

ΑΤΟΜΙΚΗ ΔΟΜΗ

Τα άτομα είναι τα μικρότερα σωματίδια ύλης από τα οποία συγκροτούνται τα **μόρια**, δηλαδή τα μικρότερα σωματίδια που μπορούν να βρεθούν ελεύθερα στη φύση και να συμμετέχουν σε **φυσικές & χημικές διεργασίες**.

Κάθε άτομο αποτελείται από μικρότερα σωματίδια που διαφέρουν ως προς τη μάζα και το ηλεκτρικό φορτίο και είναι:

- Τα **πρωτόνια** – **p**, τα οποία φέρουν **θετικό ηλεκτρικό φορτίο**, ενώ το πλήθος τους καθορίζει τη χημική συμπεριφορά του ατόμου.
- Τα **νετρόνια** – **n**, τα οποία, μαζί με τα πρωτόνια, συγκροτούν τον πυρήνα του ατόμου και είναι **ηλεκτρικά ουδέτερα**.
- Τα **ηλεκτρόνια** – **e**, τα οποία καταλαμβάνουν συγκεκριμένες περιοχές γύρω από τον πυρήνα και φέρουν **αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο**.

Τα πρωτόνια και τα νετρόνια είναι βαριά σωματίδια με μάζα κατά πολύ μεγαλύτερη από τη μάζα των ηλεκτρονίων. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ατομική μάζα ισούται προσεγγιστικά με τη μάζα του πυρήνα. Το συνολικό πλήθος των πρωτονίων και των νετρονίων, του πυρήνα, καλείται **μαζικός αριθμός A**. Ο μαζικός αριθμός, δεδομένου ότι η μάζα κάθε πρωτονίου είναι σχεδόν ίση με αυτή του κάθε νετρονίου, καθορίζει τη συνολική μάζα ενός ατόμου.

Το φορτίο ενός ηλεκτρονίου – **e** είναι το **στοιχειώδες αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο**, δηλαδή κάθε άλλη ποσότητα αρνητικού φορτίου είναι πολλαπλάσιο του φορτίου του ηλεκτρονίου. Επίσης, το ηλεκτρικό φορτίο ενός πρωτονίου – **p** ισούται με το φορτίο του ηλεκτρονίου και είναι το **στοιχειώδες θετικό ηλεκτρικό φορτίο**, δηλαδή κάθε άλλη ποσότητα θετικού φορτίου είναι πολλαπλάσιο του φορτίου του πρωτονίου.

Πίνακας 1 Φορτίο μάζα και ενέργεια ηρεμίας των τριών βασικότερων υποατομικών σωματιδίων.				
	Φορτίο	Μάζα (kg)	Μάζα (u) (MeV)	Ενέργεια ηρεμίας
Ηλεκτρόνιο	-e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$5,48597 \cdot 10^{-4}$	0,511
Πρωτόνιο	+e	$1,672 \cdot 10^{-27}$	1,008665	938,27
Νετρόνιο	0	$1,674 \cdot 10^{-27}$	1,007277	939,57

Το πλήθος των πρωτονίων του πυρήνα καλείται **ατομικός αριθμός Z**, ενώ καθορίζει το πλήθος των ηλεκτρονίων και τη χημική συμπεριφορά ενός ηλεκτρικά ουδέτερου ατόμου. Ο ατομικός αριθμός – **Z** είναι δεδομένος για κάθε στοιχείο, ενώ το πλήθος των νετρονίων μπορεί να διαφέρει σε άτομα του ίδιου στοιχείου.

➤ Ατομικό Πρότυπο του Bohr – Κβαντική Θεωρία

Κατά το ατομικό πρότυπο του Bohr, τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα υπό την επίδραση της ελκτικής δύναμης που δέχονται από τα πρωτόνια. Ειδικότερα:

- Το κάθε ηλεκτρόνιο μπορεί να βρίσκεται σε συγκεκριμένες **κυκλικές τροχιές**, με **σταθερή ενέργεια**, ώστε η στροφορμή του να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του $h/2\pi$.
- Κατά τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη μια τροχιά σε άλλη εκπέμπεται ή απορροφάται H/M ακτινοβολία.

Το ατομικό πρότυπο του Bohr περιγράφει επακριβώς **υδρογονοειδή άτομα**.

Για τα **πολυηλεκτρονιακά άτομα**, ισχύουν τα συμπεράσματα της κβαντικής θεωρίας, σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια δεν βρίσκονται σε συγκεκριμένες τροχιές αλλά σε **τροχιακά**, δηλαδή περιοχές που προσδιορίζονται από τους **κβαντικούς αριθμούς**, οι οποίοι προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές ενέργειας και στροφορμής. Ειδικότερα:

- Ο **κύριος κβαντικός αριθμός – n**, λαμβάνει τιμές $n = 1, 2, 3, \dots$ και καθορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου εξαιτίας της έλξης από τον πυρήνα, αλλά και το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους.

Ηλεκτρόνια που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό – n συγκροτούν μια **στιβάδα**.

Οι στιβάδες που αντιστοιχούν στις τιμές $n = 1, 2, 3, \dots$ είναι οι K, L, M, N, O, ... κλπ.

- Ο **δευτερεύων κβαντικός αριθμός – l**, λαμβάνει τιμές $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ και καθορίζει την ενέργεια του ηλεκτρονίου εξαιτίας της άπωσης από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια, αλλά και το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους.

Ηλεκτρόνια που έχουν ίδιους τον κύριο και τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό, δηλαδή έχουν ίδιες τιμές για το ζεύγος n, l συγκροτούν μια **υποστιβάδα**. Οι υποστιβάδες που αντιστοιχούν στις τιμές $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ είναι οι s, p, d, f, ... κλπ.

- Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός – m_l** , λαμβάνει τιμές $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ και καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους.

Οι **κβαντικοί αριθμοί n, l, m_l** , προσδιορίζουν πλήρως ένα **τροχιακό** και προφανώς το συνολικό πλήθος των τροχιακών σε ένα άτομο είναι ίσο με το συνολικό πλήθος τιμών του κβαντικού αριθμού m_l . Η **ιδιοπεριστροφή – spin**, ενός ηλεκτρονίου, καθορίζεται από τον αριθμό που λαμβάνει τιμές $m_s = \pm 1/2$, ανεξαρτήτως των τιμών των n, l, m_l .

Οι τιμές των n, l, m_l, m_s περιγράφουν επακριβώς την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου και, προφανώς, σε κάθε **τροχιακό n, l, m_l** , μπορούν να βρίσκονται μέχρι δύο ηλεκτρόνια.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι διάφορες **στιβάδες, υποστιβάδες & τροχιακά:**

$n = 1$ (K)	$l = 0$ (1s)	$m_l = 0$.
$n = 2$ (L)	$l = 0$ (2s)	$m_l = 0$.
	$l = 1$ (2p)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2$.
$n = 3$ (M)	$l = 0$ (3s)	$m_l = 0$.
	$l = 1$ (3p)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2$.
	$l = 2$ (3d)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2$.
$n = 4$ (N)	$l = 0$ (4s)	$m_l = 0$.
	$l = 1$ (4p)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2$.
	$l = 2$ (4d)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2$.
	$l = 3$ (4f)	$m_l = 0, m_l = \pm 1, m_l = \pm 2, m_l = \pm 3$.

Από τον προηγούμενο πίνακα προκύπτει ότι το μέγιστο πλήθος ηλεκτρονίων για κάθε μια από τις υποστιβάδες s, p, d, f είναι 2, 6, 10 και 14 αντίστοιχα.

➤ Δόμηση των Πολυηλεκτρονιακών Ατόμων

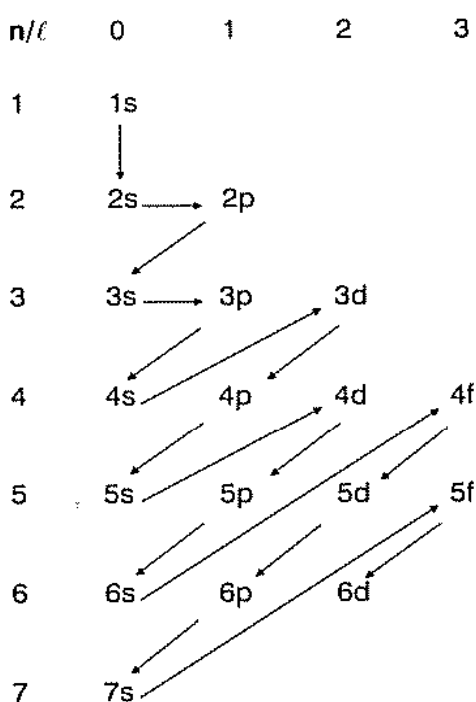
Η συμπλήρωση των τροχιακών ενός ατόμου γίνεται βάσει κανόνων που καθορίζονται από:

- την **απαγορευτική αρχή**, του **Pauli**, σύμφωνα με την οποία δεν είναι δυνατό να υπάρχουν, στο ίδιο άτομο, δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα n, l, m_l, m_s ,
- αλλά και την **αρχή ελάχιστης ενέργειας**, σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στα τροχιακά με τη χαμηλότερη ενέργεια.

Βάσει της τελευταίας αρχής,

- μεταξύ υποστιβάδων προηγείται εκείνη στην οποία το άθροισμα $n + l$ λαμβάνει τη μικρότερη τιμή,
- ενώ μεταξύ υποστιβάδων με ίδια τιμή $n + l$ προηγείται εκείνη με τη μικρότερη τιμή n .

Έτσι, η σειρά προτεραιότητας με την οποία συμπληρώνονται οι υποστιβάδες είναι:



Συνεπώς οι διάφορες στιβάδες συμπληρώνονται:

- με 2 ηλεκτρόνια η K,
- με 8 ηλεκτρόνια η L,
- με 8 ή 18 ηλεκτρόνια η M,
- με 8 ή 18 ή 32 ηλεκτρόνια η N.

Η τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα διάφορα τροχιακά της κάθε υποστιβάδας καθορίζεται από τον **κανόνα Hund**, σύμφωνα με τον οποίο τα spin των ηλεκτρονίων είναι τέτοια ώστε το άθροισμα των m_s να είναι μέγιστο. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση ηλεκτρονίων, στα τροχιακά μιας υποστιβάδας, με τρόπο ώστε να έχουν όσο το δυνατόν παράλληλα spin. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα

p – τροχιακά:

Αριθμός ηλεκτρονίων	Τοποθέτηση		
1	↑	—	—
2	↑	↑	—
3	↑	↑	↑
4	↑↓	↑	↑
5	↑↓	↑↓	↑
6	↑↓	↑↓	↑↓

Ο κανόνας αυτός αποτελεί συνέπεια της αρχής της ελάχιστης ενέργειας. Ειδικότερα, τα ηλεκτρόνια απωθούνται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να τοποθετούνται σε θέσεις τέτοιες ώστε να μεγιστοποιούνται οι μεταξύ τους αποστάσεις, δηλαδή σε διαφορετικά τροχιακά που είναι ισοδύναμα ενεργειακά και, άρα, ανήκουν στην ίδια υποστιβάδα.

Με τον **κανόνα Hund**, μπορεί να προβλεφθεί η μαγνητική συμπεριφορά ενός ατόμου. Ειδικότερα:

- όταν σε ένα άτομο όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα, η συνολική μαγνητική ροπή είναι μηδέν – **διαμαγνητικό άτομο**,
- όταν στο άτομο υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, εμφανίζεται μαγνητική ροπή και το άτομο δέχεται σημαντική δύναμη όταν βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο, δηλαδή είναι **παραμαγνητικό άτομο**.

Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα, το κάθε ηλεκτρόνιο δέχεται απωστικές δυνάμεις από τα ηλεκτρόνια των υπολοίπων τροχιακών. Αυτές οι απωστικές δυνάμεις αντισταθμίζουν, εν μέρει, την έλξη από τον πυρήνα που είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού Z . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το **δραστικό πυρηνικό φορτίο**, δηλαδή το Z^* , να είναι:

$$Z^* = Z - \Sigma\sigma.$$

Ο όρος $\Sigma\sigma$ καλείται συντελεστής προάσπισης και εκφράζει ποσοτικά την **προάσπιση**, του ηλεκτρονίου από τα ηλεκτρόνια των άλλων τροχιακών. Ο συντελεστής προάσπισης υπολογίζεται από το πλήθος των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε ενδότερα τροχιακά, αλλά και αυτών που βρίσκονται στην ίδια στιβάδα.

➤ **Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων**

Πρόκειται για κατάταξη των στοιχείων που γίνεται βάσει του ατομικού αριθμού – Z , έτσι ώστε:

- Σε κάθε γραμμή – **περίοδο**, του πίνακα, να βρίσκονται εκείνα τα στοιχεία που έχουν την ίδια εξωτερική στιβάδα.
- Σε κάθε στήλη – **ομάδα**, του πίνακα, να βρίσκονται τα στοιχεία που έχουν το ίδιο πλήθος ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα.

Η τοποθέτηση των στοιχείων:

- κατά μήκος μιας περιόδου, από αριστερά προς τα δεξιά, γίνεται με αύξοντα τον ατομικό αριθμό Z ,
- κατά μήκος μιας ομάδας, δηλαδή από επάνω προς τα κάτω, γίνεται με αύξοντα τον κβαντικό αριθμό της εξωτερικής στιβάδας.

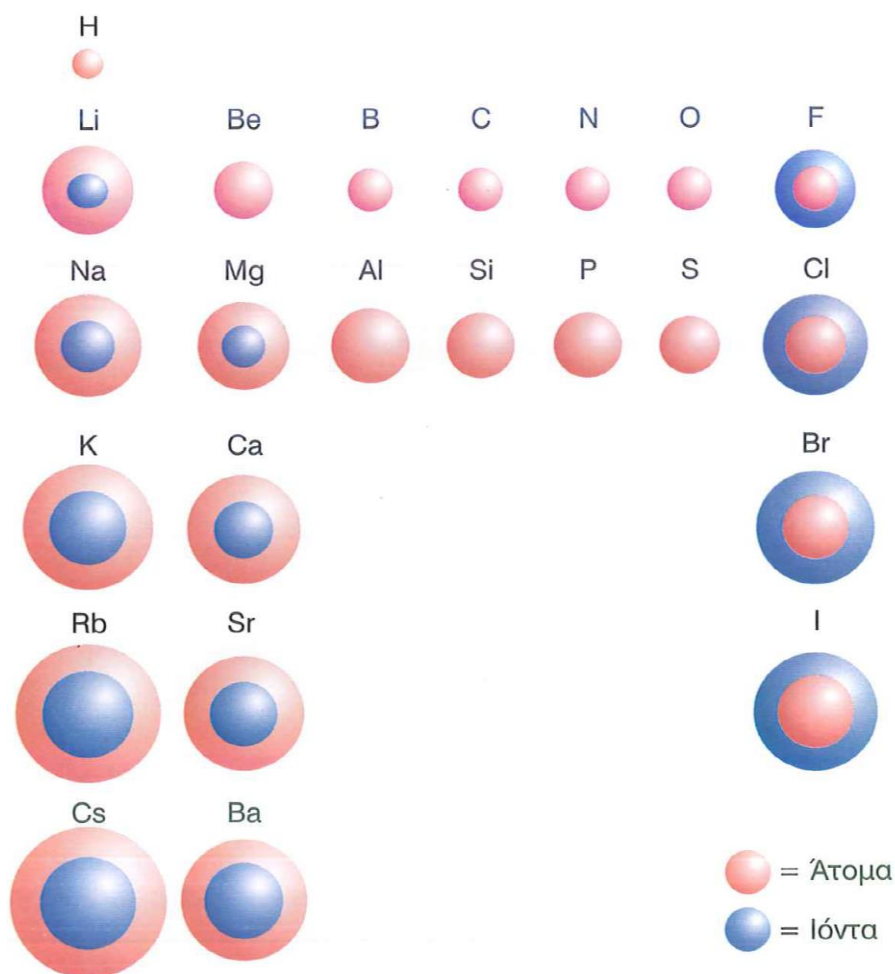
Κατ' αυτό τον τρόπο προκύπτει ο περιοδικός πίνακας των φυσικών στοιχείων:

Γενικά, το **μέγεθος**, των **ατόμων**:

- Μειώνεται, κατά μήκος μιας περιόδου, διότι η αύξηση του Z από την προσθήκη πρωτονίων υπερτερεί της αύξησης της προάσπισης από την προσθήκη e .
- Αυξάνεται, κατά μήκος μιας ομάδας, εξαιτίας της ύπαρξης επιπλέον στιβάδων.

Για **δεδομένο Z** , το μέγεθος μεταβάλλεται με την προσθήκη, ή αφαίρεση e , με την οποία προκαλείται μεταβολή στην προάσπιση. Έτσι:

- τα **αρνητικά ιόντα**, εμφανίζουν **μεγαλύτερο μέγεθος**, από τα ουδέτερα άτομα του ίδιου στοιχείου,
- ενώ τα **θετικά ιόντα**, εμφανίζουν **μικρότερο μέγεθος**, από τα ουδέτερα άτομα του ίδιου στοιχείου.



Για **δεδομένο πλήθος ηλεκτρονίων**, το μέγεθος μειώνεται με την αύξηση του Z .

Για τον υπολογισμό της ατομικής ακτίνας, δηλαδή της αποστάσεως των εξωτερικών τροχιακών από τον πυρήνα του ατόμου, πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν ότι τα όρια των ηλεκτρονικών νεφών δεν είναι σαφή, αλλά και ότι ο ατομικός όγκος εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται ένα άτομο και ιδιαίτερα από τους χημικούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχει.

Σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την ατομική ακτίνα είναι η πολικότητα, η δομή, αλλά και η φάση των μορίων, στα οποία εντοπίζεται ένα άτομο. Ως εκ τούτου, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις ατομικής ακτίνας:

- Η **ομοιοπολική ακτίνα**, η οποία ορίζεται ως το ήμισυ της αποστάσεως μεταξύ δύο ατόμων που συνδέονται ομοιοπολικά.
- Η **μεταλλική ακτίνα**, δηλαδή το ήμισυ της αποστάσεως μεταξύ δύο ατόμων τα οποία βρίσκονται μέσα σε μεταλλικό πλέγμα.
- Η **ακτίνα Van Der Waals**, δηλαδή το ήμισυ της αποστάσεως μεταξύ ατόμων τα οποία εφάπτονται χωρίς να συνδέονται ομοιοπολικά.

Ως **ενέργεια ιονισμού**, ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απόσπαση ηλεκτρονίου από κάποιο άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. Προφανώς, η ενέργεια ιονισμού προσεγγίζει την ενέργεια των εξωτερικών τροχιακών του ατόμου και εξαρτάται από το **δραστικό πυρηνικό φορτίο Z^*** , αλλά και την **ατομική ακτίνα**. Επομένως:

- Σε μια **περίοδο**, εξαιτίας της αύξησης Z^* και της μείωσης της ατομικής ακτίνας, η ενέργεια ιονισμού αυξάνεται.
- Σε μια **ομάδα**, η ενέργεια ιονισμού μειώνεται και αυτό οφείλεται στο ότι κατά μήκος μιας ομάδας προστίθενται τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

Με τον ιονισμό ενός ουδέτερου ατόμου προκύπτει ένα ιόν που έχει το ίδιο Z και ένα e λιγότερο, δηλαδή έχει μεγαλύτερο Z^* και μικρότερη ακτίνα από αυτήν του ουδέτερου ατόμου. Επομένως, η **ενέργεια δεύτερου ιονισμού**, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του πρώτου ιονισμού. Γενικά, σε κάθε επόμενο ιονισμό η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη.

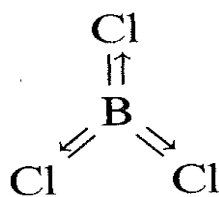
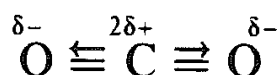
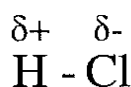
Ως **ηλεκτραρνητικότητα**, ορίζεται η ικανότητα ενός ατόμου που βρίσκεται μέσα σε κάποιο μόριο να έλκει ηλεκτρόνια. Η ηλεκτραρνητικότητα, προφανώς, εξαρτάται από την ενέργεια των εξωτερικών τροχιακών του ατόμου και μεταβάλλεται ακριβώς όπως και η ενέργεια ιονισμού. Δηλαδή, αυξάνεται κατά μήκος μιας περιόδου και μειώνεται κατά μήκος μιας ομάδας.

ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

Τα μόρια σχηματίζονται όταν δύο ή και περισσότερα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με **ομοιοπολικούς δεσμούς**, δηλαδή με κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων – **δεσμικά ζεύγη e**, τα οποία σχηματίζονται με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων προέρχονται εξ ολοκλήρου από το ένα άτομο και σχηματίζονται οι λεγόμενοι **ημιπολικοί δεσμοί**.

Όταν σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ ατόμων του ίδιου στοιχείου, τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων ισορροπούν στο μέσο της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων. Αυτό, οφείλεται στο ότι τα άτομα έχουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα.

Εάν τα δύο άτομα που συνδέονται ομοιοπολικά ανήκουν σε **διαφορετικά στοιχεία**, τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων μετατοπίζονται προς το πλέον ηλεκτραρνητικό από αυτά και ο δεσμός είναι **πολωμένος**. Έτσι, σχηματίζονται τα **πολικά μόρια**, στα οποία υπάρχουν περιοχές θετικού ή αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή θετικοί & αρνητικοί πόλοι. Τα δίπολα μόρια εμφανίζουν **ηλεκτρική διπολική ροπή – μ**, η οποία είναι ανάλογη με την απόσταση d μεταξύ των πόλων και το φορτίο q του καθενός από αυτούς – **$\mu = q d$** , ενώ έχει κατεύθυνση από το θετικό προς τον αρνητικό πόλο:



Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των δύο ατόμων που σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό, τόσο περισσότερο πολωμένος είναι ο δεσμός, δηλαδή τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται εγγύτερα στο πλέον ηλεκτραρνητικό από τα άτομα. Σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχει τέτοια διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ώστε να θεωρείται ότι τα κοινά ζεύγη e ανήκουν εξ ολοκλήρου στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο. Σε τέτοιες περιπτώσεις σχηματίζεται **ετεροπολικός – ιοντικός δεσμός**.

Τόσο ο καθαρός ομοιοπολικός δεσμός όσο και ο ετεροπολικός – ιοντικός δεσμός, είναι δύο ακραίες καταστάσεις, μεταξύ των οποίων εμφανίζονται οι περιπτώσεις στις οποίες ο ομοιοπολικός δεσμός είναι περισσότερο ή λιγότερο πολωμένος.

➤ Μοριακή Γεωμετρία – Θεωρία VSEPR

Τα μόρια είναι συγκροτήματα ατόμων που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο που καθορίζονται από την αρχή της ελάχιστης ενέργειας. Δηλαδή, τα άτομα βρίσκονται σε τέτοιες θέσεις ώστε οι απόψεις μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων, δεσμικών ή μη δεσμικών, να ελαχιστοποιούνται.

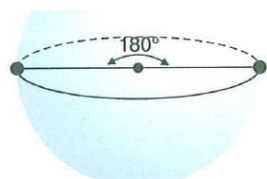
Για να καθορισθεί η γεωμετρία ενός μορίου θα πρέπει να είναι γνωστό ποια άτομα και με ποιο τρόπο συνδέονται για να σχηματισθεί το μόριο, αλλά και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Αυτές οι πληροφορίες παρέχονται από τις λεγόμενες **Δομές Lewis**, οι οποίες σχεδιάζονται βάσει της πιο κάτω μεθοδολογίας:

- Κάθε άτομο πρέπει να έχει συμπληρωμένη την εξωτερική στιβάδα, δηλαδή να βρίσκονται σε αυτήν ακριβώς οκτώ ηλεκτρόνια – **κανόνας οκτάδας**. Από τον κανόνα εξαιρείται το υδρογόνο που έχει ως εξωτερική στιβάδα την K με δύο e. Γενικά, δεν πρέπει στην απεικόνιση να εμφανίζονται μονήρη ηλεκτρόνια.
- Το συνολικό πλήθος δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων πρέπει να βρίσκεται σε αντιστοιχία με το συνολικό πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων που συγκροτούν το μόριο. Αυτός ο κανόνας καλύπτει και περιπτώσεις που εξαιρούνται από τον κανόνα της οκτάδας και αποτελεί τρόπο επαλήθευσης σε οποιαδήποτε τέτοια περίπτωση.
- Ως **κεντρικό άτομο**, του μορίου, επιλέγεται εκείνο που είναι μοναδικό. Όταν υπάρχουν περισσότερα του ενός τέτοια άτομα, επιλέγεται ως κεντρικό εκείνο που είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Γενικά, το κεντρικό άτομο θα πρέπει να μπορεί να σχηματίσει περισσότερα του ενός δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.
- Όταν στο μόριο υπάρχουν άτομα υδρογόνου – H και οξυγόνου – O, τα άτομα του υδρογόνου συνδέονται, ένα προς ένα, με τα άτομα του οξυγόνου και όχι με το κεντρικό άτομο.
- Υπάρχουν περιπτώσεις που γίνεται προσθήκη ατόμων σε ένα συμπληρωμένο κεντρικό άτομο. Αυτό είναι δυνατό να συμβεί εάν θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια μη δεσμικών ζευγών του κεντρικού ατόμου διαχωρίζονται και συνδέονται με τα προστιθέμενα άτομα και, προφανώς, σε αυτές τις περιπτώσεις δεν ισχύει ο κανόνας της οκτάδας.
- Αν υπάρχουν άτομα που μπορούν συμπληρωθούν με ζεύγη ηλεκτρονίων και το κεντρικό άτομο έχει ήδη συμπληρωθεί, τότε σχηματίζονται δεσμικά ζεύγη με **ημιπολικούς δεσμούς**.

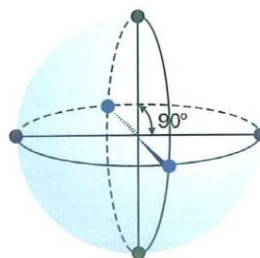
Αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις εφαρμογής της προηγούμενης μεθοδολογίας είναι τα μόρια:

- ✓ NF_3 , HCN , HClO .
- ✓ BF_3 , PCl_3 , PCl_5 .
- ✓ CO , CO_2 , H_2CO_3 .
- ✓ SO , SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 .
- ✓ N_2O_3 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_3 .

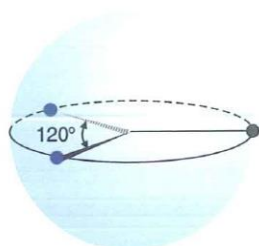
Σε χημικές ενώσεις της μορφής AX_mE_n , η μοριακή γεωμετρία καθορίζεται από το συνολικό πλήθος των υποκαταστατών X και των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων E :



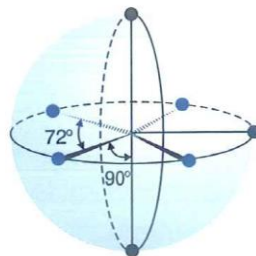
$m + n = 2$
γραμμική



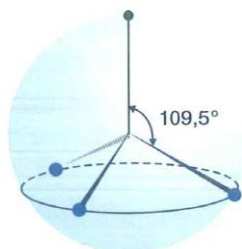
$m + n = 6$
οκταεδρική



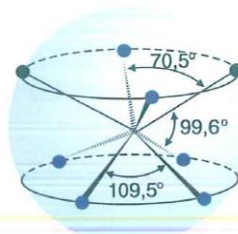
$m + n = 3$
τριγωνική



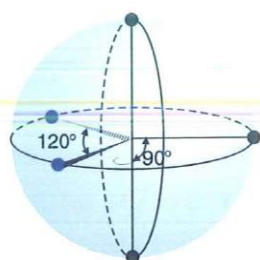
$m + n = 7$
πενταγωνική
διπυραμιδική



$m + n = 4$
τετραεδρική

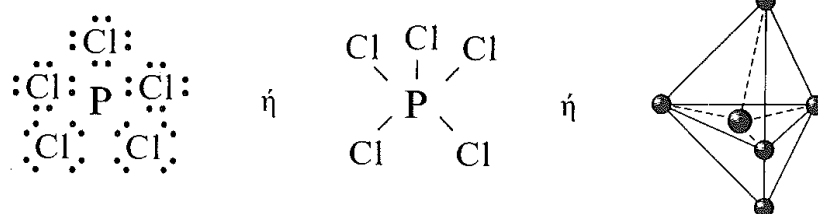
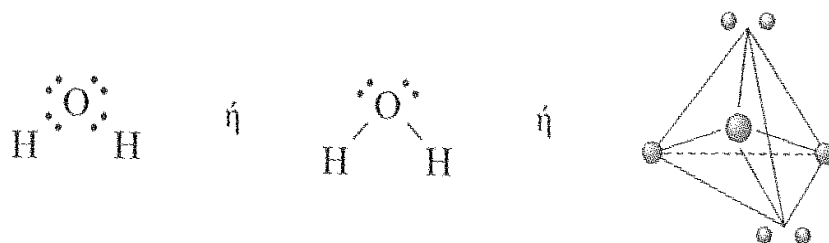
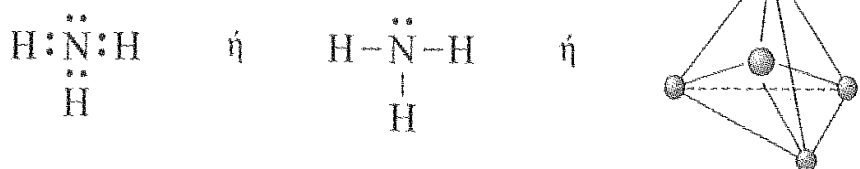
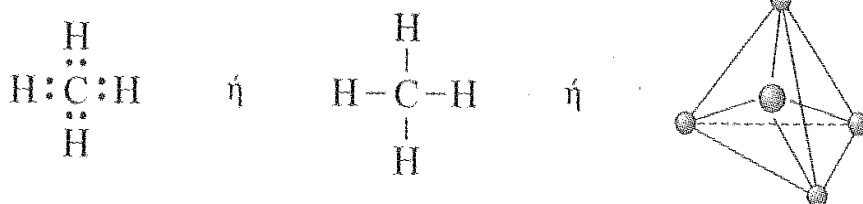
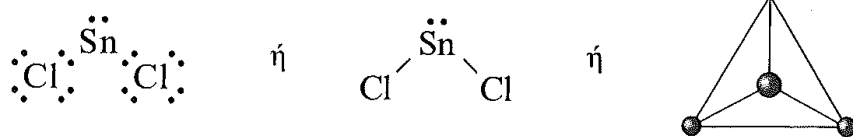
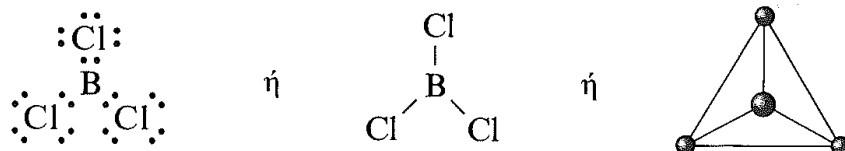
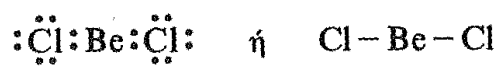


$m + n = 8$
τετραγωνική
αντιπρισματική



$m + n = 5$
τριγωνική
διπυραμιδική

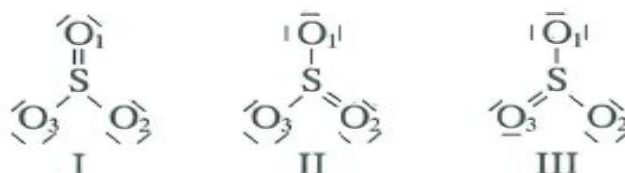
Αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις μορίων που ακολουθούν τις προηγούμενες διατάξεις είναι:



➤ Συντονισμός – Μεσομέρεια

Σε ορισμένα μόρια ή ιόντα υπάρχουν περισσότερες από μια δομές Lewis, αλλά καμία από αυτές δεν συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η δομή του μορίου περιγράφεται από το συνδυασμό των δομών Lewis και, έτσι, προκύπτει μια ενδιάμεση **δομή συντονισμού**, ή **μεσομέρειας**.

Τέτοια περίπτωση αποτελεί το SO_3 :



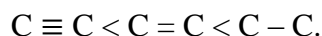
Στο τριοξείδιο του Θείου, σχηματίζονται δύο απλοί και ένας διπλός δεσμός ανάμεσα στο κεντρικό άτομο S και τα περιφερειακά άτομα του O. Για την περιγραφή του μορίου υπάρχουν τρεις δομές Lewis, αλλά καμία από αυτές δεν συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό οφείλεται στο ότι το μήκος των δεσμών S – O και S = O που θα έπρεπε να διαφέρει, στην πράξη, είναι το ίδιο. Έτσι, το μόριο περιγράφεται από μια ενδιάμεση δομή συντονισμού, η οποία προκύπτει από επαλληλία των τριών θεωρητικών δομών και ονομάζεται **υβρίδιο συντονισμού**.

Ανάλογη περίπτωση αποτελεί και το ανθρακικό ιόν CO_3^{2-} . Παρά ταύτα, σε ορισμένα μόρια κάποια από τις υπάρχουσες δομές συντονισμού είναι επικρατέστερη, δηλαδή η συνεισφορά της στην γεωμετρική διαμόρφωση του μορίου είναι μεγαλύτερη.

➤ Μήκος Ομοιοπολικού Δεσμού

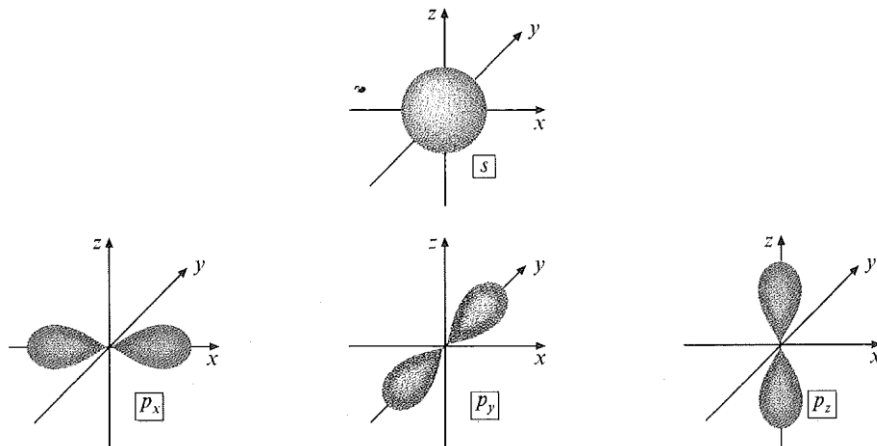
Ως μήκος ενός ομοιοπολικού δεσμού A – B θεωρείται η μέση απόσταση μεταξύ των πυρήνων των ατόμων που σχηματίζουν δεσμό. Το μήκος ενός δεσμού εξαρτάται από:

- Το **μέγεθος**, των **ατόμων**, τα οποία συνδέονται και προφανώς αυξάνεται εάν αυξηθεί η ατομική ακτίνα των A, B. Η σύγκριση είναι σχετικά εύκολη όταν πρόκειται για μόρια που έχουν ίδιο το ένα από τα δύο άτομα που σχηματίζουν το δεσμό, όπως τα **υδραλογόνα** H – X, δηλαδή HF, HCl, HBr, HI, για τα οποία ισχύει: $\text{H} - \text{F} < \text{H} - \text{Cl} < \text{H} - \text{Br} < \text{H} - \text{I}$.
- Την **πολικότητα**, του δεσμού, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η πόλωση μεταξύ των ατόμων τόσο μικρότερο είναι το μήκος του δεσμού.
- Το **πλήθος**, των **ομοιοπολικών δεσμών**, διότι τα επιπλέον δεσμικά ηλεκτρόνια έλκουν τα άτομα ώστε να πλησιάσουν μεταξύ τους. Έτσι, μεταξύ ατόμων C:



➤ Μοριακά Τροχιακά

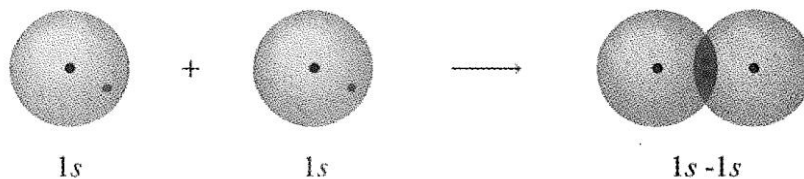
Σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών ένας ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται με αλληλοεπικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών, τα οποία αντιστοιχούν στα δύο μονήρη ηλεκτρόνια που συγκροτούν το δεσμό. Τα **ατομικά τροχιακά**, σχεδιάζονται ως εξής:



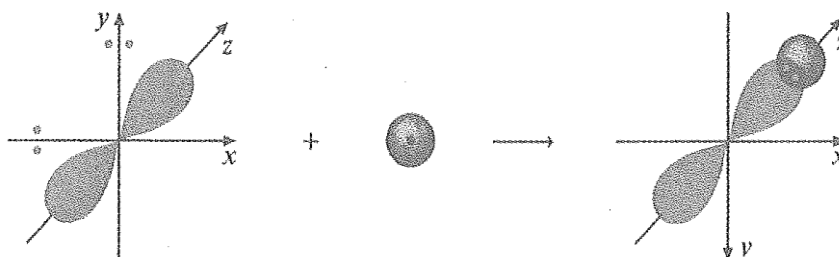
Τα p – τροχιακά συμπληρώνονται με σειρά προτεραιότητας: P_x, P_y, P_z .

Ως χαρακτηριστικά παραδείγματα αλληλοεπικάλυψης τροχιακών θεωρούνται:

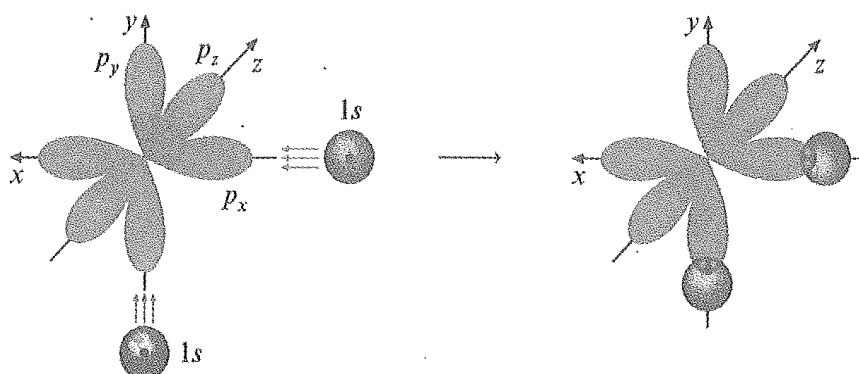
- Το μόριο του H_2 :



- Το μόριο του HCl:

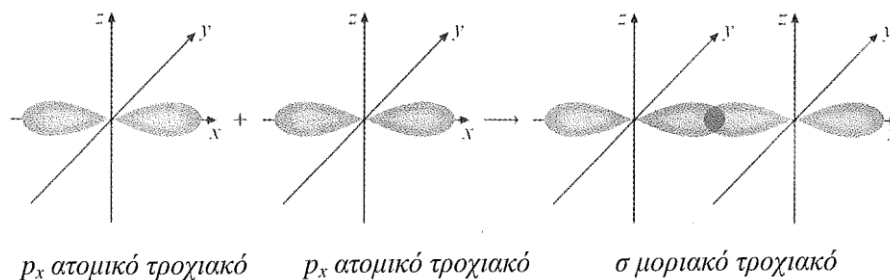


- Το μόριο του H_2O :

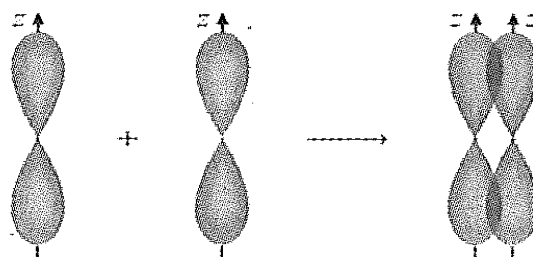


Η επικάλυψη ατομικών τροχιακών – p, μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Οι άξονες των τροχιακών συμπίπτουν και σχηματίζεται ένα **σ – τροχιακό**, ενώ ο αντίστοιχος δεσμός είναι σ – δεσμός.



- Οι άξονες των τροχιακών είναι παράλληλοι και σχηματίζεται ένα **π – τροχιακό**, ενώ ο αντίστοιχος δεσμός είναι π – δεσμός.

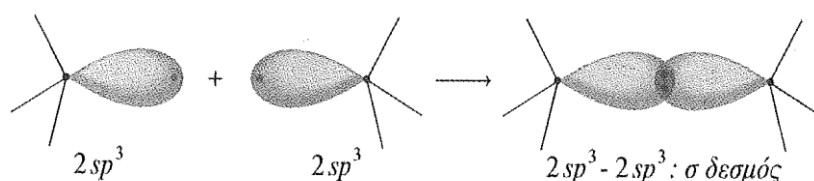


Ο **βαθμός αλληλοεπικάλυψης**, των **ατομικών τροχιακών**, επηρεάζει τη σταθερότητα του χημικού δεσμού που σχηματίζεται. Γενικά, η αλληλοεπικάλυψη στα σ – τροχιακά είναι μεγαλύτερη από ότι στα p – τροχιακά και, άρα, ο σ – δεσμός είναι ισχυρότερος από τον π – δεσμό.

Ως **υβριδισμός ατομικών τροχιακών**, αναφέρεται ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων ατομικών τροχιακών μιας στιβάδας με τον οποίο προκύπτουν ισάριθμα τροχιακά που έχουν την ίδια ενέργεια, μέγεθος και σχήμα. Τα ηλεκτρόνια, στα **υβριδικά τροχιακά**, τοποθετούνται με παράλληλα spin και αυξάνει το πλήθος των μονήρων ηλεκτρονίων, με συνέπεια το σχηματισμό περισσότερων του ενός ομοιοπολικών δεσμών.

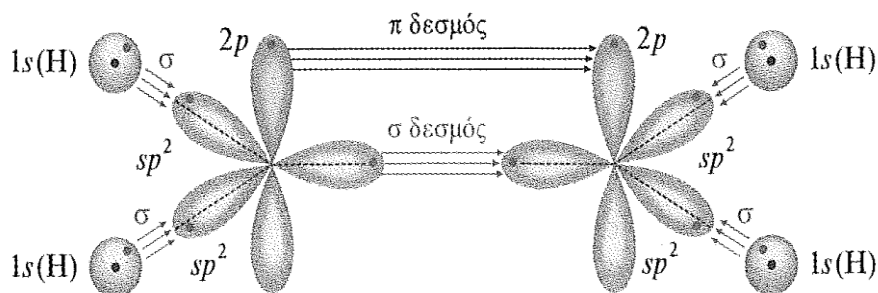
Στο άτομο του άνθρακα – C, εμφανίζονται οι εξής μορφές υβριδισμού:

- Ο **υβριδισμός – sp^3** , κατά τον οποίο συνδυάζονται ένα s – τροχιακό με τρία από τα τρία p – τροχιακά. Αυτή η μορφή υβριδισμού εμφανίζεται στο αιθάνιο:



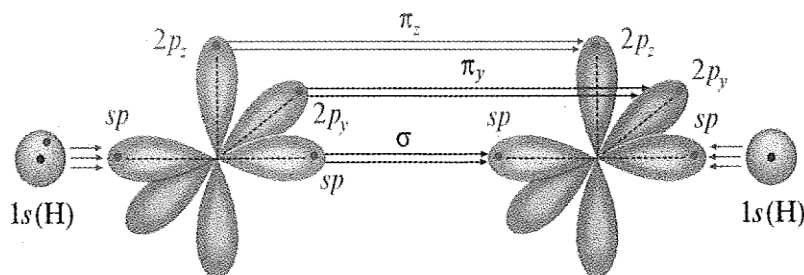
Όταν δύο άτομα άνθρακα – C συνδέονται με **απλό δεσμό**, επικαλύπτονται δύο sp^3 – τροχιακά και σχηματίζεται ένας σ – δεσμός.

- Ο υβριδισμός – sp^2 , κατά τον οποίο συνδυάζονται ένα s – τροχιακό με δύο από τα τρία p – τροχιακά. Αυτή η μορφή υβριδισμού εμφανίζεται στο αιθίνιο:



Όταν δύο άτομα άνθρακα – C συνδέονται με **διπλό δεσμό**, επικαλύπτονται δύο sp^2 – τροχιακά και σχηματίζεται ένας σ – δεσμός και άλλα δύο sp^2 – τροχιακά σχηματίζουν έναν π – δεσμό.

- Ο υβριδισμός – sp , κατά τον οποίο συνδυάζονται ένα s – τροχιακό με ένα από τα τρία p – τροχιακά. Αυτή η μορφή υβριδισμού εμφανίζεται στο αιθίνιο:



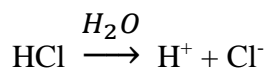
Όταν δύο άτομα άνθρακα – C συνδέονται με **τριπλό δεσμό**, σχηματίζονται δύο π – δεσμοί και ένας π – δεσμός.

ΟΞΕΑ & ΒΑΣΕΙΣ

Τόσο τα οξέα όσο και οι βάσεις είναι χημικές ενώσεις με **ετεροπολικό χαρακτήρα**, οι οποίες όταν διαλύονται προσδίδουν στο διάλυμα συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες, δηλαδή το διάλυμα αποκτά όξινο ή βασικό χαρακτήρα.

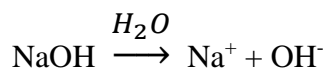
Σύμφωνα με τον **Arrhenius**:

- Τα **οξέα**, είναι ενώσεις που περιέχουν άτομα H και, σε **υδατικά διαλύματα**, διασπώνται παρέχοντας **ιόντα H⁺**.

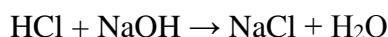


στην πραγματικότητα δεν υπάρχουν ελεύθερα ιόντα H⁺ στο διάλυμα, διότι αυτά έλκονται ισχυρά από τα δίπολα μόρια H₂O και, έτσι, σχηματίζονται ιόντα H₃O⁺.

- Οι **βάσεις**, είναι ενώσεις που περιέχουν ρίζες OH και, σε **υδατικά διαλύματα**, διασπώνται παρέχοντας **ιόντα OH⁻**.



Όταν σε ένα διάλυμα βρεθούν ένα οξύ και μια βάση γίνεται **εξουδετέρωση**, δηλαδή μια αντίδραση από την οποία παράγονται άλας και H₂O:



Στην εξουδετέρωση, πρακτικά, συνδέονται ιόντα H⁺ και ιόντα OH⁻. Για το λόγο αυτό, σε κάθε περίπτωση, εκλύεται το ίδιο ποσό θερμότητας.

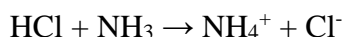
Η θεωρία του Arrhenius αφορά μόνον υδατικά διαλύματα και, επιπλέον, δεν μπορεί να κατατάξει ενώσεις που δεν περιέχουν άτομα H ή ρίζες OH, αλλά είναι οξέα ή βάσεις. Έτσι, η θεωρία του Arrhenius τροποποιείται με την παραδοχή ότι: οξύ είναι κάθε ένωση που αυξάνει τη συγκέντρωση των ανιόντων και βάση είναι κάθε ένωση που αυξάνει τη συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα. Επίσης, ως εξουδετέρωση θεωρείται η κάθε αντίδραση στην οποία ένα οξύ αντιδρά με μια βάση και παράγονται άλας & διαλύτης.

Σύμφωνα με τους **Bronsted & Lowry**:

- Ως **οξύ**, θεωρείται κάθε ουδέτερο μόριο ή ιόν που μπορεί να δρα ως δότης ενός ή περισσοτέρων πρωτονίων. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Ως **βάση**, θεωρείται κάθε ουδέτερο μόριο ή ιόν που μπορεί να δρα ως δέκτης ενός ή περισσοτέρων πρωτονίων. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Το H₂O είναι μπορεί να δράσει και ως οξύ και ως βάση. Δηλαδή είναι **αμφιπρωτικό**. Οι αμφιπρωτικοί διαλύτες περιέχουν πάντα άτομα H και δίνουν ή παίρνουν πρωτόνια ανάλογα με το μόριο με το οποίο αντιδρούν.

Με τη θεωρία των Bronsted & Lowry η οξεοβασική συμπεριφορά δεν εξαρτάται από την παρουσία διαλύτη. Αυτό φαίνεται καθαρά στην εξής αντίδραση:



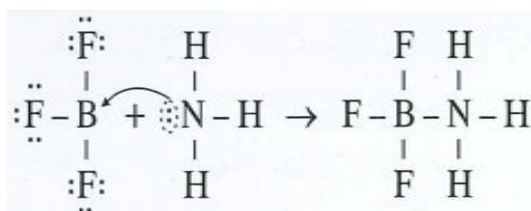
Κατά Bronsted & Lowry σε κάθε αντίδραση συμμετέχουν δύο οξέα και δύο βάσεις που είναι μεταξύ τους **συζυγή**, δηλαδή, με **μεταφορά πρωτονίων** – H^+ , από το κάθε Οξύ παράγεται μια συζυγής Βάση και από την κάθε Βάση παράγεται ένα συζυγές Οξύ.

Υπάρχουν χημικές ενώσεις στα μόρια των οποίων περιέχονται και όξινες και βασικές ομάδες ατόμων. Αυτές οι ενώσεις καλούνται **αμφολύτες**. Τέτοιου είδους ενώσεις είναι τα αμινοξέα που περιέχουν την όξινη ομάδα – COOH και τη βασική ομάδα – NH_2 .

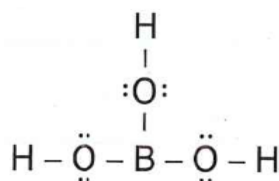
Σύμφωνα με τον **Lewis**:

- Ως **οξύ**, θεωρείται κάθε ουδέτερο μόριο ή ιόν που μπορεί να δρα ως δέκτης ενός ή περισσότερων ζευγών ηλεκτρονίων.
- Ως **βάση**, θεωρείται κάθε ουδέτερο μόριο ή ιόν που μπορεί να δρα ως δότης ενός ή περισσότερων ζευγών ηλεκτρονίων.

Η μεταφορά ζευγών ηλεκτρονίων από μία βάση προς ένα οξύ, έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζεται **ημιπολικός δεσμός**, δηλαδή ομοιοπολικός δεσμός στον οποίο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων προέρχεται από το ένα εκ των δύο συνδεόμενων ατόμων:



Μια άλλη τέτοια περίπτωση είναι το Βορικό Οξύ – B(OH)_3 με δομή:



το οποίο αντιδρά με το H_2O ως εξής: $\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+$

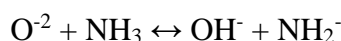
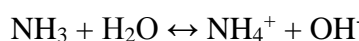
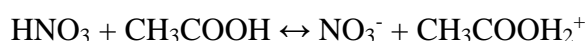
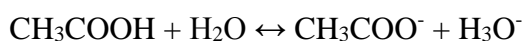
Δηλαδή, γίνεται οξεοβασική αντίδραση κατά Lewis. Σε κάθε τέτοιου είδους αντίδραση, η ένωση που προσφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα πυρήνα καλείται **πυρηνόφιλο**, ενώ αυτή που δέχεται το ζεύγος ηλεκτρονίων καλείται **ηλεκτρονιόφιλο**.

Σε μια **αντίδραση οξειδοαναγωγής**, το οξειδωτικό δέχεται ηλεκτρόνια και μπορεί να θεωρηθεί ως οξύ, ενώ το αναγωγικό προσφέρει ηλεκτρόνια και θεωρείται ως βάση.

➤ Ισχύς Οξέων και Βάσεων

Ως ισχύς ενός οξέος ή μιας βάσης ορίζεται η ικανότητα του να διασπάται σε ανιόντα και κατιόντα. Τα διάφορα οξέα κατατάσσονται ως προς την ισχύ τους με κριτήριο την έκταση της διάστασης όταν αντιδρούν με την ίδια βάση αναφοράς. Με ανάλογο τρόπο κατατάσσονται οι βάσεις, δηλαδή ως προς την έκταση της διάστασης όταν αντιδρούν με το ίδιο οξύ. Συνήθως, ως οξύ, αλλά και ως βάση αναφοράς, επιλέγεται το H₂O που έχει αμφιπρωτικό χαρακτήρα.

Η **ισχύς**, ενός οξέος ή μιας βάσης σε ένα διάλυμα, εξαρτάται από τον **διαλύτη**. Δηλαδή, αναλόγως του διαλύτη, ένα οξύ μπορεί να είναι ισχυρό ή ασθενές ή ακόμη και να δρα ως βάση. Αντίστοιχα, μια βάση μπορεί να είναι ισχυρή ή ασθενής ή ακόμη και να δρα ως οξύ, ανάλογα με το διαλύτη. Αυτό φαίνεται στις επόμενες αντιδράσεις:



	Οξύ	Βάση	
Ισχυρότερα οξέα	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Ασθενέστερες βάσεις
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HClO	ClO ⁻	
	HBrO	BrO ⁻	
	HCOOH	HCOO ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCN	CN ⁻	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	
	HS ⁻	S ²⁻	
Ασθενέστερα οξέα	H ₂ O	OH ⁻	Ισχυρότερες βάσεις

Προφανώς, η συζυγής βάση ενός ισχυρού οξέος είναι ασθενής και το συζυγές οξύ μιας ισχυρής βάσης είναι επίσης ασθενές.

Η ισχύς του κάθε οξέος καθορίζεται από την ευκολία με την οποία απομακρύνεται ένα πρωτόνιο από το μόριο του. Δηλαδή, εξαρτάται από τη **μοριακή δομή**, του οξέος.

Σε ένα οξύ της μορφής $H - X$, η ευκολία απομάκρυνσης του H^+ , άρα και η ισχύς του οξέος, εξαρτάται από:

- την πολικότητα του δεσμού ανάμεσα στο άτομο H και το X , δηλαδή από την **ηλεκτραρνητικότητα**, του X , με την αύξηση της οποίας αυξάνεται και η ισχύς του οξέος,
- το μήκος του δεσμού ανάμεσα στο άτομο H και το X , δηλαδή από το **μέγεθος**, του X . με την αύξηση του οποίου αυξάνεται και η ισχύς του οξέος.

Στις ομάδες και τις περιόδους του περιοδικού πίνακα, αυτά τα μεγέθη μεταβάλλονται με αντίθετη κατεύθυνση. Παρά ταύτα:

- σε μια **ομάδα**, του περιοδικού πίνακα και από επάνω προς τα κάτω, η ισχύς του οξέος ακολουθεί τη **μεταβολή μεγέθους**, του X , δηλαδή αυξάνεται,
- σε μια **περίοδο**, του πίνακα και από αριστερά προς τα δεξιά, η ισχύς του οξέος ακολουθεί τη **μεταβολή ηλεκτραρνητικότητας**, του X , δηλαδή αυξάνεται.

Έτσι, προκύπτει η σχετική σειρά ισχύος οξέων όπως τα υδραλογόνα HF, HCl, HBr, HI .

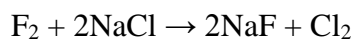
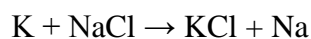
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Σε μια χημική αντίδραση δύο ή περισσότερα μόρια αλληλεπιδρούν με αποτέλεσμα τη διάσπαση των υπαρχόντων χημικών δεσμών και το σχηματισμό νέων διαφορετικών μορίων. Σε μια χημική αντίδραση ισχύουν οι **αρχές διατήρησης**:

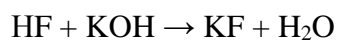
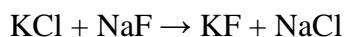
- της μάζας, βάσει της οποίας το συνολικό πλήθος ατόμων ενός στοιχείου στα αντιδρώντα μόρια πρέπει να ισούται με το πλήθος ατόμων του ίδιου στοιχείου στα προϊόντα μόρια της αντίδρασης.
- της ενέργειας και του ηλεκτρικού φορτίου.

Οι χημικές αντιδράσεις, ανάλογα με το μηχανισμό που ακολουθούν, διακρίνονται σε:

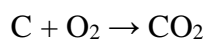
- **αντιδράσεις απλής αντικατάστασης**, στις οποίες ένα άτομο μέσα σε κάποιο μόριο αντικαθίσταται από κάποιο άλλο περισσότερο δραστικό άτομο:



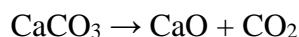
- **αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης**, στις οποίες γίνεται ανταλλαγή ιόντων, μεταξύ δύο ιοντικών μορίων:



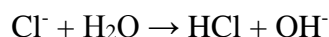
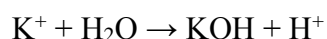
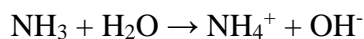
- **αντιδράσεις σύνθεσης**, στις οποίες μια χημική ένωση σχηματίζεται από άλλα απλούστερα μόρια:



- **αντιδράσεις αποσύνθεσης**, στις οποίες μια χημική ένωση διασπάται σε άλλα απλούστερα μόρια:



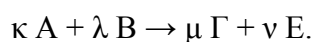
Μια ειδική κατηγορία είναι οι **ιοντικές αντιδράσεις**:



Μια χημική αντίδραση περιγράφεται από μια **χημική εξίσωση**, στην οποία φαίνεται η ποσοτική αναλογία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντα της αντίδρασης. Η **ποσοτική αναλογία**, εκφράζεται ως αναλογία μορίων που αντιστοιχεί σε **αναλογία mol**, η οποία εύκολα μετατρέπεται σε **αναλογία gr**, δεδομένου ότι 1 mol = MB gr. Επίσης, από την αναλογία mol προκύπτει και η αναλογία συγκεντρώσεων, σε mol / lit, στην αντίδραση.

➤ Ταχύτητα Χημικής Αντίδρασης

Ως ταχύτητα αντίδρασης ορίζεται ο χρονικός ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων της αντίδρασης. Γενικά για μια αντίδραση της μορφής:



η ταχύτητα $-u$ υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$u = -\frac{1}{\kappa} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\lambda} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\mu} \frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\nu} \frac{d[E]}{dt}$$

ως $[A]$, $[B]$, $[\Gamma]$, $[E]$ ορίζονται οι συγκεντρώσεις των A , B , Γ , E .

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της ταχύτητας, πρέπει να καταγραφούν οι χρονικές μεταβολές των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων.

Ο νόμος, της ταχύτητας, μιας αντίδρασης περιγράφει την ταχύτητα συναρτήσει των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και, για αντίδραση της προηγούμενης μορφής, είναι:

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

Στην προηγούμενη εξίσωση:

- η σταθερά ταχύτητας $-k$, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων,
- οι σταθερές m , n , υπολογίζονται πειραματικά και δεν πρέπει να ταυτίζονται με τους συντελεστές κ , λ .

Το άθροισμα $m + n$, ορίζει την τάξη, της αντίδρασης. Η τάξη υπολογίζεται πάντα ως προς τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και ποτέ των προϊόντων της αντίδρασης.

➤ Ολοκληρωμένοι Νόμοι της Ταχύτητας

Για την απλουστευμένη αντίδραση: $A \rightarrow$ Προϊόντα και από την διαφορική εξίσωση:

$$u = k [A]^m = -\frac{d[A]}{dt},$$

εξάγονται οι ολοκληρωμένοι νόμοι της ταχύτητας για διάφορες τιμές της τάξης $-m$:

Τάξη Αντίδρασης	Νόμος ταχύτητας	Εξίσωση συγκέντρωσης χρόνου
0	$v = k$	$[A] = -kt + [A]_0$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
3	$v = k[A]^3$	$\frac{1}{[A]^2} = kt + \frac{1}{[A]_0^2}$

➤ Μηχανισμοί Αντιδράσεων

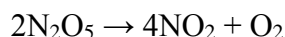
Μια χημική εξίσωση περιγράφει το τελικό αποτέλεσμα μιας αντίδρασης που μπορεί να πραγματοποιείται σε περισσότερα του ενός στάδια που το καθένα από αυτά αντιστοιχεί σε μια **στοιχειώδη αντίδραση**.

Στις στοιχειώδεις αντιδράσεις ως συντελεστές m , n , στο νόμο της ταχύτητας, τίθενται οι συντελεστές των αντιδρώντων της χημικής εξίσωσης.

Η **ταχύτητα**, στη **συνολική αντίδραση**, εξισώνεται με την ταχύτητα της βραδύτερης από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις και, με βάση αυτή τη παραδοχή, υπολογίζεται ο νόμος της ταχύτητας για τη συνολική αντίδραση.

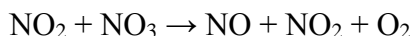
Σε κάθε περίπτωση, στο νόμο της ταχύτητας για τη συνολική αντίδραση, δεν πρέπει να περιέχονται συγκεντρώσεις των οποιωνδήποτε ενδιάμεσων προϊόντων αλλά μόνο των αντιδρώντων που αναγράφονται στη συνολική χημική εξίσωση.

Για την αντίδραση:



ισχύει: $u = K [\text{N}_2\text{O}_5]$, για τον οποίο η τάξη της αντίδρασης υπολογίζεται πειραματικά.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός είναι:



Για τις προηγούμενες στοιχειώδεις αντιδράσεις:

$$u_1 = K_1 [\text{N}_2\text{O}_5] \text{ και } u_2 = K_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3], \text{ γρήγορο στάδιο.}$$

$$u_3 = K_3 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3], \text{ αργό στάδιο.}$$

$$u_4 = K_4 [\text{NO}_3] [\text{NO}], \text{ γρήγορο στάδιο.}$$

Για το 1^ο στάδιο: $u_1 = u_2$ και επομένως:

$$K_1 [\text{N}_2\text{O}_5] = K_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3].$$

Επίσης, εφόσον το 2^ο στάδιο είναι το αργό, $u = u_3$ και $u = K_3 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = K [\text{N}_2\text{O}_5]$ και $K = K_1 K_3 / K_2$. Δηλαδή, ο νόμος που προσδιορίστηκε πειραματικά ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι η σταθερά K λαμβάνει την ως άνω τιμή.

➤ Θεωρία των Συγκρούσεων

Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, γίνονται συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια των αντιδρώντων και η **ταχύτητα**, της **αντίδρασης**, εξαρτάται από τη **συχνότητα**, των **συγκρούσεων**, οι οποίες για να είναι αποτελεσματικές πρέπει τα συγκρουόμενα μόρια να έχουν:

- Τον κατάλληλο προσανατολισμό, ενώ το κλάσμα των αντιδρώντων μορίων που έχουν κατάλληλο προσανατολισμό ονομάζεται **στερεοχημικός παράγοντας**,
- Μια ελάχιστη ενέργεια τέτοια ώστε να διασπώνται οι χημικοί δεσμοί στα μόρια των αντιδρώντων. Αυτή η ενέργεια ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης – E_a** .

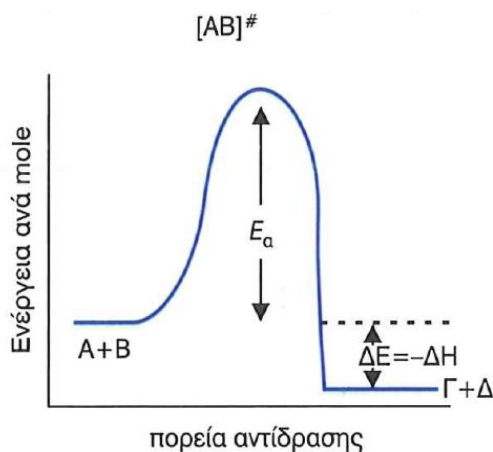
Η θεωρία των συγκρούσεων μειονεκτεί ως προς την ερμηνεία του ρόλου της ενέργειας ενεργοποίησης, οποία γίνεται από τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης.

➤ Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης – Ενεργοποιημένο Σύμπλοκο

Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, δημιουργείται μια ενδιάμεση μεταβατική κατάσταση που είναι ασταθής και καταλήγει στο σχηματισμό των προϊόντων. Αυτή η κατάσταση καλείται **ενεργοποιημένο σύμπλοκο**:



Η μεταβολή της ενέργειας, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, φαίνεται στο διάγραμμα:



Η **ενέργεια ενεργοποίησης – E_a** , αντιστοιχεί στην **ενεργειακή διαφορά**, μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

➤ Εξίσωση Arrhenius

Η σταθερά ταχύτητας των περισσότερων αντιδράσεων μπορεί να υπολογισθεί από την εμπειρική εξίσωση:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Η σταθερά A ονομάζεται παράγοντας συχνότητας.

Από την **εξίσωση Arrhenius**, συμπεραίνεται ότι η σταθερά ταχύτητας – k, άρα και η ταχύτητα της αντίδρασης, αυξάνονται όταν σημειωθούν αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης – E_a. Η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την επίδραση καταλυτών.

➤ **Επίδραση Θερμοκρασίας & Συγκέντρωσης σε μια Χημική Αντίδραση**

Από το νόμο:

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

προκύπτει ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης καθορίζεται από τη σταθερά k, αλλά και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Είναι προφανές ότι η ταχύτητα αυξάνεται:

- με την αύξηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, αλλά και
- με την αύξηση της τιμής της σταθεράς k, η οποία συντελείται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία – **Εξίσωση Arrhenius**.

Τα προηγούμενα ποσοτικά συμπεράσματα εξηγούνται ποιοτικά ως εξής:

- Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων συνεπάγεται ότι στο χώρο της αντίδρασης βρίσκονται περισσότερα μόρια αντιδρώντων, ανά μονάδα όγκου, με συνέπεια την αύξηση της συχνότητας των μεταξύ τους συγκρούσεων.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας, στο χώρο της αντίδρασης, σημαίνει ότι τα μόρια των αντιδρώντων κινούνται με υψηλότερες ταχύτητες, με συνέπεια οι μεταξύ τους συγκρούσεις να είναι περισσότερο αποτελεσματικές, δηλαδή να οδηγούν ευκολότερα στη διάσπαση των χημικών δεσμών και τη δημιουργία προϊόντων.

Εκτός από τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα μιας χημικής αντιδράσεως είναι οι καταλύτες και το μέγεθος της επιφάνειας των αντιδρώντων που βρίσκονται σε στερεά φάση.

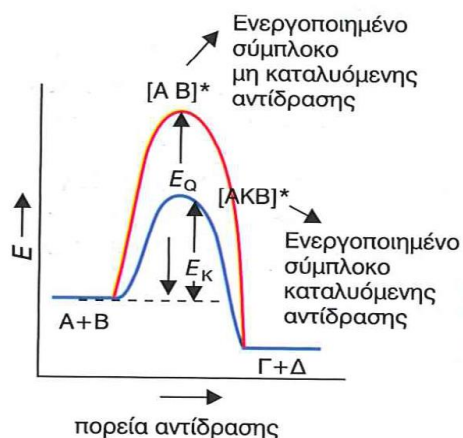
➤ **Καταλύτες**

Πρόκειται για ουσίες που αλληλεπιδρούν με τα αντιδρώντα αλλά δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό προϊόντων και, με την ολοκλήρωση της αντιδράσεως, η συγκέντρωσή τους παραμένει ίδια με την αρχική. Σύμφωνα με τη **θεωρία μεταβατικής κατάστασης**, μια καταλυόμενη αντίδραση γίνεται ως εξής:



Οι καταλύτες συμμετέχουν στη μεταβατική κατάσταση, δηλαδή σχηματίζουν μαζί με τα αντιδρώντα ενεργοποιημένο σύμπλοκο που βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια από το σύμπλοκο που θα σχηματιζόταν χωρίς τη συμμετοχή τους στην αντίδραση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης – E_a.

Η μεταβολή της ενέργειας, κατά τη διάρκεια μιας καταλυόμενης αντίδρασης, φαίνεται στο διάγραμμα:



Αν οι καταλύτες βρίσκονται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα, τότε η κατάλυση είναι **ομογενής**. Αντιθέτως, όταν οι καταλύτες βρίσκονται σε άλλη φάση από τα αντιδρώντα, η κατάλυση είναι **ετερογενής**.

Η δράση των καταλυτών μπορεί να επιβραδυνθεί, ή και να ανασταλεί, από ουσίες που καλούνται **παρεμποδιστές**. Ειδικά στις βιοχημικές αντιδράσεις εξαιρετικά σημαντική είναι η δράση των αναστολέων που καταστέλλουν την ενεργότητα των ενζύμων.

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Τα σώματα που συμμετέχουν σε μια χημική αντίδραση αποτελούν ένα σύστημα που ανταλλάσσει **θερμότητα – Q**, με το περιβάλλον, δηλαδή **θερμοδυναμικό σύστημα**.

Η κατάσταση ενός συστήματος περιγράφεται από τις τιμές που λαμβάνουν η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία. Όταν μεταβληθούν αυτά τα μεγέθη, το σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική κατάσταση A(P₁, V₁, T₁) σε τελική κατάσταση B(P₂, V₂, T₂). Σε κάθε μεταβολή ενδεχομένως:

- να μεταβάλλεται η **εσωτερική ενέργεια – E**, δηλαδή η κινητική ενέργεια των μορίων του συστήματος, η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία,
- αλλά και να παράγεται **μηχανικό έργο – W**, το οποίο οφείλεται στη μεταβολή όγκου του συστήματος.

Κατά τον **Α' Θερμοδυναμικό Νόμο**, η θερμότητα Q που ανταλλάσσεται ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον, στη διάρκεια μιας μεταβολής, δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{\text{σύστημα}} = E_{\text{σύστημα}} + W_{\text{περιβάλλον}}$$

Δηλαδή, όταν σε ένα σύστημα προσφερθεί θερμότητα από το περιβάλλον, ένα μέρος της αποθηκεύεται στο σύστημα ως εσωτερική ενέργεια και το υπόλοιπο αποδίδεται στο περιβάλλον ως ωφέλιμο μηχανικό έργο.

Σε στοιχειώδη μεταβολή στην οποία η πίεση – p διατηρείται σταθερή και σημειώνεται μεταβολή dV στον όγκο, ισχύει: $dQ = dE + dW = dE + p dV$.

➤ **Ενθαλπία – H**

Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση που ορίζεται ως το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας με το γινόμενο της πίεσης και του όγκου του συστήματος:

$$H = E + PV$$

Εάν συμβεί στοιχειώδης μεταβολή, για την οποία η πίεση μένει σταθερή, η ενθαλπία μεταβάλλεται κατά $dH = dE + p dV$.

Σε μια **χημική αντίδραση**, εκτός από την πίεση θεωρείται σταθερή και η θερμοκρασία.

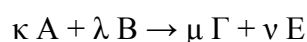
Έτσι $dE = 0$. Επομένως: $\Delta H = P \Delta V = Q_{\text{σύστημα}} = - Q_{\text{περιβάλλον}}$

Δηλαδή, η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων ισούται με τη θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον. Αυτό σημαίνει ότι:

- Εάν $\Delta H < 0$, τότε εκλύεται θερμότητα προς το περιβάλλον, δηλαδή πρόκειται για **εξώθερμη αντίδραση**.
- Αν $\Delta H > 0$, τότε απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον, δηλαδή πρόκειται για **ενδόθερμη αντίδραση**.

Η ενθαλπία ενός μορίου εκφράζει τη δυναμική ενέργεια των χημικών δεσμών μέσα στο μόριο και αποτελεί μέτρο της ισχύος των δεσμών αυτών. Κατά το σχηματισμό μορίων από ελεύθερα άτομα εκλύεται ενέργεια που αντιστοιχεί στην **ενθαλπία σχηματισμού**, δηλαδή, τη μεταβολή ενθαλπίας ΔH που συμβαίνει κατά την αντίδραση σύνθεσης 1 mol της ένωσης. Η ενθαλπία σχηματισμού μεταβάλλεται εφόσον αλλάξουν η θερμοκρασία και η πίεση. Προφανώς, η ενθαλπία σχηματισμού ισούται με τη συνολική ενέργεια των χημικών δεσμών που υπάρχουν σε ένα mol της ένωσης. Για κάθε είδος χημικού δεσμού η ενέργεια δεσμού, είναι καθορισμένη.

Σε μια χημική αντίδραση, της μορφής:



η μεταβολή ενθαλπίας $-\Delta H$, είναι:

$$\Delta H = \mu \Delta H_{\Gamma} + \nu \Delta H_{E} - \kappa \Delta H_{A} - \lambda \Delta H_{B}$$

Έτσι, υπολογίζεται η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης και προσδιορίζεται αν αυτή είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

➤ Εντροπία – S

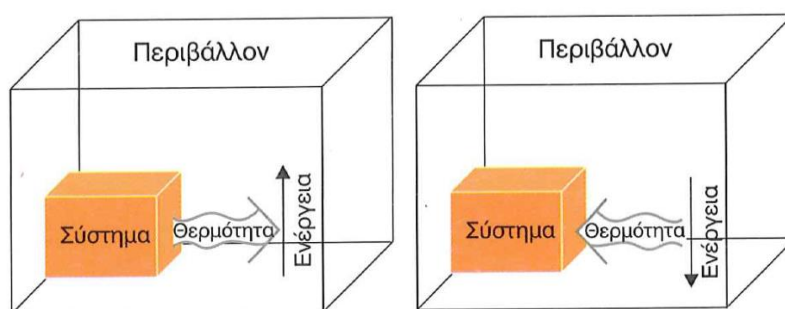
Η εντροπία εκφράζει ποσοτικά το **επίπεδο αταξίας**, ενός **συστήματος**. Πρόκειται για μια καταστατική συνάρτηση και η μεταβολή $-\Delta S$ εξαρτάται μόνον από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος.

Σύμφωνα με το **Β' Θερμοδυναμικό Νόμο**, σε κάθε **αυθόρμητη μεταβολή**, η συνολική εντροπία συστήματος και περιβάλλοντος αυξάνεται:

$$\Delta S_{\text{ολ}} = \Delta S_{\text{σύστημα}} + \Delta S_{\text{περιβάλλον}} \geq 0$$

Από το β' θερμοδυναμικό νόμο προκύπτει ότι η μεταβολές εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος έχουν αντίθετο πρόσημο και, στην περίπτωση $\Delta S_{\text{ολ}} = 0$ είναι:

$$\Delta S_{\text{σύστημα}} = -\Delta S_{\text{περιβάλλον}}$$



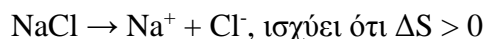
Όταν σε κάποιο σύστημα προσφερθεί θερμότητα dQ , υπό θερμοκρασία T , αυξάνεται η εντροπία του συστήματος κατά: $dS = dQ / T$.

Η μεταβολή εντροπίας ΔS , του συστήματος, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

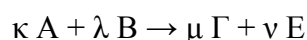
- την **αλλαγή φάσης**, δεδομένου ότι η κινητικότητα των μορίων αυξάνεται από τη στερεά προς την υγρή και από την υγρή προς την αέρια φάση, δηλαδή:

$$S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}}$$

- τη **διάλυση**, μιας **κρυσταλλικής ουσίας**, δεδομένου ότι η εντροπία των ιόντων είναι προφανώς υψηλότερη από την εντροπία των ίδιων ατόμων ή ριζών όταν βρίσκονται τοποθετημένα στον κρύσταλλο, δηλαδή σε αντιδράσεις όπως:



Οι δομικοί λίθοι ενός τέλειου κρυστάλλου χωρίς προσμείξεις καταλαμβάνουν σταθερές θέσεις με μηδενική κινητική ενέργεια. Σύμφωνα με τον **Γ' Θερμοδυναμικό Νόμο**, η εντροπία ενός τέλειου κρυστάλλου, μιας απολύτως καθαρής ουσίας, είναι μηδενική σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να υπολογισθεί η απόλυτη εντροπία ενός συστήματος. Σε **χημική αντίδραση**:



η μεταβολή εντροπίας $-\Delta S$, είναι:

$$\Delta S = \mu \Delta S_{\Gamma} + \nu \Delta S_{\text{E}} - \kappa \Delta S_{\text{A}} - \lambda \Delta S_{\text{B}}$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι η απόλυτη εντροπία ΔS μιας ουσίας εκφράζεται σε J / mol K, εν αντιθέσει με άλλα ενεργειακά θερμοδυναμικά μεγέθη που εκφράζονται σε KJ. Αυτό το γεγονός αναδεικνύει το ότι η τάξη μεγέθους των τιμών της εντροπίας είναι μικρή.

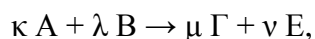
➤ **Ελεύθερη Ενέργεια – G**

Πρόκειται για μια καταστατική συνάρτηση που ορίζεται ως:

$$G = H - TS$$

Δηλαδή, η ελεύθερη ενέργεια προσδιορίζεται από την ενθαλπία, την εντροπία και την απόλυτη θερμοκρασία του συστήματος. Σε μια διεργασία που πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι: $dG = dH - T dS$.

Ως **ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ΔG** , ορίζεται η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας από τα συστατικά της. Σε **χημική αντίδραση**:



η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας $-\Delta G$, είναι:

$$\Delta G = \mu \Delta G_{\Gamma} + \nu \Delta G_{\text{E}} - \kappa \Delta G_{\text{A}} - \lambda \Delta G_{\text{B}}$$

Η ελεύθερη ενέργεια ΔG που ελευθερώνεται ή δεσμεύεται σε μια χημική αντίδραση αντιστοιχεί σε ενέργεια η οποία μπορεί χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί ωφέλιμο έργο.

Ως εκ τούτου, η ΔG καθορίζει το αυθόρμητο ή μη μιας χημικής αντιδράσεως.

Ειδικότερα:

- Αν $\Delta G < 0$, τότε η αντίδραση είναι αυθόρμητη και στη διάρκεια της εκλύεται ενέργεια προς το περιβάλλον.
- Αν $\Delta G > 0$, τότε η αντίδραση είναι μη αυθόρμητη και για να πραγματοποιηθεί πρέπει να προσφερθεί ενέργεια από το περιβάλλον.

Σε **αμφίδρομη αντίδραση**: υπολογίζεται $\Delta G = \Delta G_{\text{δεξιά}} - \Delta G_{\text{αριστερά}}$, ενώ η αντίδραση γίνεται προς την κατεύθυνση για την οποία $\Delta G > 0$. Αν $\Delta G = 0$, τότε δεν εκδηλώνεται αντίδραση και το σύστημα βρίσκεται σε **ισορροπία**.

Η θερμοκρασία επιδρά στο αυθόρμητο μιας αντίδρασης καθώς προσδιορίζει σε κάποιο βαθμό το πρόσημο του $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Ειδικότερα:

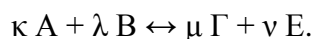
- $\Delta H < 0 \xrightarrow{\Delta S > 0} \Delta G < 0$, σε κάθε θερμοκρασία.
- $\Delta H > 0 \xrightarrow{\Delta S > 0} \Delta G < 0$, όταν $T > \Delta H / \Delta S$.
- $\Delta H < 0 \xrightarrow{\Delta S < 0} \Delta G < 0$, όταν $T < \Delta H / \Delta S$.
- $\Delta H > 0 \xrightarrow{\Delta S < 0} \Delta G > 0$, σε κάθε θερμοκρασία.

Μία **εξώθερμη αντίδραση**, γίνεται **αυθόρμητα**, σε κάθε θερμοκρασία, όταν $\Delta S > 0$ και σε χαμηλές θερμοκρασίες, όταν $\Delta S < 0$.

Μία **ενδόθερμη αντίδραση**, γίνεται αυθόρμητα σε υψηλές θερμοκρασίες όταν $\Delta S > 0$.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα, αρχικά με διαφορετικές ταχύτητες, για να καταλήξουν σε μια **κατάσταση ισορροπίας**, στην οποία εξισώνονται οι ταχύτητες των δύο κατευθύνσεων και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές. Για μια αντίδραση της μορφής:



ορίζεται ο λόγος των συγκεντρώσεων:

$$Q = \frac{[\text{Γ}]^\lambda [\text{Δ}]^\nu}{[\text{A}]^\kappa [\text{B}]^\lambda}$$

Στο λόγο Q δεν περιλαμβάνονται οι συγκεντρώσεις ουσιών που βρίσκονται αμιγώς στη στερεά ή την υγρή φάση.

Ο λόγος των συγκεντρώσεων – Q μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και, τελικά, εξισώνεται με τη λεγόμενη **σταθερά ισορροπίας – K_c**, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Δηλαδή:

$$Q = \frac{[\text{Γ}]^\lambda [\text{Δ}]^\nu}{[\text{A}]^\kappa [\text{B}]^\lambda} = K_c$$

Όταν $Q \neq K_c$, υπερτερεί κάποια από τις δύο στοιχειώδεις αντιδράσεις. Ειδικότερα:

- Αν $Q < K_c$, τότε η συνολική αντίδραση γίνεται προς τα Δεξιά.
- Αν $Q > K_c$, τότε η συνολική αντίδραση γίνεται προς τα Αριστερά.

Η **θέση**, ή **σημείο ισορροπίας**, ενός **συστήματος**, καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις στην ισορροπία που υπολογίζονται με επίλυση της εξίσωσης $Q = K_c$.

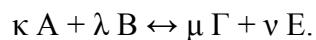
Αν σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία μεταβληθούν η θερμοκρασία, η πίεση, ή οι συγκεντρώσεις, τότε η θέση ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που αναιρεί τη μεταβολή – **Αρχή Le Chatelier**.

Ειδικότερα:

- Οποιαδήποτε αύξηση ή μείωση, της **θερμοκρασίας**, προκαλεί αντίδραση προς την ενδόθερμη ή την εξώθερμη κατεύθυνση, αντίστοιχα.
- Οποιαδήποτε μεταβολή των **συγκεντρώσεων**, προκαλεί αντίδραση προς εκείνη την κατεύθυνση για την οποία αποκαθίσταται η συνθήκη $Q = K_c$.
- Οποιαδήποτε αύξηση ή μείωση, της **πίεσης**, προκαλεί αντίδραση προς εκείνη την κατεύθυνση για την οποία συμβαίνει μειώνεται ή αυξάνεται, αντίστοιχα, ο συνολικός όγκος, δηλαδή προς την κατεύθυνση που αθροίζονται, αντίστοιχα, τα λιγότερα ή τα περισσότερα mol στη χημική εξίσωση της αντίδρασεως.

➤ **Ελεύθερη Ενέργεια & Σταθερά Ισορροπίας**

Σε μια αμφίδρομη αντίδραση της γενικής μορφής:



Η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας είναι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Ως ΔG^0 θεωρείται η τιμή του ΔG σε πρότυπες συνθήκες και ως Q θεωρείται ο λόγος των συγκεντρώσεων:

$$Q = \frac{[\Gamma]^\lambda [\Delta]^\nu}{[A]^\kappa [B]^\lambda}$$

Σε **κατάσταση ισορροπίας**, είναι $Q = K_c$ και $\Delta G = 0$. Επομένως: **$\ln K_c = - \Delta G^0 / RT$** .

Με αυτό τον τρόπο φαίνεται η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης από τη θερμοκρασία.

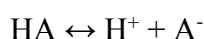
ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Όταν ένα οξύ ή μια βάση βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα, τα μόρια τους υφίστανται διάσπαση σε ανιόντα και κατιόντα. Πρόκειται για τη λεγόμενη ιοντική διάσπαση που καταλήγει σε μια κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των ιόντων που προκύπτουν και των αδιάσπαστων μορίων – ιοντική ισορροπία.

Για τις αντιδράσεις ιοντικής ισορροπίας των οξέων και βάσεων ορίζονται αντίστοιχες **σταθερές ιοντικής ισορροπίας**, οι οποίες συμβολίζονται ως **K_a & K_b** , ενώ η τιμή τους υπολογίζεται ξεχωριστά για κάθε οξύ ή βάση και εξαρτάται από την θερμοκρασία.

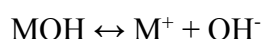
Ειδικότερα:

- Ένα οξύ της μορφής HA υφίσταται διάσπαση ως εξής:



και στην ισορροπία ισχύει: $\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$

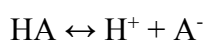
- Μια βάση της μορφής MOH υφίσταται διάσπαση ως εξής:



και στην ισορροπία ισχύει: $\frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = K_b$

Οι **σταθερές K_a & K_b** , είναι το μέτρο για την **ισχύ**, δηλαδή την έκταση της διάσπασης του οξέος ή της βάσεως. Το κλάσμα των αρχικών mol του οξέος ή της βάσης, τα οποία υφίστανται διάσπαση ορίζεται ως **βαθμός διάσπασης – α** , του οξέος ή της βάσεως.

Έστω ένα μονοπρωτικό οξύ HA που βρίσκεται με συγκέντρωση C mol / lit σε υδατικό διάλυμα. Ισχύει:



Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων κατά την ιοντική διάσπαση φαίνονται στον πίνακα:

	[HA]	[H ⁺]	[A ⁻]
Αρχικά (mol/lit)	C		
Αντιδρώντα	X		
Προϊόντα		X	X
Ισορροπία (mol/lit)	C – X	X	X

Ο βαθμός διάσπασης $\alpha = X / C$. Στην ισορροπία: $[HA] = C - X$, $[H^+] = [A^-] = X$. Επομένως: $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$. Αν πρόκειται για **ασθενές οξύ**: $1 - \alpha \approx 1$ και $K_a = \alpha^2 C$.

➤ Αυτοϊονισμός του H₂O – pH

Τα μόρια του H₂O είναι αμφολύτες και για το λόγο αυτό υφίστανται διάσπαση, η οποία οφείλεται στη μεταξύ τους αντίδραση ιονισμού:



για την οποία ισχύει: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, στους 25 °C. Η σταθερά K_w είναι η **σταθερά γινομένου ιονισμού**, για το H₂O, η οποία καθορίζεται αποκλειστικά από την θερμοκρασία.

Ένα ιοντικό διάλυμα χαρακτηρίζεται ως όξινο ή βασικό ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των H₃O⁺ και των OH⁻. Οι συγκεντρώσεις αυτές εκφράζονται σε λογαριθμική κλίμακα ως εξής:

- $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
- $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Από την εξίσωση: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, για τον αυτοϊονισμό του H₂O στους 25 °C και από τη στοιχειομετρική αναλογία της αντίστοιχης χημικής εξίσωσης, προκύπτει ότι σε κάθε υδατικό διάλυμα: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Στο **καθαρό H₂O**, προκύπτει ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ grion / lit και } \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Εξαιτίας του αυτοϊονισμού του H₂O, σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα οξέος ή βάσεως, υπάρχουν ταυτόχρονα ιόντα H⁺ και ιόντα OH⁻. Σε ένα τέτοιο διάλυμα:

- Αν $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, δηλαδή είναι **όξινο διάλυμα**, τότε **pH < 7**.

Αντιθέτως:

- Αν $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, δηλαδή είναι **βασικό διάλυμα**, τότε **pH > 7**.

Ένα υδατικό διάλυμα μπορεί να είναι όξινο ή βασικό και όταν μέσα σε αυτό βρεθούν, ταυτόχρονα, ποσότητες οξέος και βάσεως που εξουδετερώνονται μεταξύ τους. Αν από την αντίδραση εξουδετέρωσης προκύψει περίσσεια, οξέος ή βάσεως, τότε αντίστοιχα το διάλυμα θα είναι όξινο ή βασικό. Εάν η εξουδετέρωση είναι πλήρης, τότε το διάλυμα θεωρείται ως ουδέτερο.

Σε λογαριθμική κλίμακα εκφράζονται και οι **σταθερές Ka, Kb**. Ειδικότερα, ορίζονται οι σταθερές pK_a και pK_b ως εξής:

- $\text{pK}_a = -\log [\text{Ka}]$
- $\text{pK}_b = -\log [\text{Kb}]$

Προφανώς, οι τιμές pK_a και pK_b αποτελούν μέτρα της ισχύος ενός οξέος ή μιας βάσης αντίστοιχα.

➤ Υδρόλυση

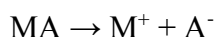
Πρόκειται για αντίδραση μιας ουσίας με το H_2O , από την οποία προκύπτει μεταβολή της συγκεντρώσεως ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα.

Ως **υδρόλυση ιόντος**, ορίζεται η αντίδραση του ιόντος με το H_2O που έχει προϊόντα:

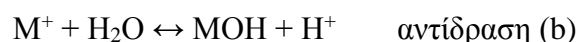
- το συζυγές οξύ του ιόντος και ιόντα OH^- ,
- την συζυγή βάση του ιόντος και ιόντα H_3O^+ .

Από τη διάλυση ενός άλατος της μορφής MA σε H_2O , προκύπτουν ιόντα M^+ και A^- .

Δηλαδή:



Τα ιόντα M^+ και A^- υδρολύονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



για τις οποίες ισχύει:

$$K_{ha} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_{hb} = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Οι σταθερές K_a , K_b είναι οι σταθερές διάστασης του οξέος HA και της βάσης MOH που παράγονται από την υδρόλυση των ιόντων A^- και M^+ , αντίστοιχα.

Προφανώς, εάν είτε το οξύ HA είτε η βάση MOH είναι **ισχυροί ηλεκτρολύτες**, τότε η υδρόλυση των αντίστοιχων ιόντων A^- και M^+ θεωρείται ως αμελητέα.

Ο χαρακτήρας ενός διαλύματος, μέσα στο οποίο πραγματοποιείται υδρόλυση ιόντων, καθορίζεται από το είδος των ιόντων που υδρολύονται. Εάν υδρολύεται μόνο ένα από τα ιόντα M^+ ή A^- , τότε σε κάθε περίπτωση το διάλυμα είναι αντίστοιχα όξινο ή βασικό.

Όταν υδρολύονται και τα δύο ιόντα M^+ , A^- , ο χαρακτήρας του διαλύματος καθορίζεται από τη σχέση των σταθερών K_{ha} και K_{hb} . Ειδικότερα:

- Αν $K_{ha} > K_{hb}$, δηλαδή $K_a < K_b$, τότε το διάλυμα είναι βασικό.
- Αν $K_{ha} < K_{hb}$, δηλαδή $K_a > K_b$, τότε το διάλυμα είναι όξινο.
- Εάν $K_{ha} = K_{hb}$, δηλαδή $K_a = K_b$, τότε το διάλυμα είναι ουδέτερο.

Συνήθως, ο **βαθμός υδρόλυσης**, δηλαδή το κλάσμα της συγκέντρωσης ενός ιόντος που υδρολύεται ως προς την αρχική συγκέντρωση του ιόντος, είναι μικρός και η υδρόλυση δεν θεωρείται ότι επηρεάζει σημαντικά το χαρακτήρα ενός υδατικού διαλύματος. Έτσι, εάν σε υδατικό διάλυμα συμβεί **πλήρης εξουδετέρωση**, οξέος και βάσης, το διάλυμα θεωρείται ως ουδέτερο.

➤ Ρυθμιστικά Διαλύματα

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα διατηρεί το pH πρακτικά σταθερό όταν προστεθούν σε αυτό μικρές ποσότητες οξέος ή βάσης. Συνήθως, ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει:

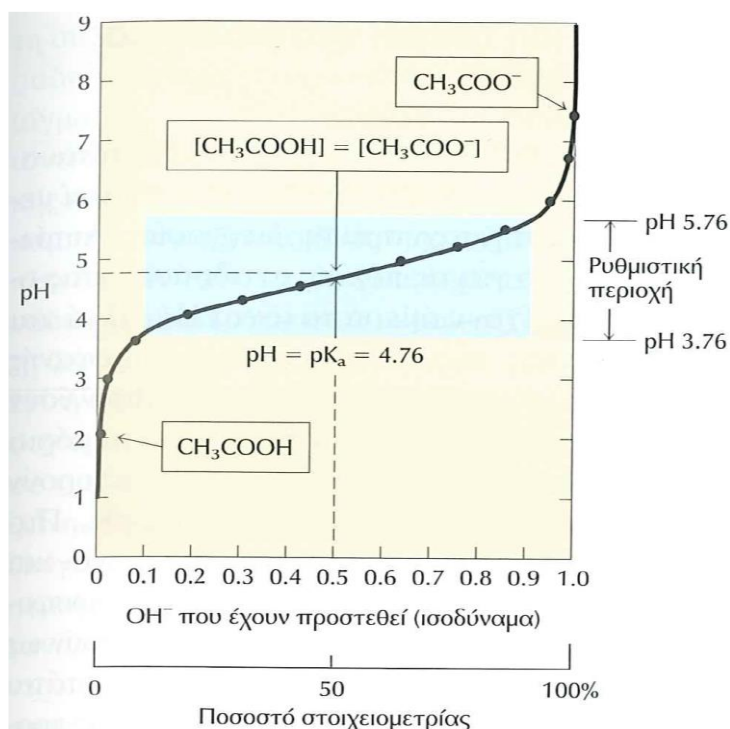
- ασθενές οξύ HA και άλας MA του οξέος με ισχυρή βάση,
- ασθενή βάση MOH και άλας MA της βάσης με ισχυρό οξύ.

Σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οι τιμές pH και pOH προσεγγίζονται από τις εξισώσεις:

- $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{MA}]}{[\text{HA}]}$
- $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{MA}]}{[\text{MOH}]}$

ανάλογα με το εάν περιέχει ασθενές οξύ ή ασθενή βάση, αντίστοιχα.

Έστω ένα υδατικό διάλυμα με ασθενές οξύ – CH_3COOH , με σταθερά K_a , στο οποίο προστίθενται μικρές ποσότητες της ισχυρής βάσης – NaOH . Με κάθε ποσότητα NaOH που προστίθεται εξουδετερώνεται ισόποσο CH_3COOH . Η μεταβολή του pH φαίνεται στο διάγραμμα:



Στο προηγούμενο διάγραμμα φαίνεται ότι το pH αυξάνεται απότομα και, στη συνέχεια, σχεδόν σταθεροποιείται σε μια περιοχή τιμών – τη λεγόμενη **ρυθμιστική περιοχή**.

Η **ρυθμιστική ικανότητα**, του διαλύματος, μεγιστοποιείται εκεί όταν έχει αντιδράσει το ήμισυ της αρχικής ποσότητας του ασθενούς οξέος και ισχύει: $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Ρυθμιστική ικανότητα διαθέτει και κάθε ζεύγος HA / A⁻ ή MOH / M⁺. Δηλαδή, κάθε ζεύγος οξέος ή βάσης με το αντίστοιχο συζυγές.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Όταν σε ένα μόριο υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί ανάμεσα σε άτομα με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα, τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων μετατοπίζονται προς τα άτομα που είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικά και τα άτομα αυτά εμφανίζονται να έχουν αρνητικό φορτίο, ενώ τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά άτομα εμφανίζονται με θετικό φορτίο.

Ως **αριθμός οξείδωσης**, ενός ατόμου που βρίσκεται μέσα σε κάποιο μόριο, ορίζεται το φορτίο που φαίνεται να έχει το άτομο εάν τα δεσμικά ηλεκτρόνια αποδοθούν στα πλέον ηλεκτραρνητικά άτομα του κάθε ομοιοπολικού δεσμού.

Ο αριθμός οξείδωσης μπορεί να υπολογισθεί με βάση τους εξής κανόνες:

- Ο αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου που βρίσκεται ελεύθερο είναι μηδέν.
- Ο συνολικός αριθμός οξείδωσης των ατόμων που συγκροτούν ένα μόριο ή μια ελεύθερη ρίζα είναι μηδέν.
- Ο συνολικός αριθμός οξείδωσης των ατόμων που συγκροτούν ένα πολυατομικό ιόν είναι ίσος με την αλγεβρική τιμή του φορτίου του ιόντος.

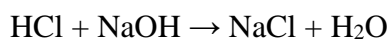
Για ορισμένα χαρακτηριστικά στοιχεία οι αριθμοί οξείδωσης θεωρούνται δεδομένοι:

- Υδρογόνο (+1).
- Οξυγόνο (-2).
- Αλκάλια: Li, Na, K, Ag (+1).
- Αλκαλικές Γαίες: Be, Mg, Ca, Sr, Ba (+2).
- Αλογόνα: F, Cl, Br, I (-1).

Ο αριθμός οξείδωσης, για στοιχεία κύριων ομάδων του περιοδικού πίνακα, εμφανίζει έντονη περιοδικότητα.

Οι χημικές αντιδράσεις μπορεί να είναι:

- **μεταθετικές**, στις οποίες οι αριθμοί οξείδωσης διατηρούνται:



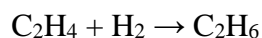
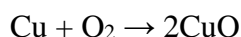
- **οξειδοαναγωγικές**, στις οποίες οι αριθμοί οξείδωσης μεταβάλλονται:



Σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης ενός σώματος και μειώνεται ο αριθμός οξείδωσης ενός άλλου σώματος. Με βάση αυτή τη διαπίστωση:

- Ως **οξείδωση**, ενός σώματος προσδιορίζεται η αύξηση του αριθμού οξείδωσης και θεωρείται ότι επιτυγχάνεται με την **αποβολή e**, από αυτό.
- Ως **αναγωγή**, ενός σώματος προσδιορίζεται η μείωση του αριθμού οξείδωσης και θεωρείται ότι επιτυγχάνεται με την **πρόσληψη e**, από αυτό.

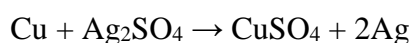
Παραδοσιακά, ως οξείδωση θεωρούνταν η πρόσληψη Οξυγόνου – Ο και ως αναγωγή η πρόσληψη Υδρογόνου – Η. Δηλαδή, αντιδράσεις όπως:



Σε αυτές τις αντιδράσεις σημειώνονται μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης, δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός οξείδωσης του ατόμου που προσλαμβάνει οξυγόνο και μειώνεται ο αριθμός οξείδωσης του ατόμου που προσλαμβάνει υδρογόνο.

➤ Οξειδωτικά & Αναγωγικά Σώματα

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταφέρονται e, από το σώμα που οξειδώνεται προς αυτό που ανάγεται. Αυτό σημαίνει ότι μια **οξειδοαναγωγική αντίδραση**, όπως:

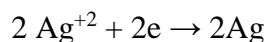


αναλύεται σε δύο στοιχειώδεις αντιδράσεις – **ημιαντιδράσεις**:

- Μια **οξείδωση**, κατά την οποία αποβάλλονται ηλεκτρόνια:



- Μια **αναγωγή**, κατά την οποία προσλαμβάνονται ηλεκτρόνια:



Μέσω των ημιαντιδράσεων μεταφέρονται ηλεκτρόνια από το σώμα που οξειδώνεται προς το σώμα που ανάγεται. Επομένως, το σώμα που υφίσταται οξείδωση και προκαλεί αναγωγή λέγεται **αναγωγικό**, ενώ το σώμα που ανάγεται και προκαλεί οξείδωση είναι το **οξειδωτικό**. Τα οξειδωτικά, αλλά και τα αναγωγικά σώματα, είναι χημικές ενώσεις που περιέχουν τα άτομα στα οποία συμβαίνουν οι μεταβολές στον αριθμό οξείδωσης.

➤ Ηλεκτροχημικά Στοιχεία

Είναι πειραματικές διατάξεις στις οποίες η οξείδωση ενός σώματος και η ταυτόχρονη αναγωγή ενός άλλου γίνονται σε διαφορετικούς χώρους, ενώ η μεταφορά ηλεκτρονίων συντελείται μέσω ενός αγωγού. Σε κάθε ηλεκτροχημικό στοιχείο υπάρχουν:

- Μια **άνοδος**, στην οποία συντελείται **οξείδωση**, η οποία βρίσκεται σε δυναμικό που ονομάζεται **δυναμικό οξείδωσης**.
- Μια **κάθοδος**, στην οποία συντελείται **αναγωγή**, ενώ βρίσκεται σε δυναμικό που ονομάζεται **δυναμικό αναγωγής**.

Η μέγιστη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια του στοιχείου ονομάζεται **ηλεκτρεγερτική δύναμη**, ή **δυναμικό οξειδοαναγωγής**, ενώ ισοδυναμεί με την τάση που πρέπει να εφαρμοσθεί εξωτερικά ώστε να σταματήσει η αντίδραση. Ισχύει:

$$\Delta E = E_{\text{κάθοδος}} - E_{\text{άνοδος}}$$

➤ **Ελεύθερη Ενέργεια & Ηλεκτρεγερτική Δύναμη Οξειδοαναγωγής**

Ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια – ΔG και την ηλεκτρεγερτική δύναμη – ΔE υπάρχει σχέση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\Delta G = - n F \Delta E$$

για την οποία, ως n ορίζονται τα mol ηλεκτρονίων που μεταφέρονται και ως F ορίζεται το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται εκφρασμένο σε μονάδες Coulomb.

Στην οξειδοαναγωγική αντίδραση ισχύει και η εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln Q$$

Συνεπώς, ισχύει η λεγόμενη **εξίσωση Nernst**:

$$\Delta E = \Delta E_0 - RT \ln Q$$

Από την εξίσωση $\Delta G = - n F \Delta E$ προκύπτει ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση γίνεται αυθόρμητα προς την κατεύθυνση για την οποία $\Delta E > 0$.