

ΚΒΑΝΤΙΚΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Κβαντική θεωρία: Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (κβάντα). Τα κβάντα φωτός ή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται φωτόνια.

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

Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913) αποτελεί συνέχεια του ατομικού πλανητικού προτύπου του Rutherford, στο οποίο ο Bohr ενσωμάτωσε τις πρωτοποριακές για εκείνη την εποχή ιδέες της κβαντικής θεωρίας.

Ένα άτομο λέμε ότι είναι σε θεμελιώδη κατάσταση, όταν τα ηλεκτρόνια του είναι κατά το δυνατό πλησιέστερα στον πυρήνα.

Η παραμονή του ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση διαρκεί ελάχιστα.

1η συνθήκη του Bohr (μηχανική συνθήκη): Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.

2η συνθήκη του Bohr (οπτική συνθήκη): Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ή απορροφά ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή στάθμη.

Η **ενέργεια του ηλεκτρονίου** στο άτομο του H κατά Bohr και κατά Schrödinger:

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

Η θεωρία του Bohr εγκαταλείφθηκε καθώς δεν κατάφερε να ερμηνεύσει ούτε τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων (πολυηλεκτρονικά άτομα, π.χ. He, Li κτλ.) ούτε το χημικό δεσμό.

Κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie (1924): Το φως όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο, π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα).

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

Η κυματική φύση των ηλεκτρονίων εκδηλώνεται με την περίθλαση των ηλεκτρονίων σε κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία βρίσκει εφαρμογή στη λειτουργία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

Αρχή απροσδιοριστίας ή αβεβαιότητας του Heisenberg (1927): Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή ενός μικρού σωματιδίου, π.χ. ηλεκτρονίου.

Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρριψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατομικού πρότυπου Bohr. Πράγματι η παραδοχή της κίνησης του ηλεκτρονίου σε καθορισμένη κυκλική τροχιά προϋποθέτει, με βάση τους νόμους της κυκλικής κίνησης, επακριβή γνώση της θέσης και της ταχύτητας.

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις, που περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια και ονομάζονται **ατομικά τροχιακά**.

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

Οι εξισώσεις Schrödinger μπορούν να επιλυθούν ακριβώς μόνο στην περίπτωση του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (ιόντων με ένα μόνο ηλεκτρόνιο π.χ. He^+ , Li^{2+} κτλ.). Με κατάλληλες προσεγγίσεις μπορούν να εφαρμοστούν και σε πολυηλεκτρονικά άτομα, παρόλο που η επίλυση της εξίσωσης και ο προσδιορισμός των κυματοσυναρτήσεων, για τα ηλεκτρόνια σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα.

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) δε συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στον καθορισμό του ατομικού τροχιακού.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου. Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

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

Σε κάθε υποστιβάδα με τιμή δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού ℓ αντιστοιχούν $(2\ell + 1)$ τροχιακά.

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

Με βάση την απαγορευτική αρχή του Pauli προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα.

Δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες $5g$ ή $6f$ κτλ. σε μη διεγερμένα άτομα.

Μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα $3d$ αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την $4s$. Ανάλογα ισχύει και για τις $4d$ και $5s$.

Στιβάδα ή φλοιός είναι το σύνολο των τροχιακών με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, n . **Υποστιβάδα** είναι το σύνολο των τροχιακών με τις ίδιες τιμές n και ℓ .

Αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης: α) Αρχή ελάχιστης ενέργειας, β) Απαγορευτική αρχή Pauli, γ) Κανόνας του Hund.

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

Αρχή της ελάχιστης ενέργειας: Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μέγιστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.

Κανόνας του Hund: Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin.

Νόμος περιοδικότητας του Moseley: Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού (Z).

Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια στον ίδιο τύπο υποστιβάδας.

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

Τα **στοιχεία μετάπτωσης**, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, που συνοψίζονται παρακάτω: α) έχουν μεταλλικό χαρακτήρα, β) έχουν πολλούς ΑΟ, γ) είναι παραμαγνητικά, δ) σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα, ε) σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις, στ) έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

Στα **στοιχεία μετάπτωσης**, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά, συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες d , που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.

Γενικά τα μέταλλα έχουν σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα εύκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτροθετικά ιόντα. Για το λόγο αυτό και τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως ηλεκτροθετικά στοιχεία. Η δε τάση που έχουν να αποβάλλουν ηλεκτρόνια **ηλεκτροθετικότητα**.

Ατομική ακτίνα: Το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων, όπως αυτά διατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα στοιχείου.

Ενέργεια ιοντισμού (E_{H}) ονομάζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση.

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

α) Η ατομική ακτίνα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου (με το μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό) από τον πυρήνα. Αυτό έχει ως συνέπεια να ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

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

γ) Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια. Την έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου επηρεάζουν σημαντικά τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), τα οποία απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται.

Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν την τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου.

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ – ΩΣΜΩΣΗ

Το μόριο που είναι πολικό συμπεριφέρεται ως **ηλεκτρικό δίπολο**, χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου είναι η **διπολική ροπή, μ** . Η διπολική ροπή αποτελεί το μέτρο της πολικότητας του μορίου και είναι διανυσματικό μέγεθος. Το μέτρο της δίνεται από τη σχέση $\mu = \delta \cdot r$.

Μη δίπολα μόρια ($\mu = 0$) είναι τα μόρια των στοιχείων, το CO_2 , το BF_3 , το CH_4 και γενικά μόρια του τύπου CX_4 , οι υδρογονάνθρακες κτλ.

Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- α.** Δυνάμεις διπόλου - διπόλου.
- β.** Δυνάμεις διασποράς ή London.
- γ.** Δεσμός υδρογόνου.

Ο Van der Waals για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, ανέφερε την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων και γι' αυτό οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ διπόλου - διπόλου, διπόλου - μη διπόλου και μεταξύ μη διπόλων μορίων αναφέρονται γενικώς ως **δυνάμεις Van der Waals**.

Στα πολικά μόρια οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των ετερόνυμα φορτισμένων πόλων των μορίων. Όσο ισχυρότερες είναι αυτές οι δυνάμεις, τόσο «ευκολότερα» υγροποιείται ένα αέριο σώμα, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει.

Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς ή London εξαρτάται:

- 1.** Από τη σχετική μοριακή μάζα, M_r . Στα μεγάλα μόρια η κατανομή των ηλεκτρονίων διαταράσσεται ευκολότερα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στιγμιαία δίπολα. Δηλαδή, η ισχύς των διαμοριακών δεσμών μεγαλώνει με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας.
- 2.** Από το σχήμα των μορίων. Γενικώς τα ευθύγραμμα μη πολωμένα μόρια εμφανίζουν ισχυρότερους δεσμούς από τα σφαιρικά μη πολωμένα.

Δεσμός υδρογόνου ή γέφυρα υδρογόνου. Είναι μια ειδική περίπτωση δεσμού μεταξύ διπόλου - διπόλου και αναπτύσσεται μεταξύ του $\text{H}^{\delta+}$ (που συνδέεται με F, O, ή N) του ενός μορίου και ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου (F, O, N) του γειτονικού του μορίου. Ο δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται σε πολλά βιολογικά μόρια, όπως π.χ. στις πρωτεΐνες. Η παρουσία του πολλές φορές προκαλεί την εμφάνιση χαρακτηριστικών ιδιοτήτων.

ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

Η **θερμοχημεία** μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, δηλαδή, τα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται. Τις μετατροπές της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική (και αντίστροφα) εξετάζει ο κλάδος της χημείας που ονομάζεται **ηλεκτροχημεία**, ενώ τις μετατροπές της χημικής σε φωτεινή ενέργεια (και αντίστροφα) εξετάζει η **φωτοχημεία**.

Η χημική ενέργεια οφείλεται στις δυνάμεις του δεσμού (που συγκρατούν τα άτομα στο μόριο), στις έλξεις των μορίων και των υποατομικών σωματιδίων, στην κίνηση των ατόμων, μορίων και ηλεκτρονίων κτλ. Είναι συνδυασμός κινητικής και δυναμικής ενέργειας.

Η **μεταβολή της ενθαλπίας** ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή εκλύόμενο ποσό θερμότητας q , εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση.

Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας ΔH μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας:

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

Η ενθαλπία είναι μία καταστατική ιδιότητα. Θερμότητα δίνει ή παίρνει ένα σώμα με αποτέλεσμα να αλλάζει η ενθαλπία του.

Αν εκλύεται θερμότητα (προς τα εμάς), έχουμε $+Q$ και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται εξώθερμες. Αν όμως εμείς δίνουμε θερμότητα στο σύστημα, τότε συμβολίζουμε $-Q$ και οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ενδόθερμες. Με βάση το χημικό σύστημα (και όχι τον εαυτό μας) τα πρόσημα για τα ποσά θερμότητας πάνε ανάποδα.

Η καύση των υδρογονανθράκων και η εξουδετέρωση αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα εξώθερμων αντιδράσεων.

Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται:

1. Από τη φύση των αντιδρώντων.
2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων.
3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης, ΔH° : Η πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1\text{ M}$.

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης, ΔH°_f , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία της, σε πρότυπη κατάσταση. Η ΔH° μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_f(\text{προϊόντων}) - \sum \Delta H^\circ_f(\text{αντιδρώντων})$$

Πρότυπη ενθαλπία καύσης μιας ουσίας, ΔH°_c , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης, ΔH°_n , είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H^+ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH^- μιας βάσης με ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.

Νόμος (ή αρχή) Lavoisier – Laplace: «Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία». Ο νόμος αυτός είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας.

Νόμος του Hess: «Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια».

Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το **αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης**: «Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή».

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Σύμφωνα με τη **θεωρία των συγκρούσεων**, που πρότεινε ο Arrhenius, για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν αποτελεσματικά, δηλαδή να έχουν την κατάλληλη ταχύτητα και το σωστό προσανατολισμό.

Όταν δύο αέρια αναμιχθούν σε ένα δοχείο, τότε ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων είναι τεράστιος. Απ' αυτές ελάχιστες είναι αποτελεσματικές.

Ενέργεια ενεργοποίησης ονομάζεται η ελάχιστη τιμή ενέργειας, που πρέπει να έχουν τα μόρια, ώστε να αντιδράσουν αποτελεσματικά, σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων. Σύμφωνα με τη **θεωρία της μεταβατικής κατάστασης**, η ενέργεια ενεργοποίησης αντιπροσωπεύει την ενέργεια που πρέπει να απορροφήσουν τα αντιδρώντα για να σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο προϊόν, το ενεργοποιημένο σύμπλοκο (διάγραμμα).

Η μέτρηση της ταχύτητας της αντίδρασης, $\text{H}_2\text{O}_2(\ell) \rightarrow \text{H}_2(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$ μπορεί να γίνει έμμεσα με μέτρηση της μάζας του αντιδρώντος συστήματος, η οποία μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, λόγω έκλυσης του $\text{O}_2(\text{g})$.

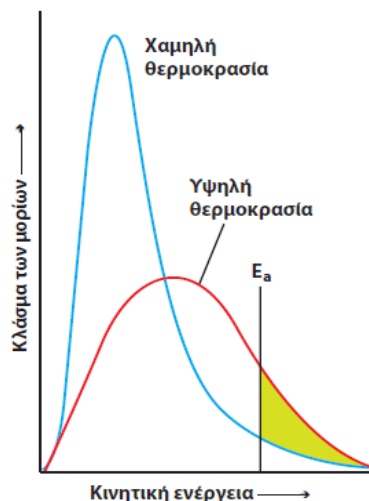
- Στα χειρουργεία χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες, ώστε να ελαττωθούν οι ταχύτητες μεταβολισμού του ασθενούς.
- Οι πνεύμονες συγκροτούνται από τις αλληπάλληλες διακλαδώσεις των βρόγχων, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής.
- Οι πυρκαγιές σε αλευρόμυλους είναι από τις πλέον επικίνδυνες, καθώς τα άλευρα είναι σε μορφή σκόνης και αναφλέγονται με πολύ μεγάλες ταχύτητες.
- Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Η πίεση επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης μόνο εφ' όσον μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχουν αέρια.

Αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, καθώς μ' αυτό τον τρόπο μεγαλώνει ο αριθμός των ενεργών συγκρούσεων των αντιδρώντων.

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της μέσης κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων με συνέπεια να αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας, ανάλογα με την αντίδραση από 2,5-4 φορές.

Κατανομή Maxwell - Boltzmann

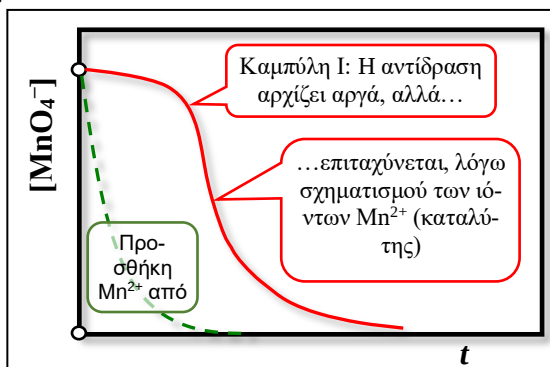
ΣΧΗΜΑ 3.5 Ενεργειακή κατανομή μορίων σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Το γραμμωσκιασμένο εμβαδόν αντιπροσωπεύει τον αριθμό των μορίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας ενεργοποίησης.

Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία του σε μικρά ποσά, αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση. Στην πράξη όμως συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις που βαθμιαία τον αδρανοποιούν.

Όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα σώματα, βρίσκονται στην ίδια φάση, η κατάλυση ονομάζεται **ομογενής**. Η κατάλυση ονομάζεται **ετερογενής** όταν σε άλλη φάση βρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα και σε άλλη ο καταλύτης.

Στις αμφίδρομες αντιδράσεις ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και προς τις δύο κατευθύνσεις.

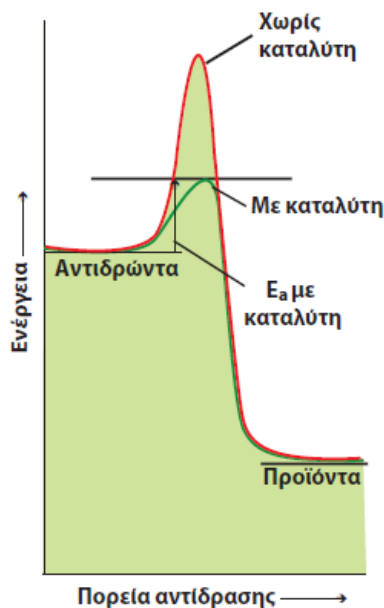
Αυτοκατάλυση είναι η περίπτωση της κατάλυσης κατά την οποία δρα ως καταλύτης ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης. Π.χ. οξείδωση του οξαλικού οξέος με διάλυμα $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Άλλο παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου, η οποία επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή, τη σκουριά ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).



Τα πρωτεϊνικής φύσης **ένζυμα** αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C .

Η δράση των καταλυτών μπορεί να ανασταλεί από την παρουσία ορισμένων ουσιών, οι οποίες είναι γνωστές ως **δηλητήρια** καταλυτών. Τέτοια δράση δείχνουν το HCN , το H_2S και ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο Pb και ο Hg .

Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, καθώς δημιουργεί μια νέα πορεία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης, που έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.



ΣΧΗΜΑ 3.7 Ο καταλύτης βρίσκει ένα πιο εύκολο μονοπάτι για την αντίδραση, με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης E_a .

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, όπως:

1. Η **θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων**. 2. Η **θεωρία της προσρόφησης**.

Καθεμιά απ' αυτές ερμηνεύει ικανοποιητικά ορισμένες περιπτώσεις κατάλυσης. Σύμφωνα με τη θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων, η αντίδραση:

$A + B \rightarrow AB$ (αργή αντίδραση) ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο βημάτων (σταδίων):

$A + K \rightarrow AK$ (γρήγορη αντίδραση) και

$AK + B \rightarrow AB + K$ (γρήγορη αντίδραση)

όπου, K είναι ο καταλύτης.

Οι αντιδράσεις μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες τις **απλές ή στοιχειώδεις**, που πραγματοποιούνται σ' ένα στάδιο και τις **πολύπλοκες**, που πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια. Στη δεύτερη περίπτωση, το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Η **σταθερά ταχύτητας**, k , εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Τα **στερεά σώματα παραλείπονται** από την έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα στερεά αντιδρούν μόνο επιφανειακά και επομένως η ταχύτητα εξαρτάται απ' το εμβαδόν της επιφάνειας τους και όχι από τη συνολική μάζα τους.

Οι μονάδες σταθεράς ταχύτητας ποικίλλουν **ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης**. Π.χ. σε μια αντίδραση 1ης τάξης οι μονάδες του k είναι s^{-1} , σε μία αντίδραση 2ης τάξης είναι $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ κτλ.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Αμφίδρομες αντιδράσεις ονομάζονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ταυτόχρονα και καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

Θεωρητικά όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, δηλαδή καταλήγουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αν η ισορροπία είναι τόσο πολύ μετατοπισμένη προς τα δεξιά, ώστε ένα τουλάχιστο από τα αντιδρώντα να μην ανιχνεύεται, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται μονόδρομη ή ποσοτική.

Μετά την αποκατάσταση μιας χημικής ισορροπίας, η σύσταση των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένει σταθερή και οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων (αριστερά προς τα δεξιά και δεξιά προς τα αριστερά) εξισώνονται.

Ομογενής ισορροπία: Τα αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φάση (αέρια ή υγρά), π.χ. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$.

Ετερογενής ισορροπία: Τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (αντιδρώντα και προϊόντα) βρίσκονται σε περισσότερες από μία φάσεις, π.χ. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

Απόδοση (α) μιας αντίδρασης ονομάζουμε το λόγο της ποσότητας της ουσίας που παράγεται πρακτικά προς την ποσότητα της ουσίας που θα παραγόταν θεωρητικά αν η αντίδραση ήταν ποσοτική.

Αρχή Le Châtelier ή αρχή της φυγής προ της βίας: «Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε».

Η αρχή Le Châtelier μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και σε ισορροπίες φυσικών μεταβολών π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων. Έτσι, αν στην ισορροπία, $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H > 0$, αυξήσουμε τη θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

Οι καταλύτες δεν επηρεάζουν τη θέση της χημικής ισορροπίας, αλλά μειώνουν το χρόνο που χρειάζεται για την αποκατάσταση της ισορροπίας.

Μεταβολή της πίεσης που προκαλείται με την εισαγωγή ενός ευγενούς αερίου, υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία, δεν επηρεάζει τη χημική ισορροπία. Αν η μεταβολή γίνει υπό σταθερή πίεση προκαλεί συνεπάγεται αύξηση του όγκου του δοχείου και η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα περισσότερα mol αερίων.

Οι μονάδες της K_c εξαρτώνται από τη μορφή των χημικών εξισώσεων, συνήθως όμως παραλείπονται.

Η τιμή της σταθεράς K_c αλλάζει, όταν αλλάζει ο τρόπος που γράφεται η χημική εξίσωση, της χημικής ισορροπίας ανεξάρτητα αν περιγράφεται η ίδια ισορροπία. Η K_c μιας ορισμένης χημικής εξίσωσης (με συγκεκριμένη φορά και συντελεστές) αλλάζει τιμή, μόνο αν αλλάξει θερμοκρασία.

Πηλίκο αντίδρασης: i) Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας.

ii) Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση πηγαίνει προς τα δεξιά.

iii) Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά.

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη μοριακή δομή του (σχήμα) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.

Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. **Ιοντισμός** μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.

Ο μηχανισμός της διάλυσης των ιοντικών ενώσεων στο νερό συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή, διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα). Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπών ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα απελευθερώνονται και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι γυμνά, αλλά περιβάλλονται από έναν ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση).

Θεωρία Arrhenius: Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν H^+ . Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν OH^- .

Θεωρία Brönsted - Lowry: Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια. Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Η θεωρία των Brönsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

Τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις, π.χ. παρουσία νερού σχηματίζουν H_3O^+ . Το ιόν του οξωνίου H_3O^+ ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων, π.χ. $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$.

Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα.

Αμφιπρωτικές ουσίες ή αμφολύτες: Ουσίες όπως το νερό, το HCO_3^- κτλ., που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν.

Σύμφωνα με το Lewis οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ. $AlCl_3$, και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ. NH_3 .

Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.

Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.

Τα αλκύλια έχουν +I επαγωγικό φαινόμενο, τα αλογόνα -I.

Το -I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό H-X, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.

Η παρουσία ενός υποκαταστάτη, π.χ. $-CH_3$, που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.

Βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

Η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα.

Ισχυρά οξέα είναι τα: HCl, HBr, HI, HNO_3 , $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην 1η βαθμίδα ιοντισμού του). Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιοντίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό.

Ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius: Τα υδροξείδια των μετάλλων της 1ης και 2ης ομάδας του περιοδικού πίνακα, διαλυτά στο νερό. Ισχυρές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^- , το ιόν O^{2-} , το ιόν CH_3O^- κτλ.

Ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O (δεν ιοντίζονται, πρακτικά).

Οι μονάδες του K_w (mol^2/L^2) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Κατά τη μελέτη ιοντικών διαλυμάτων οξέων θα γράφουμε και την αντίδραση ιοντισμού του νερού μόνο κατά την περίπτωση όπου έχουμε $[H_3O^+]$ από το οξύ μικρότερη από 10^{-6} M. Αντίστοιχα σε διαλύματα βάσεων θα γράφουμε και την αντίδραση ιοντισμού του νερού μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε $[OH^-]$ από την βάση μικρότερη από 10^{-6} M.

Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά (αρχή Le Châtelier).

Ρυθμιστικά διαλύματα: Διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH^+).

Η **ρυθμιστική ικανότητα** είναι η αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού. Η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH_3COONa ή CH_3COOH , ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Δείκτες οξέων ή βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

Τα μόρια δείκτη (HΔ) καθώς και τα ιόντα του (Δ^-) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.

Ογκομέτρηση: Η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

Οξύμετρία: Ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. **Αλκαλιμετρία** έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης.

Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος. **Τελικό σημείο** ή πέρας ογκομέτρησης ονομάζεται το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του δείκτη στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Ο αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) του H είναι +1 όταν ενώνεται με αμέταλλα και -1 όταν ενώνεται με μέταλλα. Ο ΑΟ του O είναι -2, εκτός από το H_2O_2 όπου έχει -1 και το OF_2 που έχει +2.

Ορισμοί οξείδωσης. α) Αρχικά (πριν γίνει γνωστή η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων): Οξείδωση: Η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία χημική ένωση. Αναγωγή: Η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία χημική ένωση.

β) Αργότερα: Οξείδωση: Αποβολή ηλεκτρονίων. Αναγωγή: Πρόσληψη ηλεκτρονίων.

γ) Μετά την εισαγωγή του αριθμού οξείδωσης: Οξείδωση: Η αύξηση του ΑΟ ενός ατόμου ή ιόντος. Αναγωγή: Η μείωση του ΑΟ ενός ατόμου ή ιόντος.

Για να γίνει οξείδωση δεν είναι οπωσδήποτε απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως π.χ. το F, που έχει τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Για την αναγωγή ενός σώματος δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του υδρογόνου, αλλά ενός οποιουδήποτε ηλεκτροθετικού στοιχείου π.χ. Na, που έχει τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια. Στην αντίδραση, $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ δεν παρατηρείται μεταφορά (αποβολή ή πρόσληψη) ηλεκτρονίων, αλλά απλή μετατόπιση φορτίων λόγω των πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών στις μοριακές ενώσεις που σχηματίζονται.

Κάθε αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου αντιστοιχεί σε οξείδωση και αντίστροφως κάθε φαινόμενο οξείδωσης αντιστοιχεί σε κάποια αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός στοιχείου.

Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια μοριακή (ομοιοπολική) ένωση ονομάζεται το φαινομενικό φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων αποδοθούν στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο. Αντίστοιχα, αριθμός οξείδωσης ενός ιόντος σε μια ιοντική (ετεροπολική ένωση) είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος.

Ηλεκτραρνητικότητα ενός ατόμου είναι η δύναμη (τάση) με την οποία το άτομο έλκει ηλεκτρόνια μέσα στα μόρια των ενώσεων του με άλλα άτομα.

Μεταθετικές (ή μη οξειδοαναγωγικές) αντιδράσεις: Αντιδράσεις στις οποίες δε μεταβάλλεται ο ΑΟ των στοιχείων που συμμετέχουν σ' αυτές.

Η συνολική μεταβολή του ΑΟ του οξειδωτικού ισούται με τη συνολική μεταβολή του ΑΟ του αναγωγικού.

Οξειδωτικές ουσίες ή απλά οξειδωτικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν οξείδωση. **Αναγωγικές ουσίες** ή απλά αναγωγικά ονομάζονται οι ουσίες (στοιχεία, χημικές ενώσεις ή ιόντα) που προκαλούν αναγωγή.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους είναι:

1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τροχιακά της στιβάδας σθένους του ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου.
2. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους.
3. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο) είναι μεγαλύτερος.

Υπάρχουν δύο είδη μοριακών τροχιακών, τα **δεσμικά** (με χαμηλή ενέργεια) και τα **αντι-δεσμικά** (που έχουν μεγάλη ενέργεια).

Υπάρχει μία απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία επιτυγχάνεται η ελάχιστη ενέργεια. Αυτή η απόσταση ονομάζεται μήκος δεσμού.

Το ηλεκτρονιακό νέφος, που προκύπτει από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων του H, έχει κυλινδρική συμμετρία.

Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

Στον π (πι) δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια).

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί στο BeF_2 είναι **ισότιμοι** μεταξύ τους.

Τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που αντικατέστησαν.

Στη δημιουργία των sp υβριδικών τροχιακών έχει συνεισφέρει κατά 50% το τροχιακό s και κατά 50% το τροχιακό p .

Ο ένας από τους δύο λοβούς ενός υβριδικού τροχιακού είναι πολύ μεγαλύτερος από τον άλλο, γι' αυτό και ο βαθμός επικάλυψης των υβριδικών τροχιακών με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου είναι μεγαλύτερος. Αυτό οδηγεί σε ισχυρότερους δεσμούς.

Υπάρχουν υβριδικά τροχιακά, στα οποία συμμετέχουν s , p και d τροχιακά, π.χ. dsp^2 .

Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.

Τα αλκύλια έχουν $+I$ επαγωγικό φαινόμενο, τα αλογόνα $-I$.

Κανόνας του Markovnikov: Όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως το $H^{\delta+}$) στον άνθρακα με τα περισσότερα υδρογόνα.

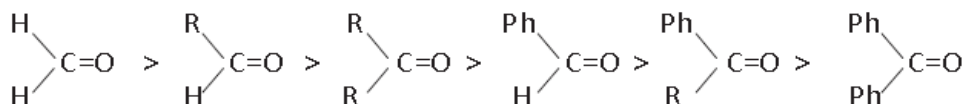
Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά **εξώθερμες** αντιδράσεις ($\Delta H < 0$).

Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών, στο πρώτο στάδιο προσθήκης.

Όταν σε μια ένωση, το ίδιο άτομο C συνδέεται με υδροξύλιο και με διπλό δεσμό με άλλο άτομο C , η ένωση είναι σε ισορροπία με καρβονυλική ένωση, η οποία συνήθως επικρατεί.

Το ηλεκτρονιακό νέφος του καρβονυλικού διπλού δεσμού είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Γι' αυτό και ο καρβονυλικός διπλός δεσμός, σε αντίθεση με το διπλό δεσμό των αλκενίων, είναι ισχυρά πολωμένος.

Η σειρά δραστηριότητας των καρβονυλικών ενώσεων, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, είναι:



όπου $R-$ είναι αλκύλιο ($C_nH_{2n+1}-$) και $Ph-$ είναι φαινύλιο (C_6H_5-).

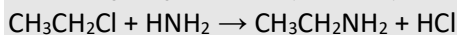
Η υδρόλυση των κυανδρινών οδηγεί στη σύνθεση α -υδροξυοξέων ή 2-υδροξυοξέων.

Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα είναι: $R^{\delta-}(MgX)^{\delta+}$.

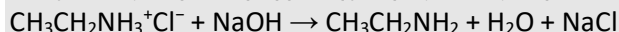
Κανόνας του Saytzeff: Κατά την απόσπαση μορίου HA από οργανική ένωση, το H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.

Τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού $C-X$. Η δραστηριότητά τους ακολουθεί τη σειρά: $RI > RBr > RCl > RF$.

Με αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με NH_3 παίρνουμε αμίνες, π.χ.:



Στην πραγματικότητα η αμίνη αντιδρά με το HCl και δίνει άλας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$. Από το άλας αυτό με προσθήκη βάσης παράγεται αμίνη:



Πολλές φορές στον πολυμερισμό γίνεται χρήση ενώσεων του τύπου RO–OR (υπεροξειδικές ενώσεις).

Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου καθώς και πολλών υποκατεστημένων παραγώγων του ακολουθεί έναν **αλυσιδωτό μηχανισμό μέσω ριζών**, ο οποίος περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται **συμπολυμερισμός**, η δε κατανομή των μονομερών στο συμπολυμερές είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της αλυσίδας.

Ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς ονομάζεται **συμπολυμερισμός**.

Το προϊόν συμπολυμερισμού του 1,3-βουταδιένιου με το στυρόλιο χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ και ονομάζεται Buna S.

Με συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιένιου και ακρυλονιτριλίου ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται και αυτό ως τεχνητό καουτσούκ (Buna N).

Ειδικά στην οργανική χημεία: **Οξείδωση** είναι η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C που προκαλείται με σχηματισμό των δεσμών C–O, C–N, C–X ή με διάσπαση δεσμών C–H. **Αναγωγή** είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C που προκαλείται με σχηματισμό των δεσμών C–H ή με διάσπαση δεσμών C–O, C–N, C–X.

Πολλές από τις αντιδράσεις προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, μπορούν να ενταχθούν στην κατηγορία της οξείδωσης - αναγωγής.

Οξείδωση αιθανόλης με CuO (μαύρο χρώμα) ο οποίος μετατρέπεται σε Cu (κιτρινέρυθρο χρώμα).

Αλκοτέστ μπορεί να γίνει με βάση την αλλαγή χρώματος που προκαλεί η οξείδωση της αλκοόλης σε $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (από πορτοκαλί σε πράσινο).

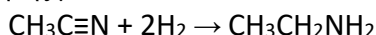
Οι κετόνες και οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται παρά μόνο σε πολύ δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου τους.

Όταν μια οργανική ένωση χάνει 1 άτομο H ή 1 άτομο αλκαλίου (π.χ. Na ή K) έχουμε αύξηση A.O. = 1.

Οι πρωτοταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε αλδεΐδες και οι δευτεροταγείς αλκοόλες σε κετόνες με θέρμανση παρουσία χαλκού (**καταλυτική αφυδρογόνωση**).

Το CO_2 προκαλεί **θόλωμα** σε ασβεστόνερο που είναι διάλυμα Ca(OH)_2 .

Στις αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων μπορούν να ενταχθούν οι αντιδράσεις προσθήκης με H_2 των αλκενίων, αλκινίων, αλδεϋδών, κετονών και νιτριλίων, π.χ.:



Η ισχύς των οξέων ακολουθεί το σχήμα: $\text{RCOOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > (\text{H}_2\text{O}) > \text{ROH} > \text{RC}\equiv\text{CH}$. Από τα οξέα αυτά, μεγαλύτερη ισχύ από το νερό έχουν μόνο τα καρβοξυλικά οξέα και οι φαινόλες.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$: φαινολοξυανιόν (ασθενής βάση),

R^- : αλκυλοανιόντα: ισχυρότατες βάσεις. ,

$\text{RC}\equiv\text{C}^-$: ανιόντα ακετυλιδίου: ισχυρότατες βάσεις

Στο 3ο στάδιο της αλογονοφορμικής αντίδρασης γίνεται υποκατάσταση του $-\text{CX}_3$ με $-\text{O}^-$ σε αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμό αλογονοφορμίου (CHX_3).

Διάκριση μιας ένωσης: Δίνεται μία ένωση που είναι είτε η Α είτε η Β και ζητάμε να βρούμε μια δοκιμασία (αντίδραση) που μας επιτρέπει να διακρίνουμε ποια από τις δύο είναι η ένωση που διερευνάμε.

Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία για τον καθορισμό μιας ένωσης, όταν δίνεται ο μοριακός τύπος και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες της ένωσης.

Οι εστέρες διακρίνονται από τα οξέα, αφού μόνο τα οξέα εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα: αλλάζουν το χρώμα των δεικτών, αντιδρούν με μέταλλα εκλύοντας υδρογόνο, διασπούν τα ανθρακικά άλατα εκλύοντας CO_2 κτλ.

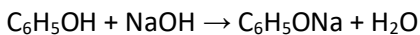
Μπορούμε να διακρίνουμε **ένα οξύ από έναν εστέρα**, αν χρησιμοποιήσουμε κάποιο δείκτη. Αν προσθέσουμε, π.χ., στην ένωση που έχουμε **βάμμα του ηλιοτροπίου**, το οποίο είναι κυανό, και παρατηρήσουμε ότι ο δείκτης αλλάζει χρώμα και γίνεται κόκκινος, τότε συμπεραίνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Αν ο δείκτης δεν αλλάξει χρώμα, τότε η ένωση είναι εστέρα.

Η **ταυτοποίηση ενός εστέρα** μπορεί να γίνει με υδρόλυση αυτού, οπότε ταυτοποιούνται τα προϊόντα της υδρόλυσης (οξύ και αλκοόλη) που θα παραχθούν. Με την ίδια λογική μπορεί να γίνει σαπωνοποίηση του εστέρα με θερμό διάλυμα NaOH ή KOH .

Το υδρογόνο του $-\text{OH}$ των αλκοολών είναι «**ευκίνητο**» και αντικαθίσταται από μεταλλικό νάτριο. Δεν είναι όμως τόσο ευκίνητο ώστε να δημιουργεί όξινα υδατικά διαλύματα, γιατί η K_a της αιθανόλης στο H_2O είναι περίπου 10^{-16} .

Η φαινόλη που είναι οξύ ασθενέστερο του ανθρακικού οξέος και για το λόγο αυτό δεν αντιδρά με τα ανθρακικά άλατα.

Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα φαινόλης ή διάλυμα 1-βουτανόλης. Για να διαπιστώσουμε τι περιέχει το δοχείο, προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα διαλύματος NaOH . Αν γίνει αντίδραση (αυτό μπορεί να διαπιστωθεί με κατάλληλο δείκτη), τότε το δοχείο περιέχει διάλυμα φαινόλης. Αν δε γίνει αντίδραση το διάλυμα περιέχει 1-βουτανόλη.



ΑΠΟΔΕΙΞΕΙΣ

1. Σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα στους 25°C , η $[\text{H}_2\text{O}]$ είναι περίπου ίση με $55,5 \text{ M}$.
2. Το ουδέτερο pH μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
3. Νόμος αραιώσης του Ostwald, προσεγγίσεις.
4. Για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - βάσης: $K_a \cdot K_b = K_w$.
5. Τύπος ρυθμιστικών διαλυμάτων, προσεγγίσεις.
6. Για ένα δείκτη $\text{H}\Delta$, η όξινη μορφή επικρατεί όταν $\text{pH} < \text{p}K_{\text{aH}\Delta} - 1$ και η βασική μορφή όταν $\text{pH} > \text{p}K_{\text{aH}\Delta} + 1$.
7. Σε μία ογκομέτρηση ασθενούς οξέος (HA) με πρότυπο διάλυμα NaOH όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα πρότυπου διαλύματος ισχύει: $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA})$.