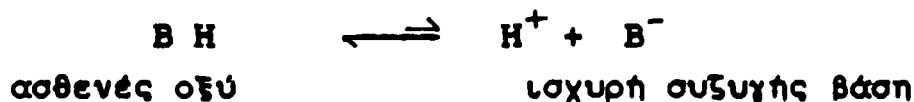


15.4 Ισχύς των οξέων και βάσεων σύμφωνα με τους Bronsted Lowry.

Στο ακριβώς προηγούμενο παράδειγμα δείξαμε πως μια αμφοτερίζουσα ουσία μπορεί να συμπεριφερθεί είτε σαν οξύ είτε σαν βάση ανάλογα με το αν βρίσκεται σε περιβάλλον ισχυρής βάσης ή ισχυρού οξέως αντίστοιχα. Σαν πρώτο και αυταπόδεκτο κανόνα έχουμε ότι τα ισχυρά οξέα κατά Bronsted-Lowry είναι αυτά που έχουν πολύ μεγάλη σταθερά διάστασης, δηλαδή σε υδατικό διάλυμα χάνουν πολύ εύκολα το ιόν υδρογόνου. Ο ορισμός αυτός δεν διαφέρει από τον ορισμό που θα δίνουμε για τα ισχυρά οξέα κατά Arrhenius. Η συζυγής βάση ενός ισχυρού οξέος θα πρέπει να είναι πάρα πολύ ασθενής βάση, γιατί στην συγκεκριμένη περίπτωση (ισχυρό οξύ) η ισορροπία είναι κατά πολύ προς την πλευρά των διισταμένων μορφών (ιόντος υδρογόνου και συζυγούς βάσης).



Ενώ αντίθετα ένα ασθενές οξύ, BH, σε υδατικό διάλυμα θα ήταν σε αξιοσημείωτο βαθμό αδιάστατο:



Αυτό όμως σημαίνει ότι αν σε υδατικό διάλυμα βρεθούν η συζυγής βάση B^- και υδρογονοιόντα, η αντίδραση θα είναι προς τον σχηματισμό BH, που σημαίνει ότι η B^- έχει μεγάλη τάση να προσλαμβάνει ιόντα υδρογόνου άρα είναι ισχυρή βάση.

Συμπερασματικά ένα ισχυρό οξύ σύμφωνα με την θεωρία των Bronsted-Lowry θα έχει ασθενή συζυγή βάση ενώ ένα ασθενές οξύ θα έχει μια ισχυρή συζυγή βάση και αντίστροφα. Βλέπουμε λοιπόν ότι ο ορισμός των Bronsted-Lowry είναι αρκετά βολικός και όπως θα φανεί αργότερα στην Οργανική Χημεία και την Βιοχημεία, εξαιρετικά χρήσιμος. Τονίζουμε και πάλι την σημαντική διαφορά στον ορισμό της βάσης μεταξύ των θεωριών του Arrhenius και των

Bronsted - Lowry. Σύμφωνα με τον πρώτο ένα πολύ μεγάλο ποσοστό όλων των βάσεων κατά Bronsted και Lowry (δηλ. όλοι οι δέκτες ιόντων υδρογόνου που δεν είναι υδροξειδία) δεν είναι βάσεις!!

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Να βρεθεί ποιά είναι το ισχυρότερο οξύ μεταξύ μυρμηγκικού (HCOOH , $K_c = 1,8 \times 10^{-4}$) και οξικού (CH_3COOH , $K_c = 1,8 \times 10^{-5}$). Επίσης ποιά είναι η ισχυρότερη συζυγής βάση, το μυρμηγκικό ανιόν (HCOO^-) ή το οξικό ανιόν (CH_3COO^-);

Απάντηση:

Συγκρίνοντας τις σταθερές ισορροπίας βλέπουμε ότι το μυρμηγκικό οξύ έχει την μεγαλύτερη σταθερά άρα πρέπει να διίσταται περισσότερο σε υδατικό διάλυμα, δηλαδή είναι το ισχυρότερο οξύ.

Σύμφωνα με την ανάλυση πιο πάνω, το ισχυρότερο οξύ θα έχει και την ασθενέστερη συζυγή βάση άρα η ασθενέστερη βάση θα είναι το μυρμηγκικό ανιόν και η ισχυρότερη το οξικό.

Το παράδειγμα αυτό μας δίνει και την ευκαιρία να θεμελιώσουμε την σχέση μεταξύ K_c οξέος και K_c συζυγούς βάσης και αντιστρόφα. Αν θεωρήσουμε την διάσταση του οξέος AH στο νερό έχουμε:



$$\text{και } K_c \text{ οξέος} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Στην περίπτωση που έχουμε την συζυγή βάση σε υδατικό διάλυμα (π.χ. ένα άλας νατρίου του οξέος που στο νερό διίσταται σε νάτριο και ανιόντα του οξέος, δηλ. την συζυγή βάση), τότε:



$$\text{και } K_c \text{ βάσης} = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$



Όπως βλέπουμε οι δύο σταθερές συσχετίζονται μεταξύ τους με:

$$K_c \text{ οξέος} \cdot K_c \text{ βάσης} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \cdot \frac{[AH]}{[A^-]}$$

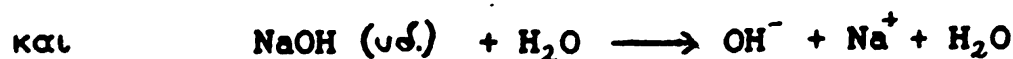
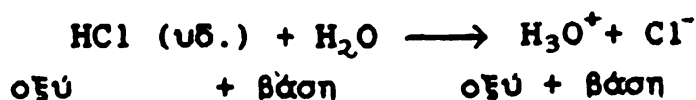
άρα $K_c \text{ οξέος} \cdot K_c \text{ βάσης} = [H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$

Αυτή η σχέση επιβεβαιώνει και ποσοτικά αυτό που εκφράσαμε προηγουμένως σχετικά με το ότι ισχυρό οξύ έχει πάντα ασθενή συζυγή βάση και αντίστροφα, μια και ένα ισχυρό οξύ θα έχει μεγάλη K_c . Οπότε το αντίστοιχο K_c της συζυγούς βάσης θα είναι πάρα πολύ μικρό αφού το γινόμενο των δύο K_c πρέπει να είναι 10^{-14} . Ο Πίνακας 15.1 δείχνει ορισμένα από τα κοινά οξέα κατά Bronsted-Lowry με τις συζυγείς τους βάσεις και τα αντίστοιχα K_c για κάθε περίπτωση.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι σταθερές διάστασης των διαφόρων οξέων διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Ουσιαστικά οι σταθερές διάστασης των πρώτων πέντε οξέων (ισχυρών) είναι κατά πολύ μεγαλύτερες των υπολοίπων. Άρα οι συζυγείς βάσεις αυτών των πέντε ισχυρών οξέων πρέπει να είναι πολύ ασθενείς, όπως και όντως είναι. Τα υπόλοιπα οξέα θεωρούνται ασθενή δηλ. σε αραιά διαλύματα ανευρίσκει κανείς και το αδιάστατο οξύ σε ασυνήθιστα μεγάλο βαθμό.

15.5 Υδατίνα διαλύματα ιόντων.

Όπως είδαμε, το νερό σε όξινο, ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον έχει όξινο (H_3O^+ και H_2O) ή βασικό (H_2O και OH^-) χαρακτήρα. Ποιοί όμως κανόνες διέπουν τον χαρακτήρα του νερού; Λαμβάνοντας υπ' όψη τον προηγούμενο πίνακα μπορούμε να πούμε ότι το νερό θα μετατραπεί σε όξινο διάλυμα με την προσθήκη ισχυρών οξέων και σε βασικό διάλυμα με την προσθήκη ισχυρών βάσεων:



ΠΙΝΑΚΑΣ 15.1
Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων στο νερό

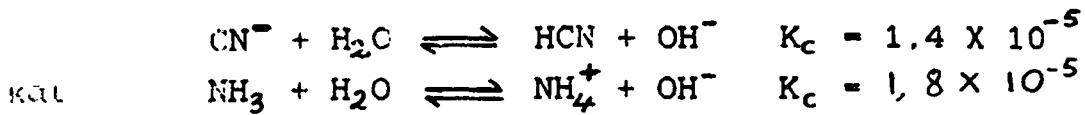
Όνομα	Οξύ / Βάση	Τύπος	K_c οξέος ή	K_c βάσης
Υπερχλωρικό οξύ*		HClO_4		
Θειικό*	"	H_2SO_4		
Υδροχλωρικό*	"	HCl		
Υδροβρωμικό*	"	HBr		
Νιτρικό*	"	HNO_3		
Φωσφορικό	"	H_3PO_4	$7,52 \times 10^{-3}$	
Μυρμηγκικό	"	H_2CO_2	$1,77 \times 10^{-4}$	
Οξικό	"	CH_3COOH	$1,78 \times 10^{-5}$	
Ανθρακικό	"	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	
Υδροξείδιο του νατρίου		NaOH^{**}		
Υδροξείδιο του καλίου		KOH^{**}		
Υδροξείδιο του ασβεστίου		$\text{Ca}(\text{OH})_2$		$3,74 \times 10^{-3}$
				$4,0 \times 10^{-2}$
Υδροξείδιο του αμμωνίου		$\text{NH}_4(\text{OH})$		$1,79 \times 10^{-5}$
Μεθυλαμίνη		NH_2CH_3		$4,4 \times 10^{-4}$
Υδροξυλαμίνη		NH_2OH		$1,1 \times 10^{-8}$
Πυριδίνη		$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$		$1,7 \times 10^{-9}$

* Ισχυρά οξέα που διαλύονται πλήρως σε αραιά διαλύματα. Οι αντίστοιχες K_c είναι πολύ μεγάλες.

** Ισχυρές βάσεις που διαλύονται πλήρως σε αραιά διαλύματα. Οι αντίστοιχες K_c είναι πολύ μεγάλες.

το νερό είναι πολύ ασθενές οξύ για να μπορέσει να δώσει ιόν υδρογόνου και να εξουδετερώσει το υδροξύλιο. Με τον ορισμό της βάσης σύμφωνα με τους Bronsted και Lowry ανατρέχοντας στον Πίνακα 15.1 βλέπουμε ότι τα ιόντα του κυανίου και των αμινών είναι από τις ισχυρότερες βάσεις. Άρα θα έχουμε τις αντιδράσεις:



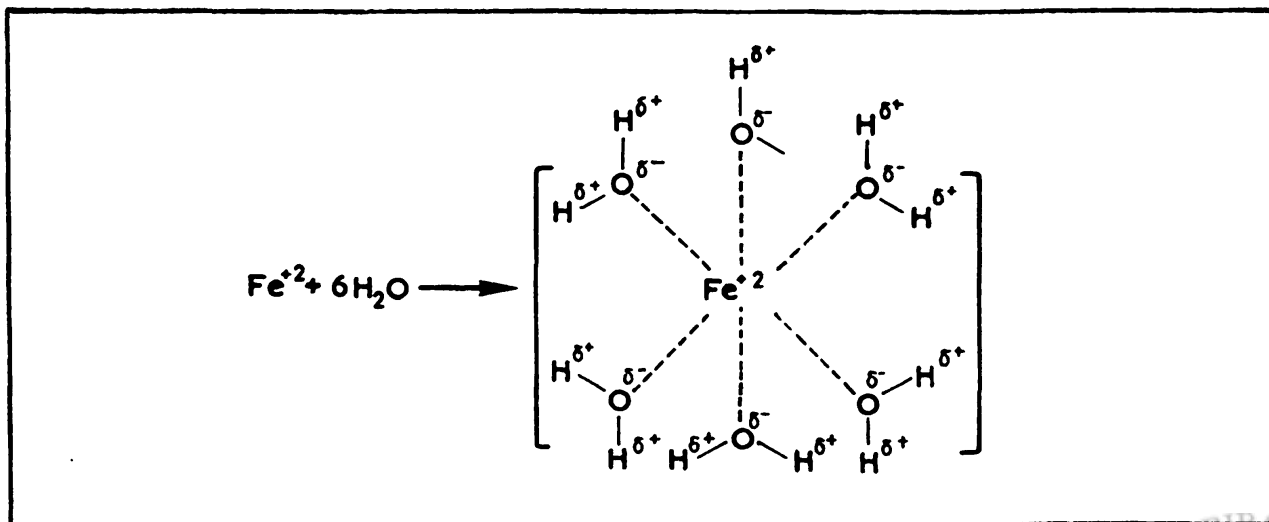


ώστε κυανιούχα και αμινοϋάχα άλατα στο νερό θα δώσουν περίσσεια ιόντων υδροξυλίου, δηλαδή βασικά διαλύματα. Το ίδιο συμβαίνει και με τις συζυγείς βάσεις των υπόλοιπων ασθενών οξέων, που είναι εξ ορισμού ισχυρές βάσεις.

Αυτό φυσικά δεν μπορεί να συμβεί με τις συζυγείς βάσεις των ισχυρών οξέων (π.χ. HCl , HNO_3 , H_2SO_4), δηλαδή τα ανιόντα Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- γιατί τα τελευταία είναι πολύ ασθενείς βάσεις. Το πρακτικό συμπέρασμα είναι ότι τα άλατα ασθενών συζυγών βάσεων σε υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζουν την διάσταση του νερού προς περίσσεια H^+ ή OH^- .

Στο Κεφάλαιο 13 δείξαμε με ποιό τρόπο το νερό κατορθώνει να διαλύει τα περισσότερα άλατα στα αντίστοιχα κατιόντα και ανιόντα. Στην διάλυση των κατιόντων σε ορισμένες περιπτώσεις που το φορτίο του κατιόντος είναι μεγάλο και η ιοντική ακτίνα σχετικά μικρή τότε η έλξη του κατιόντος προς τα μόρια του νερού είναι αρκετά μεγάλη ώστε να προκαλέσει και τον ιοντισμό ορισμένων μορίων νερού σε πρωτόνια, που κάνουν το διάλυμα όξινο.

Για παράδειγμα, διάλυμα FeCl_2 σε νερό:



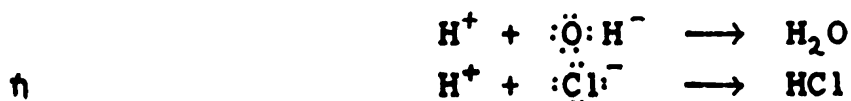
Επειδή η έλξη του ιόντος του σιδήρου προς το οξυγόνο είναι κατά πολύ μεγαλύτερη αυτής του υδρογόνου προς το οξυγόνο μερικοί από τους δεσμούς $\text{O}-\text{H}$ του νερού θα σπάσουν δίδοντας μια περίσσεια ιόντων υδρογόνου. Αυτό ισχύει για όλα τα μέταλλα με

φορτίο ιόντος + 2 ή +3 εκτός από αυτά της ομάδας IIA. Αν ανατρέξουμε στον Πίνακα 8.15 θα δούμε ότι ουσιαστικά το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται από ιόντα με μικρή σχετικά ακτίνα και ισχυρό φορτίο (+2 ή +3), δηλαδή μεγάλη πυκνότητα θετικού φορτίου που μπορεί να ελκύσει τα οξυγόνα του νερού. Έτσι, ένα διάλυμα KCl θα είναι ουδέτερο ενώ ένα διάλυμα FeCl₂ θα είναι ελαφρά όξινο (το ιόν χλωρίου σαν ασθενής βάση δεν προκαλεί ιοντισμό του νερού).

Συνοψίζοντας, τα αρνητικά ιόντα που αντιδρούν με το νερό προκαλώντας σχετικό ιοντισμό σε OH⁻ είναι όλες οι συζυγείς βάσεις των ασθενών οξέων, ενώ τα θετικά δισθενή και τρισθενή ιόντα (εκτός αυτά της ομάδας IIA) προκαλούν σχετικό ιοντισμό σε H⁺ εξ αιτίας της μεγάλης έλξης τους προς τα άτομα του οξυγόνου.

15.6 Οξέα και βάσεις κατά Lewis.

Λίγο αργότερα από την διατύπωση της θεωρίας των Bronsted και Lowry ο Αμερικανός χημικός G.N.Lewis πρότεινε ένα πιο ευρύ ορισμό για τα οξέα και τις βάσεις. Συγκεκριμένα, ότι οξύ είναι κάθε ουσία που μπορεί να σχηματίσει ομοιοπολικό δεσμό με ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα, το ιόν υδρογόνου, H⁺, είναι το πιο απλό οξύ αφού έχει την ικανότητα να συνδεθεί με οποιοδήποτε ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων:

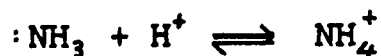


Απόρροια αυτού του ορισμού είναι ο ορισμός για την βάση: βάση θεωρείται κάθε ουσία που έχει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων και το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών.

Οι ορισμοί τόσο για τα οξέα όσο και για τις βάσεις συμπεριλαμβάνουν όλες τις ουσίες που είναι οξέα και βάσεις σύμφωνα με τις θεωρίες του Arrhenius και των Bronsted-Lowry και αρκετές νέες ουσίες ακόμη. Η σημασία της ευρύτητας αυτής των ορισμών γίνεται κατανοητή στην οργανική χημεία όπου με

αυτή την γενίκευση μπορεί να γίνει πολύ απλούστερη ταξινόμηση των οργανικών αντιδράσεων.

Για παράδειγμα:

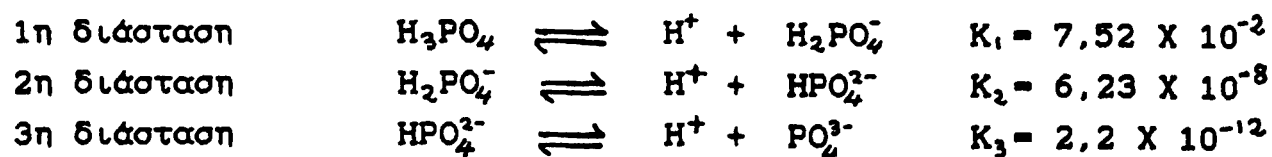


όπου το άζωτο της αμμωνίας έχοντας ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων προσδίδει στην ουσία τις ιδιότητες της βάσης κατά Lewis.

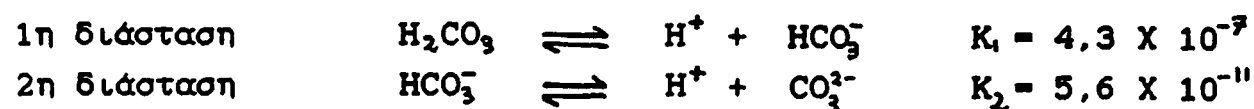
15.7 Πολυπρωτικά οξέα.

Ορισμένα οξέα έχουν περισσότερα από ένα υδρογόνο που μπορεί να ιονισθεί σε πρωτόνιο. Άρκετά από αυτά (φωσφορικό, ανθρακικό, κιτρικό, γλουταμικό) είναι πολύ σημαντικά για τους ζώντες οργανισμούς τόσο για την οξεοβασική ισορροπία (βλ. Κεφ. 16, pH) όσο για τον ενδιάμεσο μεταβολισμό. Ορισμένα όπως το φωσφορικό και το ανθρακικό τα αναφέραμε ήδη σαν αμφοτερίζουσες ουσίες, δηλαδή που δρουν και σαν οξέα και σαν βάσεις:

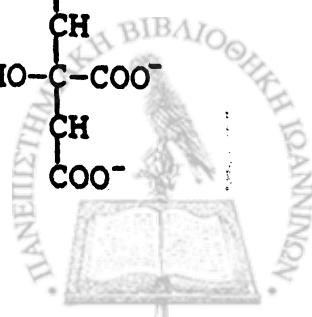
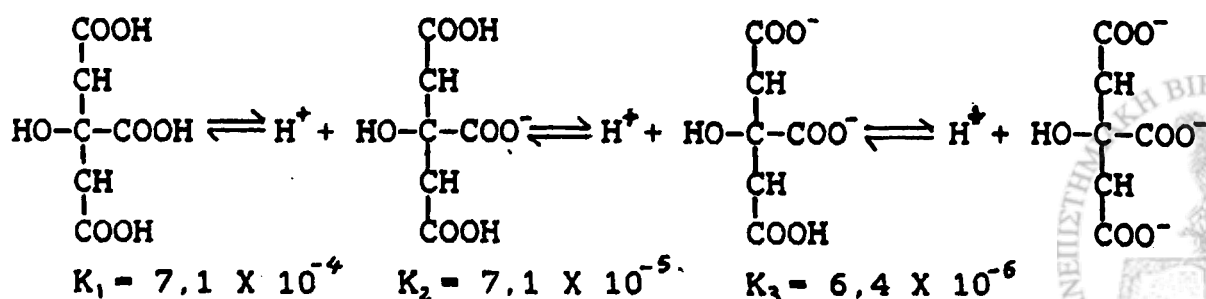
Το φωσφορικό, H_3PO_4 :



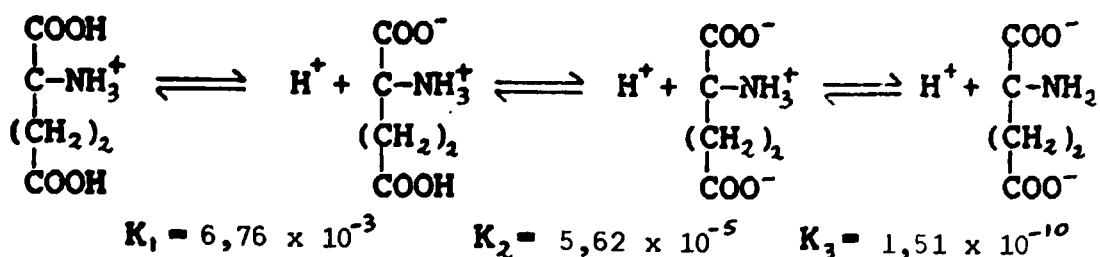
και το ανθρακικό, H_2CO_3 :



Το κιτρικό:



και το γλουταμικό:



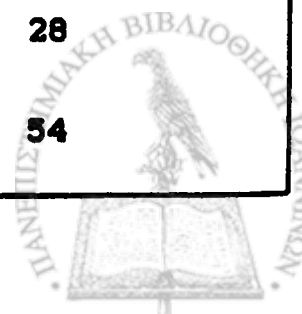
15.8 Περιοδικότητα της ισχύος των υδρογόνου-αλογόνων οξέων.

Ο Πίνακας 15.1 μας δίνει την σχετική ισχύ διάφορων οξέων, χωρίς όμως να μπορούμε να ξέρουμε γιατί το ένα οξύ είναι ισχυρότερο από το άλλο. Αν περιοριστούμε σε μερικές μόνο κατηγορίες οξέων, με κάτι κοινό μεταξύ τους, τότε ίσως είναι ευκολότερο να βρούμε μια βάση για να εξηγήσουμε την βαθμίδωση στην ισχύ των διάφορων οξέων. Σαν ενδεικτικό παράδειγμα διαλέξαμε τα οξέα που σχηματίζονται όταν τα διάφορα υδρογόνουαλογόνα βρεθούν σε υδατικό διάλυμα. Από τον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (Κεφάλαιο 8) γνωρίζουμε ότι η ομάδα VIIA (Αλογόνα) έχει στοιχεία με αυξανούσα ιοντική ακτίνα (Πίνακας 15.2).

ΠΙΝΑΚΑΣ 15.2

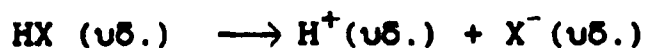
Χαρακτηρισμός των υδρογόνου-αλογόνων οξέων

Αλογόνο	Οξύ	Όνομα	Ιοντική ακτίνα ανιόντος (Å)	αριθμός ηλεκτρονίων ανιόντος
F	HF	υδροφθορικό	1,36	10
Cl	HCl	υδροχλωρικό	1,81	18
Br	HBr	υδροβρωμικό	1,95	28
I	HI	υδροιωδικό	2,16	54



Αν θεωρήσουμε ότι κατά μέσο όρο το φορτίο των ηλεκτρονίων είναι κατανομημένο σε μια σφαίρα που περιγράφεται από την λοντική ακτίνα τότε μπορούμε κατά πρώτη προσέγγιση να υπολογίσουμε την "πυκνότητα" του φορτίου (αριθμός ηλεκτρονίων / μονάδα όγκου). Στον Πίνακα 15.2 φαίνεται ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα των ανιόντων αλογόνων ελαττώνεται με αυξανόμενο ατομικό αριθμό.

Αν δούμε την διάσταση των αλογόνων οξέων HX τότε:



Άρα το ανιόν X είναι η συζυγής βάση του οξέος HX. Σύμφωνα με όσα έχουμε αναπτύξει μέχρι τώρα, όσο πιο ασθενής η συζυγής βάση τόσο πιο ισχυρό το οξύ. Η ισχυρή βάση, σύμφωνα με τον ορισμό των Bronsted και Lowry είναι αυτή που έχει την μεγαλύτερη τάση να προσλαμβάνει ιόντα υδρογόνου. Και την μεγαλύτερη αυτή τάση οπωσδήποτε θα έχει η ουσία με την μεγαλύτερη πυκνότητα αρνητικού φορτίου, γιατί έτσι η ηλεκτροστατική έλξη πάνω στο ιόν υδρογόνου θα είναι μεγαλύτερη. Άρα το F^- είναι πιο ισχυρή βάση από το Cl^- που με την σειρά του είναι πιο ισχυρή βάση από το Br και αυτό με την σειρά του πιο ισχυρή βάση από το I^- . Επομένως η σειρά οξύτητας θα είναι ακριβώς το αντίθετο με το HI νάναι το ισχυρότερο από τα τέσσερα υδρογόνο-αλογόνα οξέα.



—————→	μικρότερη πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου
—————→	ασθενέστερη συζυγής βάση (αλογόνο ανιόν)
—————→	ισχυρότερο οξύ

Για ακόμα μια φορά επιβεβαιώνουμε την τρομερή χρησιμότητα του περιοδικού πίνακα των στοιχείων που επιτρέπει με έναν απλό τρόπο να γίνονται συγκρίσεις για πάρα πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες των στοιχείων και των παραγώγων τους.



15.9 Ανακεφαλαίωση

Τα οξέα και οι βάσεις ξεκίνησαν σαν δότες ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου αντιστοίχα σε υδατινά διαλύματα. Έτσι η ισχύς του κάθε οξέως ή βάσης φαινόταν από τον βαθμό διάστασης του στα πιο πάνω ιόντα, δηλαδή από την σταθερά ισορροπίας. Ο ορισμός αυτός που ωφείλεται στον Arrhenius διευρύνθηκε από τους Bronsted και Lowry ώστε οξύ να θεωρείται κάθε δότης ιόντων υδρογόνου ενώ βάση κάθε δέκτης ιόντων υδρογόνου. Φυσικά το διιστάμενο ανιόν ενός οξέος θα είναι δέκτης ιόντων υδρογόνου και γι' αυτό ονομάζεται συζυγής βάση του οξέος. Με την ίδια ακριβώς λογική η βάση που θα δεχτεί ένα ιόν υδρογόνου μετατρέπεται σε δότη ιόντων υδρογόνου δηλαδή οξύ, και ονομάζεται συζυγές οξύ της βάσης. Από την εξίσωση ισορροπίας οξέων και βάσεων γίνεται φανερό ότι ισχυρά οξέα έχουν ασθενείς συζυγείς βάσεις ενώ ασθενή οξέα έχουν ισχυρές συζυγείς βάσεις. Όλες οι ισχυρές βάσεις μπορούν να τραβήξουν ένα ιόν υδρογόνου από το νερό και να αφήσουν έτσι ελεύθερα ιόντα υδροξυλίου κάνοντας το διάλυμα βασικό. Τα δε κατιόντα με σθένος +2 και +3 (εκτός αυτά της ομάδας IIA) που έχουν μεγάλη πυκνότητα φορτίου, σε υδατινό διάλυμα ασκούν ισχυρή έλξη στο οξυγόνο ώστε να ιονίζονται άτομα υδρογόνου στο νερό και να γίνεται το διάλυμα όξινο. Η πιο πρόσφατη θεωρία για τα οξέα και τις βάσεις (του Lewis) προτείνει τα πρώτα σαν δέκτες ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων ενώ τις τελευταίες σαν δότες ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων για σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών.

Η ισχύς των οξέων που προέρχονται από ένωση υδρογόνου και αμέταλλου (υδροχλωρικό κλπ) είναι περιοδική ιδιότητα: αυξάνει από αριστερά στα δεξιά στην ίδια περίοδο και αυξάνει από πάνω προς τα κάτω στην ίδια ομάδα. Ο λόγος είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις η συζυγής βάση εξασθενεί προς αυτές τις κατευθύνσεις εξ αιτίας της μικρότερης ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Τα οξέα και οι βάσεις είναι απαραίτητα αντιδραστήρια για πάρα πολλές μετρήσεις και παρασκευές στην αναλυτική και συνθετική χημεία. Τις ιδιότητες αυτές μαζί με άλλες ιδιότητες ιοντικών διαλυμάτων θα εξετάσουμε στο επόμενο κεφάλαιο.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- W.L.Jolly "The Intrinsic Basicity of the Hydroxide Ion" J.Chem.Education 44, 304 (1967).
- R.G.Pearson "Hard and Soft Acids and Bases" Chem. in Britain 3, 103 (1967).
- R.A. Pacer "Conjugate Acid-Base and Red-Ox Theory" J.Chem. Education 50, 178 (1973).
- R.T.Meyers "The Strength of Hydrohalic Acids" J.Chem.Education 53, 17 (1976).
- D.Kolb "Acids and Bases" J.Chem.Education 55, 459 (1978).
- H.W.Davenport "Why the stomach does not digest itself". Scientific American, January 1972, pp. 86-93.



ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ, pH, ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

16.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια μελετήσαμε τις αρχές της χημικής ισορροπίας και τις ιδιότητες των οξέων και των βάσεων. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα δούμε τον ιονισμό του νερού και των οξέων που θα μας οδηγήσουν στην κλίμακα μέτρησης της οξύτητας ή της βασικότητας κάθε διαλύματος, το γνωστό μας pH. Στην συνέχεια θα δούμε τον ιονισμό ασθενών οξέων και βάσεων και μετά θα εξετάσουμε το σημαντικό για τους ζώντες οργανισμούς θέμα των ρυθμιστικών διαλυμάτων. Επίσης θα εξετάσουμε την μέθοδο της τιτλοδότησης διαλυμάτων οξέων και βάσεων, κάτι που είναι καθημερινό "ψωμοτύρι" της αναλυτικής χημείας. Τέλος θα δούμε τον τρόπο έκφρασης της διαλυτότητας αλάτων που είναι ελάχιστα διαλυτά στο νερό.

16.2 Ιοντική ισορροπία του νερού. pH.

Στο Κεφάλαιο 15 αναφέραμε ότι ο Arrhenius καθιέρωσε ότι σε κάθε αραιό υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία 25 °C

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (16-1)$$

Στην περίπτωση που το υδατικό διάλυμα είναι καθαρό νερό, και τα δύο ιόντα προέρχονται από την πολύ μικρή διάσπαση του νερού



και φυσικά $[H^+] = [OH^-]$.

Άρα το καθαρό νερό θα πρέπει να έχει:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M \quad (16-2)$$

Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πολύ χαμηλές και για αυτό τον λόγο το νερό είναι πολύ ασθενές οξύ και συνάμα πολύ ασθενής βάση.

Ένα οποιοδήποτε άλλο υδατικό διάλυμα θα εκπληρεί την σχέση $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ χωρίς όμως η $[H^+]$ να ισούται με την $[OH^-]$.

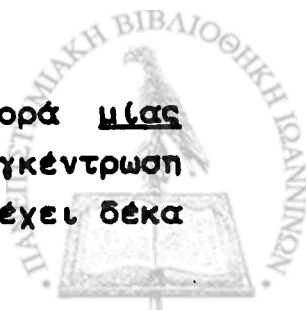
Ένα όξινο διάλυμα θα έχει περίσσεια H^+ ενώ ένα βασικό διάλυμα θα έχει περίσσεια $[OH^-]$, δηλαδή $[OH^-] > [H^+]$.

Το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των ιόντων υδρογόνου είναι δυνατόν να ποικίλουν από πυκνές μέχρι πάρα πολύ χαμηλές (από 2% μέχρι 1×10^{-14} κατά βάρος) οδήγησε τον Δανό χημικό Sørensen να φτιάξει μια νέα κλίμακα της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου την γνωστή μας κλίμακα pH.

Το pH ενός διαλύματος ορίζεται σαν ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου του διαλύματος. Η συγκέντρωση εκφράζεται σε γραμμοίοντα/λίτρο (M). Έτσι η κλίμακα pH διαμορφώνεται σαν:

$[H^+] \text{ M}$	pH	$[H^+] \text{ M}$	pH
1	0	10^{-8}	8
10^{-1}	1	10^{-9}	9
10^{-2}	2	10^{-10}	10
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-12}	12
10^{-5}	5	10^{-13}	13
10^{-6}	6	10^{-14}	14
10^{-7}	7		

Όπως είναι φανερό από την κλίμακα pH διαφορά μίας μονάδας σε pH σημαίνει διαφορά κατά 10 φορές στην συγκέντρωση των ιόντων, υδρογόνου. Ωστε ένα διάλυμα με pH 2,2 έχει δέκα



φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου απότι ένα διάλυμα με pH 3,2 το οποίο με την σειρά του έχει δέκα φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου απότι ένα διάλυμα με pH 4,2 κ.ο.κ.

Ορισμένες φορές, ιδιαίτερα όταν έχουμε να κάνουμε με πολύ βασικά διαλύματα ορίζουμε το pOH σαν τον αρνητικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ιόντων OH⁻. Επειδή

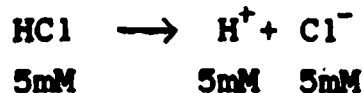
$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\text{τότε} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (16-3)$$

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Να βρεθεί το pH διαλύματος 5 mM HCl.

Το διάλυμα είναι σχετικά αραιό και το υδροχλωρικό είναι ισχυρό οξύ άρα θα γίνει πλήρης διάσταση. Άρα η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου θα είναι:



άρα $[H^+] = 5\text{mM} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$

και $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log [5 \times 10^{-3}] = -[\log 10^{-3} + \log 5]$

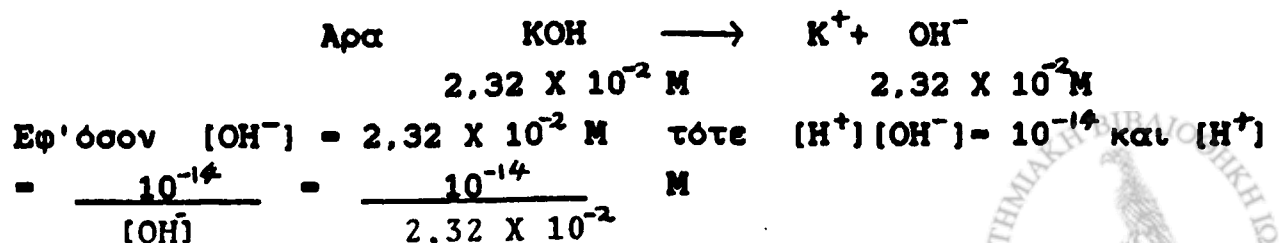
Υπενθυμίζουμε ότι ο λογάριθμος ενός γινομένου ισούται με το άθροισμα των λογαρίθμων του κάθε ενός από τους παράγοντες του γινομένου.

$$\text{άρα} \quad \text{pH} = -[-3 + 0,69] = -(-2,31) = 2,31$$

Παράδειγμα εφαρμογής 2:

Να βρεθεί το pH ενός διαλύματος $2,32 \times 10^{-2} \text{ M KOH}$.

Και αυτό το διάλυμα είναι σχετικά αραιό άρα θα πρέπει να υπάρχει πλήρης διάσταση της βάσης σε K⁺ και OH⁻.



$$[H^+] = 4,13 \times 10^{-13} \text{ M} \quad \text{και}$$

$$pH = -\log[4,13 \times 10^{-13}] = -(\log 4,13 + \log 10^{-13}) \quad \eta$$

$$pH = 12,35$$

Παράδειγμα εφαρμογής 3:

Να βρεθεί η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα $pH = 5,7$.

Απο τον ορισμό του pH έχουμε:

$$pH = 5,7 = -\log[H^+]$$

$$\text{άρα } [H^+] = 10^{-5,7} \text{ M}$$

$$\eta \quad [H^+] = 10^{0,3} \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{άρα } [H^+] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

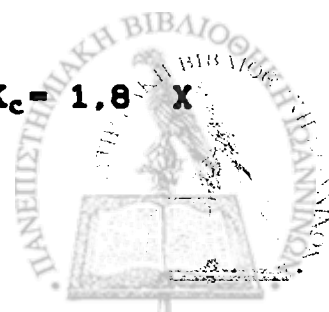
Ολο το φάσμα τυπικών προβλημάτων εύρεσης του pH σε διαλύματα ισχυρών οξέων και βάσεων και της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου καλύπτεται από τα τρία παραδείγματα πιο πάνω.

16.3 Ισορροπία σε διαλύματα ασθενών οξέων και βάσεων.

Τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις έχουν το χαρακτηριστικό να μην διίστανται πλήρως σε αραιά διαλύματα. Για τους ζώντες οργανισμούς αυτό είναι σωτήριο γιατί όπως θα δούμε στις πιο κάτω παραγράφους με βάση αυτή την ιδιότητα μπορούν να υπάρχουν ρυθμιστικά διαλύματα που διατηρούν σταθερό pH παρά τις αξιοσημείωτες προσθήκες ιόντων H^+ ή OH^- . Για να υπολογίσουμε το pH ενός διαλύματος ασθενούς οξέος ή βάσης πρέπει να γνωρίζουμε εκτός από την μοριακότητα και την σταθερά ισορροπίας. Στα ισχυρά οξέα και βάσεις η σταθερά ισορροπίας είναι τόσο μεγάλη ώστε ο αριθμητής του γινομένου ισορροπίας δηλ. τα διιστάμενα ιόντα να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του παρονομαστή, δηλ. του αδιάστατου οξέος ή βάσης.

Παράδειγμα εφαρμογής 4:

Να βρεθεί το pH διαλύματος $0,1 \text{ M}$ μυρμηγκικού οξέος ($K_c = 1,8 \times 10^{-4}$).



Η εξίσωση διάστασης είναι:



Αν θεωρήσουμε ότι για ένα απειροελάχιστο χρονικό διάστημα μόλις προστίθεται το μυρμηγκικό οξύ στο νερό δεν έχει γίνει διάσταση, και ότι στην κατάσταση ισορροπίας οι συγκεντρώσεις H^+ και HCOO^- θα είναι X , τότε:

	HCOOH (υδ.)	$\text{H}^+(\text{υδ.})$	$\text{HCOO}^-(\text{υδ.})$
αρχικά	0,1 M	0	0
σε ισορροπία	0,1-X	X	X

Άρα η εξίσωση ισορροπίας μπορεί να γραφτεί σαν

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

$$\eta \quad K = \frac{X \cdot X}{0,1-X} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\eta \quad \frac{X^2}{0,1-X} = 1,8 \times 10^{-4}$$

Σε τέτοιες περιπτώσεις $X \ll 0,1$ οπότε

$$0,1 - X = 0,1$$

$$\alpha\rho\alpha \quad \frac{X^2}{0,1} = 1,8 \times 10^{-4}$$

$$\eta \quad X^2 = 0,18 \times 10^{-4}$$

$$\kappa\alpha\iota \quad X = \sqrt{0,18 \times 10^{-4}}$$

$$\eta \quad X = 0,42 \times 10^{-2} \quad \eta \quad X = 4,2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Άρα η προσέγγισή μας πιο πάνω ήταν δικαιολογημένη

$$\alpha\rho\alpha \quad \text{pH} = -\log[4,2 \times 10^{-3}]$$

$$\kappa\alpha\iota \quad \text{pH} = -[\log 4,2 + \log 10^{-3}]$$

$$\text{pH} = -[0,62 - 3]$$

$$\kappa\alpha\iota \quad \text{pH} = 2,38$$

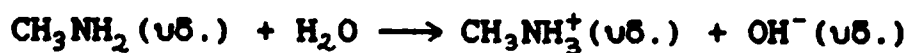


Αν το μυρμηγκικό οξύ ήταν ισχυρό οξύ τότε η διάσταση θα ήταν πλήρης και $[H^+] = 10^{-1} M$ δηλαδή θα ήταν περίπου 20 φορές μεγαλύτερη. Αν λάβουμε υπόψη ότι το μυρμηγκικό οξύ είναι το ισχυρότερο από τα ασθενή οξέα, τότε βλέπουμε ότι ο βαθμός διάστασης των ασθενών οξέων είναι πολύ χαμηλός (από 1/20 και κάτω).

Παράδειγμα εφαρμογής 5:

Να βρεθεί το pH ενός διαλύματος 0,2 M μεθυλαμίνης με $K_c = 4,4 \times 10^{-5}$.

Η μεθυλαμίνη είναι βάση και αντιδρώντας με το νερό προτονιώνεται και δημιουργεί ιόντα υδροξυλίου, άρα το pH πρέπει να είναι βασικό.



$$K_c = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

Όπως και στο προηγούμενο πρόβλημα μπορούμε να φτιάξουμε πιο κάτω διάγραμμα για την αρχική κατάσταση και την τελική ισορροπία των ιόντων.

	$[CH_3NH_2] M$	$[CH_3NH_3^+] M$	$[OH^-] M$
αρχικά	0,2	0	0
σε ισορροπία	0,2-X	X	X

ώστε
$$K_c = \frac{X \cdot X}{0,2 - X} = 4,5 \times 10^{-5}$$

Και πάλι ισχύει η προσέγγιση $X \ll 0,2$ άρα $0,2 - X = 0,2$

και
$$\frac{X^2}{0,2} = 4,5 \times 10^{-5}$$

ώστε
$$X^2 = 0,9 \times 10^{-5} = 9 \times 10^{-6}$$

άρα
$$X^2 = 9 \times 10^{-6} M$$

και
$$X = 3 \times 10^{-3} M$$

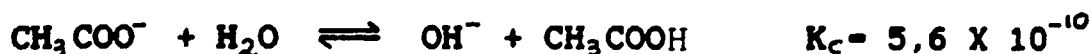
$$X = [OH^-] = 3 \times 10^{-3} M$$



$$\begin{array}{ll}
 \text{\acute{o}\sigma\tau\epsilon} & \text{pOH} = -\log(3 \times 10^{-3}) \\
 \text{και} & \text{pOH} = -(\log 3 + \log 10^{-3}) \\
 \text{\acute{\alpha}\rho\alpha} & \text{pOH} = -(0,477 - 3) \\
 & \text{pOH} = 2,52 \\
 \text{\acute{\epsilon}\phi' \acute{\omicron}\sigma\sigma\upsilon\upsilon} & \text{pH} + \text{pOH} = 14 \\
 \text{\acute{\omicron}\tau\epsilon} & \text{pH} = 11,48
 \end{array}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 6:

Να βρεθεί το pH ενός διαλύματος 0,05 M οξικού νατρίου.



Όπως εξηγήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο το οξικό ανιόν είναι η συζυγής βάση ενός ασθενούς οξέος, του οξικού. Άρα θα είναι ισχυρή βάση. Το οξικό νάτριο σε νερό διίσταται πλήρως σε ιόντα νατρίου και οξικά ανιόντα.

Με την σειρά τους τα οξικά ανιόντα αντιδρούν με το νερό:



σύμφωνα με τον πίνακα αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων έχουμε:

	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ M	$[\text{OH}^-]$ M	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ M
αρχικά	0,05	0	0
σε ισορροπία	$0,05 - X$	X	X

$$\text{\acute{\alpha}\rho\alpha} \quad K_c = \frac{X \cdot X}{0,05 - X} = 5,6 \times 10^{-10}$$

εφ' όσον $X \ll 0,05$, τότε

$$0,05 - X = 0,05$$

$$\text{και} \quad K_c = \frac{X^2}{0,05} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$\text{\acute{\alpha}\rho\alpha} \quad X^2 = 0,28 \times 10^{-10}$$

$$\eta \quad X^2 = 28 \times 10^{-12}$$

$$\text{\acute{\alpha}\rho\alpha} \quad X = \sqrt{28 \times 10^{-12}} \text{ M}$$

$$\text{και} \quad X = 5,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$



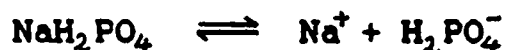
$$\begin{aligned}
 \text{\acute{a}\rho\alpha} \quad & [\text{OH}^-] = 5,3 \cdot 10^{-6} \\
 \text{και} \quad & \text{pOH} = -\log(5,3 \cdot 10^{-6}) \\
 \eta \quad & \text{pOH} = -(\log 5,3 + \log 10^{-6}) \\
 \text{και} \quad & \text{pOH} = -(0,72 - 6) \\
 & \text{pOH} = 5,28 \\
 \text{\acute{a}\rho\alpha} \quad & \text{pH} = 14 - 5,28 = 8,72
 \end{aligned}$$

Ετσι επιβεβαιώνουμε και πρακτικά ότι όλες οι συζυγείς βάσεις ασθενών οξέων αντιδρούν με το νερό ελευθερώνοντας ιόντα υδροξυλίου και καθιστώντας έτσι το διάλυμα αλκαλικό.

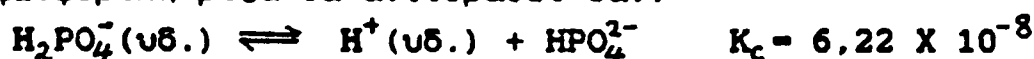
Παράδειγμα εφαρμογής 7:

Η δις-όξινη φωσφορική ρίζα έχει σταθερά διάστασης $K_c = 6,22 \times 10^{-8}$. Να βρεθεί το pH διαλύματος 0,2 M NaH_2PO_4 .

Το φωσφορικό άλας θα διασταθεί σε ιόντα μέσα στο διάλυμα



Τα ιόντα νατρίου δεν θα αντιδράσουν μέσα στο νερό, όμως η όξινη φωσφορική ρίζα θα αντιδράσει σαν:



$$\text{\acute{a}\rho\alpha} \quad K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

και σύμφωνα με τον πίνακα αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων έχουμε:

	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \text{ M}$	$[\text{H}^+] \text{ M}$	$[\text{HPO}_4^{2-}] \text{ M}$
αρχικά	0,2	0	0
σε ισορροπία	0,2-X	X	X

$$\text{\acute{a}\rho\alpha} \quad K_c = \frac{X \cdot X}{0,2-X} = 6,22 \times 10^{-8}$$

και πάλι θα θεωρήσουμε ότι $0,2 \gg X$ \acute{a}\rho\alpha

$$\frac{X^2}{0,2} = 6,22 \times 10^{-8}$$

$$\text{\acute{a}\rho\alpha} \quad X^2 = 1,244 \times 10^{-8}$$



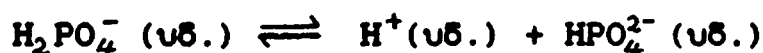
$$\begin{array}{ll}
 \text{και} & X = \sqrt{1,244 \times 10^{-8}} = 1,10 \times 10^{-4} \\
 \text{αρα} & [H^+] = 1,10 \times 10^{-4} \text{ M} \\
 \text{και} & \text{pH} = -\log (1,10 \times 10^{-4}) \\
 \text{και} & \text{pH} = -(\log 1,10 + \log 10^{-4}) \\
 \text{και} & \text{pH} = -(0,04 - 4) \quad \text{αρα} \quad \text{pH} = 3,96
 \end{array}$$

Όπως θα διαπιστώσαν οι φοιτητές ο τρόπος λύσης αυτού του τύπου προβλημάτων είναι απλός και ευθύς. Το φωσφορικό οξύ είναι από τα πιο σημαντικά οξέα για την ρύθμιση του pH των ζώντων οργανισμών όπως θα δούμε και πιο κάτω.

16.4 Ρυθμιστικά διαλύματα. Έξισωση Henderson-Hasselbach.

Με τον όρο ρυθμιστικό διάλυμα εννοούμε ένα διάλυμα που αποτελείται από ένα σχετικά ασθενές οξύ και την συζυγή του βάση και αντιστέκεται στις απότομες μεταβολές του pH εξ αιτίας έξωθεν προσθήκης H^+ και OH^- .

Στο παράδειγμα της προηγούμενης παραγράφου είχαμε την διάσταση δις-όξινης φωσφορικής ρίζας σε H^+ και HPO_4^{2-} :



Είχαμε βρεί ότι για διάλυμα 0,2 M δις-όξινου φωσφορικού το pH θα είναι 3,96 και η $[H^+] = 1,10 \cdot 10^{-4}$ M. Άρα η δις-όξινη ρίζα έχει διασταθεί σε πολύ λίγο βαθμό, κάτι που αναμένεται αν λάβουμε υπ' όψη την μικρή σταθερά ισορροπίας. Αν προσθέταμε σ' αυτό το διάλυμα όξινο φωσφορικό νάτριο (στην ουσία την όξινη φωσφορική ρίζα) τότε θα είχαμε μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά. Δηλαδή θα απορροφούσε ένα μέρος της ποσότητας ιόντων υδρογόνου κάνοντας έτσι το διάλυμα λιγότερο όξινο. Η ιδέα αυτή, δηλαδή της ύπαρξης του οξέος και της συζυγούς βάσης, σύμφωνα με τον ορισμό των Bronsted - Lowry, ώστε να είναι σε θέση να απορροφά ή να απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου από ή προς το διάλυμα είναι η βάση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, δηλαδή διαλυμάτων που το pH διατηρείται σχετικά σταθερό.



Ας θεωρήσουμε ένα ασθενές οξύ κατά Bronsted-Lowry το AH και την συζυγή του βάση A⁻, με σταθερά διάστασης K_α^{*}. Τότε:



$$\text{και} \quad K_{\alpha} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (16-4)$$

αν θεωρήσουμε ότι και οι τρεις ποσότητες [H⁺], [A⁻] και [AH] είναι υπολογίσιμες τότε μπορούμε να μετατρέψουμε την εξίσωση με τον ακόλουθο τρόπο:

$$K_{\alpha} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (16-5)$$

ας ορίσουμε, σε αναλογία με τον ορισμό για το pH,

$$pK_{\alpha} = -\log K_{\alpha}$$

Άρα ο αρνητικός λογάριθμος της κάθε πλευράς της εξίσωσης ισορροπίας είναι:

$$-\log K_{\alpha} = -\log([\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}) \quad (16-6)$$

$$\text{ή} \quad -\log K_{\alpha} = -\log [\text{H}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (16-7)$$

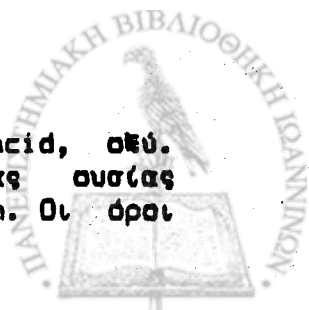
και σύμφωνα με τους ορισμούς των pH και pK_α:

$$pK_{\alpha} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (16-8)$$

$$\text{ή} \quad \text{pH} = pK_{\alpha} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (16-9)$$

Η εξίσωση 16-9 ονομάζεται εξίσωση Henderson - Hasselbach και είναι η καθοριστική εξίσωση για τον υπολογισμό των απαραίτητων συγκεντρώσεων [A⁻] και [AH] για ένα συγκεκριμένο pH.

§ Η υποσημείωση α είναι συντομογραφία από το Αγγλικό acid, οξύ. Αντίστοιχα αν θέλει να τονίσει κανείς την βασικότητα μιας ουσίας υποσημειώνει την σταθερά με ένα β, K_β, από το Αγγλικό base, βάση. Οι όροι έχουν καθιερωθεί παγκόσμια.



Μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση και με τις δύο πιο κάτω μορφές:

$$pH = pK_a + \frac{[\text{ισχυρής βάση}]}{[\text{οξύ}]} \quad (16-10)$$

$$\text{ή} \quad pH = pK_a + \frac{[\text{δέκτης ιόντων υδρογόνου}]}{[\text{δότης ιόντων υδρογόνου}]} \quad (16-11)$$

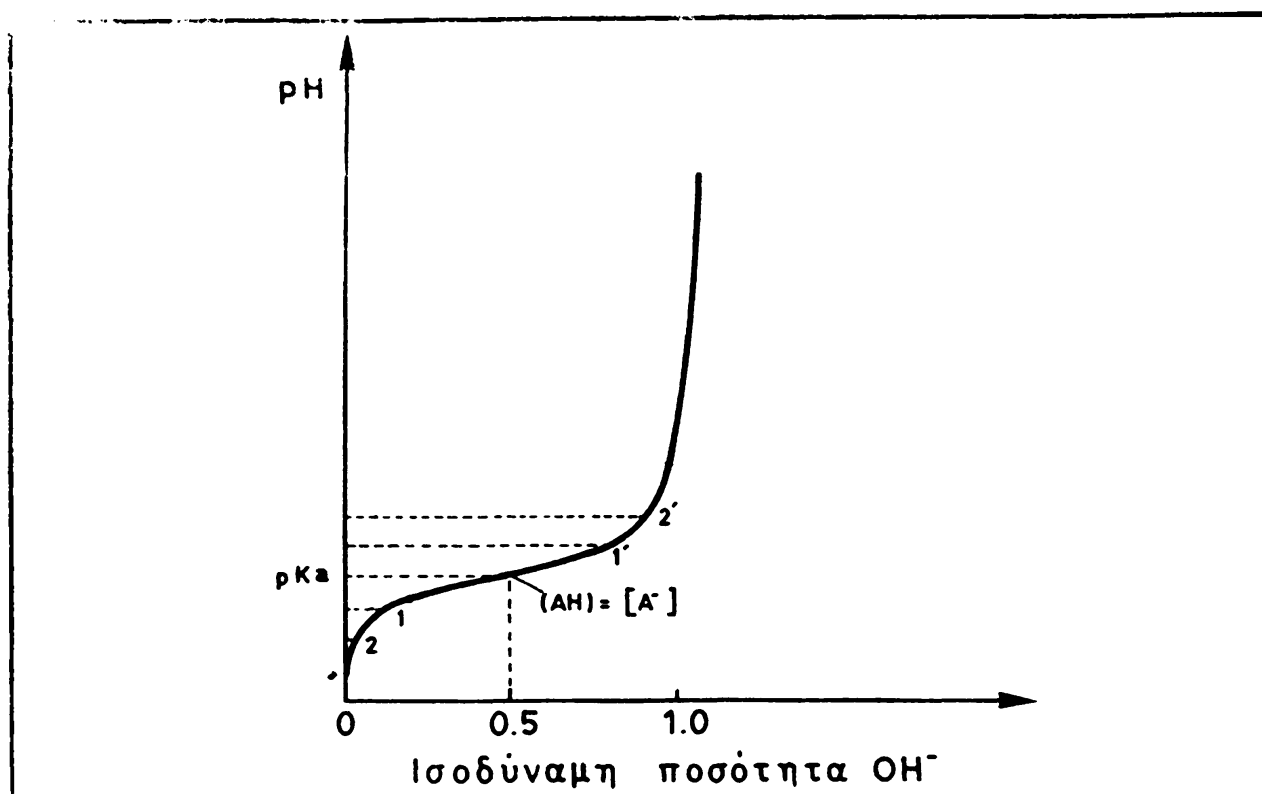
Η έκταση του φαινομένου της ρύθμισης φαίνεται καλύτερα αν δούμε την γραφική παράσταση των εξισώσεων 16-9 ως 16-9. Ας υποθέσουμε ότι ξεκινούμε με ένα διάλυμα οξέως AH συγκεκριμένης συγκέντρωσης και προσθέτουμε σταδιακά μικρές ποσότητες ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH ή KOH) και ταυτόχρονα μετρούμε τις μεταβολές του pH. Τα ιόντα υδροξυλίου από την βάση θα ωθούν το αδιάστατο οξύ AH όλο και πιο πολύ προς την διάσταση, σύμφωνα με την αρχή του LeChatelier:



άρα η συγκέντρωση H^+ ελαττώνεται και η αντίδραση διάστασης του AH επιπρόσθετα αυξάνει την συγκέντρωση του A^- , ελαττώνοντας παράλληλα αυτήν του AH. Στην εξίσωση 16-9, οι μεταβλητές είναι οι $[A^-]$ και $[AH]$. Εδώ διαλέξαμε την περίπτωση όπου $[A^-] + [AH] =$ σταθερό, μια και η βάση A^- προκύπτει μόνο από την διάσταση του AH (είτε αρχικά είτε μετά από προσθήκη ισχυρής βάσης). Άρα, όταν αυξάνει η $[A^-]$ και ελαττώνεται η $[AH]$ η τιμή του pH αυξάνει. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 16.1 ο ρυθμός αύξησης του pH ελαττώνεται σταδιακά μέχρι το pH να είναι ίσο με το pK_a του οξέος. Σ' αυτό το σημείο έχουμε την μικρότερη δυνατή μεταβολή του pH ανά γραμμοίον OH. Από το pK_a και μετά ο ρυθμός αύξησης του pH αυξάνει συνεχώς. Μάλιστα υπάρχει μια συμμετρία στην καμπύλη ώστε σημεία εκατέρωθεν του pK που απέχουν ίσο από αυτό να έχουν τον ίδιο ρυθμό αύξησης του pH (Σχήμα 16.1).

Από την εξίσωση 16-9 συμπεραίνουμε ότι $pH = pK_a$ όταν $\log. [A^-]/[AH] = 0$, δηλαδή $[AH] = [A^-]$. Επίσης, αν $pH = pK_a + 1$ τότε $\log. [A^-]/[AH] = 1$, άρα $[A^-]/[AH] = 10$





ΣΧΗΜΑ 16.1 Σταδιακή προσθήκη OH^- σε διάλυμα οξέως AH . Το σημείο όπου $\text{pH} = \text{pK}_a$ είναι και το σημείο καμψής της καμπύλης (σημείο μικρότερης κλίσης). Τα σημεία 1 και 1' βρίσκονται μία μονάδα pH κάτω και μία πάνω αντίστοιχα από το pK_a . Τα δε σημεία 2 και 2' βρίσκονται δύο μονάδες pH πάνω και δύο κάτω αντίστοιχα από το pK_a . Η κλίση του σημείου 1 ισούται με αυτήν του σημείου 1'. Επίσης, η κλίση του σημείου 2 ισούται με αυτήν του σημείου 2'.

Ενώ αν $\text{pH} = \text{pK}_a + 2$ τότε $\log. [\text{A}^-]/[\text{AH}] = 2$ οπότε $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 100$, κ.ο.κ.

Με την ίδια ακριβώς λογική για κάθε μονάδα pH κάτω από το pK_a ο λόγος $[\text{A}^-]/[\text{AH}]$ θα υποδεκαπλασιάζεται.

Το Σχήμα 16.1 μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι ένα διάλυμα θα είναι ρυθμιστικό (δηλαδή θα αντιστέκεται στην αλλαγή pH μετά από προσθήκη H^+ ή OH^-) σε τιμές pH που δεν είναι περισσότερο από 1,2 - 1,4 μονάδες πιο πάνω ή πιο κάτω από το pK_a . Ο λόγος είναι φανερός από το Σχήμα 16.1 όπου φαίνεται ότι η περιοχή μεταξύ των σημείων 1 και 1' είναι περιοχή μικρότερης αλλαγής pH ανά μονάδα γραμμομόλιων OH^- . Άρα αυτή θα είναι και η περιοχή με την μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος. Στην πράξη μπορεί κανείς να φτιάξει ρυθμιστικά διαλύματα για pH που διαφέρει λίγο περισσότερο από 1 μονάδα από το pK_a , αλλά με κάπως μειωμένη ρυθμιστική ικανότητα.

Ένας απλός τρόπος να κατανοήσουμε την σημασία της εξίσωσης Henderson - Hasselbach και της ρυθμιστικής ικανότητας των διαλυμάτων φαίνεται στον Πίνακα 16.1. Ας υποθέσουμε ότι σε ένα διάλυμα ο συνολικός αριθμός μορίων AH και A⁻ είναι 100, και η σχετική συγκέντρωση αλλάζει σύμφωνα με το pH όπως προβλέπει η εξίσωση. Στον πίνακα φαίνεται ότι όσο πιο πολύ απομακρυνόμαστε από το pKa τόσο πιο εύκολο είναι να μεταβάλλουμε το pH προσθέτοντας πάντα την ίδια ποσότητα OH⁻ ή H⁺.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.1

Σχετικές συγκεντρώσεις (%) AH και A σε διάλυμα

pH	[AH]	[A ⁻]	ΔC*
pKa-3	99,90	0,0999	-
pKa-2	99,00	0,99	0,9
pKa-1	90,9	9,09	8,10
pKa	50	50	40,91
pKa+1	9,09	90,9	40,90
pKa+2	0,99	99,00	8,10
pKa+3	0,0999	99,90	0,90

* Αναφέρεται στην αύξηση ή μείωση της συγκέντρωσης σε σχέση με την προηγούμενη τιμή.

Άρα χρειάζεται μεγάλη προσθήκη H⁺ ή OH⁻ στην περιοχή του pH από (pKa-1) ως (pKa+1) για να αλλάξει το pH κατά μία μονάδα. Ωστε η μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος βρίσκεται μέσα σ'αυτά τα όρια. Εκτός των ορίων αυτών η ικανότητα ρύθμισης του pH μειώνεται πολύ γρήγορα (λογαριθμικά στην πραγματικότητα). Για παράδειγμα αν είμαστε σε pH δύο μονάδες πιο πάνω ή πιο κάτω από το pK αρκεί η μεταβολή του AH ή A κατά 0,90% για να αλλάξει το pH σε (pKa+3) ή (pKa-3) αντίστοιχα. Ενώ αν το διάλυμα είναι σε pH ίσο με το pKa για να επέλθει μεταβολή του pH κατά μία μονάδα χρειάζεται αλλαγή

στις συγκεντρώσεις των AH και A^- κατά 40,9%. Στην ουσία αυτή είναι και η δύναμη των ρυθμιστικών διαλυμάτων: Οτι στην περιοχή μέγιστης ικανότητας ρύθμισης του pH χρειάζεται σημαντική προσθήκη H^+ ή OH^- για να αλλάξει το pH έστω και λίγο. Ενώ αντίθετα έξω από αυτή την περιοχή η αλλαγή του pH είναι ραγδαία και με μικρές ακόμη προσθήκες H^+ ή OH^- .

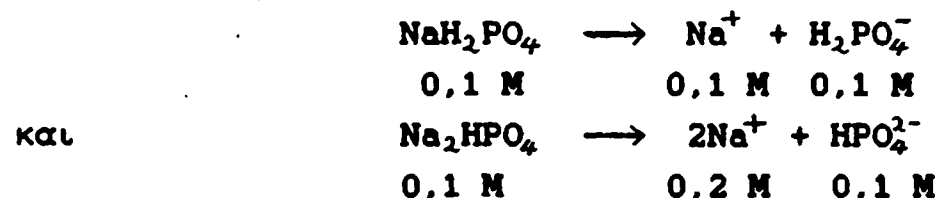
16.5 Πρακτικές εφαρμογές της θεωρίας ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Έχοντας αναλύσει την εξίσωση Henderson-Hasselbach και την συμπεριφορά ενός διαλύματος ασθενούς οξέος σε διάφορα pH, θα εφαρμόσουμε τώρα την θεωρία στον υπολογισμό της ρυθμιστικής ικανότητας διαλυμάτων.

Παράδειγμα εφαρμογής 8:

Να βρεθεί το pH ενός διαλύματος 1 λίτρου που έχει συγκέντρωση 0,1 M σε NaH_2PO_4 και 0,1 M σε Na_2HPO_4 . Ποιό θα είναι το νέο pH αν προσθέσουμε 0,01 moles από HCl; Επίσης ποια τιμή θα έχει το pH με προσθήκη 0,01 moles NaOH; ($K_a = 6,22 \times 10^{-8} M$).

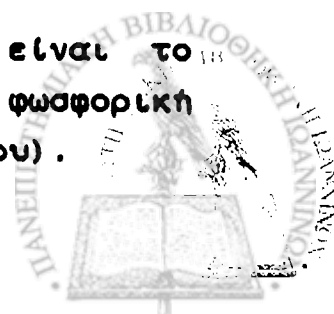
Τα άλατα NaH_2PO_4 και Na_2HPO_4 σε υδατικό διάλυμα θα διασταθούν σε ιόντα νατρίου και τις αντίστοιχες φωσφορικές ρίζες:



Άρα θα έχουμε 0,1 M $H_2PO_4^-$ και 0,1 M HPO_4^{2-} και σε υδατικό διάλυμα οι δύο ρίζες θα βρίσκονται σε ισορροπία χωρίς να προκύψει περαιτέρω διάσταση:



Στην διάσταση αυτή η δις-όξινη φωσφορική ρίζα είναι το ασθενές οξύ (ή δότης ιόντων υδρογόνου) ενώ η όξινη φωσφορική ρίζα είναι η συζυγής βάση (ή ο δέκτης ιόντων υδρογόνου).



Σύμφωνα με την εξίσωση Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{ουξ. βάση}]}{[\text{οξύ}]}$$

ή

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Σύμφωνα με τα δεδομένα $K_a = 6,22 \times 10^{-8}$ άρα $pK_a = 7,2$ και $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$ και $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,1 \text{ M}$.

$$\text{Άρα } pH = 7,2 + \log \frac{0,1}{0,1}$$

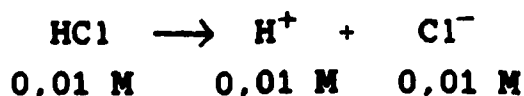
$$pH = 7,2 + \log 1,0, \log 1 = 0 \text{ και}$$

$$pH = 7,2$$

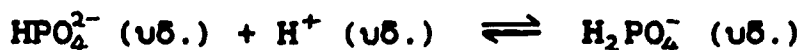
Επιβεβαιώνουμε δηλαδή αυτό που είχαμε αναφέρει σε προηγούμενες παραγράφους, δηλαδή ότι αν οι συγκεντρώσεις οξέος και συζυγούς βάσης είναι ίσες τότε $pH = pK_a$.

Με την προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης το pH θα αλλάξει. Υποθέτουμε ότι η ποσότητα οξέος ή βάσης που προστίθεται δεν αλλάζει αισθητά τον όγκο του διαλύματος (πυκνό οξύ ή βάση).

Το HCl είναι ισχυρό οξύ και θα διασταθεί πλήρως σε υδατικό διάλυμα:



Άρα τα moles HCl θα δώσουν 0,01 moles H^+ που με την σειρά τους θα απορροφηθούν από την όξινη φωσφορική ρίζα:



Άρα μπορούμε να έχουμε τον ακόλουθο πίνακα αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων:

	$[\text{HPO}_4^{2-}] \text{ M}$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \text{ M}$
αρχικά	0,1	0,1
με προσθήκη	0,01 moles / λίτρο	HCl
τελικά	$0,1 - 0,01 = 0,09$	$0,1 + 0,01 = 0,11$

άρα η εξίσωση Henderson - Hasselbach διαμορφώνεται σαν:

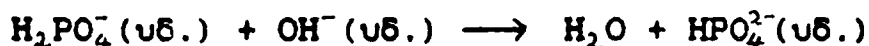
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$\begin{aligned} \tau & \quad \text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,09}{0,11} \\ \eta & \quad \text{pH} = 7,2 + \log 0,818 \\ \theta & \quad \text{pH} = 7,20 - 0,09 \\ \text{\u03b1\u03c1\u03b1} & \quad \text{pH} = 7,11 \end{aligned}$$

\u0391\u03bd \u03b1\u03bd\u03c4\u03b9 \u03b4\u03b9\u03b1\u03bb\u03c5\u03bc\u03b1 \u03c6\u03c9\u03c3\u03c6\u03bf\u03c1\u03b9\u03ba\u03ce\u03bd \u03b1\u03bd\u03b9\u03cc\u03bd\u03c4\u03c9\u03bd \u03b5\u03b9\u03c7\u03b1\u03bc\u03b5 \u03ba\u03b1\u03b8\u03b1\u03c1\u03cc \u03bd\u03b5\u03c1\u03cc, \u03c4\u03cc\u03c4\u03b5 \u03b7 \u03c0\u03c1\u03cc\u03c3\u03b8\u03b7\u03ba\u03b7 0,01 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc HCl \u03b8\u03b1 \u03b5\u03c6\u03b5\u03c1\u03bd\u03b5 \u03c4\u03cc pH \u03b1\u03c0\u03cc \u03c4\u03cc 7,0 \u03c3\u03c4\u03cc 2,0 (-log 0,01 M). \u0395\u03bd\u03cc \u03c4\u03c9\u03c1\u03b1 \u03c4\u03cc pH \u03b5\u03c7\u03b5\u03b9 \u03bc\u03b5\u03b9\u03c9\u03b8\u03b5\u03b9 \u03bc\u03cc\u03bd\u03cc \u03ba\u03c4\u03ac 0,09 \u03bc\u03cc\u03bd\u03ac\u03b4\u03b5\u03c2. \u039e\u03b9 \u03c6\u03cc\u03b9\u03c4\u03b7\u03c4\u03b5\u03c2 \u03b8\u03b1 \u03c0\u03c1\u03b5\u03c0\u03b5\u03b9 \u03bd\u03b1 \u03b4\u03cc\u03ba\u03b9\u03bc\u03ac\u03c3\u03bf\u03c5\u03bd \u03c4\u03cc (\u03b4\u03b9\u03cc \u03c0\u03c1\u03cc\u03b2\u03bb\u03b7\u03bc\u03b1 \u03bc\u03b5 \u03b1\u03c1\u03b1\u03b9\u03c9\u03c4\u03b5\u03c1\u03b1 \u03b4\u03b9\u03b1\u03bb\u03c5\u03bc\u03b1\u03c4\u03b1 HCl (\u03c0. \u03c7. 1,0 mmole/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc)) \u03cc\u03c9\u03c2 \u03ba\u03b1\u03b9 \u03c0\u03b9\u03ba\u03bd\u03cc\u03c4\u03b5\u03c1\u03b1 (\u03c0. \u03c7. 0,02 \u03ba\u03b9 0,04 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc).

\u039c\u03c5\u03bd\u03b5\u03c1\u03c4\u03c9\u03c3\u03b7 \u03c0\u03cc\u03c5 \u03c3\u03c4\u03cc (\u03b4\u03b9\u03cc) \u03b4\u03b9\u03b1\u03bb\u03c5\u03bc\u03b1 \u03c6\u03c9\u03c3\u03c6\u03bf\u03c1\u03b9\u03ba\u03ce\u03bd \u03c0\u03c1\u03cc\u03c3\u03b8\u03b5\u03c4\u03cc\u03bc\u03b5 0,01 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc NaOH \u03b1\u03bd\u03c4\u03b9 HCl \u03b8\u03b1 \u03b5\u03c7\u03cc\u03bc\u03b5:



\u0391\u03c1\u03b1 \u03cc \u03c0\u03b9\u03bd\u03b1\u03ba\u03b1\u03c2 \u03b1\u03c1\u03c7\u03b9\u03ba\u03ce\u03bd \u03ba\u03b1\u03b9 \u03c4\u03b5\u03bb\u03b9\u03ba\u03ce\u03bd \u03c3\u03c5\u03b3\u03ba\u03b5\u03bd\u03c4\u03c1\u03c9\u03c3\u03b5\u03c9\u03bd \u03b8\u03b1 \u03b5\u03b9\u03bd\u03b1\u03b9:

	[H ₂ PO ₄ ⁻] M	[HPO ₄ ²⁻] M
αρχικά	0,1	0,1
με προσθήκη 0,01 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc OH ⁻		
τελικά:	0,1-0,01=0,09	0,1+0,01=0,11

\u0391\u03c1\u03b1 \u03b7 \u03b5\u03be\u03bb\u03cc\u03c7\u03c9\u03c3\u03b7 Henderson - Hasselbalch \u03b3\u03c1\u03ac\u03c6\u03b5\u03c4\u03b1\u03b9 \u03c3\u03b1\u03bd:

$$\text{pH} = 7,2 + \log \frac{0,11}{0,09}$$

$$\eta \quad \text{pH} = 7,2 + \log 1,22$$

$$\theta \quad \text{pH} = 7,2 + 0,09$$

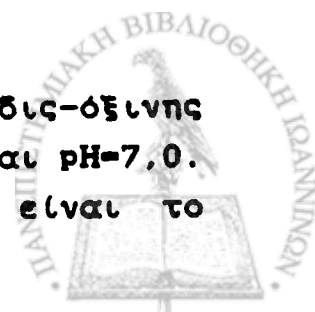
$$\alpha\rho\alpha \quad \text{pH} = 7,29$$

\u0394\u03b7\u03bb\u03b1\u03b4\u03b7 \u03c4\u03cc pH \u03b3\u03b9\u03bd\u03b5\u03c4\u03b1\u03b9 \u03bb\u03b9\u03b3\u03cc \u03c0\u03b9\u03cc \u03b1\u03bb\u03ba\u03b1\u03bb\u03b9\u03ba\u03cc \u03b1\u03c0' \u03cc\u03c4\u03b9 \u03c0\u03c1\u03b9\u03bd \u03c4\u03b7\u03bd \u03c0\u03c1\u03cc\u03c3\u03b8\u03b7\u03ba\u03b7 OH⁻. \u0392\u03bb\u03b5\u03c0\u03cc\u03bc\u03b5 \u03cc\u03c4\u03b9 \u03b7 \u03b4\u03b9\u03b1\u03c6\u03cc\u03c1\u03b1 \u03bc\u03b5\u03c4\u03b1\u03be\u03c5 \u03b1\u03c1\u03c7\u03b9\u03ba\u03b7\u03c2 \u03ba\u03b1\u03b9 \u03c4\u03b5\u03bb\u03b9\u03ba\u03b7\u03c2 \u03c4\u03b9\u03bc\u03b7\u03c2 pH \u03b5\u03b9\u03bd\u03b1\u03b9 \u03b9\u03c3\u03b7 \u03ba\u03b1\u03b9 \u03b1\u03bd\u03c4\u03b9\u03b8\u03b5\u03c4\u03b7 \u03bc\u03b5 \u03c4\u03b7\u03bd \u03b4\u03b9\u03b1\u03c6\u03cc\u03c1\u03b1 \u03c0\u03cc\u03c5 \u03c0\u03c1\u03cc\u03ba\u03c5\u03bc\u03b5 \u03cc\u03c4\u03b1\u03bd \u03c0\u03c1\u03cc\u03c3\u03b8\u03b5\u03c3\u03b1\u03bc\u03b5 H⁺ \u03c3\u03c4\u03b7\u03bd (\u03b4\u03b9\u03cc) \u03c3\u03c5\u03b3\u03ba\u03b5\u03bd\u03c4\u03c1\u03c9\u03c3\u03b7.

\u0395\u03c0\u03b9\u03c3\u03c4\u03cc\u03c2, \u03b5\u03b9\u03bd\u03b1\u03b9 \u03c6\u03b1\u03bd\u03b5\u03c1\u03cc \u03cc\u03c4\u03b9 \u03c3\u03b5 \u03ba\u03b1\u03b8\u03b1\u03c1\u03cc \u03bd\u03b5\u03c1\u03cc \u03b5\u03bd\u03b1 \u03b4\u03b9\u03b1\u03bb\u03c5\u03bc\u03b1 OH⁻ 0.01 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc, \u03b8\u03b1 \u03b5\u03b9\u03c7\u03b5 pH 12(14+log 0,01M).

\u03a0\u03b1\u03c1\u03ac\u03b4\u03b5\u03b9\u03be\u03b9\u03bc\u03b1 \u03b5\u03c0\u03b1\u03c1\u03bc\u03cc\u03c7\u03b7\u03c2 9:

\u0395\u03bd\u03b1 \u03c1\u03c5\u03b8\u03bc\u03b9\u03c3\u03c4\u03b9\u03ba\u03cc \u03b4\u03b9\u03b1\u03bb\u03c5\u03bc\u03b1 \u03c6\u03c9\u03c3\u03c6\u03bf\u03c1\u03b9\u03ba\u03cc\u03c5 (\u03cc\u03be\u03b9\u03bd\u03b7\u03c2 \u03ba\u03b1\u03b9 \u03b4\u03b9\u03c3-\u03cc\u03be\u03b9\u03bd\u03b7\u03c2 \u03c1\u03b9\u03b6\u03b1\u03c2) \u03b5\u03c7\u03b5\u03b9 \u03c3\u03c5\u03b3\u03ba\u03b5\u03bd\u03c4\u03c1\u03c9\u03c3\u03b7 0,2 moles \u03c6\u03c9\u03c3\u03c6\u03bf\u03c1\u03b9\u03ba\u03cc\u03c5/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc \u03ba\u03b1\u03b9 pH=7,0. \u0391\u03bd \u03c0\u03c1\u03cc\u03c3\u03c4\u03b5\u03b8\u03cc\u03c5\u03bd 0,015 moles/\u03bb\u03b9\u03c4\u03c1\u03cc HCl \u03c0\u03cc\u03b9\u03cc \u03b8\u03b1 \u03b5\u03b9\u03bd\u03b1\u03b9 \u03c4\u03cc



καινούργιο pH; Βρείτε το καινούργιο pH και στην περίπτωση που προστίθενται 0,015 moles/λίτρο NaOH (pKa = 7,2).

Σ' αυτό το πρόβλημα μας δίδεται η συνολική συγκεντρωση φωσφορικών ριζών και όχι οι επι μέρους συγκεντρώσεις της κάθε ρίζας. Για να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Henderson-Hasselbach θα πρέπει να γνωρίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις της κάθε ρίζας (βλ. παράδειγμα εφαρμογής 8). Στην προκειμένη περίπτωση θα τις βρούμε από την ίδια την εξίσωση.

$$\begin{aligned} \text{Αν υποθέσουμε ότι } [H_2PO_4^-] &= X \\ \text{εφ' όσον } [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] &= 0,2 \text{ M} \\ \text{τότε } [HPO_4^{2-}] &= 0,2 - X \end{aligned}$$

Άρα για το συγκεκριμένο διάλυμα σε pH=7 η εξίσωση Henderson-Hasselbach μπορεί να γραφτεί:

$$7,0 = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

και σύμφωνα με τα πιο πάνω:

$$7,0 = 7,2 + \log \frac{0,2-X}{X}$$

$$\text{άρα } \log \frac{0,2-X}{X} = -0,2$$

παίρνοντας τον αντιλογάριθμο και από τις δύο πλευρές:

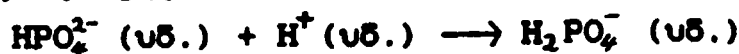
$$\frac{0,2-X}{X} = 10^{-0,2} = 0,63$$

$$\text{άρα } 0,2-X = 0,63 X \quad \text{ή} \quad 1,63 X = 0,2$$

$$\text{και } X = 0,123$$

$$\text{ώστε } [H_2PO_4^-] = 0,123 \text{ M} \quad \text{και} \quad [HPO_4^{2-}] = 0,077 \text{ M.}$$

Η προσθήκη 0,015 moles/λίτρο HCl θα διαμορφώσει τις συγκεντρώσεις ως εξής:



	$[H_2PO_4^-] \text{ M}$	$[HPO_4^{2-}] \text{ M}$
αρχικά	0,123	0,077
προσθήκη	0,015 moles/λίτρο HCl	
τελικά	0,138	0,062



Άρα η εξίσωση Henderson-Hasselbach διαμορφώνεται σαν:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

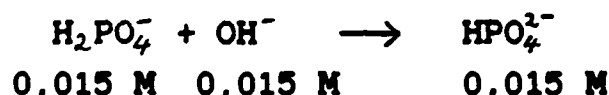
ή
$$pH = 7,2 + \log \frac{0,062}{0,138}$$

ή
$$pH = 7,2 - 0,34$$

άρα
$$pH = 6,86$$

Αν αντί του διαλύματος φωσφορικών ριζών είχαμε καθαρό νερό στο οποίο προσθέταμε 0,015 moles/λίτρο HCl το pH θα ήταν 1,82 (-log 0,015 M).

Με το ίδιο ακριβώς σκεπτικό: προσθήκη βάσης στο διάλυμα = pH του διαλύματος θα αυξηθεί:



Άρα ο πίνακας συγκεντρώσεων διαμορφώνεται σαν:

	$[H_2PO_4^-]$ M	$[HPO_4^{2-}]$ M
αρχικά	0,123	0,077
προσθήκη	0,015 moles/λίτρο NaOH	
τελικά	0,108	0,092

Άρα εφαρμόζοντας την εξίσωση Henderson-Hasselbach για το pH του διαλύματος μετά την προσθήκη NaOH έχουμε:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

άρα
$$pH = 7,2 + \log \frac{0,092}{0,108}$$

ή
$$pH = 7,2 + \log 0,85$$

ή
$$pH = 7,20 - 0,07$$

και
$$pH = 7,13$$

Ο υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος όπως και της ρυθμιστικής ικανότητας ενός διαλύματος όπως είδαμε καθορίζεται από το pK του αντίστοιχου οξέος ή της βάσης. Για διευκόλυνση



των φοιτητών παραθέτουμε τον Πίνακα 16.2 με τις τιμές των pK σε 25° C για τα πιο συνήθη από τα ασθενή οξέα που χρησιμοποιούνται σε ρυθμιστικά διαλύματα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.2

Οξύ	Τύπος	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
Μυρμηγκικό	HCOOH	3,74		
Οξικό	CH ₃ COOH	4,74		
Φωσφορικό	H ₃ PO ₄	2,13	7,20	12,3
Κιτρικό	COOH-CH ₂ -COH(COOH)-CH ₂ -COOH	3,10	4,70	6,40
Γλυκίνη*	CH ₂ (NH ₂)COOH	2,34	9,60	
Ανθρακικό	H ₂ CO ₃	6,30	10,40	

* Οι τιμές που δίδονται για την γλυκίνη είναι τυπικές για τις α-καρβοξυλ- και α-αμινο-ομάδες όλων των αμινοξέων.

16.6 Ρύθμιση του pH στους ζώντες οργανισμούς.

Όλοι ανεξαιρέτα οι ζώντες οργανισμοί έχουν πάρα πολύ ευαίσθητους μηχανισμούς για να διατηρούν το pH σταθερό. Αυτό ισχύει τόσο για τον ενδοκυττάριο χώρο, όσο και για τα εξωκυττάρια υγρά (αίμα, λέμφος, εγκεφαλονωτιαίο υγρό, κλπ.). Μάλιστα στην περίπτωση του ενδοκυττάριου χώρου το pH μπορεί να έχει μεταβολές από ένα τμήμα του κυττάρου σε άλλο (π.χ. μιτοχόνδρια και κυτοδιάλυμα). Το εσωτερικό των λυσοσωματίων έχει πάντα χαμηλότερο pH απ'ότι το κυτοδιάλυμα, ενώ το σωματίδιο Golgi παρουσιάζει μια βαθμίδωση pH από πιο όξινο σε ουδέτερο όσο απομακρυνόμαστε από το σημείο επαφής με το ενδοθυλιακό δίκτυο και προχωρούμε προς την κυτταρική μεμβράνη.

Η διατήρηση του pH σε κάθε συγκεκριμένο χώρο σε καθορισμένες τιμές γίνεται μέσω ασθενών οξέων που βρίσκονται σε αξιοσημείωτες ποσότητες μέσα στον κάθε χώρο και έχουν pKa πολύ κοντά στο επιθυμητό για τον χώρο pH.

Τυχόν παρέκκλιση από την τιμή του επιθυμητού pH έχει καταστροφικές συνέπειες για τους ζώντες οργανισμούς. Αναφέρουμε ενδεικτικά ότι στον άνθρωπο το pH πλάσματος είναι 7,35-7,40. Αν για κάποιο λόγο πέσει κάτω από 7,2 τότε το άτομο έχει πάθει οξέωση που αν δεν αντιμετωπισθεί θα οδηγήσει σε κώμα και ίσως σε θάνατο. Εδώ δεν είναι ο χώρος για πλήρη εξήγηση των παθοφυσιολογικών μηχανισμών που οδηγούν σε οξέωση, ή αλκάλωση, τονίζουμε όμως την καθοριστική σημασία που έχει η ρύθμιση του pH για την κανονική και εύρυθμη λειτουργία του οργανισμού.

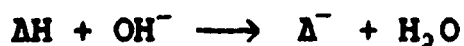
Από τον Πίνακα 16.2 φαίνεται ότι τα "κατάλληλα" οξέα για να χρησιμοποιηθούν σε ρυθμιστικό διάλυμα pH 7,3-7,4 είναι το φωσφορικό, το ανθρακικό και το κιτρικό. Το ανθρακικό αν και έχει pKa = 6,3 που είναι περισσότερο από μία μονάδα μακριά από το επιθυμητό pH, είναι πολύ διαλυτό στο αίμα και επίσης αποτελεί το τελικό υποπροϊόν των καύσεων, και σαν τέτοιο πρέπει να φύγει από τον οργανισμό. Όλες αυτές οι απαιτήσεις και ιδιότητες συνδιάζονται ώστε η μεγάλη περιεκτικότητα του αίματος σε ανθρακικό να χρησιμοποιείται και για την ρύθμιση του pH και όταν το αίμα φτάνει στους πνεύμονες να μετατρέπεται το ανθρακικό ανιόν στο οξύ που με την σειρά του γίνεται διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

16.7 Δείκτες αλλαγής pH.

Ορισμένα πολύ ασθενή οξέα έχουν την ιδιότητα να έχουν διαφορετικό χρώμα στην όξινη μορφή απ'ότι στην βασική (δηλ. αφού χάσουν ένα ιόν υδρογόνου) ή εναλλακτικά να έχουν χρώμα μόνο στην μία από τις δύο μορφές. Το γεγονός αυτό το έχουν εκμεταλλευτεί γενεές χημικών για να μπορούν να παρακολουθούν τις μεταβολές του pH. Η παρακολούθηση της αλλαγής του pH είναι απαραίτητη σ'όλες εκείνες τις περιπτώσεις που έχουμε αντιδράσεις εξουδετέρωσης ενός οξέος ή μιας βάσης (βλέπε

16.8). Αυτό σημαίνει με απλά λόγια ότι ένα όξινο διάλυμα γίνεται βασικό με την προσθήκη αρκετής βάσης, όπως και το αντίθετο επιτυγχάνεται με την προσθήκη αρκετού οξέος. Άρα αν μπορούμε να ελέγξουμε πότε υπάρχει ισοδυναμία οξέος και βάσης (δηλ. pH γύρω στο 7,0), τότε θα είμαστε σε θέση να τιτλοδοτήσουμε τα διάφορα διαλύματα που κυκλοφορούν. Ο έλεγχος αυτός γίνεται με την προσθήκη στο διάλυμα που θα τιτλοδοτηθεί μιας πολύ μικρής ποσότητας του κατάλληλου δείκτη. Έτσι μόλις ο δείκτης πάει από την όξινη στην βασική μορφή εξ αιτίας προσθήκης οξέως (ή το αντίθετο εξ αιτίας προσθήκης βάσης) έχουμε ταυτόχρονα και αλλαγή χρώματος που μας δείχνει (γι' αυτό και η λέξη δείκτης) ότι φτάσαμε στο σημείο ισοδυναμίας.

Υπάρχει μια πληθώρα δεικτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ο κάθε ένας από αυτούς έχει διαφορετικό pKa άρα θα αλλάξει χρώμα σε διαφορετικό pH. Για παράδειγμα αν υποθέσουμε ότι έχουμε τον δείκτη ΔΗ με pKa όπου με προσθήκη βάσης έχουμε:



άρα όταν το pH ισούται με το pKa θα έχουμε $\Delta^-/\Delta\text{H} = 1$ σύμφωνα με την εξίσωση Henderson-Hasselbach. Όταν $\Delta^-/\Delta\text{H} = 10$ τότε $\text{pH} = \text{pKa} + 1$ και σ' αυτό το σημείο οπωσδήποτε θα είναι εμφανές μόνο το χρώμα της μορφής Δ^- ενώ σε $\text{pH} = \text{pKa} - 1$, $\Delta^-/\Delta\text{H} = 0,1$ και θα είναι εμφανές το χρώμα της μορφής ΔΗ. Στον Πίνακα 16.3 φαίνονται τα χρώματα των διαφόρων δεικτών σε διάφορα pH. Έτσι βλέπουμε ότι η φαινυλφθαλεΐνη από άχρωμη γίνεται κόκκινη σε $\text{pH} > 10$, ενώ το ερυθρό του μεθυλλίου από κόκκινο γίνεται πορτοκαλί σε $\text{pH} > 6,2$.



ΠΙΝΑΚΑΣ 16.3

Ευαισθησία δεικτών pH σε διάφορες περιοχές

Δείκτης	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Ερυθρό του μεθυλλίου	← κόκκινο →		4,4		6,2		← πορτοκαλί →							
Κυανού της βρομοθυμόλης	← κίτρινο →				6,2		7,6		← μπλέ →					
Κυανού της θυμόλης	← κίτρινο →						8,0		9,6		← μπλέ →			
Φαινυλφθαλείνη	← άχρωμο →						8,0		10		← κόκκινο →			

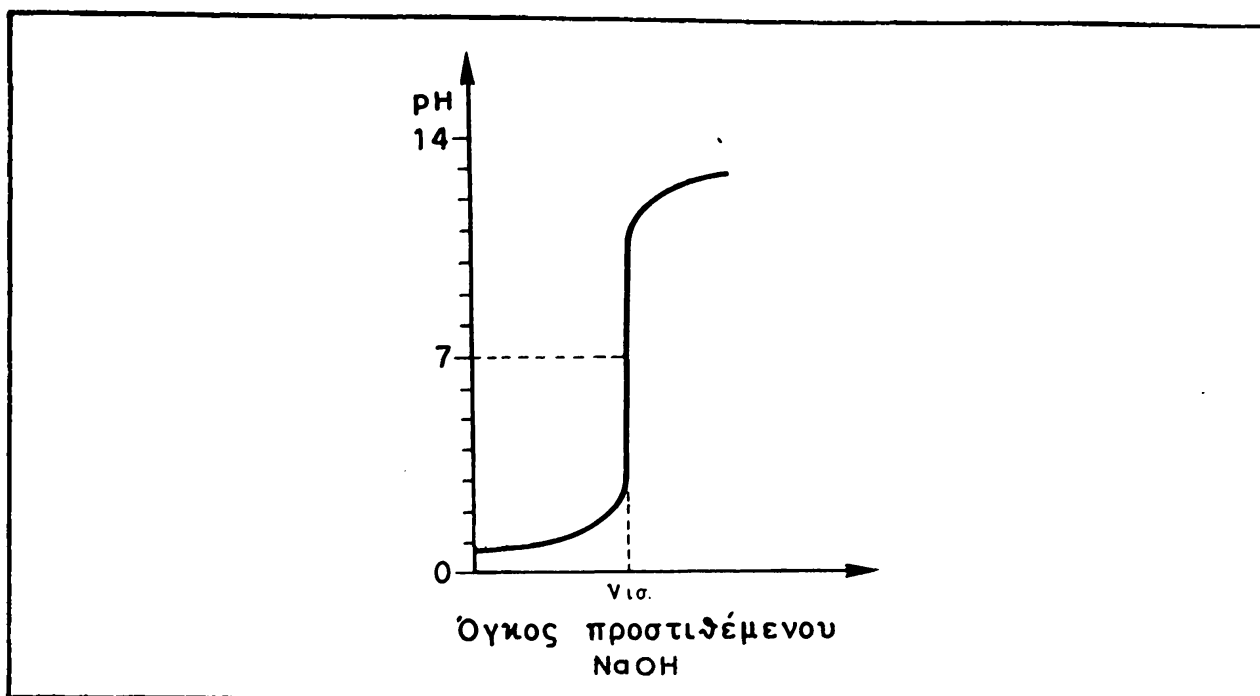
16.8 Τιτλοδοτήσεις.

Από το λύκειο γνωρίζετε τις βασικές αρχές των τιτλοδοτήσεων που τις επαναλαμβάνουμε εδώ:

1. Τιτλοδοτείται ένα άγνωστο διάλυμα γνωστού όγκου από ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης.
2. Στο άγνωστο διάλυμα τοποθετείται και μικρή ποσότητα δείκτη για να γνωρίζουμε πότε φτάνουμε στο σημείο ισοδυναμίας.

Αν πάρουμε για παράδειγμα την τιτλοδότηση ενός άγνωστου διαλύματος HCl από ένα γνωστό διάλυμα NaOH και παρακολουθούμε την μεταβολή του pH (όπως και στην 16.4 με το ασθενές οξύ) τότε θα δούμε ότι με την προσθήκη περισσότερης βάσης αλλάζει σταδιακά το pH. Πολύ κοντά στο σημείο ισοδυναμίας, οι αλλαγές είναι απότομες (Σχήμα 16.2) επειδή τα διαλύματα είναι ισχυρά οξέα και βάσεις και μία σταγόνα παραπάνω σημαίνει μεγάλη περίσσεια OH^- , άρα το pH ραγδαία αυξάνει από όξινο σε βασικό.

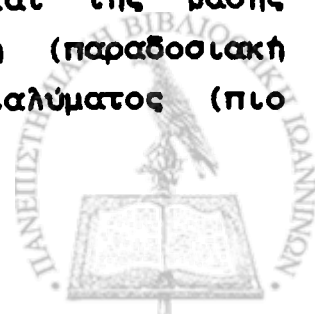
Είναι ευνόητο από το Σχήμα 16.2 ότι ανάλογα με τον δείκτη που χρησιμοποιούμε σε μια τιτλοδότηση θα έχουμε και ελαφρώς διαφορετικά αποτελέσματα για τον όγκο ισοδυναμίας. Έτσι το ερυθρό του μεθυλλίου που είναι κίτρινο σε $\text{pH} > 6,2$ θα δώσει λίγο μικρότερο όγκο ισοδυναμίας απ'ότι η φαινυλφθαλείνη

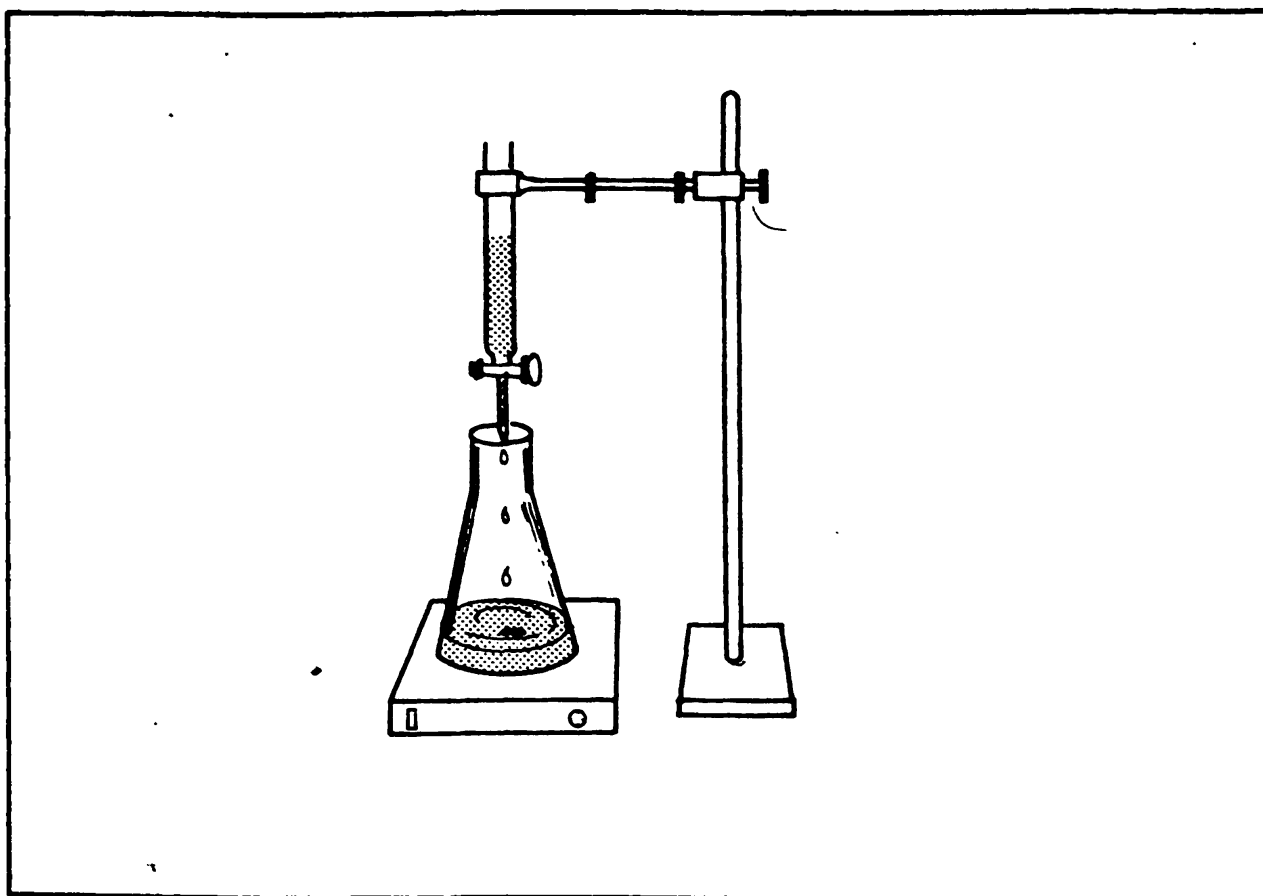


ΣΧΗΜΑ 16.2 Τιτλοδότηση άγνωστου διαλύματος HCl από γνωστό διάλυμα NaOH. Συγκρίνετε την συμπεριφορά του HCl με αυτήν ενός ασθενούς οξέως όπως φαίνεται στο Σχήμα 16.1. Αν γινόταν τιτλοδότηση άγνωστου διαλύματος NaOH από γνωστό διάλυμα HCl η καμπύλη θα άρχιζε από ψηλό pH το οποίο θα έπεφτε απότομα όταν ο όγκος ήταν περίπου ίσος με το V_i .

που γίνεται κόκκινη από $pH > 10$. Στην πράξη, αν το pK_a του δείκτη είναι κάτω του 7, τότε θεωρούμε το σημείο ισοδυναμίας μία σταγόνα βάσης μετά την αλλαγή του χρώματος, ενώ για δείκτες με pK πάνω από 7,0 θεωρούμε ότι το σημείο ισοδυναμίας είναι μια σταγόνα πριν την αλλαγή χρώματος.

Η πειραματική διάταξη για την τιτλοδότηση φαίνεται στο Σχήμα 16.3. Μια προχοΐδα γεμάτη οξύ ή βάση γνωστής μοριακότητας τοποθετείται κατακόρυφα και ακριβώς πάνω από μία φιάλη Erlenmeyer που περιέχει την βάση ή το οξύ αντίστοιχα άγνωστης μοριακότητας και δεδομένου όγκου που θα τιτλοδοτηθεί. Στο προς-τιτλοδότηση διάλυμα προστίθεται 1-2 σταγόνες από τον κατάλληλο δείκτη. Η προσεκτική προσθήκη διαλύματος γνωστής μοριακότητας εξουδετερώνει σταδιακά το προς τιτλοδότηση διάλυμα. Η πλήρης εξουδετέρωση του οξέος και της βάσης ελέγχεται είτε με την αλλαγή χρώματος του δείκτη (παραδοσιακή μέθοδος) είτε με την μέτρηση του pH του διαλύματος (πιο "σύγχρονος" τρόπος).





ΣΧΗΜΑ 16.3 Διάταξη τιτλοδότησης. Για εξ ίσου ακριβείς μετρήσεις μπορούμε να έχουμε ένα ηλεκτρόδιο pH και να μετρούμε το pH του άγνωστου διαλύματος.

Οι τιτλοδοτήσεις ήταν για πάρα πολλά χρόνια ο μόνος τρόπος μέτρησης της συγκέντρωσης διάφορων στοιχείων σε διαλύματα (γνωστές σαν συμπλοκομετρήσεις) καθώς και ο τρόπος ανεύρεσης της μοριακότητας διαλυμάτων οξέων και βάσεων. Σήμερα, πολλές συμπλοκομετρήσεις έχουν αντικατασταθεί με μεθόδους μεγαλύτερης ευαισθησίας (π.χ. φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, βλ. Κεφάλαιο 19). Αντίθετα η τιτλοδότηση οξέων και βάσεων γίνεται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως αναλύσαμε εδώ.

16.9 Πρακτικές εφαρμογές τιτλοδότησης.

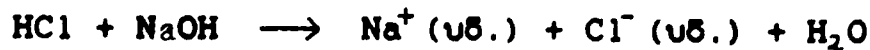
Η εφαρμογή της αρχής της ισοδυναμίας στις τιτλοδοτήσεις λύνει όλα τα προβλήματα αυτού του είδους.



Παράδειγμα εφαρμογής 10:

Να βρεθεί η συγκέντρωση ενός διαλύματος HCl αν 20 ml του διαλύματος εξουδετερώνονται με 15,6 ml από πρότυπο διάλυμα 0,100 M NaOH.

Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι:



Άρα χρειάζεται 1 mole NaOH για να εξουδετερωθεί 1 mole HCl. Η ποσότητα NaOH που χρησιμοποιήθηκε είναι:

$$15,6 \text{ ml} \times 0,1 \text{ moles/λίτρο}$$

$$\text{ή } 15,6 \text{ ml} \times 0,1 \frac{\text{mmoles}}{\text{ml}} = 1,56 \text{ mmoles NaOH}$$

Άρα τα 20 ml HCl περιέχουν 1,56 mmoles HCl. Ωστε το 1 λίτρο θα περιέχει $\frac{1,56 \text{ mmoles}}{20 \text{ ml}} \times 1000 \text{ ml / λίτρο} =$

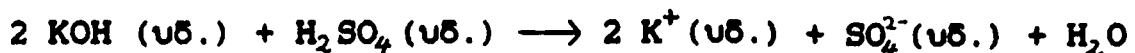
= 78,0 mmoles / λίτρο.

Άρα το διάλυμα HCl έχει συγκέντρωση 78 mM ή 0,078 M.

Παράδειγμα εφαρμογής 11:

Να βρεθεί ο τίτλος διαλύματος θειϊκού οξέος H_2SO_4 , όπου 25 ml αυτού του διαλύματος απαιτούν 33,2 ml από 0,20 M KOH για πλήρη εξουδετέρωση.

Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι:



Άρα απαιτούνται 2 moles KOH για πλήρη εξουδετέρωση 1 mole H_2SO_4 . Ο λόγος είναι ότι το θειϊκό οξύ είναι διπρωτικό, δηλαδή κάθε διιστάμενο μόριο θειϊκού οξέως δίδει δύο ιόντα υδρογόνου.

Στα 33,2 ml από 0,2 M KOH έχουμε:

$$33,2 \text{ ml} \times \frac{0,2 \text{ moles}}{\text{λίτρο}}$$

$$\text{ή } 33,2 \text{ ml} \times \frac{0,2 \text{ mmoles}}{\text{ml}} = 6,64 \text{ mmoles}$$



Άρα τα 25 ml H_2SO_4 πρέπει να περιέχουν $6,64/2$ m moles θειϊκού οξέος, δηλαδή 3,32 m moles.

Οπότε στο 1 λίτρο διαλύματος H_2SO_4 θα έχουμε:

$$\frac{3,32 \text{ m moles}}{25 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{λίτρο}}$$

$$= 132,8 \text{ m moles / λίτρο}$$

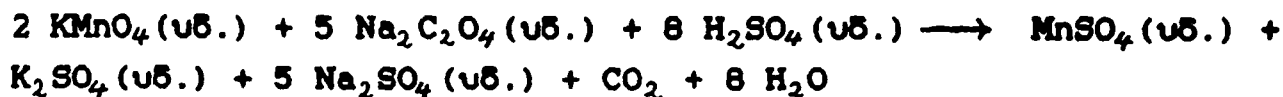
$$= 132,8 \text{ mM}$$

ή $= 0,1328 \text{ M}$

Παράδειγμα εφαρμογής 12:

Να βρεθεί η συγκέντρωση διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$) αν 30 ml αυτού του διαλύματος απαιτούν 36,3 ml από διάλυμα 0,4 M οξαλικού νατρίου ($Na_2C_2O_4$).

Αυτή είναι η κλασική τιτλοδότηση διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου. Για να γίνει η αντίδραση θα πρέπει το διάλυμα υπερμαγγανικού να γίνει αρκετά όξινο με την προσθήκη θειϊκού οξέος. Η αντίδραση είναι:



Αν θέλαμε να κάνουμε το πρόβλημα πιο δύσκολο θα δίναμε τις απλές ημι-αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και θα ζητούσαμε να βρεθούν οι συντελεστές για το κάθε μόριο. Γνωρίζοντας τους συντελεστές, υπολογίζουμε ότι:

2 moles $KMnO_4$ εξουδετερώνονται πλήρως από 5 moles $Na_2C_2O_4$

Τα moles οξαλικού που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι:

$$0,4 \text{ moles/L} \times 36,3 \text{ ml}$$

ή $0,4 \text{ m moles/ml} \times 36,3 \text{ ml}$

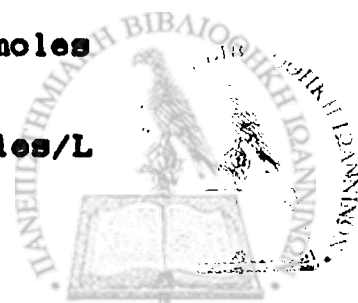
$$= 14,52 \text{ m moles}$$

Με απλή μέθοδο των τριών:

5 moles $Na_2C_2O_4$ εξουδετερώνουν 2 moles $KMnO_4$
 14,52 m moles " " $2/5 \times 14,52 = 5,80$ m moles

Άρα 30 ml $KMnO_4$ έχουν 5,80 m moles

τα 1000 ml " $\frac{5,80 \times 1000}{30}$ m moles = 193,3 m moles/L



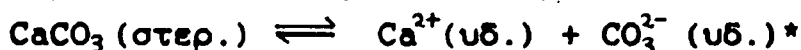
Ωστε η συγκέντρωση του διαλύματος υπερμαγγανικού είναι 0,193 Μ.

Το υπερμαγγανικό κάλιο όπως και το διχρωμικό κάλιο χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κλασσική τιτλοδότηση διαλυμάτων που περιέχουν μεταλλικά άλατα.

16.10 Διαλύματα δυσδιάλυτων αλάτων. Γινόμενο διαλυτότητας.

Μέχρι τώρα είχαμε μελετήσει την συμπεριφορά σε αραιά διαλύματα των αλάτων που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, δηλαδή αυτών που σε υδατικό διάλυμα διίστανται πλήρως σε ιόντα. Υπάρχουν όμως και πάρα πολλοί ασθενείς ηλεκτρολύτες, μερικούς από τους οποίους ήδη έχουμε δει, συγκεκριμένα τα ασθενή οξέα. Στην περίπτωση των αλάτων που είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες έχουμε μια πολύ μικρή ποσότητα των αντίστοιχων ανιόντων και κατιόντων σε διάλυμα, ενώ η υπόλοιπη μάζα του άλατος παραμένει αδιάλυτο ίζημα.

Αν πάρουμε σαν παράδειγμα το ανθρακικό ασβέστιο

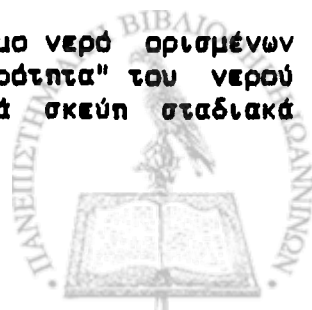


και η σταθερά ισορροπίας θα είναι

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Υπενθυμίζουμε ότι σε τέτοιες περιπτώσεις η συγκέντρωση του στερεού δεν υπεισέρχεται στην σταθερά ισορροπίας (Κεφάλαιο 12). Εφ' όσον υπάρχει στερεό ανθρακικό ασβέστιο σαν ίζημα αυτό σημαίνει ότι το υδατικό διάλυμα είναι ήδη κορεσμένο με ιόντα ασβεστίου και ανθρακικής ρίζας. Η τιμή της σταθεράς K_c σε τέτοιες περιπτώσεις ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας, και συμβολίζεται σαν K_{sp} γιατί αναφέρεται στο γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός άλατος που βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από αυτό το γινόμενο είναι εύκολο να υπολογίσει κανείς την διαλυτότητα ενός σχετικά αδιάλυτου άλατος στο νερό.

* Η σχετικά μεγάλη συγκέντρωση Ca^{2+} και CO_3^{2-} στο πόσιμο νερό ορισμένων περιοχών είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την "σκληρότητα" του νερού και το γεγονός ότι σε τέτοιες περιοχές τα μαγειρικά σκεύη σταδιακά μαζεύουν "πέτρα".



Παράδειγμα εφαρμογής 13:

Το γινόμενο διαλυτότητας του ανθρακικού ασβεστίου είναι $4,7 \times 10^{-9} \text{ M}^2$. Να βρεθεί η διαλυτότητα του άλατος στο νερό σε g/L.

Η διάσταση του ανθρακικού ασβεστίου είναι:



και

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$K_{sp} = 4,7 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

όμως σύμφωνα με την εξίσωση διάσπασης κάθε μόριο CaCO_3 δίδει ένα ιόν Ca^{2+} και ένα ιόν CO_3^{2-} .

Άρα $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$

και η πιο πάνω εξίσωση γίνεται:

$$4,7 \times 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}]^2$$

άρα $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{4,7 \times 10^{-9}} \text{ M}$

ή $[\text{Ca}^{2+}] = 6,9 \times 10^{-5} \text{ Moles/L}$

που σημαίνει ότι $6,9 \times 10^{-5} \text{ Moles/L}$ από CaCO_3 είναι διαλυτά στο νερό.

Το μοριακό βάρος του ανθρακικού ασβεστίου είναι 100 g/mole.

Άρα η διαλυτότητα του CaCO_3 στο νερό είναι:

$$6,9 \times 10^{-5} \text{ Moles/L} \times 100 \text{ g/Mole} = 6,9 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 14:

Σε ένα διάλυμα έχουμε $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ και $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ M}$. Το γινόμενο διαλυτότητας του BaSO_4 είναι 10^{-10} M να βρεθεί αν θα καθιζάνει BaSO_4 και γιατί.

Η διάσταση του άλατος είναι:

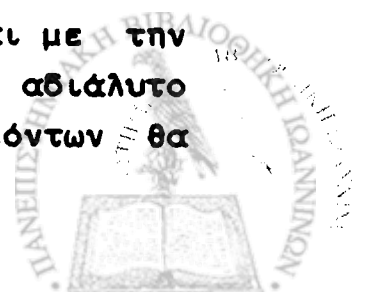


και $K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10}$

Το γινόμενο των δύο συγκεντρώσεων είναι:

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4} \cdot 10^{-5} \text{ M} = 10^{-9} \text{ M}$$

Αυτό το γινόμενο είναι μεγαλύτερο από το γινόμενο διαλυτότητας. Άρα θα πρέπει να ελαττωθεί η συγκέντρωση και των δύο ιόντων ώστε το γινόμενο συγκεντρώσεων να ισούται με την K_{sp} . Δηλαδή ιόντα Ba^{2+} και SO_4^{2-} θα ενωθούν σχηματίζοντας αδιάλυτο BaSO_4 . Έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις και των δύο ιόντων θα ισούται με το γινόμενο διαλυτότητας.

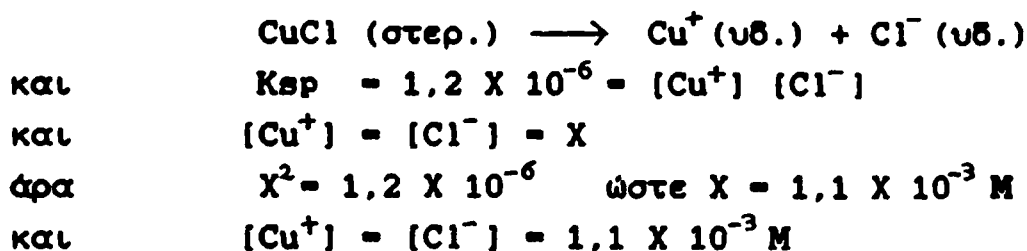


Ας σημειώσουμε ότι οι αρχικές συγκεντρώσεις των δύο ιόντων είναι άνισες μεταξύ τους οπότε και οι τελικές συγκεντρώσεις θα πρέπει να είναι άνισες αφού για τον σχηματισμό του άλατος απαιτείται ο ίδιος αριθμός ανιόντων και κατιόντων.

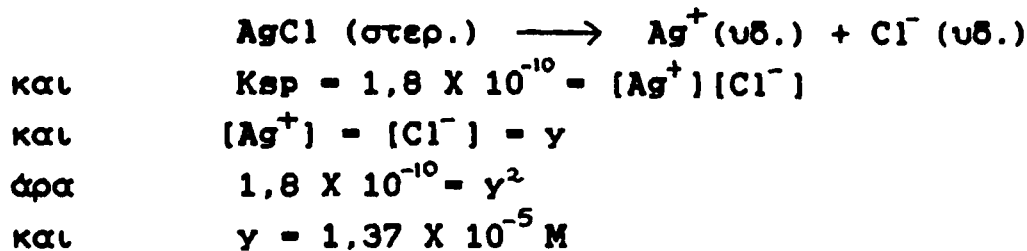
Παράδειγμα εφαρμογής 15:

Σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου χαλκού (I) με $K_{sp} = 1,2 \times 10^{-6}$, προσθέτουμε στερεό χλωριούχο άργυρο ($K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$). Να βρεθεί η διαλυτότητα του ιόντος αργύρου στο διάλυμα αυτό.

Για το κορεσμένο διάλυμα χαλκού έχουμε:

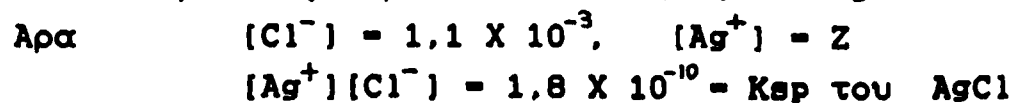


Αν υποθέσουμε ότι το AgCl διαλυόταν σε καθαρό νερό τότε:

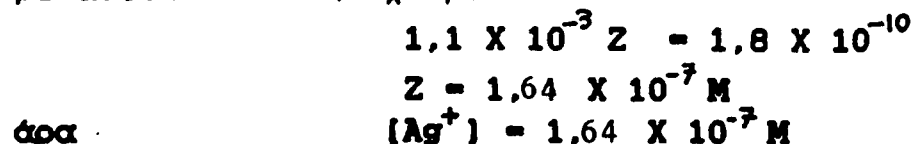


Άρα η συγκέντρωση Ag και Cl θα ήταν $1,37 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Όμως η συγκέντρωση ιόντων Cl^- στο διάλυμα CuCl είναι πολύ πιο μεγάλη. Και εφ'όσον επιτρέπεται να είναι τόσο από το K_{sp} του CuCl τότε θα πρέπει η αντίστοιχη συγκέντρωση Ag^+ να είναι χαμηλότερη της προβλεπόμενης ώστε το γινόμενο $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ να ισούται με το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl .



με αντικατάσταση έχουμε:



Αυτό σημαίνει ότι θα διασταθεί πολύ λιγότερο AgCl ακριβώς επειδή υπάρχει στο διάλυμα μεγάλη συγκριτικά ποσότητα από Cl^- .

Το φαινόμενο αυτό της ελάττωσης της διαλυτότητας ενός άλατος εξ αιτίας της παρουσίας ενός άλλου άλατος με μεγαλύτερη διαλυτότητα και ένα κοινό ιόν με το πρώτο, ονομάστηκε φαινόμενο του κοινού ιόντος. Στην ουσία δεν πρόκειται για τίποτε άλλο παρά μια πολύ απλή εφαρμογή της αρχής του Le Chatelier:



Η παρουσία ιόντων Cl^- από την διάλυση CuCl σε συγκέντρωση μεγαλύτερη αυτής που προβλέπεται από το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl οδηγεί την αντίδραση προς τα αριστερά, δηλαδή επιτρέπει σε λιγότερα μόρια AgCl να διασταθούν σε ιόντα. Φυσικά, τα ιόντα Cl^- που δύνανται μαζί με τα Ag^+ είναι πολύ λίγα για να αλλοιώσουν την ολική συγκέντρωση Cl^- .

16.11 Ανακεφαλαίωση.

Το νερό είναι ο διαλύτης μέσα στον οποίο γίνονται όλες οι χημικές διεργασίες στους ζώντες οργανισμούς. Το νερό έχει ιδιότητες ασθενούς οξέος και συνάμα ασθενούς βάσης, ώστε μέσα σ' αυτό όξινα διαλύματα να δίνουν ιόντα υδρογόνου, ενώ βασικά διαλύματα να παίρνουν ιόντα υδρογόνου (κατά Bronsted-Lowry). Η σταθερά διάστασης του νερού είναι 10^{-14} και αποτελεί την βάση για όλους τους υπολογισμούς ιοντικής ισορροπίας. Για ευκολία στους υπολογισμούς συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου έχει επινοηθεί η λογαριθμική κλίμακα γνωστή σαν pH που καλύπτει όλο το πιθανό φάσμα συγκεντρώσεων H^+ . Οι υπολογισμοί του pH διαφόρων διαλυμάτων γίνονται με απλή θεώρηση των αντίστοιχων διαστάσεων και υπολογισμό της $[\text{H}^+]$ από την σταθερά διάστασης.

Η ρύθμιση του pH τόσο μέσα όσο και έξω από το κύτταρο είναι *sine qua non* (εκ τωνών ουκ άνευ) για τον ζώντα οργανισμό και γι' αυτό υπάρχουν πολύπλοκα συστήματα ρύθμισης του pH. Αυτά τα συστήματα ονομάζονται ρυθμιστικά διαλύματα και βασίζονται στο γεγονός ότι το pH αλλάζει συγκριτικά πολύ λίγο εξ αιτίας έξωθεν προσθήκης H^+ ή OH^- αν το ρυθμιστικό διάλυμα είναι σε pH ίσο ή σχεδόν ίσο με το pK_a του διαλύματος. Η

αντιστοιχη αλλαγή στο pH καθαρού νερού μετά απο προσθήκη H^+ ή OH^- είναι γύρω στις 3-4 μονάδες pH, δηλαδή υπάρχουν $10^3 - 10^4$ περισσότερα ελεύθερα H^+ , ή OH^- . Τέλος αναλύουμε την ισορροπία των δυσδιάλυτων αλάτων στο νερό όπου η διαλυτότητα τους καθορίζεται απο το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ελεύθερων ιόντων σε κορεσμένο διάλυμα, που ονομάζεται γινόμενο διαλυτότητας. Τα ιόντα έχουν και πιο άμεσες ηλεκτρικές ιδιότητες τις οποίες και θα μελετήσουμε στο επόμενο κεφάλαιο.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

D.Kolb "The pH Concept" J.Chem.Education 56, 49 (1979).

J.R. Jones "Highly Basic Media" Chem. in Britain, 7, 336 (1971).

A.F.Berndt and R.L.Stearns "The Equilibrium between a Solid Solution and an Aqueous Solution of its Ions". J.Chem. Education 50, 415 (1973).

G.P.Haight "The Relationship between Solubility and Solubility Product is a Limiting Case" J.Chem.Education 55, 452 (1978).



ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

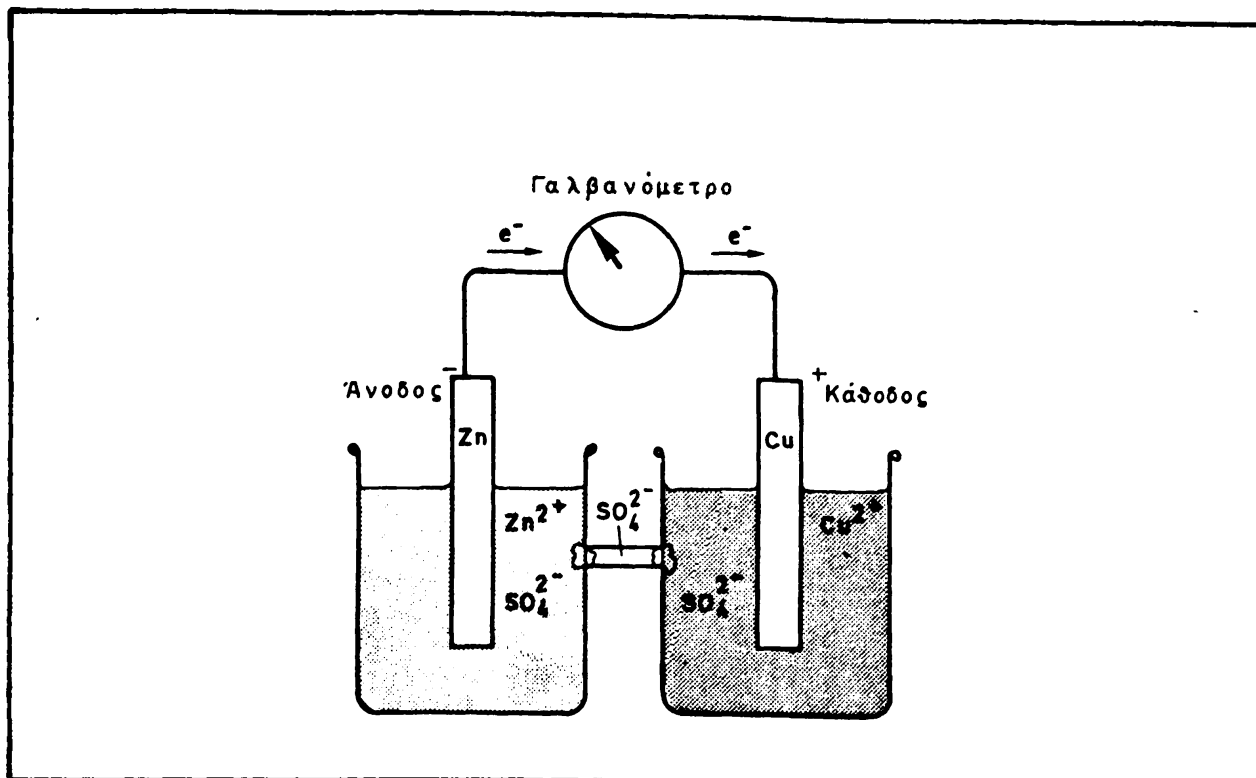
17.1 Εισαγωγή

Η σχέση μεταξύ ηλεκτρικών και χημικών φαινομένων ανακαλύφθηκε από τον Άγγλο χημικό Michael Faraday κατά την δεκαετία του 1830. Κάποιος που έχει διαβάσει τα προηγούμενα κεφάλαια μπορεί να ισχυριστεί, χωρίς άδικο, ότι όλη η Χημεία είναι μελέτη της έκφρασης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των στοιχείων. Είναι όμως ορισμένες χημικές ιδιότητες (π.χ. οξειδοαναγωγή) που αφορούν άμεσα τις ηλεκτρικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά των ατόμων γι' αυτό και τις εξετάζουμε σ' αυτό το κεφάλαιο. Ο ανθρώπινος οργανισμός κάθε στιγμή διατρέχεται από εκατομμύρια μικρά ηλεκτρικά ρεύματα (π.χ. νευρικά ερεθίσματα) που δημιουργούνται εξ αιτίας της επίλεκτης εισόδου συγκεκριμένων ιόντων δια μέσου των κυτταρικών (νευρικών) μεμβρανών. Οι βιομηχανικές εφαρμογές της ηλεκτροχημείας είναι πάρα πολλές, δεν θα μας απασχολήσουν όμως, γιατί ξεφεύγουν κατά πολύ από τον σκοπό του βιβλίου αυτού.

17.2 Γαλβανικά Στοιχεία

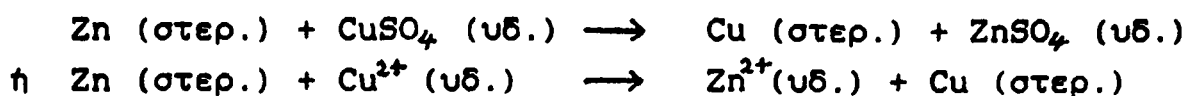
Σε πολλά προηγούμενα κεφάλαια εξηγήσαμε ότι κάθε στοιχείο έχει διαφορετική τάση να δίνει και να παίρνει ηλεκτρόνια. Ένας απλός τρόπος για να παρατηρηθεί αυτό το πράγμα είναι και το λεγόμενο Γαλβανικό* στοιχείο (Σχήμα 17.1). Το στοιχείο αυτό αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, το κάθε ένα από διαφορετικό μέταλλο και σε διαφορετικό διάλυμα, αλλά ταυτόχρονα και σε επικοινωνία μεταξύ τους. Στο παράδειγμα του Σχήματος 17.1 το πλιό ηλεκτροθετικό ηλεκτρόδιο είναι από ψευδάργυρο (Zn) ενώ το πλιό ηλεκτροαρνητικό από χαλκό (Cu). Το κάθε μεταλλικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται μέσα σε ένα διάλυμα από τα αντίστοιχα μεταλλικά ιόντα και ένα κοινό ανιόν (στην συγκεκριμένη περίπτωση το θειικό, SO_4^{2-}).

* Από τον Ιταλό επιστήμονα Luigi Galvani (1786) που πρώτος παρατήρησε ότι συνδέοντας τους μύς ενός νεκρού βατράχου με δύο διαφορετικά μέταλλα

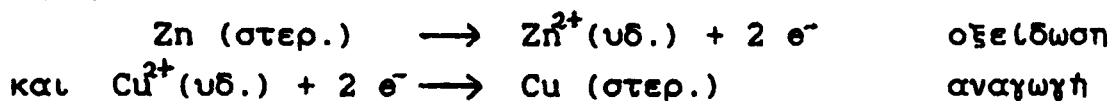


ΣΧΗΜΑ 17.1 Τυπικό Γαλβανικό στοιχείο. Κατά σύμβαση η ροή ηλεκτρονίων είναι αντίθετη με την φορά του ηλεκτρικού ρεύματος.

Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι:



Δηλαδή για να επιτευχθούν οι πιο πάνω αντιδράσεις είχαμε καθαρή μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ψευδάργυρο (πιο ηλεκτροθετικός) στον χαλκό (πιο ηλεκτροαρνητικός). Γράφοντας τα πιο πάνω σαν δύο ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής έχουμε:



Στην αντίδραση οξείδωσης θα έχουμε ψευδάργυρο να φεύγει από το ηλεκτρόδιο διλλιστάμενος σε θετικά ιόντα στο διάλυμα και δίνοντας τα δύο ηλεκτρόνια του στο ηλεκτρόδιο του χαλκού μέσω του αγωγού που τα συνδέει. Άρα η μάζα του ηλεκτροδίου του ψευδαργύρου συνεχώς θα μειώνεται.

Αντίστοιχα, στην αντίδραση αναγωγής θα έχουμε ιόντα του χαλκού από το διάλυμα να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια που έχει

δωρήσει ο ψευδάργυρος και να σχηματίζεται πάνω στο ηλεκτρόδιο του χαλκού μεταλλικός χαλκός. Ωστε όσο χρόνο διαρκεί η ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων άτομα ψευδαργύρου θα φεύγουν από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου προς το διάλυμα θειικού ψευδαργύρου σαν ιόντα και ιόντα χαλκού θα φεύγουν από το διάλυμα θειικού χαλκού προς το ηλεκτρόδιο χαλκού σχηματίζοντας άτομα χαλκού.

Το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται η οξείδωση (Zn εδώ) ονομάζεται κατά σύμβαση άνοδος ενώ αυτό όπου γίνεται η αναγωγή ονομάζεται κάθοδος.

Η εμφάνιση Zn στο διάλυμα που βρίσκεται το ηλεκτρόδιο της ανόδου και η εξαφάνιση Cu στο αντίστοιχο διάλυμα της καθόδου οδηγούν σε μία ηλεκτρική ανισορροπία. Αυτό λύνεται με δύο ισοδύναμους τρόπους που ουσιαστικά κλείνουν το κύκλωμα και επιτρέπουν την αδιάκοπη ροή ηλεκτρονίων: η περίσσεια Zn^{2+} μετατοπίζεται μέσω των πόρων επικοινωνίας των δύο διαλυμάτων, προς το διάλυμα του θειικού χαλκού ενώ ταυτόχρονα ιόντα της θειικής ρίζας φεύγουν από το διάλυμα του θειικού χαλκού προς το διάλυμα του θειικού ψευδαργύρου. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων είναι φυσικά το γνωστό μας ηλεκτρικό ρεύμα. Για να υπάρχει όμως ηλεκτρικό ρεύμα από ένα σημείο σε ένα άλλο, πρέπει μεταξύ των δύο σημείων να υπάρχει μια διαφορά δυναμικού. Το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να μετρηθεί με ένα αμπερόμετρο ή γαλβανόμετρο ενώ η διαφορά δυναμικού μπορεί να μετρηθεί με ένα βολτόμετρο (Σχήμα 17.1).

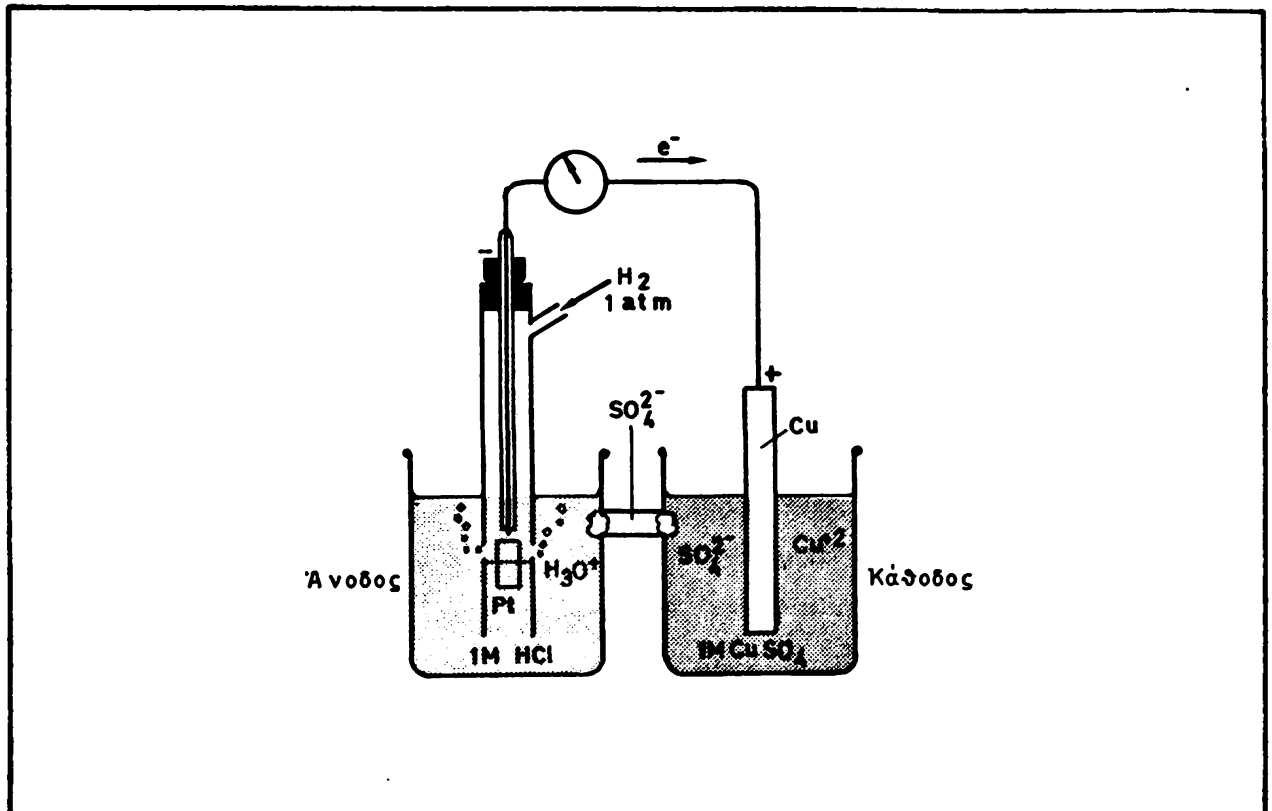
Το παράδειγμα με τον θειικό χαλκό και τον θειικό ψευδάργυρο μπορεί να επαναληφθεί με πληθώρα άλλων ζευγών οξειδοαναγωγικών μέσων. Μας ενδιαφέρει άμεσα να γνωρίζουμε με ποιό τρόπο είναι δυνατόν να προσδιορίσει κανείς από ποιό στοιχείο θα φύγουν και σε ποιό θα καταλήξουν τα ηλεκτρόνια. Για να το καταλάβουμε ας δούμε μια διάταξη όπου το γαλβανικό στοιχείο έχει σαν ένα από τα στοιχεία του το αέριο υδρογόνο.

17.3 Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου. Πρότυπα Οξειδοαναγωγικά Δυναμικά.

Η διάταξη στο Σχήμα 17.2 δείχνει ένα γαλβανικό στοιχείο με ένα ηλεκτρόδιο αερίου υδρογόνου και ένα ηλεκτρόδιο

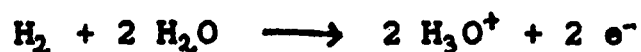


μεταλλικού χαλκού. Το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου βρίσκεται μέσα σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος ενώ το ηλεκτρόδιο χαλκού μέσα σε διάλυμα θειικού χαλκού. Η σύνδεση των δύο ηλεκτροδίων με ένα λεπτό σύρμα λευκόχρυσου, Pt, δια μέσου ενός γαλβανομέτρου μας δείχνει ότι τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου προς αυτό του χαλκού.



ΣΧΗΜΑ 17.2 Ηλεκτρόδιο αέριου υδρογόνου.

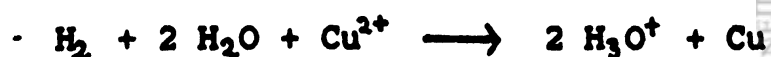
Στο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θα έχουμε την ημιαντίδραση



Με την σειρά στο ηλεκτρόδιο του χαλκού θα έχουμε την ημιαντίδραση



Αθροίζοντας τις δύο αντιδράσεις έχουμε:



Θα πρέπει λοιπόν το υδρογόνο να είναι πιο ηλεκτροθετικό από τον χαλκό. Με άλλα λόγια το υδρογόνο είναι το αναγωγικό μέσο ενώ ο χαλκός το οξειδωτικό. Εφ'όσον υπάρχει ροή ηλεκτρονίων θα πρέπει να υπάρχει και μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Κατά συνθήκη όταν όλα τα αντιδρώντα είναι σε συγκέντρωση 1 M, τα αέρια σε πίεση 1 atm και τα δυσδιάλυτα άλατα σε κορεσμένα διαλύματα τότε έχουμε πρότυπες συνθήκες. Κάτω δε από πρότυπες συνθήκες θεωρούμε ότι το δυναμικό αναγωγής του ηλεκτροδίου αέριου υδρογόνου είναι 0,00 V.

Άρα, στην προκειμένη περίπτωση, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων είναι:

$$E_{\text{στοιχείου}} = E_{\text{οξ.}} + E_{\text{αναγ.}}$$

$$\text{όπου } E_{\text{οξ}} = E_{\text{H}_2} = 0,00 \text{ V} \quad \text{και} \quad E_{\text{αναγ.}} = E_{\text{Cu}}$$

$$\text{Εφ'όσον } E_{\text{στοιχείου}} = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{τότε } E_{\text{Cu}} = + 0,34 \text{ V}$$

Είναι δε θετικό μιά και τα ηλεκτρόνια ρέουν από το υδρογόνο στον χαλκό, δηλαδή ο χαλκός έχει πιο θετικό δυναμικό από το υδρογόνο.

Έτσι μπορούμε να ορίσουμε όλα τα πρότυπα αναγωγικά δυναμικά, E° , με αναφορά στο ηλεκτρόδιο του αέριου υδρογόνου, μετρώντας την διαφορά δυναμικού σε ένα γαλβανικό στοιχείο που αποτελείται από ηλεκτρόδιο αέριου υδρογόνου και του προς μέτρηση στοιχείου ή ουσίας. Ο Πίνακας 17.1 μας δείχνει τις τιμές των πρότυπων αναγωγικών δυναμικών σε κανονικές συνθήκες. Είναι γραμμένος ώστε να έχουμε το πιο ηλεκτροθετικό στοιχείο (που δίνει πιο εύκολα ηλεκτρόνια) πρώτο και το πιο ηλεκτροαρνητικό στοιχείο τελευταίο. Η χρησιμότητα του πίνακα είναι μεγάλη μια και με αυτό τον τρόπο αυτόματα καταλαβαίνουμε ποιός θα είναι ο δότης και ποιός ο δέκτης ηλεκτρονίων σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Απλά ο δότης θα είναι η ουσία με το πιο αρνητικό πρότυπο αναγωγικό δυναμικό (θυμηθείτε ότι τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον αρνητικό στον θετικό πόλο).



ΠΙΝΑΚΑΣ 17.1
Πρότυπα Αναγωγικά Δυναμικά

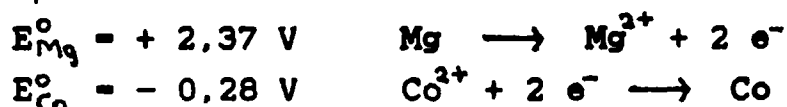
Ζεύγος Οξειδο- αναγωγής	Αντίδραση Αναγωγής (κάθοδος)	E αναγωγής (V)
K^+ / K	$K^+(υδ.) + e^- \rightarrow K(στ.)$	- 2,92
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Ca(στ.)$	- 2,87
Na^+ / Na	$Na^+(υδ.) + e^- \rightarrow Na(στ.)$	- 2,71
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Mg(στ.)$	- 2,37
Al^{3+} / Al	$Al^{3+}(υδ.) + 3 e^- \rightarrow Al(στ.)$	- 1,66
Mn^{2+} / Mn	$Mn^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Mn(στ.)$	- 1,18
H_2O / H_2	$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2(αερ.) + 2 OH^-$	- 0,83
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Zn(στ.)$	- 0,76
Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+}(υδ.) + 3 e^- \rightarrow Cr(στ.)$	- 0,74
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Fe(στ.)$	- 0,44
Cd^{2+} / Cd	$Cd^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Cd(στ.)$	- 0,40
Co^{2+} / Co	$Co^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Co(στ.)$	- 0,28
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Ni(στ.)$	- 0,25
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Pb(στ.)$	- 0,13
H_3O^+ / H_2	$2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow H_2(αερ.) + 2 H_2O$	0
Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^{2+}(υδ.) + e^- \rightarrow Cu^+(υδ.)$	0,15
$AgCl / Ag^+$	$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	0,22
Hg_2Cl_2 / Hg^+	$Hg_2Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Hg + 2 Cl^- (καρ. KCl)$	0,24
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+}(υδ.) + 2 e^- \rightarrow Cu(στ.)$	0,34
O_2 / OH^-	$O_2(αερ.) + H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(υδ.)$	0,40
I_2 / I^-	$I_2(στ.) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-(υδ.)$	0,53
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+}(υδ.) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(υδ.)$	0,77
Ag^+ / Ag	$Ag^+(υδ.) + e^- \rightarrow Ag(στ.)$	0,80
NO_3^- / NO	$NO_3(υδ.) + 2 H_3O^+ + 3 e^- \rightarrow NO(αερ.) + 4 H_2O$	0,96
Br_2 / Br^-	$Br_2(υγρ.) + 2 e^- \rightarrow 2 Br^-(υδ.)$	1,09
O_2 / H_2O	$O_2(αερ.) + 4 H_3O^+ + 4 e^- \rightarrow 6 H_2O$	1,23
MnO_2 / Mn^{2+}	$MnO_2(στ.) + 4 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+}(υδ.) + 6 H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-}(υδ.) + 14 H_2O + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}(υδ.) + 21 H_2O$	1,33
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2(αερ.) + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-(υδ.)$	1,36
MnO_4^- / Mn^{2+}	$MnO_4^-(υδ.) + 8 H_3O^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(υδ.) + 12 H_2O$	1,51
F_2 / F^-	$F_2(αερ.) + 2 e^- \rightarrow 2 F^-(υδ.)$	2,87

Με τα ακόλουθα παραδείγματα θα φανεύει αμέσως η σπουδαιότητα της κατάταξης των στοιχείων και ενώσεων σύμφωνα με το πρότυπο αναγωγικό δυναμικό.

Παράδειγμα εφαρμογής 1:

Σε ένα γαλβανικό στοιχείο που αποτελείται από ηλεκτρόδια Mg και Co με πρότυπες συνθήκες πόση περιμένετε να είναι η διαφορά δυναμικού και προς ποιά κατεύθυνση θα πάνε τα ηλεκτρόνια;

Σύμφωνα με τον Πίνακα 17.1



Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων συμβολίζεται σαν Εστοιχ.

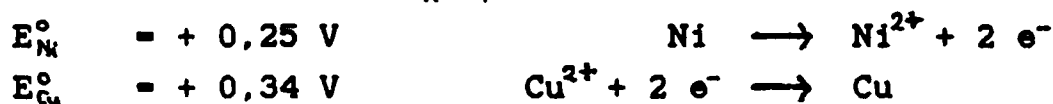
$$\text{Αρα Εστοιχ.} = E_{Mg}^{\circ} + E_{Co}^{\circ} = + 2,37 + (-0,28) = + 2,09 \text{ V}$$

Τα δε ηλεκτρόνια θα ρέουν από το Mg προς το Co.

Παράδειγμα εφαρμογής 2:

Σε ένα γαλβανικό στοιχείο που αποτελείται από ηλεκτρόδια Ni και Cu ($CuSO_4$) προς τα πού περιμένετε να ρέουν τα ηλεκτρόνια και πόση θα είναι η διαφορά δυναμικού;

Από τον Πίνακα 17.1 έχουμε:



$$\text{άρα Εστοιχ.} = E_{Ni}^{\circ} + E_{Cu}^{\circ} = 0,25 + 0,34 = 0,59 \text{ V}$$

Οπότε τα ηλεκτρόνια θα ρέουν από το Ni προς τον Cu.

Όπως αντιλαμβάνεστε η ροή των ηλεκτρονίων ήταν δεδομένη από τον συσχετισμό των πρότυπων αναγωγικών δυναμικών των δύο ηλεκτροδίων. Αν γράφαμε τις αντίστροφες αντιδράσεις ώστε ο χαλκός να ήταν ο δότης και το νικέλιο ο δέκτης των ηλεκτρονίων τότε η διαφορά δυναμικού που πρόκυπτε θα ήταν αρνητική που θα σήμαινε ότι η ροή των ηλεκτρονίων είναι αντίθετη από αυτήν που υποθέσαμε.



17.4 Ελεύθερη Ενέργεια σε Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής.

Αν έχουμε ένα σύστημα οξειδοαναγωγής όπου η διαφορά δυναμικού είναι E και μεταφέρονται σε κάθε αντίδραση n ηλεκτρόνια από την κάθοδο προς την άνοδο τότε η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs της αντίδρασης, ΔG , θα δίδεται από την σχέση:

$$\Delta G = - n F E \quad (17-1)$$

Όπου F είναι η σταθερά του Faraday που ισούται με το φορτίο ενός γραμμολόντος ηλεκτρονίων ($96.500 \text{ Coul/mole } e^-$).

Αν έχουμε πρότυπες συνθήκες στην διάταξη για την οποία μιλάμε, τότε η 17-1 μετασχηματίζεται στην:

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ \quad (17-2)$$

Όπως θα θυμάστε από το Κεφάλαιο 12, σε κάθε αντίδραση υπάρχει συσχετισμός μεταξύ πρότυπης ελεύθερης ενέργειας και σταθεράς ισορροπίας, K_c :

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (17-3)$$

Αρα εξισώνοντας τις (17-2) και (17-3) έχουμε:

$$n F E^\circ = R T \ln K_c \quad (17-4)$$

$$\text{ή} \quad E^\circ = \frac{R T}{n F} \ln K_c \quad (17-5)$$

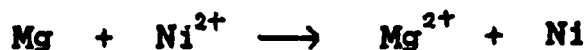
$$\text{ή} \quad \ln K_c = \frac{n F E^\circ}{R T} \quad (17-6)$$

Απο τις εξισώσεις (17-5) και (17-6) μπορούμε να υπολογίσουμε το πρότυπο αναγωγικό δυναμικό αν γνωρίζουμε την σταθερά ισορροπίας και το αντίστροφο.



Παράδειγμα εφαρμογής 3:

Κάτω από πρότυπες συνθήκες έχουμε το γαλβανικό στοιχείο Mg/Ni. Να βρεθεί η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης



Οι δύο ημιαντιδράσεις γράφονται σαν



Άρα, σύμφωνα με την εξίσωση (17-2) έχουμε:

$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ}$$

όπου $n = 2$, $F = 96.500 \text{ Coul/mole } e$ και $E^{\circ} = 2,12 \text{ V}$

άρα
$$\Delta G^{\circ} = - 2 \cancel{\phi} (96.500 \text{ Coul/mole } \cancel{\phi}) (2,12 \text{ V})$$

ή
$$\Delta G = -409.160 \text{ (Coul . V)/mole}$$

αλλά $\text{Coul V} = \text{J}$

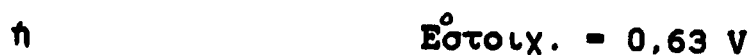
άρα
$$\Delta G = -409,16 \text{ kJ/mole}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 4:

Να βρεθεί η σταθερά ισορροπίας K_c στην αντίδραση οξειδοαναγωγής



Οι δύο ημιαντιδράσεις γράφονται:



Άρα εφαρμόζοντας την εξίσωση (17-6) έχουμε:

$$\ln K_c = \frac{n F E^\circ}{R T}$$

ή
$$\ln K = \frac{2 \text{ e } (96.500 \text{ Coul/mole e}) (0,63 \text{ V})}{(8,317 \text{ J/}^\circ\text{K -mole}) (298,13^\circ\text{K})}$$

ή
$$\ln K_c = 49,04$$

άρα
$$K_c = 1,98 \times 10$$

17.5 Εξίσωση Nernst : ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια η αντίδραση



όταν δεν βρίσκεται σε ισορροπία, η ελεύθερη ενέργεια ΔG της αντίδρασης δίδεται από:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Γ}]^\gamma [\text{Δ}]^\delta}{[\text{Α}]^\alpha [\text{Β}]^\beta}$$



όμως σύμφωνα με τις εξισώσεις (17-1) και (17-2)

$$\Delta G = -n F E \quad \text{και} \quad \Delta G^\circ = -n F E^\circ$$

άρα, με αντικατάσταση στην (17-7) έχουμε:

$$n F E = n F E^\circ - R T \ln \frac{[\Gamma]^\gamma [A]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

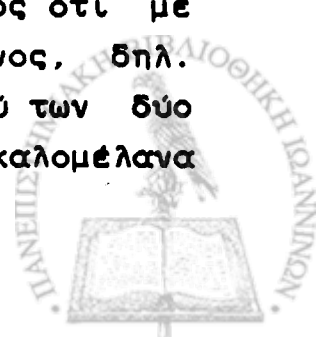
και διαιρώντας δια $n F$ έχουμε:

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[\Gamma]^\gamma [A]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (17-8)$$

Η εξίσωση (17-8) ονομάζεται εξίσωση Nernst από τον Γερμανό φυσικοχημικό Walther Nernst (1864-1941) που την είχε βρει. Η σημασία της είναι ότι μας δίνει την διαφορά δυναμικού σε κάθε στοιχείο όπου δεν επικρατούν οι πρότυπες συνθήκες. Οσο εκπληκτικό και αν φαίνεται, μια παραλλαγή αυτής της εξίσωσης περιγράφει την διαφορά δυναμικού μεταξύ του ενδοκυττάριου και του εξωκυττάριου χώρου!!

17.6 Πρακτικές εφαρμογές: Μέτρηση pH

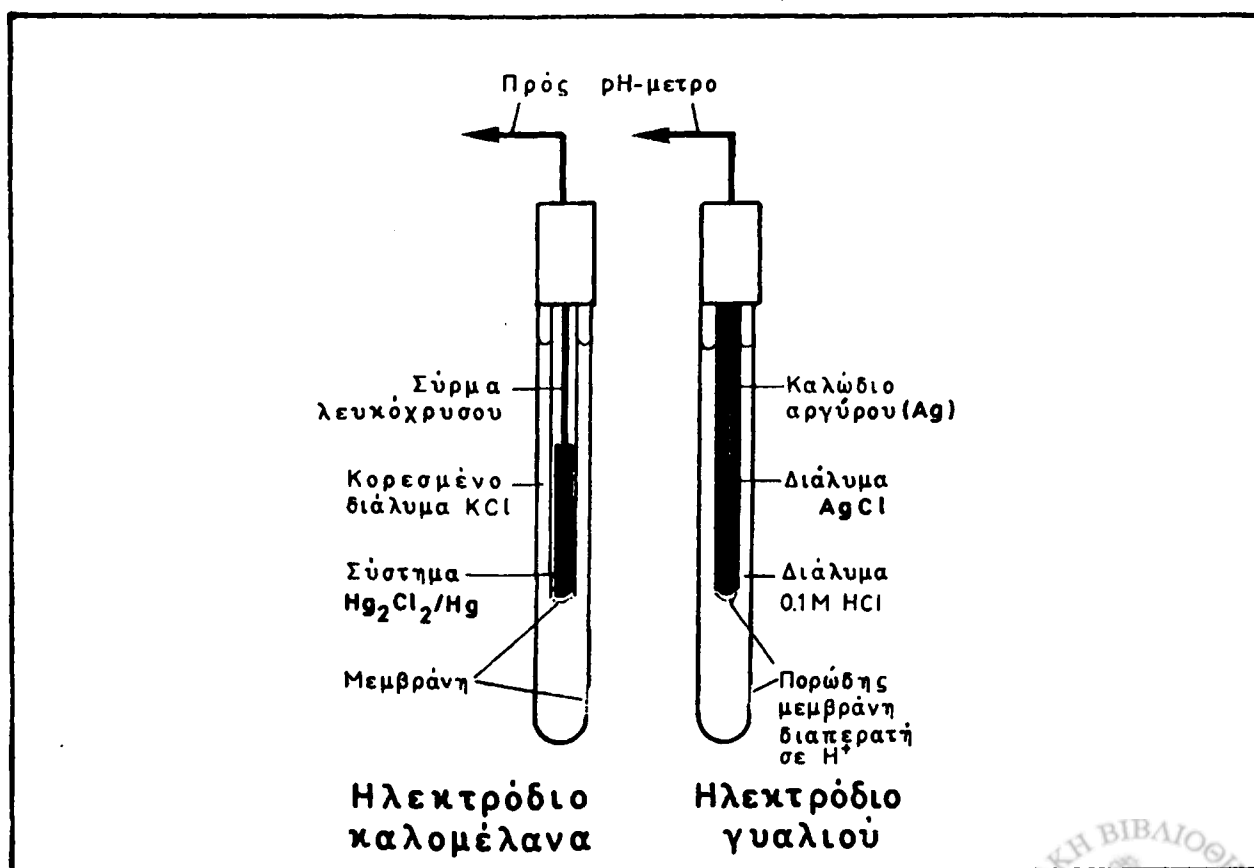
Δεν θα ασχοληθούμε με την πιο πασιφανή πρακτική εφαρμογή της ηλεκτροχημείας που είναι τα ηλεκτρικά στοιχεία (κοινές μπαταρίες) γιατί είναι εκτός του σκοπού μας. Άλλες εφαρμογές υπάρχουν στον χώρο της ηλεκτροεπικάλυψης για αποφυγή σκουριάς και των διάφορων βιομηχανικών ηλεκτρολύσεων. Η πιο πρακτική και ουσιαστική εφαρμογή στον χώρο των βιολογικών επιστημών είναι η κατασκευή μετρητών pH (pH-μετρων). Είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια πόσο μεγάλη σημασία έχει η ρύθμιση του pH στα διάφορα υγρά ζωντανών οργανισμών (πλάσμα, γαστρικό υγρό, σάλιο, εγκεφαλονωτιαίο υγρό, κλπ). Όμως δεν αναφέραμε μέχρι τώρα με ποιό τρόπο μπορεί να μετρηθεί ακριβώς το pH ενός διαλύματος. Ο τρόπος αυτός εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι με ορισμένα ηλεκτρόδια (π.χ. γιαλλίου και καλομέλανος, δηλ. Hg_2Cl_2) σε ένα διάλυμα, η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θα είναι ανάλογη του pH. Το ηλεκτρόδιο καλομέλανα



περιέχει το σύστημα $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ σε κορεσμένο διάλυμα KCl οπότε σύμφωνα με τον Πίνακα 17-1 έχουμε:



Το ηλεκτρόδιο καλομέλανος είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς σ' αυτή την περίπτωση. Το ηλεκτρόδιο γυαλιού έχει μια λεπτή γυάλινη μεμβράνη διαπερατή μόνο σε ιόντα υδρογόνου η οποία μεμβράνη στην μέτρηση του pH διαλύματος πρέπει να είναι βυθισμένη μέσα στο διάλυμα. Στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου γυαλιού υπάρχει ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (π.χ. 0,1 M HCl) και βυθισμένο μέσα σ' αυτό το διάλυμα βρίσκεται ένα δεύτερο διαμέρισμα με πορώδη γυάλινη μεμβράνη επίσης διαπερατή μόνο σε ιόντα υδρογόνου. Το διαμέρισμα αυτό περιέχει ένα διάλυμα AgCl και ένα λεπτό σύρμα Ag (Σχήμα 17.3). Όταν και τα δύο ηλεκτρόδια βυθιστούν μέσα σε ένα διάλυμα τότε η διαφορά στην συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου μεταξύ του προς μέτρηση διαλύματος και του διαλύματος 0,1 M HCl στο ηλεκτρόδιο γυαλιού οδηγεί στην δημιουργία μιας διαφοράς δυναμικού (εξίσωση



ΣΧΗΜΑ 17.3 Απεικόνιση του ηλεκτροδίου καλομέλανος και του ηλεκτροδίου γυαλιού για την μέτρηση pH. Τα σύγχρονα ηλεκτρόδια pH είναι συνδιασμός των δύο ηλεκτροδίων.

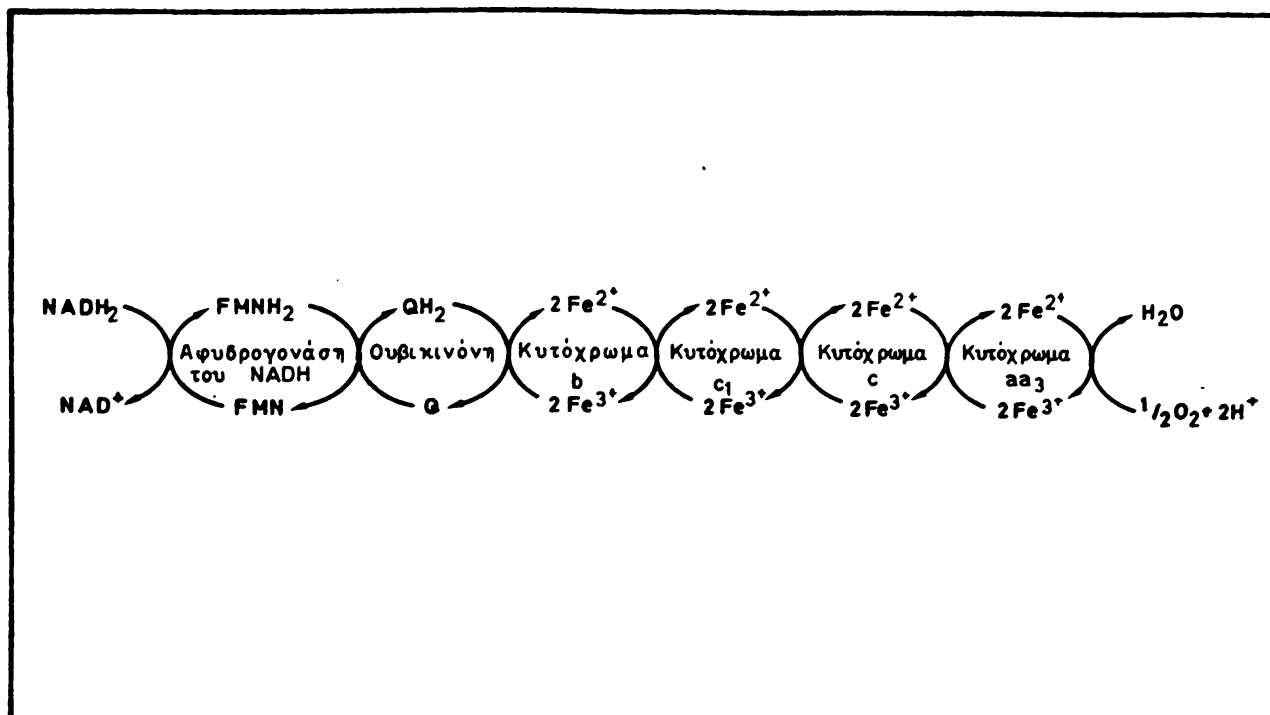
Nernst). Τα καλώδια λευκόχρυσου και αργύρου συνδέονται με ένα ευαίσθητο βολτόμετρο το οποίο μετράει την διαφορά δυναμικού που έχει δημιουργηθεί. Η κλίμακα του βολτόμετρου (pH-μετρου) δίδεται τόσο σε mV όσο και στις αντίστοιχες μονάδες pH.

Τα ηλεκτρόδια pH μέχρι πριν από λίγο καιρό φτειάχνονταν όπως φαίνεται στο Σχήμα 17.3. Οι πρόοδοι όμως της τεχνολογίας σε συνδιασμό με τις ανάγκες για μέτρηση pH διαλυμάτων μικρού όγκου οδήγησαν στην κατασκευή των λεγόμενων ηλεκτροδίων συνδιασμού όπου τα δύο ηλεκτρόδια έχουν συνδιαστεί σε ένα ηλεκτρόδιο (μέτρησης και αναφοράς).

17.7 Βιολογικές εφαρμογές: οξειδωτική φωσφορυλίωση και μεμβρανική διαφορά δυναμικού.

Στα μαθήματα βιολογίας στο λύκειο μάθατε ότι η πλήρης καύση (οξείδωση) των τροφών γίνεται μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που λέγονται κύκλος του Krebs και στην συνέχεια παροχή ηλεκτρονίων στην λεγόμενη "αναπνευστική αλυσίδα". Η αναπνευστική αλυσίδα αποτελείται από διάφορες πρωτεΐνες (κυτοχρώματα κυρίως) στην σειρά που έχουν κάποιο μεταβατικό στοιχείο (Fe ή Cu) το οποίο μπορεί να δέχεται και να δίνει ένα ηλεκτρόνιο [δηλαδή $\text{Fe(III)} + e^- \longrightarrow \text{Fe(II)}$ και $\text{Fe(II)} \longrightarrow \text{Fe(III)} + e^-$]. Η διάταξη των πρωτεϊνών είναι τέτοια ώστε να αρχίζει από πρωτεΐνες με πολύ αρνητικά πρότυπα αναγωγικά δυναμικά και σταδιακά να καταλήγει σε πρωτεΐνες που έχουν σχετικά θετικό αναγωγικό δυναμικό. Δηλαδή η πρώτη πρωτεΐνη είναι πολύ καλός δότης ηλεκτρονίων και κάθε διαδοχική πρωτεΐνη καλός δότης για την επόμενη (Πίνακας 17.2). Έτσι η ροή των ηλεκτρονίων θα είναι από το κυτόχρωμα β προς το κυτόχρωμα αα₃ (Σχήμα 17.4).





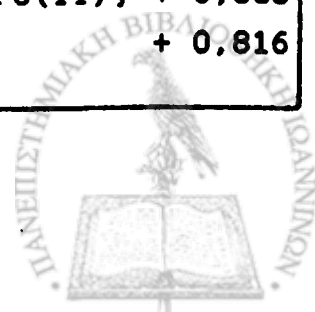
ΣΧΗΜΑ 17.4 Παράσταση της αναπνευστικής αλυσίδας. Για σκοπούς απλούστευσης και μόνο, αφαιρέθηκαν ορισμένες συνιστώσες όπως οι πρωτεΐνες θείου - σιδήρου. Το σύμπλοκο Κυτοχρώματος aa₃ περιέχει και χαλκό ο οποίος δεν φαίνεται για σκοπούς απλούστευσης και μόνο.

ΠΙΝΑΚΑΣ 17.2

Πρότυπα Αναγωγικά Δυναμικά Συστατικών της Αναπνευστικής Αλυσίδας*.

Αντίδραση	Ε ^ο αναγ. V
$\text{NAD}^+ + 2 \text{H} \longrightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$	- 0,320
$\text{FMN} + 2 \text{H} \longrightarrow \text{FMNH}_2$	- 0,10
$\text{Ουβικινόνη} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ουβικινόλη}$	+ 0,10
$2 \text{Κυτόχρωμα } b, [\text{Fe}(\text{III})] + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Κυτόχρωμα } b, [\text{Fe}(\text{II})]$	+ 0,030
$2 \text{Κυτόχρωμα } c [\text{Fe}(\text{III})] + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Κυτόχρωμα } c [\text{Fe}(\text{II})]$	+ 0,254
$2 \text{Κυτόχρωμα } \alpha [\text{Fe}(\text{III})] + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Κυτόχρωμα } \alpha [\text{Fe}(\text{II})]$	+ 0,385
$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+ 0,816

* Μετρήθηκαν σε pH 7,0 και θερμοκρασία 25-30°C.



Στην παράγραφο 17.4 εξηγήσαμε ότι κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής συνοδεύεται και από μια ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs, ΔG . Άρα και στην διάταξη των κυτοχρωμάτων στην αναπνευστική αλυσίδα η μετάβαση του ηλεκτρονίου από τον πρώτο μέχρι τον τελευταίο δέκτη συνοδεύεται με κάποια ελεύθερη ενέργεια (με αρνητικό πρόσημο αφού πρόκειται για εξεργονική αντίδραση). Αυτή την ελεύθερη ενέργεια ο οργανισμός την χρησιμοποιεί για την σύνθεση ATP από ADP και P_i (βλ. Κεφάλαιο 11). Έτσι, ενώ στην φύση η καύση οποιασδήποτε τροφής απελευθερώνει θερμότητα, στους ζωντανούς οργανισμούς η πλήρης οξείδωση συνοδεύεται από την παγίδευση ενός μεγάλου μέρους της αντίστοιχης ενέργειας στην χημική σύνθεση ATP, που είναι το παγκόσμιο νόμισμα ενέργειας.

Ένα άλλο βιολογικό πεδίο όπου η ηλεκτροχημική προσέγγιση αποδίδει καρπούς είναι αυτό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων κυτταρικών μεμβρανών. Τα κύτταρα των πολυκύτταρων οργανισμών έχουν σταθερές και διαφορετικές μεταξύ τους, συγκεντρώσεις ιόντων τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό του κάθε ενός κυττάρου (Πίνακας 17.3). Σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst το κάθε ιόν εξ αιτίας της διαφοράς συγκέντρωσης μέσα και έξω από την μεμβράνη έχει την "δική του" διαφορά δυναμικού η οποία και είναι η διαφορά δυναμικού της μεμβράνης όταν το συγκεκριμένο ιόν είναι κατά πολύ πιο διαπερατό στην μεμβράνη από τα άλλα. Αν το ιόν δεν είναι διαπερατό είναι σαν να έχουμε ανοιχτό κύκλωμα και μη συγκοινωνούσες δεξαμενές στα Σχήματα 17.1 και 17.2. Σε τέτοια περίπτωση δεν θα παρατηρούσαμε ροή ηλεκτρονίων στα γαλβανικά στοιχεία. Έτσι και στις κυτταρικές μεμβράνες με μικρή διαπερατότητα η ροή ιόντων είναι ανύπαρκτη. Το νευρικό ερέθισμα δημιουργείται εξ αιτίας της στιγμιαίας αύξησης της διαπερατότητας της μεμβράνης σε ιόντα νατρίου, ενώ χωρίς ερέθισμα η διαπερατότητα νατρίου είναι μηδαμινή και του καλίου μεγάλη. Η αλλαγή στην διαπερατότητα των ιόντων οδηγεί στην αλλαγή του μεμβρανικού δυναμικού επιτόπια, στην αρχή. Με την σειρά της αυτή η επιτόπια αλλαγή δυναμικού διαδίδεται κατά μήκος όλου του νευρικού κυττάρου και έτσι έχουμε την μετάδοση του νευρικού ερεθίσματος. Στην ηλεκτροφυσιολογία θα μελετήσετε



ΠΙΝΑΚΑΣ 17.3

Συγκεντρώσεις των κυριώτερων ιόντων μέσα στο κύτταρο και στο εξωκυττάριο υγρό.

	Ενδοκυττάριο υγρό (μύς) mEquiv. /L*	Εξωκυττάριο υγρό (πλάσμα) mEquiv./L
Κατιόντα		
Na ⁺	10	142
K ⁺	148	5
Ca ²⁺	2**	5
Mg ²⁺	40	3
Ανιόντα		
Cl ⁻		103
HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	136	
Cl ⁻ , οργανικά οξέα		
HCO ₃ ⁻	8	27
HPO ₄ ²⁻		2
SO ₄ ²⁻		1
οργανικά οξέα		6
πρωτείνες	56	16

* Για τα δισθενή ιόντα η συγκέντρωση σε mMoles /L είναι η μισή της εκφραζόμενης σε mEquiv./L ενώ για τα μονοσθενή είναι η ίδια και στα δύο συστήματα μονάδων.

** Το ελεύθερο ενδοκυττάριο ασβέστιο έχει πολύ μικρότερη συγκέντρωση, γύρω στο 0,1 μM.

Δεδομένα παρμένα από Jensen, Principles of Physiology, Appleton Century Crafts, New York, 1976.

αυτά τα φαινόμενα πλιό εκτεταμένα και θα φανεί καθαρά ο σημαντικός ρόλος της ηλεκτροχημείας σε αυτό το θέμα.



17.8 Ανακεφαλαίωση

Η μεταφορά ηλεκτρονίων από μια ουσία ή στοιχείο σε μια άλλη ονομάζεται οξειδοαναγωγή. Το κάθε στοιχείο και ουσία έχουν διαφορετική τάση να δίνουν και συνεπώς να δέχονται ηλεκτρόνια. Κάτω από πρότυπες συνθήκες έχει καθιερωθεί ένα πρότυπο αναγωγικό δυναμικό, E° , για την κάθε ουσία, παίρνοντας σαν δυναμικό μηδέν αυτό της αντίδρασης $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (αερ.) + $2 \text{H}_2\text{O}$. Η ταξινόμηση των αναγωγικών δυναμικών μας δίνει αυτόματα και την ροή ηλεκτρονίων από το στοιχείο με το πιο αρνητικό σε αυτό με το πιο θετικό αναγωγικό δυναμικό. Κάθε τέτοια μεταφορά ηλεκτρονίων (αντίδραση) συνεπάγεται και με μια απελευθέρωση ενέργειας. Η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs για κάθε τέτοια οξειδοαναγωγή είναι $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$. Γνωρίζοντας τον συσχετισμό μεταξύ ΔG και σταθεράς ισορροπίας K καταλήγουμε στη σχέση

$$E^\circ = \frac{R T}{n F} \ln K_c$$

όπου αν γνωρίζουμε το E° μπορούμε να υπολογίσουμε την K_c και αντίστροφα.

Οι εφαρμογές αυτών των ηλεκτροχημικών φαινομένων ξεκινούν από τα ηλεκτρικά στοιχεία και καταλήγουν στις βιομηχανικές ηλεκτρολύσεις. Στο πεδίο των βιολογικών επιστημών μας ενδιαφέρει άμεσα η διάταξη του pH-μετρου όπου η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων ενός στοιχείου σχετίζεται άμεσα με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (δηλαδή το pH!). Εξαιρετικής σημασίας είναι επίσης η διάταξη της αναπνευστικής αλυσίδας όπου η διαζοχική αναγωγή και οξείδωση μεταλλοπρωτεϊνών οδηγεί στην παγίδευση της ελεύθερης ενέργειας με την μορφή του ATP. Τέλος η ανισοκατανομή ιόντων από κάθε πλευρά της κυτταρικής μεμβράνης οδηγεί σε διαφορές δυναμικού που στα νευρικά κύτταρα, κάτω από κατάλληλες συνθήκες αποδεικνύονται καθοριστικές για την διάδοση νευρικών ερεθισμάτων.



ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

C.A Vincent "The Motion of Ions in Solution under the Influence of an Electric Field" J.Chem. Education 53, 490, (1976).

H.D.Burrows "On the Relationship between Standard Electrode and Ionisation Potentials of Metal Ions" J.Chem.Education 53, 365 (1976).

R.H Cragg "The Chemistry of Michael Faraday 1791-1867" Chem. in Britain, 3, 482 (1967).

H.Reiss "The Electrical Properties of Materials" Scientific American, September 1967, pp. 190-204.

J.L.Dye "The Solvated Electron" Scientific American, February 1967, pp.76-84.



Χ Η Μ Ι Κ Η Κ Ι Ν Η Τ Ι Κ Η

18.1 Εισαγωγή

Σ' όλες τις περιπτώσεις που έχουμε μελετήσει την συμπεριφορά των χημικών αντιδράσεων δεν έχουμε ποτέ καταπιαστεί με την ταχύτητα με την οποία προχωρούν και περατώνονται. Αρκεστήκαμε στο να διαπιστώσουμε ότι για όλες τις αντιδράσεις υπάρχει μια σταθερά ισορροπίας που σημαίνει μια δυναμική μετατροπή προιόντων σε αντιδρώντα και αντίστροφα. Δεν μας ενδιέφερε όμως αν μια αντίδραση φτάνει στην κατάσταση ισορροπίας σε ένα λεπτό ή σε 10 ημέρες. Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τους κανόνες που διέπουν την ταχύτητα με την οποία προχωρεί μια αντίδραση. Επίσης θα μελετήσουμε την θεωρία της κινητικής των αντιδράσεων για να δούμε αν είναι δυνατόν να προβλέψουμε την εξάρτηση μιας ταχύτητας αντίδρασης από συγκεκριμένα αντιδρώντα. Τέλος θα εξετάσουμε το φαινόμενο της κατάλυσης, δηλαδή της μεγάλης επιτάχυνσης μιας αντίδρασης που οφείλεται σε ουσία που δεν συμμετέχει ούτε αλλοιώνεται από την αντίδραση. Η κατάλυση είναι καθοριστικής σημασίας για τους ζώντες οργανισμούς αφού επιτρέπει την πολύ γρήγορη απομοίωση και μετασχηματισμό διαφόρων ουσιών.

18.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.

Με ταχύτητα μιας αντίδρασης εννοούμε τα γραμμομόρια προιόντων που εμφανίζονται ανά μονάδα χρόνου, ή τα γραμμομόρια αντιδρώντων που μετατρέπονται (εξαφανίζονται) ανά μονάδα χρόνου. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από την φύση των αντιδρώντων (ποιά είναι και σε ποιά φάση βρίσκονται), από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, την επιφάνεια αντίδρασης όταν έχουμε αντίδραση σε δύο φάσεις (υγρά με στερεά ή υγρά με αέρια, κλπ.), την θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται τα αντιδρώντα και την παρουσία ή όχι ειδικού κατάλυτη.

Η φύση αντιδρώντων είναι ευνόητο ότι θα είναι καθορι-

στικός παράγοντας για την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, όλοι οι φωσφορικοί εστέρες των ζώντων οργανισμών (ATP, ADP, AMP, φωσφορυλιωμένα ενδιάμεσα της γλυκόζης) δεν έχουν την ίδια ταχύτητα υδρόλυσης της φωσφορικής ομάδας στο ίδιο περιβάλλον. Ερχόμενοι στον μικρόκοσμο των μορίων ανακαλύπτουμε ότι οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων είναι διαφορετικές σε κάθε περίπτωση και αυτές καθορίζουν την ταχύτητα με την οποία τα αντιδρώντα θα μετατραπούν σε προϊόντα.

18.3 Νόμοι της χημικής κινητικής.

Απο τον 19ο αιώνα είχε γίνει αντιληπτό ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται ευθέως από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Ο επιστήμονας όμως που συστηματοποίησε τις γνώσεις μας στον τομέα της κινητικής ήταν ο Γερμανός Max Bodenstein στην πρώτη τριακονταετία του αιώνα μας στο Βερολίνο.

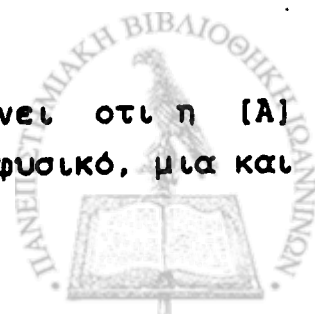
Αν πάρουμε για παράδειγμα μια απλή αντίδραση

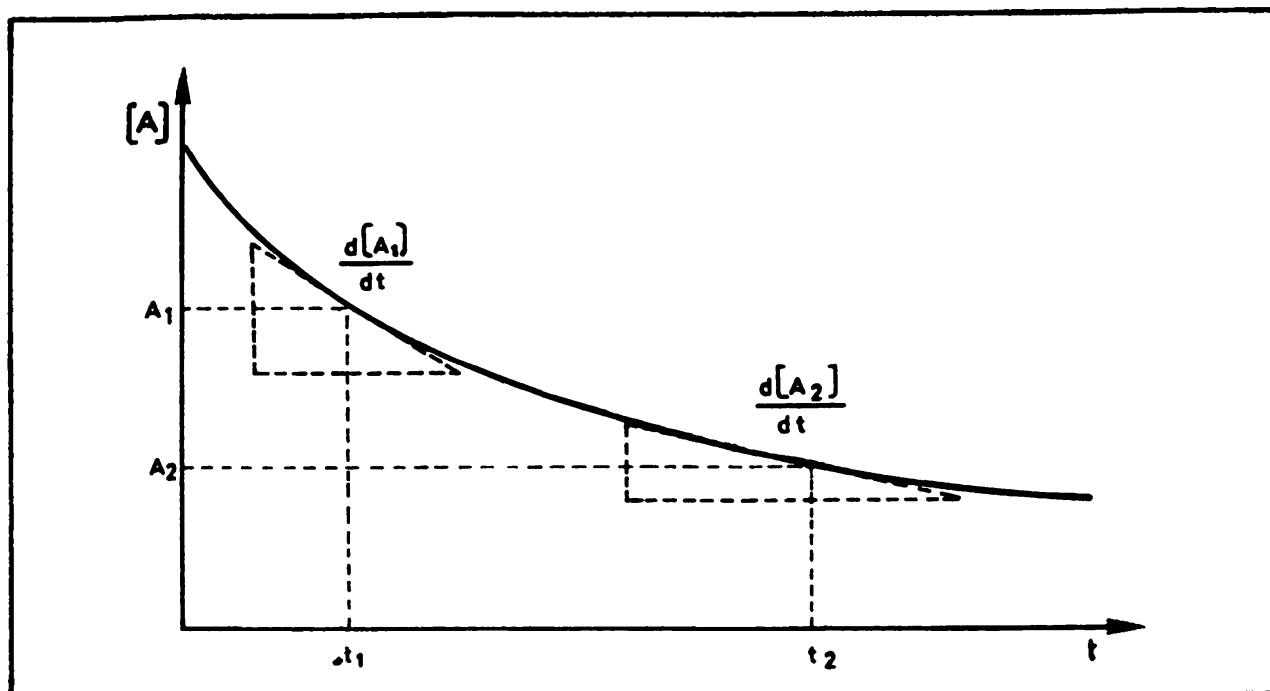


και παρατηρήσουμε την μεταβολή της συκέντρωσης του A συνάρτηση του χρόνου τότε θα πάρουμε μια καμπύλη, ανάλογη με αυτήν του Σχήματος 18.1. Δηλαδή η συκέντρωση του A μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Αν πάρουμε την κλίση της καμπύλης $\Delta[A]/\Delta t$ όπου Δ δηλώνει διαφορά, ή με την σημειολογία του διαφορικού λογισμού $d[A]/dt$, και δούμε την μεταβολή της σαν συνάρτηση της [A], διαπιστώνουμε ότι η στιγμιαία μεταβολή της [A] ως προς τον χρόνο, είναι ευθέως ανάλογη της [A]. Με άλλα λόγια

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]$$

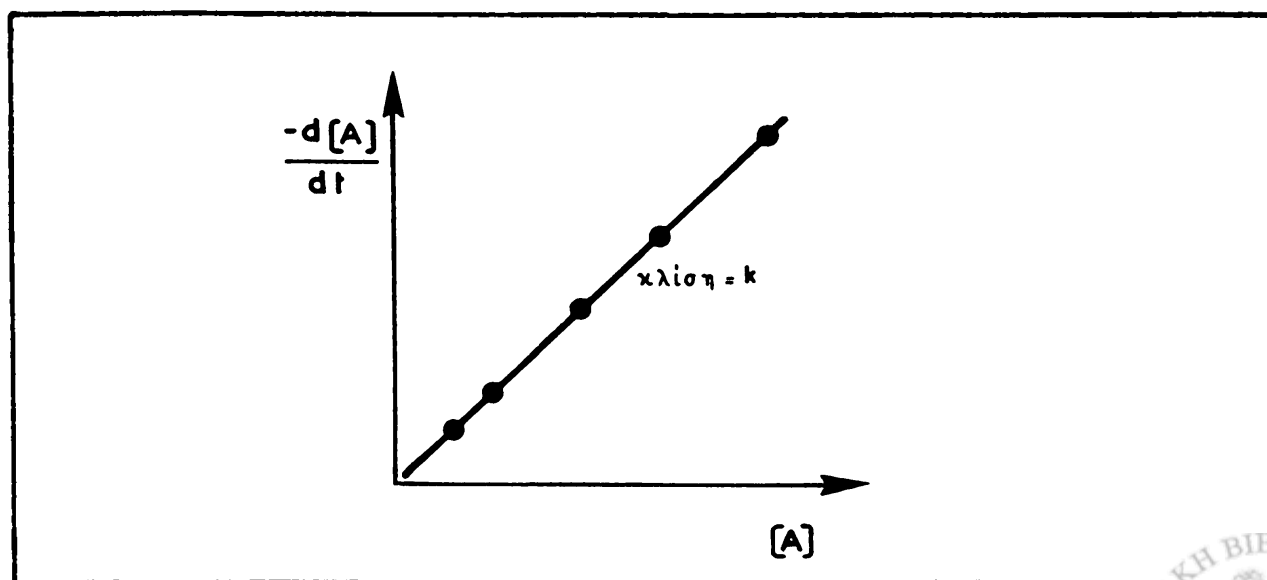
όπου k μία σταθερά. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η [A] μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, που είναι φυσικό, μια και





ΣΧΗΜΑ 18.1 Η μεταβολή της $[A]$ ως προς τον χρόνο, στην αντίδραση $A \rightarrow B$. Η κλίση της καμπύλης $d[A]/dt$ μειώνεται όσο αυξάνει ο χρόνος.

το λ είναι αντιδρόν (Σχήμα 18.2). Αυτού του τύπου οι αντιδράσεις όπου η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης ενός και μόνο αντιδρώντος ονομάζονται αντιδράσεις πρώτης τάξης. Η αντίστοιχη σταθερά k ονομάζεται κατά συνέπεια σταθερά πρώτης τάξης.



ΣΧΗΜΑ 18.2 Η μεταβολή του $-d[A]/dt$ σε συνάρτηση με την μεταβολή του $[A]$, στην αντίδραση $A \rightarrow B$.

Γενικά η τάξη μιας αντίδρασης καθορίζεται από το άθροισμα των εκθετών των συγκεντρώσεων που παρουσιάζονται μέσα στην κινητική εξίσωση. Για παράδειγμα στην αντίδραση



η κινητική εξίσωση ήταν: $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$

Ωστε με μόνη την συγκέντρωση του A στην πρώτη δύναμη σαν μεταβλητή, η αντίδραση είναι πρώτης τάξης.

Ας πάρουμε τώρα μια δεύτερη αντίδραση, την



όπου A, B είναι τα αντιδρώντα, Γ, Δ τα προϊόντα και α, β, γ και δ οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Ας υποθέσουμε ότι μετά από πειραματικές μετρήσεις, συμπεραίνουμε ότι η κινητική εξίσωση της αντίδρασης είναι:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

τότε η αντίδραση αυτή θα είναι δεύτερης τάξης, αφού το άθροισμα των εκθετών των συγκεντρώσεων A και B είναι 2.

Αν τα πειραματικά δεδομένα συνηγορούν για μια κινητική εξίσωση του τύπου:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2$$

τότε η αντίδραση θα ήταν τρίτης τάξης αφού το σύνολο των εκθετών θα ήταν 3 κλπ.

Υπάρχει επίσης και η περίπτωση όπου η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης οποιουδήποτε αντιδρώντος, δηλαδή παραμένει συνεχώς η ίδια:

$$\frac{d[A]}{dt} = k$$



Τέτοιες αντιδράσεις ονομάζονται μηδενικής τάξης και σαν γενική κατηγορία που να έχουν αυτή την ιδιότητα έχουμε τις φωτοχημικές αντιδράσεις. Εκεί, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι συνάρτηση του αριθμού των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω στα αντιδρώντα ανα δευτερόλεπτο, δηλαδή την ένταση του φωτός.

Το παράδειγμα αυτό μας υποχρεώνει να συμπεράνουμε ότι η στοιχειομετρία μιας αντίδρασης δεν μας εξασφαλίζει κατ' ανάγκη και την μορφή της κινητικής εξίσωσης. Αντίθετα η μορφή της κινητικής εξίσωσης μιας αντίδρασης προκύπτει μόνο από την επεξεργασία πειραματικών δεδομένων (βλ. παρακάτω). Επιπρόσθετα στις περιπτώσεις εκείνες που ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι γνωστός, τότε η κινητική εξίσωση προκύπτει και πάλι από τον μηχανισμό, όπως θα δούμε σε κατοπινές παραγράφους.

Με ποιό τρόπο όμως αποφασίζει κανείς την τάξη μιας αντίδρασης από τα πειραματικά δεδομένα; Ας πάρουμε και πάλι τον γενικό τύπο της αντίδρασης



Ας υποθέσουμε ότι σε μια σειρά διαδοχικών μετρήσεων έχουμε υπολογίσει το $\frac{d[A]}{dt}$ για διάφορες συγκεντρώσεις Α και Β.

Περίπτωση 1η:

Πειραματική μέτρηση	$-\frac{d[A]}{dt}$ $\mu\text{M}/\text{sec}$	[A] mM	[B] mM
1	0,600	3,00	4,00
2	0,605	6,00	4,00
3	0,601	6,00	8,00
4	0,602	12,00	16,00



Είναι φανερό ότι η ταχύτητα $\frac{d[A]}{dt}$ δεν αλλάζει (πέρα από

τις πολύ μικρές διακυμάνσεις που ονομάζουμε πειραματικό λάθος) ούτε με τον διπλασιασμό της [A] ούτε με τον διπλασιασμό του [B], ή με τον διπλασιασμό και της [A] και της [B]. Άρα η αντίδραση με τέτοια πειραματικά δεδομένα πρέπει να είναι μηδενικής τάξης.

Περίπτωση 2η:

Πειραματική μέτρηση	$-\frac{d[A]}{dt}$ $\mu\text{M}/\text{sec}$	[A] mM	[B] mM
1	0,100	16,00	7,50
2	0,200	32,00	7,50
3	0,200	32,00	15,00
4	0,400	64,00	30,00

Στην περίπτωση αυτή διπλασιασμός της [A] από 6.00 σε 12.00 mM ενώ η [B] παραμένει σταθερή, διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης (σύγκριση μετρήσεων 1 και 2). Ενώ ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του B, όταν η [A] παραμένει σταθερή, δεν αλλάζει την ταχύτητα (σύγκριση μετρήσεων 2 και 3). Τέλος διπλασιασμός και των δύο συγκεντρώσεων, διπλασιάζει την ταχύτητα (σύγκριση μετρήσεων 3 και 4). Άρα η συγκέντρωση του B δεν φαίνεται να επηρεάζει καθόλου την ταχύτητα της αντίδρασης. Αντίθετα η συγκέντρωση του A είναι ευθέως ανάλογη της ταχύτητας. Κάθε φορά που διπλασιάζεται η [A] (σύγκριση μετρήσεων 1 προς 2, και 3 προς 4) διπλασιάζεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Άρα η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A και μηδενικής τάξης ως προς B, συνολικά δε πρώτης τάξης.



Περίπτωση 3η:

Πειραματική μέτρηση	$-\frac{d[A]}{dt}$ $\mu\text{M}/\text{sec}$	[A] mM	[B] mM
1	0,400	15,00	6,50
2	0,800	30,00	6,50
3	1,600	30,00	13,00
4	6,400	60,00	26,00

Με τα δεδομένα του πίνακα αυτού βλέπουμε ότι διπλασιασμός της [A] οδηγεί σε διπλασιασμό του $\frac{d[A]}{dt}$ (σύγκριση μετρήσεων 1 και 2). Παρομοίως διπλασιασμός της [B] οδηγεί σε διπλασιασμό της $\frac{d[A]}{dt}$ (σύγκριση μετρήσεων 2 και 3). Τέλος ο

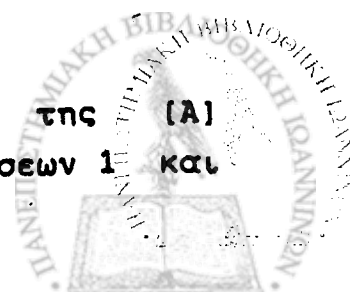
διπλασιασμός και της [A] και της [B] τετραπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης (σύγκριση μετρήσεων 3 και 4). Άρα, σύμφωνα με τα δεδομένα η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A, πρώτης τάξης ως προς B και δεύτερης τάξης συνολικά.

διπλασιασμός και της [A] και της [B] τετραπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης (σύγκριση μετρήσεων 3 και 4). Άρα, σύμφωνα με τα δεδομένα η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A, πρώτης τάξης ως προς B και δεύτερης τάξης συνολικά.

Περίπτωση 4η:

Πειραματική μέτρηση	$-\frac{d[A]}{dt}$ $\mu\text{M}/\text{sec}$	[A] mM	[B] mM
1	0,100	16,00	8,00
2	0,400	32,00	8,00
3	0,800	32,00	16,00
4	6,400	64,00	32,00

Σ'αυτή την σειρά δεδομένων, διπλασιασμός της [A] τετραπλασιάζει την ταχύτητα $\frac{d[A]}{dt}$ (σύγκριση μετρήσεων 1 και



2) ενώ διπλασιαστές των αντιδρώντων A και B ταχύτητα $d[A]$
 dt

(σύγκριση μετρήσεων 2 και 3) $\frac{d[A]}{dt}$ είναι διπλάσιο από το $\frac{d[A]}{dt}$ πάνω δεδομένα διπλασιασμού της συγκέντρωσης της B θα οκταπλασιάσει την ταχύτητα, που προφανώς φαίνεται από την σύγκριση των μετρήσεων 3 και 4. Η αντίδραση είναι δευτέρης τάξης ως προς A , πρώτης τάξης ως προς B και τρίτης τάξης συνολικά.

Με την σειρά παραδειγμάτων που έχουμε παραθέσει γίνεται αντιληπτό ότι από τα πειραματικά δεδομένα και μόνο είναι δυνατό να συμπεράνει κανείς την τάξη μιας αντίδρασης, δηλαδή τον βαθμό εξάρτησης της από τις συγκεντρώσεις των διαφόρων αντιδρώντων. Η τάξη μιας αντίδρασης έχει και κάτι να μας πει για την μοριακότητα της, δηλαδή τον πιθανό μηχανισμό με τον οποίο μεταβάλλονται τα αντιδρώντα σε προϊόντα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που έχουμε την στοιχειομετρική σχέση



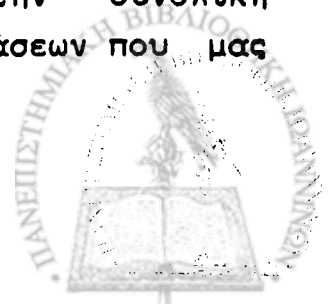
και την κλητική εξίσωση για την συγκεκριμένη αντίδραση

$$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2 [B]$$

τότε θα συμπεράνουμε ότι η αντίδραση είναι δευτέρης τάξης και ότι η μοριακότητα της αντίδρασης είναι:



δηλαδή ότι ένα μόριο A και ένα μόριο B θα μας δώσουν ένα μόριο Γ και ένα μόριο Δ , ανεξάρτητα από τους στοιχειομετρικούς συντελεστές α, β, γ , και δ . Όπως θα δούμε και παρακάτω η σημασία της μοριακότητας είναι ότι αυτή πρέπει να είναι η αντίδραση με την μικρότερη ταχύτητα που καθορίζει και την συνολική ταχύτητα, μέσα στο σύνολο των επι μέρους αντιδράσεων που μας δίνουν το



18.4 θεωρίες για τις ταχύτητες αντίδρασης: μοριακές συγκρούσεις.

Η πιο απλή θεωρία για την εξάρτηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις ορισμένων αντιδρώντων είναι αυτή των μοριακών συγκρούσεων. Στην ουσία η θεωρία υποθέτει ότι για να επέλθει η μετατροπή αντιδρώντων σε προϊόντα θα πρέπει να προηγηθεί σύγκρουση μεταξύ των αντιδρώντων σε μοριακό λόγο αντιδρώντων όπως προβλέπεται από την κινητική εξίσωση. Αν δηλαδή στην αντίδραση

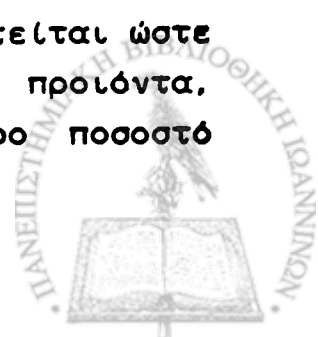


η κινητική εξίσωση βρεθεί πειραματικά να είναι:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2[B]$$

τότε το μοριακό "αντιδρόν σύμπλοκο" αποτελείται από δύο μόρια A και ένα μόριο B.

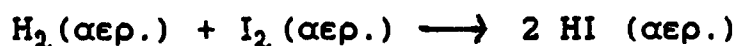
Όσο απλοϊκή και αν μας φαίνεται η θεωρία των μοριακών συγκρούσεων εξηγεί ορισμένες σημαντικές παρατηρήσεις σχετικά με την ταχύτητα της αντίδρασης. Πρώτα απ'όλα, η ταχύτητα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, ή όσο πιο μεγάλες οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων τόσο αυξάνουν οι μοριακές συγκρούσεις ανά μονάδα χρόνου. Εφ'όσον οι μοριακές συγκρούσεις οδηγούν στην μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, τότε οι υψηλές συγκεντρώσεις με τις αυξημένες μοριακές συγκρούσεις οδηγούν στην αύξηση της ταχύτητας. Κατά δεύτερο λόγο, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Σύμφωνα με την κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά Maxwell (Κεφάλαιο 2), το κλάσμα των μορίων που έχει ταχύτητα U_A είναι μεγαλύτερο όσο αυξάνει η θερμοκρασία. Αν θεωρήσουμε ότι U_A είναι η ελάχιστη ταχύτητα σύγκρουσης που απαιτείται ώστε τα αντιδρώντα, αφού συγκρουστούν, να μετατραπούν σε προϊόντα, τότε αυτή την ταχύτητα θα την έχει ένα μεγαλύτερο ποσοστό μορίων όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.



18.5 Θεωρίες για τη δραστηριότητα του δραστηριοποιημένου συμπλόκου, κατά τον μηχανισμό της αντίδρασης

Η θεωρία των μοριακών συμπλόκων υποστηρίζει ότι η σύγκρουση αντιδρώντων που έχουν τις απαιτούμενες ταχύτητες είναι ικανή να οδηγήσει στον σχηματισμό προϊόντων. Ομως αυτή δεν εξηγεί καθόλου γιατί σε ορισμένες περιπτώσεις αντιδρώντα σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, και συνεπώς μοριακές ταχύτητες, δεν οδηγούν σε μεγάλες ταχύτητες αντίδρασης. Ο λόγος είναι ότι όσο κοντά πλησιάζουν τα αντιδρώντα μεταξύ τους τόσο σπουδαιότερο ρόλο παίζουν οι τοπικές δυνάμεις (ιοντικές, διπολικές, υδρόφοβες, κλπ.) και ο σωστός προσανατολισμός των αντιδρώντων. Η θεωρία του δραστηριοποιημένου συμπλόκου προβλέπει ότι υπάρχει μια ενδιάμεση κατάσταση (σύμπλοκο) μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων. Το σύμπλοκο αυτό δεν είναι ούτε τα ελεύθερα αντιδρώντα ούτε τα ελεύθερα προϊόντα αλλά μια ενδιάμεση χημική οντότητα. Επίσης, το σύμπλοκο έχει πολύ μικρή περίοδο ζωής. Σε πολύ λίγες περιπτώσεις κάτω από ειδικές συνθήκες έχουν χαρακτηριστεί δραστηριοποιημένα σύμπλοκα (κυρίως από τα φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά τους). Εκείνο όμως που έχει μεγαλύτερη σημασία είναι ότι το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο είναι μια πολύ καλή έννοια δια μέσου της οποίας μπορούμε να κατανοήσουμε πως προχωρεί μια αντίδραση από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.

Ας πάρουμε σαν παράδειγμα την αντίδραση των αερίων υδρογόνου και ιωδίου για την παραγωγή υδροιωδίου.



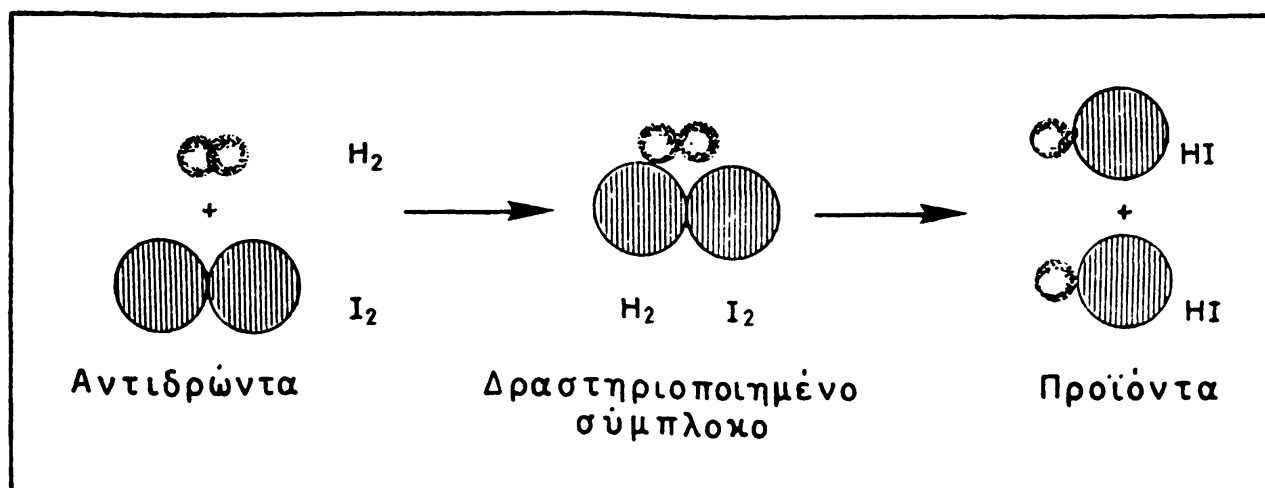
που έχει κινητική εξίσωση:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = -k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

δηλαδή εξαρτάται η ταχύτητα της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των H_2 και I_2 .

Σε αυτή την αντίδραση θα σπάσει ένας δεσμός H-H και ένας δεσμός I-I και θα δημιουργηθούν δύο δεσμοί H-I. Ένας πιθανός





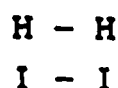
ΣΧΗΜΑ 18.3 Πιθανός δρόμος αντίδρασης $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$. Το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο αποτελείται από τα τέσσερα άτομα σχεδόν σε επαφή όπου σπάζουν οι δεσμοί H-H και I-I και σχηματίζονται δεσμοί H-I .

τρόπος με τον οποίο γίνεται αυτό είναι ο εικονιζόμενος στο Σχήμα 18.3.

Αναλύοντας την σειρά των γεγονότων σύμφωνα με την θεωρία των χημικών δεσμών (Κεφάλαια 9,10) έχουμε τα εξής:

1. Οι δεσμοί H-H και I-I είναι ομοιοπολικοί χωρίς καθόλου πολικότητα.
2. Αντίθετα, ο δεσμός H-I είναι ομοιοπολικός με μια πολικότητα όμως, αφού υπάρχει αξιολογημένη διαφορά μεταξύ της ηλεκτροαρνητικότητας του ιωδίου και του υδρογόνου.

Αρα στην προσέγγιση των μορίων υδρογόνου και ιωδίου η μόνη παραγωγική διάταξη είναι:



όπου το κάθε άτομο υδρογόνου έχει απέναντι του ένα άτομο ιωδίου. Αρα εκτός από τις δυνάμεις των δύο χημικών δεσμών H-H και I-I αναπτύσσονται και δυνάμεις μεταξύ των ατόμων H και I . Αυτές οι δυνάμεις είναι λοχυρότερες από τις προηγούμενες επειδή υπάρχει διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ υδρογόνου και ιωδίου. Έτσι το κάθε ιώδιο θα έλκει με μεγαλύτερη δύναμη το ηλεκτρόνιο του υδρογόνου παρά το ηλεκτρόνιο του άλλου ιωδίου. Επίσης η ελκτική δύναμη του ιωδίου προς το ηλεκτρόνιο του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη δύναμη του

άλλου υδρογόνου ή ιωδίου
θα οδηγήσει και σε
δημιουργία δεσμών H-I

Αν η προσέγγιση ήταν



τότε η έλξη μεταξύ των ατόμων που δεν είναι ακριβώς απέναντι
το ένα από το άλλο θα ήταν πολύ μικρότερη και θα μετριαζόταν
από την δύναμη των ήδη υπάρχοντων χημικών δεσμών (H-H και
I-I).

Οπότε η διάταξη των μορίων



θεωρείται το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο το οποίο είναι το
υποχρεωτικό μονοπάτι μέσα από το οποίο θα περάσουν τα
αντιδρώντα για να καταστούν προϊόντα.

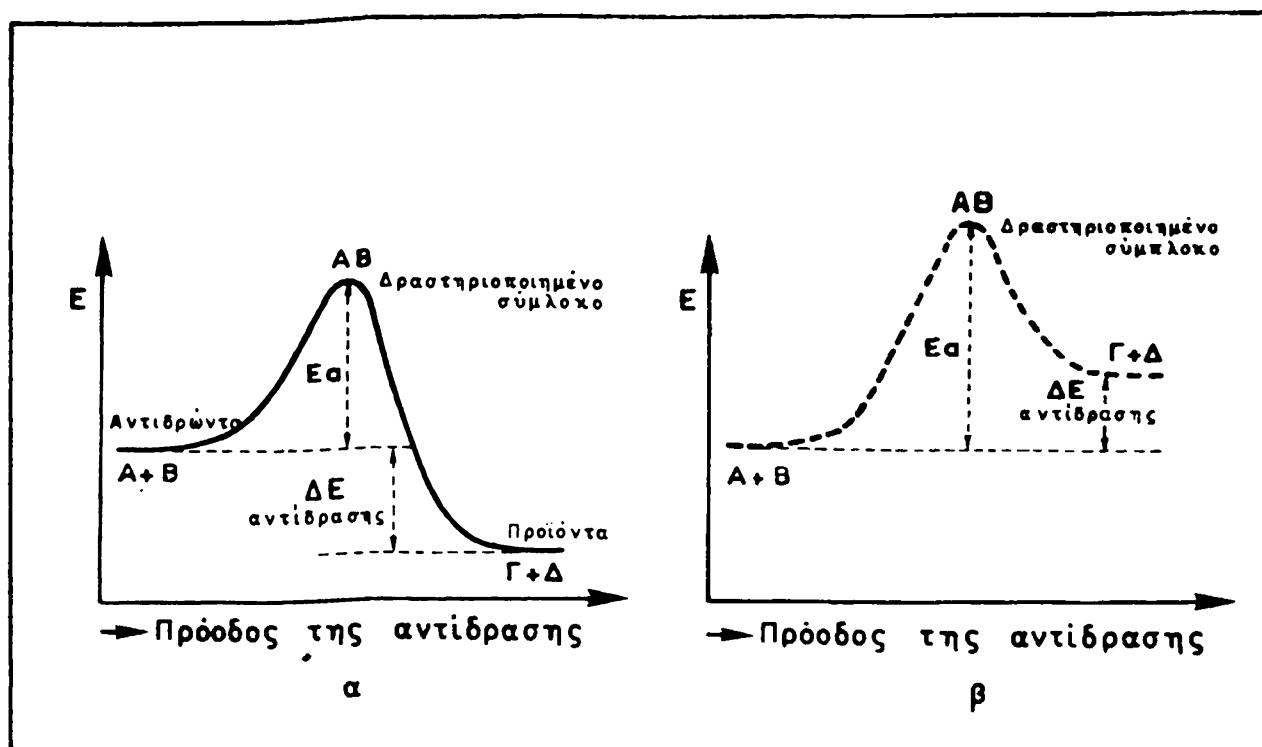
Οι φοιτητές μπορούν να σκεφτούν πάρα πολλά παραδείγματα
και να γράψουν το υποτιθέμενο δραστηριοποιημένο σύμπλοκο. Η
κατάσταση στην οποία βρίσκεται το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο
ονομάζεται και κατάσταση μετάπτωσης, επειδή το σύμπλοκο θα
μεταπέσει από τα αντιδρώντα στα προϊόντα.

18.6 Ενέργεια δραστηριοποίησης.

Η θεωρία του δραστηριοποιημένου συμπλόκου μας φέρνει
κοντά στην λεγόμενη ενέργεια δραστηριοποίησης μιας αντίδρασης.
Σαν ενέργεια δραστηριοποίησης θεωρούμε την διαφορά ενέργειας
μεταξύ του δραστηριοποιημένου συμπλόκου και των αντιδρώντων
(Σχήμα 18.4).

Το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο σαν ενδιάμεση κατάσταση
μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι μια ένωση με
ψηλότερη ενέργεια από τα προϊόντα ή τα αντιδρώντα. Άλλωστε στο
δραστηριοποιημένο σύμπλοκο κανένας δεσμός δεν έχει σπάσει ούτε
και κανένας έχει δημιουργηθεί. Όπως δείξαμε στην προηγούμενη
παράγραφο έχουμε μια πληθώρα αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που





ΣΧΗΜΑ 18.4 Ενεργειακό διάγραμμα της προόδου μιας αντίδρασης. Ανεξάρτητα από το αν η αντίδραση είναι εξεργονική (α) ή ενδεργονική (β), το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο AB έχει πάντα μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

ακόμη δεν έχει φτάσει στο σημείο του σχηματισμού των προϊόντων.

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του δραστηριοποιημένου συμπλόκου και των αντιδρώντων ονομάζεται ενέργεια δραστηριοποίησης. Με βάση το διάγραμμα έχουμε στο Σχήμα 18.4 που είναι κατανοητό ότι η ενέργεια δραστηριοποίησης είναι ένας ενεργειακός φραγμός που πρέπει να υπερπηδηθεί από τα αντιδρώντα πρώτου καταλήξουν σε προϊόντα. Οπότε όσο πιο μεγάλος είναι ο φραγμός τόσο πιο μικρό θα είναι το ποσοστό των αντιδρώντων που τα υπερπηδούν ανά μονάδα χρόνου. Δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενέργειας δραστηριοποίησης. Ο Σουηδός χημικός Arrhenius μελέτησε πειραματικά την ταχύτητα διαφόρων αντιδράσεων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η εξάρτηση της κινητικής σταθεράς k από την ενέργεια δραστηριοποίησης E_a και την απόλυτη θερμοκρασία T είναι:

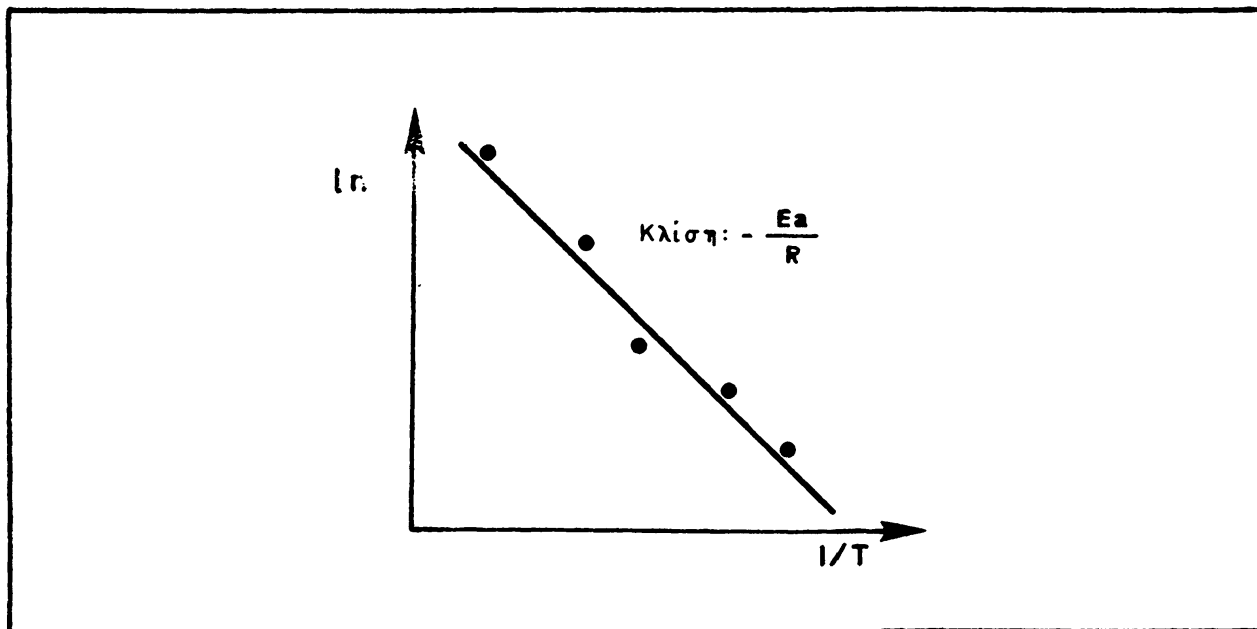
$$k = A e^{-E_a/RT}$$



όπου η A είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την αντίδραση. Αν λογαριθμίσουμε με βάση το e την εξίσωση Arrhenius, τότε θα έχουμε:

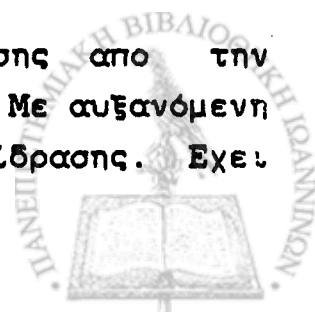
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Και οι δύο μορφές της εξίσωσης είναι γνωστές σαν εξίσωση Arrhenius. Σε μια οποιαδήποτε αντίδραση η ταχύτητα, και συνεπώς η σταθερά k , μεταβάλλεται ανάλογα με την θερμοκρασία, ενώ η ενέργεια δραστηριοποίησης E_a είναι σταθερή. Άρα μια γραφική παράσταση του $\ln k$ σε σχέση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας $1/T$ θα μας δώσει μια ευθεία γραμμή με κλίση $-E_a/R$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 18.5. Έτσι είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ενέργεια δραστηριοποίησης μιας συγκεκριμένης αντίδρασης.



ΣΧΗΜΑ 18.5 Μεταβολή του $\ln k$ μιας αντίδρασης σε συνάρτηση με το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας $1/T$. Η κλίση της ευθείας γραμμής, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα, είναι $-E_a/R$. Από μια τέτοια γραφική παράσταση μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια δραστηριοποίησης, E_a , για την συγκεκριμένη αντίδραση.

Η εξάρτηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης από την θερμοκρασία φαίνεται στην εξίσωση του Arrhenius. Με αυξανόμενη θερμοκρασία αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Έχει



παρατηρηθεί για πάρα πολλές αντιδράσεις ότι εφ'όσον περιοριστούμε σε θερμοκρασίες μεταξύ 4-37 °C ισχύει ένας εμπειρικός κανόνας που ονομάζουμε κανόνα του T+10, δηλαδή ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης διπλασιάζεται αν η αντίδραση γίνει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη κατά 10 °C.

Αυτός ο εμπειρικός κανόνας είναι χρήσιμος σ'εκείνες τις περιπτώσεις που έχουμε κινητικά δεδομένα για την αντίδραση σε μια θερμοκρασία και θέλουμε να τα μετατρέψουμε σε δεδομένα για μια άλλη θερμοκρασία μεγαλύτερη ή μικρότερη κατά 10 °C.

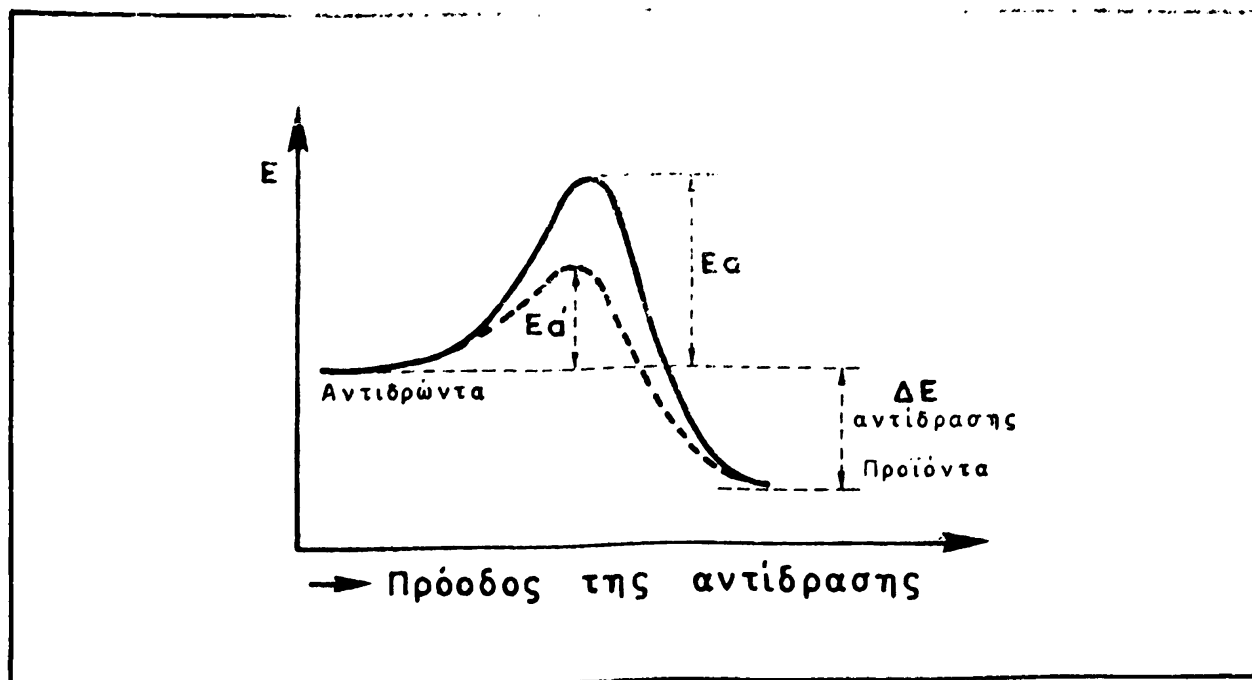
18.7 Κατάλυση χημικών αντιδράσεων. Ενζυμα.

Έχετε ήδη ακούσει από το λύκειο ότι πολλές χημικές αντιδράσεις επιταχύνονται με την προσθήκη καταλύτη. Ο καταλύτης είναι μία ουσία που δεν αλλοιώνεται καθόλου από την αντίδραση αλλά επιταχύνει την ταχύτητα μιας συγκεκριμένης αντίδρασης. Δεν αλλοιώνει καθόλου την χημική ισορροπία μιας αντίδρασης που όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 12 είναι και αυτή μια έκφραση της διαφοράς μεταξύ ενέργειας αντιδρώντων και προϊόντων. Για παράδειγμα, αν στην κλασσική αντίδραση



τα προϊόντα RCOOR' και H₂O αποτελούν το 70% και τα αντιδρώντα το 30% των μορίων όταν επέλθει ισορροπία, με την προσθήκη καταλύτη η ισορροπία δεν θα διαταραχθεί καθόλου. Εκείνο που θα αλλάξει σημαντικά είναι ο χρόνος που θα απαιτηθεί για να επέλθει η ισορροπία, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης. Αν για παράδειγμα, χωρίς καταλύτη η αντίδραση έφτανε σε ισορροπία σε 1 ώρα, με την προσθήκη καταλύτη ο χρόνος μπορεί και να είναι μόνο μερικά λεπτά!

Πως δρουν όμως οι καταλύτες; Στο μοριακό επίπεδο ο κάθε καταλύτης έχει διαφορετικού τύπου αλληλεπιδράσεις με τα αντιδρώντα (υδρόφοβες, υδρόφιλες, κλπ.). Όλοι όμως ανεξάρτητα οι καταλύτες ελαττώνουν την ενέργεια δραστικοποίησης της συγκεκριμένης αντίδρασης που καταλύουν (Σχήμα 18.6). Η εξίσωση



ΣΧΗΜΑ 18.6 Μεταβολή της ενέργειας δραστηριοποίησης (και του ενεργειακού διαγράμματος πρόοδου της αντίδρασης) με την προσθήκη καταλύτη. (—) : χημική αντίδραση χωρίς καταλύτη. (---) : χημική αντίδραση με καταλύτη. Η "ενέργεια", μπορεί να αναφέρεται σε ολική ενέργεια ή ενθαλπία ή ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs. Η μορφή του σχήματος παραμένει η ίδια.

Arrhenius προδικάζει ότι ο λογάριθμος της κινητικής σταθεράς μιας αντίδρασης είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενέργειας δραστηριοποίησής της. Άρα η ελάττωση της ενέργειας δραστηριοποίησης εξ αιτίας της προσθήκης καταλύτη οδηγεί στην λογαριθμική αύξηση της κινητικής σταθεράς, δηλαδή της ταχύτητας της αντίδρασης.

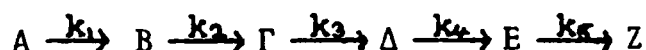
Η σπουδαιότητα των καταλυτών σε όλες τις εφαρμογές της χημείας είναι μεγάλη. Στην βιομηχανική παραγωγή υλικών, σαφώς παίζει ουσιαστικό ρόλο το να μπορεί μια αντίδραση να περατώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα με την προσθήκη καταλύτη.

Στους ζώντες οργανισμούς οι καταλύτες είναι όλοι ανεξαιρέτα πρωτεΐνες (ένζυμα), και επιταχύνουν τις αντιδράσεις που επιτελούνται μέσα στους οργανισμούς κατά τουλάχιστον 10^5 ! Σε ένα πολύπλοκο ζωντανό οργανισμό, όπως είναι ο άνθρωπος, μπορεί σε κάθε κύτταρό του σε κάθε στιγμή να επιτελούνται πάνω από χίλιες διαφορετικές χημικές αντιδράσεις. Όλες ανεξαιρέτα οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από ένζυμα, η κάθε αντίδραση

απο το δικό της ειδικό ένζυμο. Με αυτό τον τρόπο οι ζωντανοί οργανισμοί φτειάζουν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα όλες τις ουσίες που τους χρειάζονται και ανταποκρίνονται σε ελάχιστο χρόνο σε ραγδαίες μεταβολές στο περιβάλλον για να προστατευτούν και να μην εξαφανιστούν.

18.8 Διαδοχικές αντιδράσεις.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μία σειρά απο αντιδράσεις όπου τα προϊόντα της μιας είναι αντιδρώντα της δεύτερης, κλπ. Για απλοποίηση της κατάστασης θα θεωρήσουμε ότι κάθε αντίδραση έχει ένα μόνο αντιδρόν και ένα προϊόν:



όπου k_1 , k_2 , k_3 , k_4 και k_5 είναι οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές για την κάθε επί μέρους αντίδραση. Σε μια τέτοια σειρά αντιδράσεων η ταχύτητα της ολικής αντίδρασης



θα είναι μια μαθηματική έκφραση όλων των κινητικών σταθερών και των αρχικών συγκεντρώσεων της κάθε ουσίας που συμμετέχει στην αντίδραση.

Αν όμως κάποια απο τις αντιδράσεις έχει κινητική σταθερά αισθητά μικρότερη (τουλάχιστον 10 φορές) απο την αμέσως επόμενη σε μέγεθος σταθερά, τότε αυτή η αντίδραση θα είναι η καθοριστική για την ταχύτητα αντίδραση (rate - determining reaction). Για παράδειγμα ας υποθέσουμε ότι οι τιμές των σταθερών πιο πάνω είναι:

$$k_1 = 2 \times 10^4$$

$$k_2 = 3 \times 10^5$$

$$k_3 = 5 \times 10^2$$

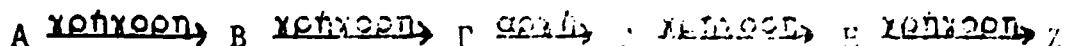
$$k_4 = 6,5 \times 10^4$$

$$k_5 = 1,5 \times 10^5$$

τότε βλέπουμε ότι η k_3 είναι 40 φορές μικρότερη απο την επόμενη μεγαλύτερη σε μέγεθος σταθερά (την k_4), άρα η αντίδραση $\Gamma \rightarrow \Delta$ θα είναι η καθοριστική για την ολική



ταχύτητα, αντίδραση. Η αντίδραση είναι ελεύθερη, εκτός από την k , προσδιορίζεται από την αντίδραση τότε θα έχουμε:



Δηλαδή το Α γρήγορα θα μετατραπεί σε Β και μετά σε Γ. Το Γ όμως θα μετατραπεί σχετικά αργά στο Δ. Το Δ όμως γρήγορα θα μετατραπεί σε Ε και στην συνέχεια στο τελικό προϊόν Ζ.

Άρα η "στενωπός" (bottleneck) βρίσκεται στην αντίδραση $\Gamma \rightarrow \Delta$ που είναι αργή και αυτή καθορίζει την ταχύτητα της ολικής αντίδρασης.

Η βλοχημεία αποτελείται κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό από μεταβολικούς δρόμους με διαδοχικές αντιδράσεις, ορισμένες πιο αργές και τις άλλες (εννοούμε συγκριτικά μια και οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από ένζυμα και έχουν πολύ πιο μεγάλες κινητικές σταθερές απ'ότι οι αντίστοιχες χωρίς καταλύτη). Οπότε οι αργές αντιδράσεις σε κάθε μεταβολικό δρόμο θα είναι αυτές που θα καθορίσουν την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

18.9 Θερμοδυναμική και Κινητική σταθερότητα.

Απο το Σχήμα 18.4 συμπεραίνουμε ότι η ενέργεια δραστηριοποίησης μιας αντίδρασης και η ενέργεια αντίδρασης είναι δύο διαφορετικά πράγματα ανεξάρτητα μεταξύ τους. Δηλαδή το αν τα προϊόντα έχουν μικρότερη ή μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντιδρώντα (εξερχονική ή ενδερχονική αντίδραση αντίστοιχα) είναι ανεξάρτητο από την ενέργεια που απαιτείται για να φτάσουν τα αντιδρώντα στο δραστηριοποιημένο σύμπλοκο, και απ'εκεί στα προϊόντα.

Η ενέργεια μιας αντίδρασης (ενθαλπία, ελεύθερη ενέργεια, κλπ.) αφορά το αν η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει χωρίς την προσθήκη έξωθεν ενέργειας ή όχι. Επιπρόσθετα είδαμε ότι η ελεύθερη ενέργεια ΔG μιας αντίδρασης κάτω από συνθήκες ισορροπίας είναι:

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K_c$$



άρα η διαφορά ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται και από την σταθερά ισορροπίας, δηλαδή το ποσοστό αντιδρώντων που θα έχουν μετατραπεί σε προϊόντα όταν έχει επέλθει ισορροπία. Ωστε η θερμοδυναμική θεώρηση μιας αντίδρασης έχει να κάνει με το ενεργειακό ισοζύγιο και την σταθερά ισορροπίας.

Γι' αυτό ορίζουμε μια αντίδραση, ή τα συγκεκριμένα αντιδρώντα, σαν θερμοδυναμικά σταθερά αν η αντίδραση είναι ενδοθερμική οπότε δεν γίνεται μετατροπή σε προϊόντα χωρίς την προσθήκη έξωθεν ενέργειας. Ενώ αντίθετα μια αντίδραση είναι θερμοδυναμικά ασταθής αν είναι εξωθερμική και τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα χωρίς την προσθήκη έξωθεν ενέργειας. Τίποτε από τα πιο πάνω δεν προδικάζει το πόσο γρήγορα θα προχωρήσει η συγκεκριμένη αντίδραση.

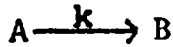
Η ταχύτητά της αντίδρασης εξαρτάται, όπως είδαμε, από την ενέργεια δραστηριοποίησης E_a . Αντιδράσεις με μικρή ενέργεια δραστηριοποίησης (συνεπώς μεγάλη κινητική σταθερά) ονομάζονται κινητικά ασταθεις, επειδή μπορούν να γίνουν πολύ γρήγορα. Αντίθετα αντιδράσεις που έχουν μεγάλη ενέργεια δραστηριοποίησης ονομάζονται κινητικά σταθερές. Δεν υπάρχει κανένας συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας δραστηριοποίησης, E_a , και της διαφοράς ενέργειας, μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων, ΔΕ. Οπότε είναι δυνατόν να έχουμε εξωθερμικές αντιδράσεις που γίνονται είτε πολύ αργά είτε πολύ γρήγορα, όπως έχουμε και ενδοθερμικές αντιδράσεις που, εφ' όσον υπάρχει η απαιτούμενη ενέργεια, προχωρούν πολύ αργά ή πολύ γρήγορα.

Χωρίς αμφιβολία τόσο τα θερμοδυναμικά όσο και τα κινητικά δεδομένα μιας αντίδρασης ανάγονται στις μοριακές ιδιότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όμως δεν έχουν αναπτυχθεί κανόνες βάσει των οποίων να μπορούμε να εξάγουμε τα αναγκαία συμπεράσματα. Γι' αυτό παραμένουμε μόνο στις παρατηρήσεις και τα πειραματικά δεδομένα για να αποφασίσουμε για την θερμοδυναμική και κινητική φύση κάθε συγκεκριμένης αντίδρασης.



18.10 Ολοκληρωμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης αντίδρασης πρώτης τάξης. Περίοδος ημιζωής.

Αν πάρουμε την διαφορική εξίσωση για την αντίδραση πρώτης τάξης



που είναι:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

διαχωρίζοντας κάθε μεταβλητή στην μία πλευρά της εξίσωσης έχουμε:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

με αρχικές συνθήκες για $t=0$ $A=A_0$ και για $t=t$ $A=A_t$, έχουμε με ολοκλήρωση και από τις δύο πλευρές:

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt$$

$$\eta \quad \ln [A] \Big|_{A_0}^{A_t} = -k t \Big|_0^t$$

$$\eta \quad \ln A_t/A_0 = -k t$$

$$\eta \quad A_t/A_0 = e^{-kt}$$

$$\text{και} \quad A_t = A_0 e^{-kt}$$

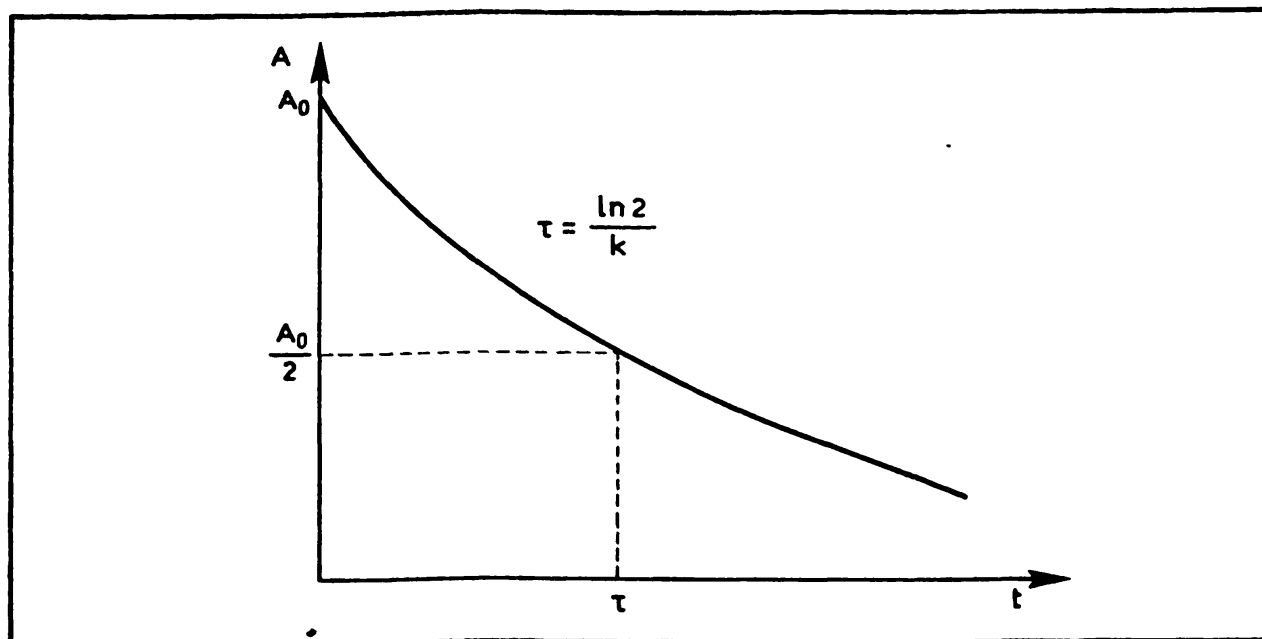
Η εξίσωση αυτή ανταποκρίνεται στην καμπύλη που διαγράφεται στο Σχήμα 18.1 και είναι μια φθίνουσα λογαριθμική (ή εκθετική) συνάρτηση (Σχήμα 18.7).

Ένα χρήσιμο μέγεθος για πολλές αντιδράσεις είναι η λεγόμενη περίοδος ημιζωής, t , δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να μετατραπεί το ήμισυ του αντιδρώντος σε προϊόν.

Για να βρούμε την περίοδο ημιζωής κάνουμε τον ακόλουθο συλλογισμό:

Στην εξίσωση $A_t = A_0 e^{-kt}$ όταν $A_t = A_0/2$, τότε $t = \tau$ δηλαδή περίοδο ημιζωής.





ΣΧΗΜΑ 18.7 Μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο για αντίδραση πρώτης τάξης. Όταν $A = A_0 / 2$ τότε $t = \tau$ ή την περίοδο ημιζωής που ισούται με $\ln 2/k$.

Οπότε: $A_0/2 = A_0 e^{-k\tau}$

ή $A_0 = 2 A_0 e^{-k\tau}$

ή $1 = 2 e^{-k\tau}$

Λογαριθμίζοντας και από τις δύο πλευρές έχουμε:

$$0 = \ln 2 - k\tau$$

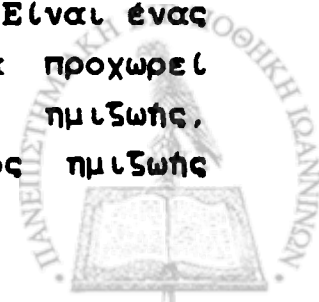
ή $k\tau = \ln 2$

ή $\tau = \ln 2 / k$

ή $\tau = 0,693 / k$

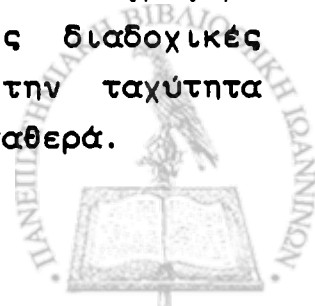
Άρα η περίοδος ημιζωής μιας αντίδρασης πρώτης τάξης είναι συνάρτηση μόνο της κινητικής σταθεράς.

Η περίοδος ημιζωής χρησιμοποιείται για πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα ανεξάρτητα με το αν η κινητική τους συμπεριφορά είναι αυτή της αντίδρασης πρώτης τάξης. Είναι ένας πολύ χρήσιμος τρόπος για να καταλάβουμε πόσο γρήγορα προχωρεί μια αντίδραση ή μια διεργασία. Μικρή περίοδος ημιζωής, υποδηλώνει γρήγορη αντίδραση ενώ μεγάλη περίοδος ημιζωής υποδηλώνει αργή αντίδραση.



18.11 Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο αυτό θα συζητήσουμε μερικά από τα χαρακτηριστικά των χημικών αντιδράσεων. Μάλιστα θα αναφερθούμε στην περίπτωση που υπάρχουν οι διάφοροι παράγοντες στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Σαν κύριους παράγοντες εξετάσαμε την φύση της συγκεντρώσεως αντιδρώντων, θερμοκρασία, επιφάνεια αντίδρασης για ετερογενείς και αντιδράσεις και παρουσία ή όχι καταλύτη. Είδαμε ότι η κινητική εξίσωση κάθε αντίδρασης προσδιορίζεται με βάση τις πειραματικές μετρήσεις και δεν έχει αναγκαστικά άμεση αντιστοιχία με την στοιχειομετρία της αντίδρασης. Ανάλογα με τον βαθμό εξάρτησης της ταχύτητας από τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων οι αντιδράσεις θεωρούνται μηδενικής, πρώτης, δεύτερης, τρίτης τάξης κ.ο.κ. Οι κυριώτερες θεωρίες για την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι αυτή των μοριακών συγκρούσεων που θεωρεί την κάθε αντίδραση απλώς σαν προίόν της σύγκρουσης αντιδρώντων κάτω από κατάλληλη γωνία και επαρκή ταχύτητα και η θεωρία του δραστηριοποιημένου συμπλόκου που θεωρεί ότι μια βραχύβια χημική ουσία, το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο είναι απαραίτητο ενδιάμεσο για την μετάβαση από αντιδρώντα σε προίοντα. Το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο απαιτεί ενέργεια για να σχηματιστεί που την ονομάζουμε ενέργεια δραστηριοποίησης. Όσο πιο μικρή είναι η ενέργεια δραστηριοποίησης τόσο πιο εύκολα σχηματίζεται το δραστηριοποιημένο σύμπλοκο και συνεπώς τόσο πιο γρήγορα προχωρεί μια αντίδραση. Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να προχωρήσουν ακόμη πιο γρήγορα εφ'όσον υπάρχουν οι κατάλληλοι καταλύτες. Οι καταλύτες, χωρίς να αλλοιώνονται χημικά οι ίδιοι ελαττώνουν την ενέργεια δραστηριοποίησης μιας αντίδρασης και έτσι την επιταχύνουν. Δεν επηρεάζουν όμως καθόλου την τελική ισορροπία μιας αντίδρασης που συσχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs της αντίδρασης. Τα ένζυμα είναι οι βιολογικοί καταλύτες που χρησιμοποιούν όλοι οι ζώντες οργανισμοί για την πολύ γρήγορη επιτέλεση όλων των χημικών τους διεργασιών. Στις διαδοχικές αντιδράσεις επισημαίνουμε ότι η καθοριστική για την ταχύτητα αντίδραση είναι αυτή με την μικρότερη κινητική σταθερά.

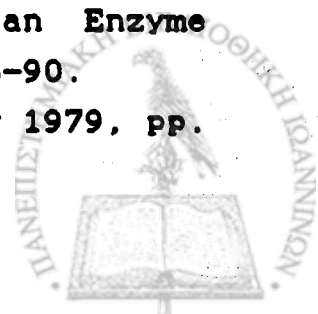


Σημειώνουμε επίσης ότι θερμοδυναμικά σταθερές ενώσεις και αντιδρώντα είναι κάθε τι που δεν αντιδρά χωρίς χορήγηση έξωθεν ενέργειας. Ενώ κινητικά σταθερές ενώσεις και αντιδρώντα είναι κάθε τι που έχει μικρή κινητική σταθερά, ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι ενδοθερμική ή εξωθερμική. Η κινητική σταθερότητα δεν προϋποθέτει θερμοδυναμική σταθερότητα και το αντίθετο. Τέλος η ολοκληρωμένη μορφή της κινητικής εξίσωσης για αντιδράσεις πρώτης τάξης μας δίνει και μια πολύ απλή εξίσωση για την περίοδο ημιζωής της αντίδρασης.

Σε όλα τα κεφάλαια μέχρι τώρα αναφερθήκαμε σε πειραματικές μετρήσεις και δεδομένα. Θα πρέπει λοιπόν να στρέψουμε την προσοχή μας και στις πειραματικές μεθόδους που έχουν την μεγαλύτερη χρησιμότητα και εφαρμογή στη βιολογική χημεία.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- D.G.Truhlar "Interpretation of the Activation Energy" J.Chem. Education 55, 308 (1978).
- D.Edelson "The New Look in Chemical Kinetics" J.Chem. Education 52, 642 (1975).
- L.Salem "Orbital Interaction and Reaction Paths" Chem. in Britain 5, 449 (1969).
- J.O.Edwards, E.F.Greene and J.Ross "From Stoichiometry and Rate Law to Mechanism" J.Chem.Education 45, 372 (1968).
- L.Faller "Relaxation Methods in Chemistry" Scientific American, May 1969, pp. 30-41.
- V.Haensel, R.L.Burtwell Jr. "Catalysis" Scientific American December 1971, pp. 46-58.
- D.C. Phillips "The 3-Dimensional Structure of an Enzyme Molecule" Scientific American, November 1966, pp. 78-90.
- A.M.Ronn "Laser Chemistry", Scientific American, May 1979, pp. 114-125.



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

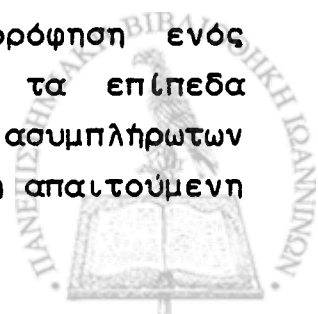
19.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο κεφάλαιο είχαμε μελετήσει μερικά από τα πρώτα ουσιαστικά πειράματα χημείας κατά την αναγέννηση. Μεταξύ άλλων αναφέραμε την σπουδαιότητα των οργάνων ακριβείας για την λήψη αξιόπιστων και επαναλήψιμων μετρήσεων. Από εκείνη την εποχή η χημεία έχει προχωρήσει πάρα πολύ, σε τέτοιο σημείο μάλιστα ώστε να μπορεί να ανιχνεύει ουσίες που αποτελούν ένα απειροελάχιστο (μερικές φορές ένα δις-εκατομμυριοστό!) μέρος του μείγματος ή του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται. Οι τρομερές αυτές δυνατότητες της αναλυτικής χημείας βρίσκουν καθημερινή εφαρμογή σε σχεδόν όλες τις ανθρώπινες δραστηριότητες, από την γεωργία, την υγεία, την βιομηχανία, τον έλεγχο του περιβάλλοντος κλπ.

Εμείς σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε τις σπουδαιότερες αναλυτικές μεθόδους που είναι κατά κανόνα φασματοφωτομετρικές. Για μερικές από αυτές, όπως ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός θα σκιαγραφήσουμε και την εκπληκτική του εξέλιξη από φυσικό φαινόμενο σε μέθοδο ταυτοποίησης οργανικών ουσιών, μετά μέθοδο προσδιορισμού δομών πρωτεϊνών και μόλις πρόσφατα διαγνωστικό εργαλείο με μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, για ορισμένες εφαρμογές και από τον αξονικό τομογράφο! Για καλύτερη κατανόηση των όσων θα αναπτύξουμε σε αυτό το κεφάλαιο προτρέπουμε τον φοιτητή να ξαναδιαβάσει τις παραγράφους 7.10 και 10.9 για τα φάσματα απορρόφησης.

19.2 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Όπως αναπτύξαμε στην παράγραφο 7.10 η απορρόφηση ενός ελεύθερου ατόμου στην αέρια φάση εξαρτάται από τα επίπεδα ενέργειας τόσο των συμπληρωμένων όσο και των ασυμπληρωτων στοιβάδων του. Σύμφωνα με τον κανόνα του Planck η απαιτούμενη



ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από μία συμπληρωμένη σε μία μή-συμπληρωμένη τροχιά είναι:

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{μή-συμπλ.}} - E_{\text{συμπλ.}}$$

όπου h η σταθερά του Planck

ν η συχνότητα του απορροφούμενου φωτός

$E_{\text{μή-συμπλ.}}$ η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην μή-συμπληρωμένη τροχιά και

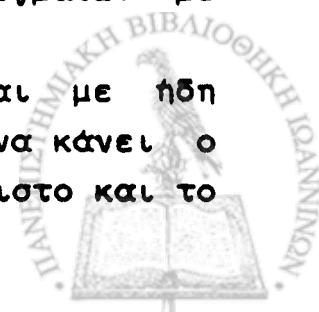
$E_{\text{συμπλ.}}$ η ενέργεια του ηλεκτρονίου στην συμπληρωμένη τροχιά.

Οι τιμές των διαφόρων $E_{\text{μή-συμπλ.}}$ και $E_{\text{συμπλ.}}$ είναι διαφορετικές για το κάθε άτομο. Επιπρόσθετα όλες οι μεταπτώσεις από συμπληρωμένη σε μή-συμπληρωμένη τροχιά δεν έχουν την ίδια πιθανότητα σε όλα τα άτομα. Άρα για δύο διαφορετικά άτομα η μετάπτωση π.χ. από την $2p$ στην $3s$ όχι μόνο δεν θα αντιστοιχεί στην ίδια συχνότητα ν , αλλά θα έχει και διαφορετική πιθανότητα να γίνει ώστε η απορρόφηση να είναι έντονη, αχνή ή ακόμη και ανύπαρκτη.

Η ανίχνευση συγκεκριμένων ατόμων ή ιόντων με τα φασματοσκόπια ατομικής απορρόφησης γίνεται δια μέσου ειδικών για το κάθε άτομο λυχνιών οι οποίες εκπέμπουν μονοχρωματικό φως μήκους κύματος ίσου με αυτό στο οποίο απορροφάει το υπό έρευνα άτομο.

Ένας φωτοπολλαπλασιαστής ελέγχει αν το μονοχρωματικό φως έχει απορροφηθεί σε κάποιο βαθμό από το δείγμα που ελέγχουμε. Η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη της συγκεντρώνσης του συγκεκριμένου ατόμου στο διάλυμα ή μείγμα. Με διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων ως προς το συγκεκριμένο άτομο, μπορούμε να μετρήσουμε τις αντίστοιχες απορροφήσεις και να φτιάξουμε μια πρότυπη καμπύλη, από την οποία και μπορούμε να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις όλων των αγνώστων δειγμάτων με βάση τις αντίστοιχες απορροφήσεις.

Τα πιο πρόσφατα μοντέλα μηχανημάτων έρχονται με ήδη ρυθμισμένες κλίμακες μέτρησης και το μόνο που έχει να κάνει ο χειριστής είναι να επιβεβαιώσει την κλίμακα στο μέγιστο και το

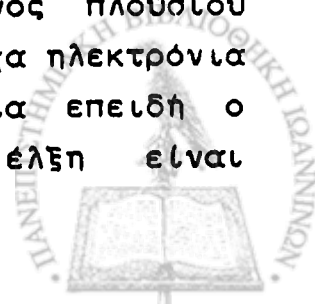


μηδέν της συγκέντρωσης τα οποία είναι κατάλληλα για φασματοφωτόμετρα ατομικής φασματομετρίας. Τα περισσότερα των στοιχείων που αναφέρονται παραπάνω έχουν αναλύσεις. Για πολλές απλές κλίμακες, γρήγορα και εύκολα, K^+ , Na^+ και Ca^{2+} υπάρχουν όργανα με ενσωματωμένες φίλτρα τις αντίστοιχες λυχνίες.

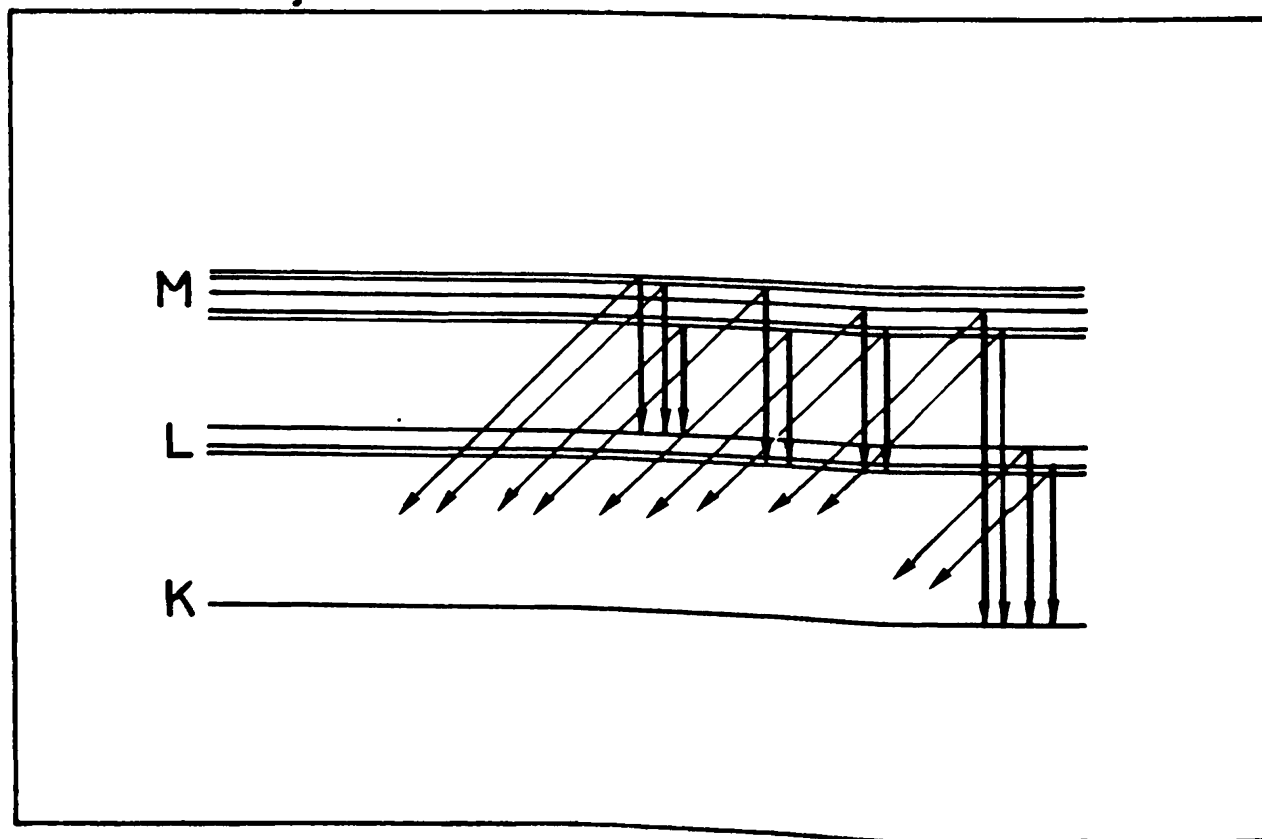
Η ευαισθησία της μεθόδου κυμαίνεται γύρω στο 1-2 m Moles/λίτρο που είναι αρκετά ικανοποιητικό για τον προσδιορισμό κοινών ηλεκτρολυτών στα βιολογικά δείγματα.

19.3 Φθορισμός ακτίνων Χ.

Στο Κεφάλαιο 7 εξηγήσαμε πως παράγονται οι ακτίνες Χ. Δηλαδή ότι αν με κάποιο τρόπο (ακτινοβολία ή υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια) φύγουν ηλεκτρόνια από την $1s$, $2s$ και $2p$ τροχιές (τους K και L φλοιούς με την παραδοσιακή ονοματολογία) προς τις εξώτατες στοιβάδες του στοιχείου τότε δημιουργείται ένα κενό στις αντίστοιχες στοιβάδες. Οπότε οποιοδήποτε από τα ηλεκτρόνια στις εσωτερικές στοιβάδες μπορεί να κατέλθει στην στοιβάδα με κενό ηλεκτρονίου (electron hole) εκπέμποντας ταυτόχρονα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία ονομάζεται ακτίνα Χ. Αν δε υποθέσουμε ότι ένα ηλεκτρόνιο μεγάλης ενέργειας συγκρούεται με ηλεκτρόνιο της K στοιβάδας και το διώχνει, τότε την θέση του μπορεί να πάρει ένα ηλεκτρόνιο από οποιαδήποτε στοιβάδα που ταυτόχρονα θα εκπέμψει και μία ακτίνα Χ. Ομως αυτό το ηλεκτρόνιο που ήρθε στην K στοιβάδα άφησε πίσω του ένα κενό που θα συμπληρωθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας εκπέμποντας τώρα ακτίνες Χ διαφορετικού μήκους κύματος. Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να καλυφθούν όλα τα διαδοχικά κενά ηλεκτρονίων που δημιουργούνται εξ αιτίας της αρχικής απομάκρυνσης του ηλεκτρονίου του K φλοιού. Ωστε μια αφαίρεση ηλεκτρονίου στοιβάδας K ή/και L οδηγεί στην παραγωγή ενός πλούσιου φάσματος ακτίνων Χ. Στο κάθε στοιχείο τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια της ίδιας στοιβάδας έχουν διαφορετική ενέργεια επειδή ο αριθμός πρωτονίων και συνεπώς η πυρηνική έλξη είναι



διαφορετική. Γι'αυτό και η διαφορά ενέργειας μεταξύ των απώτατων στοιβάδων και των φλοιών K και L είναι διαφορετική για κάθε στοιχείο. Αυτό σημαίνει ότι κάθε στοιχείο έχει τις χαρακτηριστικές του ακτίνες X που έχουν διαφορετική ενέργεια, άρα διαφορετικό μήκος κύματος, από τις ακτίνες X οποιουδήποτε άλλου στοιχείου. (Σχήμα 19.1). Άρα είναι δυνατόν σε ένα μείγμα ή διάλυμα να μπορέσουμε να διακρίνουμε την παρουσία στοιχείων σε μικρές ποσότητες (μέρη ανά εκατομμύριο). Ο φθορισμός ακτίνων X έχει βρει πάρα πολλές εφαρμογές στην βιομηχανική χημεία (γρήγορη ανάλυση δειγμάτων ως προς την σύστασή τους), την βιολογία (ανάλυση δειγμάτων για παρουσία ιχνοστοιχείων) και την ιατρική τοξικολογία (ανίχνευση δηλητηριωδών μετάλλων όπως βισμούθιου, υδράργυρου, νικελίου, κλπ.).



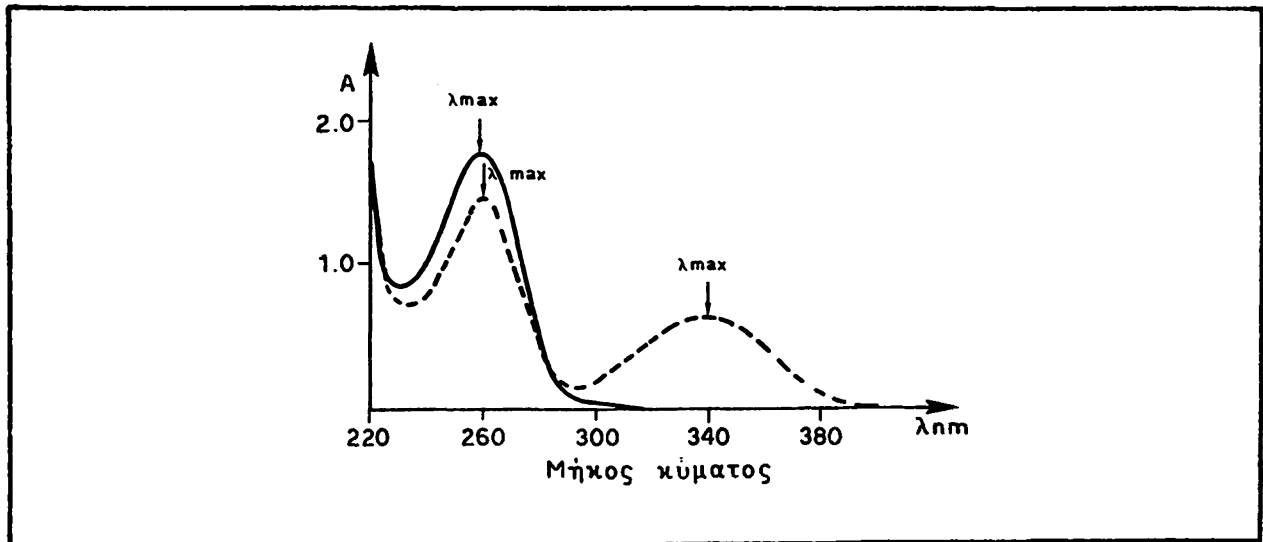
ΣΧΗΜΑ 19.1 Παραγωγή ακτίνων X (K και L σειράς) για ένα υποθετικό άτομο. Απλοποιήσαμε τα επίπεδα ενέργειας για να γίνει κατανοητή η αρχή των ακτίνων X. Οι ακτίνες X K-σειράς εκπέμπονται κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίων από ανώτερους φλοιούς στον φλοιό K που έχει θέση για ένα ηλεκτρόνιο. Παρόμοια, οι ακτίνες X, L σειράς, εκπέμπεται κατά την μετάβαση ηλεκτρονίων από ανώτερες στοιβάδες στην στοιβάδα L, κ.ο.κ.



19.4 Φάσμα απορρόφησης (υπεριώδεις ακτίνες)

Στην παράγραφο 19.3 αναφέραμε ότι η απορρόφηση φωτός από μόρια που περιέχουν ετεροατομικά υπεριώδους. Με δύο λόγια, η απορρόφηση γίνεται στα νέα επίπεδα ενέργειας για διεγερμένο και μη διεγερμένα ηλεκτρόνια σε μόρια που έχουν εκτεταμένους δεσμούς π. Το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει για κάθε μόριο, έχει ορισμένες ιδιαιτερότητες και διαφορές από τα αντίστοιχα των άλλων μορίων. Έχει όμως και αρκετές ομοιότητες με φάσματα άλλων μορίων ώστε να μην είναι ποτέ δυνατόν να γίνει ταυτοποίηση ενός μορίου από το φάσμα απορρόφησης στο ορατό και υπεριώδες.

Για κάθε επιτρεπτή* διεύγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα ενεργειακό επίπεδο σε ένα άλλο αντιστοιχεί μια ταινία απορρόφησης, που έχει σχήμα σαν την καμπύλη πιθανότητας του Gauss. Οι αναλυτικές μας μετρήσεις γίνονται γύρω από το μήκος κύματος λ_{max} όπου η απορρόφηση φωτός από την ουσία είναι στο μέγιστο. Για παράδειγμα, η οξειδωμένη μορφή του NAD^+ απορροφά το μέγιστο σε μήκος κύματος 278 nm. (Σχήμα 19.2). Σχηματικά αν



ΣΧΗΜΑ 19.2 Φάσμα απορρόφησης στο εγγύς υπεριώδες διαλυμάτων NAD^+ (—) ή νικοτιναμιδικό αδενινικό δινουκλεοτίδιο (οξειδωμένη μορφή) και $NADH$ (----) ή αναγωγμένη μορφή του NAD . Τα NAD^+ και $NADH$ είναι παράγωγα της βιταμίνης B_3 , ή νιασίνης.

* Οι κανόνες επιλογής (selection rules) που διέπουν την απορρόφηση του φωτός για συγκεκριμένες μόνο μεταπτώσεις, δεν μας ενδιαφέρουν.



υποθέσουμε ότι έχουμε μια φωτεινή πηγή που εκπέμπει φως έντασης I_0 και μήκους κύματος λ και ότι διαπερνώντας ένα διάλυμα μήκους l η ένταση του φωτός είναι I (Σχήμα 19.3), τότε ορίζουμε σαν απορροφητικότητα (absorbance), A , του διαλύματος σαν

$$A = \log I_0/I$$

δηλαδή αν το διάλυμα δεν απορροφάει καθόλου στο συγκεκριμένο μήκος κύματος λ , τότε $I=I_0$ και $A=\log 1 = 0$.

Οπότε οποιαδήποτε μείωση της I σε σχέση με την I_0 σημαίνει ότι $I_0/I > 1$ άρα $\log (I_0/I) > 0$ δηλαδή $A > 0$.

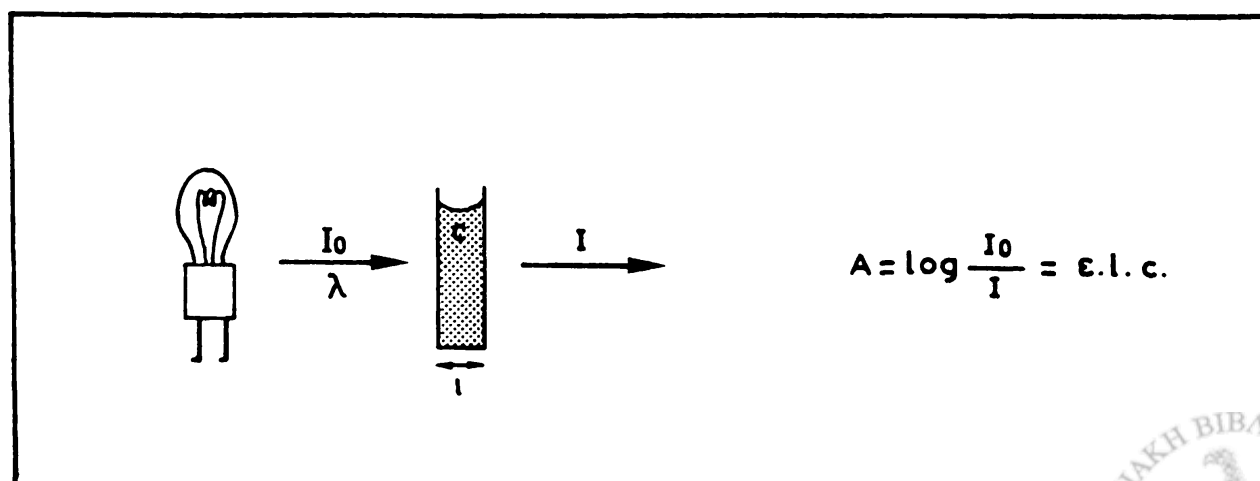
Ωστε οι τιμές της απορροφητικότητας είναι πάντα ίσες ή μεγαλύτερες από το μηδέν. Ένα άλλο μέγεθος, που δεν πολυχρησιμοποιείται πια είναι η επί τοις εκατό διαπερατότητα (per cent transmittance), $\%T$, που ορίζεται σαν

$$\%T = I/I_0 \times 100$$

Η συστηματική μελέτη της απορροφητικότητας μιας ουσίας σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (όπου η ουσία απορροφάει προσπίπτον φως) έδειξε ότι η απορροφητικότητα: 1) αυξάνει γραμμικά με την συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας, 2) αυξάνει γραμμικά με το μήκος του διαλύματος το οποίο διαπερνάει από το φως και 3) εξαρτάται από το είδος της απορροφούσας ουσίας.

Αυτά τα συμπεράσματα συνοψίζονται στην σχέση:

$$A = \epsilon l c$$



ΣΧΗΜΑ 19.3 Απεικόνιση των διαφόρων παραμέτρων που καθορίζουν την απορροφητικότητα ενός διαλύματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος λ .

όπου c = η συγκέντρωση της ουσίας (σε mol/l)
 l = το μήκος του κύματος (σε cm) (π.χ. 1 cm), κατά
 από το προσπίπτον φως (σε cm) (π.χ. 1 cm)
 και ϵ = μία σταθερά ελκτική για κάθε απορροφούσα ουσία
 σε συγκεκριμένο μήκος κύματος και συγκεκριμένο
 διαλύτη, με μονάδες $\text{cm}^2 \text{M}^{-1}$. Ονομάζεται συντελεστής
μοριακής απόσβεσης (molar extinction coefficient)

Η σχέση $A = \epsilon l c$ ονομάζεται νόμος των Lambert και Beer και είναι χρησιμώτατη για τις φασματοφωτομετρικές αναλύσεις. Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης δίδεται για κάθε ουσία για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αν μια ουσία έχει πολλαπλές απορροφήσεις σε διαφορετικά μήκη κύματος (π.χ. αιμοσφαιρίνη, NADH), τότε για κάθε μήκος κύματος, όπου και μέγιστο απορρόφησης θα αντιστοιχεί ένας διαφορετικός συντελεστής μοριακής απόσβεσης.

Οι διάφοροι διαλύτες (π.χ. νερό, αιθανόλη, κλπ.) παίζουν ένα μικρό ρόλο στην μετατόπιση του λmax κατά μερικά nm όπως και την αυξομειώση του ϵ συνήθως μέχρι 10%. Οπότε κάθε τιμή του ϵ πρέπει να αντιστοιχεί και το μήκος κύματος και τον διαλύτη.

Οι εφαρμογές του νόμου Lambert-Beer καθημερινά διευρύνονται εφ' όσον η φασματοσκοπία αντικαθιστά όλο και περισσότερο τις παραδοσιακές τιτλοδοτήσεις (γνωστές και σαν "υγρή χημεία" ή liquid chemistry). Θα δούμε ένα απλό παράδειγμα εφαρμογής και ένα πιο πολύπλοκο όπου θα υπολογίσουμε και τον συντελεστή μοριακής απόσβεσης.

Παράδειγμα εφαρμογής 1: Διάλυμα NADH σε νερό έχει απορροφητικότητα 0,6 σε κυψελίδα μήκους 1 cm. Αν ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης είναι $6,23 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{M}^{-1}$ να βρεθεί η συγκέντρωση NADH στο διάλυμα, σε mg/ml (M.B. = 614).

Σύμφωνα με τον νόμο των Lambert-Beer έχουμε:

$$A = \epsilon l c$$

άρα

$$c = A / \epsilon l$$

απο τα δεδομένα έχουμε:



$$\lambda = 0,6$$

$$\epsilon = 6,23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$

αντικαθιστώντας στην εξίσωση έχουμε:

$$c = \frac{0,6}{6,23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \times 1 \text{ cm}}$$

$$c = 9,63 \times 10^{-4} \text{ M}$$

και

$$c = 9,63 \times 10^{-4} \text{ moles/L} \times 614 \text{ g/mole}$$

$$c = 5,93 \times 10^{-1} \text{ g/L} \quad \eta$$

$$c = 5,93 \times 10^{-1} \text{ mg/ml}$$

Παράδειγμα εφαρμογής 2: Για ένα διάλυμα μονοφωσφορικής αδενosίνης (AMP) δίδονται οι ακόλουθες τιμές απορρόφησης για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις: $\lambda = 260 \text{ nm}$ και $l = 1 \text{ cm}$.

A 260	c μg/ml
0,155	3,46
0,315	6,92
0,470	10,38
0,625	13,84
0,750	17,30
0,930	20,76
1,080	24,22

Να βρεθεί ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης του AMP. Μετά, είτε από γραφική παράσταση είτε μαθηματικά να βρεθεί η συγκέντρωση διαλύματος AMP που έχει $A_{260} = 0,820$ (M.B. = 346).

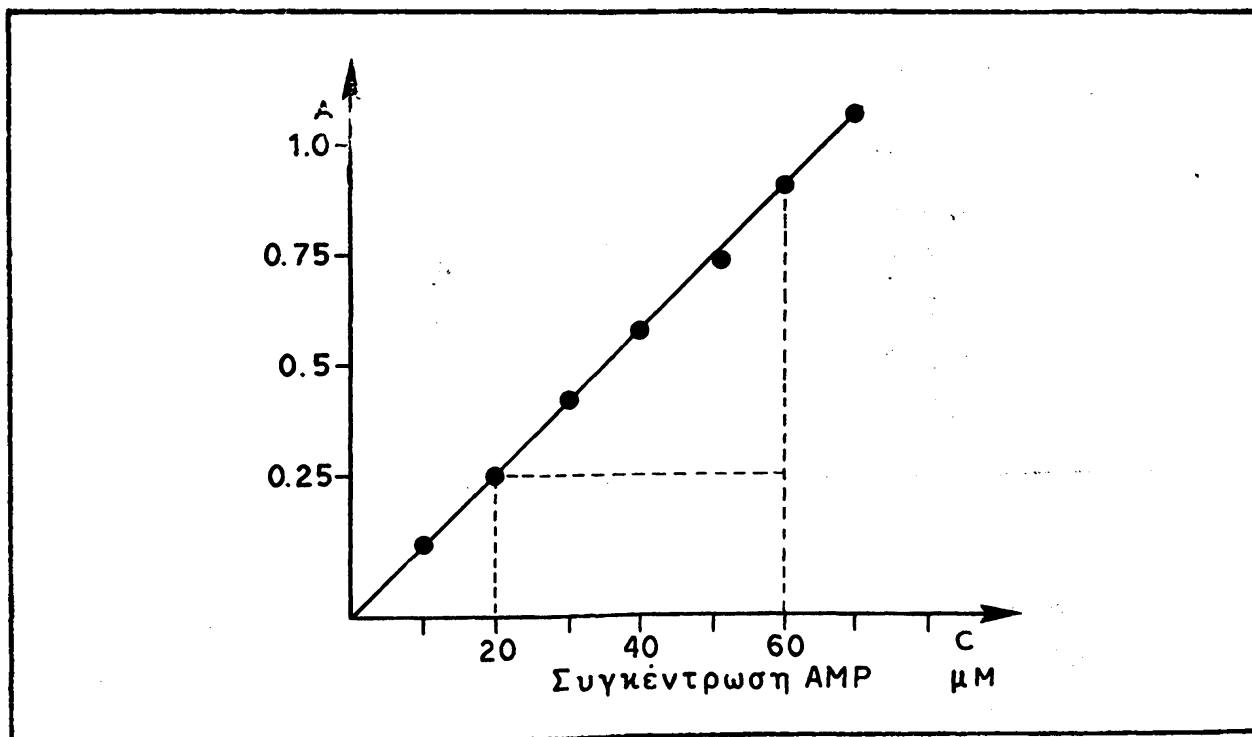
Πρέπει πρώτα να μετατρέψουμε τις τιμές της συγκέντρωσης από μg/ml σε M.

Το μοριακό βάρος είναι 346 άρα οι τιμές μετατρέπονται σε:



c μg/ml	c μM	A
3,46	10	0,155
6,92	20	0,315
10,38	30	0,470
13,84	40	0,625
17,30	50	0,750
20,76	60	0,930
24,22	70	1,080

Εφ' όσον τα διαλύματα φτειάζονται απο εμάς η επιλογή των συγκεντρώσεων γίνεται εσκεμμένα ώστε να έχουμε "στρογγυλούς" αριθμούς. Η γραφική παράσταση της απορροφητικότητας προς την συγκέντρωση είναι:



Άρα σύμφωνα με τον νόμο των Lambert-Beer

$$A = \epsilon l c$$

και εφ' όσον $l = 1$ cm, τότε ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης θα είναι η κλίση της ευθείας στην γραφική παράσταση A προς c .



$$\begin{aligned} \text{άρα} \quad \epsilon &= \Delta A / l \Delta c \\ \eta \quad \epsilon &= \frac{0,930 - 0,315}{1\text{cm}(60-20 \mu\text{M})} = \frac{0,615}{40 \mu\text{M}} = 15,375 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

Αυτός είναι ο τυπικός τρόπος για την ανεύρεση του συντελεστή μοριακής απόσβεσης σε ένα σύστημα όπου δεν είναι γνωστός (π.χ. γνωστή ουσία σε διαφορετικό διαλύτη, ή άγνωστη ουσία σε κοινό διαλύτη). Ονομάζεται δε πρότυπη καμπύλη και όπως θα δούμε αμέσως πιο κάτω είναι ένας εύκολος τυφλοσύρτης για να βρούμε αυτόματα συγκεντρώσεις εφ' όσον γνωρίζουμε την απορροφητικότητα.

Μας δίνεται διάλυμα AMP με $A_{260} = 0,820$
Γνωρίζοντας τώρα ότι $\epsilon = 15.375 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, έχουμε με τον νόμο του Lambert και Beer:

$$\begin{aligned} A &= \epsilon c l \\ \text{άρα} \quad c &= A / \epsilon l \\ \text{και αντικαθιστώντας:} \quad c &= \frac{0,820}{15.375 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} \\ \eta \quad c &= 53,3 \mu\text{M} \end{aligned}$$

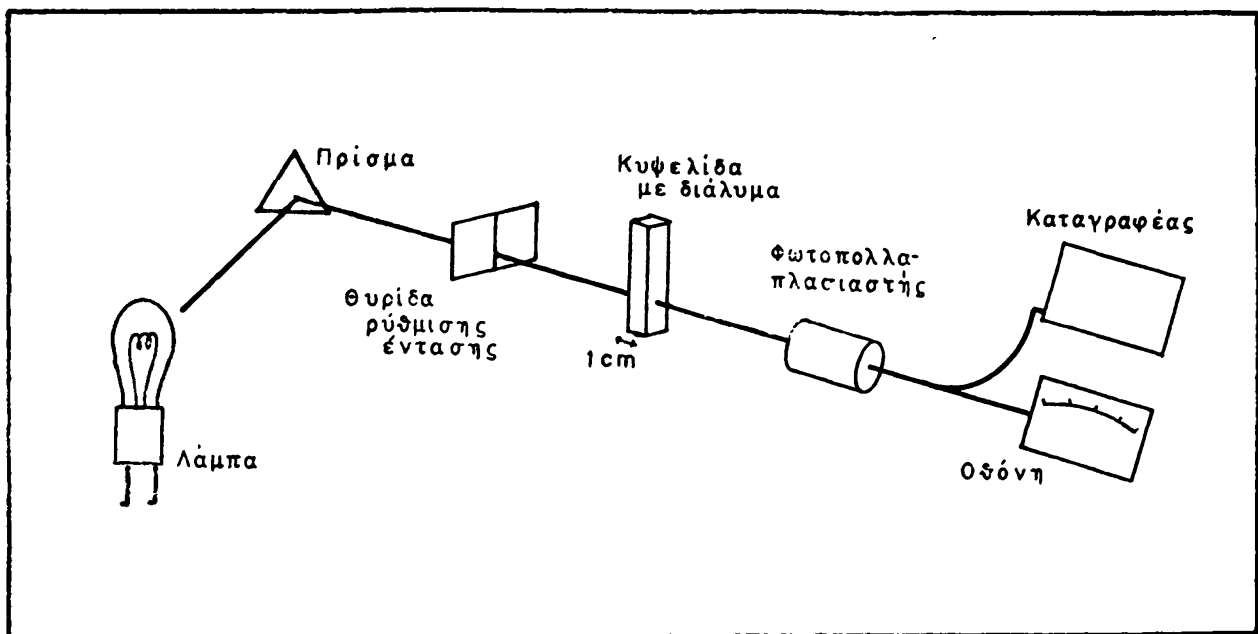
Αν κοιτάσαμε απ' ευθείας στην γραφική παράσταση θα βρίσκαμε ότι για $A = 0,820$ η συγκέντρωση που αντιστοιχεί είναι $53 \mu\text{M}$. Δηλαδή υπάρχει ένα σφάλμα της τάξης του 0,6% το οποίο είναι δεκτό χωρίς παραπάνω συζήτηση!!

Σημειώνουμε τελικά την ραγδαία και κατακόρυφη αύξηση των διαγνωστικών μετρήσεων που χρησιμοποιούν κάποιο προϊόν που απορροφά ορατό φως για να δείξουν την παρουσία κάποιας ουσίας ή μικροοργανισμού (γνωστές με το γενικό όνομα ELISA, για enzyme-linked immunosorbent assay). Εδώ δεν είναι ο κατάλληλος χώρος για ανάπτυξη της λειτουργίας αυτών των μεθόδων. Αρκούμαστε στην επίκληση προβλέψεων των ειδικών ότι η γνωστή στην χώρα μας σαν "εργαστηριακή μικροβιολογία" σε μερικά χρόνια θα είναι απλή εφαρμογή φωτομετρικών μεθόδων. Τέλος, ανάλογες μέθοδοι βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην βιολογική και ιατρική έρευνα.



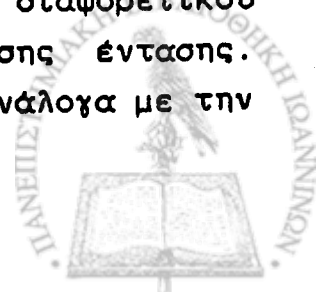
19.5 Λειτουργία του φασματοφωτόμετρου

Ένα συγχρονο φασματοφωτόμετρο (Σχήμα 19.4) αποτελείται από μια φωτεινή πηγή, ένα κινούμενο πρίσμα ή μια περιθλαστική εσχάρα (diffraction grating) για παραγωγή φως συγκεκριμένου μήκους κύματος, μια θέση για την κυψελίδα με το δείγμα, ένα φωτόμετρο (φωτοπολλαπλασιαστής photomultiplier) και ένα καταγραφικό ή μια οθόνη όπου φαίνεται η απορροφητικότητα του μετρούμενου διαλύματος. Η φωτεινή πηγή του οργάνου είναι ένας



ΣΧΗΜΑ 19.4 Διαγραμματική διάταξη ενός απλού τυπικού φασματοφωτόμετρου. Στα πιο αυτοματοποιημένα όργανα το φως που εξέρχεται από την θυρίδα ρύθμισης της έντασης διασπάται σε δύο ίσες δέσμες που με την βοήθεια κατάπτρου οδηγούνται παράλληλα προς δύο όμοιες κυψελίδες, η μία με διαλύτη μόνο (τυφλό ή reference) και η άλλη με το διάλυμα (δείγμα ή sample).

λαμπτήρας (συνήθως βολφραμίου για την ορατή περιοχή και υδρογόνου για την υπεριώδη). Η συνεχής και απρόσκοπτη μεταβολή του μήκους κύματος εξασφαλίζεται από ένα πρίσμα ή μία περιθλαστική εσχάρα. Ένα πρίσμα θα εκτρέψει σε διαφορετικές γωνίες φως από διαφορετικά μήκη κύματος αφού ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από το μήκος κύματος. Έτσι με ελαφρή στροφή του πρίσματος έχουμε κάθε φορά και φως διαφορετικού μήκους κύματος να περνά μέσα από την θυρίδα ρύθμισης έντασης. Η θυρίδα ρύθμισης της έντασης ανοιγοκλείνει ανάλογα με την



ένταση του φωτός στο κάθε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Μια οποιαδήποτε λάμπα στοιχείου δεν έχει την ίδια ένταση φωτός σε όλα τα μήκη κύματος. Δηλαδή, όπου η ένταση είναι μεγάλη η θυρίδα μικραίνει, και όπου είναι μικρή, η θυρίδα μεγαλώνει ώστε σε όλα τα μήκη κύματος να υπάρχει η ίδια ένταση φωτός (το Ιο του Σχήματος 19.2). Η κυψελίδα με το δείγμα είναι διαφανής από τις δύο πλευρές όπου περνάει το φως. Για φασματοσκοπία στο υπεριώδες χρησιμοποιούμε κυψελίδες από χαλασίτα που δεν απορροφά, ενώ για το ορατό φως είναι κατάλληλες και γυάλινες κυψελίδες.

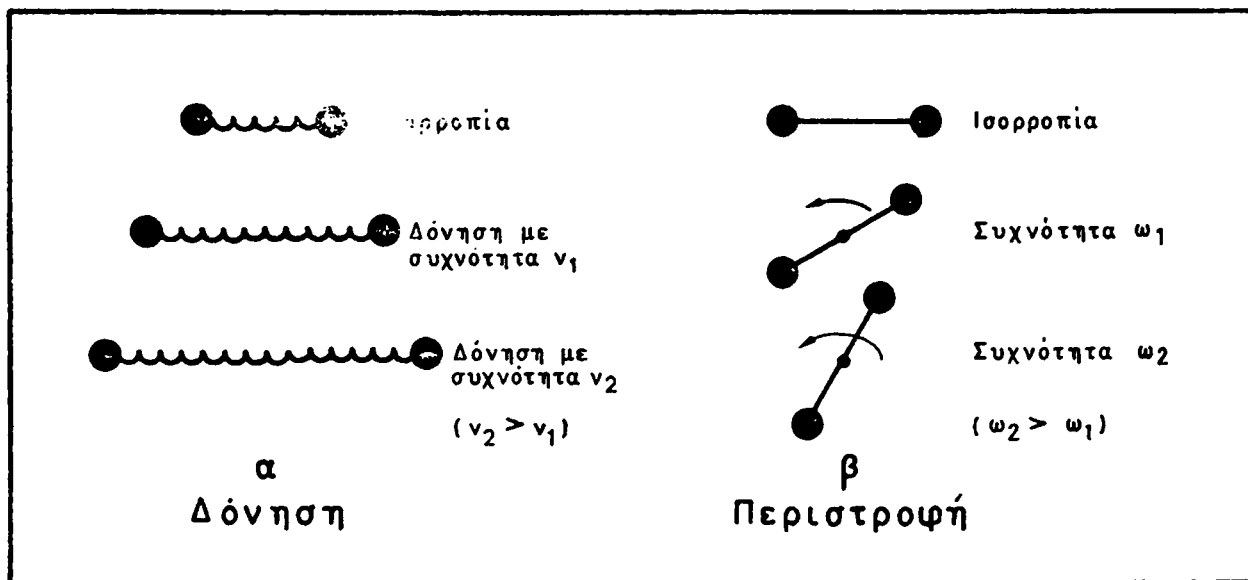
Στα απλά φασματοφωτόμετρα, ο μηδενισμός ($A=0$) γίνεται με ρύθμιση του οργάνου όταν η κυψελίδα περιέχει μόνο τον διαλύτη. Ενώ στα πιο αυτοματοποιημένα όργανα η ρύθμιση γίνεται αυτόματα έχοντας δύο ίσες έντασης φωτεινές δέσμες, όπου η μία διαπερνά την κυψελίδα με το δείγμα και η άλλη την κυψελίδα με τον διαλύτη μόνο. Η ένταση της δέσμης που εξέρχεται από τον διαλύτη είναι το Ιο του νόμου των Lambert-Beer. Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι ένας πολύ ευαίσθητος μετρητής της έντασης της φωτεινής δέσμης που συνδέεται με μια οθόνη όπου φαίνεται η απορροφητικότητα στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, ή με ένα καταγραφικό όπου φαίνεται ολόκληρο το φάσμα του δείγματος (όπως στο Σχήμα 19.2).

19.6 Δονήσεις και περιστροφές γύρω από τους χημικούς δεσμούς.
Φάσμα υπέρυθρου.

Η μικρότερη ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθούν ηλεκτρόνια από μία στοιβάδα σε άλλη, αντιστοιχεί σε φωτόνια μήκους κύματος ~ 900 nm, δηλαδή λίγο πιο μεγαλύτερου (άρα μικρότερης ενέργειας) από το κόκκινο φως. Όμως η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μεγαλύτερο μήκος κύματος από το κόκκινο φως, γνωστή σαν υπέρυθη ακτινοβολία, απορροφάται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος από διάφορες ουσίες. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να επιφέρει κάποιες μεταβολές σε αυτές τις ουσίες ώστε να είναι δυνατή η απορρόφηση της ενέργειας.

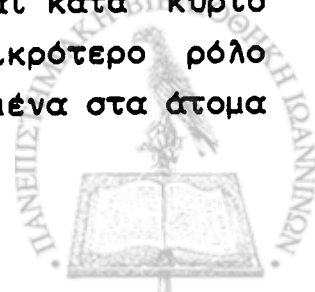


Η απλούστερη προσέγγιση σε αυτό το φαινόμενο είναι αυτή που θεωρεί τον κάθε χημικό δεσμό σε ένα μόριο σαν ένα ελατήριο και ταυτόχρονα ένα περιστρεφόμενο αλτήρα (Σχήμα 19.4). Από την κβαντομηχανική σκοπιά η θεωρητική μας επιβάλλει να έχουμε για τον χημικό δεσμό σαν ελατήριο, μία σταθερά ελατηρίου και συγκεκριμένες συχνότητες δόνησης όπου η μεγαλύτερη συχνότητα δόνησης σημαίνει και ψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Οι αναλογίες με τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων υπάρχουν, όμως εδώ έχουμε να κάνουμε με ένα δεσμό που μπορεί να δονείται σε διαφορετικές συχνότητες. Για να μεταβεί ο δεσμός από μία συχνότητα δόνησης σε μια άλλη, πιο μεγάλη (άρα και ψηλότερο ενεργειακό επίπεδο) απαιτείται ενέργεια, που μπορεί να δοθεί σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι όση έχουν και οι υπέρυθρες ακτίνες. Γι'αυτό και η μελέτη των δονήσεων και περιστροφών των δεσμών στα μόρια λέγεται και φασματοσκοπία υπέρυθρου.



ΣΧΗΜΑ 19.5 Σχηματική παράσταση μιας μοριακής δόνησης και περιστροφής γύρω από ένα δεσμό. Οι γεμάτοι κύκλοι υποδηλώνουν το κάθε άτομο.

Τα ενεργειακά επίπεδα για τις δονήσεις και περιστροφές κάθε δεσμού (και συνεπώς τα αντίστοιχα μήκη κύματος της απορροφούμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας) εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα άτομα που συμμετέχουν στον δεσμό. Μικρότερο ρόλο παίζουν και τα γειτονικά άτομα που είναι δεσμευμένα στα άτομα

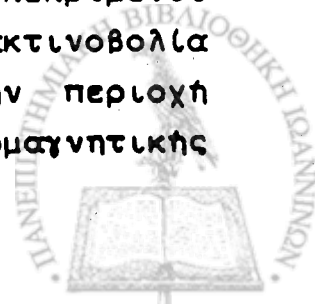


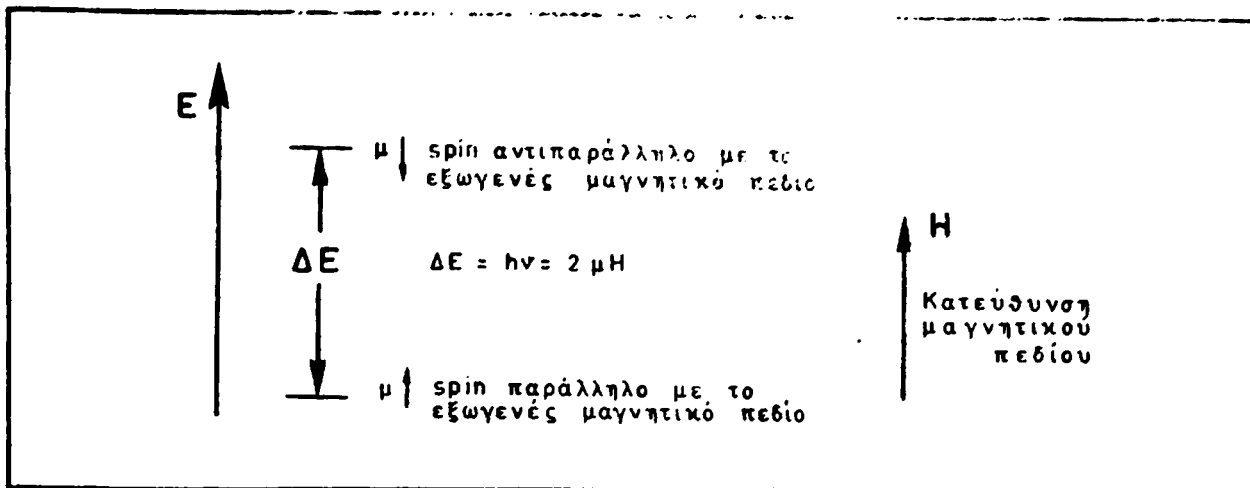
που αναφέραμε. Έτσι μπορεί να έχει κανείς τα μήκη κύματος υπέρυθρου φωτός όπου απορροφά ο δεσμός O-H ή ο δεσμός C-C ή ο δεσμός C-O στις αλκοόλες (-C -O-H) κλπ. Με δύο λόγια, επειδή οι δεσμοί σε ένα μόριο με πάνω από 6 άτομα θα είναι αρκετοί, θα υπάρχει πληθώρα πληροφοριών για το συγκεκριμένο μόριο στο υπέρυθρο του φάσμα. Το μόνο μειονέκτημα είναι ότι το νερό απορροφάει στην μεγαλύτερη περιοχή του υπέρυθρου και έτσι χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να παρθούν μόνο για ουσίες που είναι διαλυτές και σε άλλους διαλύτες.

Η φασματοσκοπία του υπέρυθρου είναι πολύ χρήσιμη σαν ένδειξη της παρουσίας ορισμένων δεσμών ή κατηγοριών ουσιών (π.χ. καρβονυλικής ομάδας, αλκοολικής ομάδας κλπ.) Δεν οδηγεί όμως από μόνη της στην σίγουρη ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας.

19.7 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, νέοι ορίζοντες στην βιοχημεία του μεταβολισμού και την διαγνωστική ιατρική.

Στο κεφάλαιο 7 μιλώντας για τα ηλεκτρόνια αναφέραμε ότι έχουν και την ιδιότητα του spin, δηλαδή της ενδογενούς μαγνητικής ροπής, που τα διατάσσει σε ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο με την ροπή σε φορά παράλληλη ή αντιπαράλληλη της φοράς του πεδίου. Όσοι πυρήνες έχουν περιττό αριθμό πρωτονίων και ουδετερονίων (μαζικό αριθμό) επιδεικνύουν μια ανάλογη ιδιότητα, αυτή του πυρηνικού spin. Δηλαδή σε ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο οι πυρήνες με spin θα διαταχθούν με την φορά του spin παράλληλη ή αντιπαράλληλη με αυτή του πεδίου. Κάτω από κανονικές συνθήκες η μεγάλη πλειοψηφία των πυρήνων θα έχει spin παράλληλο με την φορά του μαγνητικού πεδίου (κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας). Σε αντιστοιχία με όλες τις μεταβολές στην κβαντομηχανική, η μετάπτωση του spin του πυρήνα από την παράλληλη προς την αντιπαράλληλη διάταξη απαιτεί ενέργειες που αντιστοιχεί σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος (δηλ. συχνότητας) (Σχήμα 19.6). Η ακτινοβολία αυτή για την περίπτωση των πυρηνικών spin είναι στην περιοχή των ραδιοκυμάτων. Η συχνότητα ν , της ηλεκτρομαγνητικής





ΣΧΗΜΑ 19.6 Ενεργειακό διάγραμμα των δύο διατάξεων του πυρηνικού σπιν σε σχέση με το εξωγενές μαγνητικό πεδίο.

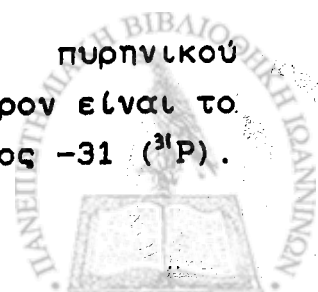
ακτινοβολίας που απορροφάται, εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου H , και την μαγνητική ροπή μ του πυρήνα:

$$\nu = 2 \mu H/h$$

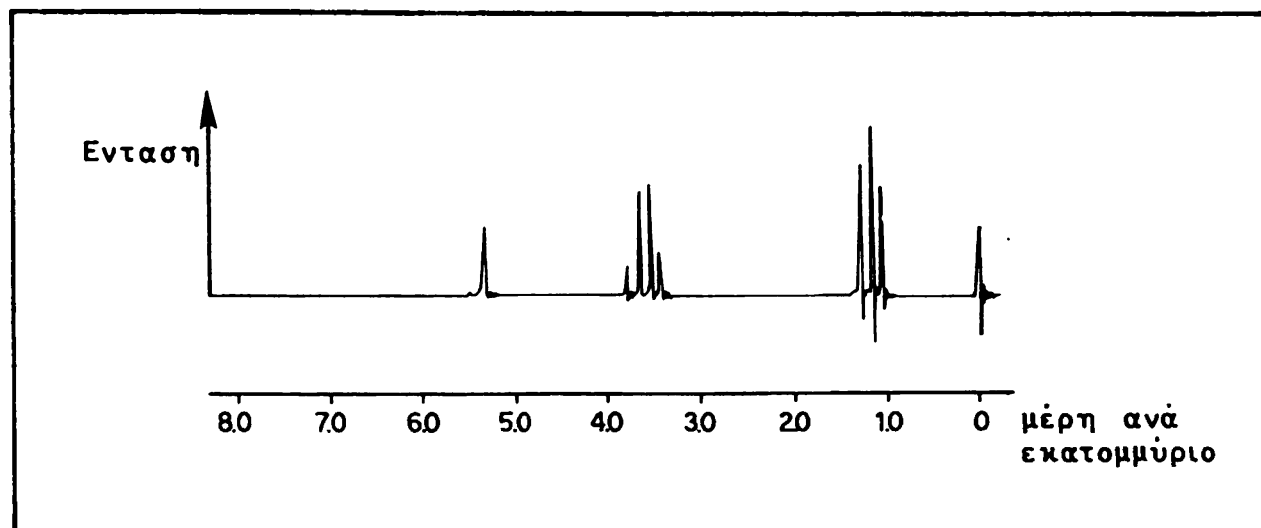
Αυτό σημαίνει ότι στο ίδιο ακριβώς μαγνητικό πεδίο δύο διαφορετικοί πυρήνες θα έχουν διαφορετικές συχνότητες απορρόφησης.

Πειραματικά είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιηθεί μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο και σταθερής συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αντί το αντίθετο. Οπότε θα εκπέμπεται σταθερής συχνότητας ακτινοβολία ενώ θα μεταβάλλεται ελαφρά η ένταση για να είναι τέτοια που ικανοποιεί την πιο πάνω εξίσωση. Δηλαδή το μαγνητικό πεδίο θα συντονίζεται στην συγκεκριμένη τιμή τα πυρηνικά σπιν ώστε να μεταπηδήσουν στο ψηλότερο επίπεδο ενέργειας, δηλαδή αντιπαράλληλη διάταξη του πυρηνικού σπιν. Γι' αυτό τον λόγο το φαινόμενο ονομάζεται πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (nuclear magnetic resonance, ή NMR). Από την διάταξη αυτή προκύπτει ότι με σταθερή συχνότητα και μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο θα αντιστοιχεί διαφορετική ένταση μαγνητικού πεδίου για την μετάπτωση του σπιν κάθε πυρήνα με διαφορετικό μαζικό αριθμό.

Ισότοπα που εμφανίζουν το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και έχουν βιολογικό ενδιαφέρον είναι το υδρογόνο, ο άνθρακας - 13 (^{13}C) και ο φωσφόρος - 31 (^{31}P).



Ιστορικά ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός μελετήθηκε πρώτα και έφτασε σε τέτοιο στάδιο "τελειοποίησης" ώστε να ήταν σχεδόν σίγουρη η ταυτοποίηση οργανικών μορίων μετά απο ανάλυση του φάσματος πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μιας ουσίας εξ αιτίας των υδροξοανατόμων. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι ανάλογα με το άτομο με το οποίο είναι δεσμευμένο το υδρογόνο αλλάζει και η ένταση του μαγνητικού πεδίου στην οποία γίνεται η μετάπτωση. Οπότε κάθε μετάπτωση μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένα υδρογόνα (π.χ. CH_2 ή $-\text{CHO}$, ή COH κλπ.). Επιπρόσθετα η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη του αριθμού των υδρογόνων μιας συγκεκριμένης ομάδας (π.χ. τριπλάσιο σήμα απο CH_3 σε σύγκριση με $(-\text{O}-\text{H})$ και η κάθε κορυφή επηρεάζεται απο υδρογόνα γειτονικού ατόμου ώστε να διασπάται σε $n+1$ κορυφές, όπου n ο αριθμός ισοδύναμων γειτονικών υδρογόνων. Στο Σχήμα 19.7 δίνουμε ένα απλό παράδειγμα με το μόριο της αιθανόλης για να κατανοήσουν οι φοιτητές το πόσο πλούσιο σε πληροφορίες μπορεί να είναι το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ώστε πολλές φορές να είναι αναπόφευκτη η ταυτοποίηση του αγνώστου μορίου.



ΣΧΗΜΑ 19.7 φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού της αιθανόλης.

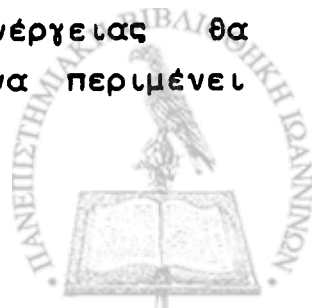
Το κυρίαρχο ισότοπο του άνθρακα στο περιβάλλον είναι ^{12}C . Όμως αυτό το ισότοπο δεν παρουσιάζει το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Γι' αυτό σε όσες περιπτώσεις χρειάστηκε να μελετηθεί το φαινόμενο σε οργανικές ουσίες (π.χ. πρωτεΐνες) έπρεπε να γίνει προηγουμένως εμπλουτισμός του

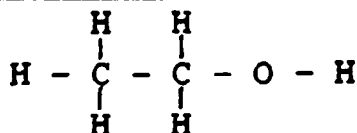
μορίου με ^{13}C ισότοπα. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το κρήσιμο αποτελεσματικά. Ιδιαίτερα, για την ανάλυση οργανικών υλικών (έως 60 αμινοξέα) που δεν έχουν κρυσταλλοποιήσει. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός υδρογόνου και ^{13}C είναι η μόνη μέθοδος για ανεύρεση της δομής του πεπτιδίου και των ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους αμινοξέων.

Η πιο δραματική εφαρμογή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι στην μελέτη των μεταβολιτών του φωσφόρου. Το κυρίαρχο ισότοπο του φωσφόρου ^{31}P , επίδεικνύει πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό ώστε οι διάφοροι φωσφοεστέρες που συναντούμε μέσα στο κύτταρο να δίνουν ο κάθε ένας διαφορετικό σήμα. Έτσι αφ' ενός με την κατασκευή πολύ μεγάλων οργάνων NMR όπου μπορούν να χωρέσουν ολόκληρο ανθρώπινο σώμα (!) έχει καταστεί δυνατόν να μελετηθεί ο μεταβολισμός διαφόρων οργάνων και ιστών του σώματος κάτω από συνθήκες ανάπαυσης, έντονης άσκησης κλπ. Τέλος η εφαρμογή βαθμιδώσεων στην ένταση του μαγνητικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα την εξάρτηση του σήματος NMR από μια οριζία από την θέση της στον χώρο. Αυτό αποτελεί την βάση της απεικόνισης του ανθρώπινου σώματος με NMR (γνωστή και σαν "μαγνητική τομογραφία") που έχει αξιολογικές και επεκτεινόμενες δυνατότητες στην ιατρική. Σε μερικές μάλιστα περιπτώσεις (π.χ. σκλήρυνση κατά πλάκας, τραυματισμοί στον εγκέφαλο) η απεικόνιση με NMR είναι διαγνωστικά πιο ευαίσθητη απ' ό,τι η αξονική τομογραφία. Χωρίς αμφιβολία στα επόμενα χρόνια θα ακούσουμε ακόμη περισσότερες εφαρμογές του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

19.8 Φασματογραφία μάζας.

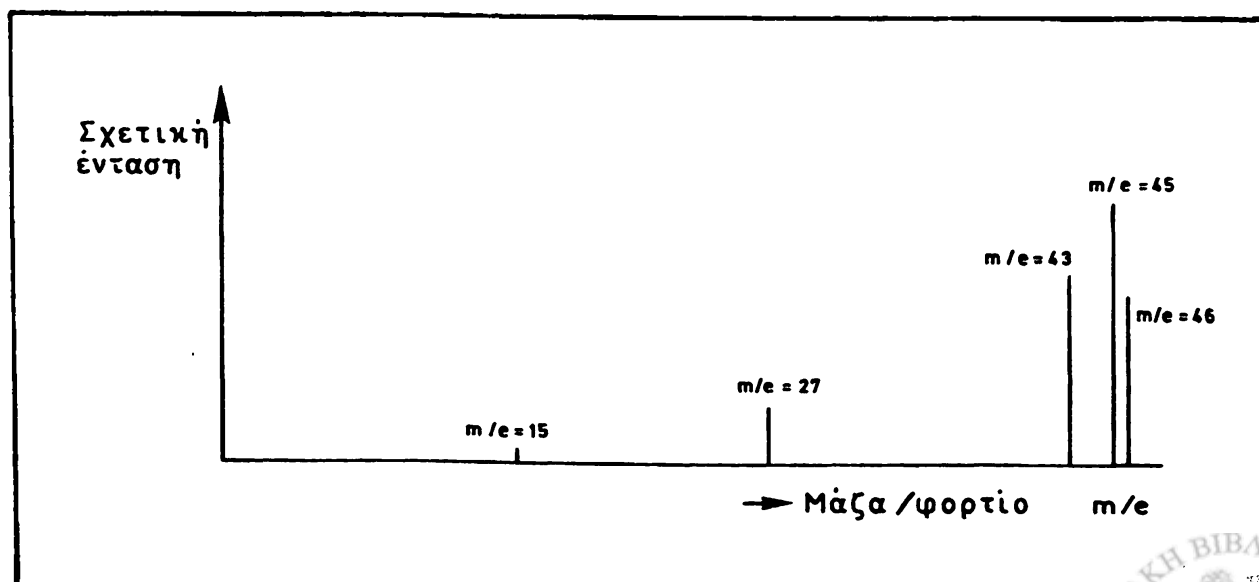
Η μέθοδος με την περιεργη αυτή ονομασία βασίζεται στην θραυσματοποίηση ενός μορίου και την δημιουργία ελεύθερων ριζών διαφορετικών μαζών οι οποίες θα ταξιδεύουν με διαφορετική ταχύτητα σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Οπότε, ένα μόριο κάτω από έντονο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας θα δημιουργήσει όλα τα πιθανά θραύσματα που μπορεί να περιμένει κανείς (Σχήμα 19.8).



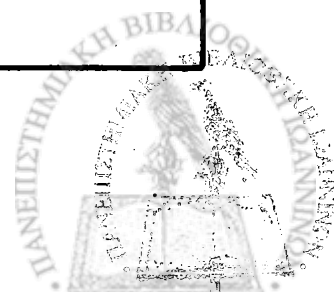


ΣΧΗΜΑ 19.8 Απεικόνιση του μορίου της αιθανόλης. Τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας στον φασματογράφο θα σπάσουν ένα ή περισσότερους από τους εικονιζόμενους δεσμούς. Οπότε θα δημιουργηθούν (σε διαφορετικά ποσοστά) όλες οι πιθανές ελεύθερες ρίζες.

Το κάθε ένα από αυτά έχοντας διαφορετικό λόγο φορτίου προς μάζα θα διαγράφει διαφορετική τροχιά στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του φασματογράφου (Σχήμα 19.9). Έτσι μπορούν να ταυτοποιηθούν όλα τα πιθανά θραύσματα μιας ουσίας και στην συνέχεια από την ταυτότητα των θραυσμάτων να προκύψει η αναλυόμενη ουσία. Ορισμένες φορές η φασματογραφία μάζας δεν είναι από μόνη της ικανή να δώσει αναμφίβολη απάντηση για την ταυτότητα μιας ουσίας και τότε χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μια μέθοδο χρωματογραφίας, συνήθως αέριας χρωματογραφίας (βλ. Κεφάλαιο 1). Αυτός ο αυτοματοποιημένος συνδυασμός έχει οδηγήσει εκπληκτικά γρήγορη ταυτοποίηση δηλητηριωδών ουσιών από το αίμα δηλητηριασμένων ατόμων.



ΣΧΗΜΑ 19.9 Τυπικό φάσμα μάζας από μόριο αιθανόλης.



Οι ερευνητικές εφαρμογές της χρωματογραφίας είναι πάρα πολλές. Η πιο συχνή γίνεται με την ανάλυση των ουσιών που με την φασματογραφία ομαδοποιούνται σε ομάδες που ενδογενή αναληπτικά (ευδορφίνη, ενδορφίνη, ενκεφαλίνη και τα πενταπεπτίδια λευκίνο-ενκεφαλίνη και μεθελονίνο-ενκεφαλίνη).

19.9 Χρωματογραφικές μέθοδοι.

Η χρωματογραφία εκτός από παρασκευαστική και διαχωριστική μέθοδος (Κεφάλαιο 1) μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε αναλυτική μέθοδο. Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις εκείνες που πρέπει να μετρηθεί μια συγκεκριμένη ουσία που είναι μια μικρή μειοψηφία σε ένα πολύπλοκο μείγμα ουσιών (π.χ. ορό). Έχοντας διαλέξει τις κατάλληλες συνθήκες χρωματογραφίας (είδος χρωματογραφίας, ουδέτερο υλικό, διαλύτες κλπ.), γνωρίζουμε σε ποιο ακριβώς χρονικό σημείο θα πρέπει να περιμένουμε την ουσία που μας ενδιαφέρει. Άρα το συγκεκριμένο κλάσμα θα περιέχει όλη την υπάρχουσα ουσία στο δείγμα. Ακολουθεί ένας χημικός προσδιορισμός για να μετρηθεί η ποσότητα της ουσίας στο δείγμα. Στις περισσότερες σύγχρονες χρωματογραφίες ο διαχωρισμός και ο προσδιορισμός της ποσότητας συνδιάζονται και έτσι έχουμε άμεσα την απάντηση που μας ενδιαφέρει.

19.10 Ανακεφαλαίωση.

Οι διάφορες φασματοσκοπικές μέθοδοι μπορούν να αποβούν πολύ χρήσιμες για την ακριβή μέτρηση και ταυτοποίηση ατόμων και μορίων. Η ευαισθησία και η χρησιμότητα της κάθε μεθόδου εξαρτώνται από την ίδια την φύση της. Έτσι η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης έχει ευαισθησία της τάξης των mM ενώ η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X έχει ευαισθησία μερών ανά εκατομμύριο. Η φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους έχει μεγάλες δυνατότητες στην μέτρηση της συγκέντρωσης συγκεκριμένων ουσιών ενώ μπορεί να μας πει πολύ λίγα πράγματα για την ταύτισή τους. Αντίθετα τόσο η ατομική απορρόφηση όσο και ο φθορισμός ακτίνων X ταυτοποιεί συγκεκριμένα στοιχεία μέσα σε μείγμα ή διάλυμα ποσοτικά.

Η φασματοσκοπία του υπέρυθρου βασίζεται πάνω στις δονήσεις και περιστροφές των δεσμών έχουν διάφορα επίπεδα ενέργειας και η μετάβασή τους από το ένα επίπεδο στο άλλο συνοδεύεται με απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ακριβώς εξ αιτίας της πληθώρας των δεσμών σε οργανικά μόρια η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να μας ταυτοποιήσει πολλές δραστικές ομάδες και δεσμούς μέσα σε ένα συγκεκριμένο μόριο.

Ακόμη μεγαλύτερες δυνατότητες έχει η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, φαινομένου που παρατηρείται σε πυρήνες με περιττό μαζικό αριθμό. Εξ αιτίας της πολλαπλότητας των αλληλοεπιδράσεων οι πληροφορίες σε ένα τέτοιο φάσμα είναι τόσο πολλές ώστε να είναι δυνατόν να γίνει πλήρης ταυτοποίηση ενός μορίου με αυτό το φάσμα. Με ορισμένες αλλοιώσεις στην πειραματική διάταξη έχει καταστεί δυνατή η μελέτη ολόκληρων ζώντων οργανισμών με αυτή την τεχνική που έχει ανοίξει νέους ορίζοντες στην βιοχημεία του μεταβολισμού και την ιατρική διαγνωστική μέσω απεικονίσεων.

Η φασματοσκοπία μάζας βρίσκει μεγάλη χρήση στην γρήγορη ταυτοποίηση άγνωστων ουσιών που βρίσκονται σε καθαρή κατάσταση. Τέλος, οι διάφορες χρωματογραφικές μέθοδοι εκτός από τις τρομερές εφαρμογές στην παρασκευαστική χημεία, βρίσκουν πολλές εφαρμογές και στην αναλυτική χημεία είτε από μόνες τους είτε σε συνδυασμό με κάποια άλλη μέθοδο (π.χ. φασματοσκοπία μάζας).



TAPAKOPIZ

J.H.Krieger, M.Waldrop, W.Worthy "Instrumentation" Chemical and Engineering News, March 13, (1978), p.32.

A.Keller "Gas Chromatography" Scientific American, October 1961, pp. 58-67.

C.L.Strong "Thin-layer Chromatography" Scientific American, February 1976, pp. 128-137.

D.H.Williams "Mass Spectroscopy of Organic Compounds, Chem. in Britain 4, 5 (1968).

S.H.Snyder "The Brain's Own Opiates", Chemical and Engineering News, November 28, 1977, pp. 26-35.

I.L.Pycket "Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine" Scientific American, May 1982, pp. 54-64.

R.G.Schulman "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Living Cells", Scientific American, January, 1983, pp. 76-83.

A.L.Robinson "Analytical Chemistry Using Lasers to Detect Less and Less", Science, 199, 1191 (1978).

G.K.Radda "The Use of NMR Spectroscopy for the Understanding of Disease" Science 233, 640, (1986).

P.G.Morris "Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology", Clarendon Press, London, 1986.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 20 ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ

20.1 Εισαγωγή

Ο πλανήτης μας επεφύλαξε πολλές τεχνολογικές εκπλήξεις στην ανθρωπότητα. Αναμφισβήτητα μια από τις πιο τρομακτικές ανακαλύψεις είναι αυτή της πυρηνικής ενέργειας που βρήκε πολύ γρήγορα "τεχνολογική εφαρμογή" στις ατομικές βόμβες και τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με πυρηνική τεχνολογία. Πιο κοντά στην βιολογία και την ιατρική είναι η εφαρμογή των ραδιοϊσοτόπων στην έρευνα και την διαγνωστική. Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε τί είναι ραδιενέργεια και ποιοί νόμοι την διέπουν. Στην συνέχεια, θα εξετάσουμε τις πιο απλές της εφαρμογές στην βιολογία και την ιατρική και θα αναφέρουμε μερικά γενικά πράγματα για τους κινδύνους που ενέχει η ραδιενέργεια για τον άνθρωπο. Ο κίνδυνος από την ραδιενέργεια στον σημερινό κόσμο είναι υπαρκτός και πολλαπλός τόσο από τις καθαρά "πολεμικές" όσο και τις ονομαζόμενες "ειρηνικές" χρήσεις της πυρηνικής ενέργειας όπως το πρόσφατο ατύχημα στο Τσερνομπίλ μας έχει δείξει.

20.2 Ανακάλυψη της ραδιενέργειας.

Λίγο μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X από τον Roentgen ο Γάλλος φυσικός Henri Becquerel προσπάθησε να αποδείξει ότι ορυκτά ουρανίου μπορούσαν να εκπέμπουν ακτίνες X ("φθορισμός") μετά από έκθεση στον ήλιο. Στις προσπάθειες του αυτές ο Becquerel είχε να παλαίψει με τον γαλλικό χειμώνα και την ανυπαρξία λαμπρών φωτεινών ημερών. Έτσι διαπίστωσε με μεγάλη του έκπληξη ότι το ορυκτό του ουρανίου που είχε παραμελεί για βδομάδες ολόκληρες στο σκοτάδι είχε αφήσει αποτυπώματα πάνω στην φωτογραφική πλάκα!! Τέτοια δραστηριότητα δεν μπορούσε να προέλθει από ακτίνες X αλλά από "ενδογενή" για το ορυκτό του ουρανίου "ακτινοβολία". Αυτού του είδους η ακτινοβολία ονομάστηκε ραδιενέργεια. Ο Becquerel σκέφτηκε, και πολύ σωστά, ότι ένα τέτοιο φαινόμενο δεν είναι χαρακτηριστικό μιας και μόνο ουσίας, γι' αυτό και παρότρυνε τους συναδέλφους του Pierre

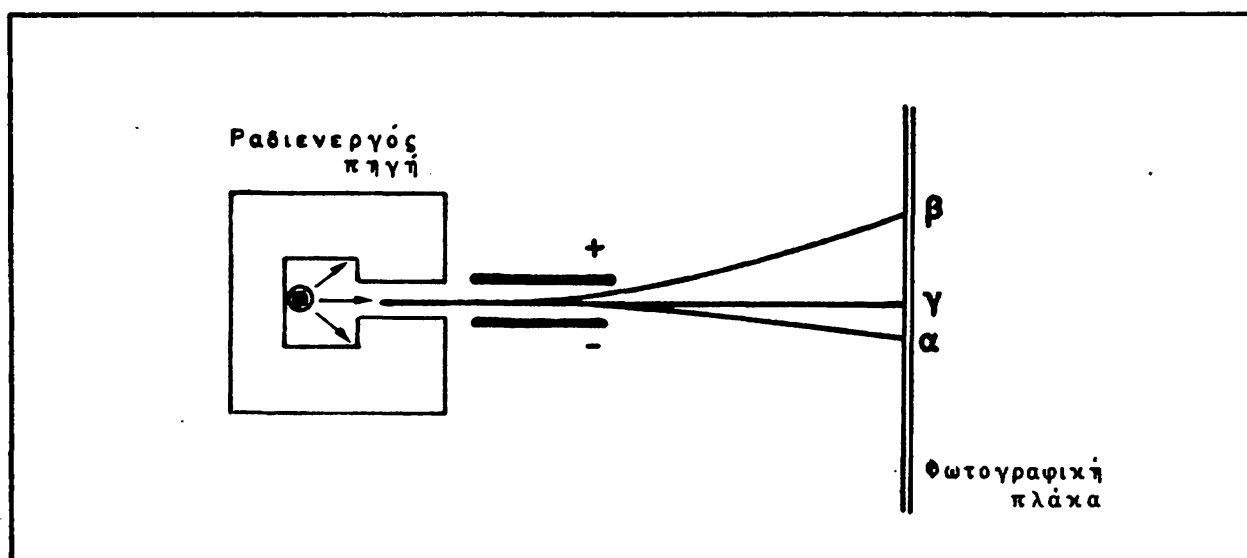
και Marie Curie να κοιτάξουν και για άλλα παραδείγματα του φαινομένου. Η έρευνά τους αμείφθηκε πολύ σύντομα με την ανακάλυψη δύο νέων στοιχείων του ραδιενεργού ραδίου και πολωνίου.

Η ανακάλυψη της "ραδιενέργειας" αυτόματα έθεσε και το ερώτημα τί είδους ακτινοβολία είναι αυτή. Σε αναλογία με τα πειράματα που είχαν γίνει για τις καθοδικές και διαυλικές ακτίνες (Κεφάλαιο 6) μελετήθηκε η επίδραση του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου πάνω στην ραδιενέργεια. Έτσι το ζεύγος Curie μελετώντας την "ακτινοβολία" που εκπέμπει το ράδιο ανακάλυψαν ότι αποτελείτο από τρία διαφορετικά πράγματα:

- 1) θετικά φορτισμένα σωματίδια, που ονομάστηκαν ακτίνες α
- 2) αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, που ονομάστηκαν ακτίνες β
- 3) ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που δεν επηρεάζεται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και ονομάστηκε ακτίνες γ.

(Σχήμα 20.1).

Πειράματα για την τιμή του e/m των σωματιδίων α και β έδειξαν ότι τα σωματίδια α είναι πυρήνες ηλίου (He^{2+}) ενώ τα σωματίδια β είναι ηλεκτρόνια.



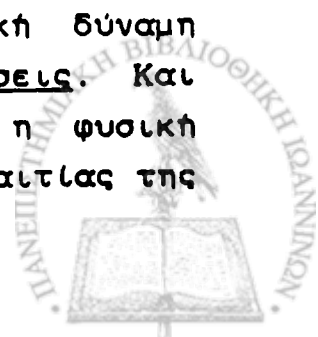
ΣΧΗΜΑ 20.1 Χαρακτηρισμός των τριών διαφορετικών ακτίνων που εκπέμπονται από ραδιενεργό ράδιο. Όλα τα ραδιενεργά ισότοπα εκπέμπον ένα ή περισσότερα από αυτά τα είδη ακτίνων κατά την μετάπτωσή τους.

Τα τρία είδη ραδιενεργής ακτινοβολίας έχουν αρκετά διαφορετικά χαρακτηριστικά. Όσον αφορά την ενέργεια του κάθε ενός αυτή εξαρτάται, ως ένα βαθμό, και από τον ραδιενεργό

πυρήνα από τον οποίο προέρχεται. Σαν γενικό κανόνα ας έχουμε υπ' όψη μας ότι τα σωματίδια α έχουν την μικρότερη ενέργεια. Τόσο μικρή που η τυχυτητά τους φτάνει στο μηδέν μετά από ταξίδι μερικών cm μέσα στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα σωματίδια β έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα σωματίδια α. Η ενέργεια αυτή διαφέρει κατά πολύ ανάλογα με τον πυρήνα απ' όπου εκπέμπεται το σωματίδιο. Το τρίτιο, ^3H , εκπέμπει ένα σωματίδιο β με ενέργεια β φορές μικρότερη από αυτήν του β-σωματιδίου που εκπέμπεται από τον άνθρακα 14, ^{14}C . Τα σωματίδια β μπορούν να ανακοπούν και από ένα απλό φύλλο χαρτιού!! Αντίθετα οι ακτίνες γ έχουν γενικά μεγάλη ενέργεια (συνήθως όση και τα πιο ενεργά από τα σωματίδια β) και διαπερνούν κάθε σώμα που βρίσκεται στον δρόμο τους. Από τα παλιά χρόνια όταν είχαν γίνει οι πρώτες μελέτες για την φύση αυτών των ακτινοβολιών, οι ακτίνες X, τα σωματίδια α και β ονομάστηκαν ιονίζουσα ακτινοβολία (ionising radiation) επειδή μπορούν και ιονίζουν τα άτομα ή μόρια με τα οποία συγκρούονται. Αντίθετα, οι ακτίνες γ που διαπερνούν την πλειοψηφία των σωμάτων στα οποία προσκρούουν ονομάζονται διαπερατή ακτινοβολία (penetrating radiation).

20.3 Πυρήνας του ατόμου, πυρηνική δύναμη, ραδιενεργές μεταβολές.

Όπως αναφέραμε στο Κεφάλαιο 7 κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από τον ατομικό αριθμό (αριθμό πρωτονίων) και τον μαζικό αριθμό (αριθμό ουδετερονίων και πρωτονίων). Στον συμβολισμό κάθε στοιχείου στις πυρηνικές μεταβολές, ο ατομικός αριθμός γράφεται κάτω αριστερά και ο μαζικός αριθμός πάνω αριστερά από το σύμβολο του στοιχείου. Για παράδειγμα, ο άνθρακας-14 με ατομικό αριθμό 6 και μαζικό αριθμό 14 γράφεται: $^{14}_6\text{C}$. Τα πρωτόνια και ουδετερόνια που βρίσκονται στο πυρήνα έλκονται μεταξύ τους με την λεγόμενη πυρηνική δύναμη που θα πρέπει να είναι πολύ ισχυρή σε μικρές αποστάσεις. Και αυτό γιατί τα πρωτόνια είναι θετικά φορτισμένα και η φυσική τους τάση θα είναι να φύγουν από τον πυρήνα εξ αιτίας της



ηλεκτροστατικής απώσης. Για να υπάρξει ελκυστική δύναμη πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη της έλκυστης δύναμης βαρύτητας. Δεν θα πρέπει να εξαρτάται από το φορτίο του σωματιδίου, μια και παρουσιάζεται όχι μόνο μεταξύ πρωτονίων αλλά μεταξύ όλων των στοιχειωδών σωματιδίων.

Τα στοιχειώδη σωματλια που πρέπει να έχουμε υπ' όψη μας μελετώντας τις ραδιενεργές μεταβολές είναι:

	σύμβολο	φορτίο	μάζα
ουδετερόνιο	n	0	1853 m
πρωτόνιο	p	+1	1835 m
ποσιτρόνιο	e ⁺	+1	m
ηλεκτρόνιο	e ⁻	-1	m
νουτρίνο	ν	0	0

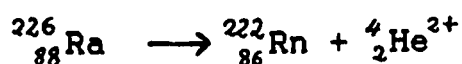
από αυτά τα τρία τελευταία δεν ανευρίσκονται στον πυρήνα, εμφανίζονται όμως στις ραδιενεργές μεταβολές με τρόπους που θα δούμε. Οι ακτίνες που εμφανίζονται και αυτές σε ραδιενεργές μεταβολές, δεν έχουν μάζα, έχουν όμως ενέργεια. Σε όλες τις ραδιενεργές μεταβολές όπου υπάρχει ένα υπόλοιπο μάζας, αυτό το υπόλοιπο έχει μετατραπεί σε ενέργεια, σύμφωνα με τον νόμο του Einstein, $E = m \cdot c^2$. Αυτή η ενέργεια εμφανίζεται σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (συνήθως ακτίνες γ), όπως θα δούμε παρακάτω.

Οι ραδιενεργές μεταβολές συμβαίνουν σε όλα τα ισότοπα που έχουν ασταθείς πυρήνες. Γενικά, ασταθείς πυρήνες βρίσκουμε στα ισότοπα εκείνα που υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ του αριθμού πρωτονίων και ουδετερονίων.

Οι κυριώτερες ραδιενεργές μεταβολές που συναντούμε είναι:

α. εκπομπή σωματιδίων α.

Δηλαδή από ένα, όχι και τόσο σταθερό, πυρήνα αποσπάται ένας πυρήνας ηλίου και παραμένει ένα άλλο, διαφορετικό πιά στοιχείο. Για παράδειγμα:



σε αυτή την μεταβολή ο συνολικός αριθμός πρωτονίων και ο συνολικός αριθμός ουδετερονίων παραμένουν οι ίδιοι.

β. εκπομπή σωματιδίων β.

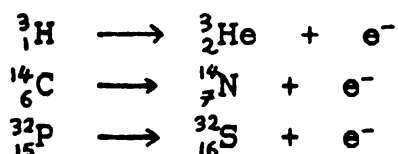
Τα σωματίδια β είναι ηλεκτρόνια και κατά κανόνα έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα σωματίδια α. Όμως η ενέργεια των διαφόρων σωματιδίων β μπορεί να διαφέρει πάρα πολύ ανάλογα με το ραδιενεργό στοιχείο που την εκπέμπει. Για παράδειγμα, το σωματίδιο β από τον ^{32}P έχει 30 φορές μεγαλύτερη ενέργεια από το σωματίδιο β που εκπέμπεται από το τρίτιο, ^3H .

Η πυρηνική μεταβολή στην εκπομπή σωματιδίου β είναι:



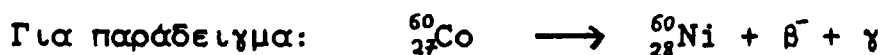
Η ένδειξη β^- δηλώνει ότι το ηλεκτρόνιο έχει προέλθει από τον πυρήνα. Άρα με την εκπομπή σωματιδίου β έχουμε αύξηση του αριθμού πρωτονίων κατά 1 ενώ ο μαζικός αριθμός παραμένει ο ίδιος (χάνεται ένα ουδετερόνιο, παρουσιάζεται ένα πρωτόνιο).

Για παράδειγμα:



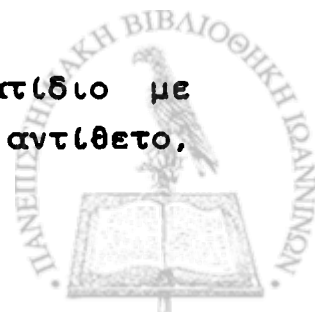
γ. εκπομπή ακτίνων γ.

Οι ακτίνες γ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πολύ μικρού μήκους κύματος και συνεπώς υψηλής ενέργειας. Πάρα πολλές ραδιενεργές μεταβολές συνοδεύονται και από εκπομπή ακτίνων γ. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων γ ισούται με την διαφορά ενέργειας μεταξύ του ραδιενεργού στοιχείου και των προϊόντων της ραδιενεργής μετάπτωσης.



δ. εκπομπή ποσιτρονίων.

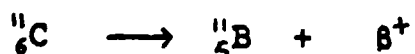
Ξίδαμε ότι το ποσιτρόνιο είναι στοιχειώδες σωματίδιο με μάζα όση και το ηλεκτρόνιο αλλά φορτίο ίσο και αντίθετο,



δηλαδή, θετικό!! Τα ποσιτρόνια παρατηρούνται σε πυρηνικές μεταβολές όπου ένα πρωτόνιο μετατρέπεται σε ουδετερόνιο:



Ένα παράδειγμα εκπομπής ποσιτρονίου είναι η μετάπτωση του Ανθρακα - 11 .



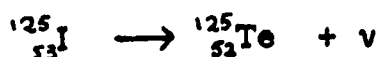
Το σωματίδιο του ποσιτρονίου αφού παραχθεί διαρκεί πολύ λίγο γιατί μόλις συγκρουστεί με ένα ηλεκτρόνιο (ση μάζα, αντίθετο φορτίο) τα δύο σωματίδια αλληλοαναιρούνται και η μάζα τους μετατρέπεται σε ενέργεια (γ ακτινοβολίες). Η εκπομπή ποσιτρονίων έχει βρεί τρομακτική εφαρμογή στην ιατρική απεικόνιση με την λεγόμενη τομογραφία εκπομπής ποσιτρονίων (positron emission tomography).

ε. σύλληψη ηλεκτρονίων.

Συμβαίνει σε ορισμένα ραδιενεργά στοιχεία με την απορρόφηση ενός ηλεκτρονίου από την K ηλεκτρονική στοιβάδα:



Για παράδειγμα:



στ. σύλληψη ουδετερονίων.

Η διαδικασία αυτή είναι πιο πολύπλοκη από τις υπόλοιπες που αναφέραμε. Η σύλληψη ενός ελεύθερου ουδετερονίου από ένα πυρήνα οδηγεί στον σχηματισμό ατομικού υδρογόνου και του αμέσως προηγούμενου στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.

Για παράδειγμα:



Για πιο λεπτομερειακή εξήγηση:



	αριστερά	δεξιά
αριθμός ουδετερονίων	$7 + 1 = 8$	$9 + 0 = 9$
αριθμός πρωτονίων	$7 + 0 = 7$	$6 + 1 = 7$

Δηλαδή το ουδετερόνιο προσκρούοντας στον πυρήνα έδωσε ένα πρωτόνιο το οποίο παρέσυρε μαζί του και ένα ηλεκτρόνιο δίδοντας μας Η.

20.4 Ταχύτητα ραδιενεργών μεταβολών. Περίοδος ημι-ζωής.

Με την μελέτη της ραδιενεργής μετάπτωσης διαφόρων στοιχείων έγινε αντιληπτό ότι ο αριθμός των στοιχείων που εκπέμπουν ραδιενέργεια ανά μονάδα χρόνου ήταν ευθέως ανάλογος με τον συνολικό αριθμό των ισοτόπων του στοιχείου. Δηλαδή η ταχύτητα μετάπτωσης dN/dt θα ισούται με:

$$dN/dt = -\lambda N$$

όπου λ μία σταθερά και N ο συνολικός αριθμός πυρήνων του ισοτόπου κατά την στιγμή εκείνη.

Αυτή όμως είναι η τυπική κινητική εξίσωση πρώτης τάξης (βλ.Κεφάλαιο 18).

Χρησιμοποιώντας τους ίδιους τύπους για την ολοκληρωμένη κινητική εξίσωση της αντίδρασης πρώτης τάξης έχουμε:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

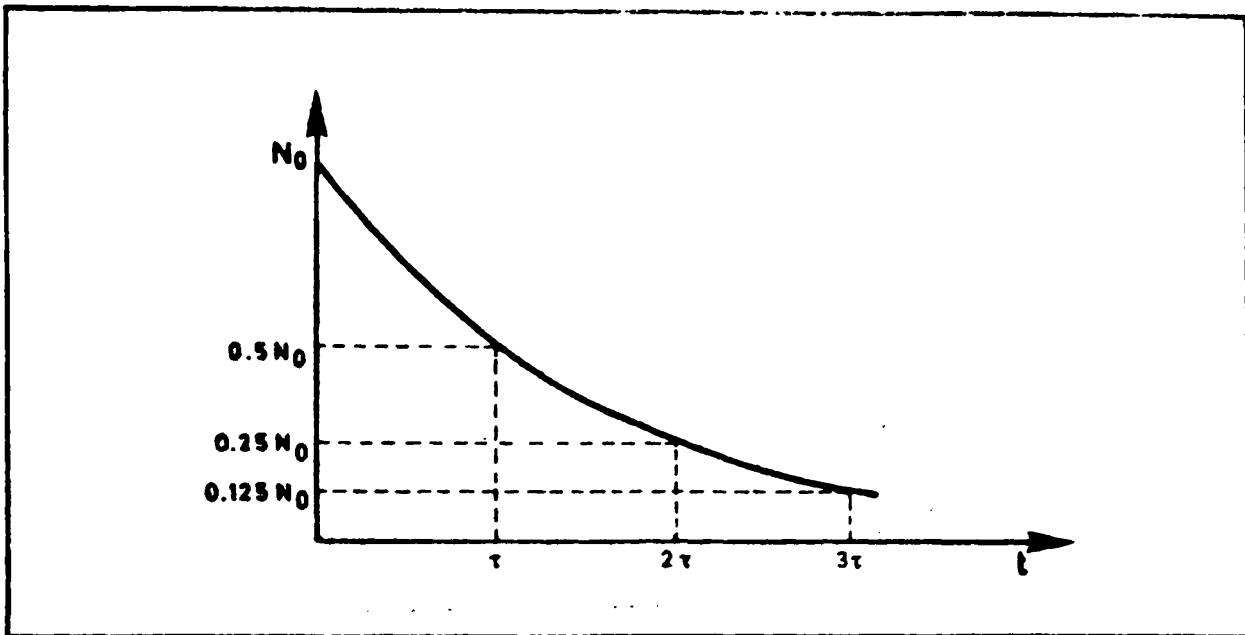
όπου $N(t)$: ο αριθμός πυρήνων του ισοτόπου σε χρόνο t

N_0 : ο αριθμός πυρήνων του ισοτόπου σε χρόνο 0

λ : μία σταθερά που ισούται με: $\ln 2/\tau$

$$\text{δηλαδή } N(t) = N_0 e^{-\frac{t \ln 2}{\tau}} \quad \text{ή } N(t) = N_0 e^{-\frac{0,693 t}{\tau}}$$





ΣΧΗΜΑ 20.2 Τυπική καμπύλη ραδιενεργής μετάπτωσης. N : ο αριθμός πυρήνων ραδιενεργού ισότοπου που παραμένουν σε χρόνο t . Σε χρόνο 0, $N = N_0$ τ : η περίοδος ημιζωής.

Στο Σχήμα 20.2 φαίνεται η τυπική καμπύλη ραδιενεργής μετάπτωσης για ένα οποιοδήποτε ισότοπο. Το χαρακτηριστικό αυτής της διαδικασίας είναι ότι μετά από κάθε περίοδο ημιζωής (ή υποδιπλασιασμού), τ , μένει ο μισός αριθμός ραδιενεργών πυρήνων. Κατά συνέπεια, μετά από χρόνο 2τ θα μένει το $1/4$ των ραδιενεργών πυρήνων, ενώ μετά από χρόνο 3τ θα μένει το $1/8$ των πυρήνων, κ.ο.κ.

Η περίοδος ημιζωής είναι ένα από τα χαρακτηριστικά των ραδιενεργών ισότοπων και διαφέρει πάρα πολύ από στοιχείο σε στοιχείο. Ο άνθρακας - 14, έχει περίοδο ημιζωής 5.700 χρόνια!! Ενώ το μετασταθερό τεχνησίιο 99m που παρασκευάζεται εργαστηριακά έχει περίοδο μόνο 6 ωρών!! Ο Πίνακας 19.1 δείχνει τα κυριώτερα ραδιενεργά ισότοπα που έχουν σημασία και εφαρμογές στις βιο-ιατρικές επιστήμες.



ΠΙΝΑΚΑΣ 20.1

Ισοτόπο (σύμβολο)	Περίοδος ημιζωής	Τρόπος μετά- πτώσης	Ενέργεια εκπεμπο- μένου σωματιδίου MeV
Τρίτιο (^3H)	12,26 χρόνια	εκπομπή β	0,01861
Ανθράκας-14 (^{14}C)	5.730 χρόνια	" "	0,156
Φώσφορος-32 (^{32}P)	14,3 ημέρες	" "	1,710
Βείο-35 (^{35}S)	87,1 ημέρες	" "	0,1674
Στρόντιο 90 (^{90}Sr)	28,1 χρόνια	" "	0,546
Τεχνησία 99m ($^{99\text{m}}\text{Tc}$)	6 ώρες	" "	0,292
Ιώδιο 125 (^{125}I)	60 ημέρες	εκπομπή γ	0,149
Ιώδιο 131 (^{131}I)	8,07 ημέρες	εκπομπή β	0,970

Βλέπουμε ότι δεν υπάρχει κανένας συσχετισμός μεταξύ περιόδου ημιζωής, τρόπου μετάπτωσης και ενέργειας του εκπεμπόμενου σωματιδίου ή ακτινοβολίας. Το κάθε σωματίδιο έχει τελείως δικές του χαρακτηριστικές παραμέτρους. Παρ'όλα αυτά υπάρχουν μερικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις δραστηριότητας ισοτόπων που θα τις δούμε αμέσως παρακάτω.

20.5 Μέτρηση ραδιενεργής δραστηριότητας.

Μετά από το πυρηνικό ατύχημα στο Τσέρνομπιλ, οι καθημερινές ανακοινώσεις των μέσων μαζικής ενημέρωσης για Μπεκερέλ, Κιουρί, ΡΕΜ, κλπ. υποχρέωσαν τον κάθε ένα μας να έρθει πρόσωπο με πρόσωπο με τον κίνδυνο της ραδιενεργής μόλυνσης. Εκείνο που μπορούμε να μετρήσουμε σε μια μάζα ραδιενεργού ισοτόπου είναι ο αριθμός πυρήνων που μεταπίπτουν εκπέμποντας ραδιενέργεια ανά μονάδα χρόνου.



Σαν μονάδα μέτρησης αυτής της δραστηριότητας έχουμε το Μπεκερέλ (Bequerel) που ορίζεται ως:

$$1 \text{ μεταπτώση} / \text{δευτερόλεπτο}$$

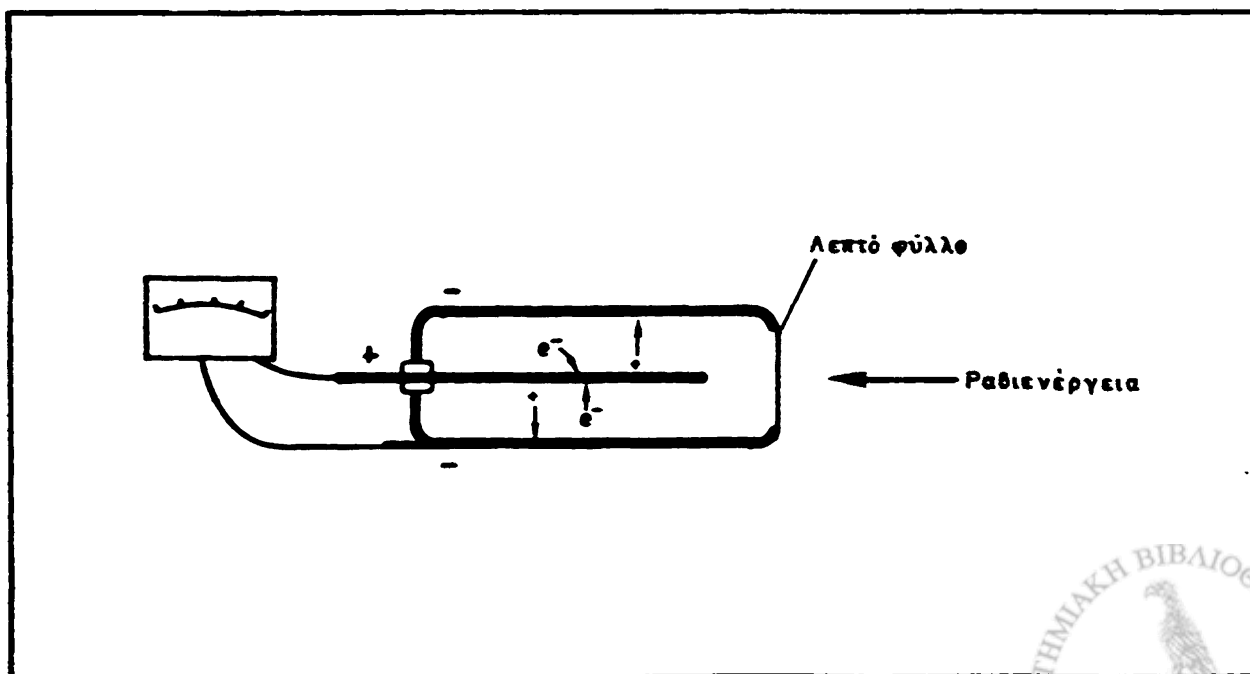
Το Μπεκερέλ είναι σχετικά νέα μονάδα μέτρησης. Στην βιβλιογραφία μπορείτε να βρείτε αναφορές στο Curie όπου:

$$1 \text{ Curie} = 3,7 \times 10^{10} \text{ μεταπτώσεις} / \text{δευτερόλεπτο}$$

$$\text{δηλαδή } 1 \text{ Curie} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bequerel}$$

Η μέτρηση της δραστηριότητας δεν λαμβάνει υπ' όψη το είδος της ραδιενέργειας ούτε και την σχετική της ενέργεια. Φυσικά, αλλιώς μετρούνται τα α και β σωματίδια και με άλλο όργανο οι ακτίνες γ. Αν θέλουμε να ξέρουμε και την ενέργεια των α ή β σωματιδίων ή της γ ακτινοβολίας χρειαζόμαστε ένα φασματοσκόπιο κατάλληλο γι' αυτό τον σκοπό.

Οι πιο απλές μετρήσεις ραδιενέργειας γίνονται με τον μετρητή Geiger-Muller. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου αυτού είναι ότι η ραδιενέργεια έχει την ικανότητα να ιονίσει αέρια και τα ιόντα με την σειρά τους να προσκρούσουν σε άνοδο ή κάθοδο δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο και μετράται. Στην πράξη, χρησιμοποιείται ένας μακρόστενος σωλήνας γεμάτος με ευγενές αέριο (ήλιο ή αργό) και ένα σύστημα ανόδου-καθόδου (Σχήμα 19.3). Η μία άκρη του σωλήνα, με κυκλική διατομή,



ΣΧΗΜΑ 20.3 Μετρητής α, β ακτινοβολίας Geiger-Muller.

αποτελείται από ένα πολύ λεπτό φύλλο, που είναι διαπερατό σε σωματίδια α και β και φυσικά ακτίνες γ . Η ακτινοβολία που διαπερνά αυτό το λεπτό φύλλο ιονίζει μόρια αερίου τα οποία με την σειρά τους προσκρούουν στην ανοδο (τα ηλεκτρόνια) και κάθοδο (τα θετικά ιόντα) δημιουργώντας ένα στιγμιαίο ηλεκτρικό παλμό. Αυτό καταγράφεται σαν μία κρούση, δηλαδή ένα ραδιενεργό σωματίδιο. Οπότε σε χοντρικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν όλα τα σωματίδια τα οποία διαπερνούν το λεπτό φύλλο και ιονίζουν το αέριο ανά μονάδα χρόνου, δηλαδή η ένταση της ραδιενέργειας. Με τους μετρητές Geiger-Muller είναι προβληματική η μέτρηση της γ -ακτινοβολίας αφού αυτή κατά κανόνα θα διαπεράσει τον σωλήνα με το ευγενές αέριο χωρίς να προκαλέσει κανένα ιονισμό. Ακριβείς μετρήσεις γ -ακτινοβολίας μπορούν να γίνουν μέσω κρυστάλλων NaI που έχουν την δυνατότητα να απορροφήσουν τις ακτίνες γ εκπέμποντας παράλληλα ηλεκτρόνια (ένα για κάθε απορροφούμενη ακτίνα). Τέλος ακριβείς μετρήσεις β -ακτινοβολίας ιδιαίτερα σωματιδίων με σχετικά χαμηλή ενέργεια μπορούν να γίνουν σε ένα σύστημα υψηλής φάσης όπου η ενέργεια του β -σωματιδίου χρησιμοποιείται για την διέγερση ηλεκτρονίων από φθορίζουσες ουσίες. Η αποδιέγερση των ηλεκτρονίων συνοδεύεται από φθορισμό ο οποίος καταγράφεται από ευαίσθητους φωτοπολλαπλασιαστές. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται μέτρηση μέσω σπινθηρισμών στην υψηλή φάση (liquid scintillation counting) όπου οι σπινθηρισμοί αναφέρονται στον φθορισμό των ουσιών που διεγείρονται από τα β -σωματίδια.

Οι μετρήσεις όλων των παραπάνω οργάνων αναφέρονται σαν κρούσεις ανά λεπτό (counts per minute ή cpm) από τον χαρακτηριστικό ήχο του μετρητή Geiger-Muller σε κάθε καταγραφή σωματιδίου. Σε περίπτωση που ένα όργανο έχει ευαισθησία και απόδοση 100% τότε οι κρούσεις ανά λεπτό ισούνται με τις μεταπτώσεις ανά λεπτό (disintegrations per minute, dpm). Διαφορετικά οι μετρήσεις θα δίνουν λιγότερες μεταπτώσεις απ'ότι στην πραγματικότητα.



20.6 Αριθμητικές εφαρμογές

Για να κατανοήσουμε ακόμη καλύτερα τα φαινόμενα της ραδιενέργειας και τους νόμους που την διέπουν παραθέτουμε μερικούς τύπους προβλημάτων, από τους πιο συνηθισμένους.

1. Σε ένα δείγμα τριτίου μετρούμε δραστηριότητα 8.500 κρούσεων ανά λεπτό. Ποιά θα είναι η δραστηριότητα του δείγματος μετά από 1, 4, 10 χρόνια; ($\tau^3\text{H} = 12,26$ χρόνια)

Αυτό είναι ένα απλό πρόβλημα εφαρμογής του τύπου της ραδιενεργού μεταβολής:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\text{εφ'όσον } dN/dt = -\lambda N \text{ και } dN_0/dt = -\lambda N_0$$

$$\text{τότε } dN/dt = dN_0/dt \cdot e^{-\lambda t}$$

δηλαδή η ίδια εκθετική συνάρτηση διέπει και την ραδιενεργή δραστηριότητα, όπως καθορίζει και τον αριθμό των πυρήνων σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Απο τα δεδομένα έχουμε:

$$dN_0/dt = 8.500 \text{ κρούσεις/λεπτό}$$

$$\tau = 12,26 \text{ χρόνια}$$

άρα α) για $t = 1$ χρόνο:

$$dN/dt = 8.500 \text{ κρούσεις/λεπτό} \cdot e^{-\frac{0,693 \cdot 1}{12,26}}$$

$$dN/dt = 8.033 \text{ κρούσεις/λεπτό}$$

β) για $t = 4$ χρόνια:

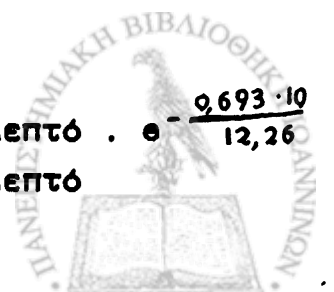
$$dN/dt = 8.500 \text{ κρούσεις/λεπτό} \cdot e^{-\frac{0,693 \cdot 4}{12,26}}$$

$$= 6.780 \text{ κρούσεις/λεπτό}$$

γ) για $t = 10$ χρόνια:

$$dN/dt = 8.500 \text{ κρούσεις/λεπτό} \cdot e^{-\frac{0,693 \cdot 10}{12,26}}$$

$$= 5.682 \text{ κρούσεις/λεπτό}$$



Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ό,τι είχαμε ήδη μάθει, δηλαδή ότι χρειάζεται μία περίοδος ημιζωής για να πέσει η ραδιενεργή δραστηριότητα ενός δείγματος στο μισό.

2. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα 2 ml από 1 mM λευκίνης $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$ η οποία είναι κατά μέσον όρο 50% σημασμένη με ^{14}C . Ποιά είναι η ραδιενεργή δραστηριότητα σε κρούσεις/λεπτό και Μπεκερέλ του διαλύματος; (τ για $^{14}\text{C} = 5.730$ χρόνια).

Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε λευκίνη είναι:

$$2 \text{ ml} \times 1 \text{ m Mole/L} = 2 \text{ ml} \times 1 \text{ μMole/ml} = 2 \text{ μMoles}$$

Κάθε μόριο λευκίνης έχει 6 άτομα άνθρακα και εφ'όσον κατά μέσο όρο τα 50% από αυτά είναι σημασμένα με C-14 τότε θα έχουμε:

$$\begin{aligned} & 2 \text{ μMoles λευκίνης} \times 50/100 \times 6 \text{ άτομα C/μόριο λευκίνης} \\ & = 6 \text{ μMoles ατόμων άνθρακα} - 14 \\ & = 6 \times 10^{-6} \times 6,023 \times 10^{23} = 3,61 \times 10^{18} \text{ άτομα } ^{14}\text{C} \end{aligned}$$

Σύμφωνα με τον νόμο των ραδιενεργών μεταβολών

$$dN/dt = 0,693/\tau \cdot N$$

και έχουμε: $\tau = 5.730$ χρόνια

και $N = 3,61 \times 10^{18}$ πυρήνες ^{14}C

άρα $dN/dt = 0,693/5730 \times 3,61 \times 10^{18}$ μεταπτώσεις/χρόνο

ή μετατρέποντας τα χρόνια σε λεπτά:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{0,693}{5730 \times 365 \times 24 \times 60} \times 3,61 \times 10^{18} \text{ μεταπτώσεις/λεπτό}$$

και $\frac{dN}{dt} = 8,31 \times 10^8$ μεταπτώσεις / λεπτό

ή $\frac{dN}{dt} = 8,31 \times 10^8$ μεταπτώσεις / λεπτό $\times \frac{1}{60}$ λεπτά/δευτερόλεπτο
 $= 1,38 \times 10^7$ μεταπτώσεις / δευτερόλεπτο ή Bequerel



20.7 Εφαρμογές της ραδιενέργειας στην βιολογία και την ιατρική.

Οι εφαρμογές των φαινομένων της ραδιενέργειας στην βιο-ιατρική διαγνωστική και έρευνα είναι πάρα πολλές. Θα περιοριστούμε σε ορισμένες που κάθε άλλο παρά εξαντλούν το θέμα.

α. Προσδιορισμός ηλικίας οργανικών απομεινάρων με ^{14}C .

Όπως είδαμε και σε προηγούμενο παράδειγμα, ο ^{14}C έχει περίοδο ημιζωής 5.730 χρόνια. Στους ζώντες οργανισμούς το ισότοπο του άνθρακα που κυριαρχεί είναι ο ^{12}C , που δεν είναι ραδιενεργό. Υπάρχει όμως και ένα σταθερό ποσοστό ^{14}C (περίπου 1-2% του συνολικού C) στους ζωντανούς οργανισμούς. Η συνεχής παροχή ^{14}C στον μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών εξασφαλίζεται από την ατμοσφαιρική αντίδραση:

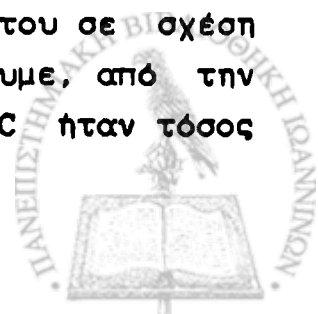


δηλαδή την μετατροπή ατομικού αζώτου σε ^{14}C μετά από σύλληψη ενός ουδετερονίου.

Όταν όμως ένας ζωντανός οργανισμός πεθάνει δεν έχει πιά δυνατότητα να προσλάβει άλλο ^{14}C . Τουναντίον όλο το απόθεμα ^{14}C που έχει σταδιακά μεταπίπτει, σύμφωνα με τον νόμο των ραδιενεργών μεταβολών:



Αν υποθέσουμε ότι η αναλογία $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ στην ατμόσφαιρα έχει διατηρηθεί σταθερή στα τελευταία 50.000 χρόνια, τότε η σημερινή αναλογία είναι αυτή που ίσχυε και όταν είχαν πεθάνει πολλοί ζωντανοί οργανισμοί. Άρα μετρώντας την δραστηρότητα του άνθρακα - 14 σε ένα απομεινάριο και την ποσότητα του σε σχέση με τον συνολικό άνθρακα, μπορούμε να υπολογίσουμε, από την περίοδο ημιζωής, πριν πόσα χρόνια ο λόγος $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ ήταν τόσος



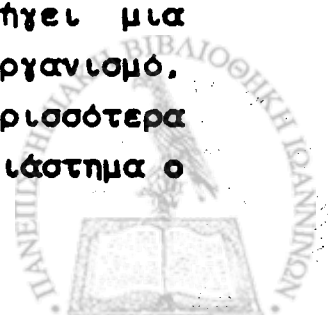
όσος είναι στην ατμόσφαιρα (δηλαδή ο οργανισμός ήταν ζωντανός).

Αυτή η μέθοδος έχει αποδειχθεί πάρα πολύ χρήσιμη για τους αρχαιολόγους, βιολόγους, παλαιοντολόγους και γενικά όλους τους επιστήμονες που θέλουν να χρονολογήσουν απομεινάρια ζωντανών οργανισμών. Από την καμπύλη ραδιενεργού μεταβολής (Σχήμα 20.2) βλέπουμε ότι μια τέτοια μέθοδος έχει ακρίβεια μέχρι 8, το πολύ 10 πολλαπλάσια της περιόδου ημισζωής (δηλ. στην προκειμένη περίπτωση 40.000-50.000 χρόνια). Γιατί, μετά από 8-10 υποδιπλασιασμούς θα έχει παραμείνει το 1/256 ως 1/1024 της αρχικής ραδιενεργής δραστηριότητας που δεν θάνει και τόσο εύκολο να μετρηθεί με ακρίβεια.

Επιπρόσθετα, έχει γίνει και άλλη επαλήθευση της μεθόδου με την μέθοδο τών δακτυλίων σε δένδρα. Όπως γνωρίζετε όλα τα δένδρα προσθέτουν κάθε χρόνο και μια καινούργια περιφέρεια κυττάρων στην ήδη υπάρχουσα στον κορμό τους. Αυτή όμως η περιφέρεια κυττάρων νεκρώνεται χωρίς να μπορεί να μεταβολίσει οτιδήποτε από τον επόμενο χρόνο που δημιουργήθηκε. Άρα σε ένα φρεσκοκομμένο κορμό δένδρου μπορούμε να υπολογίσουμε την ακριβή ηλικία του δένδρου μετρώντας τον αριθμό δακτυλίων στον κορμό (κάθε δακτύλιος αντιστοιχεί σε ένα χρόνο). Επιπρόσθετα στο κέντρο του κορμού το ξύλο είναι νεκρό από τον 2ο κιόλας χρόνο ηλικίας του δένδρου. Άρα αυτό το κομμάτι μπορεί να μας δώσει την ηλικία του δένδρου σύμφωνα με την μέθοδο του άνθρακα-14. Αυτή η διαδικασία έχει ακολουθηθεί σε πολλά δείγματα και έχει δείξει ότι για ηλικίες μέχρι και 7.500 χρόνων η μέθοδος C-14 έχει σφάλμα της τάξης του 10% το πολύ. Όπως φαίνεται το σφάλμα ωφελείται στο ότι η αναλογία $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ στην ατμόσφαιρα δεν θα ήταν πάντα η ίδια.

β .Μεταβολικές μελέτες με ραδιενεργούς ιχθυήτες:

Με απλά λόγια αν θέλουμε να δούμε πού καταλήγει μια οποιαδήποτε ουσία αφού ληφθεί από κάποιο ζωντανό οργανισμό, τότε δίνουμε την ουσία σε ραδιενεργή μορφή (ένα ή περισσότερα άτομα της ουσίας είναι ραδιενεργά). Μετά από κάποιο διάστημα ο



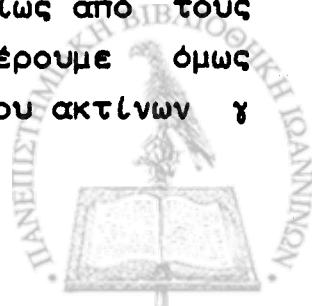
ζωντανός οργανισμός σκοτώνεται και οι διάφοροι ιστοί ομοιογενοποιούνται για να επιτευχθεί η κατανομή της ραδιενέργειας στα διάφορα χημικά συστατικά του οργανισμού (πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, λιπίδια, πολυσακχαρίτες, μικρομοριακούς μεταβολίτες). Η σύγχρονη βιοχημεία γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη ακριβώς εξ αιτίας αυτής της δυνατότητας. Όλες οι μεταβολικές μελέτες βασίζονται πάνω σ' αυτή την μεθοδολογία. Οι πρώτες μελέτες έγιναν την δεκαετία του 1930 και το πρώτο ισότοπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το δευτέριο (D ή ^2H) το οποίο δεν είναι ραδιενεργό αλλά έχει διπλάσιο ατομικό βάρος από το υδρογόνο και το $^{15}_7\text{N}$. Αργότερα έγινε ευρεία χρήση του ^3H και ^{14}C και στην συνέχεια ^{32}P για ανάλογες μελέτες. Αναφέρουμε ενδεικτικά και μόνο τις μελέτες του Schoenheimer και συνεργατών από το 1935 ως το 1941 για την δυναμική κατάσταση των συστατικών του σώματος και τις μελέτες των Benson και Calvin για τον βιοσυνθετικό δρόμο στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Συγκεκριμένα, με αυτή την μέθοδο ανακαλύφθηκε ότι στην φωτοσύνθεση το οξυγόνο προέρχεται από το νερό ενώ η γλυκόζη σχηματίζεται από το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο του νερού:



Με δύο λόγια η χαρτογράφηση όλων των μεταβολικών αντιδράσεων στους διάφορους ιστούς έγινε επειδή υπήρχαν διαθέσιμοι ραδιενεργοί μεταβολίτες και έτσι μπορούσε κανείς να παρακολουθήσει τις συνεχείς μετατροπές τους σε άλλες ουσίες.

γ. Ραδιολογικές απεικονίσεις του ανθρώπινου σώματος:

Ο τομέας αυτός έχει γνωρίσει τρομακτικές εφαρμογές την τελευταία δεκαετία και όροι όπως η αξονική τομογραφία, γ-φωτογραφία, κλπ. έχουν μπει στην καθημερινή χρήση του κοινού ανθρώπου. Μια εκτενής συζήτηση θα ξέφευγε τελείως από τους σκοπούς και τα πλαίσια του μαθήματος, αναφέρουμε όμως ενδεικτικά την βάση της λειτουργίας της φωτογράφου ακτίνων γ και του αξονικού τομογράφου.

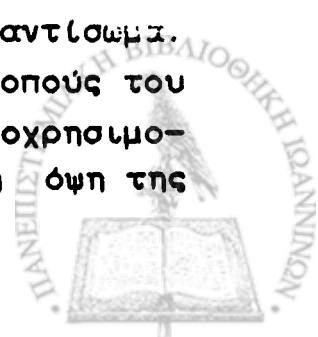


Η απορρόφηση μιας συγκεκριμένης ουσίας από ένα ιστό μπορεί να μας πληροφορήσει για την γενική κατάσταση του ιστού (υπερτροφία, νεοπλασία, υπολειτουργία, κλπ.). Αν η συγκεκριμένη ουσία είναι ραδιενεργή και εκπέμπει γ ακτινοβολία, τότε είναι δυνατόν να ανιχνευθεί η κατανομή της ραδιενεργού ουσίας σε διάφορους ιστούς του σώματος. Για παράδειγμα, η πιο διαδεδομένη εξέταση για την λειτουργία του θυρεοειδούς είναι η λήψη ραδιενεργού ιωδίου (^{125}I). Το ιώδιο παχιδεύεται επιλεκτικά από τα κύτταρα του θυρεοειδούς και κάθε μετάπτωση του ραδιενεργού ιωδίου συνοδεύεται με εκπομπή γ ακτινοβολίας. Ένας ευαίσθητος ανιχνευτής γ -ακτινοβολίας (φωτογράφος ακτίνων γ) τοποθετείται μπροστά στον θυρεοειδή αδένα και απεικονίζει την κατανομή ραδιενεργού ιωδίου στον θυρεοειδή. Μεγάλη εκπομπή ακτινοβολίας γενικά είναι ενδεικτική υπερθυρεοειδισμού (δηλ. περισσότερο αριθμό κυττάρων ή μεγαλύτερη δραστικότητα ανά κύτταρο) ενώ πολύ μικρή εκπομπή ακτινοβολίας συνήθως σημαίνει υποθυρεοειδισμό (δηλ. μικρότερο αριθμό κυττάρων ή μικρότερη δραστικότητα ανά κύτταρο).

Ο αξονικός τομογράφος είναι ένα πολύπλοκο σύστημα σημειακών πηγών ακτίνων X τοποθετούμενων ώστε να σαρώνουν το σώμα στο εγκάρσιο επίπεδο. Η απορρόφηση των ακτίνων X από το κάθε εγκάρσιο επίπεδο του σώματος υπολογίζεται με την βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών και μας δίνει μια απεικόνιση όλων των ιστών του σώματος. Διαταραχές στην απορρόφηση ακτίνων X από κάποιο ιστό γίνονται αμέσως εμφανείς, κάτι που ήταν αδύνατο να γίνει για αρκετούς ιστούς με προηγούμενες μεθόδους.

δ. Ραδιοανοσομετρήσεις:

Οι ραδιοανοσομετρήσεις βασίζονται στο ότι είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα διάλυμα (επίπεδα nM μέχρι pM !!) από το ποσοστό δέσμευσης προστιθέμενης ραδιενεργού ουσίας από ένα ειδικό για την ουσία αντίσωμα. Η ανάπτυξη και αυτής της εφαρμογής δεν είναι στους σκοπούς του μαθήματος. Αναφέρουμε όμως ότι από το 1960 που πρωτοχρησιμοποιήθηκε αυτή η μέθοδος έχει αλλάξει τελείως η όψη της



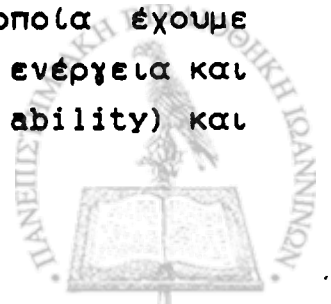
ιατρικής διαγνωστικής, είναι απαραίτητο να υπάρχει πλάσμα ή ορός (πλάσμα ή ορός που περιέχει μεταβολικών, κλπ.) στην κυκλοφορία του αίματος ή άλλα υγρά μέρους να υπάρχουν στην κυκλοφορία και να ακολουθηθεί στην συνέχεια η όρεση εργασία.

20.8 Ραδιενέργεια και Υγεία.

Στην Γερμανία, υπάρχει ένα μνημείο για όλους τους γιατρούς που πέθαναν από υπερβολική έκθεση σε ακτίνες X. Οι θάνατοι αυτοί συνέβησαν στα πρώτα χρόνια μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X. Τότε, πάρα πολλοί γιατροί αναγνωρίζοντας την μεγάλη χρησιμότητα αυτής της ακτινοβολίας για απεικόνιση του ανθρώπινου σώματος έκαναν μια πληθώρα δοκιμών και πειραμάτων με τις ακτίνες X, πολλά από αυτά έχοντας τον εαυτό τους σαν το πειραματόζωο! Αυτήν την άγνοια ακολούθησε η ευαισθησία πάνω σε θέματα ακτινοπροστασίας γενικά και προστασίας από τις διάφορες πηγές ραδιενέργειας ειδικότερα. Το πρόσφατο ατύχημα στους πυρηνικούς αντιδραστήρες του Chernobil έδειξε πόσο αδύναμος είναι ουσιαστικά ο άνθρωπος στο να αμυνθεί εναντίον ενός τέτοιου φαινομένου. Οι βλαβερές επιπτώσεις της ραδιενέργειας σε όσους εκτίθενται σ'αυτήν είναι πολλές. Ανάλογα με την δόση ξεκινούν από τους εμετούς, συνεχίζουν με βλάβες στο γενετικό υλικό, γενικότερες ανωμαλίες στην λειτουργία του οργανισμού, καρκίνο (κυρίως λευχαιμίες) και καταλήγουν στον θάνατο.

Θα αρκεστούμε σε μερικές πρακτικές συμβουλές για την χρήση της ραδιενέργειας, και τις πιθανές βλάβες από το κάθε είδος. Οποσοδήποτε, υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ εξωτερικής έκθεσης σε ραδιενέργεια και έκθεσης σε ραδιενεργές ουσίες που έχουν εισχωρήσει μέσα στο ανθρώπινο σώμα. Η τελευταία περίπτωση είναι αναμφίβολα πολύ πιο επικίνδυνη.

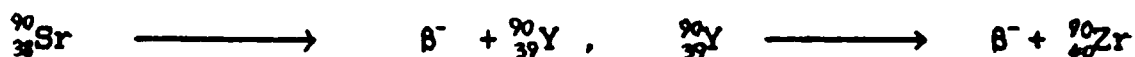
Η τυχόν βλάβη από εξωτερική μας έκθεση σε ραδιενέργεια εξαρτάται από το είδος της ραδιενέργειας στην οποία έχουμε εκτεθεί. Οι ακτίνες X και ακτίνες γ, έχουν μεγάλη ενέργεια και συνεπώς μεγάλη διατρητική ικανότητα (penetrating ability) και



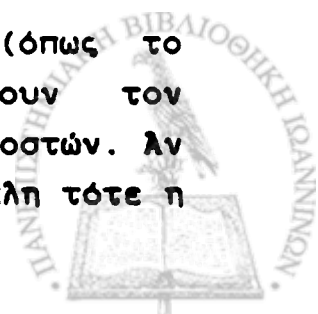
συνεπώς η εξωτερική έκθεση σ' αυτές είναι πιο επικίνδυνη. Αντίθετα οι ακτινοβολίες (σωματίδια) α και β έχουν μικρότερη ενέργεια και πολλές φορές αναλίσκουν την ενέργειά τους αυτή σε τριβές με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Κατά κύριο λόγο οι ακτινοβολίες α και β επηρεάζουν μόνο το εξωτερικό μέρος του σώματός μας (επιδερμίδα, δέρμα).

Η σωματική βλάβη από την ραδιενέργεια έγκειται ως ένα βαθμό στο ότι μεταφέρεται ενέργεια από την ραδιενεργό ακτινοβολία σε διάφορα μόρια του σώματος τα οποία έτσι γίνονται πολύ πιο αντιδραστικά (ιόντα, ελεύθερες ρίζες, κλπ.). Οι οποιεσδήποτε αντιδράσεις που ακολουθούν δεν είναι φυσιολογικές ή προγραμματισμένες και σαφώς δημιουργούν προβλήματα στον οργανισμό. Επίσης η ραδιενέργεια άμεσα ή έμμεσα μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στο γενετικό υλικό, είτε στα σωματικά κύτταρα ή ακόμη χειρότερα στα γονικά κύτταρα (ωάρια, σπερματοζωάρια). Άμεσα αυτό μπορεί να γίνει με το σπάσιμο της αλυσίδας του DNA σε διάφορα σημεία (κυρίως από ακτίνες X) και έμμεσα με την αντίδραση ελεύθερων ριζών ή ιόντων, που έχουν παραχθεί εξ αιτίας της ραδιενέργειας, με το DNA.

Υπάρχει τέλος και το πρόβλημα της επίλεκτης συγκέντρωσης των ραδιενεργών ισοτόπων στους διάφορους ιστούς του οργανισμού. Έτσι ενώ το κάσιο [Cs ή Cs] κατανέμεται σε όλους τους μαλακούς ιστούς και τα υγρά του οργανισμού το στρόντιο, ^{90}Sr , σαν δισθενές κατιόν βρίσκεται στα οστά. Ο μεγάλος κίνδυνος από το στρόντιο είναι ότι έχει την ικανότητα να αντικαθιστά το ασβέστιο στα κόκκαλα (ενώσεις υδροξυαπατίτη, βλ. Κεφάλαιο 23). Όταν όμως το στρόντιο-90 εκπέμπει ένα β-σωματίδιό του τότε μεταπίπτει σε ^{90}Y και στην συνέχεια σε Zr:



Ούτε το Υτριο ούτε το Ζιρκόνιο είναι δισθενεί (όπως το ασβέστιο) και γι' αυτό δεν μπορούν να σχηματίσουν τον απαιτούμενο χημικό δεσμό για την δημιουργία συμπαγών οστών. Αν η συσσώρευση του στρόντιου στα οστά είναι πολύ μεγάλη τότε η



μεταπτώση των ραδιοακτίνων
των οστών.

Δοσομετρία: Αναφερόμαστε στην ποσότητα της ραδιενέργειας είναι το Ηλεκτρονικό (σεκουάρ) που

1 Bequerel = 1 ραδιενεργή μετάπτωση / δευτερόλεπτο
ή πιο παλιά 1 Curie = $3,7 \times 10^{10}$ ραδιενεργές μεταπτώσεις / δευτερόλεπτο.

Το Bequerel όμως δεν κάνει διάκριση για τι είδους ακτινοβολία μιλάμε (α, β ή γ) ούτε και για την ενέργεια της συγκεκριμένης ακτινοβολίας. Για να είναι ενεργειακά συγκρίσιμες οι ακτινοβολίες αναφερόμαστε στην μονάδα rad (radiation absorbed dose, απορροφούμενη δόση ακτινοβολίας) όπου 1 rad μιας ακτινοβολίας είναι η ποσότητα εκείνη που θα δώσει ενέργεια 0,01 Joules ανά χιλιόγραμμο ιστού.

Όμως η ενέργεια και μόνη δεν εμφανίζει το μέγεθος της πιθανής βλάβης της ακτινοβολίας. Για παράδειγμα σωματίδια α με την ίδια ενέργεια όπως σωματίδια β ή ακτίνες γ θα προκαλέσουν 10 φορές μεγαλύτερη καταστροφή απ' ό,τι τα τελευταία. Η ενέργεια της κάθε ακτινοβολίας πολλαπλασιάζεται επί ένα παράγοντα, τον RBE (relative biological effectiveness, σχετική βιολογική δραστηριότητα) για να πάρουμε την ουσιαστική δόση ή rem (roentgen equivalent for man, το ισοδύναμο roentgen για τον άνθρωπο). Ο παράγοντας RBE είναι περίπου ένα για σωματίδια β και ακτίνες γ και δέκα για σωματίδια α. Έτσι έχουμε:

$$\text{Δοσολογία σε rem} = (\text{αριθμός rad}) (\text{RBE})$$

Για απλή κατατόπιση αναφέρουμε ότι η ακτινογραφία θώρακα μας εκθέτει σε 0,2 rem ακτινοβολίας X, και ότι η συνολική δόση ακτινοβολίας που παίρνουμε κάθε χρόνο από διάφορες πηγές είναι 0,1-0,2 rem. Ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα στην ραδιοβιολογία είναι να επισημάνει με ακρίβεια τον πιθανό



κίνδυνο από χρόνιες εκθέσεις σε μικρές δόσεις ραδιενέργειας. Αντίθετα έχουν γίνει πάρα πολλές μελέτες για τα βιολογικά αποτελέσματα έκθεσης σε μεγάλη δόση ραδιενέργειας για μικρό χρονικό διάστημα (Πίνακας 20.2). Η ραδιενέργεια έχει μπει στην ζωή μας και είναι αμφίβολο αν ορισμένα κράτη εγκαταλείψουν ποτέ την μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνικά εργοστάσια, για να μην αναφερθούμε καθόλου στα πυρηνικά όπλα και τις αναπόφευκτες πυρηνικές δοκιμές που τα όπλα αυτά επιβάλλουν (ένα όπλο που δεν δοκιμάζεται είναι άχρηστο, άρα αφού φτειαχτεί πρέπει να δοκιμαστεί !!). Γι' αυτό το λόγο η εξεύρεση εναλλακτικών πόρων ενέργειας που δεν έχουν τέτοιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία είναι επιβεβλημένη. Παράλληλα η μείωση, και γιατί όχι εξαφάνιση, των πυρηνικών όπλων, είναι απαραίτητος όρος επιβίωσης του ανθρώπινου γένους*.

ΠΙΝΑΚΑΣ 20.2

Βιολογικά αποτελέσματα από βραχύχρονη έκθεση σε μεγάλη δόση ραδιενέργειας.

Δόση (rem)	Επιπτώσεις
0-25	Κανένα ανιχνεύσιμο κλινικό αποτέλεσμα
25-50	Προσωρινή και μικρή πτώση του αριθμού λευκοκυττάρων στο αίμα
50-200	Ναυτία, μεγάλη πτώση του αριθμού λευκών αιμοσφαιρίων
500	Θανατηφόρα δόση (περίοδος ημιζωής πληθυσμού: 30 ημέρες)

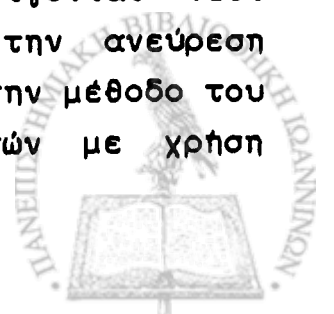
* Ο μεγαλύτερος φυσικός του αιώνα μας Α. Einstein είπε χαρακτηριστικά ότι μετά από ένα πυρηνικό πόλεμο οι επιζώντες θα ζηλεύουν τους νεκρούς!!



Προφυλάξεις. Η χρήση των ραδιοϊσοτόπων πρέπει να ακολουθείται με μεγάλη προσοχή και προστασία από ακτινοβολία. Η χρήση των ραδιοϊσοτόπων επιτροπής ακομικής εκπέμπει ακτινοβολία με κατάλληλο σωστή αποθήκευση όλων των πηγών ραδιοενέργειας και η επιβεβλημένη διαδικασία στην απόσυρση των απόβλητων (ραδιενεργές ουσίες μετά την χρήση). Κατά την χρήση της ραδιενέργειας σε πειράματα κλπ. απαιτείται προστασία όλων των εκτεθειμένων τμημάτων του σώματος (χρήση γαντιών, γυαλιών, προστατευτικής οθόνης, κλπ.). Το κάπνισμα και το φαγητό σε περιοχές που γίνονται πειράματα με ραδιενέργεια απαγορεύονται. Επίσης, επιβάλλεται η χρήση ευαίσθητων φωτογραφικών φιλμς από τον κάθε άνθρωπο που χρησιμοποιεί ραδιενεργά υλικά. Τα φιλμ "φοριούνται" πάνω στην εργαστηριακή μπλούζα και έτσι ανιχνεύεται έγκαιρα τυχόν έκθεση σε υψηλές δόσεις ραδιενέργειας.

20.9 Ανακεφαλαίωση

Η αστάθεια ορισμένων πυρήνων οδηγεί στην μετάπτωσή τους σε πιο σταθερούς πυρήνες με την ταυτόχρονη εκπομπή σωματιδίων (α ή/και β) ή/και ακτινοβολίας γ . Οι τρόποι μετάπτωσης είναι πολλοί και στην ουσία οδηγούν στην εξισορρόπηση του αριθμού πρωτονίων προς τον αριθμό ουδετερονίων στον πυρήνα. Η ταχύτητα με την οποία μεταπίπτουν οι πυρήνες ενός ραδιενεργού ισότοπου ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης. Έτσι κάθε ραδιενεργό ισότοπο χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη περίοδο ημιζωής που δηλώνει πόσο συχνά ή αραιά εκπέμπεται η ραδιενέργεια. Η μέτρηση της ραδιενέργειας ενός ισότοπου γίνεται σε μονάδες μπεκερέλ όπου $1 \text{ μπεκερέλ} = 1 \text{ μετάπτωση} / \text{δευτερόλεπτο}$. Οι εφαρμογές της ραδιενέργειας στις βιο-ιατρικές επιστήμες είναι πάρα πολλές και καθημερινά διανοίγονται νέοι δρόμοι εφαρμογής. Ενδεικτικά και μόνο αναφέρουμε την ανεύρεση της ηλικίας απομεινάρων ζωντανών οργανισμών με την μέθοδο του ραδιενεργού ^{14}C , την πληθώρα μεταβολικών μελετών με χρήση



ραδιενεργών μεταβολιτών, τις ιατρικές απεικονίσεις όπως γ-φωτογράφιση και αξονική τομογραφία και τις ραδιοανοσομετρήσεις για προσδιορισμό συγκεκριμένων ουσιών που βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε βιολογικά υγρά. Οι κίνδυνοι από την ραδιενέργεια κάθε άλλο παρά αμελητέοι είναι και όσοι χρησιμοποιούν ραδιενεργά ισότοπα θα πρέπει να τηρούν αυστηρά όλες τις διαδικασίες στην αποθήκευση, χρήση και απόσυρση απόβλητων όπως καθορίζονται από διεθνείς φορείς για ακτινοπροστασία.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- R.Baserga, W.E.Kissielecki "Autoradiographs of Cells", Scientific American, August 1963, pp. 103-110.
- L.Badash "How the Newer Alchemy was Received", Scientific American, August 1966, pp. 88-95.
- C.Renfrew "Carbon-14 and the Pre-History of Europe" Scientific American, October 1971, pp. 63-72.
- M.M.Ter-Pogossian, M.E.Raichle, B.E.Sober "Positron Emission Tomography", Scientific American, October 1980, pp.140-155.
- R.Schoenheimer "The Dynamic State of Body Constituents" Harvard University Press, Cambridge, 1942.
- S.Ratner "A long view of nitrogen metabolism" Annual Reviews of Biochemistry, vol. 46, pp. 1-24, 1977.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο ΤΟ ΝΕΡΟ

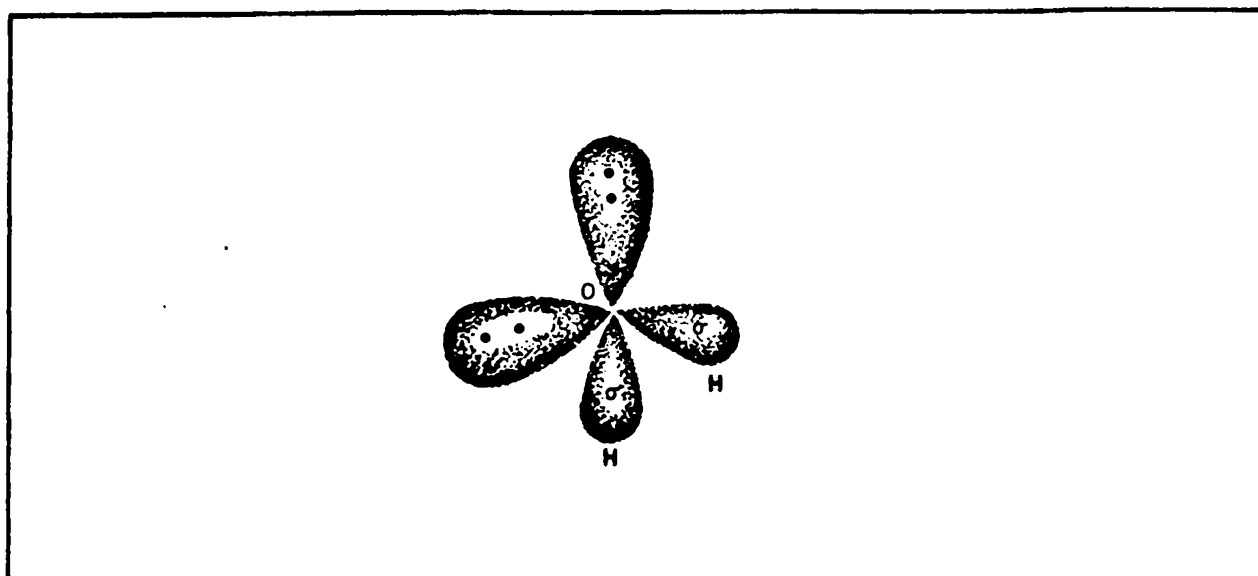
21.1 Εισαγωγή

Δεν είναι υπερβολή να χαρακτηρίσουμε το νερό σαν το πιο βασικό συστατικό για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Και αυτό γιατί σχεδόν όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί αποτελούνται κατά 75-80% κατά βάρος από νερό (!!) και η πλειοψηφία των ζωντανών οργανισμών ζεί στο νερό (θαλάσσιο, ποτάμιο ή λιμνών!). Το γεγονός αυτό κάθε άλλο παρά τυχαίο είναι. Σε διάφορα κεφάλαια μέχρι τώρα, είδαμε ότι το νερό έχει πράγματι ασυνήθιστες φυσικοχημικές ιδιότητες, τελείως διαφορετικές από αυτές των υπόλοιπων ουσιών. Ούτε είναι πλεονασμός να πούμε ότι ζωή όπως την γνωρίζουμε και την καταλαβαίνουμε θα ήταν αδύνατο να υπάρξει με οποιαδήποτε άλλη ένωση στην θέση του νερού (π.χ. H_2S !!). Μια τόσο σημαντική ουσία, αξίζει να την μελετήσουμε από κάθε δυνατή οπτική γωνία. Όταν κατανοήσουμε τις ιδιότητες του νερού τότε θα είμαστε σε θέση να καταλάβουμε γιατί αυτή η ουσία είναι η μόνη που μπορεί να στηρίξει τους ζώντες οργανισμούς σε όλες τους τις λειτουργίες.

21.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του νερού.

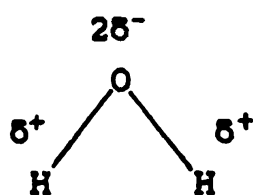
Κάθε παιδί της 6ης δημοτικού ξέρει ότι το νερό είναι "άχρωμο, άοσμο και άγευστο" ή "άχρουν, άοσμον, άγευστον" για όσους τόμαθαν στην καθαρεύουσα. Πέρα από αυτή την περιγραφή υπάρχει μια πληθώρα ιδιοτήτων του νερού που του προσδίδουν την τόσο ιδιάξουσα και ξεχωριστή θέση ανάμεσα σε όλες τις ουσίες που υπάρχουν στην φύση. Στο Κεφάλαιο 10 είδαμε ότι η ηλεκτρονική δομή του νερού αφήνει δύο αούζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων sp^3 (Σχήμα 21.1).





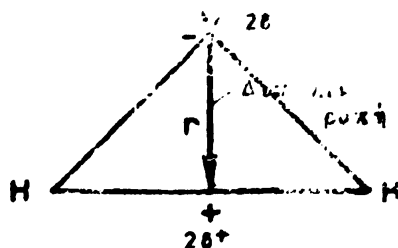
ΣΧΗΜΑ 21.1 Τα μοριακά τροχιακά του νερού. Το οξυγόνο με τις τέσσερις υβριδοποιημένες sp τροχιές του σχηματίζει δύο δεσμούς σ με το υδρογόνο και μένουν δύο ασύζευκτα ζεύγη.

Αν θυμηθούμε ακόμη ότι το οξυγόνο είναι από τα πιο ηλεκτροαρνητικά στοιχεία και η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας με το υδρογόνο σημαντική, τότε συνειδητοποιούμε ότι οι δύο σ δεσμοί O-H θα είναι πολύ πολωμένοι:



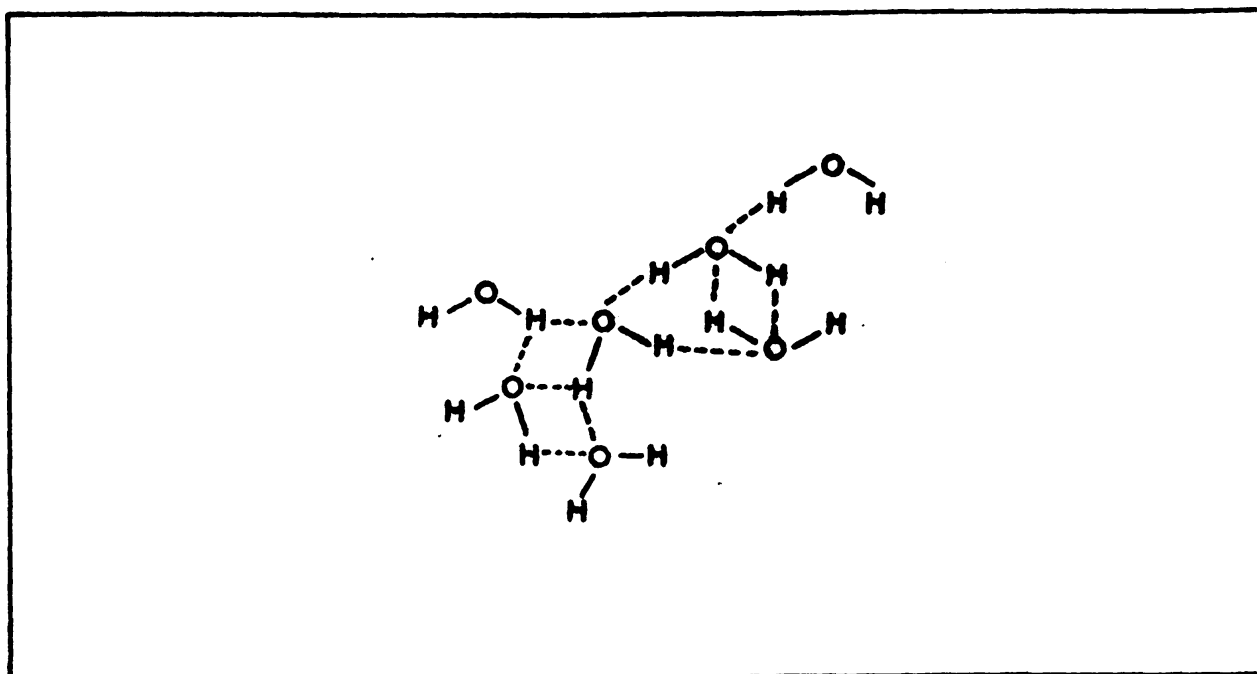
Το νερό έχει την μεγαλύτερη διπολική ροπή από όλα τα γνωστά μόρια. Πώς όμως ορίζεται η διπολική ροπή και τι σημαίνει μεγάλη διπολική ροπή; Το μόριο του νερού έχει μερικώς αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου και μερικώς θετικά φορτισμένα άτομα υδρογόνου. Το κέντρο βάρους του καθαρού αρνητικού φορτίου είναι στον πυρήνα του οξυγόνου. Ενώ το κέντρο βάρους του καθαρού θετικού φορτίου είναι το ενδιάμεσο σημείο μεταξύ των δύο πυρήνων υδρογόνου:





Η διπολική ροπή D ορίζεται σαν: $(2\delta)(r)$

Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 9 αυτό προσδίδει μια επιπρόσθετη πηγή έλξης μεταξύ των μορίων του νερού από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μόνιμων διπολικών ροπών των μορίων. Επιπρόσθετα από τις μόνιμες διπολικές ροπές, εξ αιτίας της μεγάλης διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου το νερό σχηματίζει τους πιο εκτεταμένους υδρογονικούς δεσμούς από κάθε μόριο (Σχήμα 21.2).



ΣΧΗΜΑ 21.2 Το νερό σχηματίζει πάρα πολλούς δεσμούς υδρογόνου (περισσότερους ανά γραμμομόριο από κάθε άλλο μικρό μόριο).

Αυτά τα χαρακτηριστικά προσδίδουν στο νερό ασυνήθιστες ιδιότητες όπως το πολύ ψηλό σημείο τήξης ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) και ζέσης ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) και οι πολύ μεγάλες θερμότητες τήξης ($334,4\text{ J/g}$) και εξάτμισης ($2311,2\text{ J/g}$). Δηλαδή εξ αιτίας των τόσο μεγάλων διαμοριακών δυνάμεων το νερό χρειάζεται πολύ περισσότερη έξωθεν ενέργεια για να μεταβεί από την στερεή στην υγρή φάση



και από την υγρή στην αέρια παρά ότι άλλες ουσίες ίσου μοριακού βάρους. Επιπρόσθετα, οι μεταβάσεις αυτές γίνονται σε θερμοκρασίες που είναι κατά πολύ ψηλότερες από τις αντίστοιχες άλλων ουσιών με περίπου ίδιο μοριακό βάρος.

Το νερό είναι ένα μικρό μόριο με μεγάλη κινητικότητα που το έχει καταστήσει τον ιδανικό διαλύτη (βλ. Κεφάλαιο 13). Συνοπτικά επαναλαμβάνουμε το συμπέρασμα του Κεφαλαίου 13: το νερό έχει την δυνατότητα διάλυσης όλων των πολικών ουσιών και των περισσότερων ιόντων εξ αιτίας της δικής του πολικότητας και της τόσο εκτεταμένης ικανότητας να δημιουργεί ηλεκτροστατικές δυνάμεις με άτομα του μορίου της διαλυόμενης ουσίας. Επίσης δεν πρέπει ποτέ να μας διαφεύγει το γεγονός ότι η διάλυση είναι μια διαδικασία στην οποία ο διαλύτης περιβάλλει πλήρως το κάθε μόριο της διαλυόμενης ουσίας. Μόνο το νερό από όλους τους γνωστούς διαλύτες έχει τέτοιες διαστάσεις ώστε να του είναι εύκολο να περιβάλλει θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα και μη-φορτισμένες πολικές ουσίες.

Το νερό έχει επίσης την εκπληκτική ιδιότητα να έχει περίπου την ίδια δύναμη σαν οξύ και βάση, είναι το ίδιο ασθενές και στις δύο κατηγορίες !! Αυτό το γεγονός σε συνδιασμό με την μεγάλη του ικανότητα για διάλυση ουσιών το κάνει το ιδανικό μέσον για την δράση όλων των οξέων και των βάσεων !!

Τέλος μια άλλη φυσική ιδιότητα του νερού είναι ότι έχει μικρότερη πυκνότητα στην στερεή παρά στην υγρή φάση σε αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες γνωστές ουσίες.

21.3 Η σπουδαιότητα του νερού για τους ζωντανούς οργανισμούς.

Κάθε ιδιότητα του νερού που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο είναι μοναδική για το νερό και μόνο. Ωστε αν αυτές οι ιδιότητες όπως θα δούμε παρακάτω, είναι καθοριστικές για την λειτουργία των ζωντανών οργανισμών όπως τους γνωρίζουμε, τότε η ζωή σε οποιοδήποτε άλλο "εσωτερικό περιβάλλον" για τον οργανισμό από το νερό είναι αδιανόητη. Έτσι η χαμηλότερη πυκνότητα του νερού στην στερεή παρά στην υγρή φάση είναι



υπεύθυνη για το γεγονός ότι ο πάχος επιπλέει (αρχή του Αρχιμήδη) στο νερό. Αν συνέβαινε το αντίθετο, με κάθε πτώση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος κάτω από τους 0°C θα είχαμε τον σχηματισμό πάχου στον πυθμένα λιμνών, ποταμών και θαλασσών. Κάθε μορφή ζωής που ανευρίσκεται στους πυθμένες λιμνών, ποταμών και θαλασσών θα είχε εξολοθρευτεί, μια και οι λειτουργίες ζώντων ζώντων οργανισμών, με πολύ λίγες εξαιρέσεις, είναι αδύνατες κάτω από 0°C . Ας λάβουμε επίσης υπ' όψη ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του οξυγόνου που παράγεται από την φωτοσύνθεση στον πλανήτη μας προέρχεται από φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που βρίσκονται στους πυθμένες των ωκεανών κυρίως. Άρα και αυτοί οι οργανισμοί θα είχαν εξαφανιστεί αν ο πάχος ήταν πυκνότερος από το νερό. Κάτω από τέτοιες συνθήκες η δική μας ζωή, όπως και όλων των θηλαστικών θα ήταν πολύ δύσκολη εξ αιτίας της μειωμένης παρουσίας οξυγόνου στην ατμόσφαιρα.

Η μεγάλη θερμοχωρητικότητα του νερού μας εγγυάται σταθερή θερμοκρασία ενός ομοιόθερμου οργανισμού που δύσκολα μεταβάλλεται εξ αιτίας προσηθήκης έξωθεν θερμότητας, ή με την ίδια λογική, αφαίρεση θερμότητας. Η τόσο μεγάλη ικανότητά του για να διαλύει άλλες ουσίες είναι φανερή στο ότι ένα τόσο πολύπλοκο σύστημα όπως το αίμα αποτελείται από μια πληθώρα ουσιών, που καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα διαλυτότητας και φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Άλλωστε ο μόνος τρόπος που υπάρχει στον οργανισμό για να μπούν διαχωριστικά όρια μεταξύ των μονάδων του (π.χ. γειτονικών κυττάρων, ή οργανυλίων μέσα στο ίδιο το κύτταρο) είναι να φτειάζονται τα όρια αυτά, δηλαδή οι κυτταρικές ή οργανυλικές μεμβράνες, από την μόνη κατηγορία ουσιών που είναι αδιάλυτες στο νερό, τα λιπίδια! Επίσης σαν διαλύτης τόσων πολλών ουσιών είναι και το ιδανικό μέσον για την διεκπεραίωση της πλειονότητας των βιοχημικών αντιδράσεων μέσα και έξω από τα κύτταρα.

Ίσως κάποιοι να παρατηρήσουν ότι τόσο το ενδοκυττάριο υγρό όσο και ο εξωκυττάριος χώρος είναι πυκνά διαλύματα (περίπου 5-20% κατά βάρος για το σύνολο των διαλυόμενων ουσιών) οπότε οι προσεγγίσεις μας μπορεί να μην είναι ακριβείς. Οι



ιδιότητες του νερού δεν αλλάζουν μέσα σε ένα πυκνό διάλυμα. Εκείνο που πρέπει να λάβουμε υπ' όψη είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλυομένων ουσιών σε ένα πυκνό διάλυμα είναι πιο συχνές, και συνεπώς πιο μεγάλης σημασίας.

21.4 Ανακεφαλαίωση

Το νερό είναι μια μοναδική ουσία με ασυνήθιστες ιδιότητες. Όλες του οι ιδιότητες συνηγορούν στο ότι είναι το μόνο μέσο μέσα στο οποίο μπορούσαν να υπάρχουν τα βιομόρια όπως τα είδαμε στο Κεφάλαιο 9. Είναι πολύ σταθερό μόριο με μεγάλη θερμοχωρητικότητα και έτσι δύσκολα αλλάζει θερμοκρασία. Έχει την ικανότητα νά διαλύει πάρα πολλές ουσίες και γι' αυτό είναι το μέσον μέσα στο οποίο διεκπεραιώνονται οι βιοχημικές αντιδράσεις. Είναι δύσκολο να σκεφτούμε την ζωή σε οποιοδήποτε άλλο μέσον από το νερό. Γι' αυτό και είναι τόσο πολύτιμο και καλά κάνει ο άνθρωπος να προστατεύει από τη μόλυνση όλες τις πηγές νερού στον πλανήτη μας. Άλλωστε, είναι και οι μόνες που έχουμε.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

F.Franks "The Unique Chemical" Chemistry in Britain 12, 278 (1976).

G.B.Kolata "Water Structure and Ion Binding. A Role in Cell Physiology?" Science, 192, 1221 (1976).

L.Coyne "Chemistry in Natural Water Systems" J.Chem.Education 52, 796 (1975).

J.N.Murrell "The Hydrogen Bond" Chemistry in Britain, 5, 107, (1969).



H.L.Penman "The Water Cycle" Scientific American September 1970, pp.98-108.

J.Peixoto, M.A.Kettani "The Control of the Water Cycle" Scientific American, April 1973, pp. 46-56.

Staff "Chemical Waste Disposal: a Costly Problem" Chemical and Engineering News, May 29, 1978, p.11.



Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο 22

ΑΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

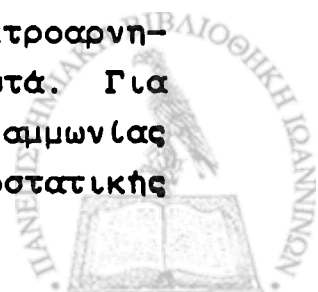
22.1 Εισαγωγή

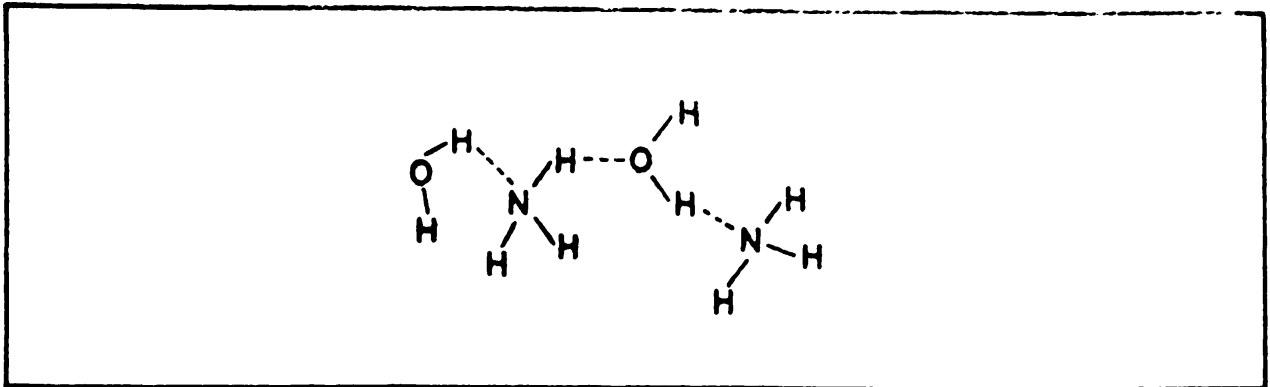
Όλα τα στοιχεία που είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού (δηλ. δεν είναι μέταλλα) ονομάζονται αμέταλλα. Στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (Πίνακας Β.4) τα αμέταλλα ξεκινούν από την ομάδα IVA με τον άνθρακα και το πυρίτιο και περιλαμβάνουν όλο και περισσότερα στοιχεία σε κάθε ομάδα προς τα δεξιά. Μέσα στα αμέταλλα περιλαμβάνεται και το υδρογόνο το οποίο άλλωστε δεν έχει καμιά κοινή ιδιότητα με τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας IA.

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα εξετάσουμε τα κυριώτερα αμέταλλα στοιχεία αναφορικά με όλες τις ιδιότητες που έχουν και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις βιολογικές επιστήμες.

22.2 Υδρογόνο.

Το υδρογόνο σαν καθαρό στοιχείο δεν παρουσιάζει κανένα ενδιαφέρον στις βιολογικές επιστήμες. Εκλύεται σαν αέριο από μερικά φωτοσυνθετικά βακτηρίδια. Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί έχουν άπειρες ενώσεις υδρογόνου. Σ' όλες αυτές τις ενώσεις το υδρογόνο είναι καθοριστικό συστατικό μια και εξ' αιτίας του παίρνουν συγκεκριμένο χαρακτήρα οι διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων που το περιέχουν. Το εκπληκτικό φαινόμενο με το υδρογόνο είναι ότι ενώ στις περισσότερες ενώσεις σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς, σε άλλες περιπτώσεις οι δεσμοί είναι ασταθείς και σε υδάτινα διαλύματα σπάζουν για να δώσουν ιόντα υδρογόνου και ανιόντα (π.χ. στα οξέα). Επειδή είναι ηλεκτροθετικό στοιχείο (ηλεκτροαρνητικότητα 2,1) μπορεί να ενεργήσει σαν γέφυρα μεταξύ δύο ηλεκτροαρνητικών στοιχείων, όντας δεσμευμένο με το ένα απ' αυτά. Για παράδειγμα, η αμμωνία στο νερό όπου τα μόρια της αμμωνίας είναι συνδεδεμένα με μόρια νερού μέσω κοινής ηλεκτροστατικής έλξης του αζώτου και του οξυγόνου προς υδρογόνο:





Στους ζωντανούς οργανισμούς το υδρογόνο ανευρίσκεται σαν θετικό ιόν σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($\sim 10^{-7}$ M μια και το εξωκυττάριο και ενδοκυττάριο pH δεν απέχουν πολύ από το 7), και σε πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε ουσιαστικά όλες τις ενώσεις, οργανικές και ανόργανες.

22.3 Άνθρακας και Πυρίτιο.

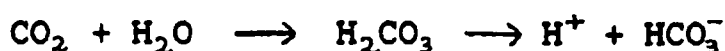
Ο άνθρακας ίσως είναι το πιο εντυπωσιακό και ιδιαίτερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Είναι το στοιχείο που μπορεί να φτιάξει άπειρες ενώσεις και αυτός είναι ο κύριος λόγος που η ζωή όπως την γνωρίζουμε βασίζεται πάνω σε ενώσεις του άνθρακα. Η μεγάλη ευκολία στον σχηματισμό ενώσεων ωφείλεται στην μοναδική ικανότητα του άνθρακα να σχηματίζει ομοιοπολικά πολυμερή πλέγματα με άλλα άτομα άνθρακα και άλλων στοιχείων (βλ. Κεφάλαιο 9).

Δεν είναι καθόλου υπερβολή να πούμε ότι κάθε ένωση άνθρακα που υπάρχει στην φύση έχει βρεί εφαρμογή σε κάποιο τομέα ανθρώπινης δραστηριότητας. Οι πιο απλές ενώσεις που θα μας απασχολήσουν εδώ είναι το μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και το όξινο ανθρακικό (ή διττανθρακικό ανιόν).

Το μονοξείδιο του άνθρακα, CO είναι δηλητήριο γιατί σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με τον σίδηρο της αιμοσφαιρίνης και των κυτοχρωμάτων α_3 (βλ. Κεφάλαιο 17). Με αυτό τον τρόπο εμποδίζεται η σύνδεση οξυγόνου από την αιμοσφαιρίνη και η επακόλουθη μεταφορά του στους ιστούς, δηλαδή προκαλείται ασφυξία. Δέσμευση των κυτοχρωμάτων α_3 από μονοξείδιο του άνθρακα εμποδίζει την ροή ηλεκτρονίων στην αναπνευστική

αλυσίδα και κατά συνέπεια την παραγωγή ATP. Εξ αιτίας όλων αυτών το μονοξείδιο του άνθρακα είναι επικίνδυνο για την υγεία μας. Οι καταλυτικοί μετατροπείς των σύγχρονων αυτοκινήτων μετατρέπουν το μονοξείδιο του άνθρακα των καυσαερίων στο πιο "ακίνδυνο" διοξείδιο του άνθρακα.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα προϊόντα πλήρους καύσης όλων των οργανικών ουσιών, στα θηλαστικά και στον άνθρωπο. Είναι πάρα πολύ διαλυτό στο νερό (και τα φυσιολογικά υγρά) τόσο σαν αέριο, όσο και σαν όξινο ανθρακικό ανιόν:

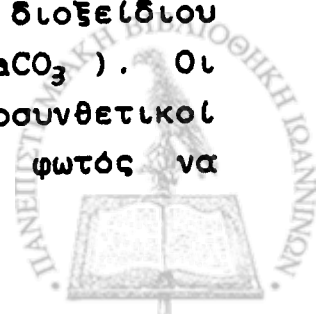


Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται στους ιστούς διαφεύγει από τα κύτταρα προς το κυκλοφοριακό σύστημα. Όσο διοξείδιο μπαίνει στα ερυθροκύτταρα μετατρέπεται στιγμιαία σε ανθρακικό οξύ από το ένζυμο ανθρακική ανυδράση, και το οξύ με την σειρά του διασπάται. Στους πνεύμονες συμβαίνει η αντίστροφη αντίδραση και το CO_2 εκπνέεται. Πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα μπορούν να προκαλέσουν νάρκωση.

Η πληθώρα των οργανικών ενώσεων θα εξεταστεί ξεχωριστά στην οργανική χημεία. Το πυρίτιο δεν παρουσιάζει κανένα βιολογικό ενδιαφέρον. Είναι όμως συστατικό για κάθε λογής γυαλί όπως και πιά εξειδικευμένες μορφές υλικών (π.χ. χαλασίτας).

22.4 Κύκλος του Άνθρακα στην Φύση.

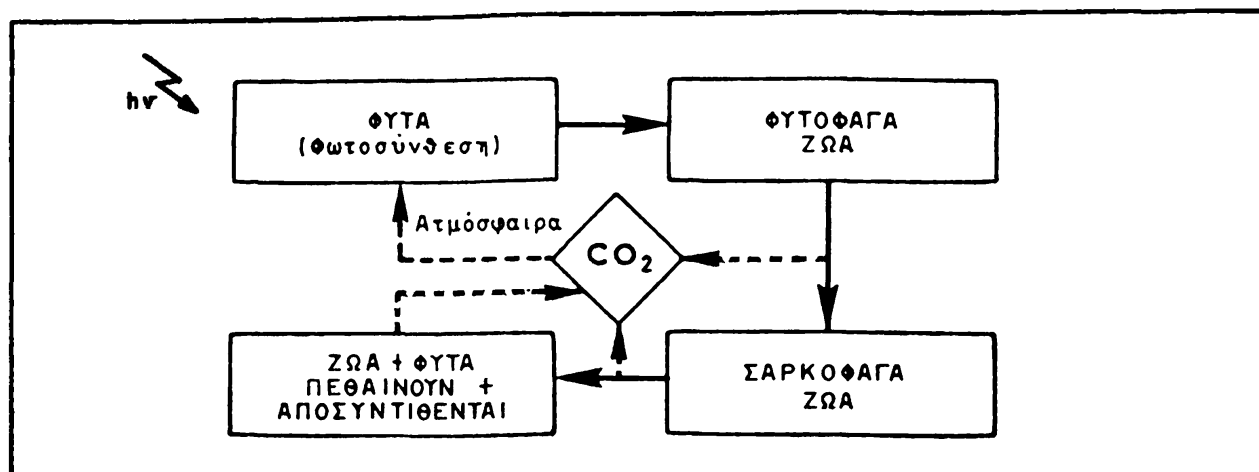
Οι μετατροπές του άνθρακα παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, αφού το στοιχείο αυτό είναι στην κυριολεξία το "τούβλο" με το οποίο "χτίζεται" κάθε οργανική ουσία. Ο άνθρακας στην φύση ανευρίσκεται στην στοιχειώδη μορφή (γραφίτης, διαμάντι) και στην ανόργανη μορφή του διοξειδίου του άνθρακα και των ανθρακικών αλάτων (π.χ. CaCO_3). Οι αυτότροφοι ζωντανοί οργανισμοί (π.χ. φυτά, φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί) μπορούν με την βοήθεια του φωτός να



μετατρέψουν το διοξείδιο του άνθρακα σε οργανικές ουσίες απαραίτητες για την λειτουργία τους (σάκχαρα και από τα σάκχαρα αμινοξέα, λίπη και νουκλεοτίδια).

Αντίθετα οι ετερότροφοι ζωντανό οργανισμοί παίρνουν τις οργανικές ουσίες που τους χρειάζονται, είτε από αυτότροφους οργανισμούς (π.χ. τα πρόβατα που τρώνε μόνο χόρτα) είτε από αυτότροφους και άλλους ετερότροφους οργανισμούς (π.χ. ο άνθρωπος που τρώει και φυτικά και ζωικά προϊόντα). Φυσικά τόσο οι αυτότροφοι όσο και οι ετερότροφοι οργανισμοί όταν κάνουν πλήρη καύση οργανικών ουσιών για παραγωγή ενέργειας (ATP) οξειδώνουν τα άτομα του άνθρακα σε CO_2 . Έτσι επιτελείται ένας κύκλος όπου το CO_2 , απόβλητο από όλους τους οργανισμούς, χρησιμοποιείται από τους αυτότροφους οργανισμούς για την σύνθεση οργανικών ουσιών μέσω της φωτοσύνθεσης. Στην συνέχεια οι αυτότροφοι οργανισμοί προσφέρουν τις οργανικές τους ουσίες στον υπόλοιπο ετερότροφο βιολογικό πληθυσμό. Αυτή είναι η λεγόμενη αλυσίδα τροφής, στην οποία ο άνθρακας παίζει τον κυριώτερο ρόλο (Σχήμα 22.1). Οι φοιτητές θα διερωτηθούν τι γίνεται μετά τον θάνατο κάθε ζωντανού οργανισμού. Τότε ο νεκρός πιά οργανισμός κατατρώγεται στην κυριολεξία από αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς. Οι μεν αερόβιοι επιτελούν πλήρης καύσεις και ο άνθρακας των τροφών οξειδώνεται πλήρως σε CO_2 . Οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί έχουν διάφορα τελικά προϊόντα από την ημιτελή καύση οργανικών ουσιών (μεθάνιο, ακεταλδεύδη, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, αιθανόλη, κλπ.). Αυτά είναι και μερικά από τα προϊόντα που ευθύνονται για τις έντονες μυρωδιές που αναδύονται κατά την σήψη ενός νεκρού πιά οργανισμού.

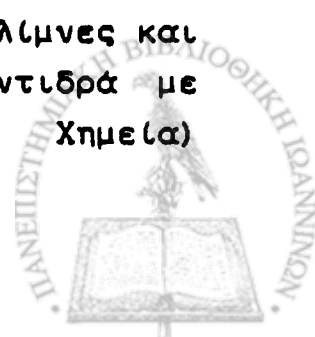




ΣΧΗΜΑ 22.1 Απλουστευμένος κύκλος του άνθρακα στην φύση. (-----→) ροή CO_2 από την ατμόσφαιρα προς αυτότροφους οργανισμούς και από ετερότροφους οργανισμούς προς την ατμόσφαιρα. (————→) ροή οργανικού άνθρακα από αυτότροφους οργανισμούς προς τους ετερότροφους.

22.5 Αλογόνα (F, Cl, Br, I).

Τα στοιχεία της VIIA ομάδας του περιοδικού πίνακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με τους ζωντανούς οργανισμούς. Σε κανονικές συνθήκες το φθόριο και το χλώριο είναι αέρια, το βρώμιο υγρό και το ιώδιο στερεό. Είναι και τα τέσσερα αρκετά αντιδραστικά με περισσότερο αντιδραστικό το φθόριο και λιγώτερο το ιώδιο. Το ανιόν του χλωρίου είναι το μόνο από τα τέσσερα που βρίσκεται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση στον άνθρωπο και τα σπονδυλωτά (συγκέντρωση εξωκυττάριου $\text{Cl}^- = 103 \text{ mM}$) κατά μεγάλη πλειοψηφία στο πλάσμα και εξωκυττάρια υγρά. Μας είναι επίσης γνωστό ότι η πέψη των τροφών στο στομάχι ωφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην έκκριση από τα επιθυλιακά στομαχικά κύτταρα γαστρικού υγρού, που είναι κυρίως υδροχλωρικό οξύ !! (pH γαστρικού υγρού $\approx 1,0$). Το χλώριο χρησιμοποιείται επίσης σαν αντισηπτικό σε όλα τα συστήματα ύδρευσης. Αυτό έχει προκαλέσει αρκετές ανησυχίες πρόσφατα, επειδή στις χώρες με μεγάλη χημική βιομηχανία αρκετές ποσότητες υδρογονάνθρακων κατέληξαν σε ποταμούς και λίμνες και στην συνέχεια στις δεξαμενές ύδρευσης. Το χλώριο αντιδρά με τους υδρογονάνθρακες (βλ. Κ. Σεφεριάδη, Οργανική Χημεία)



σχηματίζοντας χλωρο-υδροχλωρίδιο. Η αλάτι αυτή από τους σπόγγους έχουν χαρακτηριστεί σαν κυρκινόχρονες στα ελ. (το μόνο γνωστό από αυτές είναι ο τετραχλωράνθρακας CCl_4 που προκαλεί ηπατίτιδα!).

Το φθόριο είναι το πιο ηλεκτροαρνητικό στοιχείο και τις τελευταίες δεκαετίες έχει μπει στην ζωή μας κυριολεκτικά δια μέσου της οδοντόπαστας! Μαλέτες έχουν αποδείξει ότι η φθορά των δοντιών από τα βακτηρίδια του στόματος γίνεται με διάσπαση του υδροξυαπατίτη $[Ca(OH)_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2]$. Το φθόριο στην οδοντόπαστα αντικαθιστά τα υδροξύλια του υδροξυαπατίτη και δημιουργεί ένα εξωτερικό στρώμα φθοροαπατίτη γύρω από κάθε δόντι. Ο φθοροαπατίτης δεν προσβάλλεται και τόσο πολύ από τα βακτηρίδια του στόματος και έτσι έχουμε λιγώτερη συχνότητα τερηδόνας.

Το βρώμιο, που πράγματι μυρίζει άσχημα, δεν έχει καμιά βιολογική χρήση ή σημασία. Αντίθετα το ιώδιο είναι απαραίτητο συστατικό του διαιτολογίου μας. Αυτό γιατί δύο πολύ σημαντικές ορμόνες του οργανισμού η θυροξίνη και η τρι-ιωδοθυρονίνη που παράγονται στον θυροειδή αδένα, έχουν αντίστοιχα τέσσερα και τρία άτομα ιωδίου σε κάθε μόριο ορμόνης. Δυστυχώς σε αρκετά μέρη της Ελλάδας (π.χ. περιοχή Τζουμέρκων Ηπείρου) το διαιτολόγιο του πληθυσμού δεν περιέχει αρκετά ιωδιούχα άλατα με αποτέλεσμα να εμφανίζονται οι γνωστές βρογχοκολίτες από υπερτροφία του θυροειδούς αδένα. Κύρια πηγή ιωδίου στην τροφή μας είναι το θαλασσινό αλάτι. Το ραδιενεργό ισότοπο του ιωδίου ^{125}I χρησιμοποιείται για την διάγνωση της κατάστασης του θυροειδούς αδένα σε συνδιασμό με την φωτογραφία ακτίνων γ (βλ. Κεφάλαιο 20). Μια άλλη ένωση του ιωδίου είναι το γνωστό βάμμα ιωδίου που παίρνουμε από τα φαρμακεία για αντισηπτική χρήση. Το βάμμα ιωδίου είναι διάλυμα ιωδίου σε αιθυλική αλκοόλη με προσθήκη μικρής ποσότητας KI διαλυμένου σε νερό. Τέλος, ας έχουμε υπ' όψη ότι τα αέρια F_2 , Cl_2 , το υγρό Br και το στερεό I είναι δηλητηριώδη, ιδιαίτερα το Cl_2 , αν μπουύν μέσα στον οργανισμό μας !!



22.6 Οξυγόνο - Οζόν.

Το οξυγόνο εδώ και 200 χρόνια έχει αναγνωριστεί σαν απαραίτητο συστατικό για την διατήρηση της ζωής πάνω στον πλανήτη μας. Είναι αέριο σε θερμοκρασία δωματίου, μόνο σε μικρό βαθμό διαλυτό στο νερό (και στο πλάσμα του αίματος). Γι' αυτό το λόγο όλοι οι πολυκυττάριοι οργανισμοί έχουν αναπτύξει διάφορες ουσίες (π.χ. αιμοσφαιρίνη) που δεσμεύουν αρκετά ισχυρά μεγάλες ποσότητες ατμοσφαιρικού οξυγόνου που το παραδίδουν στην συνέχεια στους ιστούς.

Όπως είδαμε σε προηγούμενα κεφάλαια, το οξυγόνο είναι πολύ αντιδραστικό στοιχείο εξ αιτίας της μεγάλης του ηλεκτροαρνητικότητας. Όλες οι ενώσεις βιολογικού ενδιαφέροντος, από το νερό μέχρι τα μακρομόρια περιέχουν οξυγόνο. Το φάσμα αυτό των ενώσεων του οξυγόνου θα γίνει αντιληπτό στην οργανική χημεία και την βιοχημεία.

Υπάρχουν δύο μορφές και ενώσεις του οξυγόνου που χρησιμοποιούνται από τους ζωντανούς οργανισμούς για την άμυνα τους εναντίον βακτηριδίων και πρωτοζώων: το υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2 , γνωστό μας οξυζενέ, και η ελεύθερη ρίζα οξυγόνου $O\cdot$. Και οι δύο αυτές ουσίες δημιουργούνται από τα πολυμορφοπύρρηνα λευκοκύτταρα όταν τα τελευταία καταπολεμούν τους μικροοργανισμούς που αναφέραμε. Επειδή οι ουσίες αυτές είναι πολύ δραστικές αντιδρούν με πολλά ζωτικά κέντρα ουσιών των μικροοργανισμών και τις αλλοιώνουν ώστε να είναι πιά αδύνατη η ζωή του μικροοργανισμού. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου, όπως θα γνωρίζετε, χρησιμοποιείται σαν αντισηπτικό σε μικρές πληγές, δείχνοντας την ίδια δράση όπως και όταν παράγεται από τα πολυμορφοπύρρηνα κύτταρα.

Το όζον (που πράγματι όζει = μυρίζει), είναι μία ασταθής ένωση οξυγόνου: O_3 . Είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσον αν και δεν χρησιμοποιείται ποτέ γι' αυτό τον σκοπό. Το όζον έχει μεγάλη σημασία για την ζωή στον πλανήτη μας γιατί έχει την ικανότητα να απορροφά την υπερϊώδη ακτινοβολία από το ηλιακό φως. Στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας υπάρχει ένα λεπτό στρώμα από όζον που βρίσκεται σε μια συνεχή δυναμική κατάσταση



(καταστρέφεται και αναστρέφεται) και η παρουσία του όζον, η συχνότητα των καταιγίδων, η παρουσία του πολυπλασιαστεύ. Επίσης, κάθε έτος το κλίμα ελαττώνει το στρώμα από όζον, έχει σαν αποτέλεσμα την διέλευση από την ατμόσφαιρα μεγαλύτερου ποσοστού υπερύθρου ακτινοβολίας, και κατά συνέπεια μεγαλύτερης συχνότητας καρκίνου του δέρματος. Δύο παράγοντες που ελαττώνουν την ποσότητα όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι τα υπερηχητικά κύματα και οι φθορο-υδρογονάνθρακες. Γι' αυτό τον λόγο δεν έχουν αναπτυχθεί αεροπορικές συγκοινωνίες με υπερηχητικά επιβατικά αεροπλάνα και επίσης σταδιακά καταργείται η χρήση φθορο-υδρογονανθράκων σαν προωθητικών ουσιών σε όλα τα "σπρέι" (αποσμητικά, εντομοκτόνα κλπ). Πολύ πρόσφατα έχει ανακαλυφθεί ένα πολύ μεγάλο κενό στο στρώμα του όζοντος ακριβώς πάνω από την Ανταρκτική. Ακόμη δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί αν πρόκειται για παροδικό φαινόμενο (όπως ελπίζεται) ή απαρχή μείωσης του φλοιού όζοντος σε όλη την ατμόσφαιρα ... Το τελευταίο ενδεχόμενο είναι τρομερό μόνο και να το σκεφτόμαστε.

22.7 Κύκλος του Οξυγόνου στην φύση.

Το οξυγόνο αποτελεί το 20% του ατμοσφαιρικού αέρα, 89% του νερού στους ωκεανούς, θάλασσες, λίμνες, ποτάμια, κλπ. και περίπου το 47% του εξωτερικού φλοιού της γής. Με αυτά τα δεδομένα έχουμε να κάνουμε με το πιο διαδεδομένο στοιχείο στην φύση. Γνωρίζοντας πόσο απαραίτητο είναι για την ζωή το μοριακό οξυγόνο θέλουμε να γνωρίζουμε με ποιούς τρόπους το οξυγόνο αυτό αναπληρώνεται, ώστε να μην διακινδυνεύει η ζωή στον πλανήτη μας. Αυτός είναι ο λεγόμενος κύκλος του οξυγόνου που περιλαμβάνει όλες εκείνες τις διαδικασίες που παράγουν και καταναλώνουν οξυγόνο. Κατανάλωση οξυγόνου γίνεται από τους ζωντανούς οργανισμούς και όλες εκείνες τις τεχνητές διεργασίες και ανθρώπινες δραστηριότητες που το απαιτούν (π.χ. καύσεις).

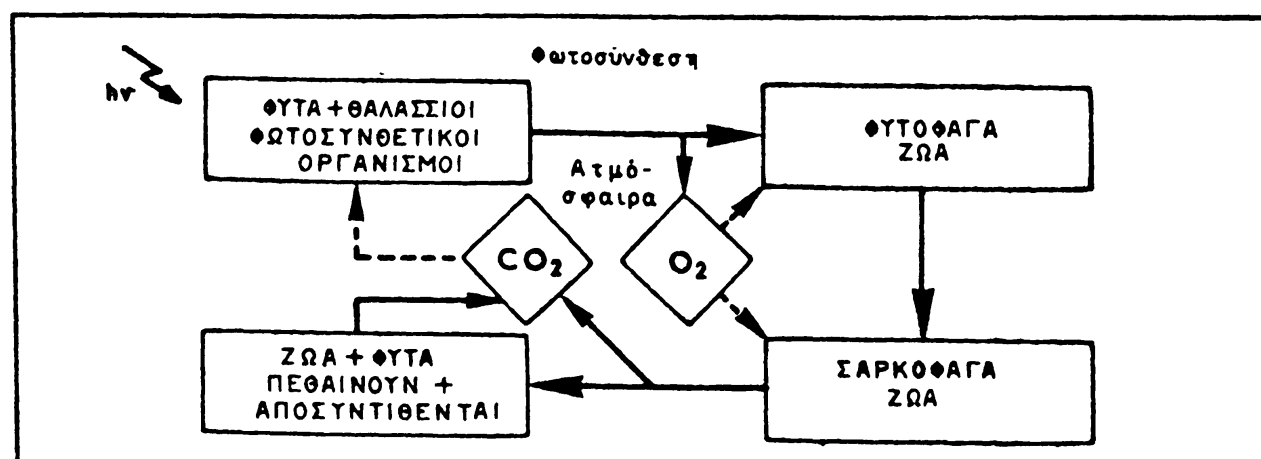


Αντίθετα, η παραγωγή οξυγόνου προέρχεται αποκλειστικά από τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς στην Ήρα και στην θάλασσα.



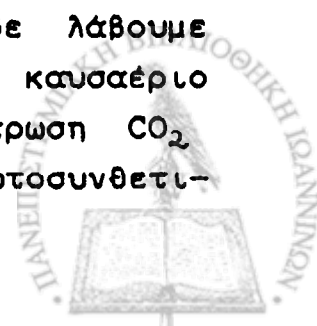
Το ότι διαλέξαμε την καύση της γλυκόζης, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ δεν αναιρεί το επιχείρημα γιατί πλήρης οξείδωση κάθε ατόμου άνθρακα σε οργανικό μόριο οδηγεί σε CO_2 και οξείδωση κάθε ατόμου υδρογόνου οδηγεί σε H_2O . Στα μόρια εκείνα που υπάρχουν και άλλα άτομα (π.χ. άζωτο στα νουκλεϊκά οξέα και πρωτεΐνες) το άζωτο αφαιρείται σαν ουρία (βλ. πιο κάτω Κύκλος του αζώτου).

Στο Σχήμα 22.2 απεικονίζεται πολύ απλά ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Η πρώτη ουσιαστική παρατήρηση σχετικά με τον κύκλο του άνθρακα στην φύση έγινε από τον Priestley εδώ και 200 χρόνια: πρόσεξε ότι αν έβαζε ένα ποντίκι σε ένα γυάλινο κλειστό δοχείο το ζώο σε λίγη ώρα πέθαινε. Αν όμως είχε και κάποιο φυτό μέσα στο δοχείο το ζώο ζούσε !! Υπάρχει λοιπόν πο... μεγάλη σοφία στην



ΣΧΗΜΑ 22.2 Κύκλος του οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

λαϊκή ρήση ότι "το πράσινο δίνει ζωή" μια και τα περισσότερα φυτά παράγουν όλο και περισσότερο οξυγόνο. Αν δε λάβουμε υπ' όψη τις πολλαπλές τεχνητές καύσεις (π.χ. καυσάεριο αυτοκινήτων) που δημιουργούν μια πρωτοφανή συγκέντρωση CO_2 στην ατμόσφαιρα, τότε με τα περισσότερα δένδρα (φωτοσυνθετι-



κούς οργανισμού, με την ανάπτυξη της βιομηχανίας και της ασχλημης επιπτώσεις της ροζβούλα στην ατμόσφαιρα και την ηχανία της τεχνολογίας.

22.8 θείο.

Το θείο είναι γνωστό στοιχείο από την αρχαιότητα, αναφέρεται μάλιστα και από τον Όμηρο. Οι σύγχρονες χρήσεις του στοιχείου και των παραγώγων του είναι πολλές. Αναφέρουμε ενδεικτικά την παρασκευή θειικού οξέως που σε παγκόσμια βιομηχανική κλίμακα είναι η ένωση που παράγεται σε μεγαλύτερες ποσότητες από κάθε άλλη!! Το στοιχείο θείο παρουσιάζεται με διαφορετικές μορφές σε αυξανόμενες θερμοκρασίες εξ αιτίας των πολυμερών πλεγμάτων που σχηματίζει.

Από τις ενώσεις του θείου ξεχωρίζουμε το υδρόθειο H_2S , αέριο σε κανονικές συνθήκες με πολύ έντονη και αποπνικτική μυρωδιά. Το υδρόθειο μέχρι πρόσφατα ήταν πολύ χρήσιμο στην ποιοτική ανάλυση οξείων για την ανίχνευση μετάλλων (διοθενών και τρισθενών). Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι (βλ. Κεφάλαιο 19) έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό αυτή την προσέγγιση. Το υδρόθειο είναι το τελικό προϊόν στην οξείδωση θειούχων τροφών από μικροοργανισμούς, κυρίως στην αποσύνθεση οργανικών ουσιών (π.χ. κλούβια αυγά, λύματα από βόθρους, κλπ). Είναι τοξική ουσία και οπωσδήποτε χρειάζεται προσοχή ώστε να μην εκτίθεται ο οργανισμός σε μεγάλο βαθμό σ' αυτή την ουσία.

Τα οξείδια του θείου διοξείδιο, SO_2 , και τριοξείδιο, SO_3 , δεν παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τον ανθρώπινο μεταβολισμό. Αποτελούν όμως τελικά προϊόντα καύσης, ιδιαίτερα το πρώτο, τόσο στα καυσαέρια των αυτοκινήτων όσο και στα εργοστάσια που "καίνε" κάρβουνο με υπολογίσιμη περιεκτικότητα (4%) θείου. Όπως εξηγήσαμε και στο Κεφάλαιο 7 το διοξείδιο του θείου στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας αντιδρά με δραστηριοποιημένο οξυγόνο σχηματίζοντας τριοξείδιο του θείου:



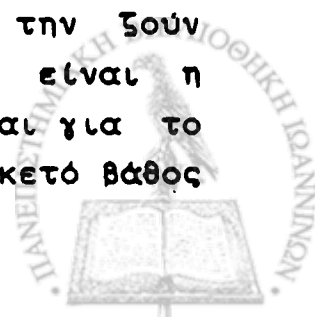
Το τριοξειδιο με την σειρά του, ενώνεται με υδρατμούς σχηματίζοντας θειικό οξύ το οποίο πέφτει στην γή μαζί με την βροχή, την γνωστή μας όξινη βροχή με τις τόσο καταστρεπτικές συνέπειες για το περιβάλλον.

Το θειικό οξύ έχει πάρα πολλές βιομηχανικές χρήσεις και είναι πολύ καλό οξειδωτικό μέσον. Στην βιολογία γενικά χρησιμοποιείται μόνο σε μερικές ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις.

22.9 Άζωτο.

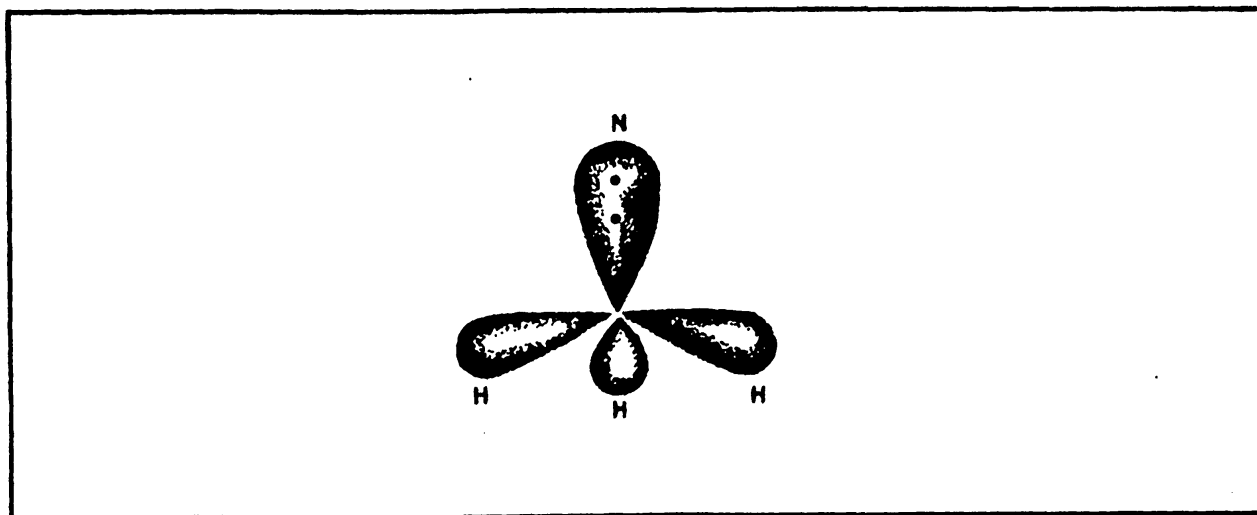
Το άζωτο, στην αέρια μορφή του, N_2 , αποτελεί τα 78% του ατμοσφαιρικού αέρα. Σ' αυτή την μορφή δεν έχει μεγάλη τάση για αντιδραστικότητα. Οι ενώσεις του αζώτου, οργανικές και ανόργανες είναι πολλές και μεγάλης σημασίας για τους ζώντες οργανισμούς. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος παρασκευής αζώτου είναι με κλασματική απόσταξη του ατμοσφαιρικού αέρα. Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε υγρό άζωτο (σημ. ζέσης $-195,8^{\circ}C$) και υγρό οξυγόνο. Το υγρό άζωτο είναι πάρα πολύ χρήσιμο για την αποθήκευση σπουδαίων βιολογικών δειγμάτων (π.χ. κυττάρων και κυτταρικών σειρών, σπέρματος από ζώα ράτσας, κλπ.). Το αέριο άζωτο έχει μηδαμινή αντιδραστικότητα και γι' αυτό χρησιμοποιείται σε όλες τις περιπτώσεις που θέλουμε να κάνουμε μια αντίδραση χωρίς την παρουσία οξυγόνου, που είναι αντιδραστικό (αυτή η συνθήκη ονομάζεται "ατμόσφαιρα αζώτου"). Επίσης εξ αιτίας της μηδαμινής του αντιδραστικότητας χρησιμοποιείται σαν "γέμισμα" στην συσκευασία τροφίμων (λίπη, καφέδες, λάδια, κρέατα, κλπ.) για να εκτοπίζει το ιδιαίτερα αντιδραστικό οξυγόνο. Το αέριο άζωτο είναι έμμεσα η πηγή αζώτου για τους ζωντανούς οργανισμούς όπως θα δούμε πιο κάτω στον κύκλο του αζώτου.

Μια από τις βλαβερές επιπτώσεις του αζώτου που την ζούν στο "πετσί" τους οι σφουγγαράδες της Δωδεκανήσου είναι η λεγόμενη "ασθένεια των δυτών". Στην ουσία πρόκειται για το γεγονός ότι μετά από παρατεταμένη παραμονή σε αρκετό βάθος

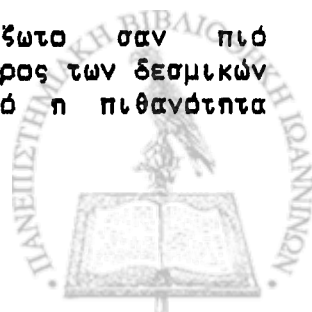


στην θάλασσα, ένα μικρό μέρος του νερού από την συσκευή ατμοσφαιρικού αέρα που αναπνέει ο δύτες καλύβεται στο πλάσμα. Σε συνδιασμό με τις ψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται σε τόσο μεγάλο βάθος το άζωτο δεν επιτρέπει την σωστή οξυγόνωση των ιστών κυρίως στα κάτω άκρα. Οπότε ο δύτες αν δεν αντιληφθεί έγκαιρα τί συμβαίνει είναι πιθανόν να μείνει παράλυτος. Ένας από τους πιο δαιμόνιους χημικούς του αιώνα μας ο Joel Hildebrand του Πανεπιστημίου Berkeley της Καλιφόρνιας, Η.Π.Α., που ήταν και δύτες μεταξύ άλλων, κατάλαβε ότι το άζωτο στην συσκευή ατμοσφαιρικού αέρα έπρεπε να αντικατασταθεί με κάποιο άλλο ουδέτερο αέριο που ταυτόχρονα θα ήταν και λιγώτερο διαλυτό στο πλάσμα. Σαν τέτοιο πρότεινε το ήλιο και σήμερα, στις Η.Π.Α. τουλάχιστον, τα σκάφανδρα για δύτες έχουν συσκευές αέρα με μείγμα ηλίου-οξυγόνου.

Η αμμωνία είναι μια από τις σπουδαιότερες ανόργανες ενώσεις του αζώτου. Η ηλεκτρονική της δομή την καθιστά πολύ υδρόφιλη και κατά συνέπεια ευδιάλυτη στο νερό (Σχήμα 22.3). Είναι πολύ τοξική ουσία και γι'αυτό χρησιμοποιείται και σαν απολυμαντικό. Η πιο διαδεδομένη χρήση της αμμωνίας (ιδιαίτερα στις χώρες με πολύ υψηλή αγροτική τεχνολογία) είναι η χρήση υγρής αμμωνίας για λίπανση των αγρών. Οπου χρησιμοποιούνται τα άλατα του αμμωνίου σαν αζωτούχα λιπάσματα (π.χ. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) η



ΣΧΗΜΑ 22.3 Ηλεκτρονική δομή της αμμωνίας. Το άζωτο σαν πιο ηλεκτραρρογνητικό έλκει προς τον πυρήνα του το μεγαλύτερο μέρος των δεσμικών ηλεκτρονίων. Υπάρχει επίσης ένα μοναδικό ζεύγος. Γι'αυτό η πιθανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου στο νερό είναι πολύ μεγάλη.



αμμωνία αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή τους (βλ. και πιο κάτω για τον κύκλο του αζώτου).

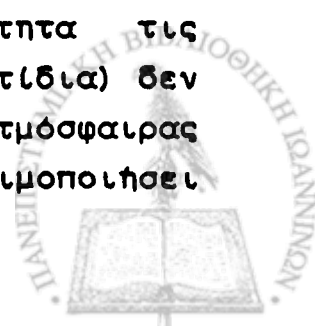
Απο τις υπόλοιπες ανόργανες αζωτούχες ενώσεις μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα που χρησιμοποιούνται πολύ στην κατεργασία κρέατων. Οι λόγοι της χρησιμοποίησης τους είναι δύο: 1) τα άλατα αυτά προσδίδουν στα κρέατα κόκκινο χρώμα διατηρώντας έτσι την όψη του "νωπού και λαχταριστού" και 2) αναστέλλουν τον πολλαπλασιασμό βακτηριδίων που αναπόφευκτα βρίσκονται μέσα στο κρέας σε μικρές ποσότητες, δηλαδή εμποδίζουν την σήψη του κρέατος. Όμως όταν καταναλώνουμε κρέας κατεργασμένο με νιτρικά άλατα, τα βακτηρίδια του εντερικού χώρου μετατρέπουν την νιτρική και νιτρώδη ρίζα σε νιτροσαμίνες που σύμφωνα με ορισμένες μελέτες έχουν αποδειχθεί σαν καρκινογόνες ουσίες στα τρωκτικά. Πάνω σ' αυτό υπάρχουν και αντίθετες γνώμες, ιδιαίτερα ως προς το επιτρεπτό όριο νιτρωδών και νιτρικών αλάτων στο κρέας και τα αλλαντικά.

Απο τα οξειδία του αζώτου βιολογική σημασία έχει το μονοξείδιο, NO , το οποίο είναι ένα από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων που στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας αντιδρά με δραστηριοποιημένο οξυγόνο σχηματίζοντας νιτρικό οξύ που πέφτει στην γή σαν όξινη βροχή. Επίσης το υποξείδιο του αζώτου, N_2O παλιά χρησιμοποιόταν σαν αναισθητικό σε μικροεπεμβάσεις ιδιαίτερα στην οδοντιατρική. Επειδή μετά την νάρκωση, προκαλούσε συχνά ευθυμία στους αρρώστους ονομάστηκε και "ιλαρυντικό αέριο" (laughing gas).

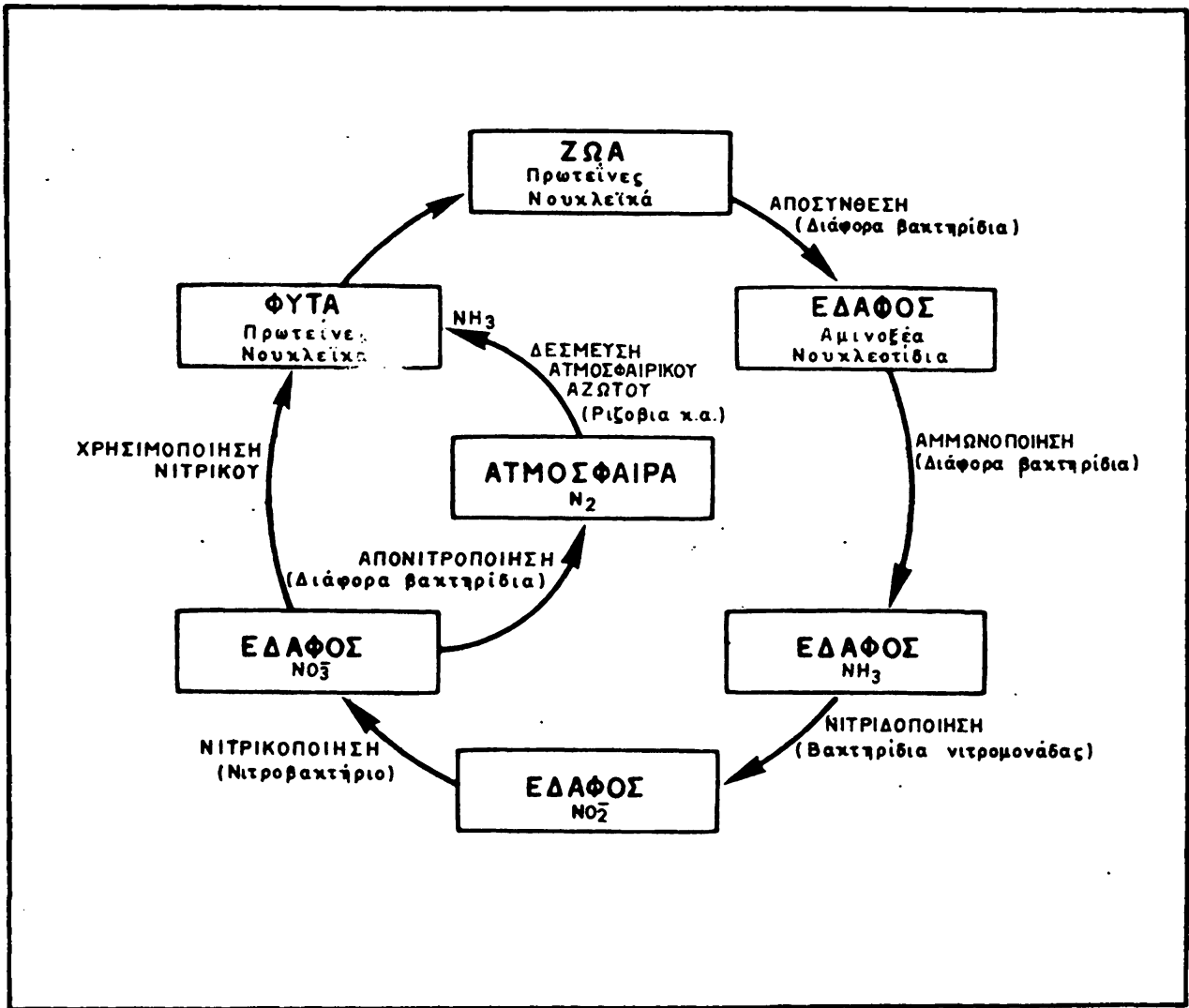
Τέλος, το νιτρικό οξύ είναι πολύ χρήσιμο σαν οξειδωτικό μέσο στο εργαστήριο και την βιομηχανία.

22.10 Κύκλος του Αζώτου στην Φύση.

Ο άνθρωπος παρ'όλο που χρειάζεται απαραίτητα τις οργανικές ενώσεις του αζώτου (π.χ. αμινοξέα, νουκλεοτίδια) δεν έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσει το άζωτο της ατμόσφαιρας για την σύνθεσή τους. Αντίθετα πρέπει να χρησιμοποιήσει



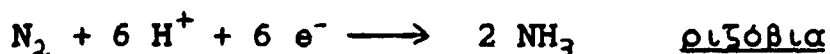
οργανικό άζωτο από άλλους οργανισμούς (π.χ. και ζώα) είναι για απ'ευθείας χρήση ή για μετατροπή σε πιο εύκολη και άδρα σε σχετικά καλύτερη μοίρα από τα ζώα. Για να συνθέσουν οργανικές ενώσεις αζώτου τα φυτά χρειάζονται αμμωνία. Αν δεν τους παρασχεθεί σαν λίπασμα (υγρή αμμωνία ή κάποιο άλας του αμμωνίου, βλ. 22.9), θα πρέπει να την πάρουν από τα αζωτοβόρα βακτηρίδια του εδάφους (του γένους ριζόβια). Ο κύκλος του αζώτου στην φύση είναι ένα θαυμαστό οικολογικό πρότυπο και στην ουσία συμπεριλαμβάνει όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Καθοριστικό ρόλο στην όλη αλυσίδα παίζουν τα διάφορα βακτηρίδια (Σχήμα 22.4).



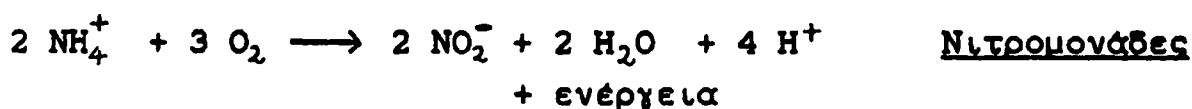
ΣΧΗΜΑ 22.4 Ο κύκλος του αζώτου στην φύση. Η ατμόσφαιρα είναι ουσιαστικά ανεξάντλητη πηγή αζώτου αλλά χωρίς την μεσολάβηση των βακτηριδίων τα φυτά δεν μπορούν να το εκμεταλλευτούν.



Τα φυτά μπορούν να πάρουν αμμωνία από τα βακτηρίδια του γένους ριζόβιου που κυριολεκτικά κολλούν πάνω στις ρίζες των φυτών. Έτσι το ατμοσφαιρικό άζωτο μετατρέπεται σε αμμωνία:



Τα φυτά μπορούν επίσης να χρησιμοποιήσουν και το νιτρικό ιόν που παράγεται από τα Νιτροβακτηρίδια. Με την σειρά τους τα ζώα (φυτοφάγα και σαρκοφάγα) παίρνουν το φυτικό και ζωικό άζωτο (οργανικές ενώσεις) και το χρησιμοποιούν. Στην αποσύνθεση που ακολουθεί κάθε θάνατο οι πολυμερείς αζωτούχες ενώσεις υδρολύονται σε μονομερείς (πρωτεΐνες σε αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα σε νουκλεοτιδία). Διάφορα βακτηρίδια του εδάφους μπορούν να απομοιώσουν τα νουκλεοτιδία και τα αμινοξέα παράγοντας αμμωνία. Με την σειρά τους τα βακτηρίδια του γένους Νιτρομονάδας μετατρέπουν την αμμωνία σε νιτρώδες ιόν.



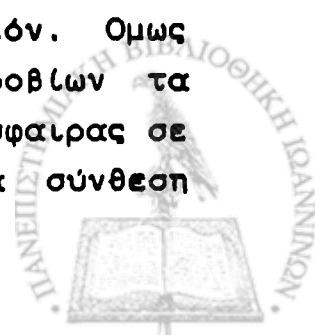
Στην συνέχεια άλλα βακτηρίδια του γένους Νιτροβακτήρια, μετατρέπουν το νιτρώδες σε νιτρικό ιόν:

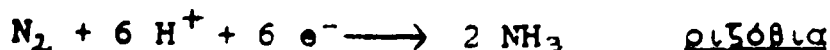


Το νιτρικό ιόν μπορεί άμεσα να χρησιμοποιηθεί από τα φυτά για την παρασκευή ορισμένων αζωτούχων οργανικών ουσιών, μπορεί όμως να μετατραπεί και σε ατμοσφαιρικό άζωτο από άλλα βακτήρια με την διαδικασία της απονιτροποίησης:



Αυτή η διαδικασία στερεί τα φυτά από νιτρικό ανιόν. Ομως υπάρχει και ένα άλλο, και καθοριστικό, γένος μικροβίων τα ριζόβια που μπορούν να μετατρέπουν το άζωτο της ατμόσφαιρας σε αμμωνία που χρησιμοποιείται άμεσα από τα φυτά για σύνθεση αμινοξέων και νουκλεοτιδίων:



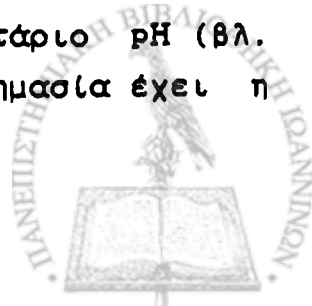


Αυτή είναι και η κλασσική αντίδραση δέσμευσης αζώτου (nitrogen fixation) που εξασφαλίζει στα φυτά μια πλούσια πηγή αζώτου για τον σχηματισμό όλων των αζωτούχων ενώσεων. Η αντίδραση αυτή είναι καθοριστική για τα φυτά. Το γεγονός ότι χρειάζεται να λιπαίνονται τόσες πολλές καλλιεργήσιμες εκτάσεις με αζωτούχα λιπάσματα μαρτυράει ότι η κατανομή των μικροοργανισμών στο υπέδαφος δεν είναι πάντα η επιθυμητή. Ένα από τα πιο φιλόδοξα προγράμματα της βιοτεχνολογίας έχει σαν στόχο την εισαγωγή των βακτηριδιακών γονιδίων που κωδικοποιούν για τις πρωτείνες δέσμευσης ατμοσφαιρικού αζώτου μέσα στο γενετικό υλικό των φυτών. Με αυτό τον τρόπο τα φυτά θα μπορούσαν (θεωρητικά τουλάχιστον) να χρησιμοποιούν άμεσα το άζωτο της ατμόσφαιρας. Ένα τέτοιο κατώρθωμα θα ήταν ένα πολύ σημαντικό βήμα στην προσπάθεια για αποδοτικές καλλιέργειες ακόμη και στα πιο άγονα εδάφη.

22.11 Φωσφόρος.

Ο φωσφόρος ανευρίσκεται σε συγκριτικά υπολογίσιμες ποσότητες στους ζωντανούς οργανισμούς, ιδιαίτερα τα σπονδυλωτά. Ο λόγος είναι ότι τα κόκκαλα αποτελούνται αποκλειστικά από ασβεστούχα άλατα του φωσφόρου. Ο φωσφόρος στην στοιχειακή του μορφή είναι από τα πιο αντιδραστικά στοιχεία στην φύση. Στους ζωντανούς οργανισμούς όμως ανευρίσκει κανείς το φωσφορικό (ορθοφωσφορικό) οξύ στις διισταμένες του μορφές, τα φωσφονουκλεοτιδία (ή νουκλεοτιδία) και φωσφοσάκχαρα, φωσφολιπίδια και φωσφοπρωτείνες. Τα τρία τελευταία δεν είναι τίποτε άλλο παρά ενώσεις του φωσφορικού οξέος με τις αντίστοιχες οργανικές ουσίες.

Το φωσφορικό οξύ, H_3PO_4 , είναι η ουσία με την οποία κατά κύριο λόγο ο οργανισμός ρυθμίζει το ενδοκυττάριο pH (βλ. Κεφάλαιο 16). Γι' αυτό τον σκοπό καθοριστική σημασία έχει η δεύτερη διάσταση του φωσφορικού οξέως:



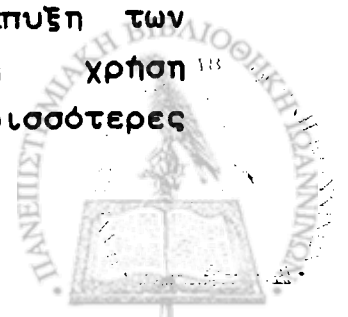


Όπως θυμάστε από το Κεφάλαιο 16 η ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος είναι πολύ μεγάλη όταν $pH = pK_{\pm 1}$ και στην περίπτωση του ενδοκυττάριου υγρού το επιθυμητό pH είναι γύρω στο 7.0.

Τα κόκκαλα στα θηλαστικά είναι ενώσεις φωσφορικού ασβεστίου ενώ τα νουκλειικά οξέα είναι πολυφωσφοπεντόζες με αζωτούχες βάσεις ομοιοπολικά δεσμευμένες στις πεντόζες.

Όλες ουσιαστικά οι ενώσεις του φωσφόρου στους ζωντανούς οργανισμούς ξεκινούν από το φωσφορικό οξύ ή τα αδενοσινικά παράγωγα του AMP, ADP και ATP. Είναι πράγματι εκπληκτικό πως μια τόσο αντιδραστική (στην κυριολεξία εκρηκτική) ουσία όπως ο στοιχειώδης φωσφόρος ανευρίσκεται στους ζωντανούς οργανισμούς σε διαφορετικές μορφές και λαμβάνει μέρος σε τόσες διαφορετικές και σπουδαίες λειτουργίες.

Απο τα πιο πάνω είναι κατανοητό ότι ο φωσφόρος είναι απαραίτητο συστατικό στο διαιτολόγιό μας. Όλες οι τροφές που παίρνουμε έχουν ικανοποιητικές ποσότητες φωσφόρου ώστε να μην δημιουργείται πρόβλημα από την έλλειψή του. Σε φυτικές καλλιέργειες οι ανάγκες σε φωσφόρο, αν υπάρχουν, ικανοποιούνται με λίπανση με φωσφορούχα λιπάσματα. Η χρησιμοποίηση φωσφορικών ενώσεων στα απορριπαντικά οδήγησε σε ψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικού σε λίμνες και ποτάμια που ήταν δέκτες οικιακών αποβλήτων. Σε αυτά τα οικοσυστήματα η μικρή συγκέντρωση φωσφόρου, πριν την "εισβολή" των αποβλήτων, ήταν περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Όμως ο εμπλουτισμός αυτών των οικοσυστημάτων σε φωσφορικό ευνόησε σε πολύ μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε βάρος των άλλων μορφών ζωής στα οικοσυστήματα του γλυκού νερού. Αυτή η διαδικασία έχει ονομαστεί "ευτροφισμός" και παρατηρείται γενικότερα κάθε φορά που ένα οικοσύστημα εμπλουτίζεται υπέρμετρα με μία ή περισσότερες ουσίες που προηγούμενα ήταν περιοριστικοί παράγοντες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών του οικοσυστήματος. Σήμερα η χρήση απορριπαντικών με φωσφορικά έχει απαγορευτεί στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης.



22.12 Ανακεφαλαίωση.

Η ποικιλία των ιδιοτήτων που έχουν τα αμέταλλα στοιχεία προΐδεάζει για μια ποικιλία ρόλων μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς. Πράγματι βλέπουμε ότι η στρατηγική των ζωντανών οργανισμών είναι απλή: εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του κάθε στοιχείου ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή των επιθυμητών δομών (μικρομορίων, μακρομορίων, οργανυλλών, κλπ) και η επιθυμητή λειτουργία συγκεκριμένων διαδικασιών. Από την ικανότητα του άνθρακα να φτειάχνει ομο- και ετεροπολυμερή με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες μέχρι την ικανότητα του οξυγόνου να συμμετέχει σε καύσεις απελευθερώνοντας χρήσιμη χημική ενέργεια για τις ανάγκες του οργανισμού το βασικό μοτίβο είναι το ίδιο και επαναλαμβάνεται. Ας σημειωθεί ότι αυτή η τόσο μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων στα αμέταλλα στοιχεία είναι που τα κάνει και τα αποκλειστικά σχεδόν (>99% κατά βάρος) στοιχεία σε κάθε ζωντανό οργανισμό.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

P.Cloud, A.Gibor "The Oxygen Cycle" Scientific American, September 1970, pp. 110-123.

B. Bolin "The Carbon Cycle" Scientific American September 1970, pp. 124-132.

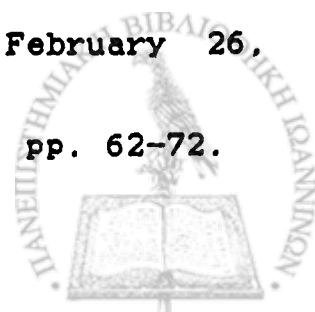
C.C.Delwiche "The Nitrogen Cycle", Scientific American, September 1970, pp. 136-146.

Staff "Oxygen" Chemical and Engineering News, June 26, 1978, p.11.

T.H. Maugh "The Ozone Layer: The Threat from Aerosol Cans Is Real" Science, 194, 170 (1976).

Staff "Chlorine" Chemical and Engineering News, February 26, 1979, p.11.

C.J.Pratt "Sulfur" Scientific American, May 1970, pp. 62-72.



L.G.Sillen "How Have Seas Water and Air Got their Present Compositions?" Chemistry in Britain 3, 291, (1967).

R.E.Newell "The Global Circulation of Atmospheric Pollutants", Scientific American, January 1971, pp. 32-42.

G.M.Woodwell "The Carbon Dioxide Question", Scientific American, January 1978, pp 34-44.

W.J.Brill "Biological Nitrogen Fixation" Scientific American, March 1977, pp. 68-77.

J.L.Marx "Nitrogen Fixation: Prospects for Genetic Manipulation", Science, 196, 638 (1977).

J.Emsley "Phosphate Cycles", Chemistry in Britain, 13, 459 (1977).

M.D.Francis, R.L.Centner "Development of Diphosphonates as Significant Health Care Products" J.Chem.Education 55, 760 (1978).

Μ.Δασκαλογιάννη "Νιτρικά Άλατα" Περισκόπιο της Επιστήμης, Φεβρουάριος 1986, σελ. 70-73.



Μ Ε Τ Α Λ Λ Α

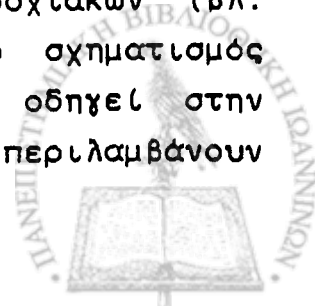
23.1 Εισαγωγή

Η σπουδαιότητα των μετάλλων στην ανθρώπινη ιστορία έχει φανεύει επανειλημμένα και η σημασία των μετάλλων στον αιώνα της βιομηχανικής τεχνολογίας είναι ακόμη πιο μεγάλη. Στο κεφάλαιο αυτό δεν θα μας απασχολήσει η παρασκευή των μετάλλων ή των διαφόρων άλλων ενώσεων τους από ορυκτά. Θα μελετήσουμε πρώτα το εκπληκτικό φαινόμενο της αγωγής ηλεκτρικού ρεύματος (ηλεκτρονίων) που παρουσιάζεται αποκλειστικά στα μέταλλα. Στην συνέχεια θα δούμε πώς τα μέταλλα μπορούν και σχηματίζουν σύμπλοκα συναρμογής όπου το μεταλλικό ιόν παχιδεύεται από αρνητικά φορτισμένες ρίζες ή άτομα, διαταγμένα σε μια συγκεκριμένη και κανονική διάταξη στον χώρο. Θα ακολουθήσει μια λεπτομερειακή εξέταση των διαφόρων μετάλλων που έχουν βιολογική σημασία κατά ομάδες του περιοδικού πίνακα.

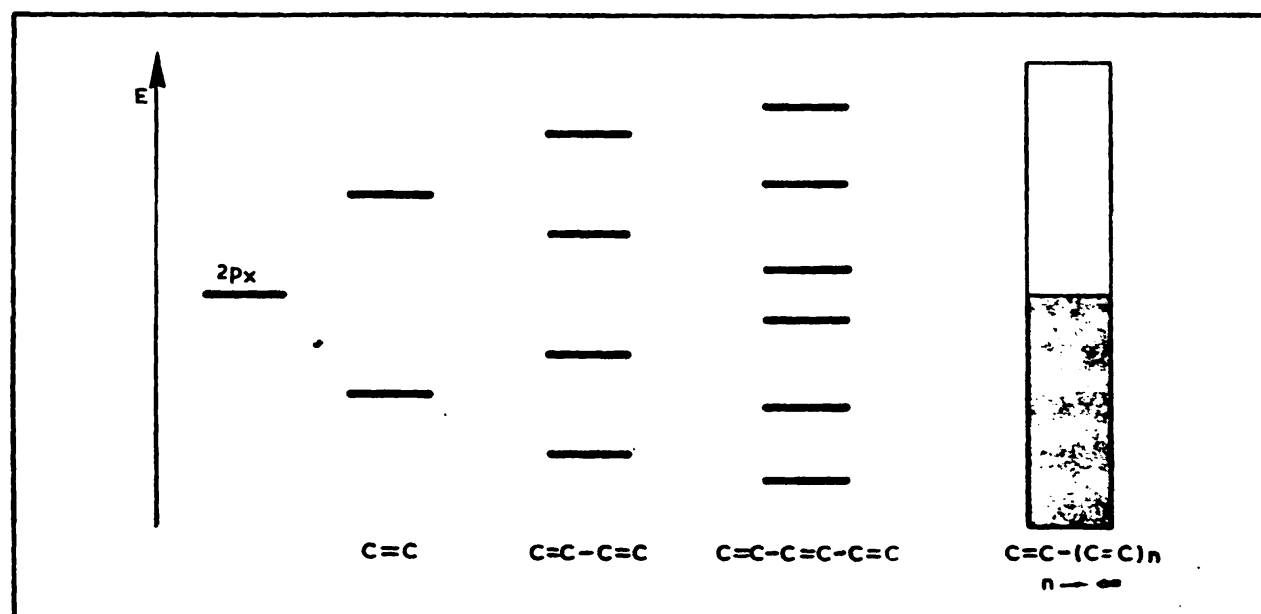
23.2 Μεταλλικός δεσμός

Απο το λύκειο μάθατε ότι τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Δηλαδή αν στα άκρα ενός μεταλλικού τμήματος εφαρμοστεί μία διαφορά δυναμικού τότε θα παρατηρηθεί ηλεκτρικό ρεύμα που θα διασχίζει το μεταλλικό τμήμα. Επιπρόσθετα, ίσως θα ακούσατε ότι αυτό το ηλεκτρικό ρεύμα είναι στην ουσία "ελεύθερα ηλεκτρόνια" που υπάρχουν στα περισσότερα μέταλλα και κάτω από την επήρεια ενός ηλεκτρικού δυναμικού επιταχύνονται και κινούνται δια μέσου του αγωγού (μετάλλου) από την μία του άκρη στην άλλη.

Ο τρόπος που έχουμε βρει για να εξηγήσουμε αυτή την συμπεριφορά των μετάλλων είναι με την θεωρία των υβριδοποιημένων ατομικών τροχιακών για σχηματισμό μοριακών τροχιακών (βλ. Κεφάλαιο 10). Πιο συγκεκριμένα ας θυμηθούμε ότι ο σχηματισμός των εκτεταμένων δεσμών π από οργανικές ουσίες οδηγεί στην δημιουργία μιας σειράς μοριακών τροχιακών που περιλαμβάνουν



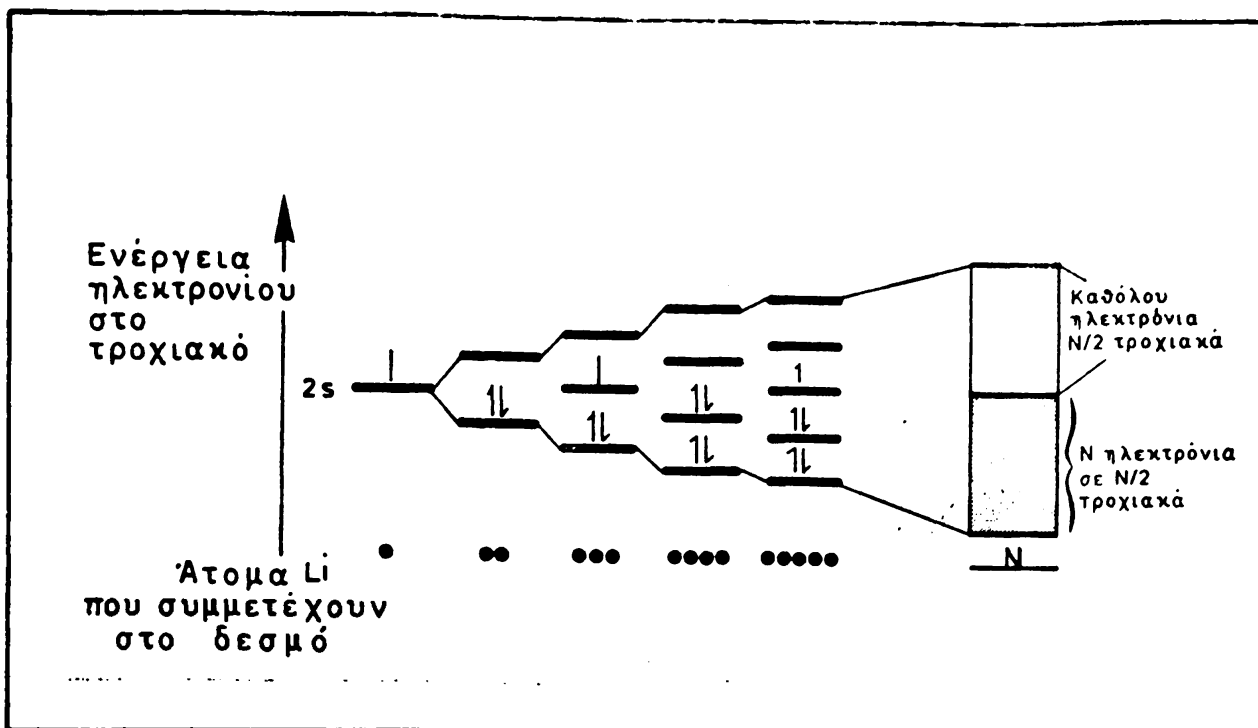
όλα τα δεσμευόμενα άτομα της κάθε οργανικής ουσίας. Με αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να κινηθούν από την μία άκρη του μορίου στην άλλη (Σχήμα 23.1). Στην στερεά κατάσταση των μεταλλικών στοιχείων ο εκτεταμένος δεσμός σχηματίζεται από τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) και περιλαμβάνει ασύγκριτα περισσότερα άτομα αφού μία τυπι-



ΣΧΗΜΑ 23.1 Ουσιαστικά ανατύπωση του Σχήματος 10.10 για να φανεί η δημιουργία νέων μοριακών τροχιακών εξ αιτίας του εκτεταμένου δεσμού n . Όσο μεγαλώνει ο αριθμός των δεσμών αυξάνεται και ο αριθμός των τροχιακών. Η διαφορά ενέργειας από το μικρότερης ενέργειας πλήρες -ηλεκτρονίων- μοριακό τροχιακό μέχρι το μεγαλύτερης ενέργειας άδειο μοριακό τροχιακό αυξάνει ασυμπτωτικά.

κή μεταλλική ράβδος μήκους 20 cm μπορεί να αποτελείται από τουλάχιστον 10^{23} άτομα. Για παράδειγμα, το άτομο του Λιθίου, Li, έχει 3 ηλεκτρόνια, δύο στην συμπληρωμένη 1s στοιβάδα και ένα στην 2s. Στο Σχήμα 23.2 βλέπουμε πώς σχηματίζονται διαδοχικά περισσότερα μοριακά τροχιακά, όσα και τα επιπρόσθετα άτομα λιθίου που έχουμε στο εκτεταμένο μοριακό τροχιακό. Έτσι όταν πλησιάζουμε την ποσότητα του ενός γραμμοατόμου Λιθίου (7 g), που είναι μια συγκριτικά μικρή ποσότητα θα έχουμε γύρω στα 10^7 - 10^8 άτομα στην σειρά (!!!), δηλαδή θα έχουμε οπωσδήποτε εκπληρώσει την συνθήκη $N \rightarrow \infty$. Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε



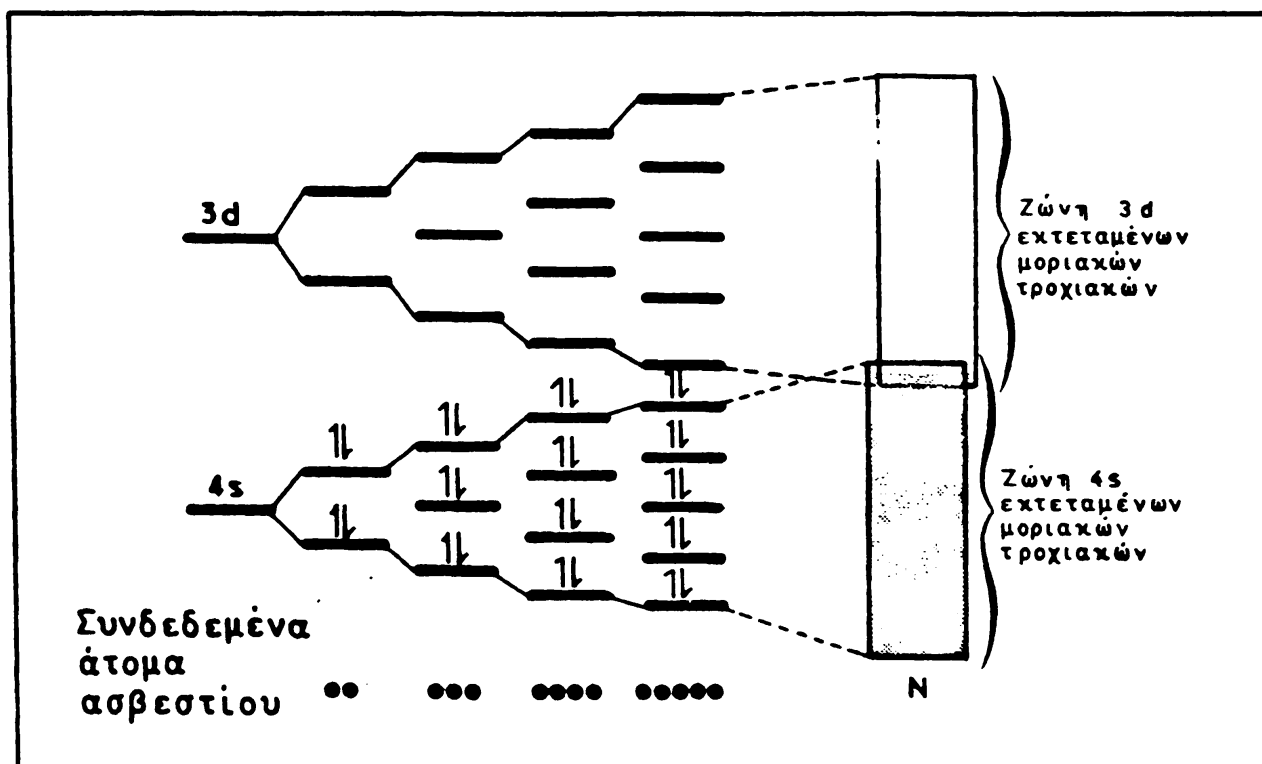


ΣΧΗΜΑ 23.2 Παράδειγμα μεταλλικού δεσμού με άτομα Li. Όσο περισσότερα άτομα είναι δεσμευμένα σε εκτεταμένους δεσμούς τόσο μικραίνει η ενέργεια μεταξύ γειτονικών μοριακών τροχιακών. Σε κάθε περίπτωση γεμίζουν με ηλεκτρόνια τα μισά (ή μισά σύν ένα) μοριακά τροχιακά, δηλ. αυτά με την μικρότερη ενέργεια. Όταν ο αριθμός ατόμων τείνει προς το άπειρο η διαφορά ενεργειών μεταξύ διαδοχικών μοριακών τροχιακών είναι απειροελάχιστη.

Ν ηλεκτρόνια σε $N/2$ πλήρη μοριακά τροχιακά (τα μισά με τις μικρότερες τιμές ενέργειας), ενώ θα υπάρχουν άλλα $N/2$ τροχιακά χωρίς ηλεκτρόνια. Όλα τα μοριακά τροχιακά είναι εκτεταμένα δηλαδή τα ηλεκτρόνια που είναι σε αυτά μπορεί να βρισκονται οπουδήποτε στο μέταλλο, είτε στο άτομο αριθμός 1 είτε στο άτομο αριθμός 10^5 !! Αυτό είναι το νόημα των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Όταν δε εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού στα δύο άκρα του λιθίου τα ηλεκτρόνια στα συμπληρωμένα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια (δηλ. στην μέση της ζώνης) μπορούν να μεταπηδήσουν μερικά τροχιακά πιο πάνω και να κινηθούν ελεύθερα από την μία άκρη του λιθίου στην άλλη και μετά στο εξωτερικό κύκλωμα, και πάλι μέσα στο λίθιο κ.ο.κ. Έτσι, όταν υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά στην ζώνη τροχιακών τότε με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού τα ηλεκτρόνια από τα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια θα μεταπηδήσουν στα αμέσως επόμενα κενά τροχιακά και η ροή τους δια μέσου του κυκλώματος θα είναι

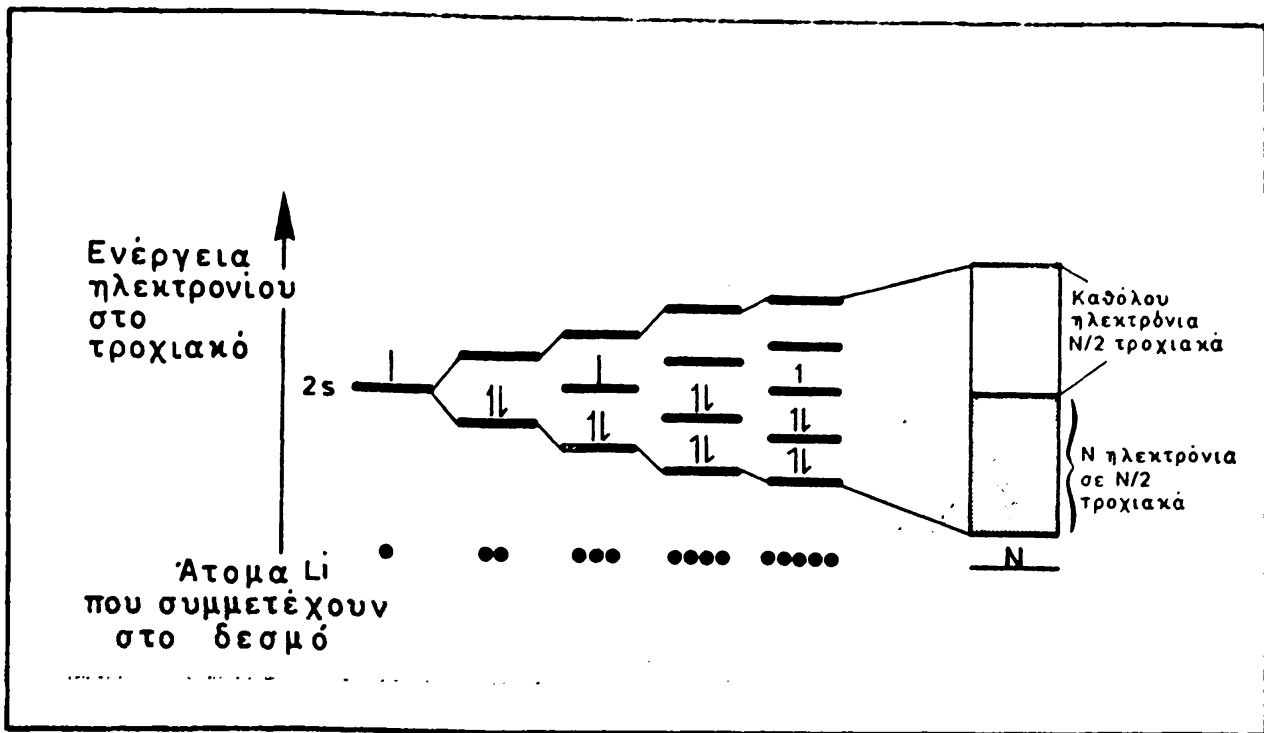
το γνωστό μας ηλεκτρικό ρεύμα.

Οποσδήποτε οι φοιτητές θα διερωτώνται πώς είναι δυνατόν δισθενή κατιόντα όπως το Mg , Ca κλπ. να είναι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος. Ο λόγος είναι ότι η εξωτερική τους στοιβάδα ($3s$ και $4s$ αντιστοιχία) έχει δύο ηλεκτρόνια, δηλαδή είναι πλήρης και κατά συνέπεια η ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών θα είναι συμπληρωμένη χωρίς κενά τροχιακά στα οποία θα μπορούσαν να μεταπηδήσουν τα ηλεκτρόνια, της εξωτερικής στοιβάδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 23.3 τα άδεια τροχιακά της $3d$ μπορούν να σχηματίσουν και αυτά μια ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών. Η ηλεκτρονική δομή του συγκεκριμένου ατόμου (Ca εδώ) είναι τέτοια ώστε η ζώνη των τροχιακών $3d$ επικαλύπτει μερικά την ζώνη των τροχιακών $4s$. Αυτό σημαίνει ότι στις τιμές των κοινών ενεργειών θα υπάρχουν περισσότερα



ΣΧΗΜΑ 23.3 Μοριακά τροχιακά στο ασβέστιο. Η αρχική διαφορά ενεργειών μεταξύ των ατομικών τροχιακών $4s$ και $3d$ καταλήγει σε μερική επικάλυψη των αντιστοιχών ζωνών για εκτεταμένα μοριακά τροχιακά με άπειρα άτομα. Εξ αιτίας της επικάλυψης υπάρχουν περισσότερα μοριακά τροχιακά παρά ηλεκτρόνια και γι' αυτό η ζώνη των $4s$ τροχιακών δεν είναι πλήρης ενώ αυτή των $3d$ τροχιακών περιέχει έναν υπολογίσιμο αριθμό ηλεκτρονίων. Επειδή υπάρχουν διαθέσιμα μοριακά τροχιακά το Ca είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.



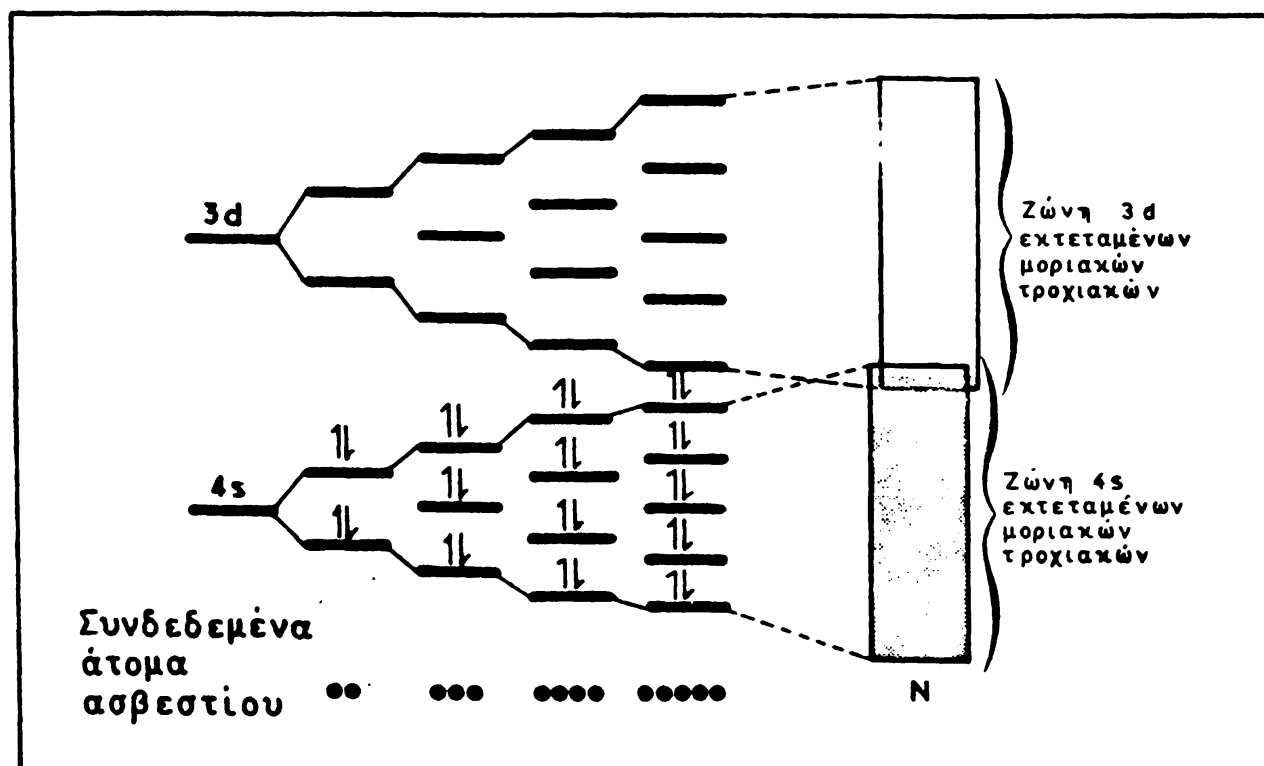


ΣΧΗΜΑ 23.2 Παράδειγμα μεταλλικού δεσμού με άτομα Li. Όσο περισσότερα άτομα είναι δεσμευμένα σε εκτεταμένους δεσμούς τόσο μικραίνει η ενέργεια μεταξύ γειτονικών μοριακών τροχιακών Σε κάθε περίπτωση γεμίζουν με ηλεκτρόνια τα μισά (ή μισά σύν ένα) μοριακά τροχιακά, δηλ. αυτά με την μικρότερη ενέργεια. Όταν ο αριθμός ατόμων τείνει προς το άπειρο η διαφορά ενεργειών μεταξύ διαδοχικών μοριακών τροχιακών είναι απειροελάχιστη.

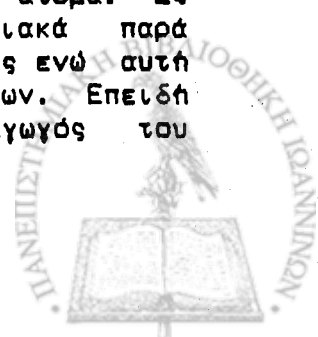
Νηλεκτρόνια σε $N/2$ πλήρη μοριακά τροχιακά (τα μισά με τις μικρότερες τιμές ενέργειας), ενώ θα υπάρχουν άλλα $N/2$ τροχιακά χωρίς ηλεκτρόνια. Όλα τα μοριακά τροχιακά είναι εκτεταμένα δηλαδή τα ηλεκτρόνια που είναι σε αυτά μπορεί να βρισκονται οπουδήποτε στο μέταλλο, είτε στο άτομο αριθμός 1 είτε στο άτομο αριθμός 10^5 !! Αυτό είναι το νόημα των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Όταν δε εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού στα δύο άκρα του λιθίου τα ηλεκτρόνια στα συμπληρωμένα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια (δηλ. στην μέση της ζώνης) μπορούν να μεταπηδήσουν μερικά τροχιακά πιο πανω και να κινηθούν ελεύθερα από την μία άκρη του λιθίου στην άλλη και μετά στο εξωτερικό κύκλωμα, και πάλι μέσα στο λιθιο κ.ο.κ. Έτσι, όταν υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά στην ζώνη τροχιακών τότε με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού τα ηλεκτρόνια από τα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια θα μεταπηδήσουν στα αμέσως επόμενα κενά τροχιακά και η ροή τους δια μέσου του κυκλώματος θα είναι

το γνωστό μας ηλεκτρικό ρεύμα.

Οποσδήποτε οι φοιτητές θα διερωτώνται πώς είναι δυνατόν βιοθενή κατιόντα όπως το Mg , Ca κλπ. να είναι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος. Ο λόγος είναι ότι η εξωτερική τους στοιβάδα ($3s$ και $4s$ αντιστοιχα) έχει δύο ηλεκτρόνια, δηλαδή είναι πλήρης και κατά συνέπεια η ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών θα είναι συμπληρωμένη χωρίς κενά τροχιακά στα οποία θα μπορούσαν να μεταπηδήσουν τα ηλεκτρόνια, της εξωτερικής στοιβάδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 23.3 τα άδεια τροχιακά της $3d$ μπορούν να σχηματίσουν και αυτά μια ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών. Η ηλεκτρονική δομή του συγκεκριμένου ατόμου (Ca εδώ) είναι τέτοια ώστε η ζώνη των τροχιακών $3d$ επικαλύπτει μερικά την ζώνη των τροχιακών $4s$. Αυτό σημαίνει ότι στις τιμές των κοινών ενεργειών θα υπάρχουν περισσότερα

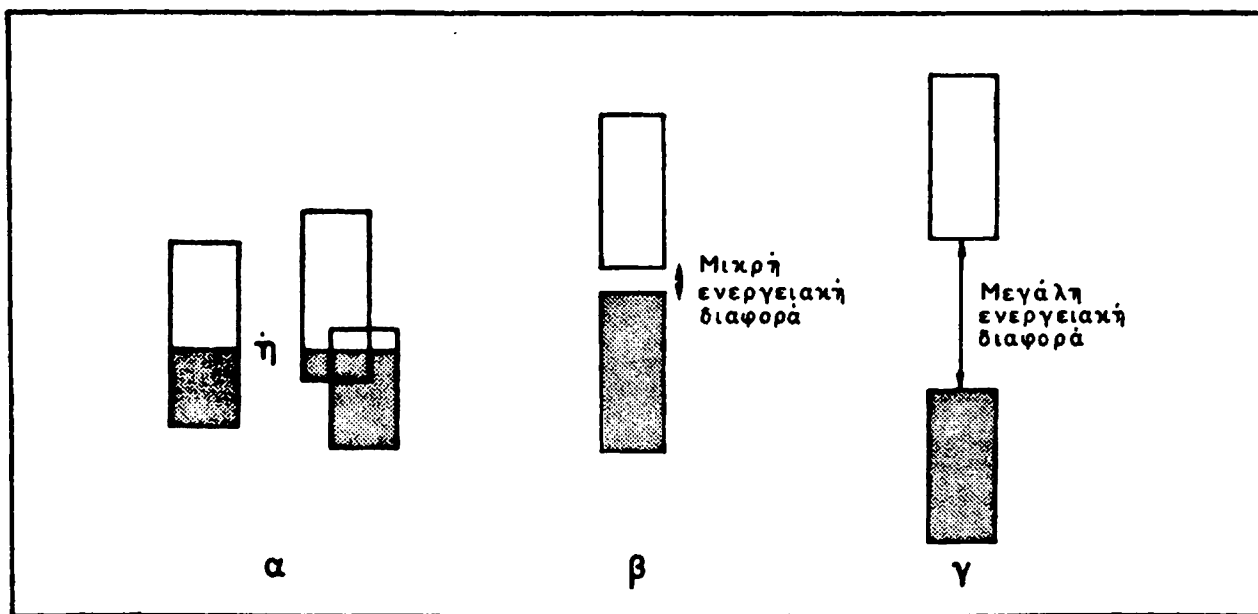


ΣΧΗΜΑ 23.3 Μοριακά τροχιακά στο ασβέστιο. Η αρχική διαφορά ενεργειών μεταξύ των ατομικών τροχιακών $4s$ και $3d$ καταλήγει σε μερική επικάλυψη των αντιστοιχών ζωνών για εκτεταμένα μοριακά τροχιακά με άπειρα άτομα. Εξ αιτίας της επικάλυψης υπάρχουν περισσότερα μοριακά τροχιακά παρά ηλεκτρόνια και γι' αυτό η ζώνη των $4s$ τροχιακών δεν είναι πλήρης ενώ αυτή των $3d$ τροχιακών περιέχει έναν υπολογισιμο αριθμό ηλεκτρονίων. Επειδή υπάρχουν διαθέσιμα μοριακά τροχιακά το Ca είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.



μοριακά τροχιακά παρά ηλεκτρόνια να τα συμπληρώσουν. Έτσι θα υπάρχουν μοριακά τροχιακά χωρίς ηλεκτρόνια ακριβώς σε μικρή ενεργειακή διαφορά από τα πλήρη μοριακά τροχιακά. Ωστε με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του αβεστίου ηλεκτρόνια θα μεταπηδήσουν στα κενά μοριακά τροχιακά και θα γίνουν οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Έχουμε δηλαδή την ίδια περίπτωση όπως προηγούμενα στο Λίθιο.

Συνοψίζοντας τα μέχρι τώρα αποτελέσματα βλέπουμε ότι οι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού (τα μέταλλα) έχουν τα άτομά τους σε μια απέραντη γραμμική διάταξη ώστε να σχηματίζονται άπειρα μοριακά τροχιακά όπου η διαφορά ενέργειας του κάθε ενός με το ενεργειακά επόμενο του να είναι μηδανική. Εφ' όσον υπάρχουν τέτοια μοριακά τροχιακά που δεν είναι κατειλημμένα με ηλεκτρόνια (βλ. Σχήματα 23.2 και 23.3) τότε η εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού θα ωθήσει τα ηλεκτρόνια στα κενά τροχιακά όπου και θα είναι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (τα γνωστά μας ελεύθερα ηλεκτρόνια). Με αυτή την θεώρηση μπορούμε να χαρακτηρίσουμε και τις δύο άλλες κατηγορίες στοιχείων αναφορικά με την δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος: τους ημιαγωγούς και τους μονωτές (ή κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού).



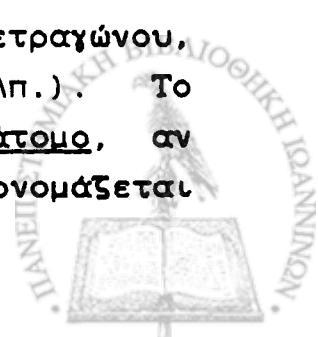
ΣΧΗΜΑ 23.4 Σύγκριση των ζωνών εκτεταμένων μοριακών τροχιακών σε α) καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού, β) ημιαγωγούς και γ) κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού.



Στους καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού η ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών είναι είτε η μισή ελεύθερη, ή δύο διαδοχικές ζώνες αλληλοεπικαλύπτονται ώστε και στις δύο περιπτώσεις να υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά με μηδαμινή διαφορά ενέργειας από τα συμπληρωμένα. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του μετάλλου ηλεκτρόνια από τα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια μεταπηδούν στα γειτονικά κενά τροχιακά και γίνονται οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Στους ημιαγωγούς η διαφορά ενέργειας μεταξύ της πλήρους και της κενής ζώνης μοριακών δεν είναι πολύ μεγάλη και ισοδυναμεί περίπου με την θερμική ενέργεια (kT) που έχει ένα ηλεκτρόνιο σε θερμοκρασία T . Ωστε με μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ορισμένα ηλεκτρόνια θα μεταπηδήσουν από την πλήρη στην κενή ζώνη τροχιακών και το υλικό θα είναι ένας μέτριος αγωγός του ηλεκτρισμού. Αντίθετα, στους κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού η διαφορά μεταξύ των δύο ζωνών είναι τόσο μεγάλη ώστε δεν είναι δυνατόν είτε με θερμική ή κάποιας άλλης μορφής ενέργεια να διατηρηθούν ηλεκτρόνια στην κενή ζώνη.

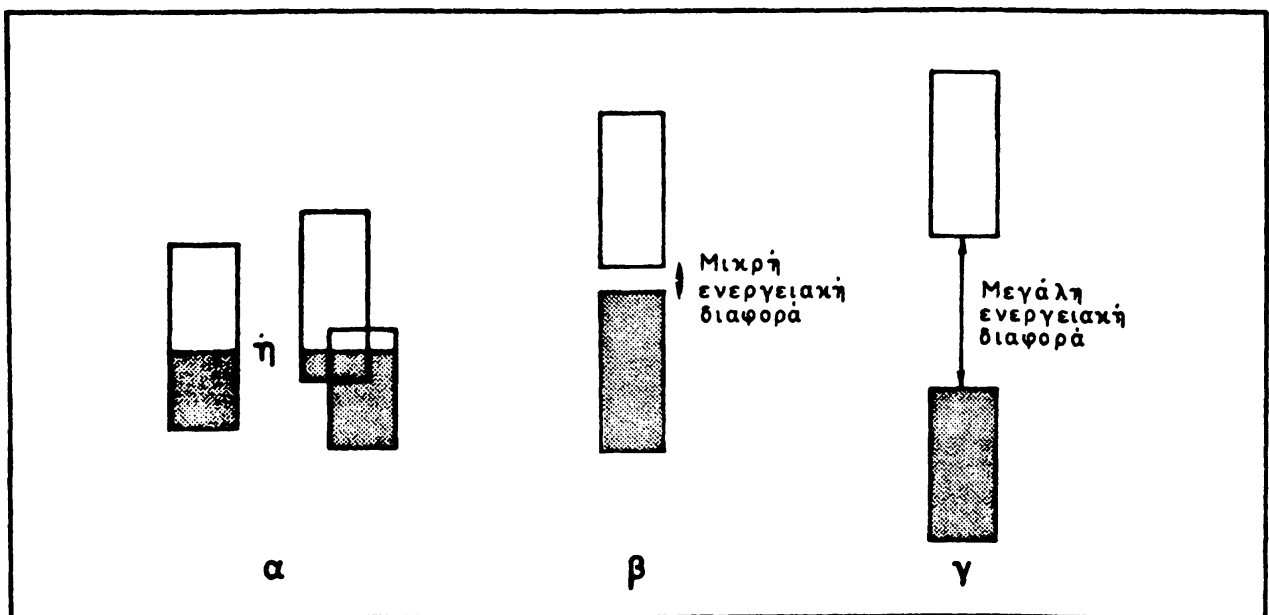
23.3 Σύμπλοκα συναρμογής

Ο μεταλλικός δεσμός, όσο σημαντικός και αν είναι για τα ηλεκτρικά φαινόμενα δεν απαντάται σε κανένα ζωντανό οργανισμό. Τα μέταλλα στους ζωντανούς οργανισμούς βρίσκονται είτε με την μορφή αλάτων (π.χ. φωσφορικό ασβέστιο στα κόκκαλα και τα δόντια), ιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ή συμπλόκων συναρμογής. Τα τελευταία αποτελούν μια κατηγορία ξεχωριστού ενδιαφέροντος για την βιολογία μια και η πραγματοποίηση αρκετών βιοχημικών αντιδράσεων επιτελείται με την βοήθεια τέτοιου είδους συμπλόκων. Στην ουσία πρόκειται για την παγίδευση ενός μεταλλικού ιόντος από μία ή περισσότερες ουσίες που διαθέτουν ηλεκτροαρνητικές ομάδες (άτομα O ή/και N) που βρίσκονται σε μια συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη (π.χ. διάταξη τετραγώνου, κανονικού τετραπλεύρου, κανονικού οκταέδρου κλπ.). Το μεταλλικό ιόν ονομάζεται κεντρικό μεταλλικό ιόν (ή άτομο, αν πρόκειται για τέτοιο). Η κάθε ηλεκτροαρνητική ομάδα ονομάζεται



μοριακά τροχιακά παρά ηλεκτρόνια να τα συμπληρώσουν. Έτσι θα υπάρχουν μοριακά τροχιακά χωρίς ηλεκτρόνια ακριβώς σε μικρή ενεργειακή διαφορά από τα πλήρη μοριακά τροχιακά. Ωστε με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του ασεστίου ηλεκτρόνια θα μεταπηδήσουν στα κενά μοριακά τροχιακά και θα γίνουν οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Έχουμε δηλαδή την ίδια περίπτωση όπως προηγούμενα στο Λίθιο.

Συνοψίζοντας τα μέχρι τώρα αποτελέσματα βλέπουμε ότι οι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού (τα μέταλλα) έχουν τα άτομά τους σε μια απέραντη γραμμική διάταξη ώστε να σχηματίζονται άπειρα μοριακά τροχιακά όπου η διαφορά ενέργειας του κάθε ενός με το ενεργειακά επόμενο του να είναι μηδανική. Εφ'όσον υπάρχουν τέτοια μοριακά τροχιακά που δεν είναι κατειλημμένα με ηλεκτρόνια (βλ. Σχήματα 23.2 και 23.3) τότε η εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού θα ωθήσει τα ηλεκτρόνια στα κενά τροχιακά όπου και θα είναι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (τα γνωστά μας ελεύθερα ηλεκτρόνια). Με αυτή την θεώρηση μπορούμε να χαρακτηρίσουμε και τις δύο άλλες κατηγορίες στοιχείων αναφορικά με την δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος: τους ημιαγωγούς και τους μονωτές (ή κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού).



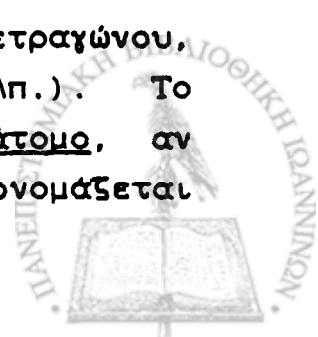
ΣΧΗΜΑ 23.4 Σύγκριση των ζωνών εκτεταμένων μοριακών τροχιακών σε α) καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού, β) ημιαγωγούς και γ) κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού.



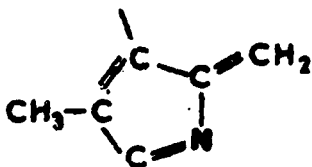
Στους καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού η ζώνη εκτεταμένων μοριακών τροχιακών είναι είτε η μισή ελεύθερη, ή δύο διαδοχικές ζώνες αλληλοεπικαλύπτονται ώστε και στις δύο περιπτώσεις να υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά με μηδαμινή διαφορά ενέργειας από τα συμπληρωμένα. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του μετάλλου ηλεκτρόνια από τα τροχιακά με την μεγαλύτερη ενέργεια μεταπηδούν στα γειτονικά κενά τροχιακά και γίνονται οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος. Στους ημιαγωγούς η διαφορά ενέργειας μεταξύ της πλήρους και της κενής ζώνης μοριακών δεν είναι πολύ μεγάλη και ισοδυναμεί περίπου με την θερμική ενέργεια (kT) που έχει ένα ηλεκτρόνιο σε θερμοκρασία T . Ωστε με μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας ορισμένα ηλεκτρόνια θα μεταπηδήσουν από την πλήρη στην κενή ζώνη τροχιακών και το υλικό θα είναι ένας μέτριος αγωγός του ηλεκτρισμού. Αντίθετα, στους κακούς αγωγούς του ηλεκτρισμού η διαφορά μεταξύ των δύο ζωνών είναι τόσο μεγάλη ώστε δεν είναι δυνατόν είτε με θερμική ή κάποιας άλλης μορφής ενέργεια να διατηρηθούν ηλεκτρόνια στην κενή ζώνη.

23.3 Σύμπλοκα συναρμογής

Ο μεταλλικός δεσμός, όσο σημαντικός και αν είναι για τα ηλεκτρικά φαινόμενα δεν απαντάται σε κανένα ζωντανό οργανισμό. Τα μέταλλα στους ζωντανούς οργανισμούς βρίσκονται είτε με την μορφή αλάτων (π.χ. φωσφορικό ασβέστιο στα κόκκαλα και τα δόντια), ιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ή συμπλόκων συναρμογής. Τα τελευταία αποτελούν μια κατηγορία ξεχωριστού ενδιαφέροντος για την βιολογία μια και η πραγματοποίηση αρκετών βιοχημικών αντιδράσεων επιτελείται με την βοήθεια τέτοιου είδους συμπλόκων. Στην ουσία πρόκειται για την παγίδευση ενός μεταλλικού ιόντος από μία ή περισσότερες ουσίες που διαθέτουν ηλεκτροαρνητικές ομάδες (άτομα O ή/και N) που βρίσκονται σε μια συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη (π.χ. διάταξη τετραγώνου, κανονικού τετραπλεύρου, κανονικού οκταέδρου κλπ.). Το μεταλλικό ιόν ονομάζεται κεντρικό μεταλλικό ιόν (ή άτομο, αν πρόκειται για τέτοιο). Η κάθε ηλεκτροαρνητική ομάδα ονομάζεται

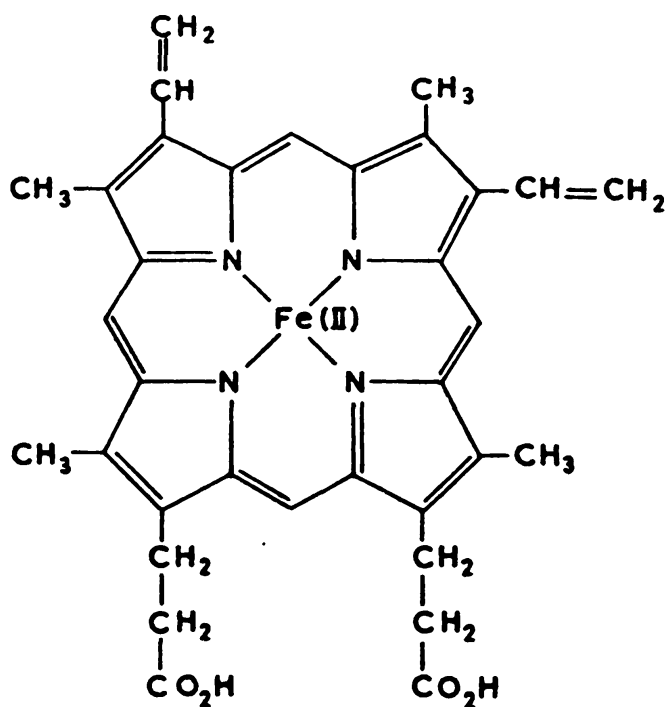


συνδετής (ligand) ακριβώς επειδή συνδέεται με το κεντρικό μεταλλικό ιόν. Ο συνδετής αποτελείται συνήθως από δύο ή περισσότερα άτομα αλλά ένα από αυτά, ο δότης, είναι που θα σχηματίσει υβριδοποιημένους δεσμούς συναρμογής με το κεντρικό μεταλλικό ιόν. Το σύμπλοκο μεταξύ κεντρικού μεταλλικού ιόντος και συνδετή ονομάζεται χηλικό σύμπλοκο (metal chelate complex). Αν πάρουμε για παράδειγμα το μόριο της αίμης (προσθετικής ομάδας απαραίτητης στην αιμοσφαιρίνη και τα κυτοχρώματα τύπου β), το κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι Fe(II) (Σχήμα 23.5). Οι συνδετές είναι τέσσερις πυρρολικές ομάδες, με το άζωτο της κάθε πυρρολικής



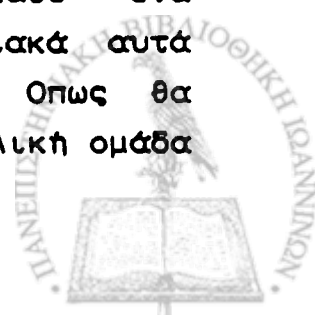
ομάδας σαν το άτομο - δότη. Επειδή το όλο μόριο αποτελείται από εκτεταμένους δεσμούς, π όλα τα άτομα στις πυρρόλες, και κατά συνέπεια και το ιόν σιδήρου, βρίσκονται πάνω σε ένα επίπεδο. Στην περίπτωση της αίμης το ιόν του σιδήρου συνδέεται με τέσσερα διαφορετικά άτομα αζώτου. Οι δεσμοί με τους οποίους συνδέεται είναι τελείως διαφορετικοί από όλα τα είδη δεσμών που έχουμε συναντήσει μέχρι τώρα. Ένας απλός τρόπος προσέγγισης είναι να θεωρήσουμε ότι το ιόν του σιδήρου θα χρησιμοποιήσει τα ατομικά τροχιακά που έχει για να φτιάξει νέα τροχιακά που να είναι ισοδύναμα και να κατευθύνονται προς τα τέσσερα άτομα - δότες του αζώτου.





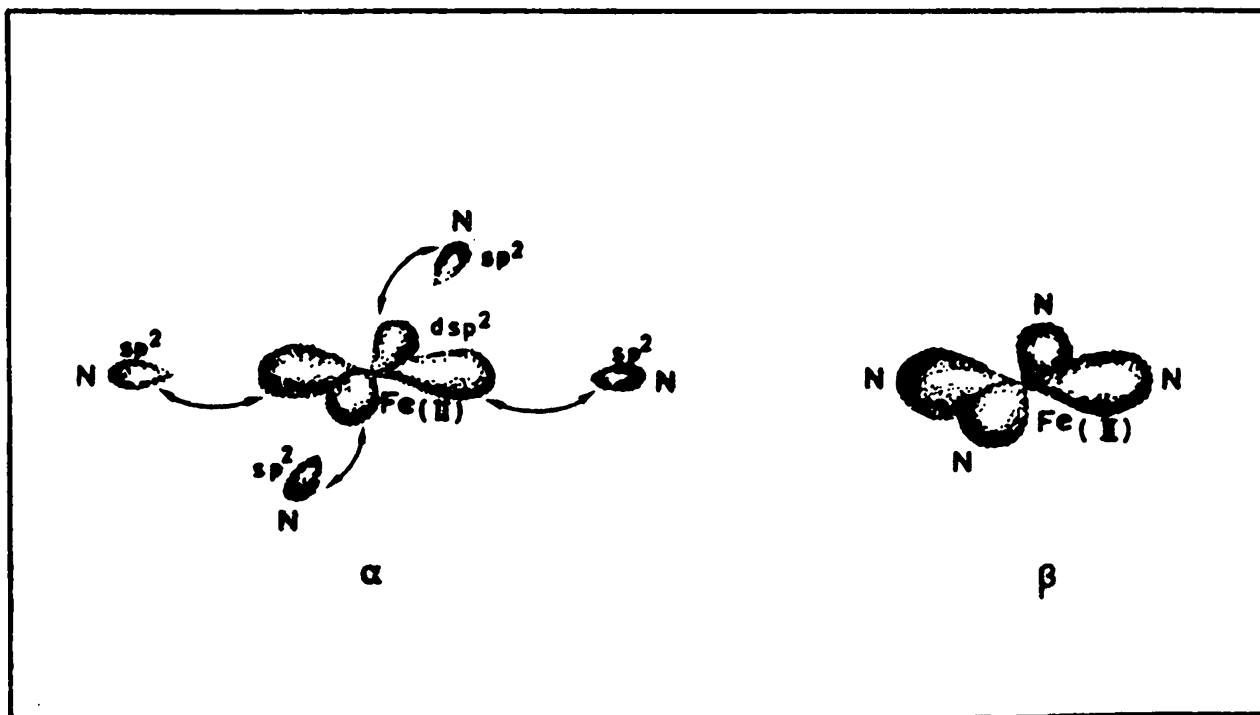
ΣΧΗΜΑ 23.5 Αίμη ή Πρωτοαίμη IX, η προσθετική ομάδα στην αιμοσφαιρίνη και τα κυτοχρώματα β. Οι εναλλασσόμενοι δεσμοί π στις τέσσερις πυρρολικές ομάδες και τους μεταξύ τους συνδέσμους εξασφαλίζουν ένα επίπεδο μόριο. Σ' αυτό το επίπεδο βρίσκεται και το ιόν του Fe(II).

Αυτό το πρόβλημα μοιάζει στην ουσία με τα προβλήματα του δισθενούς, τρισθενούς και τετραθενούς άνθρακα που όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 10 λύθηκαν με τον υβριδισμό ατομικών τροχιακών (π.χ. των 2s και 2p) για το φτειάξιμο των τροχιακών sp, sp² και sp³. Δεν θα επεκταθούμε στο θέμα, θα αρκεστούμε όμως στο να αναφέρουμε ότι με υβριδισμό των ατομικών τροχιακών 3d, 4s και 4p του σιδήρου πράγματι προκύπτουν τέσσερα νέα ατομικά τροχιακά που ονομάζονται dsp² (1 τροχιακό d, 1 τροχιακό s και 2 τροχιακά p) ισοδύναμα μεταξύ τους, που το κάθε ένα κατευθύνεται προς ένα πυρρολικό άζωτο, άρα τα τροχιακά αυτά έχουν μεταξύ τους γωνία 90° (Σχήμα 23.6). Όπως θα θυμάστε από το Κεφάλαιο 10 το άζωτο στην πυρρολική ομάδα



σχηματίζει 3 υβριδοποιημένα τροχιακά sp^2 από τα οποία τα δύο σχηματίζουν δεσμούς σ με γειτονικά άτομα άνθρακα και το ένα παραμένει σαν μοναδικό ζεύγος με δύο ηλεκτρόνια. Άλλο ένα ηλεκτρόνιο μένει στο $2p_z$ τροχιακό για τον σχηματισμό του δεσμού π . Τα υβριδοποιημένα τροχιακά dsp^2 του σιδήρου σχηματίζουν τέσσερις δεσμούς σ με τα τέσσερα sp^2 τροχιακά των ατόμων αζώτου.

Η ανάπτυξη αυτή είναι αρκετά απλοποιημένη αλλά ικανοποιητική για τους δικούς μας σκοπούς. Σαν συμπέρασμα αναφέρουμε ότι στα σύμπλοκα συναρμογής με την υβριδοποίηση των ατομικών τροχιακών του μετάλλου δημιουργούνται νέα τροχιακά ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός δεσμών σ μεταξύ των νέων τροχιακών του μετάλλου και αυτή του δότη. Ας λάβουμε δε υπ' όψη ότι ο αριθμός των νέων υβριδοποιημένων ατομικών τροχιακών του μετάλλου θα είναι πάντα ίσος με τον αριθμό συνδετών που το περιβάλλουν.



ΣΧΗΜΑ 23.6 Δεσμοί σιδήρου-αζώτου στο σύμπλοκο συναρμογής της αίμης. α. Υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά αζώτου (sp^2) και σιδήρου (dsp^2). β. Σχηματισμός δεσμών σ από τα υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά Fe(II) και N που αναφέραμε.



Αξίζει να σημειώσουμε ότι το μόριο της αίμης όταν βρίσκεται μέσα στο μόριο της αιμοσφαιρίνης αποκτά άλλους δύο συνδετές, ένα άζωτο από ιμιδαζόλιο (αμινοξύ ιστιδίνης) και ένα άτομο οξυγόνου από μοριακό οξυγόνο. Ανάλογα σύμπλοκα με έξι συνδετές έχουμε και για τα κυτοχρώματα c ενώ η χλωροφύλλη έχει τέσσερις συνδετές με το μαγνήσιο σαν το κεντρικό μεταλλικό ιόν (Πίνακας 23.1).

ΠΙΝΑΚΑΣ 23.1

Παραδείγματα συμπλόκων συναρμογής στην Βιολογία

Βιολογικό μόριο	Μόριο με συνδετές	Κεντρικό μεταλλικό ιόν	Αριθμός και είδος δατών
Χλωροφύλλη	Αίμη*	Mg	4 άτομα N
Αιμοσφαιρίνη	Αίμη*	Fe(II)	6 (5 άτομα N, 1 άτομο O)
Κυτοχρώματα β	Αίμη*	Fe(II)	6 άτομα N
Κυτοχρώματα c	Αίμη*	Fe(II)	6 άτομα N
Κυτοχρώματα α	Αίμη*	Cu	4 άτομα N, άγνωστα τα πιθανά άλλα
Βιταμίνη B	Κορρίνη**	Co	6 (5 άτομα N, το 6 ^ο συνήθως C)

* Τα μόρια αίμης στο κάθε ένα από τα βιολογικά μόρια, είναι πανομοιότυπα ως προς τους δακτύλιους πυρρολών, διαφέρουν όμως στους πλευρικούς υποκαταστάτες τους.

** Η κορρίνη μοιάζει με την αίμη στους πυρρολικούς δακτύλιους έχει όμως τελείως διαφορετικούς υποκαταστάτες.

Τα παραδείγματα του Πίνακα 23-1 αφορούν σύμπλοκα τα οποία συμμετέχουν ολόκληρα σαν προσθετικές ομάδες σε βιολογικά μόρια (αιμοσφαιρίνη, κλπ.). Υπάρχει ακόμη μια κατηγορία συμπλόκων εξίσου σημαντική, αυτών που σχηματίζονται στις μεταλλοπρωτεΐνες. Σε αυτά τα σύμπλοκα τα άτομα-δότες προέρχονται αποκλειστικά



από πλευρικές ομάδες των αμινοξέων της πρωτεΐνης (άτομα αζώτου και οξυγόνου). Και στις δύο περιπτώσεις συμπλόκων (του Πίνακα 23.1 και των μεταλλοπρωτεϊνών) η παρουσία του συμπλόκου είναι απαραίτητη για την λειτουργία του βιολογικού μορίου. Επιπρόσθετα, η αντικατάσταση του συγκεκριμένου κεντρικού μεταλλικού ιόντος με κάποιο άλλο δημιουργεί ένα σύμπλοκο που δεν είναι λειτουργικό.

23.4 Τα αλκαλικά μέταλλα (Li, Na, K).

Το νάτριο και το κάλιο είναι από τα πιο διαδεδομένα μέταλλα στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι ενδοκυττάρειες και εξωκυττάρειες συγκεντρώσεις του κάθε ενός είναι καθορισμένες όπως και η διαπερατότητά τους δια μέσου των κυτταρικών μεμβρανών. Τα ιόντα νατρίου, καλίου και χλωρίου καθορίζουν την διαφορά δυναμικού μεταξύ του ενδοκυττάρειου και του εξωκυττάρειου χώρου. Η στιγμιαία αλλαγή της διαπερατότητας της μυϊκής και νευρικής μεμβράνης στα Na^+ και K^+ είναι το έναυσμα για την μυϊκή σύσπαση και το νευρικό ερέθισμα αντίστοιχα. Για το κάθε ένα από αυτά τα ιόντα υπάρχουν εξειδικευμένοι πόροι στα κύτταρα οι οποίοι αφήνουν μόνο το συγκεκριμένο άτομο να περάσει (Πίνακας 23.2). Το τυπικό Ελληνικό διαιτολόγιο είναι πλούσιο σε νάτριο και κάλιο. Στους φυσιολογικούς οργανισμούς οι συγκεντρώσεις τους να διατηρούνται στα επίπεδα που αναφέραμε στον Πίνακα 23.2. Τυχόν παρατεταμένες μεταβολές έχουν βλαβερές επιπτώσεις. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι οξεία υποκαλιαιμία (πολύ χαμηλή συγκέντρωση καλίου στο αίμα) επιφέρει καρδιακή ανακοπή!!



ΠΙΝΑΚΑΣ 23.2

Ενδοκυττάρια και εξωκυττάρια συγκεντρώσεις ανιόντων και κατιόντων

	Πλάσμα Αίματος mM	Ενδοκυττάρια μυϊκό υγρό mM
Ανιόντα		
Cl	103	
HPO	2	136
SO	1	
HCO	27	8
Κατιόντα		
K	5	148
Na	142	10
Ca	2,5	1*
Mg	1,5	20

* Συνολική ποσότητα Ca, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας βρίσκεται δεσμευμένο στο σαρκοπλασματικό δίκτυο. Η συκέντρωση ελεύθερου ασβεστίου μέσα στο μυϊκό κύτταρο είναι της τάξης των μM .

Το λίθιο δεν απαντάται καθόλου στους ζωντανούς οργανισμούς. Τελευταία έχει βρεί σημαντική χρήση στην αγωγή των ψυχασθενών με μανιοκατάθλιψη επιμηκύνοντας το χρονικό διάστημα μεταξύ επεισοδίων κρίσης. Η βιοχημική βάση της δραστηριότητας αυτής δεν είναι γνωστή, εικάζεται όμως ότι το λίθιο επιδρά με κάποιο τρόπο στην αντλία νατρίου-καλίου.



23.5 Τα μέταλλα των αλκαλικών γαιών (Mg, Ca, Sr)

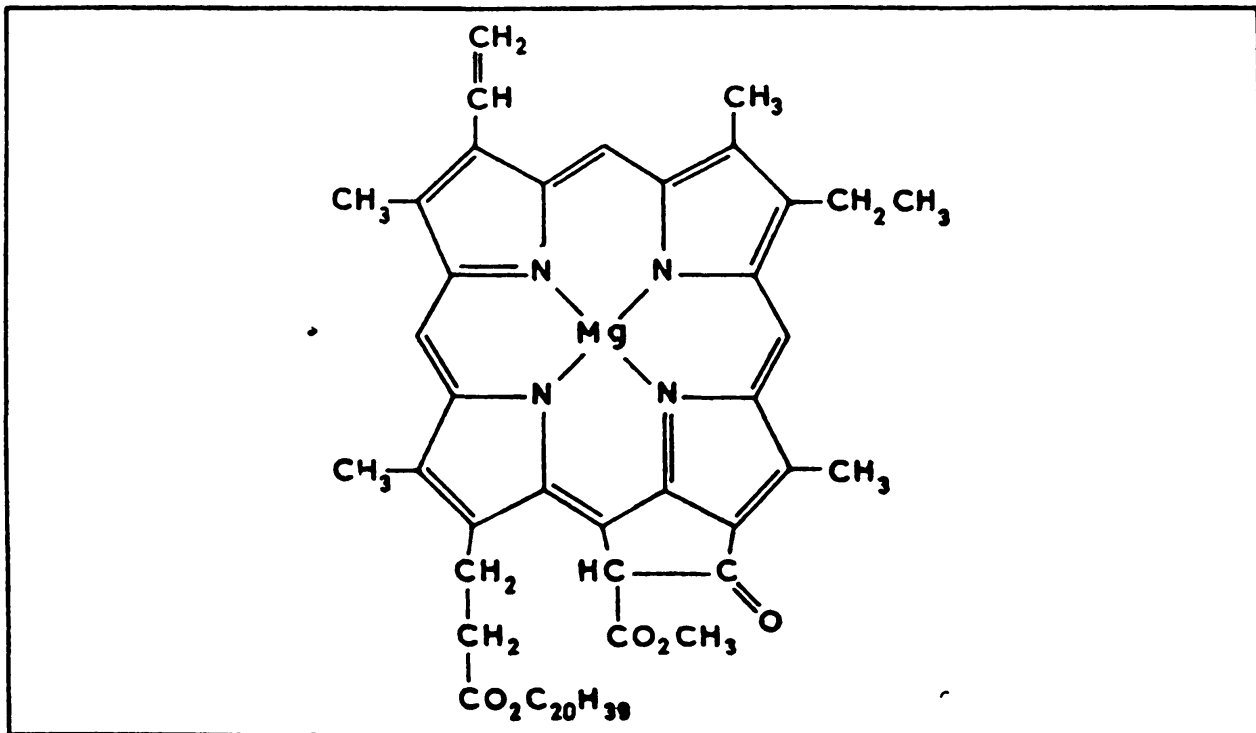
Το μαγνήσιο και το ασβέστιο ανευρίσκονται σε υπολογίσιμες ποσότητες στους ζωντανούς οργανισμούς. Το ασβέστιο όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο αποτελεί ένα από τα συστατικά των οστών και των δοντιών. Από αυτό πηγάζει και η συμβουλή για "γάλα πρωί-βράδυ" στις έγκυες και στα μικρά παιδιά, μια και το γάλα είναι πλούσια τροφή σε ασβέστιο, που οι αναπτυσσόμενοι οργανισμοί το έχουν μεγάλη ανάγκη. Το ασβέστιο έχει πολλούς άλλους σημαντικούς βιολογικούς ρόλους. Για παράδειγμα, η σύσπαση των γραμμωτών μυών ξεκινάει με την αποπόλωση της μυικής μεμβράνης και την παράλληλη είσοδο νατρίου και έξοδο καλίου από το μυοκύτταρο. Η αποπόλωση αυτή οδηγεί στην απελευθέρωση των ιόντων ασβεστίου από το σαρκοπλασματικό δίκτυο. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων ασβεστίου στο μυοκύτταρο δραστηριοποιεί τις πρωτείνες που ενέχονται στην μυική σύσπαση (τροπονίνη και τροπομυοσίνη και αυτές με την σειρά τους την ακτομυοσίνη). Το τέλος της σύσπασης σηματοδοτείται από την επαναρρόφηση ασβεστίου από το σαρκοπλασματικό δίκτυο και κατά συνέπεια την αποδραστηριοποίηση των πρωτεϊνών μυικής σύσπασης.

Ενας άλλος ρόλος του ασβεστίου, που είναι σήμερα πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας, αφορά την είσοδο του ασβεστίου στα κύτταρα μετά από φυσιολογικό ερεθισμό των τελευταίων από ορμόνες ή/και άλλα μόρια. Όπως φαίνεται, μετά από την λήψη του "σήματος" των ορμονών το κύτταρο αφήνει ιόντα ασβεστίου να έλθουν μέσα σ' αυτό από το εξωκυττάριο υγρό. Η είσοδος ασβεστίου δραστηριοποιεί διάφορα συστήματα ενεργοποίησης του κυττάρου τα οποία φαίνεται να είναι ευαίσθητα στην ενδοκυττάρια συγκέντρωση ασβεστίου. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι αν οι ορμόνες ή όποιες άλλες φυσιολογικές ουσίες που διεγείρουν τα κύτταρα είναι το πρώτο μήνυμα τότε η αυξημένη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου μέσα στο κύτταρο είναι ένα μέρος από το δεύτερο μήνυμα που ακολουθεί το πρώτο και το φέρνει σε πέρας. Είναι σίγουρο ότι υπάρχουν



ειδικοί πόροι (σήραγγες) στην κυτταρική μεμβράνη τους, οι οποίους μόνο τα ιόντα ασβεστίου μπορούν να διαπεράσουν και αυτά κάτω από κατάλληλες συνθήκες.

Το μαγνήσιο είναι απαραίτητο για τους φυτικούς οργανισμούς αφού αποτελεί απαραίτητο συστατικό της χλωροφύλλης (Σχήμα 23.7). Στους ετερότροφους οργανισμούς η σημασία του δεν



ΣΧΗΜΑ 23.7 Μόριο χλωροφύλλης. Αποτελείται επίσης από τέσσερις πυρρολικές ομάδες, με διαφορετικούς πλευρικούς υποκαταστάτες. Το κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι πάντα μαγνήσιο. Οι πυρρολικές ομάδες και το μαγνήσιο βρίσκονται σε ένα και το αυτό επίπεδο.

είναι τέλεια εξακριβωμένα αν και είναι γνωστό ότι η συγκέντρωσή του στον εσωκυττάριο χώρο είναι αξιοσημείωτη (20 mM στο σαρκόπλασμα). Άλλες θεωρίες θέλουν το μαγνήσιο σαν το απαραίτητο ιόν για τον σχηματισμό ένωσης συναρμογής με το ATP που θα οδηγήσει στην υδρόλυση του ATP για παραγωγή ενέργειας. Πάντως είναι γεγονός ότι στον δοκιμαστικό σωλήνα η υδρόλυση του ATP υποβοηθείται πολύ αν υπάρχουν στο διάλυμα και ιόντα μαγνησίου.

Το στρόντιο δεν συναντάται πουθενά στον οργανισμό. Με τον πολλαπλασιασμό των εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρισμού από



πυρηνική ενέργεια και τα γνωστά ατυχήματα σε τέτοια εργοστάσια το στρόντιο άρχισε να μας ενδιαφέρει και πολύ μάλιστα. Και αυτό γιατί ένα από τα απόβλητα πυρηνικών ατυχημάτων είναι το ισότοπο ^{90}Sr . Το στρόντιο-90 έχει μεγάλη περίοδο ημιζωής (28 χρόνια) και συσσωρεύεται επιλεκτικά στα κόκκαλα όπου και αντικαθιστά το ασβέστιο στον υδροξυαπατίτη των οστών (βλ. και Κεφ. 20).

23.6 Αργίλλιο και Μόλυβδος

Το αργίλλιο έχει μεγάλη οικονομική σημασία για την χώρα μας (βωξίτες, αλουμίνα) ο βιολογικός του ρόλος όμως είναι ανεξιχνίαστος. Είναι σίγουρο ότι οι ζωντανοί οργανισμοί περιέχουν μια πολύ μικρή ποσότητα αργιλίου, δεν ξέρουμε όμως σε τί τους χρειάζεται. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις το αργίλλιο είναι τοξικό μέταλλο.

Αντίθετα ο μόλυβδος μας είναι αχρείαστος και όταν η συγκέντρωσή του στο αίμα περάσει κάποιο όριο εμφανίζονται τα τυπικά συμπτώματα της μολυβδίασης (κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα με μια γενική κατάρπτωση του οργανισμού). Αναφέραμε ήδη την θεωρία ότι ένας από τους λόγους κατάρρευσης της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας θεωρείται από τους ιστορικούς η χρήση πηλινων αγγείων και σωληνώσεων με μεγάλη περιεκτικότητα μόλυβδου!!

Η δράση του μόλυβδου πάνω στον οργανισμό κατευθύνεται κυρίως προς όλες τις πρωτείνες που έχουν ομάδες θείου (π.χ. αμινοξύ κυστείνη: $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$). Με την αντίδραση μόλυβδου με το θείο της κυστείνης εμποδίζεται η σωστή λειτουργία της τελευταίας που είναι η σταθεροποίηση της τρισδιάστατης δομής ή/και συμμετοχή σε καταλυτικές αντιδράσεις.

Στην χώρα μας το επίπεδο του μόλυβδου στην ατμόσφαιρα και στο περιβάλλον γενικά είναι ψηλό αλλά ευτυχώς ακόμη όχι ανησυχητικό. Μεγαλύτερη όξυνση έχουμε στις μεγαλουπόλεις που κυκλοφορούν πολλά αυτοκίνητα με βενζίνη ενισχυμένη με τετρααιθυλικό μόλυβδο. Η ένωση αυτή αυξάνει τον "αριθμό

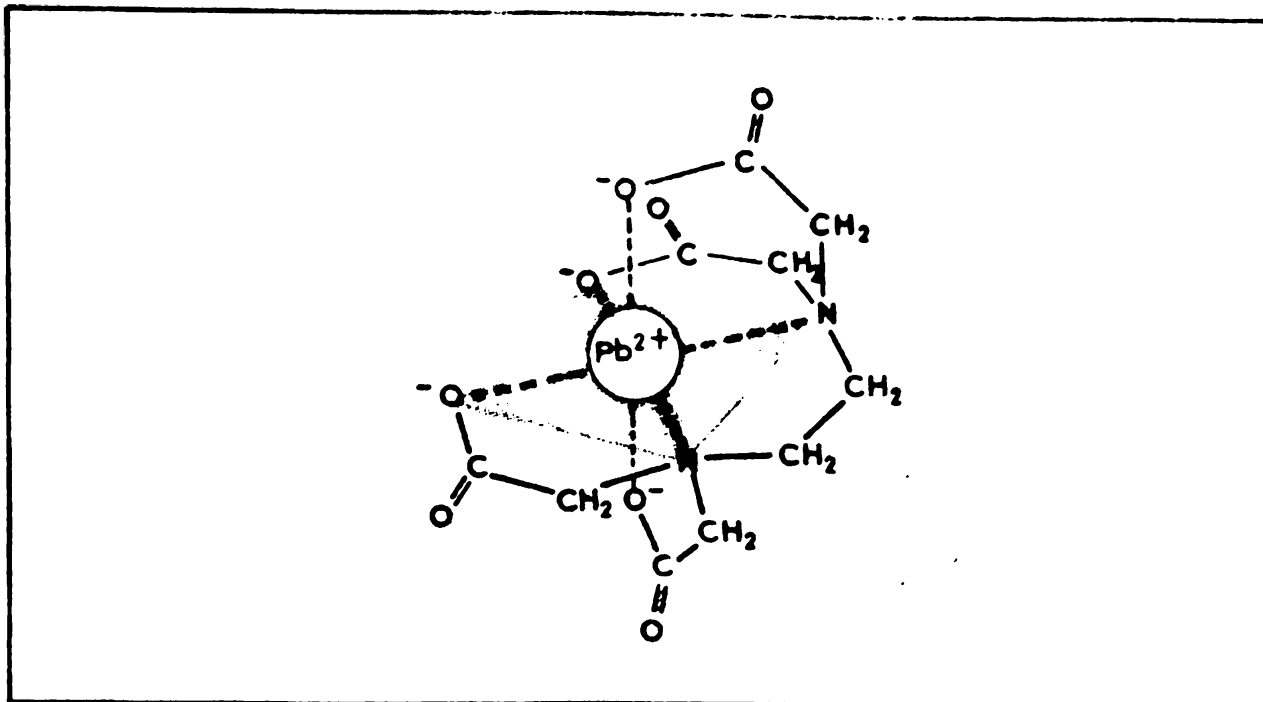


οκτανίων" της βενζίνης, δηλαδή την απόδοσή της και χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα σε όλο τον κόσμο. Απο τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το πρόβλημα με τον μόλυβδο στο περιβάλλον έγινε αναπόφευκτο και οι βιομηχανίες αυτοκινήτων άρχισαν να φτειάχνουν καινούργια μοντέλα με μηχανές που θα "έκαιγαν" αμόλυβδη βενζίνη. Στο μέτρο αυτό υιοθετείται και στην Ελλάδα, αρχά μεν αλλά ελπίζουμε σταθερά, ώστε να μειωθεί ο φόρτος του περιβάλλοντος σε αυτό το βλαβερό μέταλλο. Επίσης καθόλου ευκαταφρόνητη δεν είναι η μόλυνση του περιβάλλοντος με μόλυβδο από ορισμένα εργοστάσια (π.χ. κατασκευής ηλεκτρικών στοιχείων) όπου και πάλι με διάφορους τρόπους θα πρέπει το φορτίο μολύβδου της ατμόσφαιρας να ελαττωθεί.

Σημειώνουμε τέλος ότι δεν έχει νόημα να ελαττώσουμε το φορτίο μολύβδου σε πράγματα με τα οποία ερχόμαστε άμεσα σε επαφή (ατμόσφαιρα της πόλης) και να το αφήσουμε ανεξέλεγκτο στα υπόλοιπα (π.χ. ποτάμια και λίμνες) γιατί η αλυσίδα της τροφής είναι τέτοια που σ'εμάς θα καταλήξουν και φ'τά (χόρτα, φρούτα κλπ) και ζώα που μπορεί να είναι μολυσμένα . . μόλυβδο.

Ευτυχώς η μόλυνση του ανθρώπινου οργανισμού με μόλυβδο, αν δεν ξεπεράσει κάποια όρια, είναι αντιστρεπτή. Πρώτα φυσικά πρέπει να σταματήσει κάθε λήψη τροφής και επαφή με περιβάλλον που είναι φορτισμένο με μόλυβδο. Παράλληλα, ακολουθεί αγωγή με EDTA (αιθυλενο-διαμινο-τετρα-οξικό-οξύ, βλ. Σχήμα 23.8).





ΣΧΗΜΑ 23.8 Τυπικό χημικό σύμπλοκο EDTA-Pb. Το EDTA σχηματίζει ανάλογα σύμπλοκα με όλα τα δισθενή και τρισθενή κατιόντα. Αν υπάρχει περίσσεια νερού στο διάλυμα το αετιγόνο του νερού αντικαθιστά ένα καρβοξυλικό αετιγόνο στους δεσμούς.

Το EDTA έχει μεγάλη ικανότητα να δεσμεύει δισθενή και τρισθενή κατιόντα. Δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη άρα θα είναι σε θέση να δεσμεύσει μόνο τον μόλυβδο που βρίσκεται στο εξωκυττάριο υγρό. Το σύμπλοκο EDTA-μόλυβδου αποβάλλεται από τα ούρα. Με την παχίδευση μολύβδου στο εξωκυττάριο υγρό ο υπόλοιπος μόλυβδος σταδιακά φεύγει από το κύτταρο για να εξισορροπηθούν οι ενδο- και εξω-κυττάριες συγκεντρώσεις του ιόντος. Οπότε με την συνεχή παρουσία EDTA στο πλάσμα εξασφαλίζουμε την συνεχή ροή του μολύβδου από τον ενδοκυττάριο στον εξωκυττάριο χώρο και απο εκεί στα ούρα.

Οι φοιτητές θα μένουν οπωσδήποτε με την απορία "πώς αποφεύγει ο οργανισμός την πτώση της συγκέντρωσης ασβεστίου μια και το EDTA έχει εξ ίσου μεγάλη ικανότητα να το δεσμεύει;" Η απάντηση είναι απλή: στην θεραπεία της μολυβδίασης με EDTA προσθέτουμε και ασβέστιο ώστε να μην παρουσιαστεί το ενδεχόμενο της υποασβεστιαϊμίας.



23.7 Ψευδάργυρος, Κάδμιο, Υδράργυρος.

Τα τρία αυτά μέταλλα της IIB ομάδας του περιοδικού πίνακα δεν έχουν τίποτε το κοινό μεταξύ τους, όσον αφορά τους ζωντανούς οργανισμούς. Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο και αναντικατάστατο μέταλλο σε ορισμένα ένζυμα (π.χ. καρβοξυπεπτιδάση Α) και άλλες δραστικές ουσίες (π.χ. την θυμική ορμόνη θυμουλίνη). Αντίθετα το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι δηλητήρια, το δεύτερο μάλιστα ίσως το πιο επικίνδυνο από όλα τα στοιχεία. Ο τρόπος δράσης τους δεν είναι πλήρως εξακριβωμένος αν και για τον υδράργυρο είναι γνωστό ότι μια από τις επιπτώσεις του είναι η αντίδραση με ομάδες θείου στις κυστείνες πρωτεϊνών, όπως ακριβώς και ο μόλυβδος. Το κάδμιο συσσωρεύεται επιλεκτικά στο συκώτι και δεν υπάρχει κανένας μηχανισμός για την αποδραστηριοποίηση του στον άνθρωπο. Ορισμένα μαλάκια και οστρακοειδή έχουν αναπτύξει πρωτείνες με σημαντική ικανότητα δέσμευσης καδμίου και άλλων επικίνδυνων κατιόντων. Φυσικά, η ικανότητα ενός τέτοιου συστήματος δεν είναι απεριόριστη. Υπάρχει δε μεγάλος κίνδυνος αν αυτοί οι οργανισμοί (μύδια, στρείδια κλπ) αντέξουν μια "μέτρια" μόλυνση των νερών με κάδμιο και άλλα κατιόντα, και στην συνέχεια καταλήγουν στην αγορά σαν τροφή. Δυστυχώς υπάρχουν αρκετά τέτοια παραδείγματα που να επιβάλλουν την αυξημένη μας προσοχή σε όλους τους χώρους απ' όπου προέρχονται ανθρώπινες τροφές.

Ο υδράργυρος είναι χωρίς αμφιβολία ένα πολύ επικίνδυνο στοιχείο και κάθε επαφή με το στοιχείο ή τους ατμούς του πρέπει οπωσδήποτε να αποφεύγεται. Κανένας οργανισμός δεν έχει έστω και την ελάχιστη απαίτηση σε υδράργυρο οπότε κάθε ποσότητα που μπαίνει μέσα στον οργανισμό είναι βλαβερή. Ο υδράργυρος έχει την μοναδική ικανότητα να συσσωρεύεται επιλεκτικά στον εγκέφαλο όπου και προκαλεί ανεπανόρθωτη βλάβη. Οι δηλητηριάσεις από υδράργυρο προκαλούνται κυρίως από τρόφιμα που προέρχονται από περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση υδραργύρου στο περιβάλλον. Η περίπτωση της μόλυνσης που προήλθε από απόβλητα χημικών βιομηχανιών ορισμένων κόλπων στην Δυτική



Ιαπωνία με υδράργυρο έγινε παγκόσμιο πρωτοσέλιδο θέμα στις εφημερίδες από το 1967- 1971 εξ αιτίας των πολλών θυμάτων που έπαθαν ανεπανόρθωτη εγκεφαλική βλάβη και στην συνέχεια πέθαναν.

23.8 Μεταβατικά στοιχεία (Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Pt, Cu)

Τα μεταβατικά στοιχεία στο σύνολό τους είναι σήμερα τα πιο σημαντικά υλικά για κάθε σύγχρονη βιομηχανία. Για τους ζωντανούς οργανισμούς όμως, με εξαίρεση τον σίδηρο, όλα τα υπόλοιπα μεταβατικά στοιχεία είναι είτε αχρείαστα, είτε δηλητηριώδη ή απαιτούνται σε πολύ μικρές ποσότητες. Όσα στοιχεία ανήκουν στην τελευταία κατηγορία ονομάζονται συλλογικά ιχνοστοιχεία. Όλα τα μεταβατικά στοιχεία που είναι απαραίτητα σε ένα ζωντανό οργανισμό χρησιμοποιούνται από διάφορες πρωτείνες του οργανισμού σε χημικά σύμπλοκα. Δηλαδή το μεταβατικό στοιχείο αποτελεί το κεντρικό μεταλλικό ιόν και κάποιες ομάδες της πρωτεΐνης αποτελούν τους συνδετές που φυσικά περιέχουν ο καθένας και το αντίστοιχο άτομο-δότη.

Τόσο η έλλειψη ιχνοστοιχείων στην διαίτα μας όσο και η υπερπροσφορά τους οδηγούν σε ανεπιθύμητες καταστάσεις. Ένα τυπικό υγιεινό διαιτολόγιο περιέχει ικανοποιητικές ποσότητες από όλα τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία. Το πραγματικό έργο συσσώρευσης των ιχνοστοιχείων γίνεται από τους αυτότροφους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς (φυτά, φωτοσυνθετικά βακτηρίδια). Οι ετερότροφοι οργανισμοί (ζώα, άνθρωπος) απλώς παίρνουν έτοιμα στο διαιτολόγιό τους τα ιχνοστοιχεία που με διάφορους εξειδικευμένους τρόπους συσσώρευσαν τα φυτά.

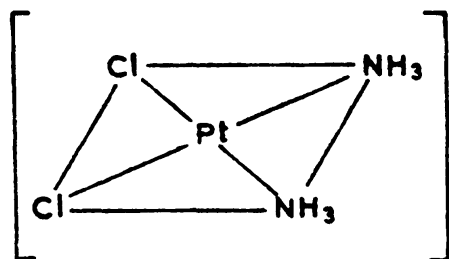
Ο σίδηρος είναι το πιο σημαντικό από τα μεταβατικά στοιχεία. Τα θηλαστικά τον χρειάζονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες αφού είναι απαραίτητος για την σύνθεση της αιμοσφαιρίνης και όλων των πρωτεϊνών της αναπνευστικής αλυσίδας στα μιτοχόνδρια (βλ. 17.7 και 23.2). Οι γυναίκες χρειάζονται ακόμη περισσότερο σίδηρο αφού με κάθε εμμηνόρρηση χάνουν ένα αξιοσημείωτο ποσό σιδήρου.



Στις παραγράφους 17.7 και 23.2 είδαμε ότι ο χαλκός είναι απαραίτητο στοιχείο για το κυτόχρωμα αα που αποτελεί μία από τις πρωτείνες της αναπνευστικής αλυσίδας. Υπάρχουν και ορισμένες άλλες πρωτείνες που απαιτούν ιόντα χαλκού σαν απαραίτητους συμπράχοντες.

Το κοβάλτιο όπως είδαμε είναι το απαραίτητο κεντρικό μεταλλικό ιόν στο σύμπλοκο της βιταμίνης B₁₂. Τα υπόλοιπα στοιχεία Cr, Mo, Mn ανευρίσκονται κυρίως σε ορισμένα ένζυμα όπου αποτελούν απαραίτητους συμπράχοντες για την διαδικασία της κατάλυσης.

Ο λευκόχρυσος (Pt) δεν έχει καμιά ουσιαστική λειτουργία μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς. Ένα σύμπλοκο συναρμογής του λευκόχρυσου το cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂], είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά αντικαρκινικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται σήμερα (Σχήμα 23.9). Ο τρόπος δράσης του δεν είναι τελείως κατανοητός, εικάζεται όμως ότι αυτό το επίπεδο μόριο έχει μεγάλη ικανότητα να παρεμβάλλεται μεταξύ δισοχικών ζευγαριών αζωτούχων βάσεων στο DNA (βλ. Κεφάλαιο 9), εμποδίζοντας έτσι τον σωστό διπλασιασμό του DNA και μεταγραφή του RNA. Οι δύο αυτές διαδικασίες πραγματοποιούνται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στα καρκινικά κύτταρα και γι' αυτό τα κύτταρα αυτά είναι πιο ευπαθή στην δράση του φαρμάκου.



ΣΧΗΜΑ 23.9 Δομή του αντικαρκινικού φαρμάκου cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Τα άτομα δότες και ο λευκόχρυσος βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.



23.9 Ανακεφαλαίωση

Τα μεταλλικά στοιχεία επιδεικνύουν ένα τελείως διαφορετικό είδος δεσμού τον λεγόμενο μεταλλικό δεσμό. Στην ουσία πρόκειται για εκτεταμένα μοριακά τροχιακά που στην πράξη περιλαμβάνουν πάνω από 10^6 άτομα!! Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η δημιουργία μιας ενεργειακής ζώνης μοριακών τροχιακών όπου τα τροχιακά με ηλεκτρόνια έχουν ελάχιστα μικρότερη ενέργεια από τα κενά τροχιακά. Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα του αγωγού οδηγεί ηλεκτρόνια στα κενά τροχιακά και την κίνησή τους από την μία άκρη του αγωγού στην άλλη (ηλεκτρικό ρεύμα). Τα μέταλλα έχουν επίσης την ιδιότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα συναρμογής, όπου ένα μεταλλικό ιόν (κατά κανόνα δισθενές ή τρισθενές) παγιδεύεται από διάφορες χημικές ομάδες που ονομάζονται συνδετές. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν μια συγκεκριμένη στερεοδιάταξη και είναι πολύ σταθερά. Οι ζωντανοί οργανισμοί χρησιμοποιούν τέτοια σύμπλοκα σε πάρα πολλές περιπτώσεις με κλασικά παραδείγματα την δέσμευση οξυγόνου από την αιμοσφαιρίνη και την μεταφορά ηλεκτρονίων από τα κυτοχρώματα της αναπνευστικής αλυσίδας.

Οι επί μέρους ιδιότητες και χρήσεις του κάθε μεταλλικού στοιχείου στους ζωντανούς οργανισμούς είναι πολυποίκιλες και πολύ ενδιαφέρουσες, από την μεγάλη ανάγκη των οργανισμών σε σίδηρο μέχρι την ανάγκη για χαλκό σε συγκριτικά πολύ μικρές ποσότητες.

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

E.Frieden "The Biochemistry of Copper" Scientific American, May 1968, pp. 102-114.

E.S.Deevey Jr. "Mineral Cycles" Scientific American, September 1970, pp. 148-158

J.J.Chisolm Jr., "Lead Poisoning", Scientific American, February 1971, pp. 15-23.



- A.J.Epstein, J.S.Miller "Linear Chain Conductors" Scientific American, October 1979, pp. 48-57.
- J.Schubert "Chelation in Medicine" Scientific American, May 1966, pp. 40-50.
- M.M.Jones, T.H.Pratt "Therapeutic Chelating Agents", J.Chem. Education 53, 342, (1976).
- C.F.Ledger, J.Webb "Platinum - Anti Tumor Compounds: an Unexpected Discovery" J.Chem.Education, 53, 174, (1976).
- E.W.Ainscough, A.M. Brodie "The Role of Metal Ions in Proteins and Other Biological Molecules" J.Chem.Education, 53, 156, (1976).
- Staff "Biochemical Roles of Some Essential Metal Ions" J.Chem. Education, 54, 761 (1977).
- K.Bechgaard, D.Jerome, "Organic Superconductors" Scientific American, July 1982, pp. 52-61.
- E.Carafoli, J.T.Pennington "The Calcium Signal" November 1985, pp. 50-58.
- Ν.Κόγκου "Η Τοξικότητα του Αργιλίου" Περιοδικό της Επιστήμης, Φεβρουάριος 1987, σελ. 66-74.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Η Βιβλιογραφία που παραθέτουμε κάθε άλλο παρά εξαντλητική είναι. Δίδουμε ένα απάνθισμα απο αξιόλογα βιβλία που ήταν και είναι και σ'εμάς τους ίδιους χρήσιμα. Κάθε χρόνο η διεθνής βιβλιογραφία εμπλουτίζεται με καινούργιες εκδόσεις, η κάθε μια για σχετικά διαφορετικό ακροατήριο.

Α. Γενική Χημεία

R.S.Boikes, E.Edelson CHEMICAL PRINCIPLES, Harper and Row, New York, 1978.

F.Brescia, S.Mehlman, F.C.Pellegrini, S.Stambler CHEMISTRY: A MODERN INTRODUCTION, W.B.Saunders and Co., Philadelphia, 1974.

T.L.Brown, H.E.Lei Jr. CHEMISTRY, THE CENTRAL SCIENCE, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1977.

Δ.Κατάκη ΜΑΘΗΜΑΤΑ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ, τόμοι I,II, Αθήνα 1976.

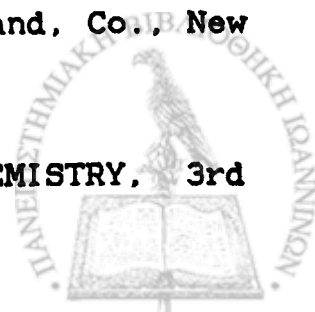
B.H.Mahan UNIVERSITY CHEMISTRY, 3rd edition, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass 1976.

Γ.Μανουσάκη ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1978.

J.W.Moore, W.G.Davies, R.W.Collins, CHEMISTRY, Mc Graw-Hill Co., International Student Edition, Tokyo, 1978.

C.E. Mortimer CHEMISTRY, 4th edition, D.Van Nostrand, Co., New York, 1979.

D.B.Munphy, V.Rousseau FOUNDATIONS OF COLLEGE CHEMISTRY, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 1980.



W.H.Nebergall, H.F.Holtzclaw Jr., W.R.Robinson COLLEGE CHEMISTRY, 6th edition. D.C.Heath and Co., Lexington, Mass., 1980.

Γ.Ρ.Παλατιολόγου, Ε.Φ.Φιλίππιδου ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ, Ίδρυμα Ευγενίδου. Αθήνα 1980.

L.Pauling COLLEGE CHEMISTRY, 3rd edition, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1964.

H.Segel BIOCHEMICAL CALCULATIONS, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1976.

Ορ.Τσόλα, Κ.Σεφεριάδη ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, 2η έκδοση, Ιωάννινα, 1986.

B. Ιστορία - Φιλοσοφία των θετικών επιστημών

F.Bacon NOVUM ORGANUM and NEW ATLANTIS.

J.Barzun SCIENCE: THE GLORIOUS ENTERTAINMENT, Harper and Row, New York, 1964.

A.D'Abro THE RISE OF THE NEW PHYSICS, vol 1, vol 2, Dover Publications Inc., New York, 1951.

T.Kuhn THE STRUCTURE OF SCIENTIFIC REVOLUTIONS, Harvard University Press, Cambridge, Mass 1971.

K.Popper THE LOGIC OF SCIENTIFIC DISCOVERY, Harper Torch-books, Harper and Row, New York, 1977.

T.Roszak WHERE THE WASTELAND ENDS, Anchor, New York, 1973.



A.N.Whitehead SCIENCE AND THE MODERN WORLD. McMillan Publishing Co., New York 1953.

Γ. Χημεία προχωρημένου επιπέδου
(ανόργανη, οργανική, φυσικοχημεία και βιοχημεία)

1. Ανόργανη

F.A.Cotton, G.Wilkinson BASIC INORGANIC CHEMISTRY. John Wiley and Sons, New York, 1976.

2. Οργανική

R.Morrison, R.Boyd ORGANIC CHEMISTRY, 3rd edition, Allyn and Bacon, Boston, 1977.

3. Φυσικοχημεία

P.W. Atkins PHYSICAL CHEMISTRY, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, 1986.

L.Pauling THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND, Cornell University Press, Ithaca, New York., 1959.

4. Βιοχημεία

J.M.Clark Jr., R.L.Switzer EXPERIMENTAL BIOCHEMISTRY, 2nd edition, W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1977.

A.Lehninger PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY, Worth Publishers Inc., New York, 1982.

L.Stryer BIOCHEMISTRY, 2nd edition, W.H.Freeman and Co., San Francisco 1981.



Α.Τρακατέλλη ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ, 2η έκδοση, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1984.

Δ. Φυσική

BERKELEY PHYSICS COURSE, Μετάφραση - έκδοση Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, τόμοι 1-5, Αθήνα, 1978.

R.Feynman THE FEYNMAN LECTURES IN PHYSICS, vols 1-3, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1964.

Σ.Τραχανά ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ, τόμοι 1-2, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1984, 1986.

Ε. Βιολογία - Φυσιολογία

B.Alberts et al MOLECULAR BIOLOGY OF THE CELL, Garland Publishing Inc., New York, 1983.

A.Guyton ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ, 3η έκδοση, μετάφραση Α. Ευαγγέλου, Ιατρικές Εκδόσεις Λίτσας, Αθήνα 1984.

Γ.Ν.Θωμόπουλου ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΒΙΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΚΥΤΤΑΡΟΥ, University Studio Press. Θεσσαλονίκη 1986.

Λ.Χ.Μαργαρίτη ΚΥΤΤΑΡΙΚΗ ΒΙΟΛΟΓΙΑ, Αθήνα 1985.

J.D.Watson MOLECULAR BIOLOGY OF THE GENE, 3rd edition, W.A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1976.



ΣΤ. Φυσικοχημικά δεδομένα ουσιών και στοιχείων

C.R.Weast HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, οποιαδήποτε πρόσφατη έκδοση, CRC Press, Boca Raton Florida, U.S.A.

M.Windholtz et al THE MERCK INDEX, 10th edition, Merck Co. Inc., Rahway N.J., U.S.A., 1983.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο παράρτημα αυτό έχουμε μαζέψει μερικές χρήσιμες πληροφορίες για γρήγορη και καθημερινή αναφορά. Για πιο εκτεταμένες πληροφορίες παραπέμπουμε τους αναγνώστες στα βιβλία αναφοράς φυσικοχημικών δεδομένων που αναφέρουμε στην Βιβλιογραφία.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

ΜΟΝΑΔΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Διαστάσεις
Δύναμη	Newton	N	$\text{Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Ενέργεια	Joule	J	$\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
Ισχύς	Watt	W	$\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Ηλεκτρικό φορτίο	Coulomb	C	$\text{A} \cdot \text{s}$
Διαφορά δυναμικού	Volt	V	$\text{J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ηλεκτρική αντίσταση	Ohm	Ω	$\text{J} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Συχνότητα	Hertz	Hz	s^{-1}
Πίεση	Pascal	Pa	$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Όγκος	Λίτρο	L	$10^{-3} \cdot \text{m}^3$
Συγκέντρωση*	Molar	M	Moles / liter

* Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 13 υπάρχουν πολλοί τρόποι έκφρασης συγκέντρωσης. Εδώ δίνουμε τον πιο συνηθισμένο.



ΠΙΝΑΚΑΣ II

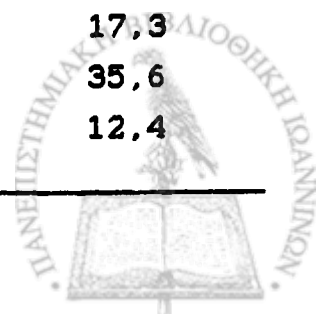
ΤΙΜΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

Σταθερά	Σύμβολο	Τιμή
Μάζα ουδετερονίου	m_n	$1,6749 \times 10^{-27} \text{ g}$
Μάζα πρωτονίου	m_p	$1,6726 \times 10^{-27} \text{ g}$
Μάζα ηλεκτρονίου	m_e	$9,1096 \times 10^{-31} \text{ g}$
Φορτίο ηλεκτρονίου	e	$1,6022 \times 10^{-18} \text{ C}$
Ταχύτητα φωτός στο κενό	c	$3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Σταθερά του Planck	h	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Σταθερά του Avogadro	N	$6,022 \times 10^{23} \text{ μόρια/mole}$
Σταθερά ιδανικών αερίων	R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{°K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$
Σταθερά Faraday	F	$96.487 \text{ C} \cdot \text{mole}^{-1}$

ΠΙΝΑΚΑΣ III

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΥΚΝΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΕΜΠΟΡΙΟΥ

Οξύ / Βάση	Πυκνότητα g/ml	Περιεκτικό- τητα % (ω/ω)	Κανονικότη- τα N
Υδροξειδίο του αμμωνίου	0,90	28	14,8
Νιτρικό οξύ	1,42	70	15,8
Οξικό οξύ	1,05	99	17,3
Θειικό οξύ	1,84	95	35,6
Υδροχλωρικό οξύ	1,19	38	12,4



ΠΙΝΑΚΑΣ IV

ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Μέτρα μήκους: 1 μέτρο = 1,094 υάρδες = 39,37 ίντσες
 1 υάρδα = 0,9144 m
 1 ίντσα = 2,54 cm
 1 υάρδα = 3 πόδια = 36 ίντσες
 1 Αγγλικό μίλι = 1.609 m

Μέτρα όγκου: 1 λίτρο = 1.000 cm³ = 1 L
 1 χιλιοστόλιτρο = 1 cm³ = 1 ml
 1 γαλόνι (Αμερ.) = 3,945 L

Μέτρα μάζας: 1 Γραμμάριο = 0,001 Kg
 (βάρους) 1 Τόννος (μετρικός) = 10³ Kg
 1 Ουγγία = 28,35 g
 1 Λίβρα = 0,4536 Kg

Μέτρα ενέργειας: 1 calorie = 4,184 J
 1 erg = 10⁻⁷ J
 1 electron volt (e.V) = 1,60 X 10⁻¹⁹ J
 1 λίτρο ατμόσφαιρα = 24,217 cal = 101,32 J

Μέτρα πίεσης: 1 Torr = 1 mm στήλης Hg
 1 Ατμόσφαιρα = 760 mm στήλης Hg = 760 Torr =
 101,33 Pa
 1 Pascal = 9,87 X 10⁻³ Atm



ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ

Αζώτο	447
στην φύση	447-450
Αζώτου	
δέσμευση	450
κύκλος	448
οξειδία	52
Ακτίνες γ	
διαυλικές	73
καθοδικές	69
Χ	76, 387
Ακτινίδες	127
Ακτινοβολία α	406, 408
β	406, 409
γ	406, 409
Αλκαλικά μέταλλα	127
Αλκαλικές γαίες	128
Αλογόνα	133
Αμαλγάματα	264
Αμινοξέα	167
Αμμωνία	53, 246
Αμμώνιο	304
Αναγωγή	289
Ανθρακα	
διοξειδίο	272
κύκλος	437
μονοξειδίο	436
τροχιακά	199
Ανθρακικό οξύ	272
Αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά	
Αντιδράσεις	
αντιστρεπτές	243
δεύτερης τάξης	367
διαδοχικές	377
ενδεργονικές	218
ενθοθερμικές	
εξεργονικές	218

Αντιδράσεις	
εξωθερμικές	218
μηδενικής τάξης	365-66
οξειδοαναγωγής	289-296
πρώτης τάξης	366
τρίτης τάξης	367-368
Απεικόνιση	
ατομικών τροχιακών	98-101
μοριακών τροχιακών	
ανθρώπινου σώματος	420-421
Απαγορευτική αρχή Pauli	101
Απορρόφηση φωτός	108-114
	384-397
Απορρόφησης φάσμα	92
Απορροφητικότητα	389
Αργίλλιο	127
τριφθοριούχο	151
Αρχή Le Chatelier	255-259
Ασβέστιο	128, 358
Ασβεστίου	
βιολογική σημασία	466
Ατμόσφαιρα	437
Ατμόσφαιρας ρύπανση	116-117
Ατομικός αριθμός	104, 407
Ατομικά τροχιακά	96-101
Ατομικό πρότυπο	
Bohr	92- 93
Rutherford	90-91, 94
Schrodinger	98-101
Thompson	87- 89
Ατομικοί φιλόσοφοι	45
Ανογadro υπόθεση	52
Βάριο	129
Βάσεις	
κατά Arrhenius	297- 299



PHYSICS

PROBLEMS

PROBLEMS ON THE THEORY OF ATOMS

1. The radius of the orbit of an electron in the n -th Bohr orbit is given by $r_n = n^2 a_0$, where a_0 is the Bohr radius. Calculate the radius of the orbit for $n=3$.

2. The energy of an electron in the n -th Bohr orbit is given by $E_n = -\frac{13.6}{n^2}$ eV. Calculate the energy of an electron in the $n=3$ orbit.

3. The angular momentum of an electron in the n -th Bohr orbit is given by $L_n = n\hbar$. Calculate the angular momentum of an electron in the $n=3$ orbit.

4. The frequency of the radiation emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=2$ orbit is given by $\nu = \frac{E_3 - E_2}{h}$. Calculate the frequency of the radiation.

5. The wavelength of the radiation emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=2$ orbit is given by $\lambda = \frac{c}{\nu}$. Calculate the wavelength of the radiation.

6. The energy of the photon emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=2$ orbit is given by $E = h\nu$. Calculate the energy of the photon.

7. The momentum of the photon emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=2$ orbit is given by $p = \frac{E}{c}$. Calculate the momentum of the photon.

8. The force exerted by the photon on the atom when it is emitted is given by $F = \frac{dp}{dt}$. Calculate the force exerted by the photon.

9. The energy of the photon emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=1$ orbit is given by $E = h\nu$. Calculate the energy of the photon.

10. The wavelength of the radiation emitted when an electron jumps from the $n=3$ orbit to the $n=1$ orbit is given by $\lambda = \frac{c}{\nu}$. Calculate the wavelength of the radiation.

Orbit	Radius r_n (Å)	Energy E_n (eV)	Angular Momentum L_n (\hbar)
1	0.529	-13.6	1
2	2.116	-3.4	2
3	4.761	-1.51	3

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΟΡΩΝ

Αζωτο	447
στην φύση	447-450
Αζώτου	
δέσμευση	450
κύκλος	448
οξειδία	52
Ακτίνες γ	
διαυλικές	73
καθοδικές	69
χ	76, 387
Ακτινίδες	127
Ακτινοβολία α	406, 408
β	406, 409
γ	406, 409
Αλκαλικά μέταλλα	127
Αλκαλικές γαίες	128
Αλογόνα	133
Αμαγάλματα	264
Αμινοξέα	167
Αμμωνία	53, 246
Αμμώνιο	304
Αναγωγή	289
Ανθρακα	
διοξειδίο	272
κύκλος	437
μονοξειδίο	436
τροχιακά	199
Ανθρακικό οξύ	272
Αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά	
Αντιδράσεις	
αντιστρεπτές	243
δεύτερης τάξης	367
διαδοχικές	377
ενδεργονικές	218
ενθοθερμικές	
εξεργονικές	218

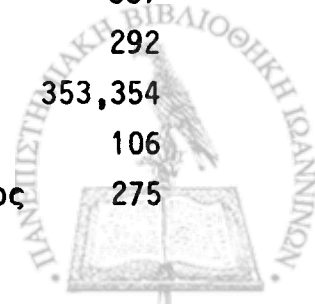
Αντιδράσεις	
εξωθερμικές	218
μηδενικής τάξης	365-66
οξειδοαναγωγής	289-296
πρώτης τάξης	366
τρίτης τάξης	367-368
Απεικόνιση	
ατομικών τροχιακών	98-101
μοριακών τροχιακών	
ανθρώπινου σώματος	420-421
Απαγορευτική αρχή Pauli	101
Απορρόφηση φωτός	108-114
	384-397
Απορρόφησης φάσμα	92
Απορροφητικότητα	389
Αργίλλιο	127
τριφθοροεόχο	151
Αρχή Le Chatelier	255-259
Ασβέστιο	128, 358
Ασβεστίου	
βιολογική σημασία	466
Ατμόσφαιρα	437
Ατμόσφαιρας ρύπανση	116-117
Ατομικός αριθμός	104, 407
Ατομικά τροχιακά	96-101
Ατομικό πρότυπο	
Bohr	92- 93
Rutherford	90-91, 94
Schrodinger	98-101
Thompson	87- 89
Ατομικοί φιλόσοφοι	45
Ανογadro υπόθεση	52
Βάριο	129
Βάσεις	
κατά Arrhenius	297- 299



Βάσεις		Διαλύτες	
κατά Brønsted-Lowry	299-300	πολικό	265
" Lewis	306-307	μή πολικό	265-267
Βάσεων συζυγών		Διαλυτότητας γινόμενο	338-340
ισχύς	301-303	Διαπερατότητα	284
Βρώμιο	133	Διαπίδωση	284- 86
Γαλβανικό στοιχείο	343-345	Διπολική ροπή νερού	430
Γαλάκτωμα	296	Διχρωμικό κάλιο	292
Γερμάνιο	129-130	Δυνάμεις διαμοριακές	168-171
Γλυκόζη	228-229	ηλεκτροστατικές	151
		Heitler - London	169
Δείκτες pH	331-333	Vander - Waals	169-171
Δέσμευση αζώτου	450	Δυναμικό, πρότυπο αναγωγικό	
άνθρακα	437	ορισμός	345
οξυγόνου	442	πίνακας	348
Δεσμός ετεροπολικός (ιοντικός)	454		
μεταλλικός		Εγκλωβισμού ενώσεις	470
πέ (π)		EDTA	469
πί-εκτεταμένο		Ενέργεια	
σίγμα		ατομικών τροχιακών	103-105
υδρογόνου		δεσμού	233
συναρμογής	459	δραστηριοποίησης	372- 74
Διαδοχικές αντιδράσεις	377	εσωτερική	219
Διαλύματα		ιοντισμού	140
κολλοειδή	286	Ενέργεια ελεύθερη κατά	
κορεσμένα	338	Gibbs	240
ρυθμιστικά	320-331	και σταθερά ισορροπίας	249
τρόποι έκφρασης		και πρότυπο αναγωγικό	
συγκέντρωσης	274	δυναμικό	353
Διαλυτότητα	265-267	Ενζυμα	375
Διαλυτότητας γινόμενο	338-340	Ενζυμική κατάλυση	375- 377
Διαπίδωση	284	Ενθαλπία	225
Διοξειδίο του άνθρακα	272	δεσμών, πίνακας	235
Διοξειδίο του θείου	444	Εντροπία	235
Διαλυμάτων		Ενώσεις εγκλωβισμού	470
προσθετικές ιδιότητες	265- 67	συναρμογής	459



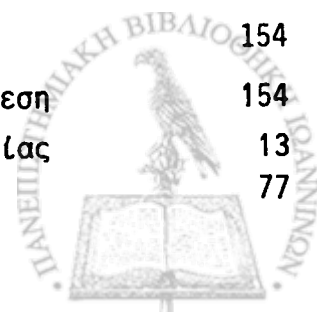
Ενώσεις		θειικό οξύ	304
χηλικές	460	θείου διοξειδίο	116
χημικές	14,60	τριοξειδίο	116
Εξίσωση Arrhenius	373	θειικός χαλκός	159
Coulomb	67	θειούχος ψευδάργυρος	88
Henderson-Hasselbach	321-322	θερμοδομετρία	220
εφαρμογές	325-331	θερμοδυναμικής νόμος πρώτος	218
Nernst	353	δεύτερος	219
Schrodinger	96	θερμοδυναμικές καταστάσεις	225
Εξιώσεις κινητικής	362-368	πρότυπες	226
οξειδοαναγωγής	289-296	Ιοντικά διαλύματα	289
Εξουδετέρωση	334-336	Ιοντικές εξιώσεις	289
Επιφανειακή τάση	32	Ιόντων υδάτινα διαλύματα	303
Ηλεκτρόδια		Ιλαρυντικό αέριο	447
οξειδοαναγωγής	345-347	Ιόντα	153,289
pH	353-354	Ιόντων συγκέντρωση	
Ηλεκτρόδιο		ενδοκυττάρια και	
γυαλιού	353	εξωκυττάρια	358
καλομέλανα	353	Ιοντισμού σταθερές	304
υδρογόνου	345	Ισοζύγιση	
Ηλεκτρόλυση	68	χημικών αντιδράσεων	62
Ηλεκτρόνιο	71	αντιδράσεων οξειδοανα-	
φορτίο		γωγής	291
μάζα		Ισορροπία θερμοδυναμική	239
Ηλεκτρονική κατανομή	103	χημική	243
πιθανότητα	96	Ισορροπίας σταθερά	244
Ηλεκτρονική διέγερση	108	Ισότοπα	408
αποδιέγερση	111	Ιώδιο	439
Ηλεκτροσυγγένεια	142	Κάδμιο	471
Ημιζωής περίοδος	380	Κάδμιου τοξικότητα	471
		Κάλιο υπερμαγγανικό	337
Θεωρία ατομική του Dalton	49	διχρωμικό	292
κβαντική του Planck	82	Καλομέλας	353,354
υλικών κυμάτων του		Κανόνας Hund	106
de Broglie	94	Κανονικότητα διαλύματος	275
Θείο	444		



Κατάλυση	375	Μοριακής απόσβεσης συντελεστής	390
Καταλύτες	375	Μοριακότητα	
Κβαντική θεωρία	82- 83	κατά βάρος	275
Κβαντομηχανική	96- 97	κατ'όγκον	275
Κοβάλτιο	463,472	Μυοσφαιρίνη	273
Κοσμική ακτινοβολία	84	Νάτριο	
Κράματα	263	ιωδιούχο	440
Κυάνιο	302	χλωριούχο	150
Κυτοχρώματα	355	ηλεκτρόλυσή του	68
Λανθανίδες	127	Νερό	428
Laser		Νερού	
ορισμός	111	βιολογική σημασία	431
αρχή λειτουργίας	111	διαλυτική ικανότητα	265-266
Lewis συμβολισμός	149	διπολική ροπή	430
Λίθιο	127	θερμική μόλυνση	272-273
Λογιστική χημική	62	ρύπανση	237
Μαγγάνιο	472	φθορίωση	440
Μαγγανίου διοξειδίο	63	χλωρίωση	237
Μαγνησίας γάλα	151	φυσικοχημικές ιδιότητες	428
Μαγνήσιο	128	Νικέλιο	125
Μάζας διατήρησης, νόμος	46	Νιτρικό οξύ	59
Μαζικός αριθμός	408	Νιτροσαμίνες	442
Μερική πίεση	25	Νόμος	
Μερικώς πιέσεων νόμος	25	Boyle	20
Μεταβατικά (μεταπτώα)		Charles	23
στοιχεία	126, 472	Dalton	25
Μέταλλα	404	Gay-Lussac	52
Μετρητής Geiger-Muller	414	Lambert-Beer	389
Μόλυβδος		συγκεκριμένων αναλογιών	48
τετρααιθυλιούχος	488	πολλαπλών αναλογιών	51
τοξικότητα	468	Ξηρός πάγος	43
Μονάδες μέτρησης	5	Οζον	441
Μοριακά τροχιακά		Οζονόσφαιρα	442
ενέργεια	190	Ονοματολογία χημική	61
πί (π)	192		
σίγμα (σ)	190		



Οξέα		Πυκνότητα στοιχείων	127-133
κατά Arrhenius	297	Πυρήνας ατόμων	91,407
" Bronsted Lowry	298	Πυρίτιο	129
" Lewis	306		
συζυγή	301	Ράδιο	57,405
Οξειδία		Ραδιενεργά ισότοπα	408
αζώτου	52,116	Ραδιενέργεια	
θείου	116	ανακάλυψη	405
Οξειδοαναγωγή	289	προστασία από	426
Οξέων ισχύς	301	Ραδιενέργειας	
Οξυγόνο	441	διατροφική ικανότητα	432
Ορασης αντίδραση	114	δοσιμετρία	424
Ουσίες	14,15	μονάδες	413
		Ραδιενέργειας εφαρμογές	
Πάγου χαρακτηριστικά	432	χρονολόγηση	418
Παραμαγνητισμός	107	μεταβολισμός	419
Περίθλαση φωτός	79	απεικόνιση όρατος	420
Περιοδικό σύστημα	119	ραδιοανασομετρήσεις	421
Περιοδικές ιδιότητες	135	Ραδιοισότοπων περίοδος ημιζωής	411
Πεχάμετρα	354	Ρετινάλη	114
pH		Ροδοψίνη	114
ορισμός	312	Ρίζες ελεύθερες	401
μέτρηση	353	Ρυθμιστικά διαλύματα	320
pK		ικανότητα ρύθμισης pH	324
βάσεων	321	Rutherford πείραμα	88
οξέων	321		
Πλάσμα	358,432	Σελήνιο	12
Πολικότητα δεσμών	158-159	Σίδηρος	472
μορίων	266-268	Spin ηλεκτρονίου	102
Πολυπεπίδια	175	Σταθερά ισορροπίας	244
Πολυπρωτικά οξέα	307	ιοντισμού	304
Πόλωση φωτός	80	Planck	83
Προσθετικές ιδιότητες		Στερεοδομή	154
διαλυμάτων	277	Στερεοδομής ανεύρεση	154
Πρωτόνιο	74	Στήλη χρωματογραφίας	13
Πρωτείνες	175	Συμβολή φωτός	77
Πτητικές ουσίες	38		



Στοιχεία

γαλβανικά	343
ηλεκτροχημικά	345
χημικά	14,119
Στοιχείων	
περιοδικός πίνακας	119
περιοδικές ιδιότητες	135
Στρόντιο	413
Συμμετρία	96-101, 196-202
Συντονισμός	397
Σύσταση ενώσεων	15
Συνοχής δυνάμεις	34
Συνάφειας δυνάμεις	34
Ταχύτητα αντίδρασης	363
Τετραχλωράνθρακας	149
Τομογραφία αξονική	421
Υδράργυρος	471
Υδρογόνο	434
Υδρογόνο-αλογόνα οξέα	308
Υδρογόνου ατομικά τροχιακά	97
Υδροθειο	444
Υδροκυάνιο	305
Υδρόλυση	305-306
Υδροξυαπατίτης	440
Υδροχλωρικό οξύ	308
Υδροχλώριο	56
Υδροφθόριο	54
Υλη	14
Υλης αφθαρσίας νόμος	46
Υπεριωδικό οξύ	61
Φάσματα απορρόφησης	110
εκπομπής	110
μάζας	401
πυρηνικού μαγνητικού	
συντονισμού	399
ταλάντωσης	395

Φάσματα

στρέψης	395
Φασματογράφος μάζας	400
Φασματοσκόπιο ορατού	394
Φασματοφωτομετρία	389
Φασματοσκοπία	
ορατού-υπεριώδους	388
υπέρυθρου	395
Φωσφόρος	450
Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	82
Φωτοσύνθεση	114
Φωτοχημεία	114-117
Χαλκός	472
Χλώριο	439
Χλωριούχο νάτριο	
Χλωροφύλλη	463
Χρόνος υποδιπλασιασμού	380, 411
Χρώμα ουσιών	213
Χρωμοφόρες ομάδες	213
Χρώμιο	472
Ψευδάργυρος	471
Ωσμωση	284
Ωσμωτική πίεση	285



Τυπογραφείο: Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
τηλ. (0651) 92 492

Μοντάζ: Γιάννης Ρέτσας

Εκτύπωση βιβλίου: Β. Νεζόκλις

© ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δομπόλη, 451 10 Ιωάννινα,
τηλ. (0651) 21801, Fax (0651) 74112.

ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ ΣΤΟΥΣ ΦΟΙΤΗΤΕΣ.