



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (I)
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Ζαφείρη Γ. ΛΟΪΖΟΥ
Δρα Χημικού Μηχανικού,
Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π.**

**ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
ΤΕΥΧΟΣ 2^ο**

**3^η Έκδοση
ΑΘΗΝΑ, 2006**

V. ΧΗΜΕΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

5.1 Σύμπλοκες ενώσεις

5.1.1 Εισαγωγή. *Σύμπλοκες ενώσεις* (αγγλ. coordination complexes, γαλλ. composés complexes), αναφερόμενες και ως *ενώσεις σύνταξης* ή *ενώσεις συναρμογής* (αγγλ. coordination compounds, γαλλ. composés de coordination) ή – απλά – *σύμπλοκα* (αγγλ. & γαλλ. complexes) ονομάζονται εκείνα τα χημικά είδη, των οποίων η δομή χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός *κεντρικού ατόμου* (αγγλ. central atom, γαλλ. atome central), συνηθέστατα *μετάλλου*, συνδεδεμένου χημικώς με ένα ή περισσότερα χημικά είδη – συνήθως *πολωμένα μόρια* ή *ανιόντα* – τους *υποκαταστάτες*, γνωστούς και ως *συνάψεις*, *συναρμοστές* ή *δεσμικές ομάδες* (αγγλ. ligands ή complexing agents, γαλλ. ligands).

Τα σύμπλοκα μπορεί να είναι *κατιόντα*, *ανιόντα* ή *ουδέτερα μόρια*. Οι συνδυασμοί συμπλόκων ιόντων με απλά ή (άλλα) σύμπλοκα ιόντα ονομάζονται *σύμπλοκα άλατα* (αγγλ. complex salts, γαλλ. sels complexes).

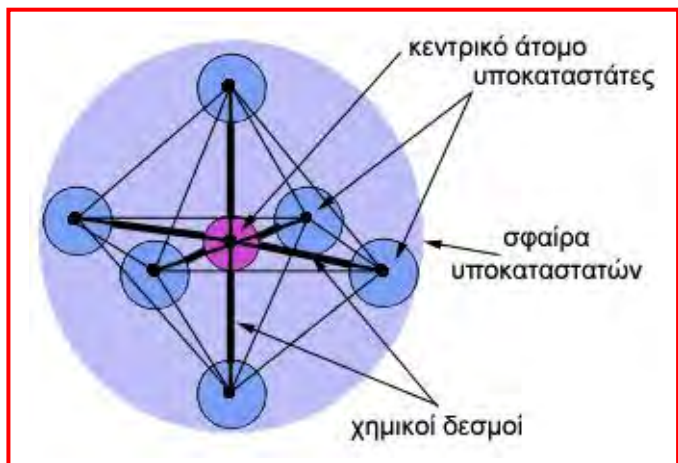
Η πρώτη σύμπλοκη ένωση παρασκευάστηκε το 1798 από τον *Τάσερτ* (M. Tassaert) κατά τη διοχέτευση αέριας αμμωνίας (NH_3) μέσα από ένα διάλυμα χλωριούχου κοβαλτίου (CoCl_3). Στην ένωση αυτή, η οποία είχε εντελώς διαφορετικές ιδιότητες, από τις αντιδρώσες ενώσεις, αποδόθηκε τότε ο χημικός τύπος: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Η ύπαρξη και σταθερότητά της ένωσης αυτής, όπως και άλλων παρεμφερών ενώσεων, που παρασκευάστηκαν στη συνέχεια, προβλημάτισε τους επιστήμονες του 19^{ου} αιώνα, καθώς φάνηκε ότι παραβιαζόταν η γνωστή την εποχή εκείνη έννοια του σθένους (βλ. τ.1: σελ. 163). Πράγματι, αν και οι απλές ενώσεις (π.χ. CoCl_3 και NH_3), ικανοποιούν πλήρως τους κανόνες του σθένους, μπορούν να αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας τη σύμπλοκη ένωση.

Τα προβλήματα, που αρχικά αντιμετώπισαν οι επιστήμονες σε ό,τι αφορά την κατανόηση της δομής των συμπλόκων και την ερμηνεία των ιδιοτήτων τους, έχουν σήμερα ξεπεραστεί. Σ' αυτό συνέβαλε καθοριστικά η γνώση, που εν τω μεταξύ αποκτήθηκε, σχετικά με τη φύση των *χημικών δεσμών* (βλ. τ.1: κεφ. III). Έτσι, έχουν διατυπωθεί αρκετές θεωρίες (βλ. § 5.1.5), με τη βοήθεια των οποίων είναι δυνατή η περιγραφή των χημικών δεσμών, που αναπτύσσονται ανάμεσα στο κεντρικό άτομο του συμπλόκου και τους υποκαταστάτες του.

Σε πρώτη προσέγγιση, πάντως, θα μπορούσε να λεχθεί ότι ο σχηματισμός ενός συμπλόκου είναι συνήθως αποτέλεσμα της ανάπτυξης *ημιπολικών δεσμών* (βλ. τ.Ι: σελ.178-180, 227 & 229) ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες του. Πράγματι, τα άτομα των μετάλλων και ιδιαίτερα των *στοιχείων μετάπτωσης* (βλ. τ.Ι: σελ. 81-83), όπως επίσης και τα κατιόντα τους, συμπεριφέρονται εν γένει ως *οξέα κατά Λιούις* (βλ. τ.Ι: σελ. 180 & 182-183), αποτελούν, δηλαδή, *δέκτες ζευγών ηλεκτρονίων*, τείνοντας να *αποκτήσουν* ή, έστω, να *προσεγγίσουν* την ηλεκτρονική δομή του *επόμενου* ευγενούς αερίου. Έτσι, η αλληλεπίδρασή τους με μια *βάση κατά Λιούις*, δηλαδή ένα χημικό είδος *δότη ζευγών ηλεκτρονίων*, οδηγεί, μέσω της ανάπτυξης ημιπολικών δεσμών, στο σχηματισμό ενός *συμπλόκου*. Οι υποκαταστάτες των συμπλόκων, επομένως, είναι βάσεις κατά Λιούις, δηλαδή χημικά είδη, όπως π.χ. :NH_3 , :CN^- , :CO , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ κ.ά., που διαθέτουν ένα ή περισσότερα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.

Παράδειγμα: Στο χλωριούχο κοβάλτιο CoCl_3 (ιοντικό στερεό) το κατιόν του κοβαλτίου ($_{27}\text{Co}^{3+}$) διαθέτει 24 ηλεκτρόνια στις περιφερειακές στιβάδες του. Αλληλεπιδρώντας με 6 μόρια αμμωνίας (:NH_3), καθένα από τα οποία του παρέχει μέσω της ανάπτυξης ημιπολικού δεσμού ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, αποκτά τελικά $24+12=36$ ηλεκτρόνια, δηλαδή ακριβώς τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου, του κρυπτού (Kr). Έτσι, σχηματίζεται το σύμπλοκο κατιόν $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, το οποίο με ιοντικούς δεσμούς με τα ανιόντα Cl^- , παρέχει τελικά το σύμπλοκο άλας $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (ή – ορθότερα – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$).

5.1.2 Χαρακτηριστικά των συμπλόκων. Αριθμός μοριακής σύνταξης. Όπως απεικονίζεται στο *Σχήμα 5.1*, κάθε σύμπλοκο περιλαμβάνει ένα *κεντρικό άτομο*, που είναι σχεδόν πάντοτε ένα *κατιόν*, και ορισμένο αριθμό – ίδιων ή και διαφορετικών μεταξύ τους – *υποκαταστατών*. Το σύνολο των υποκαταστατών, που περιβάλλουν το κεντρικό άτομο, ονομάζεται *σφαίρα υποκαταστατών* (αγγλ. coordination sphere, γαλλ. sphère de coordination).

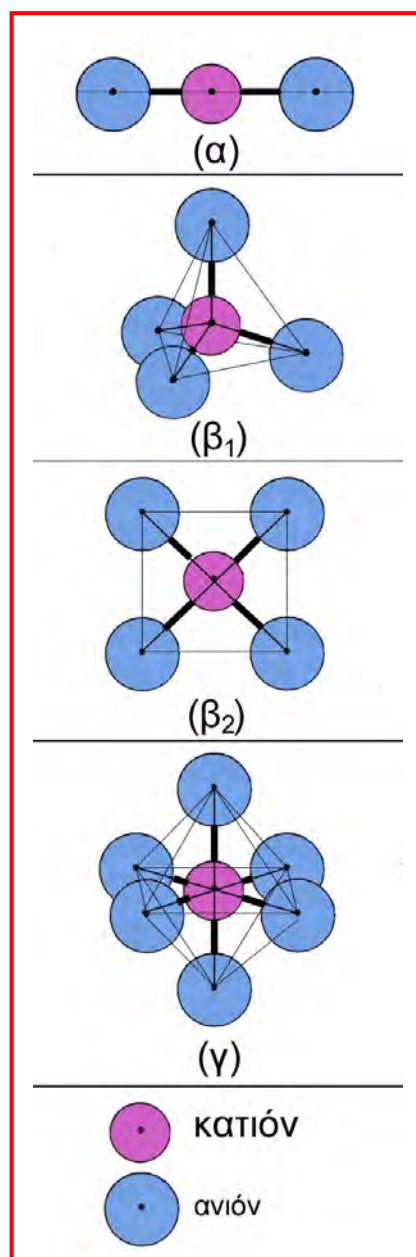


Σχήμα 5.1: Τα συστατικά ενός συμπλόκου

Κάθε κεντρικό άτομο συμπλόκου δημιουργεί συγκεκριμένο αριθμό (n) χημικών δεσμών με μόρια ή ιόντα υποκαταστατών, ο οποίος ονομάζεται **αριθμός (μοριακής) σύνταξης** ή **ένταξης** ή **αριθμός συναρμογής** (αγγλ. coordination number, γαλλ. nombre de coordination). Αυτός μπορεί να πάρει τις τιμές: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 & 12. Όμως, στα περισσότερα σύμπλοκα παρουσιάζει τις τιμές **2, 4 & 6**.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για το ίδιο μεταλλοκατιόν ο αριθμός μοριακής σύνταξης μπορεί να μην είναι πάντοτε ο ίδιος. Έτσι, μερικά μεταλλοκατιόντα παρουσιάζουν ένα μοναδικό αριθμό μοριακής σύνταξης (π.χ. Cr^{3+} : 6, Co^{3+} : 6, Pt^{2+} : 4 κ.ά.) με όποιους υποκαταστάτες κι αν συνδέονται. Τα περισσότερα, όμως, μεταλλοκατιόντα, εμφανίζουν δύο ή περισσότερους αριθμούς μοριακής σύνταξης. Πράγματι, ο αριθμός σύνταξης εξαρτάται από τα σχετικά μεγέθη του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών καθώς επίσης και από το ηλεκτρικό φορτίο των τελευταίων. Εν γένει, όσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος των υποκαταστατών, τόσο λιγότεροι απ' αυτούς μπορούν να διαταχθούν γύρω από ένα συγκεκριμένο άτομο. Π.χ. γύρω από ένα κατιόν Fe^{3+} μπορούν να διαταχθούν 6 ανιόντα F^- ($n = 6$) αλλά μόνο 4 ανιόντα Cl^- ($n = 4$), που είναι μεγαλύτερα. Εξάλλου, επειδή τα άτομα των μετάλλων είναι από τη φύση τους ηλεκτροθετικά, δεν ευνοούν μεγάλη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στην περιοχή τους. Έτσι, ένα μεταλλοκατιόν είναι δυνατό να περιβάλλεται από μεγαλύτερο αριθμό ουδέτερων μορίων παρά ανιόντων. Π.χ. το Ni^{2+} περιβάλλεται από 6 μόρια H_2O ($n = 6$) αλλά μόνο από 4 ανιόντα CN^- ($n = 4$).

Γεωμετρία των συμπλόκων. Η τιμή του αριθμού μοριακής σύνταξης καθορίζει (Σχήμα 5.2), τη **γεωμετρία** του συμπλόκου. Έτσι, όταν:

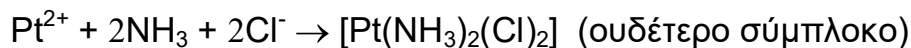
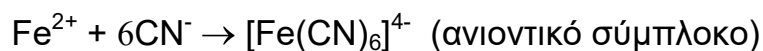
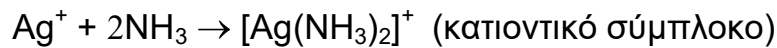


Σχήμα 5.2: Συνήθεις γεωμετρικές διατάξεις των συμπλόκων

- $n = 2$ το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από *γραμμική* διάταξη (Σχήμα 5.2.α).
- $n = 4$ το σύμπλοκο παρουσιάζει *τετραεδρική* (Σχήμα 5.2.β₁) είτε *επίπεδη τετραγωνική* διάταξη (Σχήμα 5.2.β₂).
- $n = 6$ το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται από *οκταεδρική* διάταξη (Σχήμα 5.2.γ), που είναι μάλιστα και η συνηθέστερη.

Ηλεκτρικό φορτίο και συμβολισμός των συμπλόκων. Το ηλεκτρικό φορτίο ενός συμπλόκου είναι ίσο προς το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών. Έτσι, το σύμπλοκο τελικά μπορεί να φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο (κατιόν), αρνητικό φορτίο (ανιόν) ή να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Για το συμβολισμό του, το σύμπλοκο (*κατιοντικό*, *ανιοντικό* ή *ουδέτερο*) τοποθετείται μέσα σε αγκύλες, ενώ πάνω και δεξιά – με τη μορφή εκθέτη – αναγράφεται (όταν δεν είναι 0) η τιμή φορτίου του.



Παραδείγματα:



Είδη υποκαταστατών. Χημικά σύμπλοκα. Ένας υποκαταστάτης, ανάλογα με τη φύση του, μπορεί να σχηματίσει έναν ή περισσότερους χημικούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου, καταλαμβάνοντας, δηλαδή, μία ή περισσότερες αντίστοιχα *θέσεις σύνταξης* ή *συναρμογής* (αγγλ. coordination positions, γαλλ. positions de coordination) του κεντρικού ατόμου.

Μονοδοντικοί υποκαταστάτες. Ένας υποκαταστάτης, που μπορεί να καλύψει μία μόνο θέση σύνταξης του κεντρικού ατόμου, χαρακτηρίζεται ως *μονοδοντικός* (αγγλ. & γαλλ. monodentate) και σχηματίζει «απλά» είδη συμπλόκων. Π.χ. ένα ανιόν κυανίου ($:\text{C}\equiv\text{N}^-$) σχηματίζει με το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων του (βλ. τ.Ι: σελ. 179), που είναι τοποθετημένο στο άτομο του άνθρακα, έναν (ημιπολικό) δεσμό με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου. Ανάλογη συμπεριφορά ως υποκαταστάτες έχουν τα μόρια του νερού (H_2O), της αμμωνίας (NH_3), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), τα ανιόντα των αλογόνων κ.ά. Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται οι συνηθέστεροι μονοδοντικοί υποκαταστάτες: οι ονομασίες και

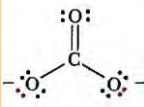
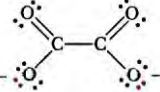
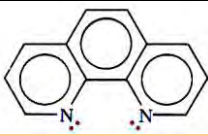
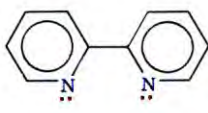
Πίνακας 5.1**Μονοδοντικοί υποκαταστάτες**

Χημικός τύπος	Ονομασία	Ονομασία στο σύμπλοκο
<u>Ουδέτερα μόρια</u>		
H_2O ($H_2O:$)*	νερό (water)	υδρο- ή υδατο- (aqua)
NH_3 ($:NH_3$)	αμμωνία (ammonia)	αμμινο- (ammine)
NO ($:NO$)	μονοξείδιο του αζώτου (nitrogen monoxide)	νιτροσυλο- (nitrosyl)
CO ($:C\equiv O:$)	μονοξείδιο του άνθρακα (carbon monoxide)	καρβονυλο- (carbonyl)
$C_5H_5N:$ 	πυριδίνη (pyridine)	πυριδινο- (pyridine)
$C_4H_8O:$ (*) 	τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran)	τετραϋδροφουρανο- (tetrahydrofuran)
$(CH_3)_2S=O:$ (*)	διμεθυλοσουλφοξείδιο (dimethylsulfoxide)	διμεθυλοσουλφοξειδο- (dimethylsulfoxide)
<u>Ανιόντα</u>		
$:F^-$ (*)	φθοριούχο (fluoride)	φθορο- (fluoro-)
$:Cl^-$ (*)	χλωριούχο (chloride)	χλωρο- (chloro-)
$:Br^-$ (*)	βρωμιούχο (bromide)	βρωμο- (bromo-)
$:I^-$ (*)	ιωδιούχο (iodide)	ιωδο- (iodo-)
CN^- ($:C\equiv N:$) ⁻	κυανιούχο (cyanide)	κυανο- (cyano-)
SCN^- ($:S-C\equiv N:$) ⁻ (*)	θειοκυανιούχο (thiocyanate)	θειοκυανο- (thiocyanato-)
OH^- ($:OH:$) ⁻ (*)	υδροξύλιο (hydroxyl)	υδροξο- (hydroxo-)
$:O^{2-}$ (*)	οξυγόνο (oxygen)	οξο- (oxo-)
SO_4^{2-} (*)	θειικό (sulfate)	σουλφατο- (sulfato-)
SO_3^{2-} (*)	θειώδες (sulfite)	σουλφιτο- (sulfito-)
$S_2O_3^{2-}$	θειοθειικό (thiosulfate)	θειοσουλφατο- (thiosulfato-)
NO_2^- (*)	νιτρώδες (nitrite)	νιτριτο- (nitrito-) ($O \cdots N \cdots O_2$) ⁻ νιτρο- (nitro-) ($:NO_2$) ⁻

(*) Το άτομο-δότης διαθέτει περισσότερα από ένα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων· όμως, ένα μόνο απ' αυτά αλληλεπιδρά με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου.

Πίνακας 5.2

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες

Χημικός τύπος	Ονομασία	Ονομασία στο σύμπλοκο	
<i>Διδοντικοί</i>			
CO_3^{2-}		ανθρακικό ανιόν (carbonate)	καρβονατο- (carbonato-)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		οξαλικό ανιόν (carbonate)	οξαλατο- (oxalato-)
$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$		αιθυλενοδιαμίνη (ethylenediamine)	αιθυλενοδιαμινο- (ethylenediamine)
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$		ορθο-φαινανθρολίνη (ortho-phenanthroline)	ο-φαινανθρολινο- (o-phenanthroline)
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$		διπυριδίνη (bipyridine)	διπυριδινο- (bipyridine)
<i>Τριδοντικοί</i>			
$\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$		διαιθυλενοτριαμίνη (diethylenetriamine)	διαιθυλενοτριαμινο- (diethylenetriamine)
<i>Εξαδοντικοί</i>			
$\begin{array}{ccc} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{CO}-\text{CH}_2 & & \text{CH}_2-\text{CO}-\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ & & \\ \text{:N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N:} & & \\ & & \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}-\text{CO}-\text{CH}_2 & & \text{CH}_2-\text{CO}-\ddot{\text{O}}\text{:}^- \end{array}$		αιθυλενοδιαμινο- τετραοξικό ανιόν (ethylenediamine- tetraacetate) (EDTA)	αιθυλενοδιαμινο- τετραακετατο- (ethylenediamine- tetraacetato-)

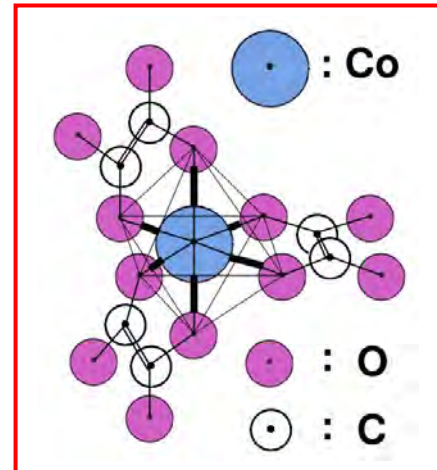
οι χημικοί τύποι τους, ενώ υποδεικνύεται και ο τρόπος, με τον οποίο υποδηλώνονται στη (συστηματική) ονομασία ενός συμπλόκου (βλ. § 5.1.3).

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες. Ορισμένοι υποκαταστάτες, οι οποίοι διαθέτουν περισσότερα άτομα με ζεύγη ηλεκτρονίων ή χαρακτηριστικές ομάδες, μπορούν να σχηματίζουν περισσότερους από ένα χημικούς δεσμούς με το κεν-

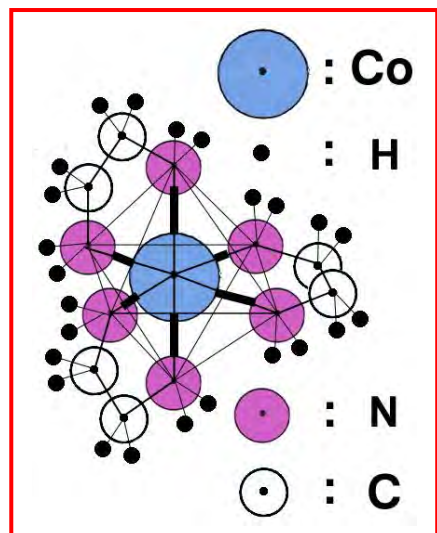
τρικό άτομο, καλύπτοντας έτσι δύο ή περισσότερες θέσεις μοριακής σύνταξής του. Ένας υποκαταστάτης αυτού του τύπου χαρακτηρίζεται ως **πολυδοντικός** (αγγλ. & γαλλ. polydentate), ενώ τα σύμπλοκα, που σχηματίζουν, ονομάζονται **χηλικά σύμπλοκα** (αγγλ. & γαλλ. chelates) («χηλή» = δαγκάνα). Πράγματι, οι **χηλικοί υποκαταστάτες** (αγγλ. chelating ligands ή chelating agents) αποτελούν χημικά είδη που διαθέτουν «μοριακές» δαγκάνες, με τις οποίες προσκολλώνται («γαντζώνονται») πάνω στο κεντρικό άτομο. Ο τρόπος αυτός σύνδεσης των υποκαταστατών με το κεντρικό άτομο εξηγεί την αξιοσημείωτη χημική σταθερότητα, που χαρακτηρίζει τα χηλικά σύμπλοκα. Ένας χηλικός υποκαταστάτης είναι συνήθως **διδοντικός** (αγγλ. & γαλλ. bidentate), **τριδοντικός** (αγγλ. & γαλλ. tridentate), **τετραδοντικός** (αγγλ. & γαλλ. tetradentate) ή **εξαδοντικός** (αγγλ. & γαλλ. hexadentate). Στον Πίνακα 5.2 φαίνονται οι συνηθέστεροι πολυδοντικοί υποκαταστάτες.

Παραδείγματα χηλικών συμπλόκων:

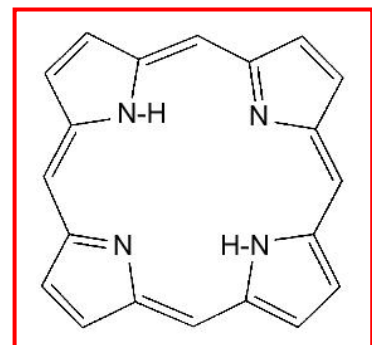
- **Διδοντικοί υποκαταστάτες.** Στα Σχήματα 5.3 & 5.4 απεικονίζονται τα σύμπλοκα του κοβαλτίου ($n = 6$) με τα οξαλικά ανιόντα $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ και την αιθυλενοδιαμίνη $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)_3]^{3+}$ αντίστοιχα. Διαπιστώνεται ότι κάθε υποκαταστάτης καλύπτει 2 θέσεις μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου.
- **Τετραδοντικοί υποκαταστάτες.** Παραδείγματα τετραδοντικών υποκαταστατών αποτελούν η πορφίνη (Σχήμα 5.5) και τα παράγωγά της, οι πορφυρίνες (υποκατεστημένες πορφίνες). Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν χηλικά σύμπλοκα μεγάλης βι-



Σχήμα 5.3: Δομή του συμπλόκου Co^{3+} - οξαλικών ανιόντων



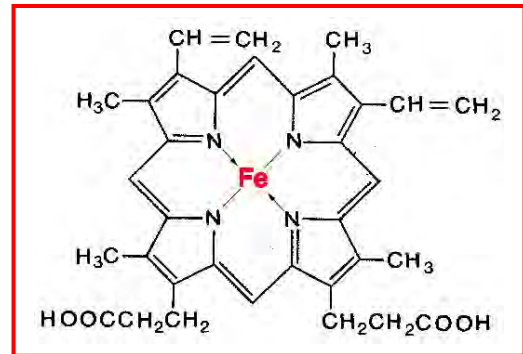
Σχήμα 5.4: Δομή του συμπλόκου Co^{3+} - αιθυλενοδιαμίνης



Σχήμα 5.5: Δομή της πορφίνης

ολογικής σημασίας μέσω των τεσσάρων ατόμων αζώτου των μορίων τους, καλύπτοντας τέσσερις θέσεις ένταξης του κεντρικού ατόμου. Τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν *επίπεδη* διάταξη.

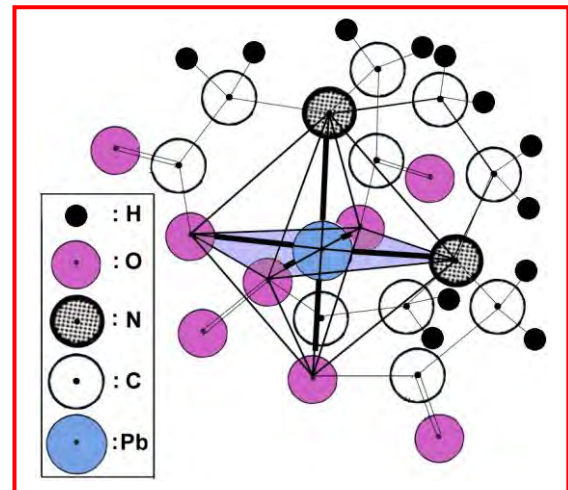
Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται η δομή της *αίμης* (αγγλ. heme, γαλλ. hème), ενός συμπλόκου συστατικού της αιμογλοβίνης του αίματος: το κεντρικό ιόν Fe^{2+} συνδέεται με τέσσερις δεσμούς με τα τέσσερα άτομα N του υποκαταστάτη.



Σχήμα 5.6: Δομή της αίμης

Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα συμπλόκου αυτής της κατηγορίας αποτελεί η *χλωροφύλλη*, συστατικό των πράσινων μερών των φυτών (βλ. σελ. 65-66 & 204), στο μόριο της οποίας ένα κεντρικό κατιόν Mg^{2+} συνδέεται με τα 4 άτομα N του υποκαταστάτη.

- *Εξαδοντικοί* υποκαταστάτες. Στο Σχήμα 5.7 φαίνεται το σύμπλοκο του Pb^{2+} με το ανιόν του αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικού οξέος (*EDTA*): Καθώς το κεντρικό άτομο έχει αριθμό σύνταξης **6**, ο υποκαταστάτης (*EDTA*) συνδέεται μαζί του με 6 χημικούς δεσμούς μέσω των 2 ατόμων N και των 4 ατόμων O των καρβοξυλίων του, που φέρουν το αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Το σύμπλοκο εμφανίζει *οκταεδρική* διάταξη.



Σχήμα 5.7: Δομή του συμπλόκου Pb^{2+} - EDTA

Οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες και ιδιαίτερα το EDTA χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την εκτέλεση *ογκομετρικών ποσοτικών προσδιορισμών (τιτλοδοτήσεων)* κατιόντων, γνωστών ως *συμπλοκομετρικών αναλύσεων*. Η αντίστοιχη περιοχή της Αναλυτικής Χημείας αναφέρεται ως *συμπλοκομετρία*. Συμπλοκομετρικά, προσδιορίζεται π.χ. η *σκληρότητα* του νερού (βλ. κεφ. X). Το EDTA κ.ά. χηλικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται επίσης για τη δέσμευση βαρέων ή ραδιενεργών μετάλλων και ως εκ τούτου στην ιατρική ως αντίδοτα κατά των δηλητηριάσεων από βαρέα μέταλλα, σε σαπούνια & απορρυπαντικά, κλπ.

5.1.3 Ονοματολογία των συμπλόκων. Για τα σύμπλοκα, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν *εμπειρικές* ονομασίες, πολλές από τις οποίες εξακολουθούν να είναι μέχρι σήμερα σε χρήση, όπως π.χ. σιδηροκυανιούχος σίδηρος ή *κυανού του Βερολίνου*: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Καθώς, όμως, με την πάροδο του χρόνου, ανακαλύπτονταν χιλιάδες νέες σύμπλοκες ενώσεις, η χρήση εμπειρικών ονομασιών κατέστη προβληματική. Έτσι, η IUPAC προχώρησε στη θέσπιση μιας σειράς κανόνων *συστηματικής ονοματολογίας* των συμπλόκων ως ακολούθως:

1. Κατά το σχηματισμό του ονόματος ενός συμπλόκου **αναφέρονται πρώτα τα ονόματα των υποκαταστατών με αλφαβητική σειρά και ακολουθεί το όνομα του κεντρικού ατόμου** (η αντίθετη σειρά ακολουθείται στο χημικό τύπο του συμπλόκου, όπου προηγείται η αναγραφή του χημικού συμβόλου του κεντρικού ατόμου και έπονται τα σύμβολα των υποκαταστατών).
2. Τα ονόματα των **υποκαταστατών** έχουν την κατάληξη **-ο** (Πίνακες 5.1 & 5.2). Π.χ.:
 - Υποκαταστάτες **ουδέτερα μόρια**: νερό (H_2O) → υδρο**ο-** (ή υδα**ο-**), αμμωνία (NH_3) → αμμιν**ο-**, αιθυλενοδιαμίνη ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) → αιθυλενοδιαμιν**ο-**, μονοξείδιο του άνθρακα (CO) → καρβονυ**ο-**, μονοξείδιο του αζώτου (NO) → νιτροσυ**ο-** κλπ.
 - Υποκαταστάτες **ανιόντα**: χλωριούχα (Cl^-) → χλωρ**ο-**, κυανιούχα (CN^-) → κυαν**ο-**, οξυγόνου (O^{2-}) → οξ**ο-**, υδροξυλίου (OH^-) → υδροξ**ο-**, οξαλικά ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) → οξα**ατο-**, ανθρακικά (CO_3^{2-}) → καρβον**ατο-**, θειικά (SO_4^{2-}) → σουλφ**ατο-**, θειώδη (SO_3^{2-}) → σουλφ**ιτο-**, θειοθειικά ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) → θειοσουλφ**ατο-**, νιτρώδη (NO_2^-) → νιτρ**ιτο-** ($\text{O} \cdots \text{N} \cdots \text{O} \cdot$) ή νιτρο**ο-** ($:\text{NO}_2^-$) κλπ.
 - Όταν υπάρχουν περισσότεροι του ενός όμοιοι υποκαταστάτες, ο αριθμός τους δηλώνεται με τα προθέματα **δι-, τρι-, τετρα-** κλπ. Αυτά, όμως, δεν λαμβάνονται υπόψη στην αλφαβητική τοποθέτηση των υποκαταστατών. Αν στο όνομα του υποκαταστάτη, εξ άλλου, υφίστανται ήδη κάποια απ'

αυτά τα προθέματα (π.χ. αιθυλενοδιαμίνη), αυτά αντικαθίστανται από τα: **δισ, τρις, τετράκις** κλπ. Το όνομα του υποκαταστάτη τίθεται τότε μέσα σε παρένθεση, [π.χ. δισ(αιθυλενο-διάμινο)...].

3. Ο αριθμός οξείδωσης του κεντρικού ατόμου αναγράφεται μετά το όνομά του ως λατινικός αριθμός (I, II, III, IV κλπ.) μέσα σε παρένθεση.

4. Το όνομα του κεντρικού ατόμου:

- Στα κατιοντικά και στα ουδέτερα σύμπλοκα παραμένει ως έχει. Π.χ.:

$[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ → πενταϋδρο-χλωρο-σίδηρος (II),

$[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ → τετραμμινο-διχλωρο-χρώμιο (III),

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$ → τρις(αιθυλενο-διαμμινο)-κοβάλτιο (III).

- Στα ανιοντικά σύμπλοκα το όνομα του κεντρικού ατόμου τροποποιείται, ώστε να αποκτήσει την κατάληξη **-ικός, -ή, -ό**. Π.χ.:

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ → εξακυανο-σιδηρικό (II) ανιόν (σιδηροκυανιούχο ανιόν),

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ → εξακυανο-σιδηρικό (III) ανιόν (σιδηρικόκυανιούχο ανιόν),

$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ → διαμμινο-τετραθειοκυανο-χρωμικό (III) ανιόν.

5. Στα ονόματα των συμπλόκων αλάτων το ανιόν προηγείται με τη μορφή επιθετικού προσδιορισμού του κατιόντος. Π.χ.:

$\text{NH}_4[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ → αμμινο-τριχλωρο-λευκοχρυσικό (II) αμμώνιο,

$[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}$ → βρωμιούχο τετραμμινο-διυδροξο-χρώμιο (III),

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ → εξακυανο-σιδηρικός (II) σίδηρος (III) (σιδηροκυανιούχος σίδηρος ή *κυανούν του Βερολίνου*),

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ → εξακυανο-σιδηρικός (III) σίδηρος (II) [σιδηρικόκυανιούχος σίδηρος ή *κυανούν του Τέρνμπουλ* (Turnbull)],

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ → εξακυανο-κοβαλτικό (III) εξαμμινο-χρώμιο (III).

5.1.4 Ισομέρειες συμπλόκων ενώσεων. Η δομή των συμπλόκων ενώσεων συχνά επιτρέπει την εμφάνιση του χαρακτηριστικού της *ισομέρειας* (αγγλ. isomerism, γαλλ. isométrie), το οποίο είναι ιδιαίτερος διαδεδομένος στην

περίπτωση των οργανικών ενώσεων. Η ισομέρεια των συμπλόκων διακρίνεται σε **συντακτική ισομέρεια** (αγγλ. structural isomerism, γαλλ. isométrie structurale) και σε **στερεοϊσομέρεια** (αγγλ. stereoisomerism, γαλλ. stereo-isométrie).

Συντακτική ισομέρεια: Τα συνηθέστερα είδη συντακτικών ισομερών είναι:

- **Ισομερή ιοντισμού** (αγγλ. ionization isomers, γαλλ. isomères d'ionization): διαφέρουν ως προς το ρόλο, που διαδραματίζει ένα ανιόν ή ουδέτερο μόριο, είτε ως υποκαταστάτης είτε ως συμπλήρωμα της δομής ενός συμπλόκου άλατος, τοποθετημένο, επομένως, εκτός της σφαίρας των υποκαταστατών. Τα ισομερή ιοντισμού διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις φυσικές (π.χ. χρώμα) και τις χημικές τους ιδιότητες (παρέχουν π.χ. διαφορετικές αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης).

Π.χ. τα σύμπλοκα άλατα $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ (ιώδες) και $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$ (ερυθρό) είναι ισομερή ιοντισμού, επειδή το ανιόν Br^- είναι στο πρώτο υποκαταστάτης, ενώ στο δεύτερο είναι ανιόν του άλατος· το αντίθετο συμβαίνει με το ανιόν SO_4^{2-} . Έτσι, π.χ. το θειικό σύμπλοκο μπορεί να αντιδράσει με κατιόντα Ba^{2+} , παρέχοντας ίζημα θειικού βαρίου (BaSO_4), ενώ το βρωμιούχο με κατιόντα Ag^+ , παρέχοντας ίζημα βρωμιούχου αργύρου (AgBr): το αντίθετο δεν μπορεί να συμβεί, αφού τα ανιόντα βρωμίου στο πρώτο ή τα θειικά ανιόντα στο δεύτερο είναι δεσμευμένα στα σύμπλοκα, αποτελώντας μέρος της δομής τους, και δεν είναι ελεύθερα να συνδεθούν με τα κατιόντα Ag^+ ή Ba^{2+} αντίστοιχα. Ομοίως, τα σύμπλοκα άλατα: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ & $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι ισομερή ιοντισμού.

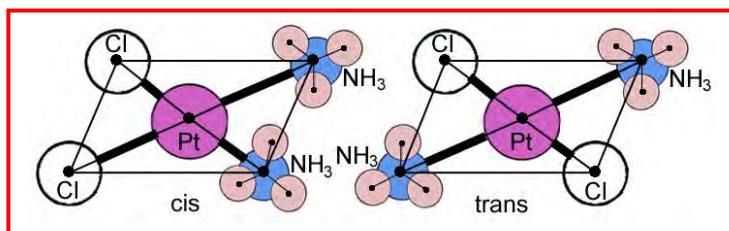
- **Ισομερή δέσμευσης** (αγγλ. linkage isomers, γαλλ. isomères de ligature): διαφέρουν επειδή ένας υποκαταστάτης συνδέεται με διαφορετικό άτομο του με το κεντρικό άτομο του συμπλόκου. Π.χ. $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$ [τετραμμινο-νιτρο-χλωρο-κοβάλτιο (II)] και $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$ [τετραμμινο-νιτριτο-χλωρο-κοβάλτιο (II)]. Οι υποκαταστάτες μ' αυτή την ιδιότητα χαρακτηρίζονται ως **αμφιδοντικοί** (αγγλ. & γαλλ. ambidentate). Τα ισομερή αυτού του τύπου εμφανίζουν επίσης διαφορετικές ιδιότητες: π.χ. το πρώτο από τα παραπάνω είναι κίτρινο, ενώ το δεύτερο ερυθρό.

- Ισομερή συναρμογής (αγγλ. coordination isomers, γαλλ. isomères de coordination): πρόκειται για ισομερή σύμπλοκα άλατα, που προκύπτουν, όταν ένας ή περισσότεροι υποκαταστάτες μπορούν να εναλλάσσονται ανάμεσα στο (σύμπλοκο) κατιόν τους και στο (σύμπλοκο) ανιόν τους. Παρουσιάζουν – προφανώς – διαφορετικές ιδιότητες. Π.χ. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [εξακυανο-σιδηρικό (III) εξαμμينو-χρώμιο (III)] και $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [εξακυανο-χρω-μικός (III) εξαμμينو-σίδηρος (III)].

Στερεοϊσομέρεια: Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις συντακτικής ισομέρειας τα ισομερή σύμπλοκα περιγράφονται από διαφορετικούς χημικούς τύπους. Όταν, όμως, τα ισομερή έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφέρουν ως προς τη διάταξη των υποκαταστατών τους στο χώρο υφίσταται ένας ιδιαίτερος τύπος ισομέρειας, η στερεοϊσομέρεια. Όπως και στην περίπτωση των οργανικών ενώσεων, είναι γνωστά τα ακόλουθα δύο είδη στερεοϊσομέρειας:

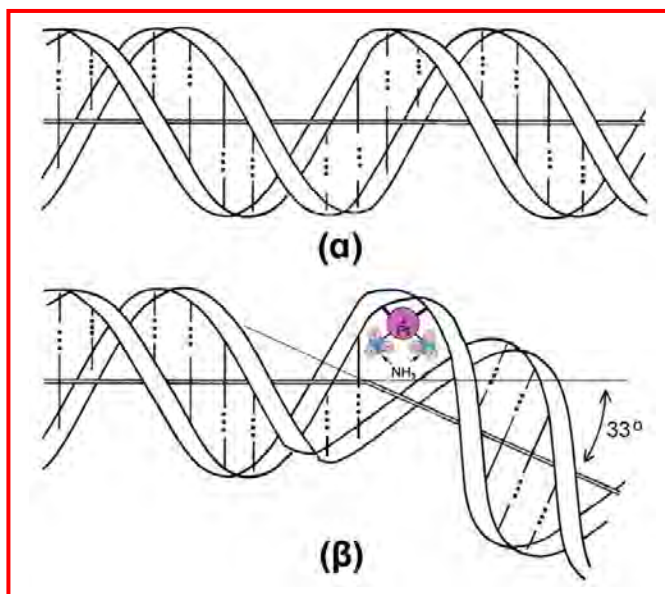
- Γεωμετρική (cis & trans) ισομέρεια [αγγλ. geometrical (cis-trans) isomerism, γαλλ. isométrie géométrique (cis-trans)]: Ανακύπτει από τη διαφορετική τοποθέτηση στο χώρο δύο όμοιων υποκαταστατών. Παρατηρείται σε σύμπλοκα με αριθμούς σύνταξης 4 με επίπεδα τετραγωνική (και όχι τετραεδρική) δομή και 6 (οκταεδρικής δομής). Τα γεωμετρικά ισομερή εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές (π.χ. χρώμα, σημεία τήξης), χημικές και συχνά φυσιολογικές ιδιότητες.

Ειδικότερα, στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα, η τοποθέτηση δύο όμοιων υποκαταστατών σε γειτονικές θέσεις οδηγεί στο *cis*, ενώ σε «αντικριστές» θέσεις στο *trans* ισομερές. Στο Σχήμα 5.8 απεικονίζονται τα γεωμετρικά ισομερή του διαμμينو-διχλωρο-λευκοχρύσου (II): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, ενός ουδέτερου συμπλόκου. Το *cis* ισομερές έχει χρώμα υποκίτρινο και αξιόλογη διαλυτότητα στο νερό, ενώ αποτελεί δραστικό φάρμακο για την καταπολέμηση του καρ-



Σχήμα 5.8: Γεωμετρικά ισομερή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

κίνου (χημειοθεραπεία), γνωστό με την εμπορική ονομασία “cisplatin”. Το *trans* ισομερές, εξάλλου, έχει βαθύ κίτρινο χρώμα, είναι μάλλον δυσδιάλυτο στο νερό και δεν παρουσιάζει αντικαρκινική δράση. Η καταστροφή των καρκινικών κυττάρων από το *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] και άλλα *cis* σύμπλοκα του Pt²⁺, όπως

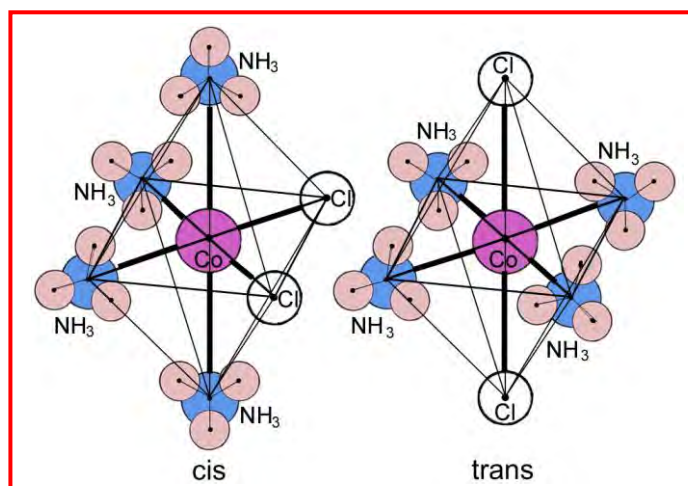


Σχήμα 5.9: Παραμόρφωση (β) της διπλής έλικας του DNA (α) ως αποτέλεσμα της δράσης του “cisplatin”

ο δις(αιθυλενο-διάμινο)-διχλωρο-λευκόχρυσος (II): [Pt(H₂N-CH₂-CH₂-NH₂)₂Cl₂], ο διαμμινο-

οξαλατο-λευκόχρυσος (II): [Pt(NH₃)₂ C₂O₄] κ.ά., συνδέεται πιθανόν με τη δυνατότητα παρεμβολής τους στη διπλή έλικα του DNA (βλ. τ.Ι: σελ. 296) κατά τη διαδικασία της αναπαραγωγής των κυττάρων (Σχήμα 5.9).

Στα οκταεδρικά σύμπλοκα γεωμετρική ισομέρεια παρατηρείται, εφόσον υπάρχουν δύο τουλάχιστον διαφορετικοί υποκαταστάτες. Έτσι, στο ιώδες *cis*-τετραμμινο-διχλωροκοβάλτιο (III): [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺ (Σχήμα 5.10) τα δύο ανιόντα Cl⁻ είναι τοποθετημένα σε γειτονικές θέσεις γύρω από το



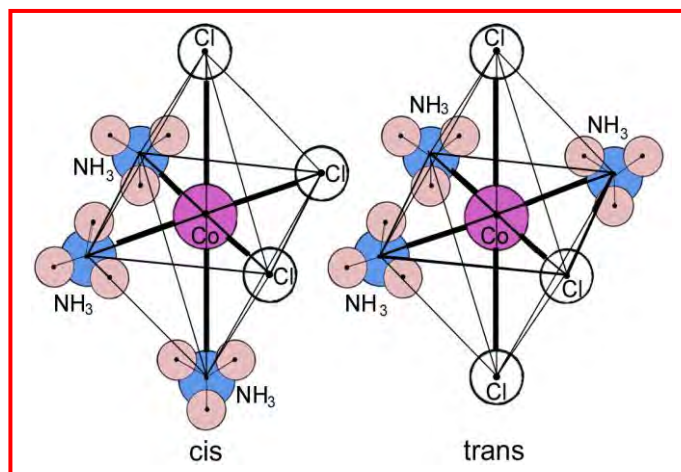
κεντρικό άτομο. Αντίθετα, στο *trans* ισομερές (πράσινο) οι ίδιοι υποκαταστάτες είναι τοποθετημένοι εκατέρωθεν του επιπέδου, που βρίσκεται το κεντρικό άτομο μαζί με τα τέσσερα μόρια NH₃. Εξ άλλου, στο τριαμμινο-τριχλωροκοβάλτιο (III): [Co(NH₃)₃Cl₃] (Σχήμα 5.11), αντιστοιχούν επίσης δύο γεωμετρικά ισομερή: το *cis-cis*, όπου καθένα από τα τρία ανιόντα Cl⁻ βρίσκεται σε

Σχήμα 5.10: Γεωμετρικά ισομερή του οκταεδρικού συμπλόκου [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺

κεντρικό άτομο μαζί με τα τέσσερα μόρια NH₃. Εξ άλλου, στο τριαμμινο-τριχλωροκοβάλτιο (III): [Co(NH₃)₃Cl₃] (Σχήμα 5.11), αντιστοιχούν επίσης δύο γεωμετρικά ισομερή: το *cis-cis*, όπου καθένα από τα τρία ανιόντα Cl⁻ βρίσκεται σε

γειτονική θέση με οποιοδήποτε από τα άλλα δύο, και το *cis-trans*, όπου ένα Cl^- γειτνεύει μόνο με το ένα από τα άλλα δύο, ενώ βρίσκεται «αντικριστά» σε σχέση με το άλλο.

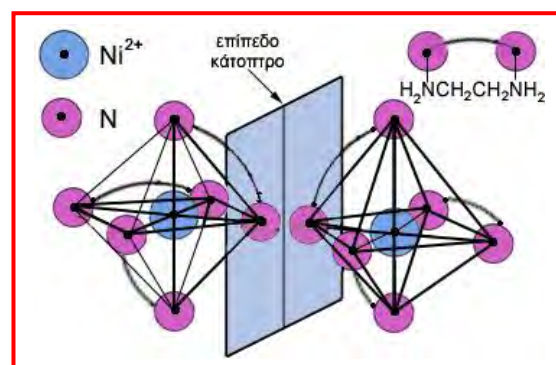
- **Οπτική Ισομέρεια** (αγγλ. optical isomerism, γαλλ. isomérisme optique): Ορισμένα σύμπλοκα απαντούν με δύο στερεοϊσομερείς μορφές, οι οποίες έχουν μεταξύ τους **σχέση ειδώλου-αντικειμένου ως προς επίπεδο κάτοπτρο**. Την ίδια σχέση έχουν τα δύο χέρια ενός ανθρώπου,



Σχήμα 5.11: Γεωμετρικά ισομερή του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

που, αν και μοιάζουν μεταξύ τους, όπως κι αν περιστραφούν, δεν είναι δυνατό να συμπέσουν και να ταυτισθούν το ένα με το άλλο. Αυτό το είδος ομοιότητας ονομάζεται ως εκ τούτου **χειρομορφία** (αγγλ. chirality, γαλλ. chiralité) και τα **οπτικά ισομερή**

(αγγλ. optical isomers, γαλλ. isomères optiques), γνωστά και ως **εναντιομερή** (αγγλ. enantiomers, γαλλ. enantiomères), χαρακτηρίζονται ως **χειρόμορφα** (αγγλ. & γαλλ. chiral).



Σχήμα 5.12: Οπτικά ισομερή του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$

Οπτική ισομέρεια είναι δυνατό να παρατηρηθεί σε **τετραεδρικά σύμπλοκα**, όταν π.χ. το κεντρικό άτομο συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, και – συνηθέστερα – σε **οκταεδρικά σύμπλοκα** συχνά σε συνδυασμό και με τη γεωμετρική ισομέρεια.

Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζονται τα οπτικά ισομερή του οκταεδρικού συμπλόκου τρις(αιθυλενο-διαμινο)-νικελίου (II): $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{2+}$. Στο Σχήμα 5.13, εξ άλλου, απεικονίζονται τα στερεοϊσομερή (γεωμετρικά και οπτικά) του οκταεδρικού συμπλόκου δις(αιθυλενο-διαμινο)-διχλωρο-νικελίου (II): $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$. Διαπιστώνεται ότι με κατάλληλη περιστροφή

υπάρχει πλήρης ταύτιση ειδώλου-αντικειμένου για το *trans* ισομερές. Δεν συμβαίνει, όμως, το ίδιο για το *cis* ισομερές και ως εκ τούτου αυτό υφίσταται με δύο εναντιομερείς μορφές (οπτικά ισομερή).

Τα οπτικά ισομερή σύμπλοκα – σε αντίθεση με τα γεωμετρικά – παρουσιάζουν εν γένει ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, διαφέροντας μόνο ως προς τη **στροφική ικανότητά** τους: ενώσεις **οπτικώς ενεργές**, που στρέφουν **κατά ίσες και αντίθετες γωνίες** το επίπεδο του πολωμένου φωτός.

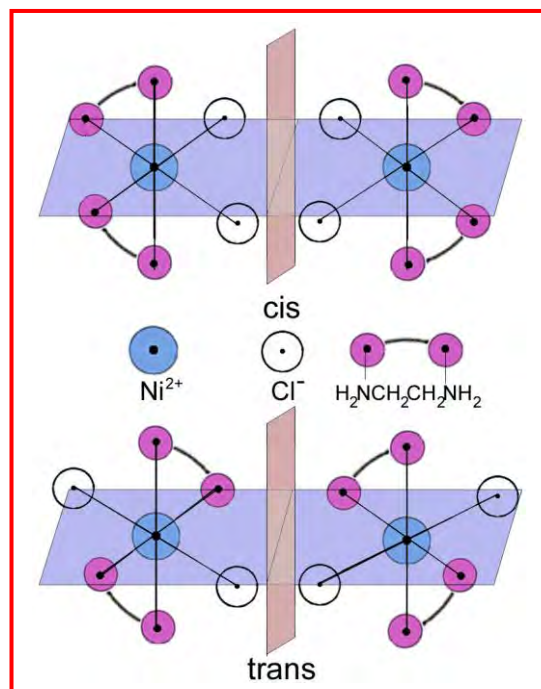
Έτσι, το ένα από τα δύο εναντιομερή είναι **δεξιόστροφο** (*d* ή *+*) και το άλλο **αριστερόστροφο** (*l* ή *-*).

Ένα οποιοδήποτε μίγμα ισομοριακών ποσοτήτων δύο εναντιομερών ονομάζεται **ρακεμικό μίγμα** (αγγλ. racemic mixture, γαλλ. mélange racémique). Τα ρακεμικά μίγματα είναι **οπτικώς ανενεργά**, επειδή τα στροφικά αποτελέσματα των συστατικών τους είναι ίσα και αντίθετα και, επομένως, αλληλοαναιρούνται.

Όταν ένα σύμπλοκο με την ιδιότητα της οπτικής ισομέρειας παρασκευάζεται από οπτικώς ανενεργές ουσίες, προκύπτει ρακεμικό μίγμα, καθώς δεν υπάρχει ιδιαίτερος λόγος να ευνοηθεί ο σχηματισμός του ενός από τα δύο οπτικά ισομερή. Η χημική συμπεριφορά των οπτικών ισομερών, πάντως, διαφοροποιείται, όταν αυτά αντιδρούν με οπτικώς ενεργές ουσίες. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για το διαχωρισμό των συστατικών ενός ρακεμικού μίγματος.

5.1.5 Δομή συμπλόκων ενώσεων: χημικοί δεσμοί. Τα σύμπλοκα, εκτός από το χαρακτηριστικό της ισομέρειας, εμφανίζουν και ορισμένες άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως είναι:

- Οι **μαγνητικές ιδιότητες**: Πολλές σύμπλοκες ενώσεις είναι **παραμαγνητικές**, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων στην ηλεκ-



Σχήμα 5.13: Γεωμετρικά και οπτικά ισομερή του οκταεδρικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$

τρονική δομή τους (βλ. τ.Ι: σελ. 70-71). Συγκεκριμένα, το κεντρικό άτομο του συμπλόκου, που συνήθως ανήκει σε ένα στοιχείο μετάπτωσης, είναι δυνατό να διατηρεί ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια d , ο ακριβής αριθμός των οποίων είναι δυνατό να προσδιορισθεί με κατάλληλες μαγνητικές μετρήσεις. Έτσι, διαπιστώνεται π.χ. ότι το σύμπλοκο του Co^{3+} με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^6$ με την αμμωνία: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ είναι *διαμαγνητικό*, ενώ εκείνο του ίδιου μεταλλοκατιόντος με τα ανιόντα φθορίου: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ είναι *παραμαγνητικό*. Συνάγεται, επομένως, ότι το ίδιο κεντρικό άτομο ανάλογα με τη φύση των υποκαταστατών, με τους οποίους αναπτύσσει χημικούς δεσμούς, είναι δυνατό να διατηρεί ή όχι ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονική δομή του.

- Το **χρώμα**: Οι περισσότερες σύμπλοκες ενώσεις έχουν ζωηρά χρώματα. Το χρώμα οφείλεται στην απορρόφηση του φωτός στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η οποία συνδέεται άμεσα με την ηλεκτρονική δομή της ένωσης. Έτσι, διαπιστώνεται ότι τα σύμπλοκα του ίδιου κεντρικού ατόμου με διαφορετικούς υποκαταστάτες διαφέρουν ως προς το χρώμα τους. Επίσης, ακόμη και ο διαφορετικός τρόπος σύνδεσης των υποκαταστατών με το κεντρικό άτομο (ισομερή δέσμευσης) ή η διαφορετική διάταξή τους στο χώρο (γεωμετρικά ισομερή) είναι δυνατό να οδηγήσει σε σύμπλοκα διαφορετικού χρώματος (βλ. σελ. 12-13). Ο αριθμός οξειδωσης, τέλος, του κεντρικού ατόμου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του χρώματος του συμπλόκου. Παρατηρείται, έτσι, ότι μεταλλοκατιόντα με υποστιβάδες d κενές (π.χ. Ti^{4+}) ή πλήρεις (π.χ. Zn^{2+}) σχηματίζουν μόνο άχρωμα σύμπλοκα.

Για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων είναι απαραίτητη η γνώση της φύσης των *χημικών δεσμών*, που αναπτύσσονται ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης έχουν διατυπωθεί οι ακόλουθες θεωρίες:

Ι. Η θεωρία της μοριακής σύνταξης. Είναι η πρώτη θεωρία, που διατυπώθηκε από το *Βέρνερ* (Alfred Werner / 1893), για την ερμηνεία της δομής των συμπλόκων: Το κεντρικό άτομο του συμπλόκου φαίνεται να διαθέτει μεγαλύτερο σθένος απ' αυτό, με το οποίο απαντά στις μη σύμπλοκες ενώσεις του. Π.χ. ο

λευκόχρυσος στην ένωση $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ – στην οποία σήμερα αποδίδεται ο χημικός τύπος $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – φαίνεται να έχει σθένος 8.

Ο Βέρνερ δέχτηκε ότι τα άτομα των μετάλλων έχουν δύο σθένη: **κύριο** και **δευτερεύον**. Το πρώτο συμπίπτει με τον αριθμό οξείδωσης του μετάλλου, ενώ το δεύτερο με τον αριθμό μοριακής σύνταξής του, όταν σχηματίζει σύμπλοκα.

Παράδειγμα: Στο σύμπλοκο άλας $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ο λευκόχρυσος έχει κύριο σθένος 2, μέσω του οποίου σχηματίζει ιοντικό δεσμό με τα δύο από τα τέσσερα ανιόντα Cl^- , και δευτερεύον σθένος 6, που του επιτρέπει να ενώνεται με τα τέσσερα μόρια NH_3 και τα άλλα δύο ανιόντα Cl^- . Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι κατά την επίδραση περίσσειας διαλύματος AgNO_3 σε διάλυμα 1 mol του άλατος αυτού καταβυθίζονται 2 mol AgCl .

Η θεωρία της μοριακής σύνταξης, αν και διατυπώθηκε αρκετά χρόνια πριν από την ηλεκτρονική θεωρία του σθένους, την πρώτη αξιόλογη θεωρία σχετικά με την περιγραφή των χημικών δεσμών, επέτρεψε την ερμηνεία αρκετών πειραματικών αποτελεσμάτων όπως επίσης και ορισμένων χαρακτηριστικών των συμπλόκων, όπως είναι η ύπαρξη *ισομερών ιοντισμού* (βλ. σελ. 11) και η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων τους. Είναι, όμως, ανεπαρκής ως προς την ερμηνεία της δομής και άλλων σημαντικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, όπως το χρώμα και οι μαγνητικές τους ιδιότητες.

Ο Βέρνερ με βάση τη θεωρία του, οδηγήθηκε σε συμπεράσματα σχετικά με τη γεωμετρία των συμπλόκων ενώσεων. Έτσι, αποδέχτηκε ότι τα σύμπλοκα π.χ. του Co^{3+} χαρακτηρίζονται από οκταεδρική γεωμετρία με συνέπεια πολλά απ' αυτά να εμφανίζουν την ιδιότητα της *γεωμετρικής ισομέρειας*. Κατάφερε μάλιστα να απομονώσει τα *cis* και *trans* γεωμετρικά ισομερή αρκετών συμπλόκων του Co^{3+} , όπως π.χ. του τετραμμινο-διχλωρο-κοβαλτίου (III): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ (βλ. σελ. 13): το *trans* ισομερές αυτού του συμπλόκου ήταν ήδη γνωστό· προκειμένου, λοιπόν, να επιβεβαιώσει τη θεωρία του, επιδίωξε και πέτυχε την παρασκευή και απομόνωση και του *cis* ισομερούς. Ερμήνευσε επίσης με βάση τη θεωρία του τη *στροφική ικανότητα* ορισμένων συμπλόκων (*οπτική ισομέρεια* / βλ. σελ. 14-15), συνδέοντάς την με την οκταεδρική γεωμετρία τους. Ο Βέρνερ τιμήθηκε το 1913 με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για τη σημαντική συμβολή του στη μελέτη των συμπλόκων ενώσεων.

II. Η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους. Για τη μελέτη των χημικών δεσμών στα σύμπλοκα με την ηλεκτρονική θεωρία του σθένους (βλ. τ.Ι: σελ. 164-165) γίνεται διάκριση ανάμεσα σε *σύμπλοκα ομοιοπολικής και ιοντικής κατασκευής*:

- Σύμπλοκα ομοιοπολικής κατασκευής: Ο Βρετανός Χημικός *Σίντζγουϊκ* (N. V. Sidgwick), εφαρμόζοντας την ηλεκτρονική θεωρία του σθένους για την περιγραφή της δομής των συμπλόκων ενώσεων, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός τους είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης *ημιπολικών δεσμών* (βλ. τ.Ι: σελ.178-180 & τ.ΙΙ: σελ. 2) ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες, ώστε το πρώτο να αποκτήσει ή τουλάχιστον να προσεγγίσει τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου.

Πράγματι, καθώς τα κεντρικά άτομα των συμπλόκων ανήκουν συνήθως σε *στοιχεία μετάπτωσης*, διαθέτοντας π.χ. μια υποστιβάδα *d* εν μέρει συμπληρωμένη, η ηλεκτρονική δομή τους απέχει σημαντικά από τη δομή ευγενούς αερίου. Συνιστούν, επομένως, *οξεία κατά Λιούις*, δηλαδή *δέκτες* ζευγών ηλεκτρονίων. Οι υποκαταστάτες, εξάλλου, μόρια ή ανιόντα *δότες* ζευγών ηλεκτρονίων (*βάσεις κατά Λιούις*), μοιράζονται με το κεντρικό άτομο τα ζεύγη ηλεκτρονίων, που αυτοί διαθέτουν. Έτσι, το κεντρικό άτομο τείνει να αποκτήσει την ηλεκτρονική δομή του επόμενου ευγενούς αερίου.

Στον *Πίνακα 5.3* αναφέρονται παραδείγματα μεταλλοκατιόντων, τα οποία, προσλαμβάνοντας τον κατάλληλο αριθμό υποκαταστατών, αποκτούν τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου.

Πίνακας 5.3

Κατιόντα, που αποκτούν δομή ευγενούς αερίου

Κατιόν	Αριθμός ηλεκτρονίων	Αριθμός μοριακής σύνταξης	Αριθμός προσλαμβανόμενων ηλεκτρονίων	Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων
${}_{26}\text{Fe}^{2+}$	24	6	12	36 (Kr)
${}_{27}\text{Co}^{3+}$	24	6	12	36 (Kr)
${}_{29}\text{Cu}^{+}$	28	4	8	36 (Kr)
${}_{30}\text{Zn}^{2+}$	28	4	8	36 (Kr)
${}_{42}\text{Mo}^{4+}$	38	8	16	54 (Xe)
${}_{46}\text{Pd}^{4+}$	42	6	12	54 (Xe)
${}_{77}\text{Ir}^{3+}$	74	6	12	86 (Rn)
${}_{78}\text{Pt}^{4+}$	74	6	12	86 (Rn)

Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου, πάντως, δεν εξαρτάται μόνο από την τάση του κεντρικού ατόμου να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου αλλά και από τον *αριθμό μοριακής σύνταξης*, που τό χαρακτηρίζει και, κατά συνέπεια, από την τάση ανάπτυξης συγκεκριμένης *γεωμετρίας* (π.χ. γραμμικής, επίπεδης, τετραγωνικής, τετραεδρικής, οκταεδρικής κ.ά.). Στον *Πίνακα 5.4* παρατίθενται παραδείγματα ιόντων, τα οποία μετά το σχηματισμό συμπλόκου αποκτούν ηλεκτρονική δομή όχι ακριβώς του επόμενου ευγενούς αερίου αλλά παραπλήσια μ' αυτήν, δηλαδή που *ελαφρώς* είτε την υπερβαίνουν είτε υπολείπονται απ' αυτήν. Τα σύμπλοκα αυτά είναι εν γένει μικρότερης σταθερότητας εκείνων, τα κεντρικά άτομα των οποίων αποκτούν ακριβώς δομή ευγενούς αερίου (π.χ. ιόντα *Πίνακα 5.3*).

Πίνακας 5.4

Κατιόντα, που δεν αποκτούν τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου (Kr: 36) αλλά την προσεγγίζουν

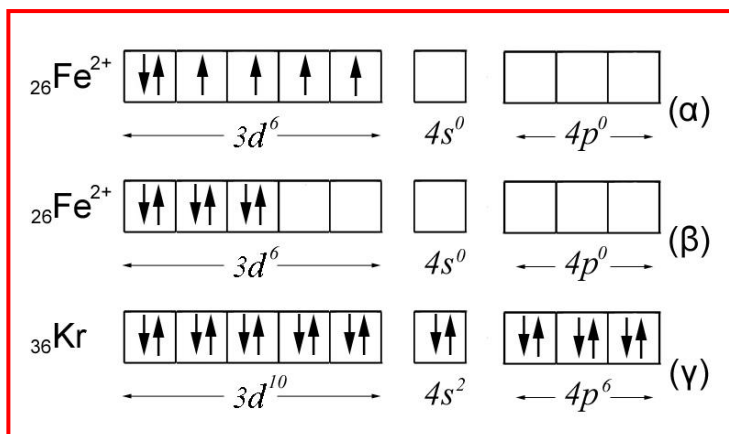
Κατιόν	Αριθμός ηλεκτρονίων	Αριθμός μοριακής σύνταξης	Αριθμός προσλαμβανόμενων ηλεκτρονίων	Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων
${}_{24}\text{Cr}^{3+}$	21	6	12	33
${}_{26}\text{Fe}^{3+}$	23	6	12	35
${}_{27}\text{Co}^{2+}$	25	6	12	37
${}_{28}\text{Ni}^{2+}$	26	6	12	38
${}_{29}\text{Cu}^{2+}$	27	4	8	35
${}_{30}\text{Zn}^{2+}$	28	6	12	40

Παραδείγματα:

- ♦ **Δομή** εξακυανο-σιδηρικού (II) (σιδηροκυανιούχου) ανιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: ο σίδηρος (${}_{26}\text{Fe}$) με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^64s^24p^0$ μετατρέπεται αρχικά σε κατιόν Fe^{2+} , αποβάλλοντας τα δύο ηλεκτρόνια $4s$ της εξώτατης στιβάδας του (*Σχήμα 5.14α*). Παρουσία των υποκαταστατών τα τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια της υποστιβάδας $3d$ ανακατατάσσονται σε ζεύγη, καταλαμβάνοντας τα τρία από τα πέντε τροχιακά της (*Σχήμα 5.14β*). Με την προσφορά 6 ζευγών ηλεκτρονίων από 6 ανιόντα $:\text{CN}^-$ (βλ. τ.Ι: σελ. 179) για την ανάπτυξη 6 ημιπολικών δεσμών, ο σίδηρος **αποκτά τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου**, του ${}_{36}\text{Kr}$ (*Σχήμα 5.14γ*), συμπληρώνοντας με

ζεύγη ηλεκτρονίων τα άλλα δύο κενά τροχιακά $3d$ και τα επίσης κενά τροχιακά $4s$ και $4p$.

- ♦ **Δομή** εξαμμινο-κοβαλτίου (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: το κατιόν Co^{3+} με ηλεκτρονική δομή ίδια μ' αυτήν του Fe^{2+} (Πίνακας 5.3), προσλαμ-

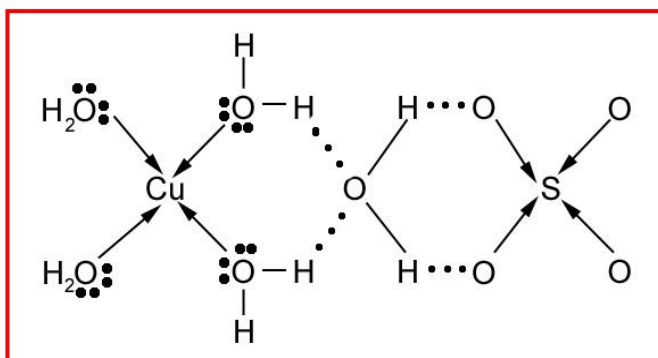


Σχήμα 5.14: Τροποποίηση της ηλεκτρονικής δομής του Fe κατά το σχηματισμό του συμπλόκου

βάλλοντας 6 μόρια :NH_3 για την ανάπτυξη 6 ημιπολικών δεσμών, επίσης αποκτά τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου (^{36}Kr).

- ♦ **Δομή** ένυδρου θειικού τετραϋδρο-χαλκού $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ο ένυδρος θειικός χαλκός, γνωστός και με την εμπειρική ονομασία *γαλαζόπετρα*, που περιγράφεται συνήθως από το χημικό τύπο:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, είναι στην πραγματικότητα ένα ένυδρο σύμπλοκο άλας. Πράγματι [10], καθώς το κατιόν Cu^{2+} χαρακτηρίζεται από αριθμό μοριακής σύνταξης 4, συνδέεται με ημιπολικούς δεσμούς με τέσσερα μόρια νερού ($\text{H}_2\text{O} \ddot{\text{O}} \text{:}$) μέσω του ενός από τα 2



Σχήμα 5.15: Δομή του ένυδρου θειικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

ζεύγη ηλεκτρονίων, που καθένα απ' αυτά διαθέτει. Έτσι, το κεντρικό άτομο αποκτά ηλεκτρονική δομή 35 συνολικά ηλεκτρονίων: στα 27 ηλεκτρόνια του προστίθενται άλλα 8, που προσφέρονται από τα 4 μόρια υποκαταστατών (βλ. Πίνακα 5.4), απέχοντας πολύ λίγο από τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου (^{36}Kr). Το πέμπτο μόριο H_2O , εξάλλου, συνδέεται με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου τόσο με το σύμπλοκο κατιόν $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ όσο και με το θειικό ανιόν SO_4^{2-} (Σχήμα 5.15).

- **Σύμπλοκα ηλεκτροστατικών έλξεων**: Η ηλεκτρονική θεωρία του σθένους μπορεί ακόμη να εφαρμοσθεί για την περιγραφή της δομής ορισμένων συμπλόκων, ανάμεσα στα κεντρικό άτομο των οποίων και τους υποκαταστάτες ασκούνται δυνάμεις *ηλεκτροστατικής φύσης*. Σ' αυτά υποτίθεται ότι το κεν-

τρικό άτομο δεν μεταβάλλει την ηλεκτρονική δομή του. Έτσι, αν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια, αυτά εξακολουθούν να παραμένουν ασύζευκτα, προσδίδοντας στο σύμπλοκο *παραμαγνητική* συμπεριφορά. Υφίστανται δύο είδη συμπλόκων αυτής της κατηγορίας:

- ♦ *Ιοντικά σύμπλοκα*: Οι υποκαταστάτες είναι ανιόντα πολύ ηλεκτραρνητικών στοιχείων, όπως αλογόνων, π.χ. $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Έτσι, ανάμεσα σ' αυτούς και το κεντρικό άτομο αναπτύσσονται *ιοντικοί δεσμοί*. Η σταθερότητα αυτών των συμπλόκων συνδέεται με την ισχύ του ιοντικού δεσμού, η οποία είναι τόσο μεγαλύτερη όσο το κεντρικό άτομο αλλά και οι υποκαταστάτες έχουν μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο και μικρότερο μέγεθος (βλ. τ.Ι: σελ. 325).

Ο αριθμός των υποκαταστατών, που προσλαμβάνονται από το κεντρικό άτομο, δηλαδή ο αριθμός μοριακής σύνταξης, εξαρτάται επίσης από τα ηλεκτρικά φορτία και τις διαστάσεις των ιόντων, που συμμετέχουν στο σχηματισμό του συμπλόκου καθώς επίσης και από την τάση τους να σχηματίζουν κατά το δυνατό συμμετρικότερα συγκροτήματα.

- ♦ Σύμπλοκα με κεντρικά άτομα μεταλλοκατίοντα μικρού μεγέθους και μεγάλου ηλεκτρικού φορτίου και υποκαταστάτες *πολωμένα ουδέτερα μόρια*, όπως H_2O , αλκοόλες, NH_3 κ.ά.: π.χ. ενυδατωμένα κατίοντα $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ κλπ. Το κεντρικό άτομο συνδέεται με τους υποκαταστάτες με *ασθενείς χημικούς δεσμούς ιόντος-μονίμου διπόλου* (βλ. τ.Ι: σελ. 281).

Αδυναμίες της ηλεκτρονικής θεωρίας του σθένους: Κατά την περιγραφή των συμπλόκων ομοιοπολικής κατασκευής με την ηλεκτρονική θεωρία του σθένους πρέπει να γίνει κατανοητό, ότι οι ημιπολικοί δεσμοί, που υποτίθενται ότι αναπτύσσονται ανάμεσα στο (εντόνως «ηλεκτροθετικό») κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες, επιβάλλουν υψηλή συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στην περιοχή του πρώτου. Ο Πώλινγκ (Linus Carl Pauling), για να αμβλύνει αυτή την αντίφαση, δέχτηκε την ανάπτυξη ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες *πολωμένων ημιπολικών δεσμών*: τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων, τα οποία προσφέρονται από τον υποκαταστάτη, δεν ανήκουν εξίσου σ' αυτόν και στο κεντρικό άτομο, ώστε να μοιράζεται ισομερώς μεταξύ τους το ηλεκτρι-

κό φορτίο τους, αλλά βρίσκονται πιο κοντά στον υποκαταστάτη, δηλαδή έλκονται εντονότερα απ αυτόν, για να παρεμποδίζεται η συγκέντρωση υψηλού αρνητικού φορτίου στην περιοχή του κεντρικού ατόμου. Η παραδοχή αυτή του Πώλινγκ, γνωστή ως *αρχή της ηλεκτρονικής ουδετερότητας*, πρακτικά επιβάλλει στα σταθερά σύμπλοκα κάθε άτομό τους να μην έχει ηλεκτρικό φορτίο μεγαλύτερο (κατ' απόλυτη τιμή) από ± 1 .

Η άποψη του Πώλινγκ, περί των πολωμένων ημιπολικών δεσμών, δηλαδή ημιπολικών δεσμών με αισθητά εκφρασμένο ιοντικό χαρακτήρα, ενισχύεται από τη σύγκριση των *ηλεκτραρνητικοτήτων* (βλ. τ.Ι: σελ. 151-152) του κεντρικού ατόμου και του ατόμου του υποκαταστάτη, που προσφέρει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Πράγματι, το τελευταίο, καθώς προέρχεται από στοιχεία με μεγάλη σχετικά ηλεκτραρνητικότητα (όπως C, π.χ. στα ανιόντα $:\text{CN}^-$, N, π.χ. στα μόρια $:\text{NH}_3$, O π.χ. στα μόρια $\text{H}_2\text{O}:$ κ.ά.) έλκει ισχυρότερα προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του χημικού δεσμού.

III. Η θεωρία του δεσμού σθένους. Γενικά. Η δομή των συμπλόκων είναι δυνατό να περιγραφεί με ιδιαίτερη επιτυχία με τη βοήθεια της (κβαντικής) *θεωρίας του δεσμού σθένους* (VB) (βλ. τ.Ι: σελ. 197-231). Η θεωρία αυτή προβλέπει, μεταξύ των άλλων, ότι ένας ομοιοπολικός δεσμός ανάμεσα σε δύο άτομα μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της *επικάλυψης* κάποιου τροχιακού του ενός ατόμου, το οποίο διαθέτει ένα *μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων*, με ένα κενό τροχιακό του άλλου ατόμου. Έτσι, τα δύο άτομα μοιράζονται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο προσφέρθηκε *μόνο από το ένα απ' αυτά*. Πρόκειται, δηλαδή, για την ανάπτυξη ενός *ημιπολικού δεσμού* (βλ. τ.Ι: σελ. 197-198, 227 & 229).

Στα σύμπλοκα, ειδικότερα, ένας χημικός δεσμός ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και έναν υποκαταστάτη είναι *ημιπολικός δεσμός*, που αναπτύσσεται από



Σχήμα 5.16: Ανάπτυξη ημιπολικών δεσμών ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες ενός συμπλόκου

την αξονική επικάλυψη (σ δεσμός) ενός κενού υβριδικού τροχιακού του κεντρικού ατόμου και ενός υβριδικού τροχιακού του υποκαταστάτη, το οποίο περιέχει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.16).

Τα κενά υβριδικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου ενός συμπλόκου, τα οποία μπορούν να πάρουν μέρος στην ανάπτυξη ημιπολικών δεσμών με τους υποκαταστάτες, προκύπτουν συνήθως από την υβριδίωση ενός τροχιακού s της εξώτατης στιβάδας (n) του ατόμου με ένα, δύο ή τρία τροχιακά p της ίδιας (n) στιβάδας (υβριδίωση sp , sp^2 & sp^3 αντίστοιχα) ή ακόμη και με ένα, δύο ή περισσότερα τροχιακά d της ίδιας (n) ή της προηγούμενης ($n-1$) στιβάδας (π.χ. υβριδίωση dsp^2 , sp^3d , d^2sp^3 , ή sp^3d^2 , sp^3d^3 κλπ.). Ο τύπος της υβριδίωσης, που

Πίνακας 5.5

Συνήθεις τύποι υβριδίωσης τροχιακών κεντρικών ατόμων συμπλόκων και αντίστοιχη διάταξη υποκαταστατών τους στο χώρο

Τύπος υβριδίωσης	Αριθμός μοριακής σύνταξης	Διάταξη υποκαταστατών	Παράδειγμα
sp	2	γραμμική	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	επίπεδη τριγωνική	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	τετραεδρική	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	επίπεδη τετραγωνική	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
sp^3d	5	τριγωνικής αμφιπυραμίδας	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
d^2sp^3	6	οκταεδρική	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
sp^3d^2	6	οκταεδρική	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
sp^3d^3	7	πενταγωνικής αμφιπυραμίδας	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$
sp^3d^4	8	δωδεκαεδρική	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

κάθε φορά ακολουθείται, καθορίζει, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.5, τον αριθμό μοριακής σύνταξης και, κατά συνέπεια, και τη γεωμετρία του συμπλόκου.

Η θεωρία του δεσμού σθένους εξηγεί επίσης με επιτυχία, εκτός από τη δομή, και τις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων: τα κεντρικά άτομά τους ανήκουν εν γένει σε στοιχεία μετάπτωσης. Έτσι, η παρουσία ή μη ασύζευκτων η-

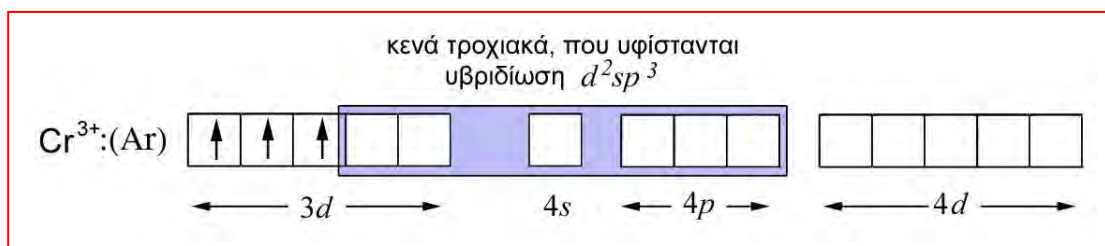
λεκτρονίων στην ηλεκτρονική δομή του συμπλόκου, στην οποία οφείλεται αντίστοιχα ο *παραμαγνητικός* ή *διαμαγνητικός* χαρακτήρας του, εξαρτάται από το πλήθος των ηλεκτρονίων της υποστιβάδας d του κεντρικού ατόμου.

Η εν συνεχεία μελέτη της δομής των συμπλόκων με τη θεωρία του δεσμού σθένους περιορίζεται στα σύμπλοκα με αριθμούς σύνταξης **4** (τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά) και **6** (οκταεδρικά), που είναι και τα συνηθέστερα.

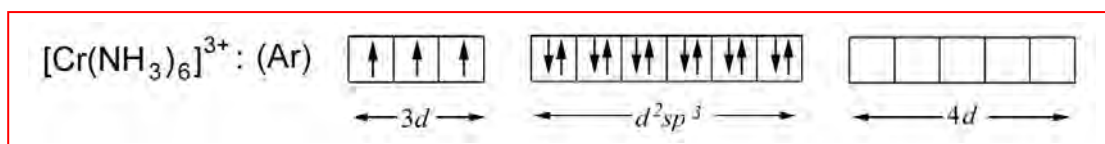
- Οκταεδρικά σύμπλοκα ($n = 6$). *Εσωτερικά και εξωτερικά σύμπλοκα.*

Παραδείγματα

- ♦ **Δομή** εξαμμινο-χρωμίου (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει, όπως όλα τα σύμπλοκα του χρωμίου, *παραμαγνητικό* χαρακτήρα, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων στην ηλεκτρονική δομή του. Πράγματι, το άτομο του χρωμίου ($_{24}\text{Cr}$) έχει ηλεκτρονική δομή: $(\text{Ar})3d^5 4s^1$ και το αντίστοιχο κατιόν $_{24}\text{Cr}^{3+}$: $(\text{Ar})3d^3$ ή αναλυτικά:



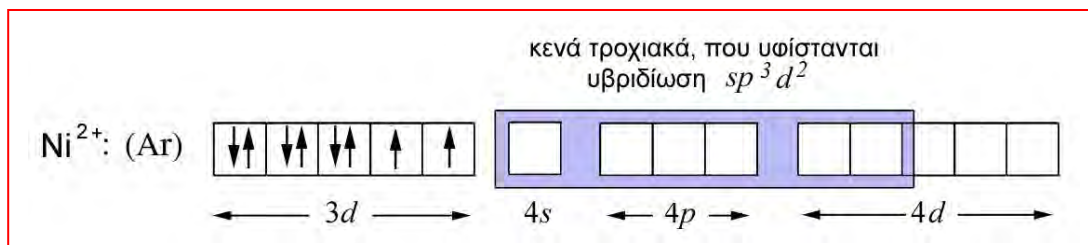
Κατά το σχηματισμό του συμπλόκου λαμβάνει χώρα υβριδίαση ανάμεσα στα δύο κενά τροχιακά $3d$, στο (κενό) τροχιακό $4s$ και στα τρία (κενά) τροχιακά $4p$ του κεντρικού ατόμου (υβριδίαση d^2sp^3). Δημιουργούνται, έτσι, **έξι** ισότιμα υβριδικά τροχιακά d^2sp^3 , κενά ηλεκτρονίων, καθένα από τα οποία επικαλύπτεται με ένα sp^3 υβριδικό τροχιακό του αζώτου ενός μορίου NH_3 , το οποίο περιέχει ένα *μη δεσμικό* ζεύγος ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα της επικάλυψης αυτής είναι η ανάπτυξη **έξι** ισότιμων *ημιπολικών δεσμών* του τύπου $d^2sp^3-sp^3$:



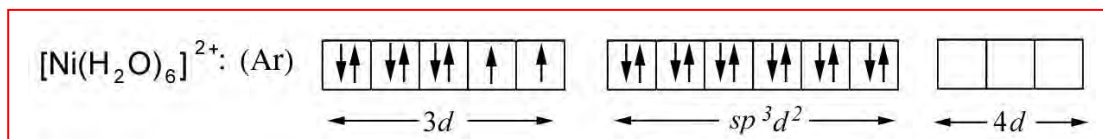
Καθώς τα έξι υβριδικά τροχιακά d^2sp^3 κατευθύνονται προς τις κορυφές οκταέδρου (*τετραγωνικής αμφιπυραμίδας*: βλ. τ.Ι: σελ. 227-228), το σύμπλοκο παρουσιάζει *οκταεδρική* γεωμετρία. Στο άτομο του χρωμίου, εξάλλου, παραμένουν

τρία ασύζευκτα $3d$ ηλεκτρόνια, τα οποία ευθύνονται για τον *παραμαγνητικό* χαρακτήρα του συμπλόκου.

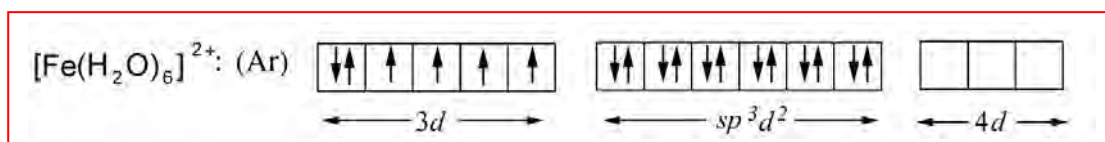
- ♦ **Δομή** εξαϋδρο-νικελίου (II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει επίσης *παραμαγνητικό* χαρακτήρα. Το άτομο του νικελίου ($_{28}\text{Ni}$) έχει ηλεκτρονική δομή: $(\text{Ar})3d^8 4s^2$ και το αντίστοιχο κατιόν $_{24}\text{Cr}^{3+}$: $(\text{Ar})3d^3$ ή αναλυτικά:



Κατά το σχηματισμό του συμπλόκου, το οποίο ομοίως παρουσιάζει *οκταεδρική συμμετρία*, λαμβάνει χώρα υβριδίσωση ανάμεσα στο (κενό) τροχιακό $4s$, στα τρία (κενά) τροχιακά $4p$ και στα δύο (κενά) τροχιακά $4d$ του κεντρικού ατόμου (υβριδίσωση sp^3d^2). Δημιουργούνται, έτσι, **έξι** ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp^3d^2 , κενά ηλεκτρονίων, καθένα από τα οποία επικαλύπτεται με ένα sp^3 υβριδικό τροχιακό του ατόμου του οξυγόνου ενός μορίου H_2O , το οποίο περιέχει ένα *μη δεσμικό* ζεύγος ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα της επικάλυψης αυτής είναι η ανάπτυξη **έξι** ισότιμων *ημιπολικών δεσμών* του τύπου $sp^3d^2-sp^3$:

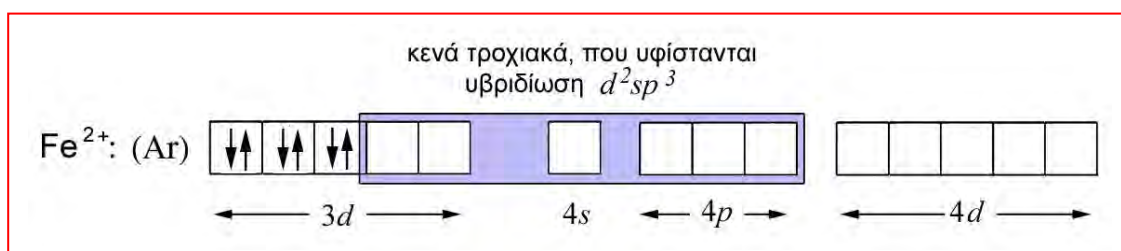


Στην περίπτωση αυτή αξίζει να σημειωθεί ότι στην υβριδίσωση δεν συμμετέχουν τα τροχιακά $3d$, όπως γίνεται στο $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, αλλά τα τροχιακά $4d$ της εξώτατης στιβάδας του κεντρικού ατόμου. Πράγματι, η υβριδίσωση γίνεται ανάμεσα σε κενά τροχιακά και τέτοια δεν υπάρχουν στην υποστιβάδα $3d$. Τυχόν αναδιάταξη των ηλεκτρονίων στα τροχιακά της υποστιβάδας $3d$, ώστε, κατά παράβαση του 1^{ου} κανόνα του Χουντ (βλ. τ.Ι: σελ. 69-70), να προκύψουν τέσσερα τροχιακά πλήρη (με ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο καθένα) και ένα κενό, και πάλι δεν θα ευνοούσε τη συμμετοχή αυτού του τροχιακού $3d$ στην υβριδίσωση: αφενός μεν η αναδιάταξη αυτή είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη κατά το ποσόν της *ενέργειας σύζευξης* των δύο μονήρων ηλεκτρονίων και αφετέρου, καθώς απαιτούνται δύο τροχιακά d για να πάρουν μέρος στην υβριδίσωση, πρέπει **και τα**



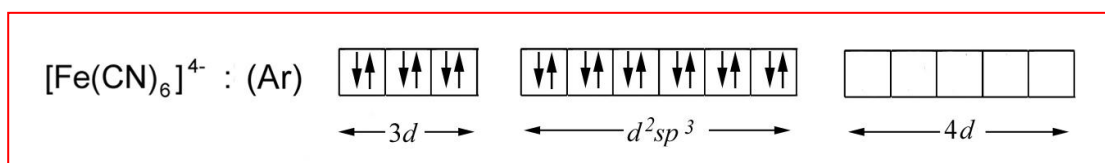
Στο άτομο του σιδήρου παραμένουν **τέσσερα** ασύζευκτα $3d$ ηλεκτρόνια, τα οποία ευθύνονται για τον *παραμαγνητικό* χαρακτήρα του συμπλόκου.

- ♦ **Δομή** εξακυανο-σιδηρικού (II) (σιδηροκυανιούχου) ανιόντος: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: το σύμπλοκο αυτό παρουσιάζει *διαμαγνητικό* χαρακτήρα, γεγονός που υποδηλώνει ότι όλα τα ηλεκτρόνια του είναι διατεταγμένα σε ζεύγη:



Πράγματι, το κατιόν ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ ακολουθεί τη *διεγερμένη* ηλεκτρονική δομή, στην οποία έχει λάβει χώρα *ανακατάταξη* των ηλεκτρονίων της $3d$ υποστιβάδας σε ζεύγη. Αυτή η δομή επιτρέπει την αξιοποίηση **όλων** των τροχιακών $3d$ του κεντρικού ατόμου για την ανάπτυξη χημικών δεσμών. Έτσι, δεν υπάρχει ανάγκη να χρησιμοποιηθούν για την υβριδίωση τροχιακά $4d$, όπως έγινε στην περίπτωση του $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, τα οποία είναι υψηλότερης ενέργειας.

Κατά το σχηματισμό του συμπλόκου λαμβάνει χώρα υβριδίωση ανάμεσα στα δύο κενά τροχιακά $3d$, στο (κενό) τροχιακό $4s$ και στα τρία (κενά) τροχιακά $4p$ του κεντρικού ατόμου (υβριδίωση $d^2sp^3 \rightarrow$ *εσωτερικό σύμπλοκο*). Δημιουργούνται, έτσι, **έξι** ισότιμα υβριδικά τροχιακά d^2sp^3 , κενά ηλεκτρονίων, καθένα από τα οποία επικαλύπτεται με ένα sp υβριδικό τροχιακό του άνθρακα ενός ανιόντος CN^- , το οποίο περιέχει ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Αποτέλεσμα της επικάλυψης αυτής είναι η ανάπτυξη έξι ισότιμων ημιπολικών δεσμών του τύπου d^2sp^3-sp :



Στο άτομο του σιδήρου δεν παραμένουν μονήρη ηλεκτρόνια, γεγονός που εξηγεί το *διαμαγνητικό* χαρακτήρα του συμπλόκου.

Συμπεράσματα

- ◆ Όλα τα (d) στοιχεία μετάπτωσης μπορούν κατ' αρχήν να δώσουν παραμαγνητικά σύμπλοκα, καθώς υφίστανται υβριδίωση sp^3d^2 , που τους αφήνει μερικά ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην d υποστιβάδα τους. Τα σύμπλοκα αυτά είναι εσωτερικά ή εξωτερικά, εφόσον το κεντρικό άτομο περιλαμβάνει μικρό (≤ 3) ή μεγάλο (≥ 6) αριθμό ηλεκτρονίων d αντίστοιχα στην προτελευταία ($n-1$) στιβάδα του.

- ◆ Μερικά στοιχεία μετάπτωσης, όπως ο σίδηρος, που έχουν περίπου κατά το ήμισυ συμπληρωμένη την d υποστιβάδα τους (με 4, 5, ή 6 ηλεκτρόνια), μπορούν, σε συνδυασμό με ορισμένους υποκαταστάτες, να σχηματίζουν διαμαγνητικά (εσωτερικά) σύμπλοκα.

Για το σκοπό αυτό συμμετέχουν στην υβριδίωση (d^2sp^3) τροχιακά d όχι της εξώτατης (n) αλλά της προτελευταίας ($n-1$) στιβάδας. Για να συμβεί αυτό πρέπει να προηγηθεί ανακατάταξη των ηλεκτρονίων σε ζεύγη στα τροχιακά της $(n-1)d$ υποστιβάδας. Η δομή αυτή, ωστόσο, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη κατά το ποσόν της ενέργειας σύζευξης των δύο μονήρων ηλεκτρονίων (βλ. σελ. 25).

- ◆ Από την άλλη μεριά όμως, η συμμετοχή τροχιακών $(n-1)d$, που είναι χαμηλότερης ενέργειας, συνεπάγεται την ανάπτυξη ισχυρότερων δεσμών ανάμεσα στο μέταλλο και τους υποκαταστάτες παρά αυτή των τροχιακών nd . Κατά συνέπεια, η ενέργεια χημικών δεσμών, που απελευθερώνεται, είναι πάντοτε μεγαλύτερη στην περίπτωση σχηματισμού εσωτερικών παρά εξωτερικών συμπλόκων.

Αν, επομένως, η ενέργεια χημικών δεσμών, η οποία αντιστοιχεί στο σχηματισμό εσωτερικού συμπλόκου, είναι αρκετά μεγάλη, ώστε, αφαιρούμενης της ενέργειας σύζευξης, το προκύπτον πλεόνασμα ενέργειας να είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια χημικών δεσμών, που αντιστοιχεί στο εξωτερικό σύμπλοκο (γι' αυτό δεν υφίσταται ενέργεια σύζευξης), τότε ευνοείται η ανάπτυξη του εσωτερικού συμπλόκου.

Συμπεράσματα (συνέχεια)

Αντίθετα, αν αυτή η διαφορά ενέργειας υπολείπεται της ενέργειας χημικών δεσμών του εξωτερικού συμπλόκου, τότε ευνοείται ο σχηματισμός του τελευταίου.

- ◆ Το μέγεθος της ενέργειας χημικών δεσμών, εξάλλου, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των υποκαταστατών. Υποκαταστάτες (όπως π.χ. τα ανιόντα CN^-), που τείνουν να σχηματίζουν πολύ ισχυρούς χημικούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο, οδηγούν σε πολύ υψηλές ενέργειες χημικών δεσμών, ευνοώντας την ανάπτυξη εσωτερικών συμπλόκων. Αντίθετα, υποκαταστάτες (όπως π.χ. τα μόρια H_2O , NH_3 κ.ά.), που συνδέονται με ασθενείς χημικούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο (βλ. τ.1: σελ. 281), οδηγούν σε μετρίως υψηλές ενέργειες χημικού δεσμού, ανεπαρκείς για την κάλυψη της ενέργειας σύζευξης των μονήρων ηλεκτρονίων της $(n-1)d$ υποστιβάδας και, επομένως, για την ανάπτυξη εσωτερικών συμπλόκων.

Σύμπλοκα υψηλού ή χαμηλού σπιν

Τα σύμπλοκα από πλευράς μαγνητικών ιδιοτήτων τους διακρίνονται:

- Σε παραμαγνητικά σύμπλοκα, εσωτερικά ή εξωτερικά: αυτά, καθώς διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη $(n-1)d$ υποστιβάδα τους, αναφέρονται και ως **σύμπλοκα υψηλού σπιν** (αγγλ. high-spin complexes).
- Σε εσωτερικά διαμαγνητικά σύμπλοκα, αναφερόμενα, καθώς δεν διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, και ως **σύμπλοκα χαμηλού σπιν** (αγγλ. low-spin complexes).

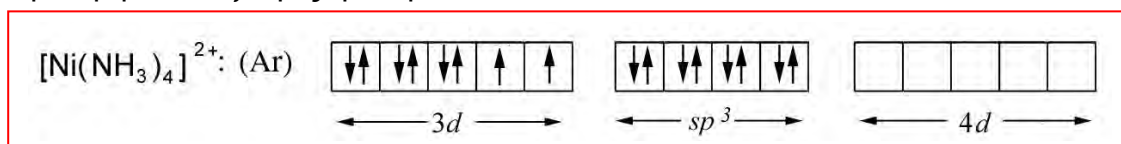
- **Τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα** ($n = 4$).

Τα σύμπλοκα με αριθμό σύνταξης **4** παρουσιάζουν είτε *τετραεδρική* είτε *επίπεδη τετραγωνική* γεωμετρία. Έχει διαπιστωθεί ότι απ' αυτά τα πρώτα είναι παραμαγνητικά (υψηλού σπιν), ενώ τα δεύτερα διαμαγνητικά (χαμηλού σπιν).

Παραδείγματα:

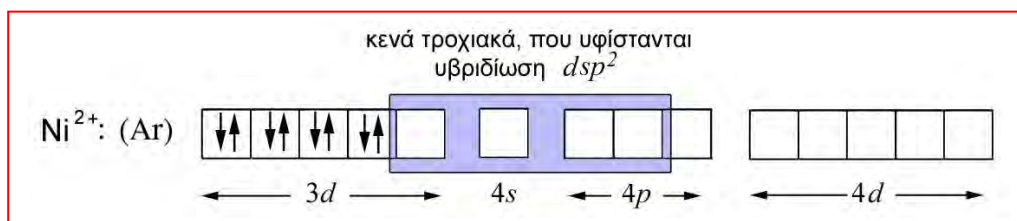
- ♦ **Δομή** τετραμμινο-νικελίου (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Το κατιόν Ni^{2+} , διαθέτει, όπως προαναφέρθηκε (βλ. σελ. 25), 8 ηλεκτρόνια (>6) στην $3d$ υποστιβάδα του, δύο από τα οποία είναι ασύζευκτα. Έτσι, σχηματίζει ως επί το πλείστον εξωτερικά οκταεδρικά σύμπλοκα (με αριθμό μοριακής σύνταξης 6) μόνο υψηλού σπιν, δηλαδή παραμαγνητικά (βλ. σελ. 28-29), όπως π.χ. το $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (βλ. σελ. 25).

Με ορισμένους υποκαταστάτες, όμως, το Ni^{2+} παρέχει σύμπλοκα με αριθμό μοριακής σύνταξης 4, όπως το $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, τα οποία είναι *υψηλού σπιν*, παρουσιάζοντας *παραμαγνητικό* χαρακτήρα. Πράγματι, η *τετραεδρική* γεωμετρία αυτού του συμπλόκου οφείλεται σε υβριδίσωση sp^3 του κεντρικού ατόμου του, ενώ παραμένουν τα δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια της $3d$ υποστιβάδας του. Το κεντρικό άτομο συνδέεται με τέσσερις ισότιμους ημιπολικούς δεσμούς του τύπου sp^3-sp^3 με τα άτομα του αζώτου των υποκαταστατών, καθένα από τα οποία προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων:

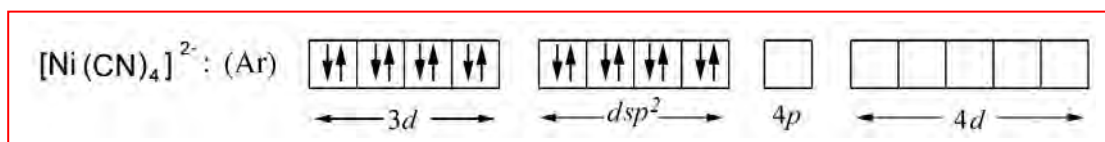


- ♦ **Δομή** τετρακυανο-νικελικού (II) ανιόντος $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, το οποίο είναι *εσωτερικό* σύμπλοκο *χαμηλού σπιν*, παρουσιάζοντας *διαμαγνητικό* χαρακτήρα. Η *επίπεδη τετραγωνική* γεωμετρία αυτού του συμπλόκου οφείλεται σε υβριδίσωση dsp^2 του ατόμου του νικελίου: τα τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά dsp^2 είναι τοποθετημένα στο ίδιο επίπεδο, καταλαμβάνοντας τις κορυφές τετραγώνου.

Πράγματι, καθώς τα ανιόντα CN^- τείνουν να σχηματίζουν πολύ ισχυρούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο (βλ. σελ. 28-29), η ενέργεια χημικών δεσμών είναι πολύ υψηλή, υπερκαλύπτουσα την απαιτούμενη ενέργεια για τη σύζευξη των δύο μονήρων ηλεκτρονίων της $3d$ υποστιβάδας, που λαμβάνει χώρα:



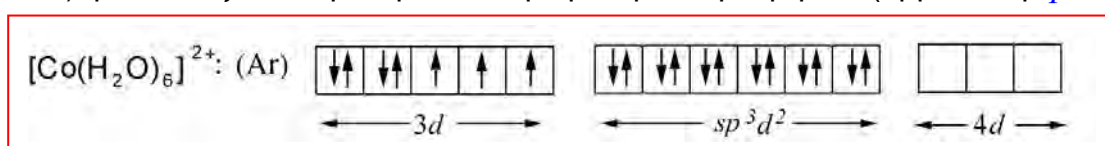
Έτσι, το κεντρικό άτομο δεν διαθέτει πλέον ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ μπορεί να συνδεθεί με τέσσερις ισότιμους ημιπολικούς δεσμούς του τύπου dsp^2-sp με τα άτομα του άνθρακα των υποκαταστατών, καθένα από τα οποία προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων:



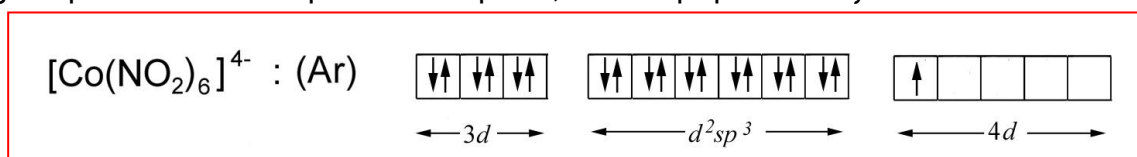
Αδυναμίες της θεωρίας του δεσμού σθένους: Η θεωρία του δεσμού σθένους περιγράφει με πολύ ικανοποιητικό τρόπο τη δομή των συμπλόκων και ερμηνεύει τη μαγνητική συμπεριφορά τους. Αδυνατεί, ωστόσο, να εξηγήσει ορισμένες ιδιότητές τους, όπως είναι το *χρώμα* των συμπλόκων, το οποίο είναι διαφορετικό ανάμεσα σε σύμπλοκα του ίδιου κεντρικού ατόμου με διαφορετικούς υποκαταστάτες (βλ. σελ. 16), η *ταχύτητα αντιδράσεων υποκατάστασης*, στις οποίες παίρνει μέρος το σύμπλοκο (βλ. σελ. 63-65 & κεφ. VI) κ.ά. Οι αδυναμίες αυτές δεν υφίστανται κατά τη μελέτη της δομής των συμπλόκων με τις δύο επόμενες θεωρίες: *του κρυσταλλικού πεδίου* και *του πεδίου των υποκαταστατών*.

Παράδειγμα. Το Co^{2+} σχηματίζει με τα μόρια νερού (H_2O) αφενός και με τα νιτρώδη ανιόντα (NO_2^-) αφετέρου δύο *παραμαγνητικά* σύμπλοκα, το εξαϋδρο-κοβάλτιο (II): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ και το εξανιτριτο-κοβαλτικό (II) ανιόν $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ αντίστοιχα, τα οποία διαφέρουν ως προς τη μαγνητική συμπεριφορά τους (φαίνεται ότι έχουν διαφορετικό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων) και ως προς το χρώμα τους.

Όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες η θεωρία του δεσμού σθένους παρέχει πλήρη ερμηνεία: Το $_{27}\text{Co}^{2+}$ με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^7$, σχηματίζει με τα μόρια H_2O το $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, *εξωτερικό σύμπλοκο υψηλού σπιν*, ανάλογο του $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (βλ. σελ. 26-27), με 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονική δομή του (υβριδίαση sp^3d^2):



Με τα ανιόντα NO_2^- , εξάλλου, που σχηματίζουν πολύ ισχυρούς δεσμούς με το κεντρικό άτομο, παρέχει ένα *χαμηλότερου σπιν εσωτερικό σύμπλοκο* με σύζευξη των 2 από τα 3 μονήρη ηλεκτρόνια της $3d$ υποστιβάδας του (υβριδίαση d^2sp^3), μεταθέτοντας το τρίτο απ' αυτά στην $4d$ υποστιβάδα, που παραμένει ασύζευκτο:



Δεν παρέχεται αντίστοιχα ικανοποιητική ερμηνεία του διαφορετικού χρώματος των δύο παραπάνω συμπλόκων.

IV. Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Γενικά. Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου [αγγλ. crystal field theory (CFT)] παρέχει μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα ερμηνεία της δομής και των ιδιοτήτων των συμπλόκων. Διατυπώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '30 από τους Μπέτε (Hans Albrecht Bethe) και Βαν Βλεκ (Jan Hasbrouck Van Vleck) για την περιγραφή της δομής των «ιοντικών» συμπλόκων (βλ. σελ. 21). Είκοσι χρόνια αργότερα επεκτάθηκε σε όλα τα σύμπλοκα.

Βασική ιδέα

Οι χημικοί δεσμοί ανάμεσα στο κεντρικό άτομο ενός συμπλόκου, το οποίο φέρει θετικό ηλεκτρικό φορτίο (κατιόν), και τους υποκαταστάτες του, που είναι αρνητικά φορτισμένα ιόντα (ανιόντα) ή δίπολα μόρια, είναι καθαρά αποτέλεσμα *ηλεκτροστατικών έλξεων*.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, σε αντίθεση με τη θεωρία του δεσμού σθένους, αγνοεί την ύπαρξη οποιουδήποτε ομοιοπολικού χαρακτήρα στους δεσμούς των συμπλόκων, οι οποίοι αντιμετωπίζονται ως *ιοντικοί δεσμοί*. Η παραδοχή αυτή οδηγεί στη διατύπωση ενός απλοποιημένου *ηλεκτροστατικού* προτύπου, που, ωστόσο, παρέχει ιδιαίτερος ικανοποιητικά αποτελέσματα.

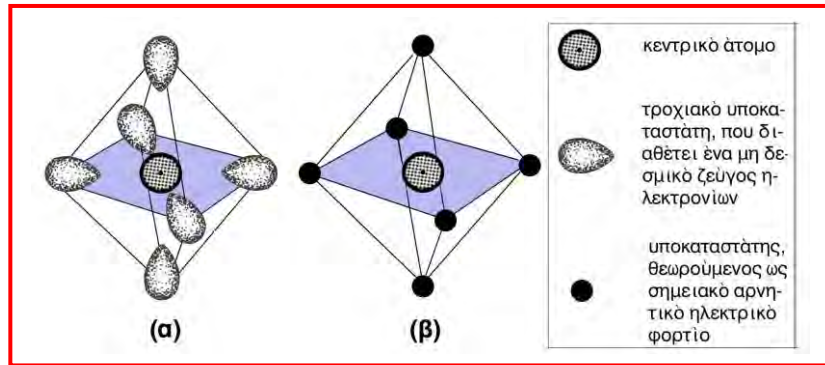
Είναι, πάντως, δυνατή η επεξεργασία της CFT με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών (βλ. τ.Ι: σελ. 232-279), ώστε να ληφθεί υπόψη ο όποιος ομοιοπολικός χαρακτήρας των δεσμών των συμπλόκων. Το αυστηρότερο πρότυπο, που έτσι προκύπτει, συνιστά τη *θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών*.

Γενικές αρχές. Σύμφωνα με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου:

- Οι υποκαταστάτες θεωρούνται ως *σημειακά αρνητικά ηλεκτρικά φορτία*, είτε *αυτοτελή*, όταν είναι ανιόντα (π.χ. CN^-), είτε *τμήματα ενός διπόλου*, αν πρόκειται για ουδέτερα πολωμένα μόρια (π.χ. H_2O , NH_3). Οφείλουν το φορτίο τους στα *μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων*, που διαθέτουν. Αυτοί περιβάλλουν συμμετρικά το θετικά φορτισμένο κεντρικό άτομο, από το οποίο έλκονται με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης.

Στο Σχήμα 5.17α απεικονίζεται η διάταξη των υποκαταστατών γύρω από το κεντρικό άτομο *οκταεδρικού* συμπλόκου: τροχιακά των υποκαταστατών με

ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του κεντρικού ατόμου. Στο Σχήμα 5.17β τα τροχιακά αυτά αντιμετωπίζονται ως σημειακά αρνητικά ηλεκτρικά φορτία.

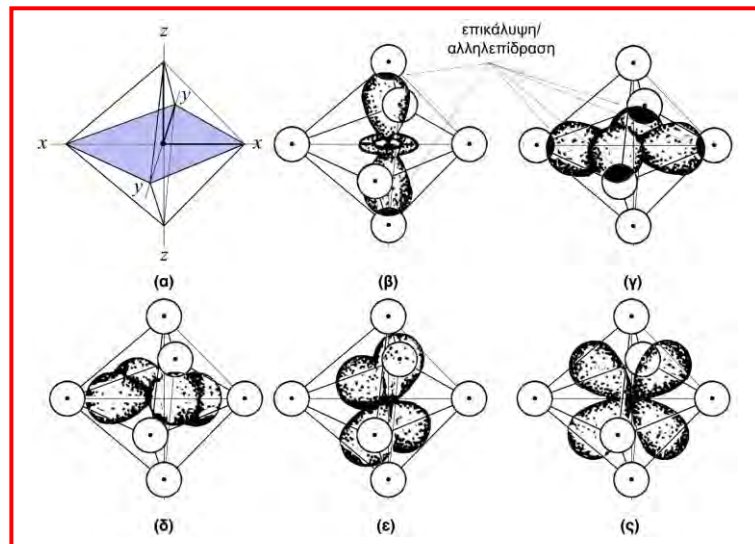


Σχήμα 5.17: Θεώρηση των υποκαταστατών ενός οκταεδρικού συμπλόκου ως σημειακών αρνητικών φορτίων

- Ο τρόπος συμμετρικής τοποθέτησης των υποκαταστατών εξαρτάται από τον αριθμό μοριακής σύνταξης (n) του κεντρικού ατόμου, ο οποίος καθορίζει τη γεωμετρία του συμπλόκου. Έτσι, για την περαιτέρω μελέτη επιλέγονται και πάλι τα οκταεδρικά ($n = 6$) και τα τετραεδρικά & επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα ($n = 4$), που είναι και τα συνηθέστερα.

Οκταεδρικά σύμπλοκα ($n = 6$)

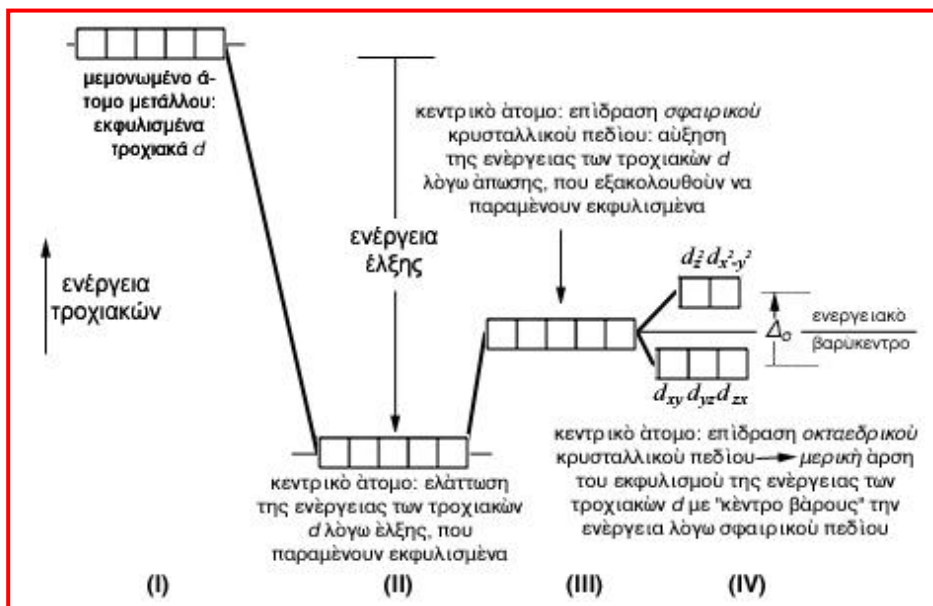
- Στα οκταεδρικά σύμπλοκα, σύμφωνα με την αρχή των αμοιβαίων απώσεων (βλ. τ.Ι: σελ. 191 & 196) τα έξι σημειακά αρνητικά φορτία, που αντιπροσωπεύουν τους υποκαταστάτες, προσανατολίζονται κατά τους άξονες (xx', yy', zz') ενός τρισσορθογώνιου συστήματος συντεταγμένων, περί τις κορυφές κανονικού οκταέδρου (Σχήμα 5.18α).



Σχήμα 5.18: Τα πέντε τροχιακά d στο οκταεδρικό περιβάλλον:

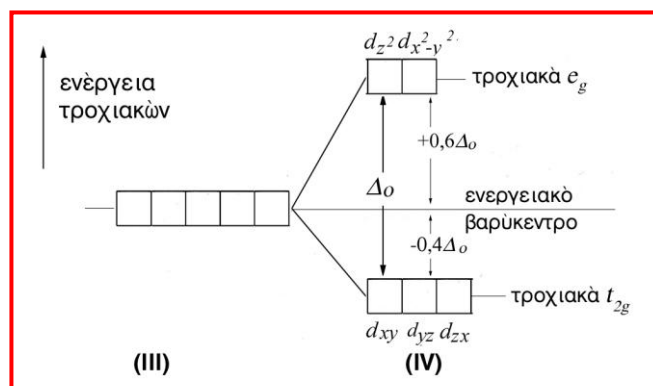
- (α) Προσανατολισμός των υποκαταστατών σε τρισσορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων.
 (β-ζ) Αλληλεπίδραση των υποκαταστατών με τα τροχιακά d_z^2 (β), $d_x^2-y^2$ (γ), d_{xy} (δ), d_{xz} (ε) και d_{yz} (ζ) του κεντρικού ατόμου. Αν και σημειακά, όπως έχει υποτεθεί, τα φορτία των υποκαταστατών απεικονίζονται με κύκλους, ώστε να φανεί καλλίτερα ο τρόπος αλληλεπίδρασης.

- Κατά μήκος των ίδιων αξόνων, εξάλλου, είναι επίσης προσανατολισμένα τα δύο από τα πέντε τροχιακά d του κεντρικού ατόμου (βλ. τ.Ι: σελ. 60-61 & Σχήμα 1.33) και συγκεκριμένα το τροχιακό d_z^2 , που κατευθύνεται κατά τον άξονα zz' , και το τροχιακό $d_{x^2-y^2}$, τα δύο ζεύγη λοβών του οποίου τοποθετούνται κατά μήκος των αξόνων xx' & yy' (Σχήμα 5.18β&γ).
- Τα άλλα τρία τροχιακά d του κεντρικού ατόμου, τα d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} , προσανατολισμένα κατά τις διχοτόμους των γωνιών xOy , yOz & xOz αντίστοιχα (τ.Ι: Σχήμα 1.33), δεν συμπίπτουν με τις διευθύνσεις των υποκαταστατών.
- Το ηλεκτρικό πεδίο, που δημιουργούν οι υποκαταστάτες και περιβάλλει το κεντρικό άτομο, γνωστό ως *κρυσταλλικό πεδίο* (αγγλ. crystal field, γαλλ. champ cristallin), επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τα d τροχιακά του, αναλόγως αν οι διευθύνσεις τους συμπίπτουν ή όχι με τις θέσεις των υποκαταστατών. Πράγματι, όπως απεικονίζεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 5.19:
 - ♦ Ανάμεσα στο θετικά φορτισμένο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες ασκείται κατ' αρχήν ελκτική δύναμη, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την ισότιμη ελάττωση της ενέργειας των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου (Σχήμα 5.19: κατάσταση II) σε σχέση με την ενέργεια, που είχαν στο μεμονωμένο άτομο, δηλαδή πριν από τη δημιουργία του συμπλόκου (Σχήμα 5.19: κατάσταση I). Τα τροχιακά, παρά την ελάττωση της ενέργειάς τους (ενέργεια έλξης), παραμένουν εκφυλισμένα.



Σχήμα 5.19:
Οι μεταβολές της ενέργειας των τροχιακών d ενός μεταλλοκατιόντος κάτω από την επίδραση οκταεδρικού κρυσταλλικού πεδίου

- ◆ Όμως, ανάμεσα στα ηλεκτρόνια, που ανήκουν στα τροχιακά d του κεντρικού ατόμου και τους υποκαταστάτες (σημειακά αρνητικά φορτία) ασκούνται απωστικές δυνάμεις, εξ αιτίας των οποίων *μετριάζεται* η ένταση των ελκτικών δυνάμεων. Έτσι, η ενέργεια των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου είναι στην πραγματικότητα μεγαλύτερη απ' αυτήν, που διαμορφώνεται από μόνη τη δράση των ελκτικών δυνάμεων.
- ◆ Αν το πεδίο από τη δράση των υποκαταστατών ήταν ομοιόμορφο (σφαιρικό), η παραπάνω αύξηση της ενέργειας των τροχιακών θα ήταν και πάλι *ισότιμη*, δηλαδή, παρά την αύξηση της ενέργειάς τους, τα τροχιακά θα συνέχιζαν να παραμένουν *εκφυλισμένα* (Σχήμα 5.19: κατάσταση III).
- ◆ Λόγω, όμως, της επίδρασης ενός *οκταεδρικού* κρυσταλλικού πεδίου, η αύξηση της ενέργειας των τροχιακών d δεν είναι ίδια για όλα: είναι μεγαλύτερη εκείνης, που αντιστοιχεί στην επίδραση σφαιρικού κρυσταλλικού πεδίου για εκείνα τα δύο τροχιακά d , οι διευθύνσεις των οποίων συμπίπτουν μ' αυτές των υποκαταστατών (d_z^2 & $d_{x^2-y^2}$), και μικρότερη για τα υπόλοιπα τρία (d_{xy} , d_{yz} & d_{zx}) (Σχήμα 5.19: κατάσταση IV).
- ◆ Η συνολική διαφορά ενέργειας (Δ_o) ανάμεσα στις δύο ομάδες τροχιακών d , γνωστή ως *ενέργεια διαφοροποίησης κρυσταλλικού πεδίου* (αγγλ. crystal field splitting) (ο δείκτης «ο» αναφέρεται σε οκταεδρικό πεδίο), είναι τόση, ώστε η συνολική ενέργεια των πέντε τροχιακών d να είναι ίση με τη συνολική τους ενέργεια, που θα είχαν, αν αλληλεπιδρούσαν με σφαιρικό κρυσταλλικό πεδίο, οπότε θα ήσαν *εκφυλισμένα*. Δηλαδή η συνολική αύξηση της ενέργειας των τροχιακών d_z^2 και $d_{x^2-y^2}$ θα είναι ίση με τη συνολική μείωση της ενέργειας των τροχιακών d_{xy} , d_{yz} & d_{zx} . Με άλλα λόγια, η ενέργεια των πέντε εκφυλισμένων τροχιακών της κατάστασης III αποτελεί το ενεργειακό *βαρύκεντρο* (αγγλ. & γαλλ. barycentre), ήτοι ένα



Σχήμα 5.20: Διαφοροποίηση της ενέργειας των τροχιακών d (μερική άρση εκφυλισμού) λόγω της αλληλεπίδρασής τους με οκταεδρικό κρυσταλλικό πεδίο

είδος «κέντρου βάρους» των ενεργειών των δύο ομάδων τροχιακών της κατάστασης IV (Σχήμα 5.19).

Πράγματι, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.20, μια πιο λεπτομερή περιγραφή της κατάστασης IV του Σχήματος 5.19, καθένα από τα τροχιακά d_z^2 και $d_{x^2-y^2}$ υφίσταται αύξηση της ενέργειάς του κατά $0,6 \cdot \Delta_0$, ενώ καθένα από τα d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} μείωση $0,4 \cdot \Delta_0$. Έτσι, $2 \cdot 0,6 \cdot \Delta_0 + (-3 \cdot 0,4 \cdot \Delta_0) = 0$. Η ποσότητα $Dq = 0,1 \cdot \Delta_0$ αναφέρεται ως *παράμετρος του κρυσταλλικού πεδίου* (αγγλ. crystal field parameter).

Ανακεφαλαίωση

Ένα οκταεδρικό κρυσταλλικό πεδίο, επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τα τροχιακά d του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου με συνέπεια να λαμβάνει χώρα μερική άρση του εκφυλισμού, που τα χαρακτηρίζει, δηλαδή διαφοροποίηση της ενέργειάς τους. Έτσι, χωρίζονται σε δύο ομάδες: μια ομάδα υψηλότερης ενέργειας (d_z^2 & $d_{x^2-y^2}$), τα τροχιακά e_g , και μια ομάδα χαμηλότερης ενέργειας (d_{xy} , d_{yz} & d_{zx}), τα τροχιακά t_{2g} .

- *Ισχύς κρυσταλλικού πεδίου.* Η ενέργεια διαφοροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου (Δ_0) εξαρτάται από τη φύση και το ηλεκτρικό φορτίο του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου και από τη φύση των υποκαταστατών. Το μέγεθός της είναι ενδεικτικό της *ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου* (αγγλ. crystal field strength, γαλλ. puissance du champ cristallin). Έτσι, μεγάλες τιμές της Δ_0 , δηλαδή μεγάλη ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στα τροχιακά e_g και t_{2g} , υποδηλώνουν επίδραση ενός *ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου* (αγγλ. strong crystal field, γαλλ. champ cristallin fort), ενώ μικρές τιμές της Δ_0 την επίδραση *ασθενούς κρυσταλλικού πεδίου* (αγγλ. weak crystal field, γαλλ. champ cristallin faible).

Στον Πίνακα 5.6 παρέχονται οι τιμές της ενέργειας διαφοροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (Δ_0) για ορισμένους συνδυασμούς υποκαταστατών και κεντρικών ατόμων των στοιχείων μετάπτωσης $3d$.

Επεξήγηση συμβόλων

Τα σύμβολα e_g και t_{2g} , προερχόμενα από την κβαντομηχανική, αναφέρονται σε χαρακτηριστικά *συμμετρίας* των αντίστοιχων τροχιακών. Συγκεκριμένα:

- Με τα γράμματα e και t συμβολίζεται το *πλήθος* των *εκφυλισμένων* τροχιακών ορισμένης ενεργειακής στάθμης: **2** ή **3** αντίστοιχα.
- Ο δείκτης g , προερχόμενος από τη γερμανική λέξη “gerade” (= άρτιος), υποδηλώνει ότι η κυματοσυνάρτηση $\psi = \psi(x,y,z)$ δεν αλλάζει πρόσημο κατά την αντικατάσταση των συντεταγμένων χώρου (x,y,z) από τις συμμετρικές τους ως προς την αρχή των αξόνων $(-x,-y,-z)$, δηλαδή παραμένει η ίδια κατά τη μετάβαση από ένα σημείο του χώρου διαμέσου του πυρήνα στο συμμετρικό του ως προς αυτόν. Δείχνει, επομένως, ότι το τροχιακό χαρακτηρίζεται από *άρτια ισοτιμία*. Στις περιπτώσεις *περιπτής ισοτιμίας* χρησιμοποιείται ο δείκτης u (\leftarrow “ungerade” = περιττός).

Οι δείκτες g και u έχουν νόημα, κατά συνέπεια, σε συστήματα, όπου υφίσταται κέντρο συμμετρίας (αναστροφής), όπως είναι τα *οκταεδρικά* σύμπλοκα. Αντίθετα δεν εμφανίζονται στα σύμβολά των τροχιακών των τετραεδρικών (βλ. σελ. 50) και των επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων, τα οποία δεν διαθέτουν τέτοιο κέντρο συμμετρίας.

- Ο δείκτης “2”, τέλος, αναφέρεται σε πρόσθετα στοιχεία συμμετρίας των αντίστοιχων τροχιακών.

Ισοτιμία

Στην κβαντομηχανική, χαρακτηριστική ιδιότητα μιας κυματοσυνάρτησης (αγγλ. **parity**, γαλλ. **parité** \rightarrow σύμβολο P), που καθορίζει τη συμπεριφορά της κατά τη διαδικασία της *αναστροφής* (αγγλ. & γαλλ. *inversion*), δηλαδή της αντικατάστασης των τριών συντεταγμένων χώρου από τις συμμετρικές τους ως προς την αρχή των αξόνων. Αν η κυματοσυνάρτηση δεν αλλάζει σημείο [$\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)$], η ισοτιμία χαρακτηρίζεται ως *άρτια* ή *θετική* ($P = 1$), ενώ, αν αλλάζει σημείο [$\psi(x,y,z) = -\psi(-x,-y,-z)$], ως *περιπτή* ή *αρνητική* ($P = -1$).

Η *ισοτιμία* αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των *πυρήνων* κατά τη μελέτη τους με το *πυρηνικό πρότυπο των στιβάδων* (βλ. τ.1: σελ. 118-120).

Πίνακας 5.6

Ενέργεια διαφοροποίησης κρυσταλλικού πεδίου οκταεδρικών συμπλόκων (Δ_o) στοιχείων μετάπτωσης $3d$

Κεντρικό άτομο		Υποκαταστάτης		
		H ₂ O	NH ₃	CN ⁻
Κατιόν	Ηλεκτρονική δομή	Δ_o (kcal/mol)		
²² Ti ³⁺	(Ar)3d ¹	58		
²³ V ³⁺	(Ar)3d ²	51		
²⁴ Cr ³⁺	(Ar)3d ³	50	62	75
²⁵ Mn ³⁺	(Ar)3d ⁴	60		
²⁵ Mn ²⁺	(Ar)3d ⁵	22		
²⁶ Fe ³⁺	(Ar)3d ⁵	39		100
²⁶ Fe ²⁺	(Ar)3d ⁶	30		94
²⁷ Co ³⁺	(Ar)3d ⁶	53	65	97
²⁷ Co ²⁺	(Ar)3d ⁷	28	29	
²⁸ Ni ²⁺	(Ar)3d ⁸	24	31	
²⁹ Cu ²⁺	(Ar)3d ⁹	36	43	

- Από τη μελέτη των δεδομένων του Πίνακα 5.6 διαπιστώνεται ότι η διαμόρφωση της τιμής της Δ_o ακολουθεί τις εξής γενικές τάσεις:
 - ♦ Για ένα δεδομένο μεταλλοκατιόν διαφορετικοί υποκαταστάτες δημιουργούν διαφορετικής ισχύος κρυσταλλικά πεδία. Π.χ. τόσο για τα κατιόντα Cr³⁺ όσο και για τα κατιόντα Co³⁺ ισχύει ότι $\Delta_o(\text{H}_2\text{O}) < \Delta_o(\text{NH}_3) < \Delta_o(\text{CN}^-)$.
 - ♦ Για το ίδιο μεταλλοκατιόν και τους ίδιους υποκαταστάτες, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οξείδωσης του μετάλλου τόσο πιο μεγάλη είναι και η ισχύς του κρυσταλλικού πεδίου. Π.χ. $\Delta_o(\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}) < \Delta_o(\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O})$ κλπ.

Όπως προκύπτει, εξάλλου, από τα δεδομένα του Πίνακα 5.7:

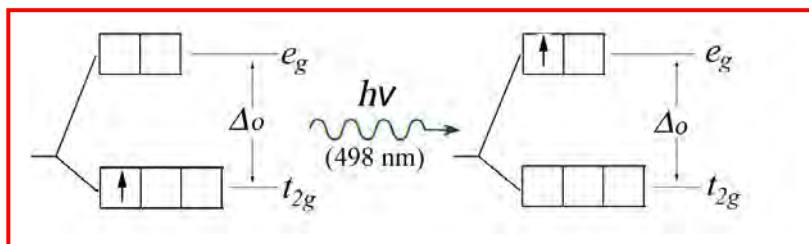
Στα σύμπλοκα των μεταλλοκατιόντων ίδιου αριθμού οξείδωσης των στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού συστήματος με τους ίδιους υποκα-

ταστάτες η ένταση του κρυσταλλικού πεδίου αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό (από πάνω προς τα κάτω). Π.χ. για τα αμμινοσύμπλοκα των στοιχείων της 9^{ης} (κατά IUPAC) ομάδας (περιλαμβάνεται στην ομάδα VIII), ισχύει ότι:

$$\Delta_o[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < \Delta_o[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < \Delta_o[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$$

- **Φασματοχημικές σειρές.** Στα πλαίσια της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας διαφοροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου (Δ_o) για τα διάφορα σύμπλοκα από φασματοσκοπικά δεδομένα.

Παράδειγμα: Ας εξετασθεί η δομή του συμπλόκου $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Το μεταλλοκατιόν Ti^{3+} έχει ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^1$. Στη θεμελιώδη κατάσταση του συμπλόκου, το μοναδικό ηλεκτρόνιο $3d$ θα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα από τα τρία εκφυλισμένα τροχιακά της ομάδας t_{2g} , επειδή έχουν τη χαμηλότερη ενέργεια. Έτσι, το σύμπλοκο θα έχει ηλεκτρονική δομή: $t_{2g}^1 e_g^0$. Όμως, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.21, αν το σύμπλοκο εκτεθεί σε κατάλληλη φωτεινή (ηλεκτρομαγνητική) ακτινοβολία, αποτελούμενη δηλαδή από φωτόνια ενέργειας ίσης με την ενέργεια Δ_o , τότε υφίσταται **διέγερση**: το ηλεκτρόνιο από τη στάθμη t_{2g} μεταπίπτει σε ένα από τα δύο εκφυλισμένα τροχιακά της στάθμης e_g , με αποτέ-



Σχήμα 5.21: Διαδικασία φωτοδιέγερσης του συμπλόκου $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

λεσμα το σύμπλοκο να αποκτήσει τη δομή: $t_{2g}^0 e_g^1$. Από το φάσμα απορρόφησης, που λαμβάνεται με τη βοήθεια φασματογράφου, υπολογίζεται το μήκος κύματος (λ) – ή η συχνότητα (ν) – του απορροφώμενου φωτονίου, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι ίσο με 498 nm. Έτσι: $\Delta_o = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$, όπου h η σταθερά δράσης του Πλανκ ($= 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s) και c η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($\approx 3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹). Άρα: $\Delta_o = (6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s)·($3 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) / ($498 \cdot 10^{-9}$ m) = $3,99 \cdot 10^{-19}$ J/ίόν ≈ 240.000 J/mol \approx **58** kcal/mol (βλ. Πίνακα 5.6).

Πίνακας 5.7

Μεταβολή της Δ_o στα σύμπλοκα $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ των στοιχείων της 9^{ης} ομάδας του περιοδικού συστήματος

Μεταλλοκατιόν (M^{3+})	Ηλεκτρονική δομή	Δ_o (kcal/mol)
$_{27}\text{Co}^{3+}$	(Ar) $3d^6$	65
$_{45}\text{Rh}^{3+}$	(Kr) $4d^6$	97
$_{77}\text{Ir}^{3+}$	(Xe) $4f^4 5d^6$	117

Με βάση τις τιμές της ενέργειας Δ_o , υπολογιζόμενες όπως στο παραπάνω παράδειγμα για τα διάφορα σύμπλοκα, είναι δυνατή η ταξινόμηση των χημικών ειδών, που δρουν ως υποκαταστάτες, κατά σειράν αυξανόμενης έντασης των κρυσταλλικών πεδίων, τα οποία δημιουργούν. Ανάλογη ταξινόμηση μπορεί να γίνει και για τα μεταλλοκατιόντα, που αποτελούν κεντρικά άτομα συμπλόκων, ανεξαρτήτως των υποκαταστατών, με τους οποίους είναι συνδεδεμένα. Οι ταξινομήσεις αυτές, αναφερόμενες ως φασματοχημικές σειρές (αγγλ. spectrochemical series, γαλλ. séries spectrochimiques) – υποκαταστατών ή μεταλλοκατιόντων αντίστοιχα – λόγω του τρόπου υπολογισμού των ενεργειών Δ_o , παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 5.8:

Πίνακας 5.8

Φασματοχημικές σειρές

Υποκαταστάτες	Ασθενείς Ισχυροί	$I < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < NH_3 < H_2NCH_2CH_2NH_2 < C_{10}H_8N_2 < C_{12}H_8N_2 < NO_2^- < CN^- < CO$
Μεταλλοκατιόντα	3d 4d, 5d	$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Ti^{3+} < Mn^{3+} < Ru^{3+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Pd^{3+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$
		← Ασθενές κρυσταλλικό πεδίο Ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο →

- **Σύμπλοκα υψηλού ή χαμηλού σπιν.** Η κατανομή των ηλεκτρονίων d του κεντρικού ατόμου στις δύο ομάδες τροχιακών e_g και t_{2g} , όταν το σύμπλοκο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση, γίνεται σύμφωνα με τις αρχές της ελάχιστης ενέργειας και της μέγιστης πολλαπλότητας (1^ο κανόνα του Χουντ) (βλ. τ.Ι: σελ. 69-70). Έτσι, αν το κεντρικό άτομο περιέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο στην d υποστιβάδα του (ηλεκτρονική δομή d^1), αυτό, σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, θα τοποθετηθεί σε ένα από τα τρία τροχιακά t_{2g} (ηλεκτρονική δομή t_{2g}^1), όπως π.χ. στο σύμπλοκο $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (βλ. σελ. 39). Στα κεντρικά άτομα με ηλεκτρονική δομή d^2 τα δύο ηλεκτρόνια θα τοποθετηθούν ανά ένα – με βάση τον 1^ο κανόνα του Χουντ – στα δύο από τα τρία τροχιακά t_{2g} με παράλληλα σπιν (t_{2g}^2), ενώ σ' αυτά με δομή d^3 τα τρία ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ένα στα τρία τροχιακά t_{2g} με παράλληλα σπιν (t_{2g}^3).

Όμως, όταν το κεντρικό άτομο έχει 4 έως 7 ηλεκτρόνια d (d^4 έως d^7), τότε είναι δυνατό να υπάρξουν δύο εναλλακτικές ηλεκτρονικές δομές. Π.χ. στα μεταλλοκατιόντα με 4 ηλεκτρόνια (d^4) το 4^ο ηλεκτρόνιο θα μπορούσε να τοποθετηθεί είτε σε ένα από τα τρία κατά το ήμισυ συμπληρωμένα τροχιακά t_{2g} με αντιπαράλληλο σπιν, δημιουργώντας εκεί ζεύγος ηλεκτρονίων (ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^4 e_g^0$), είτε σε ένα από τα δύο κενά τροχιακά e_g με σπιν παράλληλο των ηλεκτρονίων t_{2g} (ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^3 e_g^1$). Στην πρώτη περίπτωση (του ζεύγους) το επιπλέον ηλεκτρόνιο υφίσταται ισχυρή άπωση από το υπάρχον στο ίδιο τροχιακό ηλεκτρόνιο, γεγονός που συνεπάγεται αναβάθμιση της ενέργειάς του κατά το ποσό της *ενέργειας σύζευξης* (P) (βλ. τ.Ι: σελ. 71). Στη δεύτερη περίπτωση, δεν υφίσταται μεν ενέργεια σύζευξης, αφού όλα τα ηλεκτρόνια είναι μονήρη, αλλά το 4^ο ηλεκτρόνιο, καθώς δέχεται εντονότερη την άπωση από τα ηλεκτρικά φορτία των υποκαταστατών, με τα οποία βρίσκεται στην ίδια διεύθυνση, θα πρέπει να αυξήσει την ενέργειά του κατά το ποσό της *ενέργειας διαφοροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου* (Δ_o). Έτσι, αν $\Delta_o > P$, προτιμάται η πρώτη από τις παραπάνω δομές, ενώ, αν $\Delta_o < P$, επικρατεί η δεύτερη. Στον Πίνακα 5.9 συνοψίζονται οι δυνατές ηλεκτρονικές δομές των οκταεδρικών συμπλόκων.

Σε καθεμία από τις ηλεκτρονικές δομές του Πίνακα 5.9 αντιστοιχεί ορισμένο ποσό ενέργειας, γνωστό ως *ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου* (CFSE) (αγγλ. crystal field stabilization energy, γαλλ. énergie de stabilization du champ cristallin), το οποίο δείχνει πόσο μικρότερη έγινε η συνολική ενέργεια του συστήματος σε σύγκριση με το ενεργειακό βαρύκεντρο (βλ. σελ. 35-36). Είναι ίση με το αλγεβρικό άθροισμα της ενέργειας του συνόλου των ηλεκτρονίων, που τοποθετούνται σε τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας (t_{2g}) και του συνόλου της ενέργειας των ηλεκτρονίων, τα οποία τοποθετούνται σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας (e_g). Π.χ. για 6 ηλεκτρόνια (d^6), όταν ακολουθείται η ηλεκτρονική δομή $t_{2g}^4 e_g^2$ είναι: $CFSE = 4 \times (-0,4 \cdot \Delta_o) + 2 \times (+0,6 \cdot \Delta_o) = -0,4 \cdot \Delta_o$, ενώ για τη δομή $t_{2g}^6 e_g^0$ είναι: $CFSE = 6 \times (-0,4 \cdot \Delta_o) + 0 \times (+0,6 \cdot \Delta_o) = -2,4 \cdot \Delta_o$. Όσο πιο αρνητική είναι η τιμή της CFSE, τόσο πιο σταθερό είναι το σύμπλοκο, που σχηματίζεται.

Πίνακας 5.9**Ηλεκτρονικές δομές οκταεδρικών συμπλόκων**

d^n	Σύμπλοκα υψηλού σπιν			Σύμπλοκα χαμηλού σπιν		
	Ηλεκ. δομή	CFSE ($\times \Delta_o$)	Διάγραμμα τροχιακών	Ηλεκ. δομή	CFSE ($\times \Delta_o$)	Διάγραμμα τροχιακών
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	-0,4		-	-	-
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	-0,8		-	-	-
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	-1,2		-	-	-
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	-0,6		$t_{2g}^4 e_g^0$	-1,6	
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0		$t_{2g}^5 e_g^0$	-2,0	
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	-0,4		$t_{2g}^6 e_g^0$	-2,4	
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	-0,8		$t_{2g}^6 e_g^1$	-1,8	
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	-1,2		-	-	-
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	-0,6		-	-	-
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0		-	-	-

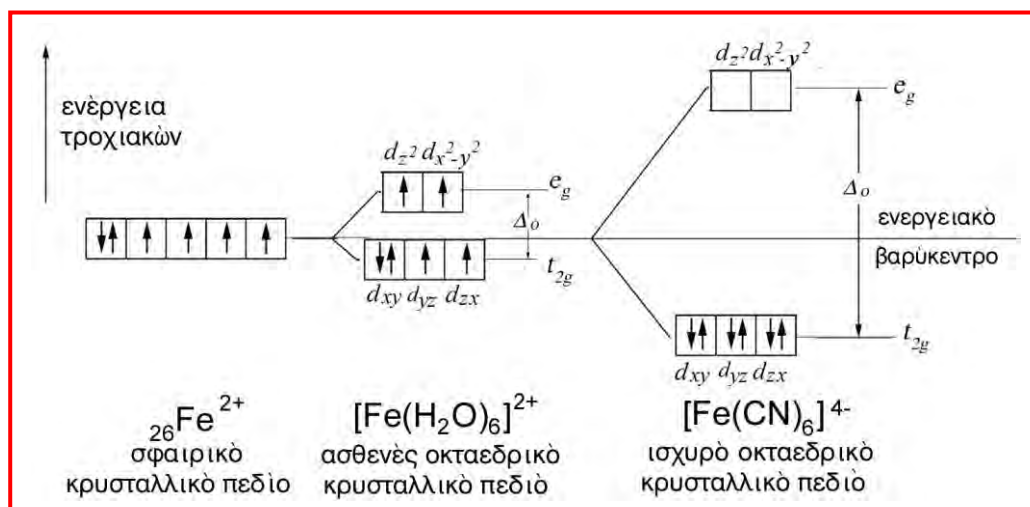
Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.9, εξάλλου, διαπιστώνεται ότι όλα τα μεταλλοκατιόντα μπορούν να σχηματίζουν σύμπλοκα με το μέγιστο δυνατό αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων, δηλαδή **σύμπλοκα υψηλού σπιν**. Όμως, ορισμένα μεταλλοκατιόντα με ηλεκτρονικές δομές d^4 έως d^7 είναι δυνατό να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τον ελάχιστο δυνατό αριθμό ασύζευκτων ηλεκ-

τρονίων, δηλαδή *σύμπλοκα χαμηλού σπιν* (βλ. σελ. 40-41). Σ' αυτήν την περίπτωση, το είδος του συμπλόκου, που θα σχηματισθεί, εξαρτάται από τη σχέση των ενεργειών Δ_o και P (βλ. σελ. 40): αν είναι $\Delta_o > P$, σχηματίζεται σύμπλοκο χαμηλού σπιν, ενώ, αν είναι $\Delta_o < P$, σύμπλοκο υψηλού σπιν.

Καθώς το μέγεθος της ενέργειας Δ_o εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη φύση των υποκαταστατών (βλ. Πίνακες 5.6 & 5.7), για ένα δεδομένο κεντρικό άτομο με ηλεκτρονική δομή d^4 έως d^7 , υποκαταστάτες, που αναπτύσσουν ασθενή κρυσταλλικά πεδία (π.χ. ανιόντα αλογόνων, OH^- , H_2O κλπ.), οδηγούν σε σύμπλοκα υψηλού σπιν (βλ. Πίνακα 5.8). Αντίθετα, υποκαταστάτες, που δημιουργούν ισχυρά κρυσταλλικά πεδία (π.χ. CN^- , CO κλπ.), τείνουν να αναπτύξουν σύμπλοκα χαμηλού σπιν.

- **Μαγνητικές ιδιότητες.** Η μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων εξαρτάται (βλ. σελ. 15-16 & τ.Ι: σελ. 72-73) από το πλήθος των ασύζευκτων ηλεκτρονίων τους. Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του Πίνακα 5.9, τα περισσότερα σύμπλοκα διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και, επομένως, είναι παραμαγνητικά. Μόνο τα σύμπλοκα χαμηλού σπιν με δομή d^6 ($t_{2g}^6 e_g^0$) δεν διαθέτουν μονήρη ηλεκτρόνια και, κατά συνέπεια, είναι διαμαγνητικά.

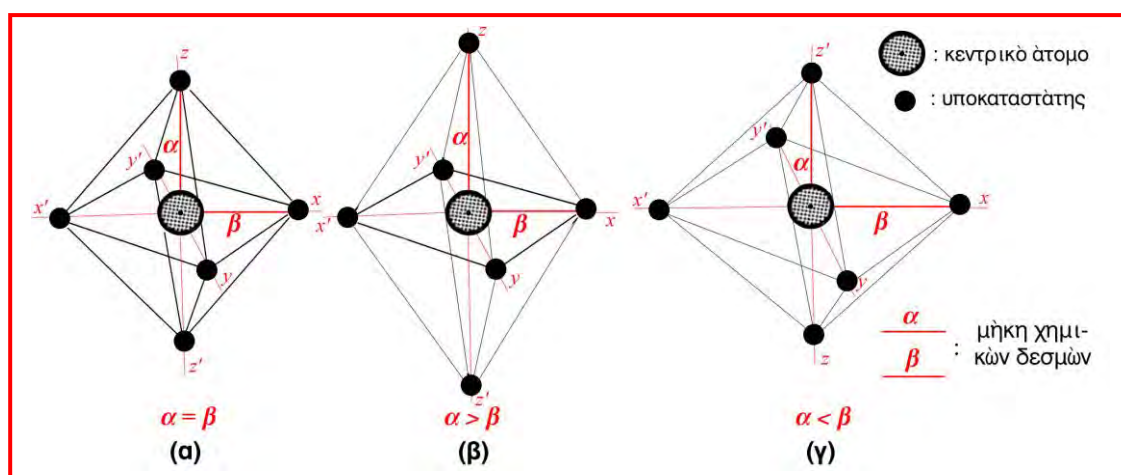
Γενικά, τα σύμπλοκα των μεταλλοκατιόντων με ηλεκτρονικές δομές d^4 έως d^7 , εφόσον είναι υψηλού σπιν, είναι εντόνως παραμαγνητικά, ενώ, αν είναι χαμηλού σπιν, είναι διαμαγνητικά ή ασθενέστερα παραμαγνητικά.



Σχήμα 5.22: Διαφοροποίηση της ενέργειας των τροχιακών d του Fe^{2+} παρουσία ασθενούς και ισχυρού κρυσταλλικού πεδίου

Παράδειγμα: Το μεταλλοκατιόν ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ σχηματίζει (βλ. σελ. 26-27) αφενός μεν με τα μόρια H_2O τον εξαυδρο-σίδηρο (II): $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ με εντόνως παραμαγνητικό χαρακτήρα και αφετέρου με τα ανιόντα CN^- το εξακυανο-σίδηρικό (II) (σίδηροκυανιούχο) ανιόν: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ με διαμαγνητικό χαρακτήρα. Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.22, τα μεταλλοκατιόντα Fe^{2+} με ηλεκτρονική δομή d^6 σχηματίζουν στην πρώτη περίπτωση ένα σύμπλοκο υψηλού σπιν (με 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια), καθώς τα μόρια H_2O δημιουργούν ασθενές κρυσταλλικό πεδίο ($\Delta_o < P$) και στη δεύτερη περίπτωση σύμπλοκο χαμηλού σπιν (χωρίς ασύζευκτα ηλεκτρόνια), επειδή τα ανιόντα CN^- αναπτύσσουν πολύ ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο ($\Delta_o > P$).

- **Φαινόμενο Γιαν-Τέλερ** (H. A. Jahn / Edward Teller). Τα οκταεδρικά σύμπλοκα, τα οποία έχουν **ένα** ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε ένα από τα δύο τροχιακά e_g του κεντρικού ατόμου τους (το άλλο τροχιακό e_g είτε είναι κενό είτε πλήρες, περιέχοντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων), χαρακτηρίζονται συχνά από γεωμετρία, που αποκλίνει εκείνης του κανονικού οκταέδρου (Σχήμα 5.23). Η κατάσταση αυτή είναι γνωστή ως **παραμόρφωση Γιαν-Τέλερ** (αγγλ. Jahn-Teller distortion, γαλλ. distorsion Jahn-Teller). Όπως προκύπτει και από τα δεδομένα του Πίνακα 5.9, παραμόρφωση Γιαν-Τέλερ αναμένεται να παρουσιάζουν τα σύμπλοκα υψηλού σπιν με δομές d^4 και d^9 και χαμηλού σπιν με δομή d^7 .



Σχήμα 5.23: Παραμορφώσεις Γιαν-Τέλερ

Ερμηνεία: Στα ιδανικά οκταεδρικά σύμπλοκα οι χημικοί δεσμοί ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες έχουν όλοι ίδιο μήκος (Σχήμα 5.23α). Σ' ένα σύμπλοκο d^4 υψηλού σπιν, όπως είναι π.χ. το εξαυδρο-χρώ-

μιο (II) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, το ηλεκτρονικό νέφος, που αντιστοιχεί στο μοναδικό ηλεκτρόνιο e_g , είναι προσανατολισμένο κατά τη διεύθυνση των υποκαταστατών, απωθούμενο ισχυρά απ' αυτούς. Έτσι, το μήκος του αντίστοιχου χημικού δεσμού αυξάνεται με αποτέλεσμα να είναι μεγαλύτερο απ' αυτό, που αντιστοιχεί στο άλλο τροχιακό e_g , το οποίο δεν περιέχει ηλεκτρόνιο. Συγκεκριμένα, αν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στο τροχιακό d_{z^2} , αυξάνεται το μήκος των δεσμών κατά τον άξονα zz' με συνέπεια την παραμόρφωση του οκταέδρου ήτοι την επιμήκυνσή του κατά τον ίδιο άξονα (Σχήμα 5.23β).

Αν, εξάλλου, το ηλεκτρόνιο είναι τοποθετημένο στο τροχιακό $d_{x^2-y^2}$, αυξάνεται το μήκος των δεσμών κατά τους άξονες xx' και yy' με αποτέλεσμα και πάλι την παραμόρφωση του οκταέδρου, το οποίο, όμως, αυτή τη φορά εμφανίζεται συμπίεσμένο («πεπλατυσμένο») κατά τον άξονα zz' (Σχήμα 5.23γ). Το ίδιο συμβαίνει και στα σύμπλοκα χαμηλού σπιν με δομή d^7 , όπως είναι π.χ. το εξαφθορο-χαλκικό ανιόν (IV) $[\text{CuF}_6]^{2-}$.

Στα σύμπλοκα υψηλού σπιν με δομή d^9 , όπως είναι π.χ. το εξαφθορο-χαλκικό ανιόν (II) $[\text{CuF}_6]^{4-}$, το ζεύγος των ηλεκτρονίων στο ένα τροχιακό e_g , που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονικού νέφους, υφίσταται εντονότερη άπωση από τους υποκαταστάτες σε σύγκριση μ' αυτό, που περιέχει το μονήρες ηλεκτρόνιο. Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση αντίστοιχων παραμορφώσεων Γιαν-Τέλερ.

Συμπέρασμα: Καθώς ισχυρότερη άπωση των ηλεκτρονίων από τους υποκαταστάτες σημαίνει αύξηση της ενέργειας του αντίστοιχου τροχιακού, το φαινόμενο Γιαν-Τέλερ οδηγεί σε πλήρη άρση του εκφυλισμού των τροχιακών e_g .

- **Χρώμα.** Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου παρέχει επίσης ικανοποιητική ερμηνεία του χρώματος, που παρουσιάζουν τα περισσότερα σύμπλοκα: ηλεκτρόνια, που ανήκουν στα τροχιακά t_{2g} χαμηλότερης ενέργειας, απορροφώντας ενέργεια (Δ_0) με τη μορφή φωτονίων (φωτοδιέγερση), μεταπίπτουν σε τροχιακά e_g υψηλότερης ενέργειας (Σχήμα 5.21/σελ. 39). Τα φωτόνια αυτά ανήκουν κυρίως στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Όπως είναι γνωστό από την Οπτική, η απορρόφηση των φωτονίων ορισμένης συχνότητας από μια δέσμη λευκού φωτός, δηλαδή ενός συγκεκριμένου χρώματος, έχει ως αποτέλεσμα η δέσμη να φαίνεται *έγχρωμη* και μάλιστα να έχει το *συμπληρωματικό* χρώμα εκείνου, που αφαιρέθηκε. Π.χ. αν απορροφηθεί το κόκκινο, η δέσμη θα φαίνεται πράσινη. Έτσι, η απορρόφηση φωτονίων ορισμένης συχνότητας από ένα σύμπλοκο κατά τη διαδικασία της φωτοδιέγερσης, έχει ως συνέπεια, το σύμπλοκο αντί να φαίνεται λευκό ή άχρωμο, όπως θα συνέβαινε χωρίς αυτήν τη διαδικασία, αυτό να χρωματίζεται με το συμπληρωματικό χρώμα εκείνου, που απορροφήθηκε. Π.χ. το εξαϋδρο-τιτάνιο (III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, φαίνεται ιώδες, επειδή, εκτιθέμενο στο φως, απορροφά φωτόνια μήκους κύματος 510 nm, τοποθετημένα ανάμεσα στην κίτρινη και την πράσινη περιοχή του ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Τα σύμπλοκα υψηλού σπιν, που χαρακτηρίζονται εν γένει από χαμηλές ενέργειες διαφοροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (Δ_o), απορροφούν φωτόνια με μεγάλα μήκη κύματος, τοποθετημένα στην ερυθρά περιοχή του ορατού φάσματος. Έτσι, χαρακτηρίζονται από πράσινες ή κυανές αποχρώσεις. Π.χ. τα διαλύματα του θειικού χαλκού (CuSO_4) είναι κυανά, επειδή το σύμπλοκο εξαϋδρο-χαλκός (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, που είναι παρόν σ' αυτά, απορροφά φωτόνια, που ανήκουν στην πορτοκαλί περιοχή του ορατού φάσματος. Τα σύμπλοκα υψηλού σπιν αντίθετα, που παρουσιάζουν υψηλές τιμές ενέργειας Δ_o , απορροφούν φωτόνια μικρών μηκών κύματος, της κυανής ή ιώδους περιοχής του φάσματος, με αποτέλεσμα να φαίνονται πορτοκαλί ή κίτρινα.

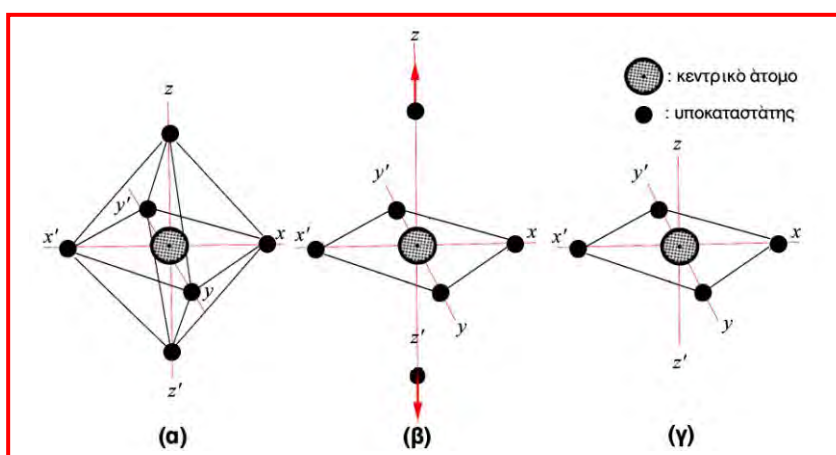
Η παραπάνω ερμηνεία του χρώματος των συμπλόκων βασίζεται στις μεταπτώσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ομάδων τροχιακών d του κεντρικού ατόμου (e_g & t_{2g}). Σε ορισμένες περιπτώσεις, όμως, η διέγερση μπορεί να έχει και ως αποτέλεσμα τη μετάπτωση ηλεκτρονίων από τις ενεργειακές στάθμες των υποκαταστατών σ' αυτές του κεντρικού ατόμου και αντίστροφα. Οι μεταπτώσεις αυτές, καθώς χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαφορές ενέργειας, οδηγούν σε πολύ ζωηρά χρώματα, όπως είναι το βαθύ πορφυρό χρώμα των υπερμαγγανικών ανιόντων (MnO_4^{2-}).

Τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα ($n = 4$)

Τα σύμπλοκα, των οποίων τα κεντρικά άτομα έχουν αριθμό μοριακής σύνταξης 4, χαρακτηρίζονται, όπως έχει προαναφερθεί, είτε από *επίπεδα τετραγωνική* είτε από *τετραεδρική* γεωμετρία. Σύμφωνα με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, η γεωμετρία, που ακολουθείται, είναι συνυφασμένη με την *ισχύ* του αναπτυσσόμενου κρυσταλλικού πεδίου (βλ. σελ. 36 & 38-39), η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη φύση του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών.

Γενικά, *ισχυρά κρυσταλλικά πεδία*, που αναπτύσσονται παρουσία κατάλληλων υποκαταστατών, όπως τα ανιόντα CN^- ή το CO , ή κεντρικών ατόμων στοιχείων μετάπτωσης $4d$ ή $5d$ (βλ. Πίνακα 5.8), οδηγούν σε *επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα* πάντοτε *χαμηλού σπιν* και *διαμαγνητικά*. *Ασθενή κρυσταλλικά πεδία*, εξάλλου, αναπτύσσονται γύρω από μεταλλοκατιόντα στοιχείων μετάπτωσης $3d$ παρουσία υποκαταστατών, όπως είναι τα ανιόντα αλογόνων, το H_2O ή ακόμη και η NH_3 , οδηγούν σε *τετραεδρικά σύμπλοκα* *υψηλού σπιν* και *παραμαγνητικά*.

- **Επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα.** Ένα επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο (Σχήμα 5.24γ) μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από ένα οκταεδρικό σύμπλοκο (Σχήμα 5.24α), αν αφαιρεθούν οι δύο υποκαταστάτες, που κατευθύνονται κατά τον άξονα zz' (Σχήμα 5.24β). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα (Σχήμα 5.25IV) την άμεση σταθεροποίηση των τροχιακών d_{z^2} , που είναι προσανατολισμένα

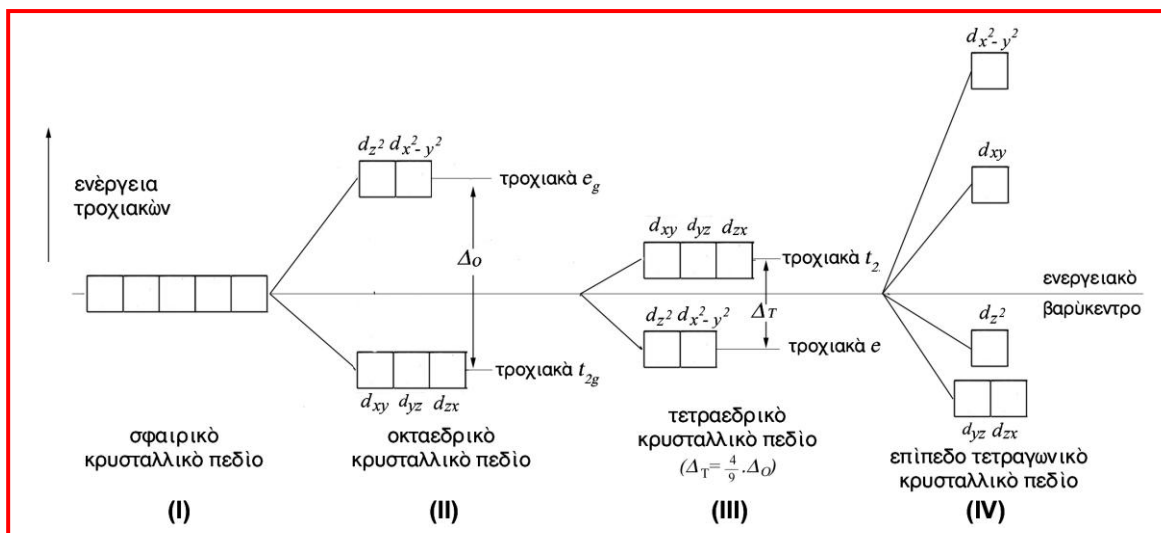


Σχήμα 5.24:
Ανάπτυξη επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων:
(α): οκταεδρικό σύμπλοκο
(β): απομάκρυνση των υποκαταστατών κατά τον άξονα zz'
(γ): επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο

κατά τον ίδιο άξονα, δηλαδή τη δραστική μείωση της ενέργειάς τους. Ελάττωση της ενέργειάς τους, σε μικρότερη όμως έκταση, υφίστανται και τα τροχιακά d_{zx} & d_{yz} , που σχετίζονται με τον άξονα zz' . Αντίθετα, η ενέργεια του

τροχιακού $d_{x^2-y^2}$, διαμορφώνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα, ενώ σχετικά μεγάλη διατηρείται και η ενέργεια του τροχιακού d_{xy} , αφού οι υποκαταστάτες κατά τις διευθύνσεις των αξόνων xx' και yy' έχουν παραμείνει στις θέσεις τους Έτσι, η ενέργεια των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου αυξάνεται ως εξής:

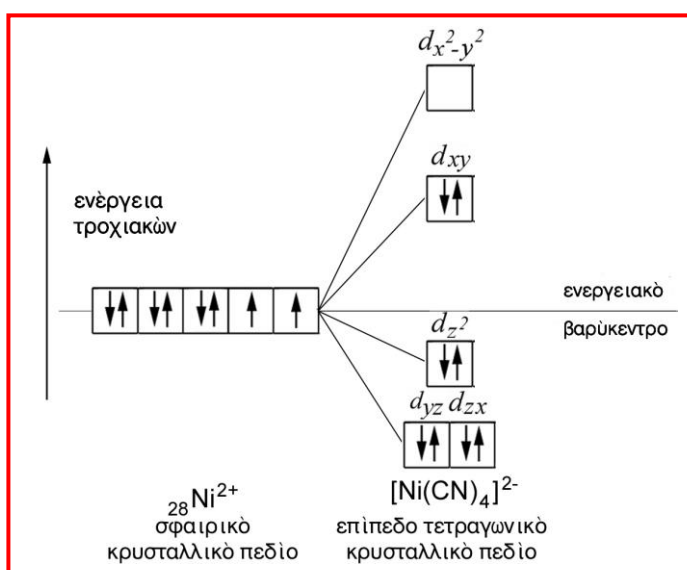
$$d_{zx} = d_{yz} < d_z^2 < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$$



Σχήμα 5.25: Σύγκριση ενεργειακών διαγραμμάτων τροχιακών d οκταεδρικών, τετραεδρικών και επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων

Κατά συνέπεια, ο εκφυλισμός των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου στα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα είναι σχεδόν πλήρης (Σχήμα 5.25IV), γεγονός που επιτρέπει την ανάπτυξη μόνο συμπλόκων χαμηλού σπιν με διαμαγνητικό χαρακτήρα.

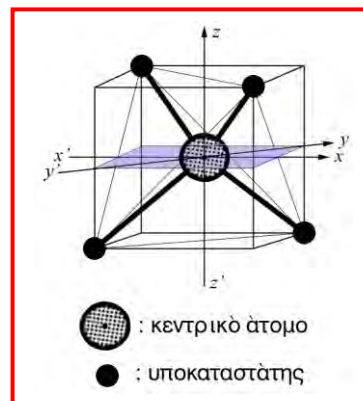
Παράδειγμα. Στο Σχήμα 5.26 απεικονίζεται η ηλεκτρονική δομή του επίπεδου τετραγωνικού τετρακυανο-νικελικού (II) ανιόντος $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Στο σύμπλοκο, το κατιόν ${}_{28}\text{Ni}^{2+}$ με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^8$ κατανέμει τα οκτώ ηλεκτρόνια του με τη μορφή τεσσάρων ζευγών στα δύο τροχιακά d_{zx} & d_{yz} (εκφυλισμένα) στο τροχιακό d_z^2 και στο τροχιακό d_{xy} , ενώ το τροχιακό $d_{x^2-y^2}$



Σχήμα 5.26: Ηλεκτρονική δομή του επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

παραμένει κενό. Η εφαρμογή των κανόνων της ελάχιστης ενέργειας και της μέγιστης πολλαπλότητας δεν αφήνει στην περίπτωση αυτή ασύζευκτα ηλεκτρόνια με συνέπεια το σύμπλοκο να είναι χαμηλού σπιν και διαμαγνητικό.

- **Τετραεδρικά σύμπλοκα.** Στα οκταεδρικά σύμπλοκα, όπως έχει λεπτομερώς περιγραφεί, ο προσανατολισμός κάποιων υποκαταστατών συμπίπτει υποχρεωτικά με τις διευθύνσεις ορισμένων τροχιακών d του κεντρικού ατόμου (των d_z^2 και $d_{x^2-y^2}$). Στα τετραεδρικά σύμπλοκα, όμως, οι υποκαταστάτες είναι δυνατό να προσανατολιστούν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε κανένας απ' αυτούς να μην συμπίπτει με διευθύνσεις d τροχιακών. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.27, οι τέσσερις υποκαταστάτες, τοποθετημένοι στις κορυφές κανονικού τετραέδρου, βρίσκονται μεταξύ των αξόνων



Σχήμα 5.27: Προσανατολισμός των υποκαταστατών τετραεδρικού συμπλόκου ως προς τους άξονες τρισσορθογώνιου συστήματος συντεταγμένων

των xx' , yy' και zz' ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Όμως έτσι, απέχουν περισσότερο από τις διευθύνσεις των τροχιακών d_z^2 και $d_{x^2-y^2}$, οι οποίες συμπίπτουν μ' αυτούς τους άξονες παρά από εκείνες των τροχιακών d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} , που συμπίπτουν με τις διχοτόμους των γωνιών αυτών των αξόνων (βλ. σελ. 33-34 & τ.Ι: Σχήμα 1.33).

Κατά συνέπεια, και πάλι λαμβάνει χώρα μερική άρση του εκφυλισμού των τροχιακών d , που οδηγεί στη δημιουργία δύο ομάδων τροχιακών διαφορετικής ενέργειας, των d_{xy} , d_{yz} και d_{zx} (σύμβολο t_2) και d_z^2 & $d_{x^2-y^2}$ (σύμβολο e) (βλ. σελ. 35). Όμως, αφενός μεν η μη σύμπτωση των διευθύνσεων των υποκαταστατών με εκείνες των τροχιακών d οδηγεί πάντοτε σε μικρές σχετικά τιμές ενεργειών διαφοροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (Δ_T). Συγκεκριμένα για τα ιδανικά τετραεδρικά και οκταεδρικά σύμπλοκα είναι $\Delta_T = (4/9) \cdot \Delta_O$. Έτσι, τα τετραεδρικά σύμπλοκα είναι όλα υψηλού σπιν και, επομένως, παραμαγνητικά. Αφετέρου, η εντονότερη αλληλεπίδραση των τροχιακών t_2 με τους υποκαταστάτες έχει ως αποτέλεσμα αυτή η ομάδα τροχιακών να χαρακτηρίζεται από

υψηλότερη ενέργεια σε σύγκριση με την ομάδα e , αντίθετα απ' αυτό που συμβαίνει στα οκταεδρικά σύμπλοκα.

Στον Πίνακα 5.10 συνοψίζονται οι δυνατές ηλεκτρονικές δομές των τετραεδρικών συμπλόκων.

Πίνακας 5.10

Ηλεκτρονικές δομές τετραεδρικών συμπλόκων

d^n	Σύμπλοκα υψηλού σπιν		d^n	Σύμπλοκα υψηλού σπιν	
	Ηλεκ. δομή	Διάγραμμα τροχιακών		Ηλεκ. δομή	Διάγραμμα τροχιακών
d^1	$e^1 t_2^0$	$\begin{array}{ccc} \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \uparrow & & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$	d^6	$e^3 t_2^3$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$
d^2	$e^2 t_2^0$	$\begin{array}{ccc} \text{---} & \text{---} & \text{---} \\ \uparrow & \uparrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$	d^7	$e^4 t_2^3$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$
d^3	$e^2 t_2^1$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \text{---} & \text{---} \\ \uparrow & \uparrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$	d^8	$e^4 t_2^4$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$
d^4	$e^2 t_2^2$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \text{---} \\ \uparrow & \uparrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$	d^9	$e^4 t_2^5$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$
d^5	$e^2 t_2^3$	$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$	d^{10}	$e^4 t_2^6$	$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \end{array} \begin{array}{l} t_2 \\ e \end{array}$

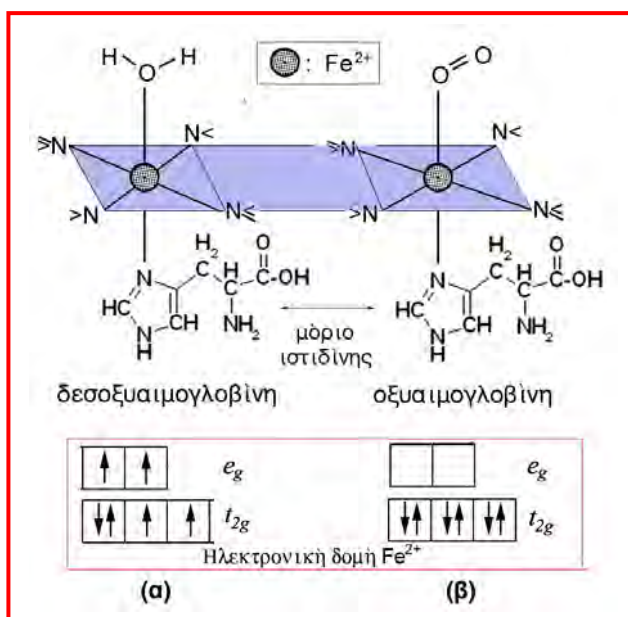
Χρώμα. Στο Σχήμα 5.25III (σελ. 48) παρουσιάζεται η μορφή του ενεργειακού διαγράμματος των τετραεδρικών συμπλόκων και γίνεται σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των οκταεδρικών και των επίπεδων τετραεδρικών συμπλόκων. Οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων, λόγω φωτοδιέγερσης, από τα τροχιακά e στα t_2 εξηγούν τα χρώματα των τετραεδρικών συμπλόκων (βλ. σελ. 45-46). Είναι, πάντως, προφανές ότι στην περίπτωση των μεταλλοκατιόντων, που σχηματίζουν τόσο οκταεδρικά όσο και τετραεδρικά σύμπλοκα, επειδή $\Delta_T \neq \Delta_O$, τα σύμπλοκα αυτά θα έχουν διαφορετικά χρώματα.

Παράδειγμα. Στο Σχήμα 5.30 (σελ. 52) απεικονίζεται η ηλεκτρονική δομή του τετραεδρικού τετραμmino-νικελίου (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Η εφαρμογή των κανόνων της

Οξυγόνωση των ιστών

Η μεταφορά οξυγόνου από τους πνεύμονες στους ιστούς γίνεται από την **αιμογλοβίνη** (αγγλ. hemoglobin, γαλλ. hémoglobine) του αίματος, μια **πρωτεΐνη**, η δομή της οποίας έχει ως βάση το σύμπλοκο της **αίμης** (βλ. σελ. 8 & Σχήμα 5.6), ένα **επίπεδο τετραγωνικό** σύμπλοκο με κεντρικό άτομο τον Fe^{2+} . Αυτή απαντά με δύο μορφές: τη **δε(σ)οξυαιμογλοβίνη** και την **οξυαιμογλοβίνη**, συστατικά του φλεβικού και του αρτηριακού αίματος αντίστοιχα.

Στην αιμογλοβίνη, όμως, ο Fe^{2+} έχει προσλάβει δύο ακόμη υποκαταστάτες, αποκτώντας αριθμό μοριακής ένταξης 6 με αποτέλεσμα το σύμπλοκο πλέον να χαρακτηρίζεται από **οκταεδρική γεωμετρία**. Ο ένας απ' αυτούς είναι ένα μόριο **ι-στιδίνης**, ενός βασικού αμινοξέως ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$), που συνδέεται με το κεντρικό άτομο του Fe^{2+} μέσω ενός ατόμου αζώτου



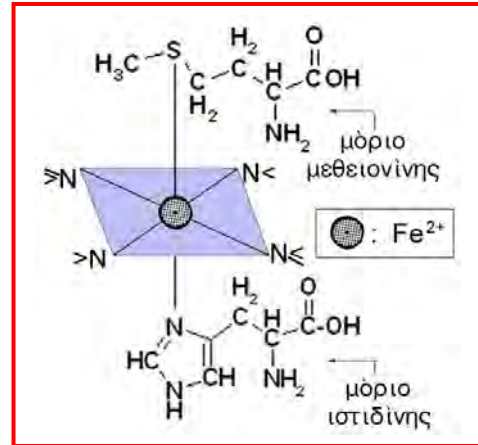
Σχήμα 5.28: Δομή της αιμογλοβίνης

στην μεν δεσοξυαιμογλοβίνη ένα μόριο νερού (H_2O) στη δε οξυαιμογλοβίνη ένα μόριο οξυγόνου (O_2). Έτσι, η πρώτη είναι ένα (**εξωτερικό**) σύμπλοκο **υψηλού σπιν** (Σχήμα 5.28α), ενώ η δεύτερη (**εσωτερικό**) σύμπλοκο **χαμηλού σπιν** (Σχήμα 5.28β).

Όταν η οξυγονωμένη χαμηλού σπιν αιμογλοβίνη φθάνει στους ιστούς, αποδίδει εκεί ένα μόριο O_2 , το οποίο αντικαθιστά με ένα μόριο H_2O . Κατά συνέπεια, μετατρέπεται στην υψηλού σπιν δεσοξυαιμογλοβίνη, στην οποία, όμως, το κεντρικό άτομο **παρουσιάζει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα**, αφού στα εξωτερικά σύμπλοκα το κεντρικό άτομο συνδέεται με λιγότερο ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τους υποκαταστάτες (βλ. σελ. 26-28). Έτσι, εξέρχεται από το επίπεδο της αίμης περίπου κατά $0,7 \text{ \AA}$, μπορώντας εύκολα, όταν επανέλθει στους πνεύμονες, να δεχθεί και να μεταφέρει ένα νέο μόριο O_2 .

Διαδικασίες μεταβολισμού

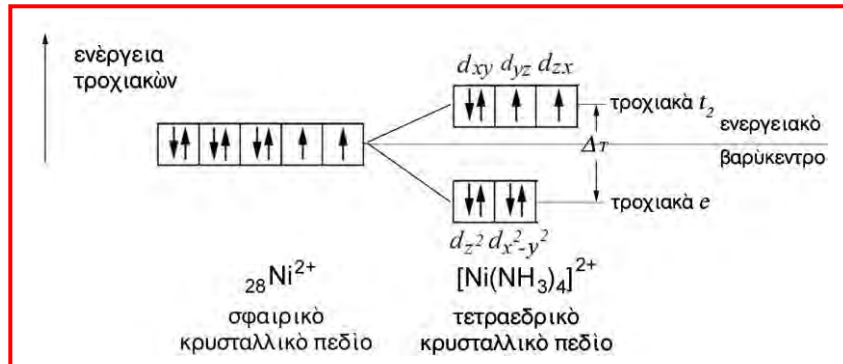
Το σύμπλοκο της *αίμης* αποτελεί τη βάση όχι μόνο της δομής της αιμογλοβίνης αλλά και εκείνης μιας άλλης τάξης πρωτεϊνών, των *κυτοχρωμάτων* (αγγλ. & γαλλ. cytochromes), απαραίτητων σε ορισμένες σημαντικές διαδικασίες μεταβολισμού. Στο *κυτόχρωμα c* (Σχήμα 5.29) η οκταεδρική δομή συμπληρώνεται με την εισαγωγή δύο υποκαταστατών, της *ιστιδίνης* και της *μεθειονίνης* ($C_5H_{11}O_2NS$), συνδεδεμένων σταθερά



Σχήμα 5.29: Δομή κυτοχρώματος c

στο σύμπλοκο, χωρίς να είναι δυνατή η υποκατασταση τους από άλλα είδη. Το κεντρικό άτομο εύκολα μεταβάλλει οξειδωτική βαθμίδα: $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$, καταλύοντας, έτσι, την οξείδωση βιολογικών μορίων π.χ. *υδατανθράκων*.

ελάχιστης ενέργειας και της μέγιστης πολλαπλότητας αφήνει στην περίπτωση αυτή δύο μονήρη ηλεκτρόνια με συνέπεια το σύμπλοκο να είναι *υψηλού σπιν* και *παραμαγνητικό*.



Σχήμα 5.30: Ηλεκτρονική δομή του τετραεδρικού συμπλόκου $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

Αδυναμίες της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου: Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματα της, παρουσιάζει ορισμένες αδυναμίες: Π.χ. οι υποκαταστάτες εκλαμβάνονται ως *σημειακά ηλεκτρικά φορτία*, αν και είναι μόρια ή ιόντα, που εκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Εξάλλου, η κύρια παραδοχή της περί της *ιοντικής* φύσης των δεσμών ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες, απέχει αρκετά από την πραγματικότητα: οι δεσμοί αυτοί, ανάλογα και με τη φύση του συμπλόκου, παρουσιάζουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο ποσοστό και *ομοιοπολικό* χαρακτήρα.

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, αν και χρησιμοποιεί τη φασματοχημική σειρά των υποκαταστατών (βλ. Πίνακα 5.8), για να προβλέψει, αν αυτοί δημιουργούν ισχυρά ή ασθενή κρυσταλλικά πεδία, και να εκτιμήσει το μαγνητικό χαρακτήρα των συμπλόκων, δεν είναι σε θέση να εξηγήσει γιατί οι υποκαταστάτες συμπεριφέρονται μ' αυτόν τον τρόπο. Αναγνωρίζει π.χ. ότι το CO, αν και ουδέτερο μόριο, δημιουργεί πολύ ισχυρά κρυσταλλικά πεδία, ενώ τα ανιόντα αλογόνων, που είναι αρνητικά φορτισμένα, πολύ ασθενή πεδία αλλά δεν υπάρχει η βάση για να δοθεί οποιαδήποτε ερμηνεία. Η αδυναμία αυτή αίρεται κατά τη μελέτη των συμπλόκων με τη θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών.

V. Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών. Γενικά. Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών [αγγλ. ligand field theory (LFT)], που διατυπώθηκε το 1960 από τους Γκρίφιθ (J. S. Griffith) και Όργκελ (L. E. Orgel), αποτελεί κατάλληλη προσαρμογή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών (βλ. τ.Ι: σελ. 232-279) για την περιγραφή των χημικών δεσμών μεταξύ του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών στα σύμπλοκα. Βασική αρχή αυτής της θεωρίας είναι η αντιμετώπιση των χημικών δεσμών στα σύμπλοκα ως ομοιοπολικών δεσμών, έστω κι αν πρόκειται για αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ιόντα ή ιόντα και δίπολα μόρια.

Η θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών προσεγγίζει με ικανοποιητικότερο τρόπο τη δομή των συμπλόκων σε σύγκριση με τις προηγούμενες θεωρίες. Δανείζεται πολλά στοιχεία από τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, με την οποία επικαλύπτεται, όπως θα φανεί στη συνέχεια, σε πολύ μεγάλο βαθμό. Η κυριότερη διαφορά της απ' αυτήν είναι ο επιτυχέστερος τρόπος ερμηνείας της προέλευσης της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_o , Δ_T ...) (βλ. σελ. 35).

Γενικές αρχές.

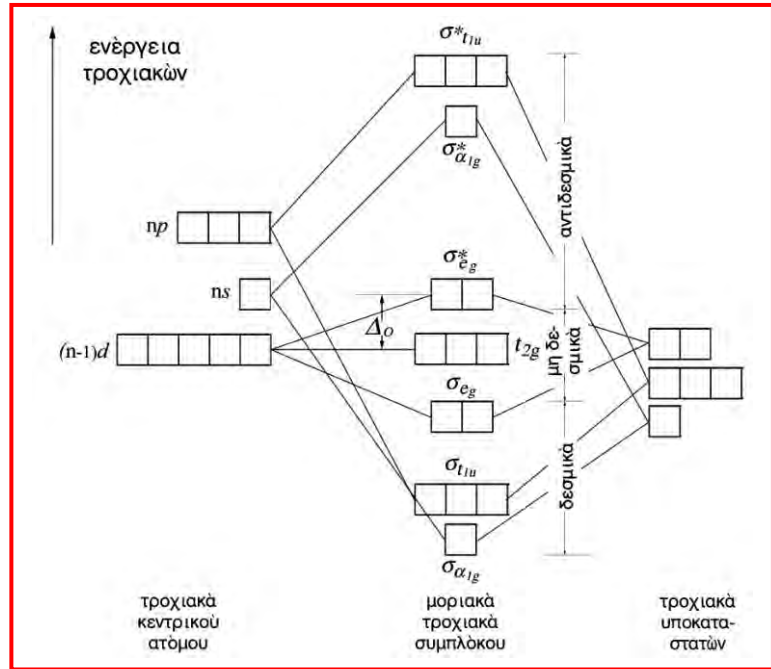
- Ας θεωρηθεί, χάριν απλότητας, ένα οκταεδρικό σύμπλοκο, το κεντρικό άτομο του οποίου, που ανήκει σε ένα στοιχείο μετάπτωσης d , όπως Fe, Co, Ni, Cu κ.ά., περιβάλλεται από έξι μονοδοντικούς υποκαταστάτες. Καθένας απ' αυτούς περιλαμβάνει στην ηλεκτρονική δομή του ένα ατομικό τροχιακό, απλό ή υβριδικό, προσανατολισμένο κατά τη διεύθυνση του κεντρικού ατόμου του συμπλόκου (βλ. σελ. 33: Σχήμα 5.17α). Π.χ. σ' ένα χλωρο-σύμπλοκο

πρόκειται για το ένα από τα τρία τροχιακά p της εξώτατης στιβάδας ενός ανιόντος Cl^- , που διαθέτουν από ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων· σ' ένα αμμινο-σύμπλοκο, εξάλλου, πρόκειται για το τροχιακό sp^3 του ατόμου του αζώτου ενός μορίου NH_3 , που διαθέτει το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Τα παραπάνω έξι τροχιακά των υποκαταστατών είναι δυνατό να επικαλυφθούν αξονικά με τροχιακά του κεντρικού ατόμου, αναπτύσσοντας **έξι σ ομοιοπολικούς δεσμούς**.

- Όπως προβλέπεται από τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, από την επικάλυψη των έξι ατομικών τροχιακών των υποκαταστατών με ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου, θα προκύψουν ισάριθμα *μοριακά τροχιακά*. Στην περίπτωση ενός στοιχείου μετάπτωσης d , τροχιακά, που έχουν παραπλήσιες ενέργειες και μπορούν να δώσουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, είναι τα τροχιακά ns και np της εξώτατης στιβάδας, π.χ. $4s$ και $4p$, και τα τροχιακά $(n-1)d$ της προτελευταίας στιβάδας, π.χ. $3d$ αντίστοιχα. Συνολικά πρόκειται για **εννέα** τροχιακά [1 τροχιακό s + 3 τροχιακά p + 5 τροχιακά d].
- Λόγω, όμως, της επίδρασης του *πεδίου των υποκαταστατών*, λαμβάνει χώρα, όπως προβλέπεται και από τη *θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου*, μερική άρση του εκφυλισμού των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου. Έτσι, χωρίζονται σε δύο ομάδες: την ομάδα e_g υψηλότερης ενέργειας (d_z^2 & $d_{x^2-y^2}$) και την ομάδα t_{2g} χαμηλότερης ενέργειας (d_{xy} , d_{yz} & d_{xz}).
- Τελικά για την ανάπτυξη μοριακών τροχιακών συμμετέχουν συνολικά **15** ατομικά τροχιακά: **9** από το κεντρικό άτομο και **6** από τους υποκαταστάτες. Κατά συνέπεια, προκύπτουν **15** μοριακά τροχιακά, από τα οποία είναι **6** δεσμικά, **6** αντιδεσμικά και **3** μη δεσμικά τροχιακά.

Στο *Σχήμα 5.31* απεικονίζεται το *διάγραμμα μοριακών τροχιακών* ενός οκταεδρικού συμπλόκου. Για το χαρακτηρισμό των προκύπτοντων μοριακών τροχιακών χρησιμοποιούνται τα ίδια σύμβολα των τροχιακών του κεντρικού ατόμου (βλ. σελ. 37), όπως και στη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Τα *μοριακά τροχιακά*, κατ' αρχήν όλα *σίγμα* (σ), προκύπτουν με τον εξής τρόπο:

- Το ατομικό τροχιακό ns του κεντρικού ατόμου συνδυάζεται με ένα από τα 6 ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών, δίνοντας **δύο** μοριακά τροχιακά: $\sigma_{\alpha_{1g}}$ (δεσμικό) & $\sigma^*_{\alpha_{1g}}$ (αντιδεσμικό)*.



Σχήμα 5.31: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών ενός οκταεδρικού συμπλόκου

- Τα τρία τροχιακά np του κεντρικού ατόμου συνδυάζονται με τρία από τα έξι ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών, παρέχοντας **έξι** μοριακά τροχιακά, τρία $\sigma_{t_{1u}}$ (δεσμικά) και τρία $\sigma^*_{t_{1u}}$ (αντιδεσμικά)#.
- Τα δύο ατομικά τροχιακά e_g του κεντρικού ατόμου συνδυάζονται με τα υπόλοιπα δύο ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών, παρέχοντας **τέσσερα** μοριακά τροχιακά, δύο σ_{e_g} (δεσμικά) και δύο $\sigma^*_{e_g}$ (αντιδεσμικά).
- Τα τρία τροχιακά t_{2g} δεν συνδυάζονται με τροχιακά των υποκαταστατών, ώστε να δώσουν μοριακά τροχιακά. Αυτά είτε παραμένουν στο σύμπλοκο ως μη δεσμικά τροχιακά είτε, εφόσον η δομή των υποκαταστατών τó επιτρέπει, είναι δυνατό να επικαλυφθούν πλευρικά με τροχιακά των υποκαταστατών, αναπτύσσοντας π (π) ομοιοπολικούς δεσμούς.
- Η συνολική διαφορά ενέργειας (Δ_o) ανάμεσα στην ομάδα μη δεσμικών τροχιακών t_{2g} και στην ομάδα αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών $\sigma^*_{e_g}$ αποτελεί την **ενέργεια διαφοροποίησης του πεδίου των υποκαταστατών** (αγγλ. ligand field splitting) του οκταεδρικού συμπλόκου, ταυτόσημη προς την **ενέργεια διαφοροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου** (βλ. σελ. 35).

* Στο σύμβολο $\sigma_{\alpha_{1g}}$ το « α » υποδηλώνει ότι το πλήθος των εκφυλισμένων τροχιακών είναι 1, το « g » άρτια ισοτιμία, ενώ το «1» αναφέρεται σε επιπλέον στοιχεία συμμετρίας του τροχιακού (βλ. σελ. 37).

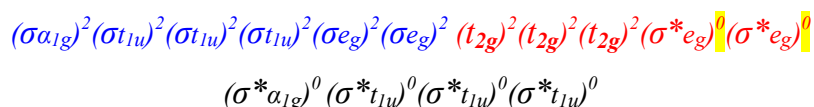
Στο σύμβολο $\sigma_{t_{1u}}$ το « t » υποδηλώνει ότι το πλήθος των εκφυλισμένων τροχιακών είναι 3, το « u » περιττή ισοτιμία, ενώ το «1» αναφέρεται σε επιπλέον στοιχεία συμμετρίας του τροχιακού (βλ. σελ. 37).

μέγεθος της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_o) του πεδίου των υποκαταστατών:

- Αν η ενέργεια διαφοροποίησης (Δ_o) είναι σχετικά μικρή, ώστε να μην μπορεί να υπερκαλύψει την ενέργεια σύζευξης (P), ήτοι $\Delta_o < P$ (βλ. σελ. 42-43), τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ένα με παράλληλα σπιν αρχικά στα τροχιακά t_{2g} και στη συνέχεια στα τροχιακά σ^*e_g . Ακολουθως, όταν όλα αυτά τα τροχιακά αποκτήσουν από ένα ηλεκτρόνιο, τα ηλεκτρόνια που απομένουν τοποθετούνται στα ίδια τροχιακά με αντιπαράλληλα σπιν, σχηματίζοντας ζεύγη. Έτσι, προκύπτουν **σύμπλοκα υψηλού σπιν** με **παραμαγνητικό** χαρακτήρα.
- Αν η ενέργεια διαφοροποίησης (Δ_o) είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να υπερκαλύπτει την ενέργεια σύζευξης (P), ήτοι $\Delta_o > P$, τα ηλεκτρόνια συμπληρώνουν πρώτα τα τρία τροχιακά t_{2g} και, όταν συμπληρωθούν όλα, αποκτώντας τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, ακολουθεί η τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα τροχιακά σ^*e_g . Έτσι, προκύπτουν **σύμπλοκα χαμηλού σπιν** λιγότερο **παραμαγνητικά** από τα προηγούμενα ή **διαμαγνητικά**.
- Η ερμηνεία των **μαγνητικών** και **οπτικών** ιδιοτήτων (π.χ. του **χρώματος**) των συμπλόκων είναι ίδια μ' αυτήν, που δόθηκε στα πλαίσια της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου.

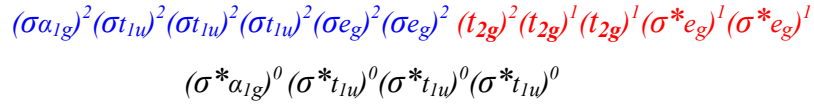
Παραδείγματα:

- ♦ **Δομή** εξαμμينو-κοβαλτίου (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: το κατιόν Co^{3+} με ηλεκτρονική δομή προσφέρει **6** ηλεκτρόνια (δομή d^6) προς κατανομή στα τροχιακά t_{2g} και σ^*e_g . Επειδή η ενέργεια διαφοροποίησης (Δ_o) του πεδίου των υποκαταστατών είναι αρκετά μεγάλη (βλ. σελ. 38: Πίνακας 5.6 & σελ. 40: Πίνακας 5.8), τα ηλεκτρόνια αυτά κατανέμονται ως τρία ζεύγη στα τροχιακά t_{2g} , ενώ τα τροχιακά σ^*e_g παραμένουν κενά. Έτσι, προκύπτει ένα **χαμηλού σπιν διαμαγνητικό σύμπλοκο** με την ακόλουθη ηλεκτρονική δομή:



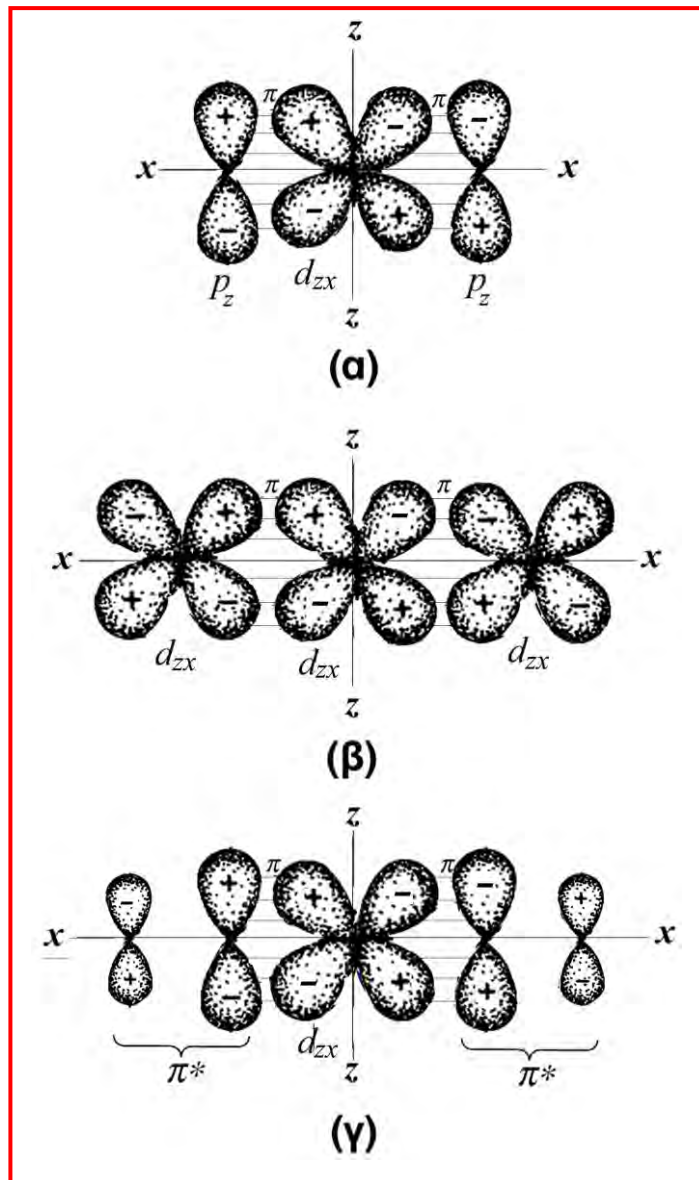
- ♦ **Δομή** εξαϋδρο-κοβαλτίου (III) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: επειδή η ενέργεια Δ_o είναι σχετικά μικρή (βλ. σελ. 38: Πίνακας 5.6 & σελ. 40: Πίνακας 5.8), από τα **6** ηλεκτρόνια του

Co^{3+} τοποθετούνται τα **4** στα τροχιακά t_{2g} , ένα ζεύγος και δύο μονήρη με παράλληλα σπιν, και τα υπόλοιπα **2** στα ανά ένα στα τροχιακά σ^*e_g με σπιν παράλληλα προς εκείνα των μονήρων ηλεκτρονίων t_{2g} . Έτσι, προκύπτει ένα **υψηλού σπιν παραμαγνητικό σύμπλοκο** με την ακόλουθη ηλεκτρονική δομή:



Σύμπλοκα με σίγμα (σ) και πι (π) δεσμούς. Οι υποκαταστάτες συχνά διαθέτουν

τροχιακά προσανατολισμένα σε διευθύνσεις κάθετες προς τους άξονες των σ δεσμών κεντρικού ατόμου και υποκαταστατών. Έτσι, **τρία** απ' αυτά τα τροχιακά είναι δυνατό να επικαλυφθούν **πλευρικά** με τα **τρία** μη δεσμικά τροχιακά t_{2g} του κεντρικού ατόμου, παρέχοντας π ομοιοπολικούς δεσμούς. Συγκεκριμένα, προκύπτουν απ' αυτά **έξι** π μοριακά τροχιακά, **τρία** ίσης ενέργειας (εκφυλισμένα) δεσμικά: π_{2g} και **τρία** επίσης εκφυλισμένα αντιδεσμικά: π^*t_{2g} . Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 5.33 & 5.34 (βλ. σελ. 60 & 62 αντίστοιχα), η ενέργεια των δεσμικών τροχιακών π_{2g} είναι χαμηλότερη και των αντιδεσμικών τροχιακών π^*t_{2g} υψηλότερη από την ενέργεια των αρχικών μη δεσμικών τροχιακών t_{2g} .



Σχήμα 5.32: Τρόποι ανάπτυξης π ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στα τροχιακά t_{2g} του κεντρικού ατόμου ενός συμπλόκου και σε κατάλληλα προσανατολισμένα ατομικά ή μοριακά τροχιακά των υποκαταστατών του

Στο Σχήμα 5.32 απεικονίζονται οι δυνατοί τρόποι πλευρικής επικάλυψης των τροχιακών t_{2g} του κεντρικού ατόμου με παράλληλα προς αυτά *ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών*. Αυτά μπορεί να είναι είτε *ατομικά τροχιακά p* (Σχήμα 5.32α) είτε *ατομικά τροχιακά d* (Σχήμα 5.32β) είτε *αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά π^** (Σχήμα 5.32γ), τα οποία είναι κάθετα προς τον άξονα του αντίστοιχου σ δεσμού. Έτσι, ένα τέτοιο τροχιακό π^* είναι παράλληλο με ένα από τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου και μπορεί να επικαλυφθεί πλευρικά μ' αυτό. Είναι αξιοσημείωτο ότι σ' αυτήν την περίπτωση λαμβάνει χώρα *πλευρική επικάλυψη ενός μοριακού τροχιακού μ' ένα ατομικό τροχιακό* για την ανάπτυξη π δεσμού.

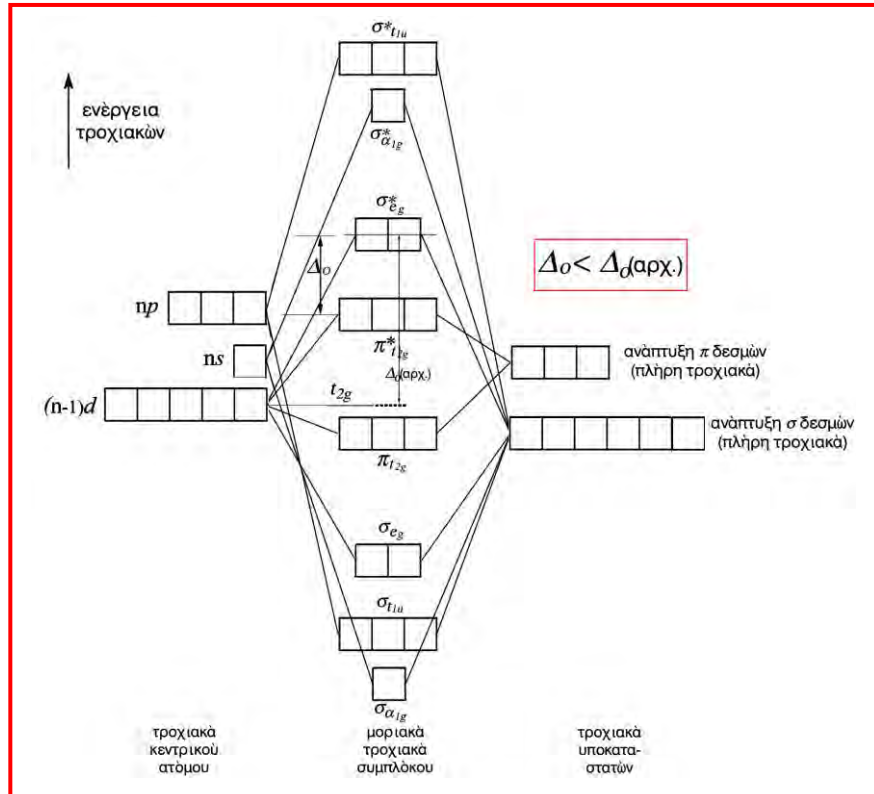
Από τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις, η πρώτη (Σχήμα 5.32α) αφορά στην *πλευρική επικάλυψη ενός πλήρους ηλεκτρονίων τροχιακού p* του υποκαταστάτη με ένα κενό τροχιακό t_{2g} του κεντρικού ατόμου. Ο υποκαταστάτης, άρα, *προσφέρει* ηλεκτρόνια στο κεντρικό άτομο, συμπεριφερόμενος, επομένως, ως *δότης ζεύγους ηλεκτρονίων* (βλ. τ. Ι: σελ.180). Υποκαταστάτες-δότες ηλεκτρονίων είναι π.χ. τα ανιόντα Cl^- , Br^- και I^- .

Η τρίτη περίπτωση, εξάλλου, αφορά στην *πλευρική επικάλυψη ενός κενού αντιδεσμικού π^* μοριακού τροχιακού του υποκαταστάτη με ένα πλήρες ηλεκτρονίων τροχιακό t_{2g} του κεντρικού ατόμου*. Τώρα, ο υποκαταστάτης *δέχεται* ηλεκτρόνια από το κεντρικό άτομο, συμπεριφερόμενος ως *δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων* (βλ. τ. Ι: σελ.180). Παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών είναι τα ανιόντα κυανίου (CN^-) και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO).

Η δεύτερη τέλος από τις τρεις πιο πάνω περιπτώσεις, που αφορά σε *πλευρικές επικαλύψεις ανάμεσα σε d τροχιακά* [π.χ. στην περίπτωση υποκαταστατών, όπως είναι οι υποκατεστημένες φωσφίνες: PR_3 , R: αλκύλιο (PH_3 : το μόριο της απλής *φωσφίνης*), όπου το άτομο του φωσφόρου διαθέτει κενά τροχιακά $3d$], είναι μάλλον σπάνια και δεν θα μάς απασχολήσει.

Σύμπλοκα υψηλού σπιν. Στο Σχήμα 5.33 απεικονίζεται το διάγραμμα μοριακών τροχιακών οκταεδρικού συμπλόκου, οι υποκαταστάτες του οποίου διαθέτουν πλήρη ηλεκτρονίων τροχιακά, που μπορούν να αναπτύξουν δεσμούς π με το κεντρικό άτομο, επικαλυπτόμενα πλευρικά με τα t_{2g} τροχιακά του. Η ενέργεια

των τροχιακών αυτών των υποκαταστατών είναι μεν υψηλότερη εκείνης των τροχιακών τους, που συμμετέχουν στην ανάπτυξη σ δεσμών, αλλά δεν διαφέρει σημαντικά απ' αυτήν. Έτσι, η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα μοριακά τροχιακά, που σχηματίζονται - δεσμικό πt_{2g} και αντιδεσμικό $\pi^* t_{2g}$ - είναι σχετικώς μικρή με συνέπεια η τιμή της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_0) του πεδίου των υποκαταστατών – ίση με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στο αντιδεσμικό τροχιακό $\pi^* t_{2g}$ και στο αντιδεσμικό τροχιακό $\sigma^* e_g$ – να είναι αρκετά μικρή, σαφώς μικρότερη από την αρχική τιμή της, πριν, δηλαδή, την ανάπτυξη των π δεσμών: τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα μη δεσμικά τροχιακά t_{2g} και στα αντιδεσμικά τροχιακά $\sigma^* e_g$.



Σχήμα 5.33: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών οκταεδρικού συμπλόκου με υποκαταστάτες-δότες ζεύγους ηλεκτρονίων, που σχηματίζουν σ & π δεσμούς με το κεντρικό άτομο

τιμή της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_0) του πεδίου των υποκαταστατών – ίση με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στο αντιδεσμικό τροχιακό $\pi^* t_{2g}$ και στο αντιδεσμικό τροχιακό $\sigma^* e_g$ – να είναι αρκετά μικρή, σαφώς μικρότερη από την αρχική τιμή της, πριν, δηλαδή, την ανάπτυξη των π δεσμών: τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα μη δεσμικά τροχιακά t_{2g} και στα αντιδεσμικά τροχιακά $\sigma^* e_g$.

Η ενέργεια διαφοροποίησης Δ_0 είναι πάντοτε η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σ' ένα μοριακό τροχιακό – δεσμικό, μη δεσμικό ή αντιδεσμικό – προερχόμενο από την ομάδα t_{2g} , και σ' ένα υψηλότερης ενέργειας αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, προερχόμενο από την ομάδα e_g των τροχιακών d του κεντρικού ατόμου.

Η διαδοχή των 18 μοριακών τροχιακών – εννέα δεσμικών και εννέα αντιδεσμικών – στην περίπτωση ενός συμπλόκου με υποκαταστάτες-δότες ηλεκτρονίων είναι κατά σειράν αυξανόμενης ενέργειας:

$$\sigma a_{1g} < \sigma t_{1u} = \sigma t_{1u} = \sigma t_{1u} < \sigma e_g = \sigma e_g < \pi t_{2g} = \pi t_{2g} = \pi t_{2g} < \pi^* t_{2g} = \pi^* t_{2g} = \pi^* t_{2g} < \sigma^* e_g = \sigma^* e_g < \sigma^* a_{1g} < \sigma^* t_{1u} = \sigma^* t_{1u} = \sigma^* t_{1u}$$

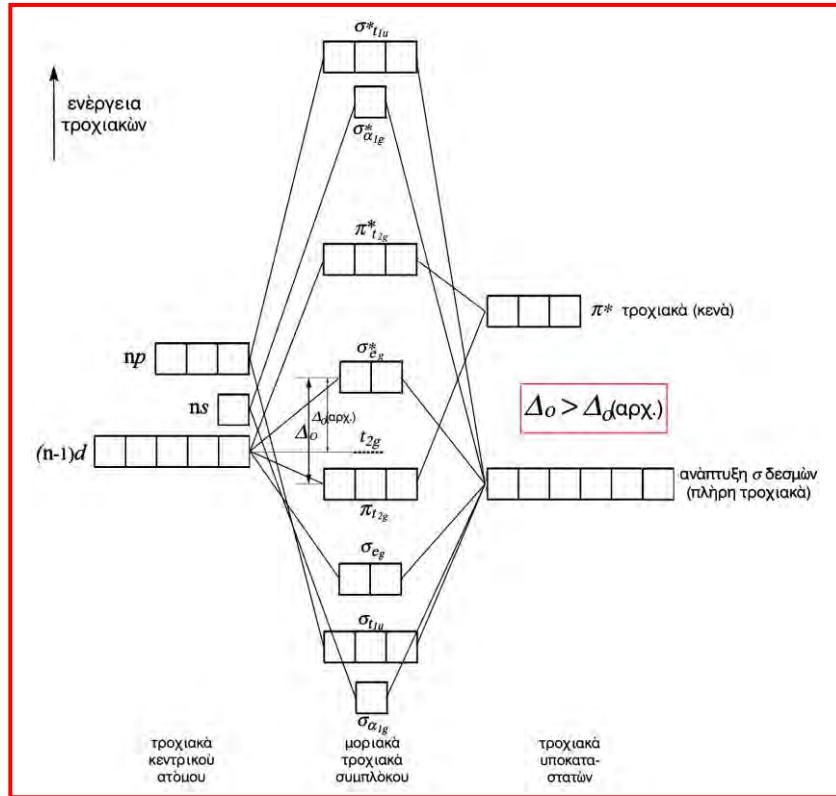
Οι υποκαταστάτες-δότες ηλεκτρονίων προσφέρουν συνολικά 18 ηλεκτρόνια (6 ζεύγη σ και 3 ζεύγη π ηλεκτρονίων). Αυτά κατανέμονται στα εννέα δεσμικά μοριακά τροχιακά (σ_{1g} , σ_{1u} , σ_{e_g} & $\pi_{t_{2g}}$), τα οποία και συμπληρώνουν. Απομένουν n ηλεκτρόνια, προερχόμενα από το κεντρικό άτομο, τα οποία θα τοποθετηθούν, λόγω της μικρής τιμής της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_0), ανά ένα με παράλληλα σπιν αρχικά στα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά $\pi^*_{t_{2g}}$ και στη συνέχεια στα τροχιακά $\sigma^*_{e_g}$. Ακολουθώντας, όταν όλα αυτά τα τροχιακά αποκτήσουν από ένα ηλεκτρόνιο, τα ηλεκτρόνια που απομένουν τοποθετούνται στα ίδια τροχιακά με αντιπαράλληλα σπιν, σχηματίζοντας ζεύγη. Έτσι, προκύπτουν **σύμπλοκα υψηλού σπιν** με **παραμαγνητικό** χαρακτήρα.

Συμπέρασμα: Οι υποκαταστάτες, όπως είναι π.χ. τα ανιόντα αλογόνων, που μπορούν να προσφέρουν στο κεντρικό άτομο ηλεκτρόνια για την ανάπτυξη π δεσμών, τείνουν να ελαττώσουν την ενέργεια διαφοροποίησης (Δ_0) του πεδίου των υποκαταστατών με αποτέλεσμα την ανάπτυξη **υψηλού σπιν** συμπλόκων με **παραμαγνητικό** χαρακτήρα.

Σύμπλοκα χαμηλού σπιν. Στο Σχήμα 5.34 απεικονίζεται το διάγραμμα μοριακών τροχιακών οκταεδρικού συμπλόκου, οι υποκαταστάτες του οποίου διαθέτουν τροχιακά π καταλλήλως προσανατολισμένα, ώστε να μπορούν να επικαλυφθούν πλευρικά με τα t_{2g} του κεντρικού ατόμου, αναπτύσσοντας π δεσμούς μ' αυτά. Από τα διαθέσιμα τροχιακά π των υποκαταστατών τα δεσμικά είναι πλήρη ηλεκτρονίων, ενώ τα αντιδεσμικά είναι κενά, έχοντας ενέργεια **σαφώς μεγαλύτερη** απ' αυτήν των τροχιακών των υποκαταστατών, που συμμετέχουν στην ανάπτυξη σ δεσμών, αλλά **πλησιέστερη** προς την ενέργεια των τροχιακών t_{2g} σε σύγκριση με τα δεσμικά τροχιακά.

Τα μοριακά τροχιακά π^* των υποκαταστατών είναι, επομένως, αυτά, που αλληλεπιδρούν με τα τροχιακά t_{2g} του κεντρικού ατόμου για την ανάπτυξη (νέων) μοριακών τροχιακών. Λόγω, όμως, της υψηλής σχετικά ενέργειάς τους, η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα μοριακά τροχιακά, που σχηματίζονται – δεσμικό $\pi_{t_{2g}}$ και αντιδεσμικό $\pi^*_{t_{2g}}$ – είναι αρκετά μεγάλη με συνέπεια η τιμή της εν-

έργειας διαφοροποίησης (Δ_0) του πεδίου των υποκαταστατών – ίση τώρα με τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στο δεσμικό τροχιακό πt_{2g} και το αντιδεσμικό τροχιακό $\sigma^* e_g$ – να είναι πολύ μεγάλη, σαφώς μεγαλύτερη από την αρχική τιμή της, δηλαδή πριν την ανάπτυξη των π δεσμών.



Η διαδοχή των 18 μοριακών τροχιακών – εννέα δεσμικών και εννέα αντιδεσμικών – στην περίπτωση ενός συμπλόκου με υποκαταστάτες-δέκτες ηλεκτρονίων είναι κατά σειράν αυξανόμενης ενέργειας:

Σχήμα 5.34: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών ενός οκταεδρικού συμπλόκου με υποκαταστάτες-δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων, που σχηματίζουν σ & π δεσμούς με το κεντρικό άτομο

$$\sigma_{a_{1g}} < \sigma_{t_{1u}} = \sigma_{t_{1u}} = \sigma_{t_{1u}} < \sigma_{e_g} = \sigma_{e_g} < \pi_{t_{2g}} = \pi_{t_{2g}} = \pi_{t_{2g}} < \sigma^* e_g = \sigma^* e_g < \pi^* t_{2g} = \pi^* t_{2g} = \pi^* t_{2g} < \sigma^* a_{1g} < \sigma^* t_{1u} = \sigma^* t_{1u} = \sigma^* t_{1u}$$

Οι υποκαταστάτες-δέκτες ηλεκτρονίων προσφέρουν συνολικά 12 ηλεκτρόνια (μόνο 6 ζεύγη σ ηλεκτρονίων, αφού τα 3 τροχιακά π^* , που επικαλύπτονται πλευρικά με τα τροχιακά του κεντρικού ατόμου είναι κενά). Αυτά κατανέμονται στα έξι πρώτα δεσμικά μοριακά τροχιακά ($\sigma_{a_{1g}}$, $\sigma_{t_{1u}}$ & σ_{e_g}), τα οποία και συμπληρώνουν. Απομένουν τα n ηλεκτρόνια, που προέρχονται από το κεντρικό άτομο, τα οποία θα τοποθετηθούν, λόγω της μεγάλης τιμής της ενέργειας διαφοροποίησης (Δ_0), πρώτα στα τρία δεσμικά τροχιακά $\pi_{t_{2g}}$ και, όταν συμπληρωθούν όλα, αποκτώντας τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, ακολουθεί η τοποθέτηση ηλεκτρονίων – αν υπάρχουν – στα τροχιακά $\sigma^* e_g$. Έτσι, προκύπτουν σύμπλοκα χαμηλού σπιν λιγότερο παραμαγνητικά από τα προηγούμενα ή διαμαγνητικά.

Συμπέρασμα: Οι υποκαταστάτες, όπως είναι π.χ. τα ανιόντα CN^- ή τα μόρια CO , που μπορούν να *δεχθούν* από το κεντρικό άτομο ηλεκτρόνια για την ανάπτυξη π δεσμών, τείνουν να *αυξήσουν* την ενέργεια διαφοροποίησης (ΔO) του πεδίου των υποκαταστατών με αποτέλεσμα την ανάπτυξη *χαμηλού σπιν* συμπλόκων με ασθενή παραμαγνητικό ή *διαμαγνητικό* χαρακτήρα.

Ανακεφαλαίωση

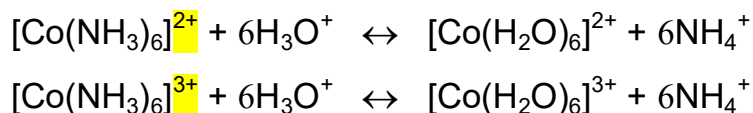
Σύμφωνα με τη *θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών*, σ' ένα οκταεδρικό σύμπλοκο, όπου οι υποκαταστάτες συνδέονται με το κεντρικό άτομο μόνο με σ δεσμούς, η *ενέργεια διαφοροποίησης* (ΔO) του πεδίου των υποκαταστατών ορίζεται ως η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα *μη δεσμικά* τροχιακά t_{2g} του κεντρικού ατόμου και στα *αντιδεσμικά* τροχιακά $\sigma^* e_g$, που προκύπτουν από την επικάλυψη των τροχιακών e_g με ατομικά τροχιακά των υποκαταστατών. Από το μέγεθος της ενέργειας ΔO εξαρτάται κατά πόσον θα προκύψουν σύμπλοκα *υψηλού* ή *χαμηλού σπιν*.

Όταν υπάρχει δυνατότητα ανάπτυξης επιπλέον και π δεσμών, η ενέργεια διαφοροποίησης *ελαττώνεται*, όταν τα τροχιακά των υποκαταστατών, που συμμετέχουν στην ανάπτυξη των π δεσμών, είναι *δότες* ηλεκτρονίων, και *αυξάνεται*, όταν τα τροχιακά αυτά είναι *δέκτες* ηλεκτρονίων. Έτσι, στην πρώτη περίπτωση λαμβάνονται σύμπλοκα *υψηλού* και στη δεύτερη *χαμηλού σπιν*.

Με βάση τα παραπάνω εξηγείται και η *φασματοχημική σειρά* των υποκαταστατών του Πίνακα 5.8 (βλ. σελ. 40). Υποκαταστάτες-*δότες* ηλεκτρονίων, π.χ. Cl^- , Br^- & I^- , δημιουργούν *ασθενή πεδία υποκαταστατών*, ενώ υποκαταστάτες-*δέκτες* ηλεκτρονίων, π.χ. CN^- , CO , δημιουργούν *ισχυρά πεδία υποκαταστατών*.

5.1.6 Χημικές ιδιότητες των συμπλόκων. Η γνώση της *ηλεκτρονικής δομής* των συμπλόκων επιτρέπει την πρόβλεψη και κατανόηση αρκετών από τις χημικές ιδιότητές τους. Μία απ' αυτές τις ιδιότητες είναι η *ταχύτητα* (βλ. κεφ. VI) των *αντιδράσεων υποκατάστασης*, που παρέχουν τα σύμπλοκα σε υδατικά τους διαλύματα, δηλαδή πόσο γρήγορα μπορεί το κεντρικό άτομο του συμπλόκου να αντικαταστήσει τους υποκαταστάτες του με κάποιους άλλους.

Αν π.χ. σ' ένα υδατικό διάλυμα ενός αμμινο-συμπλόκου (βλ. σελ. 9) επιδράσουμε ισχυρό οξύ, αυτό αποσπά τα μόρια NH_3 από το σύμπλοκο, αντικαθιστώντας τα από μόρια H_2O , μετατρέποντάς το σε υδρο-(υδατο-)σύμπλοκο, όπως:



Και οι δύο πιο πάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σχεδόν ποσοτικά στη συνήθη θερμοκρασία. Ωστόσο, η πρώτη, π.χ. για μια συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων 1 M, πραγματοποιείται κατά 350.000 περίπου φορές ταχύτερα από τη δεύτερη. Αν εξετάσουμε τις ηλεκτρονικές δομές των δύο παραπάνω συμπλόκων του κοβαλτίου, παρατηρούμε ότι αυτές δεν διαφέρουν παρά μόνο κατά **ένα** ηλεκτρόνιο. Όμως, αυτό είναι αρκετό για να υπάρξει μια τέτοια θεαματική διαφορά στις ταχύτητες αντίδρασης.

Πράγματι, το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ με δομή $d^6(t_{2g}^6 e_g^0)$ είναι ένα σύμπλοκο χαμηλού σπιν, ιδιαίτερος σταθερό, όπως φαίνεται και από την υψηλή – κατ' απόλυτο τιμή $(-2,4 \cdot \Delta_o)$ – της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (CFSE) (βλ. σελ. 41). Αντίθετα, το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ με δομή $d^7(t_{2g}^5 e_g^2)$ είναι ένα σύμπλοκο υψηλού σπιν με σαφώς λιγότερο αρνητική CFSE $(-0,8 \cdot \Delta_o)$ και, επομένως, λιγότερο σταθερό. Γενικά, *όσο πιο σταθερό είναι ένα σύμπλοκο τόσο δυσκολότερη είναι η αντικατάσταση των υποκαταστατών του.*

Ένα σύμπλοκο, όπως το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, που παρέχει μικρής ταχύτητας αντιδράσεις υποκατάστασης, χαρακτηρίζεται ως *κινητικώς αδρανές* ή *ανενεργό* (αγγλ. inert, γαλλ. inerte). Ένα σύμπλοκο, εξάλλου, όπως το $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, που ανταλλάσσει ταχύτατα τους υποκαταστάτες του με άλλους, αναφέρεται ως *κινητικώς ασταθές* (αγγλ. labile, γαλλ. mobile ή instable).

Ο Αμερικανός Χημικός *Τωμπ* (Henry Taube), ο οποίος τιμήθηκε με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας για τη συμβολή του στη γνώση των ιδιοτήτων των συμπλόκων, οδηγήθηκε στο φερώνυμο κανόνα, σύμφωνα με τον οποίο τα σύμπλοκα χαμηλού σπιν με ηλεκτρονικές δομές $d^4(t_{2g}^4 e_g^0)$, $d^5(t_{2g}^5 e_g^0)$ και $d^6(t_{2g}^6 e_g^0)$ όπως επίσης και τα σύμπλοκα υψηλού σπιν με δομή $d^3(t_{2g}^3 e_g^0)$ (βλ. σελ. 42: Πίνακας 5.9) είναι όλα κινητικώς *αδρανή*. Όλα τα υπόλοιπα σύμπλοκα (με οποιαδήποτε άλλη ηλεκτρονική δομή) είναι κινητικώς *ασταθή*.

Πράγματι, αν το κεντρικό άτομο του συμπλόκου διαθέτει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια τοποθετημένα σε τροχιακά e_g , στην ουσία αυτά, όπως προβλέπεται από τη *θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών* (βλ. σελ 56 & 59-62), ανήκουν σε *αντιδεσμικά* μοριακά τροχιακά. Έτσι, υφίσταται *σχετική αποσταθεροποίηση* των χημικών δεσμών ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες (βλ. τ.Ι: σελ. 233-235), με συνέπεια την *εύκολη αντικατάσταση* των υποκαταστατών του συμπλόκου από άλλους (σύμπλοκα *κινητικώς ασταθή*).

Αν, εξάλλου, το κεντρικό άτομο έχει δομή d^1 ή d^2 (δηλαδή έχει λιγότερα από 3 ηλεκτρόνια τοποθετημένα σε τροχιακά t_{2g}), η εισαγωγή υποκαταστατών δεν συνεπάγεται μεγάλες *ηλεκτροστατικές απώσεις* με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις υποκατάστασης, που παρέχουν και αυτά τα σύμπλοκα, να είναι *σχετικά γρήγορες* (σύμπλοκα *κινητικώς ασταθή*). Αντίθετα, στα σύμπλοκα με τη *συμμετρική* δομή $d^3(t_{2g}^3e_g^0)$ οι αντιδράσεις υποκατάστασης είναι *βραδείες*, επειδή αντιμετωπίζονται ισχυρές *ηλεκτροστατικές απώσεις* (σύμπλοκα *κινητικώς αδρανή*).

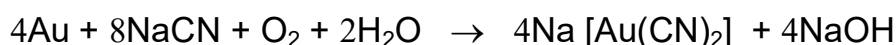
Γενικά, τα *κινητικώς αδρανή* σύμπλοκα, όπως π.χ. σύμπλοκα των Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} κ.ά., καθώς παρέχουν πολύ μικρής ταχύτητας αντιδράσεις υποκατάστασης, εμφανίζονται πολύ σταθερά στα *υδατικά* τους διαλύματα. Έτσι, είναι ιδιαίτερος ευχερής η μελέτη τους, γεγονός που έχει συμβάλει καθοριστικά στη γνώση της δομής και των ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων γενικά.

5.1.7 Εφαρμογές των συμπλόκων. Σύμπλοκες ενώσεις είναι, όπως έχει προαναφερθεί, καθοριστικής σημασίας σε βιολογικά συστήματα τόσο του ζωικού όσο και του φυτικού βασιλείου. Αναφέρονται, εξάλλου, πολυάριθμες χρήσεις των συμπλόκων στη Βιομηχανία, την Ιατρική, την Αναλυτική Χημεία κ.α.

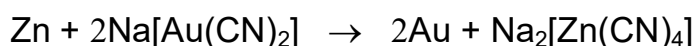
- **Βιολογική σημασία.** Σύμπλοκες ενώσεις, όπως είναι οι *πορφυρίνες* (βλ. σελ. 7-8), συμμετέχουν σε σημαντικές βιολογικές διαδικασίες. Μια απ' αυτές, η *αιμίνη* (βλ. σελ. 8), ως συστατικό της *αιμογλοβίνης* του *αίματος*, εξασφαλίζει την *αποθήκευση* και *μεταφορά οξυγόνου* στους *ιστούς* (βλ. σελ. 51). Ως συστατικό των *κυτοχρωμάτων* (βλ. σελ. 52), εξάλλου, συμμετέχει, ως *φορέας ηλεκτρονίων* και, κατά συνέπεια, *δρώντας καταλυτικά*, σε πολυάριθμες διαδικασίες *μεταβολισμού*. Η δομή της πορφυρίνης υφίσταται ακόμη στο μόριο της

χλωροφύλλης, απαραίτητης για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης στα φυτά (βλ. σελ. 8 & κεφ. Χ), με τη διαφορά ότι κεντρικό άτομο του συμπλόκου είναι το κατιόν Mg^{2+} αντί του Fe^{2+} .

- **Χρήσεις στην Ιατρική.** Στην τοξικολογία χρησιμοποιούνται ορισμένες αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων για την αντιμετώπιση δηλητηριάσεων από βαρέα μέταλλα (βλ. σελ. 8). Π.χ. το EDTA, ως χηλικός υποκαταστάτης (βλ. σελ. 6-7), είναι κατάλληλο για τη θεραπεία δηλητηριάσεων από μόλυβδο. Εξ άλλου, σύμπλοκα του λευκοχρύσου, όπως ο *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (“cisplatin”), χρησιμοποιούνται στη χημειοθεραπεία του καρκίνου (βλ. σελ. 12-13).
- **Χρήσεις στη μεταλλουργία.** Μέσω του σχηματισμού συμπλόκων, κυρίως χηλικών, είναι δυνατή η δέσμευση και ανάκτηση βαρέων και ραδιενεργών μετάλλων (βλ. σελ. 8). Έτσι, είναι δυνατή η ευχερής εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων, όπως ο αυτοφυής άργυρος και χρυσός από τα μεταλλεύματά τους, όπου περιέχονται ως ψήγματα, επομένως σε πολύ μικρές ποσότητες, με τη μετατροπή τους σε ευδιάλυτα κυανοσύμπλοκα $[Ag^{I+}(CN)_2]^-$ & $[Au^{I+}(CN)_2]^-$ αντίστοιχα: το μέταλλευμα, μετά το θρυμματισμό του, υφίσταται κατεργασία, παρουσία αέρα, με υδατικά διαλύματα κυανιούχων αλάτων (όπως NaCN), οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση συμπλοκοποίησης, π.χ.:

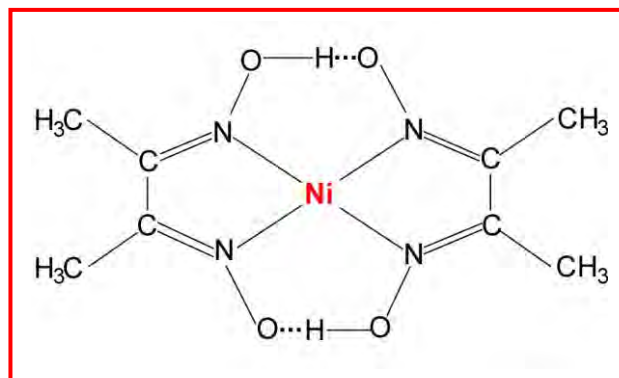


Το διάλυμα, που περιέχει τα ευδιάλυτα κυανοσύμπλοκα του Ag ή του Au, αποχωρίζεται με διήθηση από τα στεία υλικά και ακολούθως υφίσταται κατεργασία με μεταλλικό ψευδάργυρο, ο οποίος, ως ηλεκτροθετικότερος, αντικαθιστά το ευγενές μέταλλο στο σύμπλοκο:



- **Χρήσεις στην Αναλυτική Χημεία.** Το EDTA κ.ά. χηλικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε συμπλοκομετρικές ογκομετρικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ποικίλων μεταλλοκατιόντων σε υδατικά διαλύματά τους (βλ. σελ. 8). Μια σημαντική εφαρμογή είναι ο προσδιορισμός της σκληρότητας (δηλαδή της περιεκτικότητας σε άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου) του νερού, που προορίζεται για πόση ή βιομηχανικές χρήσεις.

Άλλες ενώσεις, όπως π.χ. η διμεθυλογλυοξίμη, δίδοντικός χηλικός υποκαταστάτης με χημικό τύπο: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{CH}_3$, που σχηματίζουν με μεταλλοκατιόντα [π.χ. Ni^{2+} (Σχήμα 5.35) και Pd^{2+}], δυσδιάλυτα στο νερό έγχρωμα σύμπλοκα άλατα (ιζήματα κεραμέρυθρου και κίτρινου χρώματος αντίστοιχα), είναι κατάλληλα για τη διεξαγωγή ποιοτικών (ανίχνευση του μετάλλου) και ποσοτικών (στα-



Σχήμα 5.35: Το σύμπλοκο νικελίου-διμεθυλογλυοξίμης [δισ(διμεθυλο-γλυοξιμο)-νικέλιο (II)]: Είναι ουδέτερο, αφού κάθε μόριο διμεθυλογλυοξίμης έχει αποβάσει ένα πρωτόνιο και έχει μετατραπεί σε μονοϊοντισμένο ανιόν. Η δομή του σταθεροποιείται με την ανάπτυξη δύο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των δύο μορίων διμεθυλογλυοξίμης.

θμικών) αναλύσεων: το ίζημα παραλαμβάνεται με διήθηση, ξηραίνεται και ζυγίζεται, οπότε, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, υπολογίζεται η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος στο μεταλλοκατιόν.

- **Απορρυπαντική δράση.** Τα κοινά σαπούνια (άλατα ανώτερων λιπαρών οξέων, όπως είναι το παλμιτικό, το στεατικό και το ελαϊκό οξύ με νάτριο ή κάλιο) δεν αποδίδουν στο σκληρό νερό (βλ. σελ. 305-307), επειδή αντιδρούν με τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} , που αυτό περιέχει σε αυξημένες σχετικά συγκεντρώσεις, παρέχοντας δυσδιάλυτα άλατα. Το πρόβλημα αυτό αρχικά αντιμετωπίστηκε με την ανάπτυξη συνθετικών απορρυπαντικών, που έχουν ως βάση πολυφωσφορικά ανιόντα, τα οποία σχηματίζουν ευδιάλυτα χηλικά σύμπλοκα με τα παραπάνω μεταλλοκατιόντα. Όμως, οι φωσφορικές ενώσεις αποτελούν θρεπτικά συστατικά για τους φυτικούς οργανισμούς. Έτσι, καταλήγοντας στο νερό (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα), ευνοούν την υπέρμετρη ανάπτυξη των φυκιών, στερώντας το οξυγόνο από τους άλλους υδρόβιους οργανισμούς, με συνέπεια την εξαφάνισή τους από την περιοχή. Η επικίνδυνη για το περιβάλλον και, επομένως, ανεπιθύμητη αυτή διαδικασία γνωστή ως **ευτροφισμός** (αγγλ. eutrophication, γαλλ. eutrophisation), είναι δυνατό να αποτραπεί με τον περιορισμό ή και την απαγόρευση της χρήσης των φωσφορικών ενώσεων στη σύνθεση των απορρυπαντικών.

5.2 Οργανομεταλλικές ενώσεις

5.2.1 Εισαγωγή. Ως *οργανομεταλλικές ενώσεις* (αγγλ. organometallic compounds, γαλλ. composés organométalliques), χαρακτηρίζονται οι χημικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν άτομα μετάλλων απευθείας ενωμένα με άτομα άνθρακα.

Ο παραπάνω ορισμός των οργανομεταλλικών ενώσεων συχνά διευρύνεται, ώστε να μπορούν να υπαχθούν σ' αυτές και οι ενώσεις εκείνες, στις οποίες οργανικές ομάδες συνδέονται με τα άτομα μετάλλων όχι απευθείας αλλά μέσω *ετεροατόμων*, όπως είναι π.χ. άτομα αζώτου, οξυγόνου, θείου, φωσφόρου κ.ά.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανομεταλλικών ενώσεων αποτελούν ενώσεις μετάλλων με ρίζες *αλκυλίου* (-R), π.χ. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ (διμεθυλο-υδράργυρος), $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Al}$ (τριαιθυλο-αργίλιο), $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{Pb}]$ (τετρααιθυλο-μόλυβδος), οι οργανοψευδαργυρικές (RMgX) και οι οργανομαγνησιακές ενώσεις (RMgX), γνωστές και ως *αντιδραστήρια Γκρινιάρ* (X: άτομο αλογόνου), τα *καρβονύλια* των μετάλλων (βλ. τ.Ι: σελ. 180), π.χ. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ κ.ά., τα *καρβίδια* των μετάλλων, π.χ. Al_4C_3 (ανθρακαργίλιο), ενώσεις τύπου *σάντουιτς* (βλ. σελ. 72), π.χ. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (φερροκένιο) κλπ. Εξαιρετικό ενδιαφέρον, τέλος, παρουσιάζουν, χάρη στις αξιοσημείωτες ηλεκτρικές (*ημιαγωγικές*) κ.ά. ιδιότητές τους, τα οργανομεταλλικά παράγωγα των *φουλλερενίων*, τα μόρια των οποίων είναι (βλ. σελ. 92-94) συγκροτήματα συνήθως των 60 ή 70 ατόμων άνθρακα.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις, εκτός από το μεγάλο θεωρητικό ενδιαφέρον τους (δομή / ιδιότητες), βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές: πολλές απ' αυτές χρησιμοποιούνται ως βιομηχανικοί *καταλύτες* [π.χ. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$: καταλύτες Τσήγκλερ-Νάττα], άλλες, όπως π.χ. ο τετρααιθυλο-μόλυβδος στην τεχνολογία καυσίμων, ως *αντικροτικά* πρόσθετα της βενζίνης, και άλλες, όπως τα αντιδραστήρια Γκρινιάρ (Grignard), σε οργανικές συνθέσεις. Αναφέρονται ακόμη χρήσεις οργανομεταλλικών ενώσεων ως *ιχνηθετών* στη Μοριακή Βιολογία.

Η πρώτη οργανομεταλλική ένωση με χημικό τύπο: $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ παρασκευάστηκε το 1827 από το Γερμανό Χημικό *Τσάιζε* (W. C. Zeise) με επίδραση αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) σ' ένα μίγμα PtCl_2 και PtCl_4 , ακολουθούμενη από την προσθήκη διαλύματος KCl . Ο Τσάιζε θεώρησε ότι το παραγόμενο προϊόν, μια κίτρινη κρυσταλλική ένωση, περιλαμβάνει στη σύνθεσή του μια ομάδα αιθυλενίου. Αυτή η ορθή υπόθεση του Τσάιζε αμφισβητήθηκε από άλ-

λους Χημικούς, όπως π.χ. από το *Λήμπιχ* (Justus Baron von Liebig), για να επιβεβαιωθεί τελικά το 1868 μέσα από τα πειράματα του *Μπέρνμπωμ* (K. Birnbaum). Το *άλας του Τσάιζε*, μετά την εξακρίβωση της δομής του κατά τη δεκαετία του 1950 με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων Χ (βλ. τ.Ι: σελ. 309-312), αναγνωρίστηκε ως η πρώτη χημική ένωση, που παρασκευάστηκε και περιλαμβάνει μια οργανική ομάδα απευθείας ενωμένη μ' ένα άτομο μετάλλου.

Το 1852 ο Βρετανός Χημικός *Φράνκλαντ* (Sir Edward Frankland) παρασκεύασε την επόμενη οργανομεταλλική ένωση, τον διαιθυλο-ψευδάργυρο με χημικό τύπο $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Zn}$, ενώ ο Γάλλος Χημικός *Γκρινιάρ* (Francois Auguste Victor Grignard) ανέπτυξε τα φερώνυμα αντιδραστήρια, οργανομαγνησιακές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην οργανική σύνθεση (παρασκευές υδρογονανθράκων, αλκοολών, καρβοξυλικών οξέων), χάρη στα οποία τιμήθηκε το 1912 με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας. Το 1890 παρασκευάστηκε το πρώτο καρβονύλιο μετάλλου, αυτό του νικελίου: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, μια ένωση σημαντική στη μεταλλουργία του νικελίου.

Με το ίδιο Βραβείο τιμήθηκαν το 1963 ο Γερμανός Χημικός *Τσήγκλερ* (Karl Ziegler) και ο Ιταλός Χημικός *Νάττα* (Giulio Natta) για τη χρήση οργανοαργιλικών ενώσεων, όπως $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{Al}$ και $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ως καταλυτών για την παρασκευή μεγάλης βιομηχανικής σημασίας πολυμερών (*καταλύτες Τσήγκλερ-Νάττα*). Με το Βραβείο Νομπέλ Χημείας τιμήθηκαν επίσης δέκα χρόνια αργότερα, οι *Φίσερ* (Ernst Otto Fischer) και *Γουίλκινσον* (Geoffrey Wilkinson) για τη σύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων τύπου «σάντουιτς» και το 1984 οι *Φουκούι* (Kenichi Fukui) και *Χόφμαν* (Roald Hoffmann) για τη μελέτη των οργανομεταλλικών αντιδράσεων, εφαρμόζοντας τη *θεωρία των μοριακών τροχιακών*. Τέλος, το 1996 οι *Κρότο* (Harold Kroto), *Κερλ* (Robert Curl) και *Σμώλυ* (Richard Smalley) κέρδισαν το ίδιο Βραβείο για τη σύνθεση (1985) των φουλλερενίων και των οργανομεταλλικών παραγώγων τους.

5.2.2 Χαρακτηριστικά των οργανομεταλλικών ενώσεων. Γενικά. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις παρουσιάζουν σημαντική ομοιότητα με τις σύμπλοκες ενώσεις (βλ σελ. 1-67): αποτελούνται από ένα ή περισσότερα άτομα μετάλλων (*κεντρικά άτομα*), τα οποία περιβάλλονται από ορισμένο αριθμό οργανικών μορίων, ριζών ή ομάδων, τους *υποκαταστάτες*.

Τα κεντρικά άτομα των υποκαταστατών είναι δυνατό να ανήκουν είτε σε στοιχεία των *κύριων* ομάδων του περιοδικού συστήματος (στοιχεία *s* & *p*) είτε σε *στοιχεία μετάπτωσης* (στοιχεία *d* & *f*) (βλ. τ.Ι: σελ. 157). Ειδικότερα, όσον αφορά στα στοιχεία *p*, οργανομεταλλικές ενώσεις θεωρείται ότι παρέχουν, εκτός από τα τυπικά μέταλλα του συγκροτήματος (π.χ. Al, Sn, Pb κλπ.), και τα *επαμφοτερίζοντα στοιχεία* (π.χ. Si, Ge, As κλπ.). Στο *Σχήμα 5.36* απεικονίζονται στο περιοδικό σύστημα τα στοιχεία, που παρέχουν οργανομεταλλικές ενώσεις.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ac	στοιχεία d									Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra											στοιχεία p					
στοιχεία s		Ce	Pr	Ne	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	στοιχεία f	
		Th	Pa	U													

Σχήμα 5.36: Στοιχεία, που παρέχουν οργανομεταλλικές ενώσεις

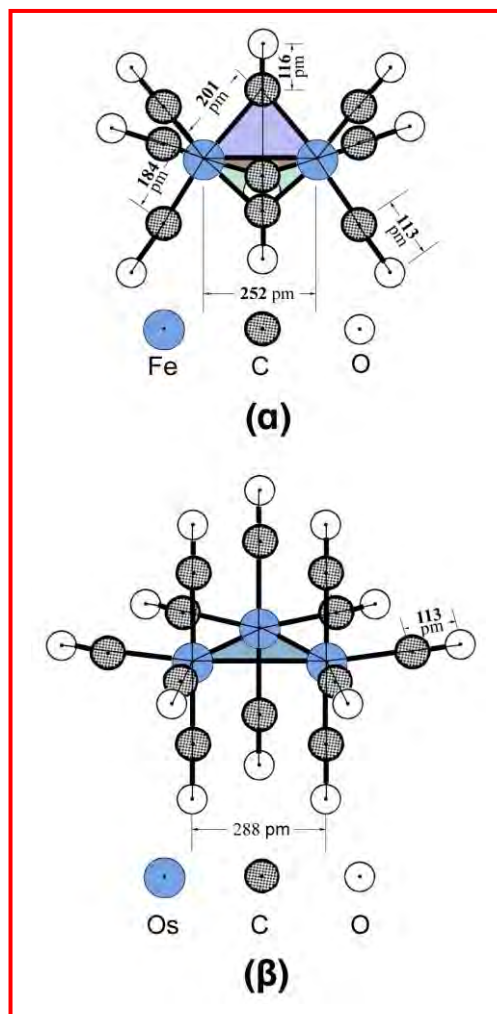
Τύποι και ονοματολογία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Στην πιο απλή μορφή τους, οι οργανομεταλλικές ενώσεις αποτελούνται από ένα **κεντρικό άτομο** μετάλλου, που περιβάλλεται από ορισμένο αριθμό **υποκαταστατών**. Π.χ. στον τετρααιθυλο-μόλυβδο: $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{Pb}]$ ένα κεντρικό άτομο Pb περιβάλλεται από τέσσερις υποκαταστάτες αιθύλια. Η ονοματολογία των οργανομεταλλικών ενώσεων αυτού του τύπου ακολουθεί τους κανόνες ονοματολογίας των συμπλόκων (βλ. σελ. 9-10), ενώ οι υποκαταστάτες ονοματίζονται σύμφωνα με τους γνωστούς κανόνες της I.U.P.A.C. ονοματολογίας των οργανικών ενώσεων. Κατά τη γραφή των χημικών τύπων συνηθίζεται, όταν οι υποκαταστάτες είναι υδρογονάνθρακες ή ρίζες, που προκύπτουν απ' αυτούς με την αφαίρεση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου, αυτοί να προηγούνται του μετάλλου.

Πλειάδες. Σε πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις δύο ή περισσότερα άτομα μετάλλων συνδέονται με χημικούς δεσμούς τόσο μεταξύ τους όσο και με άτομα άνθρακα ή και ετεροάτομα των υποκαταστατών. Τα **συμπλέγματα**, που δημιουργούνται μ' αυτόν τον τρόπο, ονομάζονται **πλειάδες** (αγγλ. clusters). Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι έχει καταγραφεί μεγάλη ποικιλία πλειάδων όσον αφορά το σχήμα τους και τον αριθμό ατόμων μετάλλου, που περιέχουν. Μεταξύ των ατόμων των μετάλλων μπορεί να αναπτύσσονται απλοί, διπλοί, τριπλοί ή και **τετραπλοί** (βλ. τ.1 σελ. 207) χημικοί δεσμοί. Σχηματισμοί πλειάδων συναντώνται πολύ συχνά σε καρβονύλια μετάλλων, π.χ. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Σχήμα 5.37α), $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (Σχήμα 5.37β) κ.ά. αλλά και σε άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις.

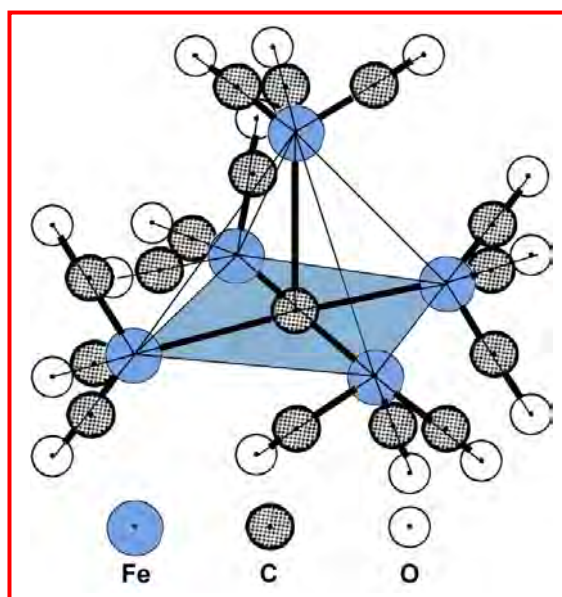
Το γεωμετρικό σχήμα των πλειάδων, όταν περιλαμβάνει τρία ή περισσότερα άτομα μετάλλου: τρίγωνο, τετράγωνο, τετράεδρο, πυραμίδα, οκτάεδρο κλπ. αναφέρεται στην ονομασία της οργανομεταλλικής ένωσης. Π.χ. η ένωση $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (Σχήμα 5.37β) λέγεται δωδεκακαρβονυλο-**τριγωνο**-τριόσμιο.

Καρβίδια. Ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις αποτελούν **συμπλέγματα** ατόμων άνθρακα και μετάλλων. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **καρβίδια** (αγγλ. carbides, γαλλ. carbures). Ορισμένα καρβίδια έχουν «δομή άλατος», όπως το ανθρακαργίλιο (Al_4C_3), αν και το κρυσταλλικό πλέγμα τους θεωρείται απίθανο να περιλαμβάνει ανιόντα C^{4-} λόγω του υψηλού αρνητικού φορτίου τους. Οι ενώσεις αυτές παρέχουν μεθάνιο (CH_4) κατά την κατεργασία τους με νερό. Άλλα καρβίδια, γνωστά ως **ακετυλενίδια**, περιέχουν τα ανιόντα

$(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}$, όπως π.χ. το ανθρακασβέστιο (CaC_2) και άλλα το ανιόν $(\text{C}=\text{C}=\text{C})^{4-}$, π.χ. Mg_2C_3 : με νερό παρέχουν: ακετυλένιο (αιθίνιο, $\text{HC}\equiv\text{CH}$) το πρώτο και προπίνιο ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) το δεύτερο. Μερικά ακετυλενίδια μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. Ag_2C_2 , Cu_2C_2 , δεν αντιδρούν με το νερό, αποτελώντας έγχρωμα ιζήματα. Ορισμένα καρβίδια, τέλος, μετάλλων μετάπτωσης, π.χ. TiC , WC , είναι στερεά ομοιοπολικής κατασκευής και, κατά συνέπεια, πολύ σκληρά και πυρίμαχα.



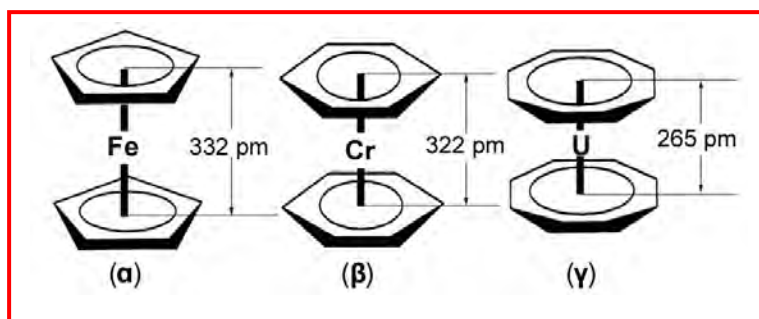
Σχήμα 5.37: Δομή πλειάδων (α) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (β) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$



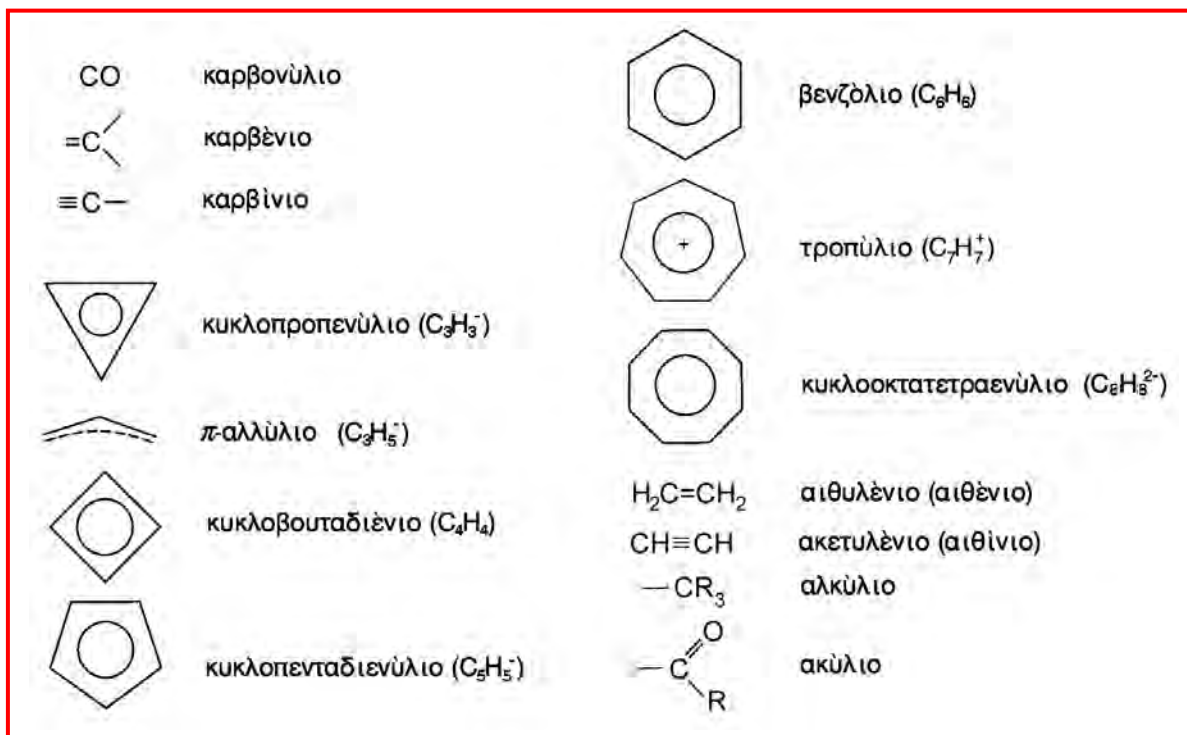
Σχήμα 5.38: Δομή $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$

Αρκετές οργανομεταλλικές ενώσεις περιλαμβάνουν **συμπλέγματα (πλειάδες) καρβιδίων** (αγγλ. carbide clusters), συνδεδεμένα με ορισμένο αριθμό υποκαταστατών, π.χ. μόρια CO, όπως $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ (Σχήμα 5.38), $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ κ.ά. Στις ενώσεις αυτές ένα άτομο άνθρακα είναι δυνατό να συνδέεται, όχι μόνο με τέσσερα, αλλά και με πέντε, έξι ή και περισσότερα άτομα μετάλλου.

Μεταλλοκένια. Ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις περιλαμβάνουν κυκλικούς (αρωματικούς) υποκαταστάτες, οι οποίοι διαθέτουν ένα **διεσπαρμένο σύστημα π -δεσμών** (βλ. τ.1: σελ. 268-272). Σε πολλές απ' αυτές τις ενώσεις, που είναι γνωστές ως **ενώσεις τύπου «σάντουιτς»** (αγγλ. sandwich compounds), ένα άτομο μετάλλου ή και συμπλέγματα ατόμων τοποθετούνται μεταξύ των δακτυλίων δύο τέτοιων υποκαταστατών. Η πρώτη ένωση αυτής της μορφής, που έγινε γνωστή (1951), είναι ο δικυκλοπενταδιενυλο-σίδηρος, γνωστός και ως **φερροκένιο**: $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (Σχήμα 5.39α), όπου ένα άτομο Fe τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ανιόντα **κυκλοπενταδιενυλίου** (C_5H_5^- , σύμβολο: Cp^-), που παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα. Γενικά, οι ενώσεις του τύπου Cp_2M , όπου M άτομο μετάλλου μετάπτωσης, και τα (υποκατεστημένα) παράγωγά τους αναφέρονται ως **μεταλλοκένια** (αγγλ. metallocenes, γαλλ. métallocènes), π.χ. νικελοκένιο, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$, ζirkονοκένια, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrR}_2$ (R: αλκύλιο) κλπ. Άλλοι αρωματικοί υποκαταστάτες, που συχνά εμφανίζονται σε ενώσεις σάντουιτς, είναι τα μόρια **βενζολίου**, C_6H_6 , π.χ. διβενζενο-χρώμιο, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ (Σχήμα 5.39β), τα ανιόντα **κυκλοοκτατετραενυλίου** ($\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$), που σχηματίζουν ενώσεις δομής ανάλογης προς αυτήν του φερροκενίου και για το λόγο αυτό αναφέρονται επίσης ως **μεταλλοκένια**, π.χ. ουρανοκένιο $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ (Σχήμα 5.39γ), **θοροκένιο** $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Th}$ κ.ά. Είναι, τέλος, γνωστές και **ενώσεις τύπου «ημισάντουιτς»** (αγγλ. half-sandwich compounds), όπου το άτομο του μετάλλου συνδέεται με ένα μόνο αρωματικό υποκαταστάτη.



Σχήμα 5.39: Παραδείγματα ενώσεων «σάντουιτς»
(α) δικυκλοπενταδιενυλο-σίδηρος (*φερροκένιο*)
(β) διβενζενο-χρώμιο
(γ) δικυκλοοκτατετραενυλο-ουράνιο (*ουρανοκένιο*)



Σχήμα 5.40: Οι κυριότεροι υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων

Υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων. Στις οργανομεταλλικές ενώσεις, οι υποκαταστάτες είναι οργανικά μόρια ή ρίζες ή χαρακτηριστικές ομάδες. Στο Σχήμα 5.40 απεικονίζονται οι κυριότεροι απ' αυτούς. Ο υποκαταστάτης, πάντως, που συναντάται *συχνότερα* στην οργανομεταλλική χημεία, είναι το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και ακολουθεί το ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου (C_5H_5^-).

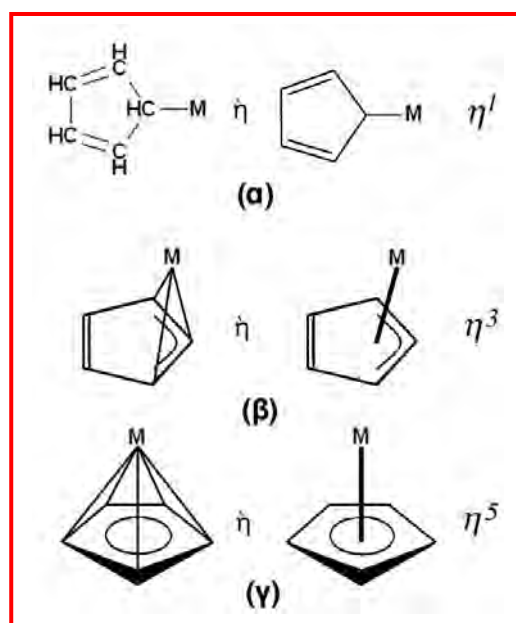
Ορισμένες οργανομεταλλικές ενώσεις, εκτός των «οργανικών» υποκαταστατών περιλαμβάνουν και μερικούς «ανόργανους», όπως μόρια N_2 και NO ή ανιόντα CN^- και SCN^- . Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι ορισμένα σύμπλοκα, όπως π.χ. τα νιτροσυλο-σύμπλοκα του τύπου $\text{M}(\text{NO})_x$ (όπου M άτομο μετάλλου) παρουσιάζουν σημαντική αναλογία με τα καρβονύλια των μετάλλων (αφού αντίστοιχη αναλογία εμφανίζουν μεταξύ τους τα μόρια NO και CO), γι αυτό, αν και δεν είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, συχνά αντιμετωπίζονται όπως αυτές.

Απικότητα. Πολλοί υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων διαθέτουν περισσότερα από ένα άτομα άνθρακα, μέσω των οποίων μπορούν να συνδεθούν με το άτομο ή τα άτομα των μετάλλων. Ο αριθμός των χημικών δεσμών, τους οποίους ένας υποκαταστάτης, χρησιμοποιώντας τα άτομα άνθρα-

κα, που διαθέτει, μπορεί να αναπτύξει με ένα άτομο μετάλλου, χαρακτηρίζεται ως **αππικότητα** (αγγλ. hapticity, γαλλ. hapticité) (από τη λέξη: *ἀδοῦιᾶέ* = «εφάπτομαι»). Έτσι, υπάρχουν υποκαταστάτες **μονοαππικοί** (π.χ. CO, CN⁻, αλκύλια, ακύλια, αρύλια κλπ.), **διαππικοί** (π.χ. αιθυλένιο: H₂C=CH₂, ακετυλένιο: HC≡CH κλπ.), **τριαππικοί** [π.χ. π-αλλύλιο: (H₂C≡CH≡CH₂)⁻ κ.ά.], **τετρααππικοί** (π.χ. συζυγή διένια, κυκλο-βουταδιένιο: C₄H₄ κ.ά.), **πεντααππικοί** (π.χ. κυκλοπενταδιενύλιο: C₅H₅⁻ κ.ά.), **εξααππικοί** (π.χ. βενζόλιο: C₆H₆ κ.ά.), **επτααππικοί** (π.χ. κυκλοεπτατριενύλιο ή τροπούλιο: C₇H₇⁺ κ.ά.) και **οκτααππικοί** (π.χ. κυκλοοκτατετραενύλιο: C₈H₈²⁻ κ.ά.).

Η αππικότητα ενός υποκαταστάτη περιλαμβάνεται στην ονομασία μιας οργανομεταλλικής ένωσης: τίθεται το γράμμα **η** και σ' αυτό, με τη μορφή εκθέτη, η αππικότητα. Π.χ. το φερροκένιο, σύμφωνα με τη I.U.P.A.C., λέγεται επίσης δις(η⁵-κυκλο-πενταδιενυλο)-σίδηρος (II) [η⁵-(C₅H₅)₂Fe].

Ορισμένοι υποκαταστάτες είναι δυνατό να εμφανίζουν περισσότερες από μια αππικότητες. Π.χ. το ανιόν C₅H₅⁻ μπορεί να συνδεθεί με ένα άτομο μετάλλου με ένα (Σχήμα 5.41α), τρεις (Σχήμα 5.41β) ή πέντε (Σχήμα 5.41γ) χημικούς δεσμούς, παρουσιάζοντας αππικότητα είτε η¹ είτε η³ είτε η⁵ αντίστοιχα: πάντως, η αππικότητα η⁵ για αυτόν τον υποκαταστάτη είναι η συνηθέστερη. Στα Σχήματα 5.41β και 5.41γ, εξάλλου, παρουσιάζονται δύο διαφορετικοί τρόποι απεικόνισης της αππικότητας ενός υποκαταστάτη.



Σχήμα 5.41: Το κυκλοπενταδιενύλιο (C₅H₅⁻) ως μονοαππικός (α), τριαππικός (β) και πεντααππικός (γ) υποκαταστάτης

Τρόποι σύνδεσης των υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες στις οργανομεταλλικές ενώσεις δεν είναι πάντοτε τοποθετημένοι σε **τερματικές** (αγγλ. & γαλλ. terminal) θέσεις (Σχήμα 5.42α). Αν η δομή τους τό επιτρέπει, όπως π.χ. συμβαίνει με το CO, είναι δυνατό να παρεμβάλλονται ανάμεσα σε δύο ή και τρία ά-

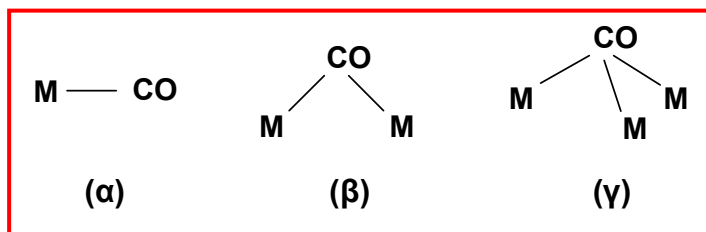
τομα μετάλλου, σχηματίζοντας αντίστοιχα διπλή (Σχήμα 5.42β)

ή τριπλή γέφυρα (Σχήμα 5.42γ):

υποκαταστάτες γέφυρας (αγγλ.

bridging ligands). Η σύνδεση γέφυρας υποδηλώνεται, προτάσσοντας το γράμμα μ στον τύπο

του υποκαταστάτη, όπου τοποθετείται με τη μορφή εκθέτη ο αριθμός των ατόμων του μετάλλου, που συμμετέχουν στη γέφυρα. Π.χ. ο υποκαταστάτης CO συμβολίζεται, όταν είναι τερματικός ως CO_{term} ή απλά CO, όταν παρέχει διπλή γέφυρα, όπως στην ένωση $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (βλ. σελ. 71: Σχήμα 5.37α), ως $\mu^2\text{-CO}$ ή συχνά – απλούστερα – ως $\mu\text{-CO}$ και, όταν παρέχει τριπλή γέφυρα ως $\mu^3\text{-CO}$.



Σχήμα 5.42: Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO):

(α) ως τερματικός υποκαταστάτης (CO_{term}),

(β) ως υποκαταστάτης διπλής γέφυρας ($\mu^2\text{-CO}$),

(γ) ως υποκαταστάτης τριπλής γέφυρας ($\mu^3\text{-CO}$)

5.2.3 Δομή οργανομεταλλικών ενώσεων: χημικοί δεσμοί. Ο κανόνας των 18 ηλεκτρονίων. Οι χημικοί δεσμοί ανάμεσα στο άτομο του μετάλλου και τους υποκαταστάτες στις οργανομεταλλικές ενώσεις έχουν συνήθως ως αποτέλεσμα – όπως και στις σύμπλοκες ενώσεις – την απόκτηση, ή έστω την προσέγγιση, από το πρώτο της ηλεκτρονικής δομής του επόμενου ευγενούς αερίου (βλ. τ.Ι: σελ. 179-180 & τ.ΙΙ: σελ. 18-19, Πίνακες 5.3 & 5.4).

Έτσι, όταν το κεντρικό άτομο ανήκει σ' ένα στοιχείο μετάπτωσης της 4^{ης} ή της 5^{ης} περιόδου του περιοδικού συστήματος (στοιχεία 3d & 4d), όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις, αποκτά – ή τείνει να αποκτήσει – 18 ηλεκτρόνια σθένους, καταμεμημένα στις υποστιβάδες (n-1)d (10), ns (2) και np (6). Ο τελικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του κεντρικού ατόμου είναι ίσος με το άθροισμα:

- του πλήθους των αρχικών ηλεκτρονίων σθένους του, το οποίο συμπίπτει αριθμητικά με τον αριθμό της ομάδας του περιοδικού συστήματος, όπου ανήκει το στοιχείο (π.χ. Cr: ομάδα “6” → 6, Fe: ομάδα “8” → 8, Co: ομάδα “9” → 9 κλπ.), και
- του πλήθους των ηλεκτρονίων, που προσφέρουν οι υποκαταστάτες.

Στον Πίνακα 5.11 δίνεται ο αριθμός ηλεκτρονίων, που παρέχονται από τους συνηθέστερους υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων.

Πίνακας 5.11

Πλήθος ηλεκτρονίων, που παρέχονται από τους κυριότερους υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων

Πλήθος ηλεκτρονίων	Υποκαταστάτες
1	$\cdot\text{H}$, $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{Br}$, $\cdot\text{I}$, $\cdot\text{R}$ (αλκύλιο, π.χ. $\cdot\text{CH}_3$), $\cdot\text{Ph}$ (φαινύλιο), $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}$ (N: υβριδίσωση sp^2)
2	$:\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O}:$, $:\text{NH}_3$, $\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (αιθυλένιο & η^2 -αλκένια: $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$), $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$ (καρβένια), PR_3 , $=\text{O}$, $=\text{S}$
3	$\mu\text{-}\cdot\text{Cl}$, $\mu\text{-}\cdot\text{Br}$, $\mu\text{-}\cdot\text{I}$, $\eta^3\text{-}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ (αλλύλιο), $\mu\text{-}\cdot\text{PR}_2$, $\equiv\text{CR}$ (καρβίνια), $\equiv\text{N}$, $-\text{NO}$ (N: υβριδίσωση sp)
4	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (η^4 -βουταδιένιο & η^4 -αλκαδιένια: $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_6$), $\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4$ (κυκλοβουταδιένια)
5	$\mu^3\text{-}\cdot\text{Cl}$, $\mu^3\text{-}\cdot\text{Br}$, $\mu^3\text{-}\cdot\text{I}$, $\mu^3\text{-}\cdot\text{PR}$, $\eta^5\text{-}\cdot\text{C}_5\text{H}_5$ (ρίζα κυκλοπενταδιενυλίου)
6	$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ (βενζόλιο & η^6 -αρένια: π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$)
7	$\eta^7\text{-}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ (ρίζα τροπυλίου)
8	$\eta^8\text{-}\cdot\text{C}_8\text{H}_8$ (ρίζα κυκλοκατετραενυλίου)

Ο αριθμός 18, εξ άλλου, είναι ίσος με τη διαφορά των ατομικών αριθμών του προηγούμενου και του επόμενου ευγενούς αερίου ($_{36}\text{Kr}/_{18}\text{Ar}$: $36-18=18$ & $_{54}\text{Xe}/_{36}\text{Kr}$: $54-36=18$). Για τα στοιχεία μετάπτωσης της 6^{ης} & 7^{ης} περιόδου ο αντίστοιχος αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι 32, επειδή προστίθενται και τα 14 ηλεκτρόνια των υποστιβάδων 4f & 5f ($_{86}\text{Rn}/_{54}\text{Xe}$: $86-54=32$ & $_{118}\text{Uuo}/_{86}\text{Rn}$: $118-86=32$). Στη μεγάλη πλειοψηφία των περιπτώσεων, πάντως, το κεντρικό άτομο αποκτά 18 ηλεκτρόνια σθένους, γι' αυτό και αναφερόμαστε στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων.

Παραδείγματα:

- $\text{Cr}(\text{CO})_6$: Το άτομο του χρωμίου ($_{24}\text{Cr}$) με ηλεκτρονική δομή: $(\text{Ar})3d^54s^1$ έχει 6 ηλεκτρόνια σθένους. Κάθε μόριο CO προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, οπότε οι 6 υποκαταστάτες CO προσφέρουν $2 \times 6 = 12$ ηλεκτρόνια. Έτσι, το κεντρικό άτομο αποκτά συνολικά $6 + 12 = 18$ ηλεκτρόνια και τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου ($_{36}\text{Kr}$).
- $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: Το άτομο του μαγγανίου ($_{25}\text{Mn}$) με ηλεκτρονική δομή: $(\text{Ar})3d^54s^2$ έχει 7 ηλεκτρόνια σθένους. Η ένωση έχει 2 άτομα Mn, που μοιράζονται ένα ζεύγος ηλεκ-

τρονίων. Σε κάθε άτομο Mn, επομένως, προστίθεται ακόμη 1 ηλεκτρόνιο, προερχόμενο από το άλλο άτομο Mn, καθώς επίσης και $2 \times 5 = 10$ ηλεκτρόνια, τα οποία τού προσφέρουν οι 5 υποκαταστάτες CO, που συνδέονται μ' αυτό. Έτσι, καθένα από τα δύο κεντρικά άτομα Mn αποκτά συνολικά $7 + 1 + 10 = 18$ ηλεκτρόνια και τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου ($_{36}\text{Kr}$).

- $\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ (φερροκένιο): Ο υπολογισμός των ηλεκτρονίων εδώ μπορεί να γίνει:
 - Θεωρώντας ότι υφίσταται ένωση ανάμεσα σε δύο ρίζες $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, καθένα από τις οποίες προσφέρει 5 ηλεκτρόνια, και ένα ουδέτερο άτομο $_{26}\text{Fe}$, με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^64s^2$, που διαθέτει 8 ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, το κεντρικό άτομο Fe αποκτά συνολικά $2 \times 5 + 8 = 18$ ηλεκτρόνια και τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου ($_{36}\text{Kr}$).
 - Θεωρώντας ότι υφίσταται ένωση ανάμεσα σε δύο ανιόντα $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$, καθένα από τα οποία προσφέρει 6 ηλεκτρόνια (5 από κάθε άτομο C και 1 λόγω του φορτίου του, ήτοι 3 ζεύγη ηλεκτρονίων), και ένα κατιόν $_{26}\text{Fe}^{2+}$, με ηλεκτρονική δομή $(\text{Ar})3d^6$, που διαθέτει 6 ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, το κεντρικό άτομο Fe αποκτά συνολικά $2 \times 6 + 6 = 18$ ηλεκτρόνια. Με άλλα λόγια, καταλήγουμε στο ίδιο αποτέλεσμα, όπως και με τον προηγούμενο υπολογισμό.

Από τις δύο παραπάνω μεθόδους υπολογισμού η πρώτη είναι προτιμότερη, γιατί είναι συνήθως ταχύτερη, αφού δεν απαιτεί αναζήτηση του αριθμού οξειδωσης του κεντρικού ατόμου. Η δεύτερη μέθοδος δίνει επιπλέον την εσφαλμένη εντύπωση ότι υπερισχύει ο ιοντικός χαρακτήρας στους δεσμούς ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τους υποκαταστάτες.

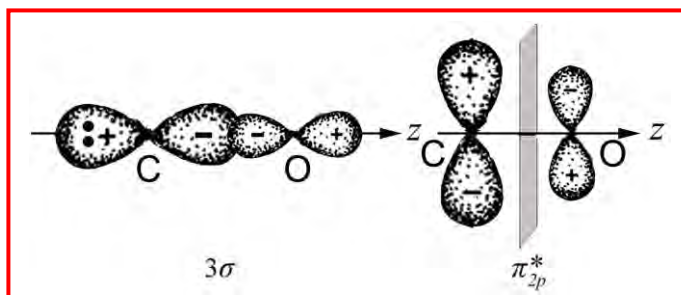
- $\text{V}(\text{CO})_6$: Το άτομο του βαναδίου ($_{23}\text{V}$) με ηλεκτρονική δομή: $(\text{Ar})3d^34s^2$ έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους. Οι 6 υποκαταστάτες CO προσφέρουν $2 \times 6 = 12$ ηλεκτρόνια. Έτσι, το κεντρικό άτομο αποκτά συνολικά $5 + 12 = 17$ (και όχι 18 → **εξαίρεση**) ηλεκτρόνια, δηλαδή πλησιάζει αλλά δεν αποκτά τη δομή του επόμενου ευγενούς αερίου ($_{36}\text{Kr}$).

Περιγραφή χημικών δεσμών οργανομεταλλικών ενώσεων. Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί εκατοντάδες χημικών ειδών, τα οποία απαντούν ως υποκαταστάτες σε οργανομεταλλικές ενώσεις. Από όλους αυτούς, όπως έχει προαναφερθεί, συχνότερα συναντάται το *μονοξείδιο του άνθρακα*, CO (*καρβονύλιο μετάλλων*), ακολουθεί το ανιόν του *κυκλοπενταδιενυλίου* (C_5H_5^-) και μετά τα άλλα άκυκλα ή κυκλικά χημικά είδη με διεσπαρμένα συστήματα π -δεσμών. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια, η μελέτη μας θα περιορισθεί στους χημικούς δεσμούς, που παρέχουν αυτοί οι υποκαταστάτες.

Η λεπτομερής μελέτη των χημικών δεσμών στις οργανομεταλλικές ενώσεις γίνεται με τη βοήθεια της *θεωρίας των μοριακών τροχιακών* (MO) (βλ. τ.Ι: σελ. 232-273 & τ.ΙΙ: σελ. 53-63).

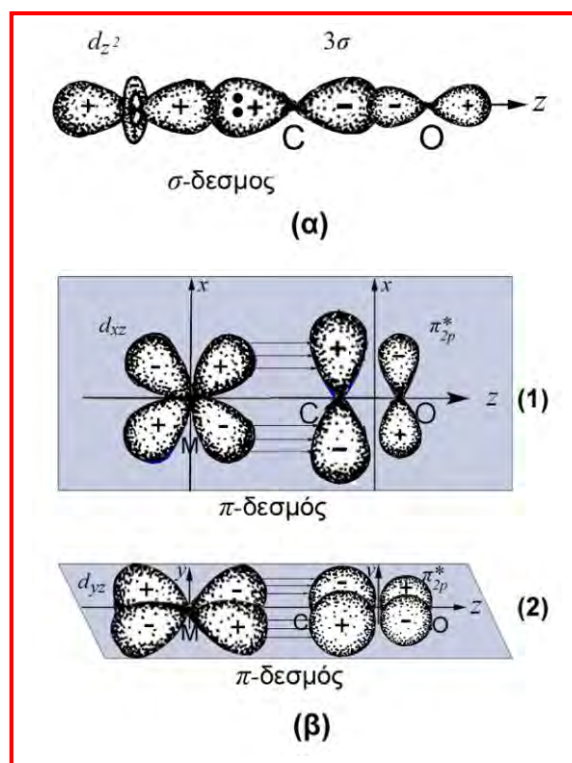
Καρβονύλια μετάλλων. Το μονοξειδίο του άνθρακα (CO) είναι δυνατό να εμφανίζεται είτε ως μοναδικός υποκαταστάτης σε οργανομεταλλικές ενώσεις είτε σε συνδυασμό με άλλους υποκαταστάτες. Μπορεί επίσης να είναι (βλ. σελ. 75: Σχήμα 5.42) *τερματικός υποκαταστάτης* ή *υποκαταστάτης γέφυρας*: π.χ. στην ένωση $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (βλ. σελ. 71: Σχήμα 5.37α) τα 6 από τα 9 μόρια CO είναι τερματικά και τα υπόλοιπα 3 υποκαταστάτες γέφυρας ανάμεσα στα δύο άτομα Fe.

Για την περιγραφή των δεσμών άνθρακα-μετάλλου στα καρβονύλια θα πρέπει να ανατρέξουμε στο διάγραμμα μοριακών τροχιακών του CO (βλ. τ.Ι: σελ. 255-257: Σχήμα 3.72). Παρατηρούμε ότι το CO διαθέτει ένα πλήρες ηλεκτρονίων δεσμικό μοριακό τροχιακό, το 3σ (HOMO), και δύο κενά, εκφυλισμένα π^*_{2p} αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά (LUMO). Στο Σχήμα 5.43 φαίνεται ο τρόπος ανάπτυξης αυτών των μοριακών τροχιακών.



Σχήμα 5.43: Μορφή των συνοριακών μοριακών τροχιακών 3σ και π^*_{2p} του CO

Τα παραπάνω *συνοριακά* (βλ. τ.Ι: σελ. 254) μοριακά τροχιακά (3σ & π^*_{2p}) έχουν περισσότερο χαρακτήρα C παρά O, γεγονός που στο Σχήμα 5.43 απεικονίζεται από τις άνισες διαστάσεις των λοβών τους. Έτσι, το ζεύγος ηλεκτρονίων, που ανήκει στο HOMO τροχιακό 3σ , είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου μετατοπισμένο στο άτομο του C. Κατά συνέπεια, το τροχιακό αυτό είναι δυνατό να επικαλυφθεί *αξονικά* (Σχήμα 5.44α) με ένα κενό τροχιακό, απλό (p ή d) ή υβριδικό, του κεντρικού ατόμου M (π.χ. κατά τον άξονα των z με ένα κενό τροχιακό d_{z^2} του μετάλλου). Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσεται ένας σ ομοιοπολικός δεσμός ανάμεσα στο άτομο του μετάλλου και το μόριο του CO, όπου τα άτομα C και M μοιράζονται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο έχει προέλθει από το άτομο του C (*ημιπολικός δεσμός*). Το μόριο του CO, για το λόγο αυτό, αποτελεί ένα *σ -δότη* ζεύγους ηλεκτρονίων.



Σχήμα 5.44: Συνεργικό φαινόμενο: ανάπτυξη σ - και π -ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα σ' ένα μόριο CO και σ' ένα άτομο μετάλλου σ' ένα μεταλλικό καρβονύλιο

Από την άλλη μεριά, καθώς αναπτύσσεται ο σ δεσμός ανάμεσα στο άτομο του μετάλλου και το μόριο του CO, είναι δυνατή και η *πλευρική* επικάλυψη (Σχήμα 5.44β₁ & β₂) των δύο κενών LUMO αντιδεσμικών τροχιακών π^*_{2p} του CO με δύο πλήρη ηλεκτρονίων τροχιακά d του κεντρικού ατόμου M συμβατής συμμετρίας (π.χ. αν αυτά είναι προσανατολισμένα στα επίπεδα xz και yz με τα τροχιακά d_{xz} και d_{yz} αντίστοιχα του μετάλλου). Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσονται δύο π ομοιοπολικοί δεσμοί ανάμεσα στο άτομο του μετάλλου και το μόριο του CO, όπου τα άτομα C και M μοιράζονται δύο ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία έχουν προέλθει από το άτομο του μετάλλου (*ημιπολικός δεσμός*). Το μόριο του CO αποτελεί τώρα ένα *π-δέκτη* ζεύγους ηλεκτρονίων.

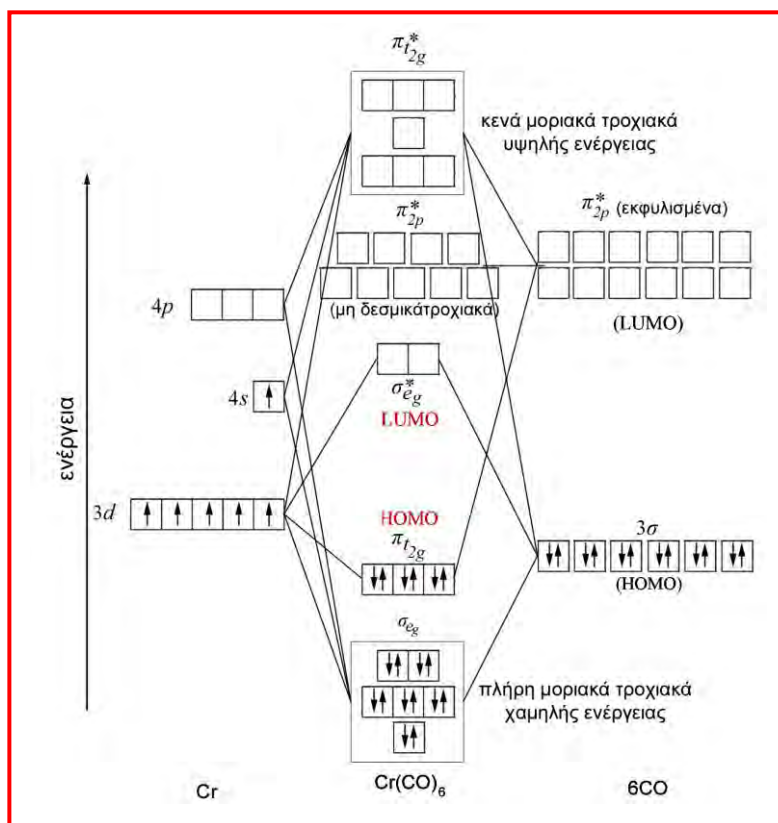
Συnergικό φαινόμενο

Το μόριο του CO, ως υποκαταστάτης οργανομεταλλικών ενώσεων (καρβονυλίων των μετάλλων), προσφέρει ηλεκτρόνια στο άτομο του μετάλλου για την ανάπτυξη ενός σ -δεσμού, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να δεχθεί από το μέταλλο ηλεκτρόνια για την ανάπτυξη (έως) δύο π -ομοιοπολικών δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα (Σχήμα 5.44) είναι *αθροιστικό*: **συνεργικό φαινόμενο** [αγγλ. synerg(ist)ic effect, γαλλ. effet synergique].

Η ανάπτυξη του σ -δεσμού ενισχύει την ικανότητα του CO να αναπτύσσει π -δεσμούς με το άτομο του μετάλλου. Πράγματι, η τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά π^*_{2p} του μορίου του CO, τα οποία αρχικά ήσαν κενά, αποσταθεροποιεί το δεσμό C–O, αυξάνοντας ταυτόχρονα το μήκος του, ενώ ισχυροποιεί το δεσμό C–M. Έτσι, η σύνδεση των υποκαταστατών με το κεντρικό άτομο γίνεται εξαιρετικά ισχυρή και μάλιστα είναι τόσο ισχυρότερη όσο πιο μεγάλη είναι η πυκνότητα των ηλεκτρονικών νεφών στο άτομο του μετάλλου.

Παράδειγμα: Στο Σχήμα 5.45 απεικονίζεται το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του Cr(CO)₆. Για την ανάπτυξή τους μπορεί να θεωρηθεί ότι αλληλεπιδρούν τα 9 ατομικά τροχιακά των σπιδάδων σθένους του Cr, τα $3d$ (5), $4s$ (1) & $3p$ (3), με τα 9

Σχήμα 5.45: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών του Cr(CO)₆



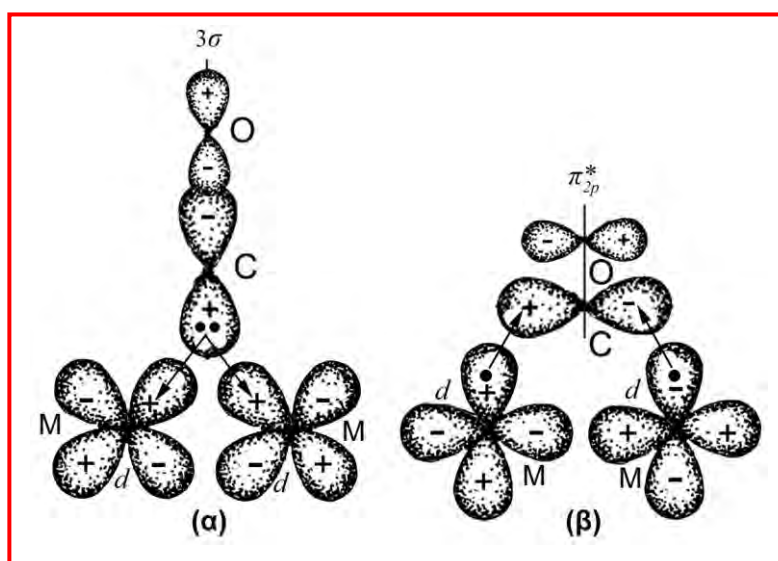
από τα μοριακά τροχιακά των 6 μορίων CO, τα 6 3σ και 3 από τα 12 π^*_{2p} συμβατής συμμετρίας τα υπόλοιπα 9 τροχιακά π^*_{2p} παραμένουν στο μόριο ως μη δεσμικά τροχιακά. Έτσι, προκύπτουν 18 μοριακά τροχιακά ως ακολούθως:

- 6 σ -δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας, κατανεμημένα σε 3 ομάδες (τα τροχιακά σ_{e_g} και ακόμη άλλες δύο ομάδες τροχιακών μικρότερης ενέργειας) και προερχόμενα από τις αξονικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τροχιακά των στιβάδων σθένους του Cr και τα τροχιακά 3σ του CO, που είναι δότες ζευγών ηλεκτρονίων.
- 3 π -δεσμικά τροχιακά πt_{2g} , προερχόμενα από τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε 3 τροχιακά $d (t_{2g})$ του Cr και σε 3 αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά π^*_{2p} του CO κατάλληλης συμμετρίας, που είναι δέκτες ζευγών ηλεκτρονίων.
- 2 σ^* -αντιδεσμικά τροχιακά $\sigma^*_{e_g}$, προερχόμενα από τις αξονικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε 2 τροχιακά $d (e_g)$ του Cr και σε τροχιακά 3σ του CO (αντίστοιχα των σ_{e_g}).
- 7 αντιδεσμικά τροχιακά υψηλής ενέργειας, κατανεμημένα σε 3 ομάδες (τα 3 π^* -αντιδεσμικά τροχιακά $\pi^*_{t_{2g}}$, αντίστοιχα των πt_{2g} , και ακόμη άλλες δύο ομάδες σ^* -αντιδεσμικών τροχιακών μεγαλύτερης ενέργειας).

Στα παραπάνω μοριακά τροχιακά, πρέπει να κατανεμηθούν 18 ηλεκτρόνια (6 από το Cr και 12 από τα 6 μόρια CO). Τα 12 απ' αυτά συμπληρώνουν τα 6 σ -δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας, σταθεροποιώντας τους δεσμούς Cr–C. Τα υπόλοιπα 6 τοποθετούνται ως τρία ζεύγη στα 3 π -δεσμικά τροχιακά πt_{2g} (\rightarrow HOMO), δημιουργώντας 3 π -δεσμούς ανάμεσα στο άτομο του Cr και σε τρία μόρια CO, αποσταθεροποιώντας κάπως τους δεσμούς C–O, ισχυροποιώντας, όμως, ακόμη περισσότερο τους δεσμούς Cr–C.

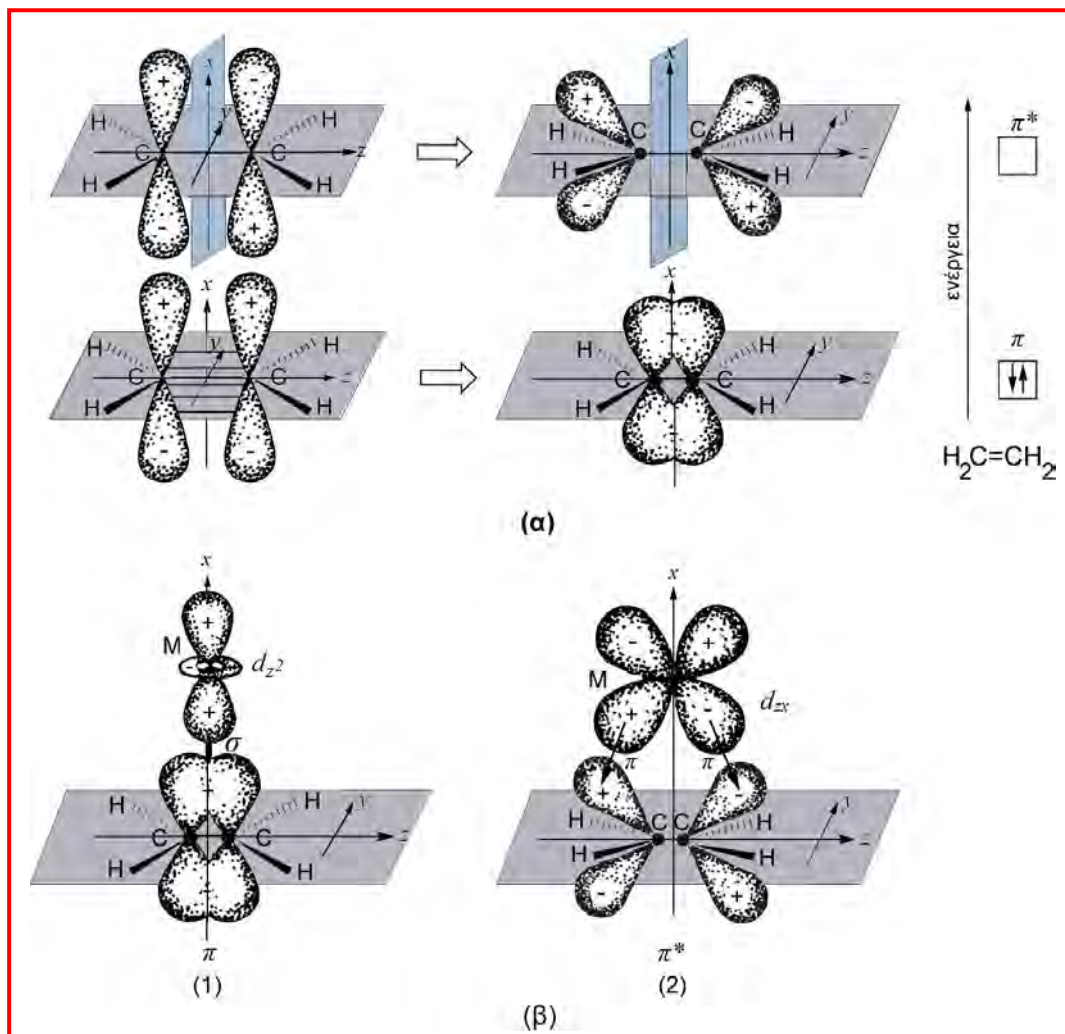
Η ηλεκτρονική δομή του $\text{Cr}(\text{CO})_6$ είναι σύμφωνη με τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων (βλ. σελ. 75-77). Έτσι εξηγείται ο αριθμός μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου (6) και η οκταεδρική γεωμετρία της ένωσης: Μικρότερος αριθμός υποκαταστατών θα σήμαινε αφαίρεση ηλεκτρονίων από τα πt_{2g} δεσμικά τροχιακά, λιγότερους π -δεσμούς και αποσταθεροποίηση του μορίου. Μεγαλύτερος (από 6), εξ άλλου, αριθμός υποκαταστατών, οδηγεί σε τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά $\sigma^*_{e_g}$ και, επομένως, αποσταθεροποίηση του μορίου και πάλι.

Σχήμα 5.46: Το μόριο του CO ως υποκαταστάτης γέφυρας



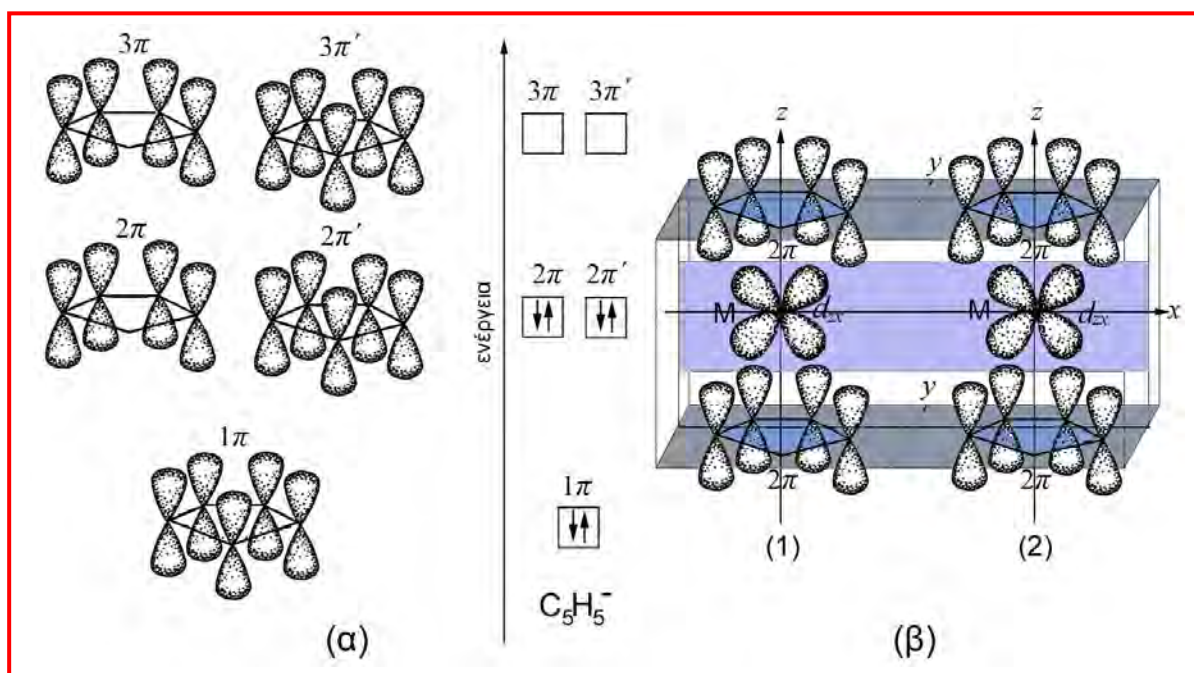
Στο Σχήμα 5.46 απεικονίζεται ο τρόπος ανάπτυξης δεσμών, όταν ένα μόριο CO είναι υποκαταστάτης γέφυρας ανάμεσα σε δύο άτομα μετάλλου (M). Το πλήρες 3σ δεσμικό τροχιακό του CO (σ -δότης) προσφέρει ηλεκτρονική πυκνότητα ταυτόχρονα σε δύο κενά τροχιακά d δύο ατόμων M (Σχήμα 5.46α), ενώ δύο πλήρη τροχιακά d του M προσφέρουν με τη σειρά τους ηλεκτρονική πυκνότητα στα κενά αντιδεσμικά τροχιακά π^*_{2p} του CO (π -δέκτες) (Σχήμα 5.46β). Το τελικό αποτέλεσμα είναι και πάλι *συνεργικό*.

Οργανομεταλλικές ενώσεις με υποκαταστάτες, που διαθέτουν συστήματα π -δεσμών. Οι σημαντικότεροι υποκαταστάτες αυτής της κατηγορίας είναι το αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) και γενικά τα αλκένια ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$) αλλά κυρίως χημικά είδη, άκυκλα ή κυκλικά (αρωματικά) με διεσπαρμένα συστήματα π -δεσμών, όπως είναι το 1,3-βουταδιένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) και τα *συζυγή* αλκαδιένια, το ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου (C_5H_5^-) κ.ά. Και σ' αυτές τις περιπτώσεις, η διαδικασία της ανάπτυξη των χημικών δεσμών είναι *συνεργική*: *προσφορά* ηλεκτρονικής πυκνότητας από πλήρη μοριακά τροχιακά των υποκαταστατών σε κενά ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου και *επαναφορά* ηλεκτρονικής πυκνότητας σε κενά μοριακά τροχιακά των υποκαταστατών από πλήρη ατομικά τροχιακά του κεντρικού ατόμου.



Παραδείγματα:

- Αιθυλένιο ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$).** Στο μόριο του αιθυλενίου, μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα υφίσταται ένας διπλός ομοιοπολικός δεσμός, αποτελούμενος από ένα σ - και ένα π -δεσμό (βλ. τ. Ι: σελ. 215-216). Στον π -δεσμό αντιστοιχούν δύο π -μοριακά τροχιακά, ένα (πλήρες) δεσμικό και ένα (κενό) αντιδεσμικό (Σχήμα 5.47α). Έτσι, είναι κατ' αρχήν δυνατή η επικάλυψη του πρώτου με ένα κενό τροχιακό του κεντρικού ατόμου (π.χ. με ένα τροχιακό d_{z^2}), με το οποίο μοιράζεται το ζεύγος ηλεκτρονίων του. Το π -δεσμικό τροχιακό του αιθυλενίου είναι, ωστόσο, ένας σ -δότης ηλεκτρονίων, αφού η επικάλυψη γίνεται κατά τον άξονα, που συνδέει τα κέντρα των ατόμων C και M (Σχήμα 5.47β₁). Συγχρόνως λαμβάνει χώρα πλευρική επικάλυψη του αντιδεσμικού π^* -μοριακού τροχιακού, το οποίο αποτελεί π -δέκτη ηλεκτρονίων, με ένα πλήρες τροχιακό του κεντρικού ατόμου (π.χ. με ένα τροχιακό d_{xz}) (Σχήμα 5.47β₁) και το τελικό αποτέλεσμα είναι *συνεργικό*. Στα αλκένια ($\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$), ο χαρακτηριστής δέκτη του π^* -μοριακού τροχιακού επηρεάζεται από τη φύση των υποκαταστατών R και είναι περισσότερο ενισχυμένος, όταν αυτοί περιλαμβάνουν ομάδες, οι οποίες έλκουν το ηλεκτρονικό νέφος (π.χ. CN).
- Κυκλοπενταδιενύλιο (C_5H_5^-).** Το ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου είναι ένας πεντααπτικός υποκαταστάτης, που συνιστά πενταμελή αρωματικό δακτύλιο (βλ. σελ. 72-74). Οι αντίστοιχες οργανομεταλλικές ενώσεις (*μεταλλοκένια*, όπως είναι π.χ. το *φερροκένιο*), είναι συνήθως τύπου «σάντουιτς», όπου το κεντρικό άτομο του μετάλλου είναι τοποθετημένο μεταξύ των δακτυλίων δύο υποκαταστατών C_5H_5^- .

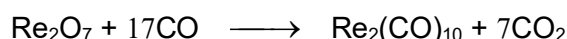


Σχήμα 5.48: (α) Διάγραμμα π -μοριακών τροχιακών του ανιόντος πενταδιενυλίου (C_5H_5^-)
 (β) Παράδειγμα ανάπτυξης χημικών δεσμών στο μόριο ενός μεταλλοκενίου

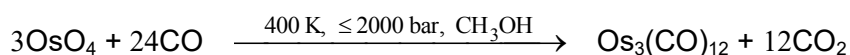
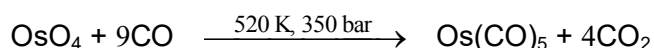
Για την περιγραφή των χημικών δεσμών μετάλλου-υποκαταστατών, στα πλαίσια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα επικάλυψη κυρίως ανάμεσα σε τροχιακά κατάλληλης συμμετρίας (s , p & d ή υβριδικά) του μετάλλου (όπως π.χ. d_{z^2} , d_{xz} & d_{yz}) και σε διάφορα π -μοριακά τροχιακά των δύο δακτυλίων $C_5H_5^-$.

Το ανιόν του κυκλοπενταδιενυλίου διαθέτει 5 π -μοριακά τροχιακά, καταμετρημένα σε τρεις ενεργειακές στάθμες: 1π , 2π & $2\pi'$ (εκφυλισμένα) και 3π & $3\pi'$ (επίσης εκφυλισμένα), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.48α. Από τις πολυάριθμες δυνατές επικαλύψεις τους με ατομικά τροχιακά συμβατής συμμετρίας του μετάλλου απεικονίζονται ενδεικτικά στα Σχήματα 5.48β₁ & β₂ εκείνες των τροχιακών d_{xz} με ένα τροχιακό ενδιάμεσης ενέργειας (2π) των υποκαταστατών με δεσμικό και αντιδεσμικό χαρακτήρα αντίστοιχα.

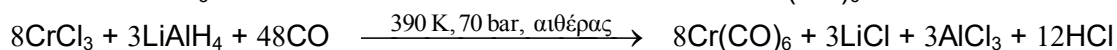
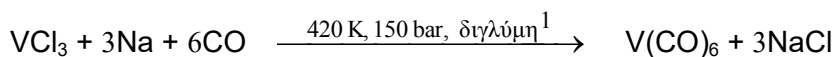
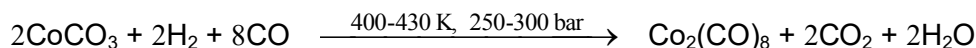
5.2.4 Μέθοδοι παρασκευής, ιδιότητες και εφαρμογές των οργανομεταλλικών ενώσεων. Καρβονύλια μετάλλων. Μέθοδοι παρασκευής. Η γενική μέθοδος παρασκευής καρβονυλίων των μετάλλων συνίσταται στην αναγωγή κατάλληλων ενώσεων των μετάλλων, όπως οξειδίων, αλογονούχων ενώσεων κ.ά. παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα (CO), το οποίο αποτελεί αναγωγικό μέσον¹ π.χ.:



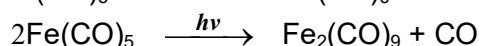
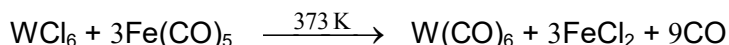
Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες, που εξαρτώνται από τη φύση του προϊόντος, που πρόκειται να παρασκευασθεί. Πάντως, εφαρμόζονται εν γένει υψηλές πιέσεις (200-300 bar) και μετρίως υψηλές θερμοκρασίες² π.χ.:



Συχνά, η αναγωγή απαιτεί την παρουσία επιπρόσθετου αναγωγικού μέσου, όπως H_2 , μετάλλων (Na, Mg, Al κ.ά.), $LiAlH_4$, $(CH_3CH_2)_3Al$ κλπ.³ π.χ.:



Ορισμένα καρβονύλια είναι δυνατό να προκύψουν από άλλα καρβονύλια με αντιδράσεις αντικατάστασης, πυρόλυσης, φωτόλυσης κ.ά.⁴ π.χ.:

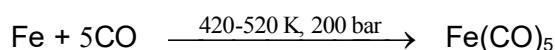
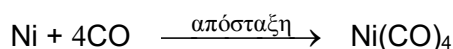


Τα καρβονύλια του νικελίου $Ni(CO)_4$ και του σιδήρου $Fe(CO)_5$ μπορούν να παρασκευασθούν με επίδραση CO σε λεπτή σκόνη του αντίστοιχου μετάλλου. Το πρώτο μάλιστα προκύπτει στις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας:

¹ Η *διγλύμη* (αγγλ. & γαλλ. diglyme) είναι αιθερικός οργανικός διαλύτης με χημικό τύπο: $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$ και σημείο ζέσης τους 162 °C.

Πίνακας 5.12**Φυσικές ιδιότητες μεταλλικών καρβονυλίων**

Ομάδα → Περίοδος ↓	“5”	“6”	“7”	“8”	“9”	“10”
4 (στοιχεία 3d)	V(CO)₆ <ul style="list-style-type: none"> • Κυανοπράσινο υγρό • Παραμορφ. οκταεδρικό μόριο (JT)² • Παραμαγνητικό • Δσπ. 70°C 	Cr(CO)₆ <ul style="list-style-type: none"> • Λευκό στερεό • Οκταεδρικό μόριο • Εξάχνωση στο κενό • Δσπ. 130°C 	Mn₂(CO)₁₀ <ul style="list-style-type: none"> • Κίτρινο στερεό • Σ.τ. 154°C 	Fe(CO)₅ <ul style="list-style-type: none"> • Κίτρινο υγρό • Μόριο δομής τριγωνικής αμφιπυραμίδας • Σ.τ. -20°C • Σ.ζ. 103°C Fe₂(CO)₉ <ul style="list-style-type: none"> • Χρυσοκίτρινο στερεό • Σ.τ. 100°C +διάσπαση Fe₃(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Πράσινο στερεό • Δσπ. 140°C 	Co₂(CO)₈ <ul style="list-style-type: none"> • Πορτοκαλέρυθρο στερεό • Αλλοίωση στον αέρα • Σ.τ. 51°C Co₄(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο στερεό • Αλλοίωση στον αέρα Co₆(CO)₁₆ <ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο στερεό • Διασπώμενο αργά στον αέρα 	Ni(CO)₄ <ul style="list-style-type: none"> • Άχρωμο υγρό • Τετραεδρικό μόριο • Πτητικό → εξαιρετικά τοξικοί ατμοί • Σ.ζ. 43°C • Σ.τ. -25°C
5 (στοιχεία 4d)		Mo(CO)₆ <ul style="list-style-type: none"> • Λευκό στερεό • Οκταεδρικό μόριο • Εξάχνωση στο κενό • Δσπ. 150°C 	Tc₂(CO)₁₀ <ul style="list-style-type: none"> • Λευκό στερεό • Διασπώμενο αργά στον αέρα • Σ.τ. 160°C 	Ru(CO)₅ <ul style="list-style-type: none"> • Άχρωμο υγρό • Σ.τ. -22°C • Δσπ. 25°C στον αέρα Ru₃(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Πορτοκαλί στερεό • Σ.τ. 154°C • Εξάχνωση στο κενό 	Rh₄(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Κόκκινο στερεό • Δσπ. 130°C προς το επόμενο Rh₆(CO)₁₆ <ul style="list-style-type: none"> • Μαύρο στερεό • Δσπ. 300°C 	
6 (στοιχεία 5d)		W(CO)₆ <ul style="list-style-type: none"> • Λευκό στερεό • Οκταεδρικό μόριο • Εξάχνωση στο κενό • Δσπ. 170°C 	Re₂(CO)₁₀ <ul style="list-style-type: none"> • Λευκό στερεό • Σ.τ. 177°C 	Os(CO)₅ <ul style="list-style-type: none"> • Κίτρινο υγρό • Σ.τ. 2°C Os₃(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Κίτρινο στερεό • Σ.τ. 224°C 	Ir₄(CO)₁₂ <ul style="list-style-type: none"> • Κίτρινο στερεό • Αλλοίωση στον αέρα • Σ.τ. 170°C • Δσπ. 230°C Ir₆(CO)₁₆ <ul style="list-style-type: none"> • Κόκκινο στερεό 	

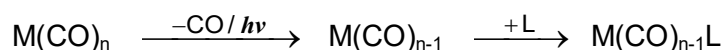


² Παραμόρφωση Γιαν-Τέλερ (Jahn-Teller) (βλ. σελ. 44-46).

Ιδιότητες. Στον Πίνακα 5.12 συνοψίζονται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες των πιο σημαντικών καρβονυλίων μετάλλων μετάπτωσης.

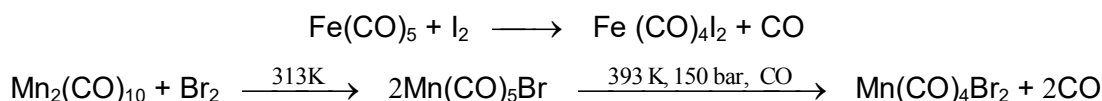
Από πλευράς χημικών ιδιοτήτων, τα καρβονύλια, χάρη στη μεγάλη ποικιλία τους, συμμετέχουν σε πληθώρα χημικών αντιδράσεων. Απ' αυτές αξίζει να αναφερθούν οι ακόλουθες:

- Αντιδράσεις υποκατάστασης μορίων CO από άλλα μόρια ή ομάδες [όπως C₆H₆, PX₃ (X: άτομο αλογόνου), PR₃, RCN (R: αλκύλιο) κ.ά.). Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται συνήθως με επίδραση θερμότητας ή φωτεινής ακτινοβολίας. Η δεύτερη απ' αυτές τις διαδικασίες (φωτοχημική ενεργοποίηση) πλεονεκτεί, επειδή ελέγχεται ευκολότερα ο αριθμός των μορίων CO, που υποκαθίστανται:

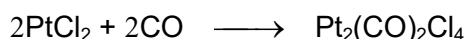


όπου M άτομο μετάλλου και L υποκαταστάτης.

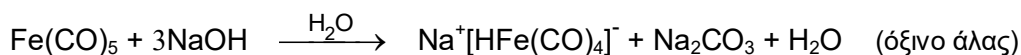
Στις αντιδράσεις υποκατάστασης περιλαμβάνονται και οι αντιδράσεις αλογόνωσης, κατά τις οποίες μόρια CO αντικαθίστανται από άτομα αλογόνου (X), συνήθως Cl, Br ή I, οπότε προκύπτουν αλογονούχα παράγωγα των καρβονυλίων· π.χ.:



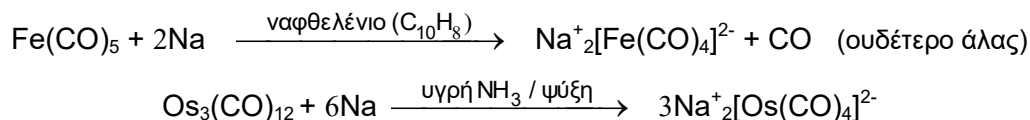
Αλογονούχα παράγωγα, πάντως, είναι δυνατό να ληφθούν και με απ' ευθείας επίδραση CO σε αλογονούχες ενώσεις των μετάλλων:



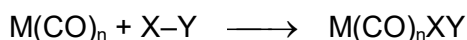
- Αντιδράσεις όξινου χαρακτήρα. Τα καρβονύλια των μετάλλων είναι δυνατό να αντιδράσουν με βάσεις, παρέχοντας (σύμπλοκα) άλατα, που περιέχουν όξινα ή ουδέτερα καρβονυλικά ανιόντα· π.χ.:



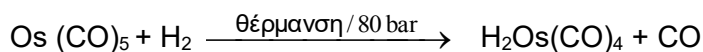
Οι ενώσεις αυτές βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στην οργανική σύνθεση. Καρβονυλικά άλατα προκύπτουν επίσης και κατά την αναγωγή των καρβονυλίων των μετάλλων από δραστικά μέταλλα σε κατάλληλες συνθήκες· π.χ.:



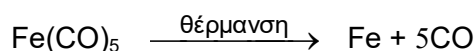
- Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης, κατά τις οποίες στο καρβονύλιο προστίθεται ένα μόριο του τύπου X-Y, συμμετρικό (π.χ. H₂) ή ασύμμετρο (π.χ. H-X, R-X: αλκυλαλογονίδιο), γεγονός που συνεπάγεται την αύξηση του αριθμού οξείδωσης και του αριθμού μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου κατά δύο μονάδες:



Συχνά, προκειμένου το προϊόν να υπακούει στον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων (βλ. σελ. 75), η αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης συνοδεύεται και από την αποβολή ενός από τους αρχικούς υποκαταστάτες του κεντρικού ατόμου, π.χ.:



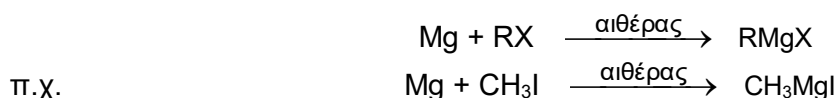
Μέταλλα σε λεπτό διαμερισμό. Εκτός από τις ποικίλες εφαρμογές τους ως *καταλυτών* και στην *οργανική σύνθεση*, τα καρβονύλια των μετάλλων είναι δυνατό να αποτελέσουν ενδιάμεσα για τη λήψη ενός μετάλλου (κυρίως Fe, προοριζόμενου να χρησιμοποιηθεί π.χ. σε πυρήνες μετασχηματιστών) σε κατάσταση πολύ λεπτής σκόνης με διάμετρο κόκκων της τάξης των μερικών μm. Η αντίδραση διάσπασης, π.χ.



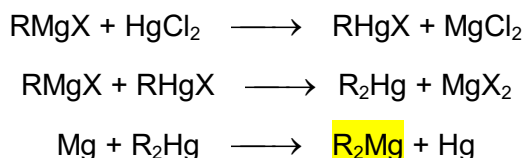
λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες μέσα σε κλειστό δοχείο, όπου έχουν εισαχθεί ψήγματα μετάλλου, που δρουν ως *πυρήνες κρυστάλλωσης* (βλ. τ.1: σελ. 345).

Λοιπές οργανομεταλλικές ενώσεις. Μέθοδοι παρασκευής. Είναι σήμερα γνωστοί πολλοί τρόποι ανάπτυξης χημικών δεσμών ανάμεσα σε άτομα μετάλλου και άνθρακα, γεγονός που έχει οδηγήσει σε πολύ μεγάλη ποικιλία οργανομεταλλικών ενώσεων. Στη συνέχεια θα αναφερθούν ενδεικτικά μερικές μέθοδοι παρασκευής, που αφορούν σε κάποιες σημαντικές κατηγορίες οργανομεταλλικών ενώσεων.

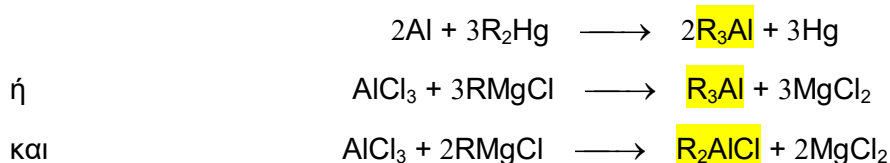
Αντιδραστήρια Γκρινιάρ. Ένας συνήθης τρόπος ανάπτυξης οργανομεταλλικών ενώσεων είναι η απ' ευθείας αντίδραση ενός μετάλλου (M) με μια οργανική ένωση. Π.χ. τα *αλκυλ-* ή τα *αρυλ-αλογονίδια* (R-X, όπου R ρίζα αλκυλίου ή αρυλίου και X άτομο Cl, Br ή I) αντιδρούν με ορισμένα μέταλλα (όπως Li, Na, K, Mg, Ca, Zn & Cd) σε άνυδρο περιβάλλον (παρουσία αιθέρα), παρέχοντας ενώσεις του τύπου: RMX. Πιο διαδεδομένες απ' αυτές είναι οι *οργανομαγνησιακές ενώσεις* (RMgX), γνωστές ως *αντιδραστήρια Γκρινιάρ* (βλ. σελ. 69), που βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στην οργανική σύνθεση:



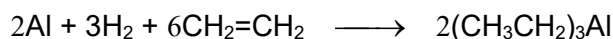
ενώ μπορούν να οδηγήσουν και στη λήψη άλλων οργανομεταλλικών ενώσεων, π.χ.:



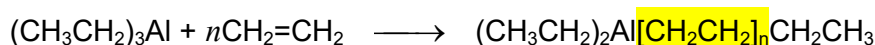
Οι οργανομαγνησιακές (αντιδραστήρια Γκρινιάρ) ή οι οργανοϋδραργυρικές ενώσεις μπορούν με τη σειρά τους να οδηγήσουν σε άλλες χρήσιμες οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως του αργιλίου [π.χ. (CH₃CH₂)₃Al], οι οποίες αποτελούν τη βάση των *καταλυτών Τσγκλερ-Νάττα* (βλ. σελ. 69), που χρησιμοποιούνται για τη βιομηχανική παρασκευή πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου κ.ά. πολυμερών προσθήκης.



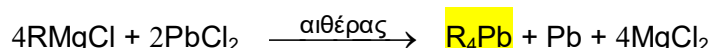
Η ένωση $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$, πάντως, μπορεί επίσης να παρασκευασθεί, σε βιομηχανική κλίμακα, με απ' ευθείας επίδραση αιθυλενίου ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) σε μεταλλικό Al παρουσία H_2 :



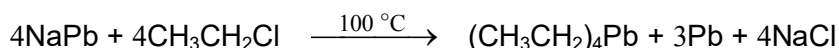
Οι βιομηχανικοί καταλύτες Τσήγκλερ-Νάττα είναι μίγματα TiCl_4 και $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$, στα οποία έχει επίσης εισαχθεί $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCl}$, που δρα ως συγκαταλύτης. Αυτοί επιτρέπουν τον πολυμερισμό του αιθυλενίου και του προπυλενίου στη συνήθη θερμοκρασία και υπό ατμοσφαιρική πίεση, γεγονός που μειώνει σημαντικά το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας, ενώ ελέγχουν συγχρόνως τη *στερεοειδικότητα* του προϊόντος, οδηγώντας σε *ισοτακτικά* πολυμερή (βλ. τ. III), τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλότερα σημεία τήξης και από μεγαλύτερη πυκνότητα και ανθεκτικότητα σε σύγκριση με τα *ατακτικά* πολυμερή³. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται κατά το σχήμα:



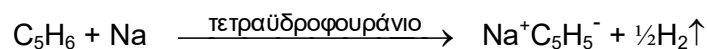
Με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Γκρινιάρ είναι επίσης δυνατή η λήψη οργανομολυβδικών ενώσεων του τύπου R_4Pb , όπως ο τετραμεθυλο- κι ο τετρααιθυλο-μόλυβδος [$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ & $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ αντίστοιχα] (βλ. σελ. 68), που χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα ως *αντικροτικά πρόσθετα* της βενζίνης (→ αύξηση *αριθμού οκτανίου*). Σήμερα, πάντως, η χρήση τους τείνει να περιοριστεί δραστικά, επειδή η απελευθέρωση Pb στην ατμόσφαιρα οδηγεί σε σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος.



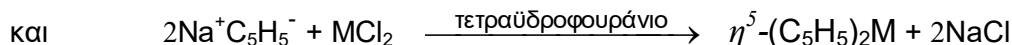
Εναλλακτικά, ο $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ είναι δυνατό να ληφθεί με ηλεκτρόλυση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$, χρησιμοποιώντας στην άνοδο ηλεκτρόδια Pb ή σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση, πραγματοποιούμενη μέσα σε αυτόκλειστο:



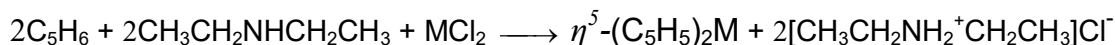
Μεταλλοκένια. Πρόκειται για ενώσεις τύπου «*σάντουιτς*» (βλ. σελ. 72), στα μόρια των οποίων ένα άτομο μετάλλου μετάπτωσης περικλείεται ανάμεσα σε δύο αρωματικούς υποκαταστάτες, συνήθως ανιόντα κυκλοπενταδιενυλίου (C_5H_5^-). Αυτά προκύπτουν εύκολα με επίδραση ισχυρής βάσης ή ενός πολύ ηλεκτροθετικού μετάλλου (π.χ. Na) στο *κυκλοπενταδιένιο* (C_5H_6), το οποίο συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ:



³ Ως *ισοτακτικά* χαρακτηρίζονται τα πολυμερή, στα μακρομόρια των οποίων οι υποκαταστάτες των ασύμμετρων ατόμων C έχουν πάντοτε την ίδια *στεreoχημική διαμόρφωση* σε σχέση με την κύρια αλυσίδα. Αν η διαμόρφωση είναι τυχαία, το πολυμερές αναφέρεται ως *ατακτικό*.



[M: Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II) ή Ni(II)] ή:



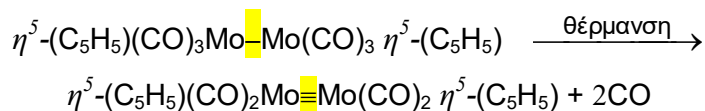
όπου M: Fe ή Ni, οπότε προκύπτουν το *φερροκένιο* και το *νικελοκένιο* αντίστοιχα.

Το φερροκένιο είναι διαμαγνητικό, πορτοκαλέρυθρο στερεό, που τήκεται στους 174 °C και χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε οργανικές συνθέσεις. Παράγωγά του αποτελούν τη βάση μεθόδου μέτρησης του σακχάρου στο αίμα.

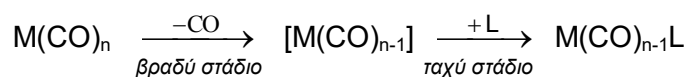
Χημικές ιδιότητες. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις παρέχουν μεγάλη ποικιλία χημικών αντιδράσεων συγκρίσιμη μ' αυτήν των οργανικών αντιδράσεων. Κατά τις αντιδράσεις αυτές είναι δυνατό να λάβει χώρα αποβολή ή πρόσληψη υποκαταστατών ή και τα δύο, αναδιάταξη των μορίων, ανάπτυξη ή ρήξη χημικών δεσμών μεταξύ ατόμων μετάλλου και τροποποίηση της φύσης των υποκαταστατών. Όπως συμβαίνει και με τις οργανικές αντιδράσεις, οι αντιδράσεις αυτές συχνά είναι αμφίδρομες ή πραγματοποιούνται σε περισσότερα από ένα στάδια, παρέχοντας ποικιλία προϊόντων. Πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, τέλος, δρουν καταλυτικά σε ποικίλες οργανικές αντιδράσεις, γεγονός που παρουσιάζει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον (π.χ. *καταλύτες Τσήγκλερ-Νάττα* / βλ. σελ. 69, 87).

Οι περισσότερες αντιδράσεις, που παρέχονται από τις οργανομεταλλικές ενώσεις, συνοψίζονται στις ακόλουθες κύριες κατηγορίες:

- **Αντιδράσεις αποβολής ή πρόσληψης υποκαταστατών:** Συνεπάγονται μεταβολή του αριθμού μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου (ελάττωση ή αύξηση αντίστοιχα) και συχνά και του αριθμού οξειδωσής του. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:
 - **Αντιδράσεις διάστασης και αντικατάστασης υποκαταστατών.** Πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις είναι δυνατό να υποστούν θερμική ή φωτοχημική *διάσταση*, κατά την οποία ελαττώνεται ο αριθμός μοριακής σύνταξης των κεντρικών ατόμων χωρίς, όμως, μεταβολή του αριθμού οξειδωσής τους. Αποτέλεσμα είναι είτε η αναδιάταξη του μορίου με την ανάπτυξη πολλαπλών (π.χ. διπλών ή τριπλών) χημικών δεσμών, π.χ.:



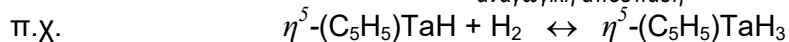
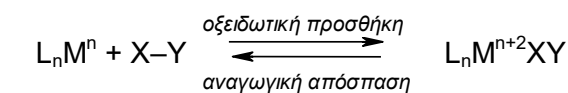
είτε ο σχηματισμός ενός (ασταθούς) *χημικού ενδιάμεσου*, πάνω στο οποίο είναι δυνατό να προστεθούν νέα μόρια (και πάλι χωρίς μεταβολή του αριθμού οξειδωσής του μετάλλου), έτσι ώστε να λάβει χώρα επαναφορά (αύξηση) του αριθμού μοριακής σύνταξης στην αρχική του τιμή. Η όλη διαδικασία οδηγεί τελικά απλά στην *αντικατάσταση* ενός ή περισσότερων υποκαταστατών:



όπου M άτομο μετάλλου και L υποκαταστάτης. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις, που έ-

χουν τη δυνατότητα να παρέχουν τέτοια χημικά ενδιάμεσα συνιστούν ιδιαίτερος αποτελεσματικούς καταλύτες σε πολυάριθμες αντιδράσεις.

- *Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης.* Πρόκειται για «αντίστροφες» διαδικασίες, που συνεπάγονται μεταβολή τόσο του αριθμού μοριακής σύνταξης όσο και του αριθμού οξειδωσης του κεντρικού ατόμου. Είναι δυνατό να περιγραφούν γενικά από την *αμφίδρομη* αντίδραση:



Το κεντρικό άτομο (M) της οργανομεταλλικής ένωσης θα πρέπει:

- Να μπορεί να αποκτά δύο διαφορετικούς αριθμούς οξειδωσης, οι οποίοι να διαφέρουν μεταξύ τους κατά δύο μονάδες.
- Στην κατώτερη οξειδωτική βαθμίδα να διαθέτει μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.
- Να μπορεί να συνδέεται με τους υποκαταστάτες του με δύο διαφορετικούς αριθμούς μοριακής σύνταξης.

Η πορεία από τα αριστερά προς τα δεξιά (*αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης*) συνεπάγεται αύξηση του αριθμού οξειδωσης του μετάλλου M κατά δύο μονάδες, συνοδούμενη από αύξηση του αριθμού μοριακής σύνταξής του, και αντίστοιχη μείωση των αριθμών οξειδωσης ορισμένων εκ των υποκαταστατών. Τα αντίθετα παρατηρούνται κατά την αντίστροφη πορεία, δηλαδή από τα δεξιά προς τα αριστερά (*αντίδραση αναγωγικής απόσπασης*).

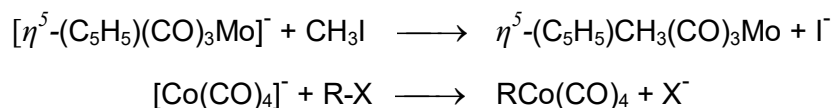
Η πορεία, που τελικά επικρατεί (θέση της χημικής ισορροπίας), εξαρτάται:

- Από τη φύση του μετάλλου και των υποκαταστατών του.
- Από τη φύση των μορίων X–Y, που προστίθενται ή απομακρύνονται. Κατά τις αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης εισάγονται συνήθως μόρια, όπως H₂, HX (X: Cl, Br, I, CN κ.ά.), R–X (αλκυλ- ή αρυλαλογονίδια) κλπ., τα οποία διαχωρίζονται, παρέχοντας δύο υποκαταστάτες, ή μόρια όπως O₂, SO₂, CS₂, RC≡CR', RNCO, RNCS κ.ά., που δεν διαχωρίζονται κατά την προσθήκη αλλά συνδέονται με δύο χημικούς δεσμούς με το άτομο του μετάλλου. Κατά τις αντιδράσεις αναγωγικής απόσπασης απομακρύνονται συνήθως μόρια υδρογονανθράκων (R–H, R–R'), αλογονιδίων (R–X), H₂ κ.ά.
- Από τη φύση των δεσμών M–X και M–Y και, τέλος,
- Από το μέσον, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

Οι αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή πολλές απ' αυτές είναι ενδιάμεσα στάδια σε πολυάριθμες καταλυτικές διαδικασίες.

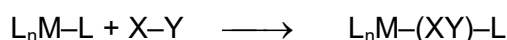
- *Αντιδράσεις πυρηνόφιλης (νουκλεόφιλης) υποκατάστασης.* Πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, ιδιαίτερα εκείνες με τη μορφή ανιόντων, αποτελούν *δότες ζευγών ηλεκτρο-*

νίων, δηλαδή συμπεριφέρονται ως *πυρηνόφιλα (νουκλεόφιλα) αντιδραστήρια* (βλ. τ.Ι: σελ. 180). Έτσι, κατά την επίδραση *ηλεκτρόφιλων χημικών ειδών*, τείνουν να αντικαταστήσουν υποκαταστάτες τους από άλλους, π.χ.:

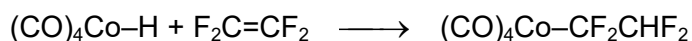
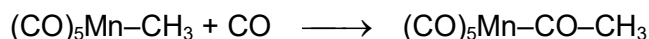


- *Αντιδράσεις τροποποίησης υποκαταστατών*: Σ' αυτές περιλαμβάνονται:

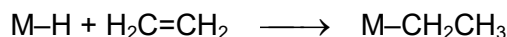
- Η *εισαγωγή (παρεμβολή)* (αγγλ. & γαλλ. insertion) ενός ατόμου ή μιας ομάδας ατόμων σ' ένα δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη μιας οργανομεταλλικής ένωσης:



π.χ.:



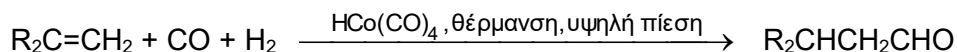
Οι αντιδράσεις αυτές δεν συνεπάγονται μεταβολή του αριθμού μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου. Αντιδράσεις, εξάλλου, αυτού του τύπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την παρασκευή οργανομεταλλικών ενώσεων, π.χ.:



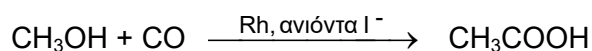
- Η *απόσπαση (αφαίρεση)* (αγγλ. & γαλλ. abstraction) ενός ατόμου ή μιας ομάδας ατόμων από έναν υποκαταστάτη μιας οργανομεταλλικής ένωσης. Οι αντιδράσεις αυτές είναι δυνατό να είναι αντίστροφες των προηγούμενων, οπότε και πάλι δεν μεταβάλλεται ο αριθμός μοριακής σύνταξης του κεντρικού ατόμου. Σε άλλες περιπτώσεις, όμως, το αποσπώμενο άτομο μετατίθεται στο κεντρικό άτομο, με το οποίο συνδέεται άμεσα αυξάνοντας τον αριθμό σύνταξής του.

- *Καταλυτικές αντιδράσεις*. Πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε οργανικές συνθέσεις μεγάλης βιομηχανικής σημασίας. Η καταλυτική δράση τους περιγράφεται από το μηχανισμό του σχηματισμού *ενδιάμεσων προϊόντων* (βλ. κεφ. VI), στα οποία μετέχει η οργανομεταλλική ένωση. Στη συνέχεια αναφέρονται μερικά παραδείγματα καταλυτικών αντιδράσεων ιδιαίτερης σημασίας:

- Αντιδράσεις *υδροφορμυλίωσης* (αγγλ. & γαλλ. hydroformylation), που συνίστανται στην επίδραση μίγματος H_2 και CO σε 1-αλκένια ($R_2C=CH_2$) για την παρασκευή *αλδευδών*..:

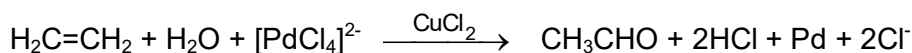


- Παρασκευή οξικού οξέος (CH_3COOH) από μεθανόλη (CH_3OH) και CO :



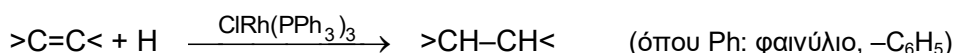
Το Rh παρουσία CO και ανιόντων I^- θεωρείται ότι παρέχει ενδιάμεσως το οργανομεταλλικό ανιόν $[Rh(CO)_2I]^-$, που καταλύει τη μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ.

- Μετατροπή του αιθυλενίου ($H_2C=CH_2$) σε ακεταλδεΐδη (CH_3CHO):

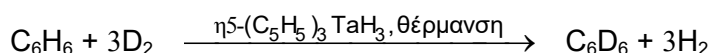


Το σύμπλοκο του τετραχλωρο-παλλαδικού (II) ανιόντος, που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, προσλαμβάνει ένα μόριο $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, το οποίο αντικαθιστά ένα ιόν Cl^- , σχηματίζοντας ένα οργανομεταλλικό ενδιάμεσο. Με την εισαγωγή του διχλωριούχου χαλκού (CuCl_2) εξασφαλίζεται η επαναφορά, παρουσία των ανιόντων Cl^- , του μεταλλικού Pd, που τελικά σχηματίζεται, στο σύμπλοκο $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, δηλαδή η αναγέννηση του καταλύτη.

- Αντιδράσεις **υδρογόνωσης** (αγγλ. hydrogenation, γαλλ. hydrogénation) ακόρεστων οργανικών ενώσεων, όπως αλκενίων ή αλκινίων, π.χ.:

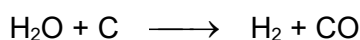


- Αντιδράσεις **ισομερείωσης** (αγγλ. isomerization, γαλλ. isomérisation), όπως είναι η μετάθεση του διπλού δεσμού σε αλκένια, π.χ. η μετατροπή 1-αλκενίων σε μίγματα γεωμετρικών ισομερών (cis & trans) 2-αλκενίων. Τέτοιες αντιδράσεις καταλύονται από μεγάλη ποικιλία οργανομεταλλικών ενώσεων.
- Αντιδράσεις **ισοτοπικών ανταλλαγών** (αγγλ. isotopic exchanges, γαλλ. échanges isotopiques) (βλ. κεφ. X: Πυρηνική Χημεία), κατά τις οποίες άτομα ενός μορίου αντικαθίστανται από ισότοπά τους, όπως π.χ. η αντικατάσταση των ατόμων H (πρωτίου) στο μόριο του βενζολίου από δευτέριο ($\text{H}-2$ ή D):

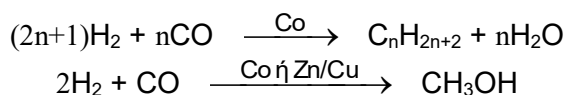


Το λαμβανόμενο προϊόν χρησιμεύει π.χ. ως διαλύτης στην τεχνική NMR.

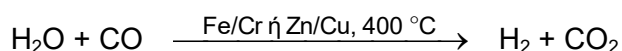
- **Πολυμερισμοί Τσηγκλερ-Νάττα** (βλ. σελ. 69 & 87-88).
- Αντίδραση **μετατροπής υδραερίου** (αγγλ. water-gas shift reaction). Κατά τη διαβίβαση υδρατμών πάνω από διάπυρους άνθρακες (κωκ) παράγεται ένα ισομοριακό μίγμα αερίων H_2 και CO, γνωστό ως **υδραέριο**:



που αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογονανθράκων κ.ά. χρήσιμων οργανικών προϊόντων [**τεχνική Φίσερ-Τροπς** (αγγλ. Fischer-Tropsch process)]:



Καθώς το αντιδρών αέριο μίγμα πρέπει να είναι μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε H_2 από το υδραέριο, το τελευταίο εμπλουτίζεται σε υδρογόνο με ανακύκλωση του παραγόμενου CO (αντίδραση μετατροπής υδραερίου):



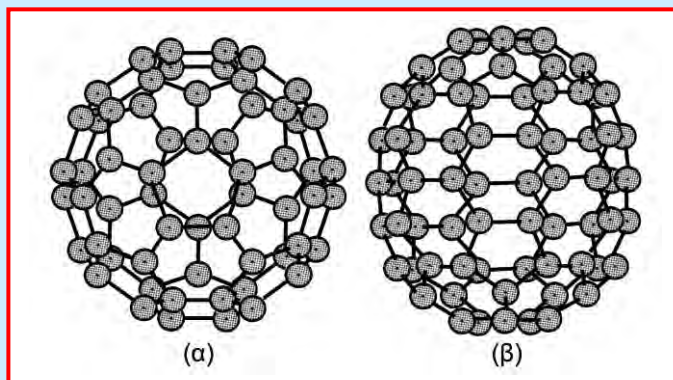
Αυτή η αντίδραση γίνεται σχεδόν ποσοτική με την απομάκρυνση του CO_2 . Είναι, εξ άλλου, δυνατό να πραγματοποιηθεί σε ηπιότερες συνθήκες με χρήση ως καταλυτών **φερριτών** (βλ. τ.1: σελ. 376) ή κατάλληλων οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως του δις (διπυριδινό)-ρουθηνίου: $\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ (βλ. σελ. 6).

Φουλλερένια

Τα **φουλλερένια** (αγγλ. fullerenes, γαλλ. fullerènes) είναι μια κατηγορία υλικών, που ανακαλύφθηκαν πρόσφατα και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον, τα μόρια των οποίων αποτελούν συγκροτήματα μεγάλου αριθμού ατόμων άνθρακα. Πρόκειται στην ουσία για μια άλλη *αλλοτροπική μορφή* του άνθρακα πέραν από τις γνωστές αλλοτροπικές μορφές του αδάμαντα και του γραφίτη. Συγκεκριμένα, έχουν αναπτυχθεί φουλλερένια των 60, 70, 76, 78 και 84 ατόμων C, από τα οποία συνηθέστερα είναι τα δύο πρώτα με μοριακούς τύπους αντίστοιχα C₆₀ & C₇₀.

Τα φουλλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 χάρη στις προσπάθειες του Βρετανού Χημικού Κρότο (Sir Harry Kroto) και των Αμερικανών συναδέλφων του Σμώλ(ε)υ (Richard Smalley) και Κερλ (Richard Curl), στους οποίους απονεμήθηκε για το λόγο αυτό το 1996 το Βραβείο Νομπέλ Χημείας. Η ιδέα της ανακάλυψης αυτής ανάγεται στη μελέτη της *μεσοαστρικής ύλης*, όπου, όπως διαπιστώθηκε φασματοσκοπικά ήδη από το 1939, βρέθηκε να περιέχονται – μεταξύ των άλλων – μόρια, συνιστάμενα από αλυσίδες ατόμων C. Ο Κρότο, ο Σμώλυ και οι συνεργάτες τους, εκθέτοντας αιθάλη από γραφίτη σε ακτινοβολία laser σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 10.000 K, οδηγήθηκαν στην ανάπτυξη μορίων, αποτελούμενων από 60 και 70 άτομα C, ήτοι των φουλλερενίων C₆₀ & C₇₀. Σήμερα έχουν αναπτυχθεί εμπορικές μέθοδοι για την παρασκευή αυτών των υλικών, γεγονός που έχει επιτρέψει τη λεπτομερή μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους.

Δομή. Αρχικά θεωρήθηκε ότι τα φουλλερένια παρουσιάζουν τη δομή του γραφίτη. Εμπειριστικώς, όμως, μελέτες, με τη βοήθεια των ακτίνων X αποκάλυψαν ότι πρόκειται για μόρια με *σχεδόν σφαιρική δομή* (δομή «μπάλας»). Στα Σχήματα 5.49α & β

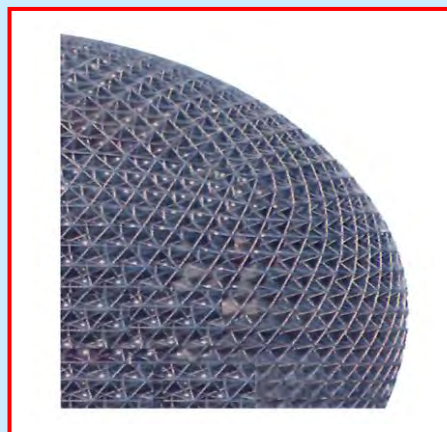


Σχήμα 5. 49: Η δομή των φουλλερενίων C₆₀ (α) & C₇₀ (β).

απεικονίζονται οι δομές των μορίων C₆₀ & C₇₀ αντίστοιχα: το πρώτο απ' αυτά έχει πρακτικά σφαιρικό σχήμα, ενώ το δεύτερο τείνει να έχει σχήμα μάλλον ελλειψοειδούς εκ περιστροφής. Και στα δύο, πάντως, τα άτομα C σχηματίζουν εξαμελείς και πενταμελείς δακτυλίους. Όπως φαίνεται καλλίτερα στο Σχήμα 5.51α, κάθε πενταμελής δακτύλιος δεν συνδέεται άμεσα με άλλο πενταμελή δακτύλιο αλλά περιβάλλεται από πέντε εξαμελείς δακτυλίους.

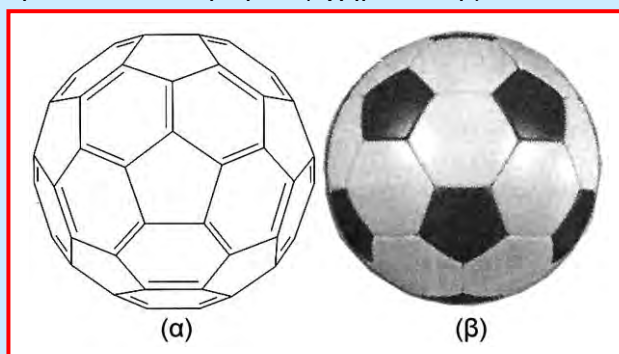
(Φουλλερένια)

Η καθιέρωση του όρου «φουλλερένιο» οφείλεται στον Κρότο, ο οποίος παρατήρησε την ομοιότητα, που πράγματι υπάρχει ανάμεσα στις δομές αυτών των μορίων και ορισμένες πολυεδρικές κατασκευές, τους γεωδαισικούς θόλους (Σχήμα 5.50), που σχεδιάστηκαν από τον Αμερικανό Αρχιτέκτονα Φούλλερ (Richard Buckminster Fuller / 1925-1992). Στην πραγματικότητα, οι περισσότεροι γεωδαισικοί θόλοι, που έχουν κατασκευασθεί μέχρι σήμερα έχουν τριγωνικές έδρες και όχι πενταγωνικές και εξαγωνικές. Αντίθετα, η διαταξη των πενταγωνικών και εξαγωνικών δακτυλίων, που χαρακτηρίζει τα φουλλερένια, συναντάται ακριβώς σε μια μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα 5.51β).



Σχήμα 5. 50: Τμήμα του γεωδαισικού θόλου του Φούλλερ, που κατασκευάστηκε στο Μονρεάλ του Καναδά για την έκθεση Expo 67.

Από τη μελέτη της δομής των φουλλερενίων με τεχνικές, όπως είναι η περίθλαση των ακτίνων X και η φασματοσκοπία NMR, διαπιστώθηκε ότι όλα τα άτομα C είναι ισότιμα και έχουν υποστεί υβριδίαση sp^2 . Έτσι, κάθε άτομο C συνδέεται με τρία άλλα άτομα C σε *επίπεδη τριγωνική διάταξη*. Όμως, αντίθετα μ' αυτό που συμβαίνει στο γραφίτη (βλ. τ.Ι: σελ.270 & 327-329), όπου υφίσταται ένα σύστημα π -δεσμών, εξαπλωμένο σε ολόκληρο το δισδιάστατο πλέγμα του, στα φουλλερένια οι π -δεσμοί είναι *εντοπισμένοι* στους δεσμούς C-C, που είναι κοινοί ανάμεσα σε δύο γειτονικούς εξαμελείς δακτυλίους. Πρόκειται, δηλαδή, για καθαρά διπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Αντίθετα, οι δεσμοί C-C, που είναι κοινοί ανάμεσα σ' έναν εξαμελή και σ' ένα πενταμελή δακτύλιο, είναι καθαρά απλοί δεσμοί (Σχήμα 5.51α). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα *μήκη* αυτών των δεσμών, που είναι διαφορετικά: 139 pm και 145,5 pm αντίστοιχα.



Σχήμα 5. 51: Ομοιότητα της δομής των φουλλερενίων (α) με τη διάταξη των εδρών μιας μπάλας ποδοσφαίρου (β).

Νανοσωλήνες άνθρακα. Το 1991 ανακαλύφθηκαν νέες δομές άνθρακα με τη μορφή εύκαμπτων, στενών σωλήνων διαμέτρου μόλις μερικών nm. Αυτές αποδείχτηκε ότι αποτελούνται, όπως και ο γραφίτης, από δίκτυα συμπυκνωμένων βενζολικών δακτυλίων και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες.

(Φουλλερένια)

Χημικές ιδιότητες. Η χημική συμπεριφορά των φουλλερενίων συνδέεται κυρίως με την παρουσία των διπλών δεσμών στα μόριά τους. Έτσι, παρέχουν με ευχέρεια *αντιδράσεις προσθήκης*, όπως (π.χ. για τον C_{60}):

- *Αντιδράσεις υδρογόνωσης*, που οδηγούν σε *πολυυδροφουλλερένια*, από τα οποία επικρατέστερο είναι αυτό με μοριακό τύπο $C_{60}H_{32}$.
- *Αντιδράσεις αλογόνωσης (φθορίωσης, χλωρίωσης και βρωμίωσης)*, που οδηγούν σε προϊόντα του γενικού τύπου $C_{60}X_n$ (X: F, Cl & Br). Η τιμή του n όπως και οι θέσεις, που καταλαμβάνουν τα άτομα αλογόνου στα προκύπτοντα μόρια (δηλαδή ποια ισομερή επικρατούν) εξαρτώνται από τις συνθήκες πραγματοποίησης της αντίδρασης αλογόνωσης. Η εισαγωγή, πάντως, ατόμων αλογόνου στο μόριο του C_{60} οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις από τη σφαιρική μορφή, που τό χαρακτηρίζει.
- *Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης*. Τα φουλλερένια, χάρη στους διπλούς δεσμούς τους συνιστούν *διενόφιλα αντιδραστήρια*. Έτσι, αντιδρούν με συζυγή αλκαδιένα, παρέχοντας αξιοπερίεργης συχνά σύνταξης κυκλικά προϊόντα (*αντιδράσεις διενικής σύνθεσης*).

Λόγω της μικρής ενεργειακής διαφοράς, που υφίσταται ανάμεσα στα συνοριακά μοριακά τροχιακά (HOMO & LUMO) των μορίων τους (βλ. τ.Ι: σελ. 254), τα φουλλερένια προσλαμβάνουν εύκολα ηλεκτρόνια, π.χ. με ηλεκτροχημική αναγωγή, παρέχοντας ανιόντα του τύπου π.χ. C_{60}^{n-} , όπου $n = 1$ έως 6, γνωστά ως *φουλλερίδια* (αγγλ. & γαλλ. fullerenes). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φουλλερίδια των αλκαλίων του τύπου $M_3^+C_{60}^{3-}$ (M: Na, K, Rb, Cs) και ιδιαίτερα αυτά του K, του Rb και του Cs, επειδή καθίστανται *υπεραγωγοί* (βλ. τ.Ι: σελ. 368-371) σε θερμοκρασίες κάτω των 18 K, 28 K και 40 K αντίστοιχα. Όσον αφορά στην κρυσταλλική δομή τους τα ανιόντα C_{60}^{3-} σχηματίζουν ένα εδροκεντρωμένο ($Na_3^+C_{60}^{3-}$, $K_3^+C_{60}^{3-}$ & $Rb_3^+C_{60}^{3-}$) ή χωροκεντρωμένο ($Cs_3^+C_{60}^{3-}$) κυβικό πλέγμα, ενώ τα κατιόντα του μετάλλου καταλαμβάνουν τις υπάρχουσες οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις (βλ. τ.Ι: σελ. 316 & 319).

Οργανομεταλλικές ενώσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα οργανομεταλλικά παράγωγα των φουλλερενίων. Αυτά είναι δύο κυρίως τύπων:

- *Μεταλλοφουλλερένια*, όπου ένα ή περισσότερα άτομα μετάλλου είναι εγκλωβισμένα στο εσωτερικό της «μπάλας άνθρακα» του φουλλερενίου, π.χ. La_2C_{80} .
- Οργανομεταλλικές ενώσεις, στις οποίες το μόριο του φουλλερενίου συνιστά έναν από τους υποκαταστάτες της, οπότε το άτομο του μετάλλου βρίσκεται εκτός της «μπάλας άνθρακα». Σ' αυτήν την περίπτωση το φουλλερένιο αναπτύσσει δεσμούς με το άτομο του μετάλλου, όπως το αιθυλένιο ($H_2C=CH_2$) και τα παράγωγά του (βλ. σελ. 82) π.χ. $Pd(\eta^2-C_{60})(PPh_3)_2$ (Ph: φαινύλιο).

VI. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Χημική κινητική

Ορισμός: Η **χημική κινητική** είναι η περιοχή της Χημείας, που έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της **ταχύτητας** και του **μηχανισμού** μιας χημικής αντίδρασης.

- Η **ταχύτητα** (ή **ρυθμός**) μιας χημικής αντίδρασης εκφράζει πόσο γρήγορα πραγματοποιείται αυτή η αντίδραση.

Υπάρχουν αντιδράσεις ταχύτατες, πρακτικά ακαριαίες (π.χ. αντιδράσεις εξουδετέρωσης), και άλλες πεπερασμένης – μικρότερης ή μεγαλύτερης – ταχύτητας.

- Κατά την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων συχνά δεν λαμβάνει χώρα απ' ευθείας μετατροπή των αντιδρώντων σωμάτων στα προϊόντα της αντίδρασης: Η μετατροπή συντελείται μέσω μιας σειράς **ενδιάμεσων αντιδράσεων (σταδίων)**.

Ο **μηχανισμός** μιας χημικής αντίδρασης είναι η περιγραφή όλων των επιμέρους αντιδράσεων, οι οποίες, αθροιζόμενες, παρέχουν την τελική (συνολική) αντίδραση.

Ταχύτητα χημικής αντίδρασης

Η ταχύτητα (v) μιας χημικής αντίδρασης **ορίζεται** με βάση το λόγο της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα σώματα ή τα προϊόντα της προς το χρονικό διάστημα, που συντελέστηκε αυτή η μεταβολή.

Πειραματικός προσδιορισμός της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης

Η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας από τις ουσίες, που παίρνουν μέρος σε κάποια χημική αντίδραση (αντιδρώντος σώματος ή προϊόντος), είναι δυνατό να προσδιορισθεί πειραματικά με τη βοήθεια μιας κατάλληλης χημικής ή φυσικής μεθόδου:

- Οι **χημικές μέθοδοι** συνίστανται στη λήψη σε τακτά χρονικά διαστήματα δειγμάτων από το μίγμα της αντίδρασης και στην πραγματοποίηση στη συνέχεια χημικών αναλύσεων σ' αυτά, προκειμένου να προσδιορισθεί η συγκέντρωση ενός από τα συστατικά του. Το τέλος της αντίδρασης καθορίζεται, όταν διαδοχικοί προσδιορισμοί παρέχουν το ίδιο αποτέλεσμα.

Οι χημικές μέθοδοι είναι επίπονες και χρονοβόρες, ενώ η δειγματοληψία αποτελεί πηγή σημαντικού σφάλματος.

- Οι **φυσικές μέθοδοι** βασίζονται στην παρακολούθηση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ορισμένης φυσικής ιδιότητας, οι τιμές της οποίας συνδέονται άμεσα με τη συγκέντρωση ενός από τα συστατικά του μίγματος της αντίδρασης.

Οι φυσικές μέθοδοι πλεονεκτούν έναντι των χημικών μεθόδων, καθώς:

- Αποφεύγεται η λήψη δείγματος και επομένως και το αντίστοιχο σφάλμα.
- Είναι δυνατή η συνεχής παρατήρηση και καταγραφή της φυσικής ιδιότητας, που έχει επιλεγεί.

Φυσικές μέθοδοι προσδιορισμού της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης

- Μέτρηση **πυκνότητας**
- Μέτρηση **ηλεκτρικής αγωγιμότητας**
- Μέτρηση **διηλεκτρικής σταθεράς**
- Μέτρηση **δείκτη διάθλασης**
- Μέτρηση **στροφικής ικανότητας**
- Μέτρηση της **μεταβολής του όγκου**
- Μελέτη **φασμάτων απορρόφησης**

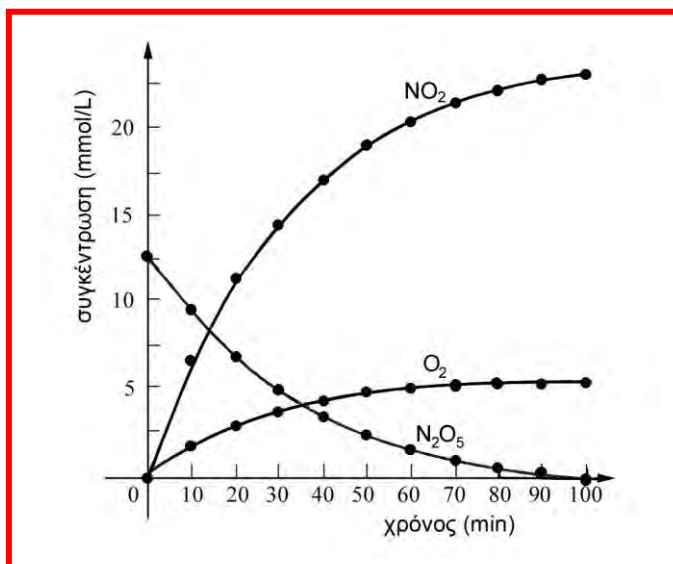
κ.ά.

Καμπύλες χημικής αντίδρασης

Η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης ενός από τα αντιδρώντα σώματα ή τα προϊόντα μιας χημικής αντίδρασης με το χρόνο, συνιστά την **καμπύλη της χημικής αντίδρασης**.

Παρατηρήσεις:

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζονται οι καμπύλες π.χ. για την αντίδραση διάσπασης (σε αέρια φάση) του πεντοξειδίου του αζώτου:



- Η συγκέντρωση των αντιδρώντων σωμάτων (π.χ. του N_2O_5 στο παραπάνω διάγραμμα) μειώνεται με την πάροδο του χρόνου ανάμεσα σε κάποια αρχική (για τη χρονική στιγμή $t=0$) μέγιστη τιμή (**αρχική συγκέντρωση**) και στην τιμή 0, προς την οποία τείνει ασυμπτωτικά, οπότε έχει λάβει χώρα πλήρης μετατροπή τους στα προϊόντα της αντίδρασης.

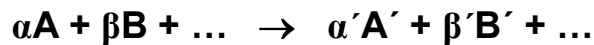
Η συγκέντρωση, αντίθετα, των προϊόντων της αντίδρασης (π.χ. του NO_2 και του O_2) αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου ανάμεσα στην τιμή 0 (για τη χρονική στιγμή $t=0$) και σε μια μέγιστη τιμή, προς την οποία τείνει ασυμπτωτικά (πλήρης μετατροπή).

Κατά συνέπεια, ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης τόσο των αντιδρώντων σωμάτων όσο και των προϊόντων της αντίδρασης αρχικά είναι μεγάλος αλλά προοδευτικά ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου, για να μηδενισθεί τελικά, όταν έχει λάβει χώρα πλήρης μετατροπή.

- Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης με το χρόνο δεν είναι εν γένει ο ίδιος για όλες τις ουσίες, που παίρνουν μέρος σε μια χημική αντίδραση. Π.χ. στην περίπτωση της διάσπασης του N_2O_5 , καθώς από 1 mol N_2O_5 λαμβάνονται 2 mol NO_2 και $\frac{1}{2}$ mol O_2 , ο ρυθμός ελάττωσης της συγκέντρωσης του N_2O_5 είναι ο μισός του ρυθμού αύξησης της συγκέντρωσης του NO_2 και διπλάσιος του ρυθμού αύξησης της συγκέντρωσης του O_2 .

Μέση και στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης

Με βάση την παραπάνω παρατήρηση, μέσα σ' ένα χρονικό διάστημα Δt , η **μέση ταχύτητα** (\bar{v}) μιας χημικής αντίδρασης της γενικής μορφής:



ορίζεται ως εξής:

$$\bar{v} = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{\alpha'} \cdot \frac{\Delta[A']}{\Delta t} = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{\Delta[B']}{\Delta t} = \dots \quad (I)$$

Π.χ. για την αντίδραση $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ ισχύει:

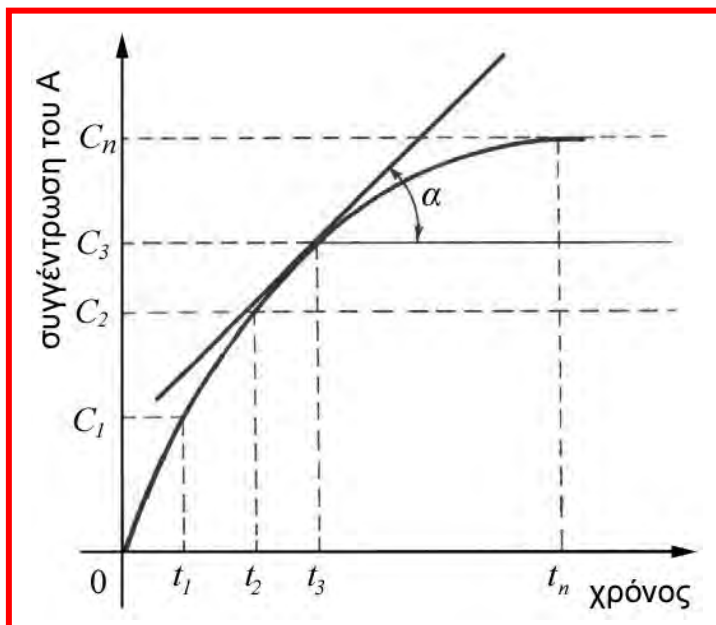
$$\bar{v} = -\frac{1}{1} \cdot \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \quad \text{ή}$$

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 2 \cdot \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \quad (II)$$

Όταν $\Delta t \rightarrow 0$, ορίζεται η **στιγμιαία ταχύτητα** (v) της αντίδρασης σε μια δεδομένη χρονική στιγμή (t) ως ακολούθως:

$$v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{\alpha'} \cdot \frac{d[A']}{dt} = \frac{1}{\beta'} \cdot \frac{d[B']}{dt} = \dots \quad (III)$$

Η στιγμιαία ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης μια δεδομένη χρονική στιγμή μπορεί να υπολογισθεί από την **εφαπτομένη** της καμπύλης της αντίδρασης, στο σημείο της, που αντιστοιχεί σ' αυτή τη χρονική στιγμή [10].



Στο παραπάνω Σχήμα απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης (C) με το χρόνο (t) ενός από τα προϊόντα (του Α) μιας αντίδρασης του τύπου:



Η μέση ταχύτητα (\bar{v}) π.χ. ανάμεσα στις χρονικές στιγμές t_3 και t_1 είναι:

$$\bar{v} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{C_3 - C_1}{t_3 - t_1}$$

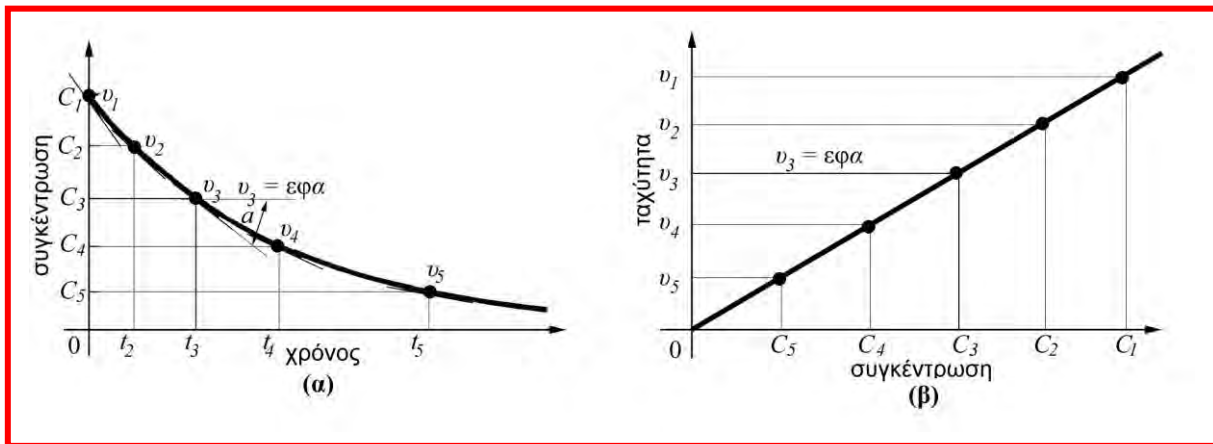
Η στιγμιαία ταχύτητα (v), εξάλλου, κατά τη χρονική στιγμή t_3 είναι:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \varepsilon \varphi \alpha \quad (\text{IV})$$

Νόμος της ταχύτητας χημικής αντίδρασης

Ορισμός: Ως **νόμος της ταχύτητας** μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται η μαθηματική σχέση, η οποία παρέχει τη στιγμιαία ταχύτητα της συναρτήσει των συγκεντρώσεων των ουσιών, που παίρνουν μέρος σ' αυτή τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Ένας νόμος ταχύτητας εκφράζεται συνήθως με βάση τις συγκεντρώσεις μόνο των αντιδρώντων σωμάτων.



Παράδειγμα:

Στο παραπάνω διάγραμμα (α) απεικονίζεται η καμπύλη της αντίδρασης $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ (βλ. σελ. 97-98) ως η μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σώματος N_2O_5 με το χρόνο. Η ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία υπολογίζεται από την εφαπτομένη της καμπύλης σε διάφορες χρονικές στιγμές, παριστάνεται γραφικά συναρτήσει της συγκέντρωσης στο Σχήμα β. Διαπιστώνεται ότι αυτή μεταβάλλεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του N_2O_5 , υπακούοντας σ' ένα νόμο της μορφής:

$$v = k \cdot [N_2O_5]$$

όπου k σταθερά ανεξάρτητη της συγκέντρωσης.

Για μια αντίδραση του τύπου:



ο νόμος της ταχύτητας έχει τη μορφή:

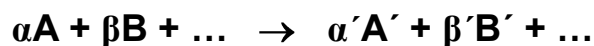
$$v = k \cdot [A]^x \quad (\text{V})$$

όπου k σταθερά ανεξάρτητη της συγκέντρωσης, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, γνωστή ως **σταθερά της ταχύτητας**. Ο εκθέτης x , ρητός αριθμός, ονομάζεται **τάξη** της χημικής αντίδρασης.

Ανάλογα με την τάξη της, μια αντίδραση διακρίνεται ως ακολούθως:

- $x = 0 \Rightarrow$ αντίδραση **μηδενικής τάξης**: η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.
- $x = 1 \Rightarrow$ αντίδραση **πρώτης τάξης**: η ταχύτητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, δηλαδή μεταβάλλεται γραμμικά μ' αυτή, $v = k \cdot [A]$.
- $x = 2 \Rightarrow$ αντίδραση **δεύτερης τάξης**, $v = k \cdot [A]^2$.
- ...
- $x = \mu/\nu$ (μ, ν ακέραιοι) \Rightarrow αντίδραση **κλασματικής τάξης**.
- $x < 0 \Rightarrow$ αντίδραση **αρνητικής τάξης**: η ταχύτητα της αντίδρασης μεταβάλλεται αντιστρόφως προς τη συγκέντρωση της συγκεκριμένης ουσίας.
- Αν ο x δεν ορίζεται, η αντίδραση δεν υπακούει σε νόμο της μορφής της εξίσωσης V (σελ. 101) και, κατά συνέπεια, **δεν έχει τάξη**.

Γενικά, για μια αντίδραση της μορφής:



ο νόμος της ταχύτητας γράφεται ως ακολούθως:

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \cdot \dots \quad (\text{VI})$$

όπου οι εκθέτες p, q, \dots δεν συμπίπτουν απαραίτητα με τους συντελεστές της αντίδρασης α, β, \dots . Η τάξη της αντίδρασης είναι ίση με:

- p ως προς το αντιδρών σώμα A,
- q ως προς το αντιδρών σώμα B,
- ...
- Το άθροισμα $p+q+\dots$ εκφράζει τη **συνολική τάξη της αντίδρασης**.

Η τάξη μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να εκτιμηθεί από τα **πειραματικά δεδομένα** μέσω της καμπύλης της αντίδρασης.

Παραδείγματα:

- Η αντίδραση $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{αέρ.})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{αέρ.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{αέρ.})}$ υπακούει (βλ. σελ. 100) στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$. Επομένως, είναι 1^{ης} τάξης ως προς το αντιδρών N_2O_5 και 1^{ης} τάξης συνολικά.
- Η αντίδραση $2\text{NO}_{(\text{αέρ.})} + \text{O}_{2(\text{αέρ.})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$. Επομένως, είναι 1^{ης} τάξης ως προς το O_2 , 2^{ας} τάξης ως προς το NO και 3^{ης} τάξης συνολικά. Στην περίπτωση αυτή (όπως και στην προηγούμενη) οι τάξεις τυχαίνει να συμπίπτουν με τους συντελεστές της αντίδρασης.
- Η αντίδραση $2\text{ICl}_{(\text{αέρ.})} + \text{H}_{2(\text{αέρ.})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{αέρ.})} + 2\text{HCl}_{(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot [\text{ICl}] \cdot [\text{H}_2]$. Έτσι, είναι 1^{ης} τάξης ως προς το H_2 , 1^{ης} τάξης ως προς το ICl και 2^{ας} τάξης συνολικά. Στην περίπτωση αυτή, οι τάξεις δεν συμπίπτουν όλες με τους συντελεστές της αντίδρασης.
- Η αντίδραση διάσπασης της αμμωνίας $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ πραγματοποιούμενη σε αέρια φάση παρουσία διάπυρου νήματος λευκοχρύσου, υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k$. Επομένως, είναι μηδενικής τάξης: η NH_3 διασπάται με σταθερή ταχύτητα, ανεξάρτητη της συγκέντρωσής της, μέχρις ότου εξαντληθεί όλη η ποσότητά της.
- Η αντίδραση $\text{NO}_{2(\text{αέρ.})} + \text{CO}_{(\text{αέρ.})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{αέρ.})} + \text{CO}_{2(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot [\text{NO}_2]^2$. Επομένως, είναι 2^{ας} τάξης (όχι 1^{ης}!) ως προς το NO_2 , μηδενικής τάξης ως προς το CO (αν και η παρουσία του είναι απαραίτητη για τη διεξαγωγή της αντίδρασης) και 2^{ας} τάξης συνολικά.

- Η αντίδραση $2\text{SO}_{2(\text{διαλ.})} + \text{O}_{2(\text{αέρ.})} \rightarrow 2\text{SO}_{3(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot \frac{[\text{SO}_2]}{\sqrt{[\text{SO}_3]}} = k \cdot [\text{SO}_2] \cdot [\text{SO}_3]^{-1/2}$. Άρα, είναι 1^{ης} τάξης ως προς το αντιδρών SO_2 , μηδενικής τάξης ως προς το αντιδρών O_2 , -1/2 (αρνητικής κλασματικής) τάξης ως προς το προϊόν SO_3 και 1/2 (κλασματικής) τάξης συνολικά. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής ελαττώνεται, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του παραγομένου SO_3 .
- Η αντίδραση διάσπασης του όζοντος $2\text{O}_{3(\text{αέρ.})} \rightarrow 3\text{O}_{2(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = k \cdot [\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$. Επομένως, είναι 2^{ας} τάξης ως προς το αντιδρών O_3 , -1 (αρνητικής) τάξης ως προς το προϊόν O_2 και 1^{ης} τάξης συνολικά.
- Η αντίδραση, τέλος, $\text{H}_{2(\text{αέρ.})} + \text{Br}_{2(\text{αέρ.})} \rightarrow 2\text{HBr}_{(\text{αέρ.})}$ υπακούει στο νόμο της ταχύτητας $v = \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_2 \cdot [\text{HBr}]}$. Επομένως, είναι 1^{ης} τάξης ως προς το H_2 αλλά δεν έχει τάξη ως προς το Br_2 , το HBr και συνολικά.

Αντιδράσεις 1^{ης} τάξης

Μια αντίδραση 1^{ης} τάξης π.χ. του τύπου:



Υπακούει, όπως προαναφέρθηκε, σε νόμο ταχύτητας της μορφής:

$$v = k \cdot [A] \quad (\text{VII})$$

Η ταχύτητα, όμως, μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται (βλ. σελ. 99) από τη σχέση:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (\text{VIII})$$

$$\begin{aligned} \text{Έτσι, (VII) \& (VIII)} &\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \Rightarrow \\ &\Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\{\ln[A]_t - \ln[A]_0\} = k(t-0) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \boxed{\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k \cdot t} \quad \text{(IX)} \quad \text{ή} \quad \boxed{[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}} \quad \text{(X)} \end{aligned}$$

$$\text{Εξάλλου, (X) \& (VII)} \Rightarrow k \cdot [A]_t = k \cdot [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \Rightarrow \boxed{v_t = v_0 \cdot e^{-k \cdot t}} \quad \text{(XI)}$$

όπου $[A]_0$ και $[A]_t$ οι συγκεντρώσεις του αντιδρώντος σώματος A κατά τη χρονική στιγμή 0 (δηλαδή τη στιγμή της έναρξης της χημικής αντίδρασης) και μια χρονική στιγμή t . Ομοίως v_t και v_0 οι αντίστοιχες ταχύτητες της αντίδρασης. Κατά συνέπεια:

- Η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος σώματος μιας αντίδρασης 1^{ης} τάξης **μειώνεται εκθετικά** με την πάροδο του χρόνου από μια *αρχική τιμή* μέχρι την τιμή **0**, προς την οποία τείνει ασυμπτωτικά.
- Η ταχύτητα μιας αντίδρασης 1^{ης} τάξης επίσης μειώνεται εκθετικά με την πάροδο του χρόνου.

Ένα μέγεθος ενδεικτικό της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης είναι ο **χρόνος υποδιπλασιασμού** ή **ημιζωή** της ($t_{1/2}$). Αυτό ορίζεται ως:

Ο χρόνος, που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος σώματος στο μισό της αρχικής του τιμής:

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} \cdot [A]_0 \quad \text{(XII)}$$

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού για μια αντίδραση 1^{ης} τάξης συνδέεται με τη σταθερά ταχύτητάς της με την ακόλουθη σχέση:

$$(X) \ \& \ (XII) \Rightarrow [A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} \cdot [A]_0 = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}} \Rightarrow e^{-k \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

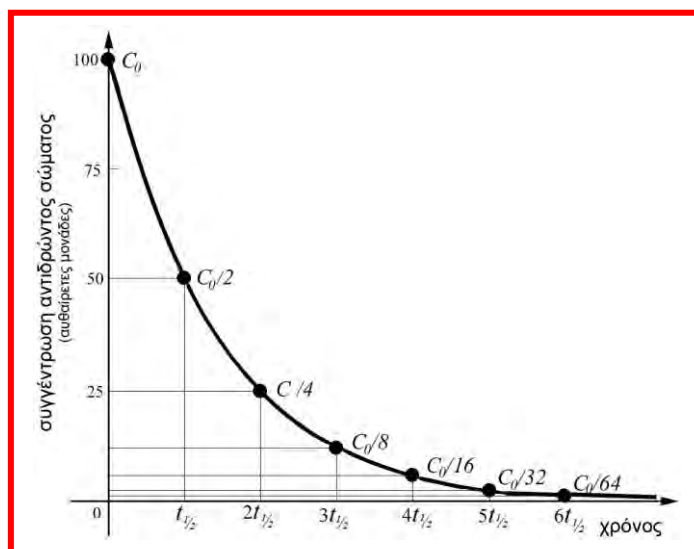
$$\xrightarrow{\text{λογαρίθμηση}} k \cdot t_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,7}{k} \quad (XIII)$$

Διαπιστώνεται ότι **ο χρόνος υποδιπλασιασμού δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.**

Στο διπλανό Σχήμα παρέχεται η μορφή της καμπύλης των αντιδράσεων 1^{ης} τάξης, όπως προκύπτει από τη γραφική παράσταση της συνάρτησης

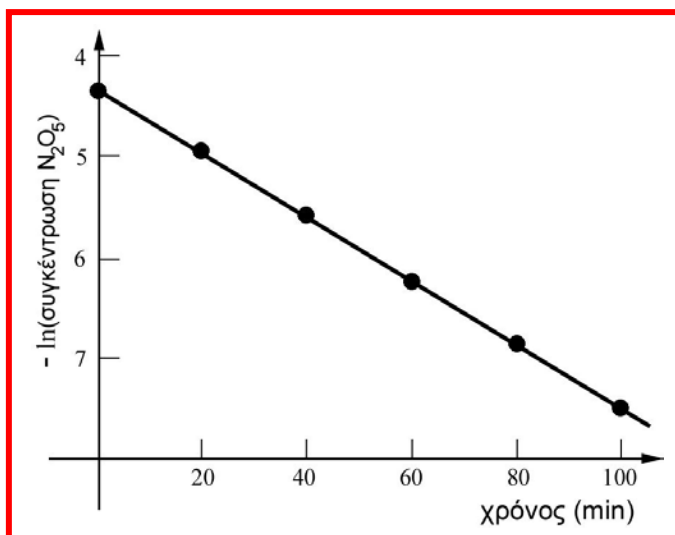
$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (X)$$

καθώς και η έννοια του χρόνου υποδιπλασιασμού.



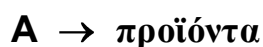
Η γραφική απεικόνιση, εξ άλλου, του λογαρίθμου της συγκέντρωσης με το χρόνο είναι ευθεία γραμμή, από την κλίση της οποίας υπολογίζεται η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Παράδειγμα: από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η αντίδραση $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ είναι πράγματι **1^{ης} τάξης**, καθώς (βλ. διπλανό Σχήμα) η μεταβολή του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του πεντοξειδίου του αζώτου ($\ln[N_2O_5]$) με το χρόνο προκύπτει ότι απεικονίζεται από ευθεία γραμμή.



Αντιδράσεις 2^{ας} τάξης

Μια αντίδραση 2^{ας} τάξης π.χ. του τύπου:



θα υπακούει σ' ένα νόμο ταχύτητας της μορφής:

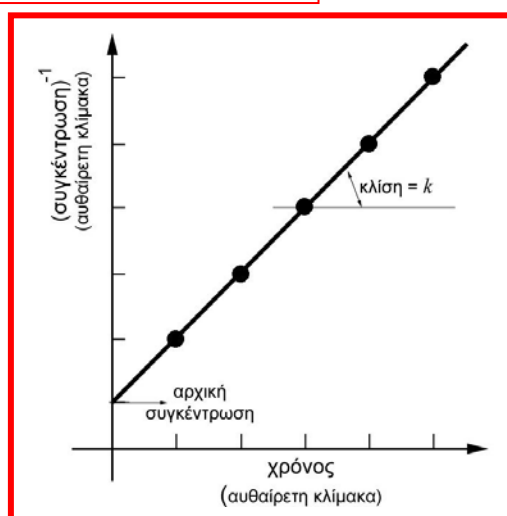
$$v = k \cdot [A]^2 \quad (\text{XIV})$$

Σε συνδυασμό με τον ορισμό της ταχύτητας (σχέση VIII) προκύπτει:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k(t - 0) \Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t \quad (\text{XIV})$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι σε μια αντίδραση 2^{ας} τάξης υφίσταται γραμμική σχέση ανάμεσα στο αντίστροφο της συγκέντρωσης και το χρόνο ($1/[A]$ vs. t). { ← επιβεβαίωση}. Η κλίση της ευθείας δίνει τη σταθερά ταχύτητάς της (βλ. διπλανό Σχήμα).



Ο χρόνος υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) μιας αντίδρασης 2^{ας} τάξης εύκολα προκύπτει ότι παρέχεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{\frac{1}{2} \cdot [A_0]} = \frac{1}{[A_0]} + k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A_0]} \quad (\text{XV})$$

Κατά συνέπεια, εξαρτάται από τη συγκέντρωση γιαυτό και η γνώση του δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όπως στις αντιδράσεις 1^{ης} τάξης.

Παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι δυνατό να επηρεασθεί από παράγοντες, όπως είναι:

- Η **συγκέντρωση** των αντιδρώντων σωμάτων,
- Η **πίεση**, μόνον όταν υπάρχουν αέρια στο αντιδρών μίγμα,
- Το εμβαδόν της **διεπιφάνειας** μεταξύ των αντιδρώντων φάσεων, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν στερεά στο αντιδρών μίγμα,
- Η **θερμοκρασία**,
- Η έκθεση σε **ακτινοβολίες**,
- Η παρουσία **καταλυτών**,

Από τους παραπάνω παράγοντες οι τρεις πρώτοι επηρεάζουν άμεσα την ταχύτητα της αντίδρασης ενώ οι υπόλοιποι μεταβάλλουν τη σταθερά της ταχύτητας και μέσω αυτής και την ίδια την ταχύτητα.

Θεωρία των συγκρούσεων

Η επίδραση των παραπάνω παραγόντων στην περίπτωση των χημικών αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται μεταξύ μορίων (και είναι αυτές οι οποίες συνήθως προχωρούν με πεπερασμένες ταχύτητες), είναι δυνατό να ερμηνευθεί κατά τρόπο ικανοποιητικό με τη βοήθεια της **θεωρίας των συγκρούσεων**. Οι βασικές αρχές, στις οποίες στηρίζεται αυτή η θεωρία είναι οι εξής:

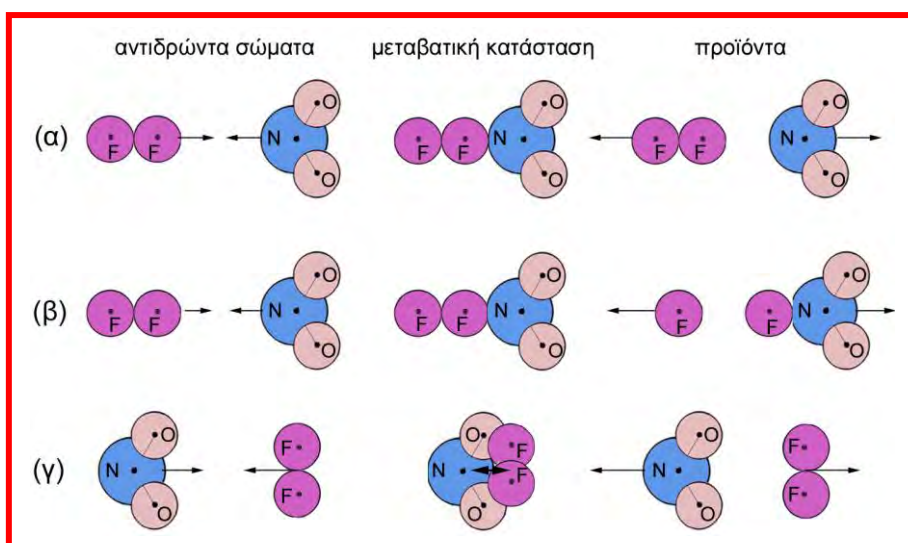
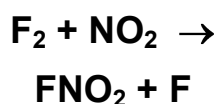
- Τα μόρια μιας ουσίας, ανάλογα με την επικρατούσα θερμοκρασία, πραγματοποιούν ορισμένη θερμική κίνηση. Αποτέλεσμα αυτής της κίνησης είναι η πραγματοποίηση **συγκρούσεων** ανάμεσά τους.

- Η κινητική ενέργεια, την οποία κατέχουν τα μόρια τη στιγμή της σύγκρουσης, είναι δυνατό, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, να προκαλέσει τη ρήξη των χημικών δεσμών, που ήδη υπάρχουν και στη δημιουργία νέων χημικών δεσμών διαφορετικών από τους αρχικούς. Η διαδικασία αυτή ανακατάταξης των χημικών δεσμών δεν είναι παρά η πραγματοποίηση ορισμένης χημικής αντίδρασης.
- Οι προϋποθέσεις, που πρέπει να πληρούνται, ώστε μια σύγκρουση να οδηγήσει σε χημική αντίδραση είναι:
 - Τα μόρια να έχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια (ανάλογα με τη φύση της αντίδρασης, η κινητική ενέργεια των μορίων να μην είναι κατώτερη ορισμένου ορίου).
 - Τα μόρια να συγκρούονται, έχοντας τον κατάλληλο προσανατολισμό, ο οποίος θα ευνοεί την ανάπτυξη των αναμενόμενων χημικών δεσμών.

Οι συγκρούσεις, που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις και, κατά συνέπεια, οδηγούν οπωσδήποτε στην πραγματοποίηση της υπόψη χημικής αντίδρασης, ονομάζονται **ενεργόι συγκρούσεις**.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζονται τα πιθανά αποτελέσματα από τη

σύγκρουση ενός μορίου F_2 και ενός μορίου NO_2 σε αέρια φάση προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση:



Διακρίνονται τρεις περιπτώσεις:

(α) Τα συγκρούμενα μόρια δεν έχουν την κινητική ενέργεια, που απαιτείται για την ανακατάταξη των χημικών δεσμών → δεν πραγματοποιείται η αντίδραση.

(β) Τα συγκρούμενα μόρια έχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια και το σωστό προσανατολισμό → λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

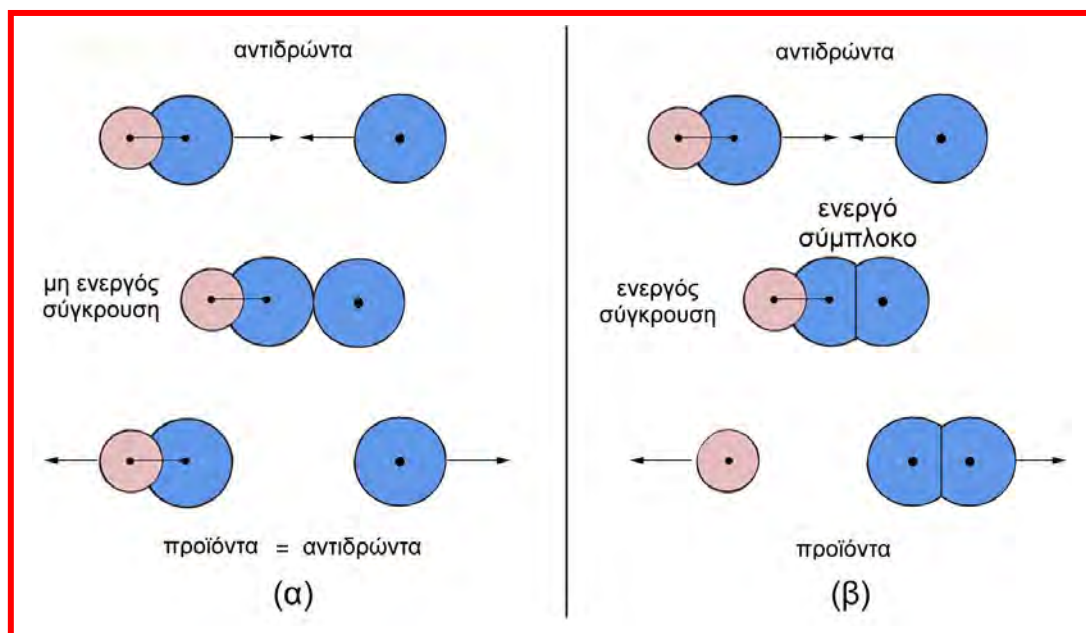
(γ) Τα συγκρούμενα μόρια δεν έχουν το σωστό προσανατολισμό → έστω κι αν διαθέτουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια, δεν γίνεται η αντίδραση.

Η ελάχιστη ενέργεια, την οποία οφείλουν να κατέχουν τα μόρια ώστε να πραγματοποιούν ενεργούς συγκρούσεις και, κατά συνέπεια, να πραγματοποιείται ορισμένη χημική αντίδραση, ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)**.

Ο ρόλος της ενέργειας ενεργοποίησης κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης καταδεικνύεται με τη βοήθεια της **θεωρίας της μεταβατικής κατάστασης**. Στα πλαίσια αυτής της θεωρίας, μια αντίδραση προχωρεί ως ακολούθως:

- Τα μόρια των αντιδρώντων σωμάτων, πριν αλληλεπιδράσουν, κατέχουν ορισμένη κινητική ενέργεια.
- Καθώς, όμως, πλησιάζει το ένα το άλλο, προκειμένου να συγκρουσθούν, τα ηλεκτρονικά νέφη τους αρχίζουν να αλληλεπιδρούν, απωθούμενα εξαιτίας του ομώνυμου ηλεκτρικού φορτίου τους. Σύμφωνα με το νόμο του Κουλόμπ, η απωστική δύναμη εντείνεται όσο η μεταξύ τους απόσταση ελαττώνεται.

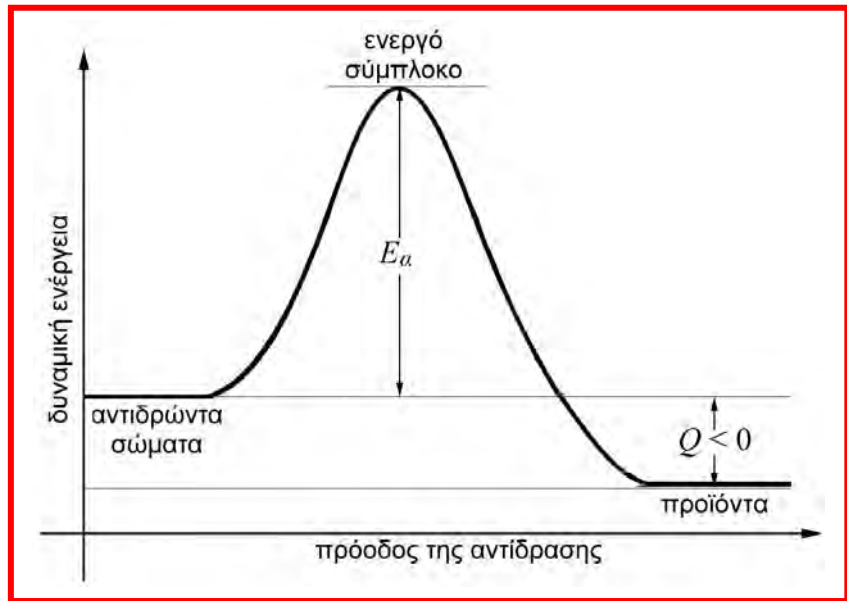
- Αν τα αντιδρώντα μόρια καταφέρουν να πλησιάσουν αρκετά μεταξύ τους, τα ηλεκτρονικά νέφη τους διεισδύουν το ένα στο άλλο, γεγονός που επιτρέπει την ανακατάταξη των ηλεκτρονίων τους, δηλαδή τη ρήξη των παλιών χημικών δεσμών και τη δημιουργία νέων (\rightarrow ενεργός σύγκρουση \rightarrow Σχήμα β). Διαφορετικά σκεδάζονται απλώς χωρίς να υπάρξει κάποια χημική μεταβολή (\rightarrow μη ενεργός σύγκρουση \rightarrow Σχήμα α).
- Από ενεργειακής πλευράς, τα αντιδρώντα μόρια, καθώς πλησιάζουν και απωθούνται αμοιβαίως, αυξάνεται η δυναμική τους ενέργεια δαπάναις της κινητικής τους ενέργειας. Για να φθάσουν, επομένως, σ' εκείνη τη φάση, όπου τα μόρια έχουν πλησιάσει τόσο πολύ, ώστε να μπορεί να αρχίσει η ανακατάταξη των χημικών δεσμών, θα πρέπει εξ αρχής να είχαν την απαιτούμενη (υψηλή) κινητική ενέργεια.



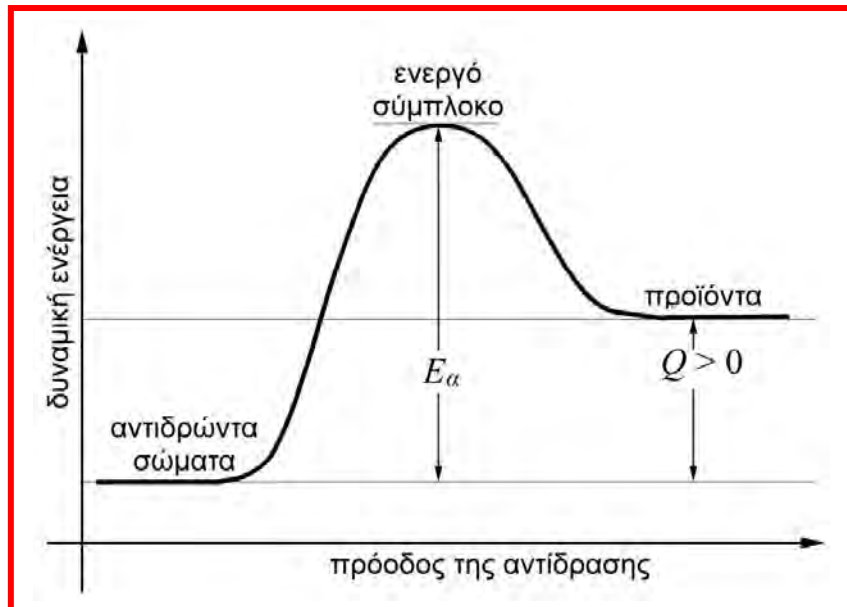
Το ποσόν της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων σωμάτων, που πρέπει να μετατραπεί σε δυναμική ενέργεια, προκειμένου να λάβει χώρα ενεργός σύγκρουση αποτελεί **την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a)** της χημικής αντίδρασης.

- Κατά την πραγματοποίηση ορισμένης ενεργού σύγκρουσης, τα αντιδρώντα μόρια, απορροφώντας την ενέργεια ενεργοποίησης και πριν μετασχηματισθούν στα προϊόντα της αντίδρασης, σχηματίζουν ένα εξαιρετικά βραχύβιο χημικό είδος, που δεν είναι δυνατό να απομονωθεί ή να ανιχνευθεί, το οποίο ονομάζεται **ενεργό σύμπλοκο**.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης: Αυτή μεγιστοποιείται, όταν απορροφηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης και σχηματισθεί το ενεργό σύμπλοκο και ακολούθως ελαττώνεται, καθώς αυτό μετασχηματίζεται στα προϊόντα της αντίδρασης.



εξώθερμη αντίδραση



ενδόθερμη αντίδραση

Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- Οι χημικοί δεσμοί στα προϊόντα της αντίδρασης είναι ισχυρότεροι απ' αυτούς στα αντιδρώντα σώματα → η δυναμική ενέργεια των προϊόντων είναι μικρότερη εκείνης των αντιδρώντων. Επομένως, περισσεύει ορισμένο ποσό ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (η **θερμότητα της αντίδρασης: $Q < 0$**), το οποίο και απελευθερώνεται → **εξώθερμη αντίδραση**.
- Οι χημικοί δεσμοί στα προϊόντα της αντίδρασης είναι ασθενέστεροι απ' αυτούς στα αντιδρώντα σώματα → η δυναμική ενέργεια των προϊόντων είναι μεγαλύτερη εκείνης των αντιδρώντων. Επομένως, απαιτείται ορισμένο ποσό ενέργειας για την πραγματοποίηση της αντίδρασης (**$Q > 0$**), το οποίο και απορροφάται → **ενδόθερμη αντίδραση**.

Επίδραση της συγκέντρωσης

Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σωμάτων αυξάνει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, ενώ η μείωσή της την ελαττώνει.

Πράγματι, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση, στη μονάδα του όγκου υπάρχουν περισσότερα αντιδρώντα μόρια, οπότε αυξάνεται η πιθανότητα πραγματοποίησης περισσότερων ενεργών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου και, κατά συνέπεια, η ταχύτητα της αντίδρασης.

Η επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης περιγράφεται από τον αντίστοιχο νόμο της ταχύτητας (βλ. σελ. 99).

Επίδραση της πίεσης

Όταν υπάρχουν αέρια σ' ένα αντιδρών μίγμα, η αύξηση της πίεσης αυξάνει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, ενώ η μείωσή της τήν ελαττώνει.

Πράγματι, όταν αυξάνεται η πίεση, ελαττώνεται ο όγκος των αντιδρώντων σωμάτων και, επομένως, αυξάνεται η συγκέντρωσή τους: ο ίδιος αριθμός μορίων κινείται σε μικρότερο χώρο, οπότε αυξάνεται η πιθανότητα πραγματοποίησης περισσότερων ενεργών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου και, κατά συνέπεια, η ταχύτητα της αντίδρασης.

Επίδραση της διεπιφάνειας

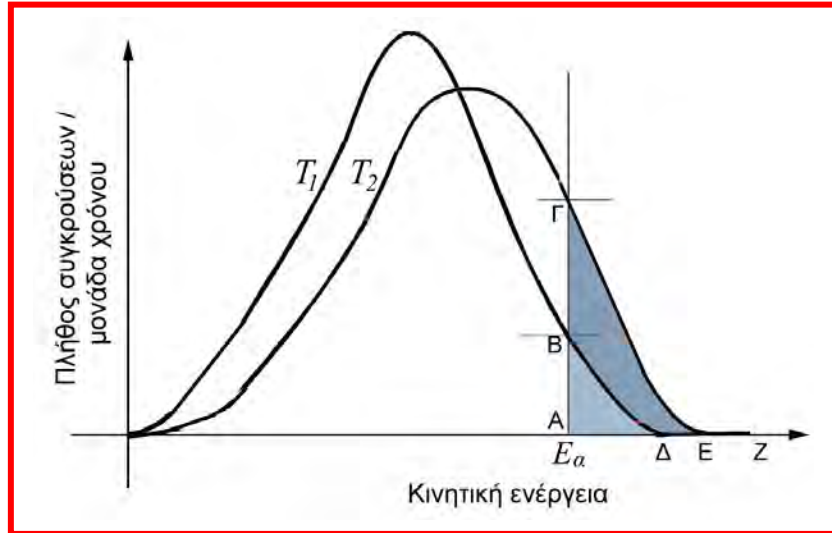
Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται ανάμεσα σε διαφορετικές φάσεις, όσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα πραγματοποίησης ενεργών συγκρούσεων και, κατά συνέπεια, και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Επίδραση της θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης αυξάνει την ταχύτητά της, ενώ η μείωσή της τήν ελαττώνει.

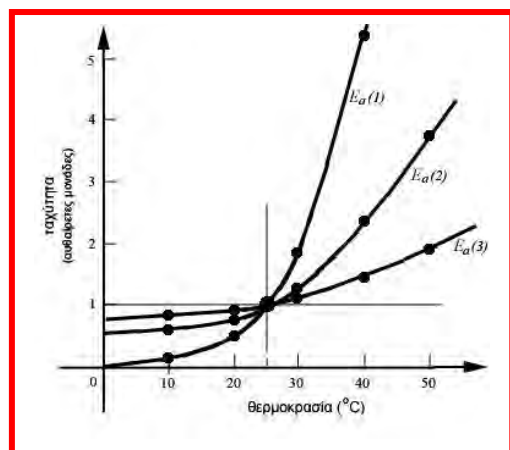
Έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας π.χ. κατά 10 °C διπλασιάζει έως τριπλασιάζει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης.

Το διάγραμμα του διπλανού Σχήματος δείχνει πόσα μόρια συγκρούονται στη μονάδα του χρόνου, κατέχοντας ορισμένη κινητική ενέργεια,



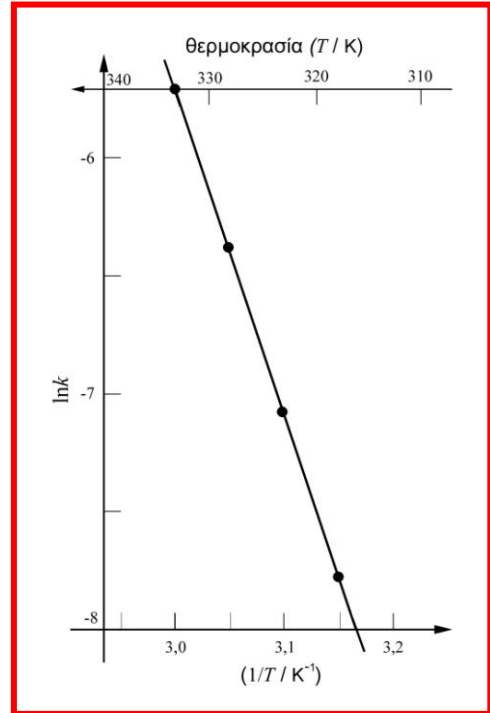
σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ($T_1 < T_2$). Αν E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, ενεργές συγκρούσεις θα πραγματοποιούν όσα μόρια έχουν κινητική ενέργεια (E_K): $E_K > E_a$. Το πλήθος των αντιδρώντων μορίων, που ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη, προκύπτει από τις περιοχές ABΔZA & ΑΓΕΖΑ (για τις θερμοκρασίες T_1 και T_2 αντίστοιχα) του παραπάνω διαγράμματος. Στη μεγαλύτερη θερμοκρασία, όμως, περισσότερα μόρια κατέχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια για την πραγματοποίηση ενεργών συγκρούσεων με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να είναι μεγαλύτερη.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται η μεταβολή της ταχύτητας με τη θερμοκρασία για τρεις αντιδράσεις με διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης: $E_a(1) > E_a(2) > E_a(3)$ (για λόγους σύγκρισης, οι τιμές της ταχύτητας έχουν έτσι προσαρμοσθεί ώστε αυτή να είναι ίδια και για τις τρεις αντιδράσεις στη θερμοκρασία των $25\text{ }^\circ\text{C}$). Διαπιστώνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο πιο μεγάλη είναι και η ταχύτητα της αντίδρασης σε ορισμένη θερμοκρασία.



Νόμος του Αρένιους

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η μεταβολή της θερμοκρασίας (T) επηρεάζει τη σταθερά της ταχύτητας (k) μιας χημικής αντίδρασης και, κατά συνέπεια και την ίδια την ταχύτητα της αντίδρασης. Η μεταβολή αυτή περιγράφεται ποσοτικά από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή ως **νόμος του Αρένιους** (Svante Arrhenius / 1889):



$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{XVI})$$

ή

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{XVII})$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, R η σταθερά των ιδανικών αερίων ($= 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$) και A σταθερά, η οποία ονομάζεται **παράγων συχνότητας** της αντίδρασης.

Ο παράγων συχνότητας εκφράζει τη μέγιστη τιμή, την οποία μπορεί να αποκτήσει η σταθερά της ταχύτητας, όταν η θερμοκρασία γίνει άπειρη (πρακτικά πολύ μεγάλη). Στην πραγματικότητα αυτός επηρεάζεται ελαφρώς από τη θερμοκρασία. Όμως, μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερός για μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.

Όπως προκύπτει από τη σχέση XVI, η σταθερά της ταχύτητας αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Από τη λογαριθμισμένη σχέση XVII, εξάλλου, ο λογάριθμος της σταθεράς της ταχύτητας μεταβάλλεται εκθετικά με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή απεικονίζεται στο παραπάνω Σχήμα, το οποίο έχει προκύψει από τα πειραματικά δεδομένα, που έχουν εξαχθεί από τη διεξαγωγή της αντίδρασης $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ σε διάφορες θερμοκρασίες.

Επίδραση των ακτινοβολιών

Η ταχύτητα πολλών χημικών αντιδράσεων αυξάνεται σημαντικά, όταν το αντιδρών μίγμα εκτίθεται σε φωτεινές ή ιοντίζουσες ακτινοβολίες (**φωτοχημικές** και **ακτινοχημικές αντιδράσεις** αντίστοιχα).

Πράγματι, κατά την επίδραση των ακτινοβολιών, τα αντιδρώντα μόρια απορροφούν την ακτινοβολούμενη ενέργεια και καθίστανται περισσότερο ενεργά. Δηλαδή, μεγαλύτερος αριθμός τους αποκτά την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης και πραγματοποιεί ενεργούς συγκρούσεις.

Επίδραση των καταλυτών

Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης είναι δυνατό να επηρεασθεί **θετικά** ή **αρνητικά** από την παρουσία ορισμένων ουσιών ξένων προς το αντιδρών μίγμα, των **καταλυτών**, οι οποίες, όμως, δεν υφίστανται οποιαδήποτε μεταβολή όσον αφορά στη μάζα τους ή τη σύστασή τους κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Ένας καταλύτης εισάγεται στο αντιδρών μίγμα, αυξάνει συνήθως - ή, σπανιότερα, ελαττώνει - την ταχύτητα της αντίδρασης αλλά δεν εμφανίζεται στα προϊόντα της αντίδρασης. Όμως, συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης.

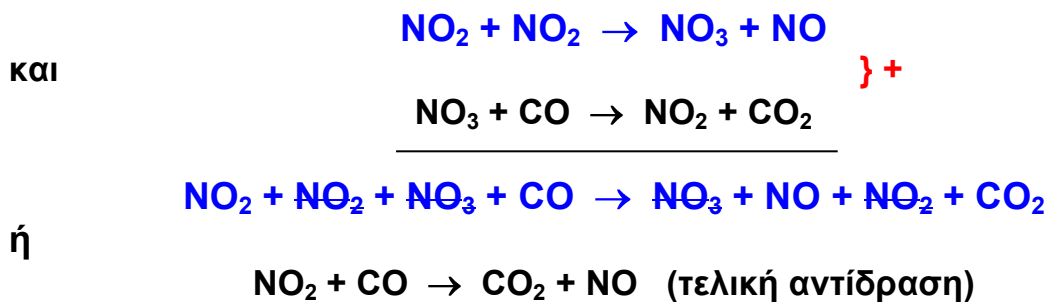
Για τη μελέτη των χαρακτηριστικών και της δράσης των καταλυτών βλ. “**κατάλυση**” (σελ. 127).

Μηχανισμός χημικών αντιδράσεων

Κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης σπάνια λαμβάνει χώρα άμεση μετατροπή των αντιδρώντων σωμάτων στα προϊόντα της αντίδρασης (\rightarrow **απλή αντίδραση**). Συχνότερα, η αντίδραση είναι το άθροισμα δύο ή περισσότερων **απλών αντιδράσεων**, που ονομάζονται επίσης **στοιχειώδεις αντιδράσεις**.

Παράδειγμα:

Η αντίδραση $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ πραγματοποιούμενη σε αέρια φάση, είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού των εξής δύο απλών (στοιχειωδών) αντιδράσεων:



Ορισμός: Η αλληλουχία των στοιχειωδών αντιδράσεων, που οδηγεί στο μετασχηματισμό των αντιδρώντων σωμάτων στα τελικά προϊόντα, **συνιστά το μηχανισμό** μιας χημικής αντίδρασης.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις συχνά περιλαμβάνουν χημικά είδη, όπως το NO_3 στο παραπάνω παράδειγμα, τα οποία δεν συμπεριλαμβάνονται στα προϊόντα της τελικής αντίδρασης (σχηματίζονται σε κάποιο πρώιμο στάδιο της αντίδρασης και ακολούθως καταναλώνονται σε επόμενο στάδιο). Αυτά ονομάζονται **χημικά ενδιάμεσα**.

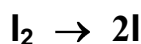
Προσοχή! Τα χημικά ενδιάμεσα, σε αντίθεση με τα ενεργά σύμπλοκα (βλ. σελ. 111), είναι περισσότερο μακρόβια, γεγονός που σε πολλές περιπτώσεις επιτρέπει την ανίχνευση ή και την απομόνωσή τους.

Μοριακότητα χημικής αντίδρασης

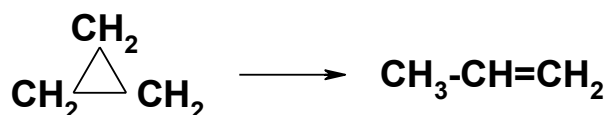
Ορισμός: *Μοριακότητα* ονομάζεται ο αριθμός των αντιδρώντων μορίων κατά την πραγματοποίηση μιας απλής (στοιχειώδους) χημικής αντίδρασης.

Η μοριακότητα, όπως προκύπτει από τον ορισμό της, είναι ένας ακέραιος αριθμός. Συγκεκριμένα, μια απλή αντίδραση μπορεί να είναι:

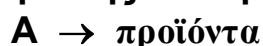
- **Μονομοριακή**, όταν αντιδρά ένα μόνο μόριο, όπως είναι π.χ. η διάσπαση ενός μορίου I_2 σε δύο άτομα I :



ή η μετατροπή του κυκλοπροπανίου σε προπένιο:



Η ταχύτητα μιας μονομοριακής αντίδρασης:



είναι τόσο μεγαλύτερη όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των μορίων A , δηλαδή είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωσή τους:

$$v = k \cdot [A] \quad (\text{VII})$$

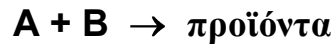
υπακούει, επομένως, σ' ένα νόμο ταχύτητας 1^{ης} τάξης.

- **Διμοριακή**, όταν αντιδρούν δύο μόρια, όπως είναι π.χ. το πρώτο στάδιο της αντίδρασης μεταξύ NO_2 και CO (βλ. σελ.117):



Μια διμοριακή αντίδραση προϋποθέτει την ενεργό σύγκρουση δύο μορίων. Επομένως, η πιθανότητα πραγματοποίησής της μπορεί να αυξηθεί μόνον όταν αυξηθεί το πλήθος, δηλαδή η συγκέντρωση, και των δύο μορίων.

Κατά συνέπεια, μια διμοριακή αντίδραση:



Θα υπακούει σ' ένα νόμο ταχύτητας 2^{ος} τάξης:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (\text{XVIII})$$

- **Τριμοριακή**, όταν αντιδρούν, ως αποτέλεσμα της ταυτόχρονης σύγκρουσής τους, τρία μόρια. Η πιθανότητα πραγματοποίησης μιας τριπλής σύγκρουσης είναι πολύ μικρή, γιατί και οι τριμοριακές αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα σπάνιες. Ωστόσο, είναι οι μόνες, που μπορούν να εξηγήσουν το μηχανισμό ορισμένων αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στην ανώτερη ατμόσφαιρα του πλανήτη μας.

Οι τριμοριακές αντιδράσεις υπακούουν σε νόμο ταχύτητας 3^{ης} τάξης.

Είναι ευνόητο ότι η πραγματοποίηση τετραμοριακών κλπ. πολυμοριακών αντιδράσεων είναι πρακτικά αδύνατη.

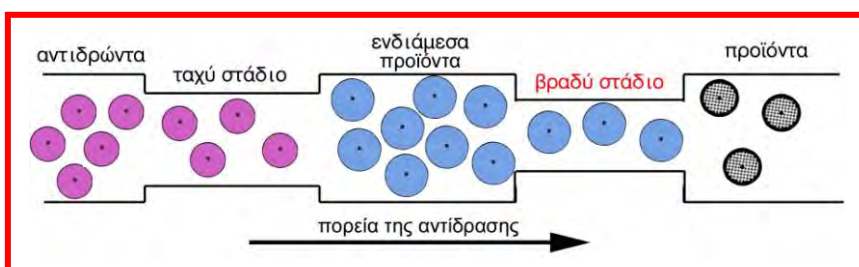
Συμπεράσματα

- Στις απλές (στοιχειώδεις) αντιδράσεις, η μοριακότητα συμπίπτει με τη (συνολική) τάξη τους, δηλαδή με το άθροισμα των συντελεστών των αντιδρώντων σωμάτων.
- Στις σύνθετες αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται σε δύο ή περισσότερα στάδια, κάθε στοιχειώδης αντίδραση χαρακτηρίζεται από τη μοριακότητά της. Έτσι, η συνολική τάξη της τελικής αντίδρασης *δεν ταυτίζεται απαραίτητα* με το άθροισμα των συντελεστών των αντιδρώντων σωμάτων (ίσως ταυτίζεται, ίσως όχι).

Για τον καθορισμό της ταχύτητας μιας *σύνθετης αντίδρασης* θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ταχύτητες όλων των στοιχειωδών αντιδράσεων, από τις οποίες αυτή αποτελείται, οι οποίες είναι εν γένει διαφορετικές.

Όμως, αν η ταχύτητα μιας από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι σαφώς μικρότερη από τις ταχύτητες των υπολοίπων, τότε *η ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης πρακτικά συμπίπτει με την ταχύτητα της βραδύτερης στοιχειώδους αντίδρασης*. Η στοιχειώδης αυτή αντίδραση αποτελεί το *βραδύ στάδιο* της όλης διαδικασίας.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται ο τρόπος, σύμφωνα με τον οποίο το βραδύ στάδιο επι-



βάλλει την ταχύτητα του στην τελική αντίδραση.

Τα πειραματικά δεδομένα επιτρέπουν την εκτίμηση της τάξης μιας χημικής αντίδρασης. Ωστόσο, είτε αυτή συμπίπτει με το άθροισμα των συντελεστών των αντιδρώντων σωμάτων είτε όχι, θα πρέπει να αναζητηθεί ο μηχανισμός της.

Παραδείγματα:

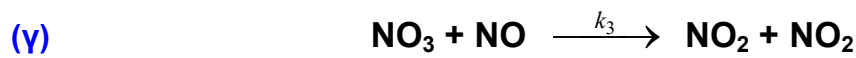
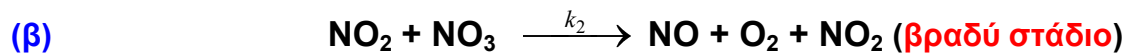
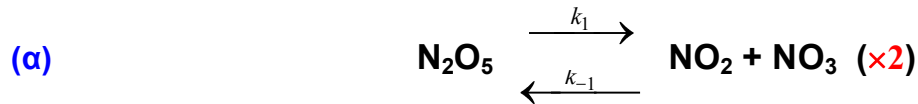
- Η αντίδραση $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ πραγματοποιούμενη σε αέρια φάση, είναι (βλ. σελ. 105), όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα, 1^{ης} τάξης, υπακούοντας στο νόμο ταχύτητας:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (\text{XIX})$$

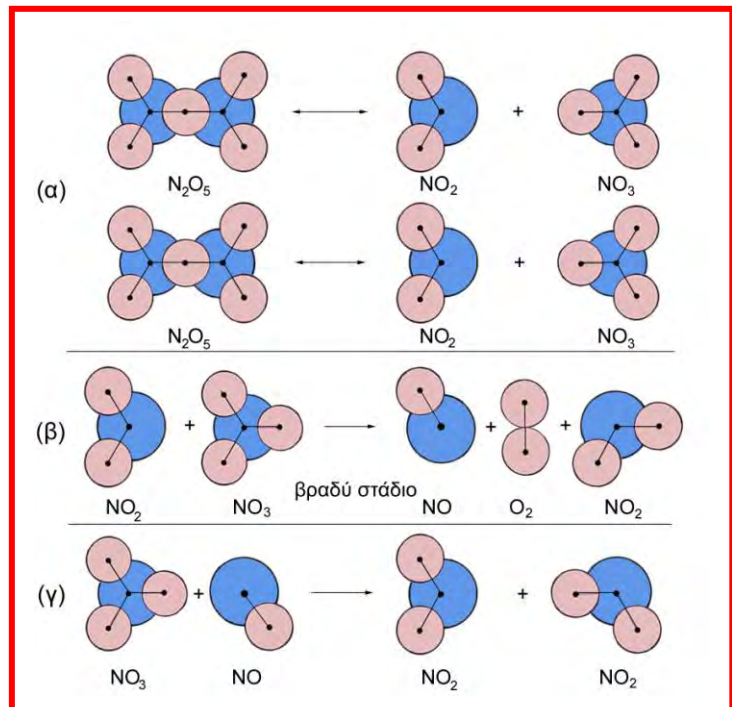
Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μια σύνθετη αντίδραση, για την οποία πιθανολογείται ο εξής μηχανισμός:



Κατά συνέπεια, το πρώτο στάδιο είναι μια **αμφίδρομη αντίδραση** (βλ. χημική ισορροπία, σελ. 137):



Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός, ο οποίος, θα πρέπει να ελεγχθεί αν είναι σύμφωνος με τα πειραματικά δεδομένα (δηλαδή αν η ταχύτητα της τελικής αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του N_2O_5) (XIX). Καθώς υποτίθεται ότι το δεύτερο είναι το βραδύ στάδιο της αντίδρασης, αυτό θα καθορίζει την ταχύτητά της:



$$v = v_2 = k_2 \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad (\text{XX})$$

Επειδή όμως, το NO_3 είναι ενδιάμεσο προϊόν, η συγκέντρωσή του δεν μπορεί να εμφανίζεται στον τελικό νόμο της ταχύτητας. Ωστόσο, καθώς το πρώτο στάδιο οδηγείται σε χημική ισορροπία, θα ισχύει η σχέση:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3] \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{NO}_2] \cdot [\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \Rightarrow \boxed{[\text{NO}_3] = K \cdot \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}} \quad (\text{XXI})$$

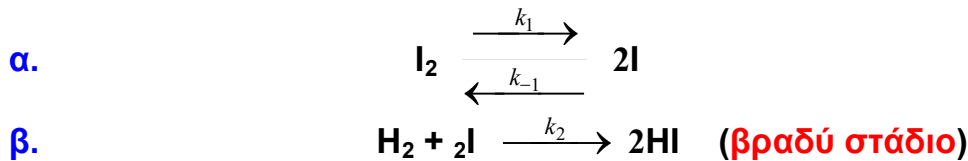
$$(\text{XX}) \ \& \ (\text{XXI}) \Rightarrow \boxed{v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]} \quad (\text{XIX}), \ \text{όπου} \quad \boxed{k = k_2 \cdot K = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Κατά συνέπεια, ο προτεινόμενος μηχανισμός συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα.

- Η αντίδραση: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, πραγματοποιούμενη σε αέρια φάση, καθώς, όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα, υπακούει στο νόμο ταχύτητας:

$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad (\text{XXII})$$

θεωρήθηκε αρχικά ότι είναι απλή. Στην πραγματικότητα, όμως, είναι σύνθετη, αφού ακολουθεί τον εξής μηχανισμό:



ο οποίος είναι σύμφωνος με τα πειραματικά δεδομένα. Πράγματι:

$$\boxed{v = v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}]^2} \quad (\text{XXIII})$$

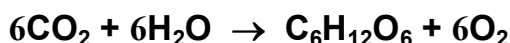
$$v_1 = k_1 \cdot [\text{I}_2] = v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{I}]^2 \Rightarrow \boxed{[\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [\text{I}_2] = K \cdot [\text{I}_2]} \quad (\text{XXIV})$$

$$(\text{XXIII}) \ \& \ (\text{XXIV}) \Rightarrow \boxed{v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \quad (\text{XXII}) \ \text{όπου} \quad \boxed{k = k_2 \cdot K = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Η συμβατότητα του προτεινόμενου μηχανισμού με το νόμο της ταχύτητας, ο οποίος εξάγεται από τα πειραματικά δεδομένα, αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι αυτός είναι ορθός. Συχνά όμως, χρειάζεται επιβεβαίωση, που γίνεται συνήθως με τους ακόλουθους δύο τρόπους:

- Με την ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων (όπως του NO₃ ή των ατόμων I των δύο προηγούμενων παραδειγμάτων), χρησιμοποιώντας συνήθως κατάλληλη φασματοσκοπική τεχνική.
- Με την τεχνική της **ιχνηθεσίας** (βλ. **Πυρηνική Χημεία**). Αυτή συνίσταται στην αντικατάσταση ενός ατόμου, που περιέχεται σε ένα από τα αντιδρώντα σώματα, από κάποιο ισότοπό του, συνήθως ραδιενεργό, το οποίο ονομάζεται **ιχνηθέτης**. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως **επισήμανση**. Ο εντοπισμός του ιχνηθέτη σε ένα ή περισσότερα από τα προϊόντα της αντίδρασης μπορεί να επιβεβαιώσει ένα προτεινόμενο μηχανισμό και να αποκλείσει κάποιους άλλους.

Π.χ. με την επισήμανση του οξυγόνου του H₂O από O-18 (το φυσικό οξυγόνο αποτελείται κατά 99,76% από O-16) διαπιστώθηκε ότι κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, η οποία συντελείται στα πράσινα μέρη των φυτών:



όλο το παραγόμενο O₂ προέρχεται από το νερό, αφού σ' αυτό μεταφέρθηκε ολόκληρη η ποσότητα του ιχνηθέτη. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει το ακόλουθο στάδιο:



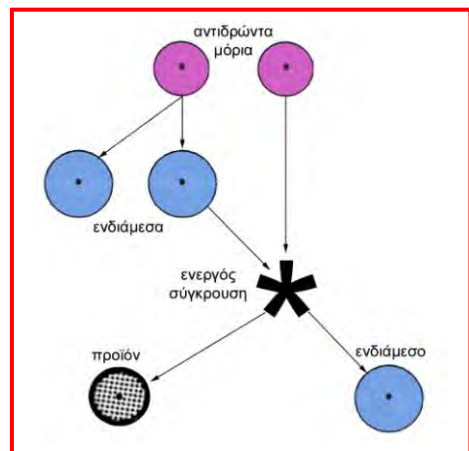
Ανακεφαλαίωση

Η μελέτη του **μηχανισμού** μιας χημικής αντίδρασης περιλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις:

- Μέτρηση της **ταχύτητας** της αντίδρασης.
- Εξαγωγή του **νόμου της ταχύτητας**.
- **Υπόθεση περί του μηχανισμού** και έλεγχος της συμφωνίας του με τα πειραματικά δεδομένα.
- **Πειραματική επιβεβαίωση**.

Αλυσωτές αντιδράσεις

Ορισμός: αλυσωτή αντίδραση ονομάζεται μια χημική αντίδραση πολύπλοκου μηχανισμού, κατά την οποία ένα χημικό ενδιάμεσο αντιδρά με ένα μόριο του αντιδρώντος μίγματος, παράγοντας ένα νέο ενδιάμεσο κ.ο.κ.



Τα ενδιάμεσα μιας αλυσωτής αντίδρασης είναι συνήθως άτομα ή συμπλέγματα ατόμων (ρίζες), που διαθέτουν ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και αναφέρονται ως **ελεύθερες ρίζες** (σύμβολο: R^\bullet).

Ο μηχανισμός μιας αλυσωτής αντίδρασης περιλαμβάνει πολλά στάδια, τα οποία ταξινομούνται στις εξής τρεις κύριες κατηγορίες:

- **Αντιδράσεις έναρξης**, κατά τις οποίες παράγονται ενδιάμεσα από τη διάσπαση ενός αντιδρώντος σώματος.
- **Αντιδράσεις προώθησης**, κατά τις οποίες ένα ενδιάμεσο αλληλεπιδρά με ένα αντιδρών μόριο, παράγοντας νέο ενδιάμεσο.
- **Αντιδράσεις τερματισμού**, κατά τις οποίες ενδιάμεσα αντιδρούν μεταξύ τους, παράγοντας τα προϊόντα της αντίδρασης.

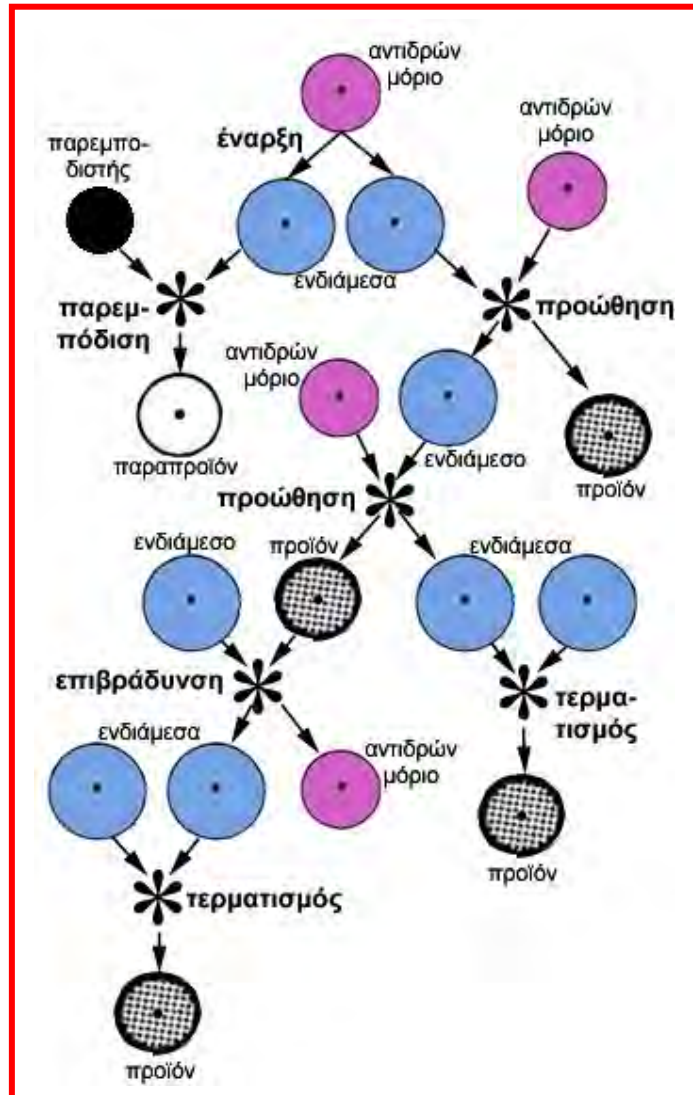
Εκτός από τις παραπάνω κύριες κατηγορίες, οι αλυσωτές αντιδράσεις συχνά περιλαμβάνουν στάδια, που αποτελούν:

- **Αντιδράσεις επιβράδυνσης**, κατά τις οποίες ένα ενδιάμεσο αλληλεπιδρά με ένα από τα προϊόντα της, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου ενδιάμεσου αλλά και την καθυστέρηση της ολοκλήρωσης της αντίδρασης.

- **Αντιδράσεις παρεμπόδισης**, κατά τις οποίες ένα ενδιάμεσο, συνήθως αντιδρώντας με κάποια πρόσμιξη, που χαρακτηρίζεται ως **αναστολέας** ή **παρεμποδιστής**, αδρανοποιείται, μη συμβάλλοντας στο σχηματισμό των τελικών προϊόντων της αντίδρασης.

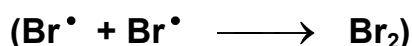
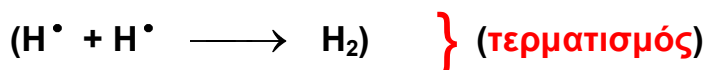
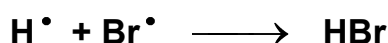
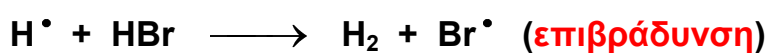
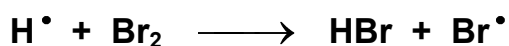
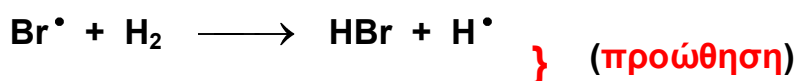
Συχνά, για να αποφευχθούν κάποιες ανεπιθύμητες αντιδράσεις οξείδωσης από το O_2 του αέρα, που υποβαθμίζουν την ποιότητα ορισμένων προϊόντων (π.χ. τρόφιμα, πολυμερή κ.ά.) εισάγονται σκοπίμως κατάλληλοι παρεμποδιστές, οι οποίοι είναι γνωστοί ως **αντιοξειδωτικά μέσα**.

Στο διπλανό Σχήμα φαίνονται όλες οι δυνατές φάσεις μιας αλυσωτής αντίδρασης.



Παράδειγμα:

Η αντίδραση: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, όπως προαναφέρθηκε (βλ. σελ. 103), δεν έχει τάξη, καθώς χαρακτηρίζεται από πολύπλοκο νόμο ταχύτητας, γεγονός που υποδηλώνει ότι ακολουθεί επίσης πολύπλοκο μηχανισμό. Πράγματι, πρόκειται για μια αλυσωτή αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σύμφωνα με τα ακόλουθα στάδια:



$$v = \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}}}{[\text{Br}_2] + k_2 \cdot [\text{HBr}]}$$

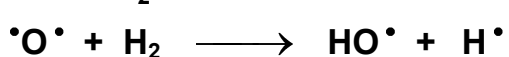
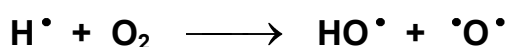
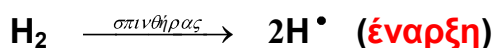
Ανάλογο μηχανισμό (αλυσωτή αντίδραση) παρουσιάζει και η αντίδραση πολυμερισμού (πολυ-προσθήκη) του αιθυλενίου ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) προς πολυαιθυλένιο: $\text{H}[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n\text{H}$, πλαστική ύλη μεγάλης τεχνολογικής σημασίας.

Εκρηκτικές αντιδράσεις

Αν κατά τη φάση της προώθησης παράγονται περισσότερα από ένα ενδιάμεσα, η αντίδραση είναι πιθανό να καταστεί αύξοντος ρυθμού, αποκτώντας πολύ σύντομα εκρηκτικό χαρακτήρα.

Παράδειγμα:

Κατά την ανάφλεξη, π.χ. με ηλεκτρικό σπινθήρα, ενός μίγματος H_2 και O_2 σε αναλογία mol 2÷1, είναι δυνατό να προκληθεί έκρηξη, καθώς η αντίδραση: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ είναι, όπως προκύπτει από το μηχανισμό της αύξοντος ρυθμού:



Κατάλυση

Ορισμός: *Κατάλυση* ονομάζεται το φαινόμενο της μεταβολής της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης ως αποτέλεσμα της παρουσίας στο αντιδρών μίγμα μιας ουσίας ξένης προς αυτό. Η ουσία αυτή ονομάζεται *καταλύτης*.

Οι καταλύτες μένουν αναλλοίωτοι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης: δεν παίρνουν μέρος στο σχηματισμό των προϊόντων αλλά εμφανίζονται στο *μηχανισμό* της αντίδρασης.

Ένας καταλύτης επιταχύνει συνήθως μια χημική αντίδραση.

Μερικές αντιδράσεις, πάντως, είναι δυνατό να επιβραδυνθούν από την εισαγωγή ορισμένων κατάλληλων ουσιών στο αντιδρών μίγμα. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως *αρνητική κατάλυση*. Π.χ. η προσθήκη αλκοόλης στο H_2O_2 ελαττώνει την ταχύτητα διάσπασής του σε H_2O και O_2 .

Σαφώς μεγαλύτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καταλύτες, που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης και είναι αυτοί που θα μελετηθούν στη συνέχεια.

Σε μερικές περιπτώσεις ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης είναι δυνατό να δράσει καταλυτικά, αυξάνοντας την ταχύτητά της. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *αυτοκατάλυση*. Π.χ. η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή τη σκουριά ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), οδηγώντας μάλιστα, αν δεν ληφθούν μέτρα προστασίας, σε πλήρη μετατροπή του μετάλλου σε οξείδιο (\rightarrow διάβρωση).

Η δράση των καταλυτών μπορεί να ανασταλεί από την επαφή τους με ορισμένες, ουσίες, οι οποίες είναι δυνατό να απαντούν ως προσμίξεις στο αντιδρών μίγμα. Τέτοιες ουσίες, γνωστές ως **δηλητήρια** των καταλυτών, είναι το HCN, το H₂S, το As και ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως ο Pb και ο Hg.

Ομογενής και ετερογενής κατάλυση:

- **Ομογενής κατάλυση:** ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση με το αντιδρών μίγμα, σε αέρια ή συνηθέστερα σε υγρή φάση. Παραδείγματα αποτελούν η οξείδωση του CO προς CO₂ από το O₂ παρουσία υδρατμών ή μια αντίδραση εστεροποίησης σε όξινο περιβάλλον αντίστοιχα.
- **Ετερογενής κατάλυση:** ο καταλύτης είναι σε διαφορετική φάση από το αντιδρών μίγμα. Κυρίως πρόκειται για αντιδράσεις, πραγματοποιούμενες στην υγρή ή στην αέρια φάση παρουσία ενός στερεού καταλύτη, συνήθως ενός μετάλλου σε σπογγώδη μορφή. Παραδείγματα αποτελούν η αντίδραση ανάμεσα στο H₂ και το O₂ σε H₂O παρουσία σπογγώδους Pt ή οι αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στους καταλύτες των αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας.

Η ομογενής κατάλυση, όταν είναι δυνατό να εφαρμοσθεί, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με την ετερογενή κατάλυση: χαμηλότερο κόστος, μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του καταλύτη, διεξαγωγή της αντίδρασης σε ηπιότερες συνθήκες. Ωστόσο, η παραγωγή πολλών ουσιών μεγάλης βιομηχανικής σημασίας (π.χ. NH₃, HNO₃, H₂SO₄ → **μέθοδος “επαφής”** κ.ά.) βασίζεται στην ετερογενή κατάλυση.

Χαρακτηριστικά της καταλυτικής δράσης:

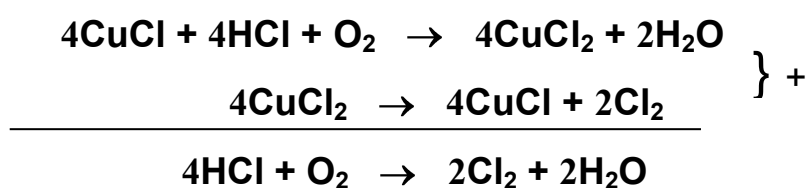
Σε κάθε καταλυόμενη αντίδραση:

- Η μάζα και η χημική σύσταση του καταλύτη παραμένουν αμετάβλητες.
- Ο καταλύτης δρα σε μικρές σχετικά ποσότητες.
- Η ταχύτητα, εντός ορισμένων ορίων, είναι συνήθως ανάλογη προς την ποσότητα του καταλύτη.
- Οι καταλύτες αυξάνουν σημαντικά την ταχύτητα μιας αντίδρασης ακόμη κι όταν αυτή χωρίς την παρουσία τους είναι αμελητέα (π.χ. το H_2 και το O_2 αντιδρούν στη συνήθη θερμοκρασία τόσο πολύ αργά, ώστε πρακτικά να μην παρατηρείται ουδεμία μεταβολή).
- Μια αμφίδρομη αντίδραση επιταχύνεται παρουσία καταλυτών κατά τον ίδιο βαθμό και προς τις δύο κατευθύνσεις της. Έτσι, η χημική ισορροπία αποκαθίσταται σε συντομότερο χρόνο αλλά δεν μεταβάλλεται η θέση της.
- Οι καταλύτες παρουσιάζουν υψηλό βαθμό εξειδίκευσης.

Κατηγορίες καταλυτών:

Καταλύτες είναι:

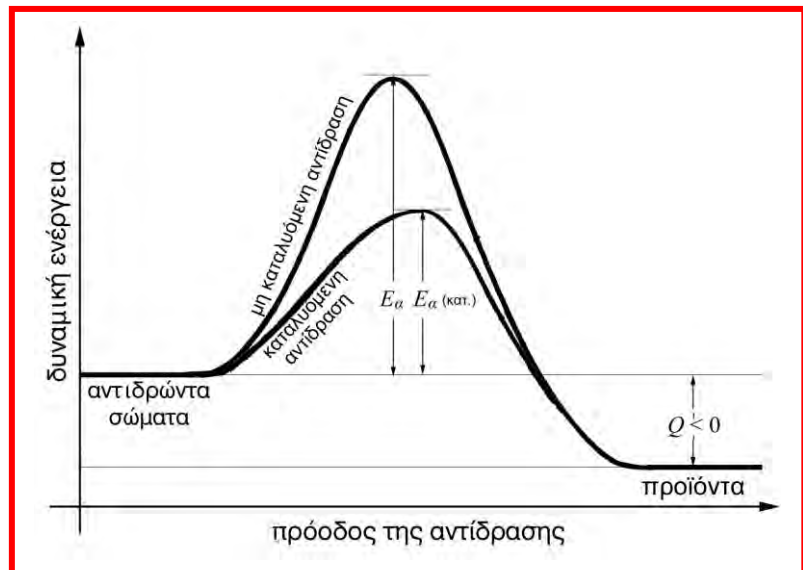
- Χημικά είδη, που εύκολα οξειδώνονται και στη συνέχεια ανάγονται, όπως ο χαλκός, ο οποίος περνά με ευχέρεια από την I+ στη II+ οξειδωτική βαθμίδα και αντίστροφα. Π.χ. ο $CuCl$ καταλύει την οξειδωση του HCl από το O_2 , ως ακολούθως:



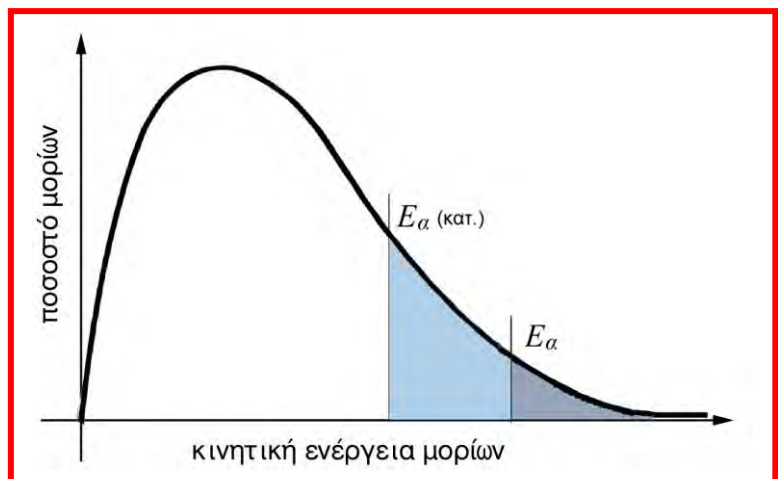
- Το H_2O και τα ιόντα H_3O^+ & OH^- , όπως π.χ. η οξείδωση του CO σε CO_2 από το O_2 παρουσία υδατμών και οι αντιδράσεις εστεροποίησης, που πραγματοποιούνται σε όξινο περιβάλλον.
- Μέταλλα (όπως το Ni , ο Fe , ο Pt) σε σπογγώδη μορφή ή με τη μορφή πολύ λεπτής σκόνης, όπως π.χ. η αντίδραση ανάμεσα στο H_2 και το O_2 στη συνήθη θερμοκρασία παρουσία σπογγώδους Pt και η υδρογόνωση ακόρεστων υδρογονανθράκων παρουσία Ni .
- Οργανικές ενώσεις πολύπλοκης δομής (**βιοκαταλύτες**), που καταλύουν οργανικές και βιοχημικές αντιδράσεις, γνωστές ως **ένζυμα** (ή **φυράματα**), όπως π.χ. η **ιμβερτάση**, που καταλύει την υδρόλυση (**ιμβερτοποίηση**) του καλαμοσακχάρου (σακχαρόζης) σε γλυκόζη και φρουκτόζη, και η **ζυμάση**, που καταλύει την **αλκοολική ζύμωση** (τη μετατροπή της γλυκόζης σε οινόπνευμα).

Ερμηνεία της καταλυτικής δράσης

Οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης, επειδή **μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης**.

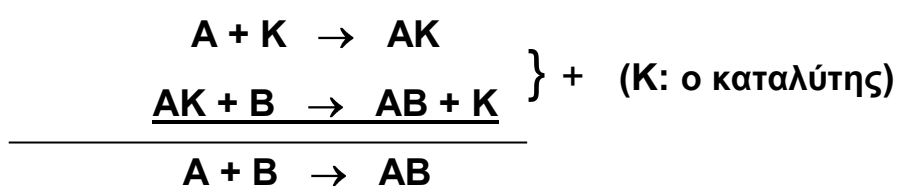


Κατά συνέπεια, παρουσία του καταλύτη περισσότερα μόρια κατέχουν την απαραίτητη κινητική ενέργεια για τη διεξαγωγή ενεργών συγκρούσεων.



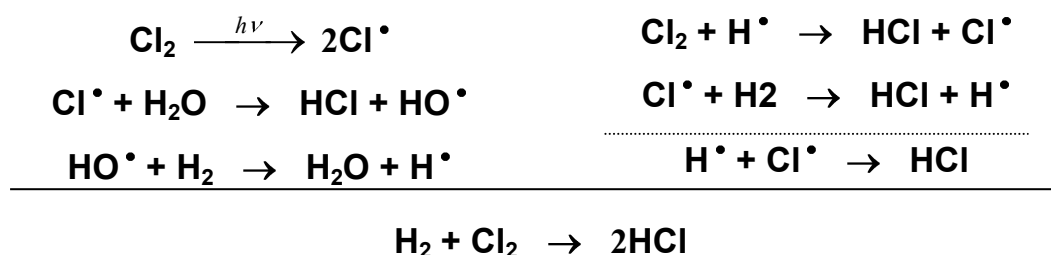
Για την περιγραφή της καταλυτικής δράσης έχουν διατυπωθεί οι ακόλουθες τρεις θεωρίες, η καθεμία από τις οποίες προσαρμόζεται καλλίτερα σε ορισμένους τύπους καταλυτών:

- **Θεωρία των ενδιάμεσων προϊόντων:** Ο καταλύτης σχηματίζει με ένα από τα αντιδρώντα μόρια ένα χημικό ενδιάμεσο, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με ένα άλλο αντιδρών μόριο, οδηγώντας στο σχηματισμό των προϊόντων της αντίδρασης και στην απελευθέρωση του καταλύτη:



Η δυνατότητα απομόνωσης των χημικών ενδιάμεσων επιτρέπει την επιβεβαίωση αυτού του μηχανισμού (στις περιπτώσεις αντιδράσεων, όπου αυτός ισχύει). Σχετικά παραδείγματα αποτελούν η καταλυτική δράση του CuCl στην οξείδωση του HCl από το O₂ (βλ. σελ. 129) ή των οξειδίων του αζώτου κατά τη βιομηχανική παραγωγή του H₂SO₄ με τη μέθοδο των μολύβδινων θαλάμων. Στην πρώτη περίπτωση ενδιάμεσο είναι ο CuCl₂, ενώ στη δεύτερη το νιτροσυλο-θειικό οξύ (NO·HSO₄).

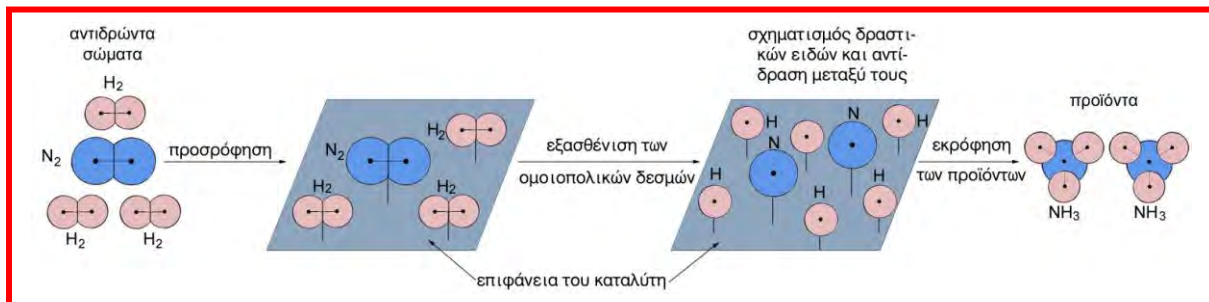
- **Θεωρία των αλυσωτών αντιδράσεων:** Ακολουθείται μηχανισμός αλυσωτής αντίδρασης (βλ. σελ. 124-126), σε ορισμένα στάδια της οποίας συμμετέχει και ο καταλύτης. Π.χ. η φωτοχημική αντίδραση του H₂ με το Cl₂ προς HCl παρουσία ιχνών υγρασίας (H₂O) ακολουθεί τον παρακάτω μηχανισμό:



- **Θεωρία της προσρόφησης:** Ο καταλύτης προσροφά στην επιφάνειά του τα αντιδρώντα μόρια με αποτέλεσμα την εξασθένιση των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων τους. Έτσι, διευκολύνεται η διάσπαση των αντιδρώντων μορίων σε εξαιρετικά δραστικά χημικά είδη, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, παρέχοντας τα προϊόντα της αντίδρασης, τα οποία στη συνέχεια εγκαταλείπουν την επιφάνεια του καταλύτη.

Η προσρόφηση, εξάλλου, των αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί τοπικά σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής τους με αποτέλεσμα την αντίστοιχη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

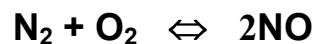
Η θεωρία της προσρόφησης ερμηνεύει ικανοποιητικά τα φαινόμενα ετερογενούς κατάλυσης από μέταλλα σε λεπτό διαμερισμό ή κολλοειδή συστήματα.



Η NH_3 παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα με διοχέτευση μίγματος H_2 και N_2 υπό πίεση 200-1000 atm στους 500 °C πάνω από καταλύτη Fe σε λεπτό διαμερισμό, με προσμίξεις K_2O , SiO_2 & Al_2O_3 . Τα αντιδρώντα μόρια (H_2 & N_2) προσροφώνται ισχυρώς στην επιφάνεια του καταλύτη και διίστανται σε άτομα H & N, τα οποία ενώνονται σε μόρια NH_3 , που ακολούθως απομακρύνονται.

Καταλύτες αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας

Στις υψηλές θερμοκρασίες, που επικρατούν στους κινητήρες των αυτοκινήτων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους, λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



Το παραγόμενο **NO**, κατά την έκλυσή του στην ατμόσφαιρα, οξειδώνεται από το O_2 σε **NO₂**.

Η ατελής, εξάλλου, καύση, που σε κάποιο βαθμό πραγματοποιείται στον κινητήρα, οδηγεί στην απελευθέρωση **CO** και **άκαυστων υδρογονανθράκων**. Όλες αυτές οι ουσίες αποτελούν πηγές σοβαρής *ατμοσφαιρικής ρύπανσης*.

Το **NO₂** π.χ., τοξικό και το ίδιο, όταν επικρατεί ηλιοφάνεια, από τη δράση των φωτονίων της υπεριώδους ακτινοβολίας, συνδυάζεται με τους άκαυστους υδρογονάνθρακες, σχηματίζοντας ιδιαιτέρως τοξικές οργανικές ενώσεις (→ *φωτοχημική ρύπανση*).

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος τα σύγχρονα αυτοκίνητα είναι εφοδιασμένα με *καταλυτικούς μετατροπείς*, οι οποίοι επιτρέπουν αφενός μεν την οξείδωση του CO και των άκαυστων υδρογονανθράκων σε CO₂ και αφετέρου την αναγωγή του NO και του NO₂ σε N₂.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε δύο στάδια:

**Καταλύτες αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας
(συνέχεια)**

- Τα θερμά καυσαέρια, εμπλουτισμένα με αέρα με τη βοήθεια συμπιεστή, διέρχονται από τον πρώτο καταλυτικό μετατροπέα, που περιέχει Pt ή Pd ή οξείδια του Cu, του Cr κ.ά. στοιχείων μετάπτωσης, όπου λαμβάνει χώρα οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων σε CO₂.
- Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του, στο αέριο μίγμα εξακολουθεί ο σχηματισμός του NO. Έτσι, αυτό διοχετεύεται σε δεύτερο καταλυτικό μετατροπέα, που λειτουργεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία, όπου λαμβάνει χώρα αναγωγή του NO σε στοιχειακό N₂.

Τα αυτοκίνητα αντιρρυπαντικής τεχνολογίας καταναλώνουν *αμόλυβδη βενζίνη*, χωρίς δηλαδή αντικροτικό πρόσθετο Pb(C₂H₅)₄. Έτσι, αποφεύγεται η ρύπανση του περιβάλλοντος από το μόλυβδο, που, άλλωστε, αποτελεί ισχυρό δηλητήριο των καταλυτών.

Η προοδευτική δηλητηρίαση, πάντως, των καταλυτών δεν αποφεύγεται με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που επιβάλλει την αντικατάστασή τους, όταν το όχημα συμπληρώσει ορισμένο αριθμό χιλιομέτρων.

Ενζυμική κατάλυση

Τα **ένζυμα** είναι πολύπλοκης δομής οργανικές ενώσεις, κολλοειδούς συνήθως υφής, τα οποία παράγονται από τους οργανισμούς των φυτών και των ζώων, μεταβάλλοντας την ταχύτητα πολυάριθμων βιοχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα σ' αυτούς. Εκτιμάται ότι ένα συνηθισμένο ζωντανό κύτταρο μπορεί να περιέχει περισσότερα από 3.000 διαφορετικά ένζυμα! καθένα από τα οποία καταλύει μια συγκεκριμένη βιοχημική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα σ' αυτό.

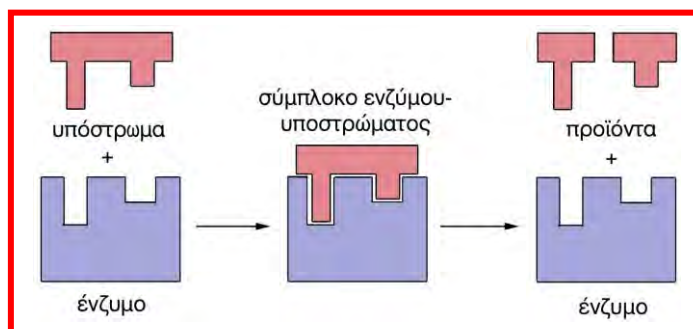
Όσον αφορά στη σύστασή τους, τα ένζυμα είναι πολυμερείς ουσίες, αποτελούμενες από μια πρωτεΐνη, συνδεδεμένη με ένα μη πρωτεϊνικό τμήμα, που ονομάζεται **συνένζυμο**.

Τα ένζυμα διαφέρουν από τους ανόργανους καταλύτες στα ακόλουθα σημεία:

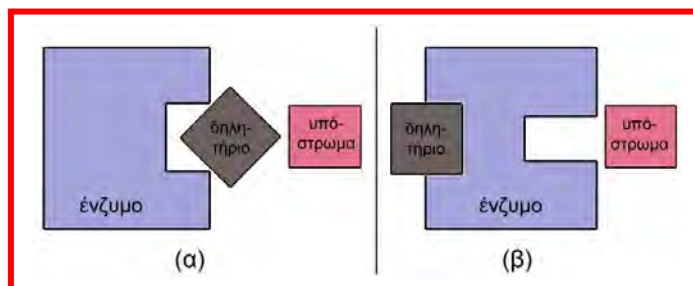
- Είναι εντελώς αδρανή σε θερμοκρασίες άνω των 50 °C.
- Επιταχύνουν τις αντιδράσεις, που καταλύουν, κατά 10^6 - 10^{12} φορές.
- Ενώνονται συχνά με τα προϊόντα της αντίδρασης, την οποία καταλύουν.
- Παρουσιάζουν υψηλή **εξειδίκευση**. Σύμφωνα με το Φίσερ (Emil Fischer/1894) **κάθε ένζυμο ταιριάζει στην αντίδραση, την οποία καταλύει, όπως το κλειδί με την κλειδαριά**. Το ρόλο της “κλειδαριάς” διαδραματίζει το ένζυμο, ενώ του “κλειδιού”, το μόριο, πάνω στο οποίο δρα, που ονομάζεται **υπόστρωμα**.
- Η ενζυμική κατάλυση είναι πάντοτε ομογενής.

Δράση των ενζύμων

Το ένζυμο διαθέτει ένα ή πιο πολλά ενεργά κέντρα, τα οποία αλληλεπιδρούν με το υπόστρωμα (→ εξειδίκευση).



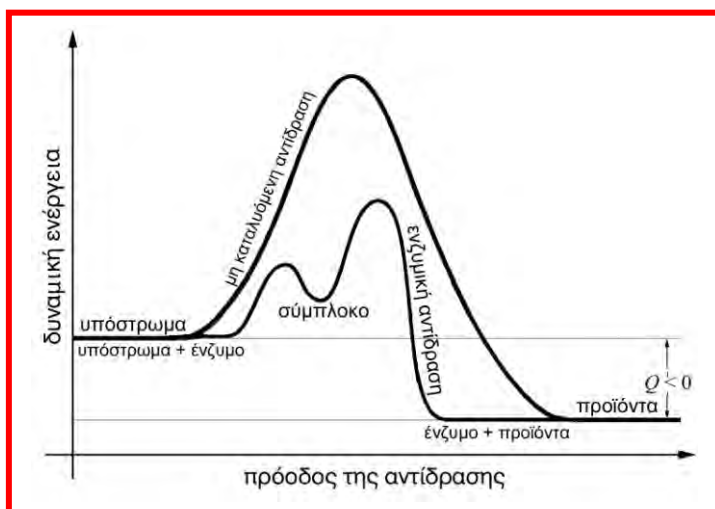
Η δράση ενός ενζύμου είναι δυνατό να ανασταλεί από την παρουσία δηλητηρίων (π.χ. Pb, As, CN⁻ κ.ά.) (→ δράση πολεμικών αερίων).



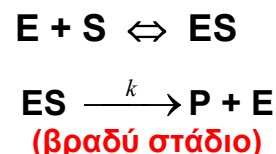
Το χημικό είδος, που δρα ως δηλητήριο, προσροφάται ισχυρά από το ένζυμο, δεσμεύοντας (α) ή παραμορφώνοντας (β) τα ενεργά κέντρα του.

Ενζυμική κινητική

Οι ενζυμικές αντιδράσεις ακολουθούν πολύπλοκο μηχανισμό. Χάριν απλότητας, όμως, μπορεί να υποτεθεί ότι περιλαμβάνουν δύο στάδια:



- Ένωση του ενζύμου (E) με το υπόστρωμα (S) και σχηματισμός του συμπλόκου (ES).
- Διάσπαση του συμπλόκου (ES), σχηματισμός των προϊόντων (P) και επανεμφάνιση του ενζύμου (E).



Από το παραπάνω Σχήμα, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας με την πρόοδο της αντίδρασης, προκύπτει ότι βραδύτερο στάδιο είναι η διάσπαση του συμπλόκου, η οποία και καθορίζει το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης.

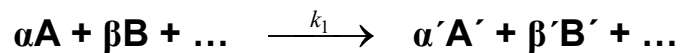
Χημική ισορροπία

Αμφίδρομες χημικές αντιδράσεις

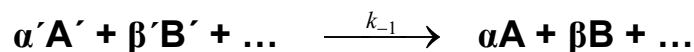
Αμφίδρομες χαρακτηρίζονται οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες παρουσιάζουν ορισμένη **αντιστρεπτότητα**, δηλαδή πραγματοποιούνται συγχρόνως κατά δύο αντίθετες κατευθύνσεις.

Μερικά από τα μόρια των προϊόντων, που παράγονται αμέσως μετά την έναρξη της αντίδρασης, αντιδρούν μεταξύ τους, επανασχηματίζοντας μόρια των αντιδρώντων σωμάτων.

Κατά συνέπεια, στο μίγμα της αντίδρασης λαμβάνουν χώρα συγχρόνως δύο διαφορετικές (αντίστροφες) αντιδράσεις:



και



($k_1 \neq k_{-1}$), οι οποίες αρχικά προχωρούν με διαφορετικές ταχύτητες. Πράγματι, όπως προβλέπεται από το νόμο της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης (βλ. σελ. 100-101), αρχικά η πρώτη αντίδραση εξελίσσεται σχετικά γρήγορα, αφού οι συγκεντρώσεις των A, B, ... είναι μεγάλες. Όμως, με την πάροδο του χρόνου, η ταχύτητά της ελαττώνεται, όσο μειώνονται αυτές οι συγκεντρώσεις, ενώ αυξάνεται προοδευτικά η ταχύτητα της δεύτερης αντίδρασης (η οποία κατά την έναρξη του φαινομένου ήταν μηδενική), καθώς αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των A', B',

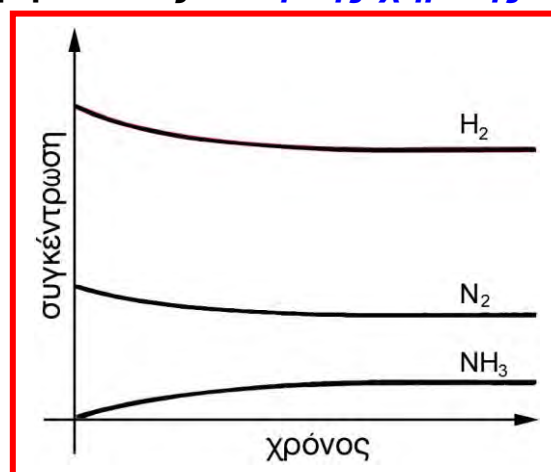
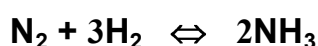
Προσέγγιση χημικής ισορροπίας

Κατά τη διεξαγωγή μιας αμφίδρομης αντίδρασης σε ορισμένη θερμοκρασία, οι ταχύτητες των δύο αντίστροφων αντιδράσεων, καθώς η μία επιταχύνεται κι η άλλη επιβραδύνεται, κάποια στιγμή εξισώνονται, ώστε οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος (A, B, ..., A', B',...) να παραμένουν εφεξής σταθερές με την πάροδο του χρόνου. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως **χημική ισορροπία**.

Όταν αποκαθίσταται η χημική ισορροπία, το μίγμα φαίνεται ότι δεν αντιδρά. Στην πραγματικότητα, όμως, οι δύο αντίστροφες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα αενάως με τον ίδιο ρυθμό. Επομένως, η χημική ισορροπία είναι μια **δυναμική ισορροπία** (και όχι στατική, όπως ένα μίγμα H₂ και O₂ στη συνήθη θερμοκρασία, τα συστατικά του οποίου δεν αντιδρούν μεταξύ τους).

Η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, μετά την αποκατάσταση ορισμένης χημικής ισορροπίας, αναφέρεται ως **θέση της χημικής ισορροπίας**.

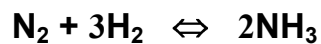
Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται ο τρόπος, σύμφωνα με τον οποίο προσεγγίζεται η χημική ισορροπία στο παράδειγμα της αμφίδρομης αντίδρασης:



Η συγκέντρωση της NH₃, αρχικά μηδενική, αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, μέχρις ότου σταθεροποιηθεί σε ορισμένη τιμή, ενώ οι συγκεντρώσεις των N₂ και H₂ μειώνονται από την αρχική τους τιμή μέχρι επίσης να σταθεροποιηθούν (→ χημική ισορροπία).

Ξεκινώντας από χημικώς ισοδύναμες ποσότητες αντιδρώντων (α mol A, β mol B, ...) ή προϊόντων (α' mol A', β' mol B', ...) μιας αμφίδρομης αντίδρασης, αποκαθίσταται η ίδια χημική ισορροπία (με την ίδια θέση). Π.χ. στην ίδια θερμοκρασία είτε από ένα μίγμα, αποτελούμενο από 1 mol N₂ και 3 mol H₂, είτε από 2 mol NH₃, μετά την αποκατάσταση χημικής ισορροπίας λαμβάνεται το ίδιο μίγμα N₂, H₂ και NH₃.

Μια χημική ισορροπία χαρακτηρίζεται ως **ομογενής** ή ως **ετερογενής**, αναλόγως αν τα συστατικά της βρίσκονται στην ίδια ή σε διαφορετικές φάσεις. Π.χ. η αμφίδρομη αντίδραση:



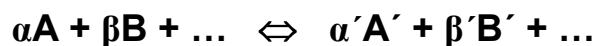
οδηγεί σε ομογενή ισορροπία, αφού όλα τα συστατικά του μίγματος ισορροπίας βρίσκονται σε αέρια φάση. Αντίθετα, η αντίδραση:



η οποία είναι αμφίδρομη, όταν πραγματοποιείται σε κλειστό δοχείο, οδηγεί σε ετερογενή ισορροπία, καθώς το μίγμα ισορροπίας περιλαμβάνει τρεις διαφορετικές φάσεις, μια αέρια (CO₂) και δύο στερεές (CaCO₃ & CaO).

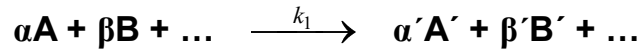
Νόμος δράσης των μαζών

Η χημική ισορροπία, που αποκαθίσταται στην περίπτωση μιας αμφίδρομης αντίδρασης της γενικής μορφής:

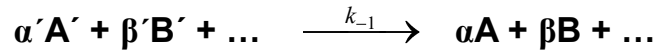


περιγράφεται ποσοτικά από το **νόμο δράσης των μαζών**, που διατυπώθηκε από τους Γκούλντμπεργκ και Βάαγκε (Cato Guldberg & Peter Waage / 1864), ο οποίος προκύπτει ως εξής:

Για τις δύο αντίστροφες αντιδράσεις της αμφίδρομης αντίδρασης:



και



ισχύει:

$$v_1 = k_1 \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots \quad \& \quad v_{-1} = k_{-1} \cdot [A']^{\alpha'} \cdot [B']^{\beta'} \dots$$

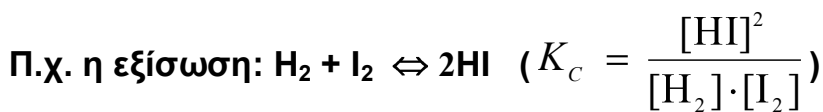
Καθώς στη χημική ισορροπία $v_1 = v_{-1}$ προκύπτει ότι:

$$k_1 \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots = k_{-1} \cdot [A']^{\alpha'} \cdot [B']^{\beta'} \dots \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{[A']^{\alpha'} \cdot [B']^{\beta'} \dots}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \dots} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C} \quad (I)$$

Ο λόγος των σταθερών ταχύτητας (K_C) ονομάζεται **σταθερά της χημικής ισορροπίας**. Αυτή είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων των συστατικών του μίγματος ισορροπίας αλλά εξαρτάται – όπως και οι k_1 & k_{-1} – από τη θερμοκρασία.

Ο τρόπος γραφής της εξίσωσης μιας αμφίδρομης αντίδρασης συχνά υπονοεί την κατεύθυνση, κατά την οποία προκύπτουν τα προϊόντα, που μάς ενδιαφέρουν.



Υποδηλώνει ότι ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε τη σύνθεση του υδροϊωδίου.



παρόλο που είναι ισοδύναμη με την προηγούμενη, δίνει μεγαλύτερο βάρος στη διάσπαση του υδροϊωδίου. Όμως, σε καθεμία περίπτωση υπολογίζεται διαφορετική σταθερά ισορροπίας, που είναι η μία αντίστροφη της άλλης:

$$\boxed{K_C = 1 / K_C'} \quad (II)$$

Προσοχή!

Αν η εξίσωση $\text{H}_2 + \text{I}_2 \Leftrightarrow 2\text{HI}$ γραφεί: $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 \Leftrightarrow \text{HI}$, υπολογίζεται δια-

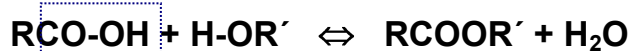
φορετική σταθερά ισορροπίας: $K_c'' = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot [\text{I}_2]^{1/2}}$ και συγκεκριμένα:

$$K_c = \sqrt{K_c''} \quad (\text{III})$$

Ορισμός: **Απόδοση** (α) μιας αμφίδρομης αντίδρασης ονομάζεται ο λόγος του αριθμού των mol ενός από τα προϊόντα της, που περιέχονται στο μίγμα της χημικής ισορροπίας, προς των αριθμό των mol του ίδιου προϊόντος, που θα παράγονταν, αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη (ποσοτική).

Παράδειγμα:

Οι αντιδράσεις εστεροποίησης:



είναι αμφίδρομες και οδηγούν σε (ομογενή) χημική ισορροπία. Αν αναμιχθούν ισομοριακές ποσότητες (π.χ. από 1 mol/l) αλκοόλης και οξέος στη συνήθη θερμοκρασία, μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, το προκύπτον μίγμα περιέχει από 2/3 mol/l εστέρα και νερού και από 1/3 mol/l αλκοόλης και οξέος. Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα έπρεπε να περιέχει από 1 mol/l εστέρα και νερού. Κατά συνέπεια, η σταθερά της χημικής ισορροπίας είναι:

$$K_c = \frac{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4$$

Η απόδοση (α), εξάλλου, της αντίδρασης εστεροποίησης είναι:

$$a = \frac{2/3}{1} = 0,667 \quad (66,7\%)$$

Συντελεστές χημικής ισορροπίας

Συντελεστές της χημικής ισορροπίας είναι οι παράγοντες εκείνοι, οι οποίοι, εφόσον μεταβληθούν, προκαλούν τη μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας:

Το σύστημα αρχικά απομακρύνεται από την κατάσταση ισορροπίας και, όταν οδηγηθεί και πάλι σ' αυτή, το μίγμα ισορροπίας έχει διαφορετική σύσταση από την αρχική.

Οι συντελεστές της χημικής ισορροπίας είναι τρεις:

- Η **θερμοκρασία** του αντιδρώντος μίγματος,
- Η **πίεση**, εφόσον στο αντιδρών μίγμα περιλαμβάνονται αέριες ουσίες και η αντίδραση συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού όγκου της αέριας φάσης του συστήματος,
- Η **συγκέντρωση** καθενός από τα συστατικά του μίγματος ισορροπίας.

Η επίδραση καθενός από τους τρεις παραπάνω συντελεστές σ' ένα σύστημα σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, διέπεται από την ακόλουθη **αρχή του Λε Σατελιέ** (Henri Le Châtelier / 1884-1886):

Αρχή του Λε Σατελιέ

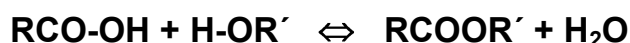
Οποιαδήποτε μεταβολή ενός από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας επιφέρει αλλαγή στο σύστημα τέτοια, που να τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή, που υπέστη αυτός ο συντελεστής της ισορροπίας.

Επίδραση της συγκέντρωσης

Σύμφωνα με την αρχή του Λε Σατελιέ:

Η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ή περισσοτέρων ουσιών, που μετέχουν σε ορισμένη χημική ισορροπία, οδηγεί σε μετατόπιση της θέσης της ισορροπίας προς την κατεύθυνση όπου καταναλίσκονται οι ουσίες, των οποίων αυξάνεται η συγκέντρωση, ή προς την κατεύθυνση όπου παράγονται τα σώματα, των οποίων μειώνεται η συγκέντρωση.

Παράδειγμα: Η απόδοση της εστεροποίησης:



είναι δυνατό να βελτιωθεί (δηλαδή να αυξηθεί η συγκέντρωση του εστέρα) είτε με την αύξηση της συγκέντρωσης της αλκοόλης ή του οξέος είτε με την απομάκρυνση του παραγομένου νερού, π.χ. με προσθήκη αφυδατωτικού μέσου.

Η επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης στη χημική ισορροπία περιγράφεται ποσοτικά από το **νόμο δράσης των μαζών** (βλ. σελ. 139-140).

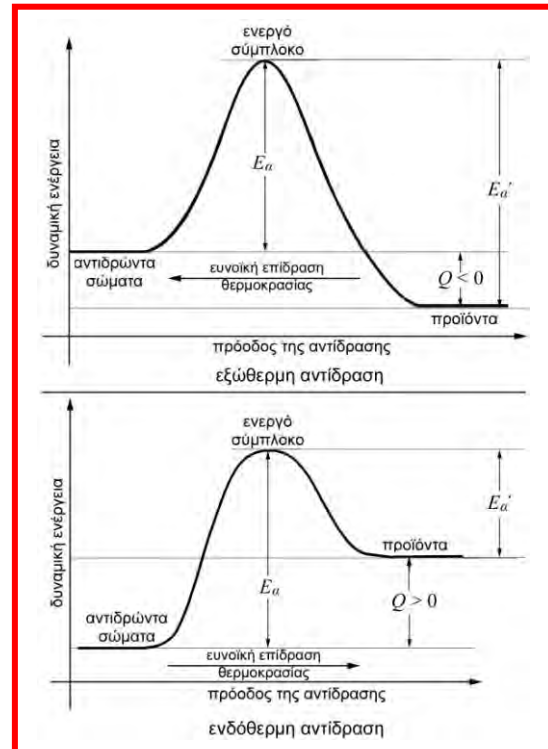
Επίδραση της θερμοκρασίας

Σύμφωνα με την αρχή του Λε Σατελιέ:

Η **ανύψωση** της θερμοκρασίας ενός μίγματος σε κατάσταση χημικής ισορροπίας μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς την κατεύθυνση της **ενδόθερμης** από τις δύο αντίστροφες αντιδράσεις. Αντίθετα, η **ταπείνωση** της θερμοκρασίας τη μετατοπίζει προς την κατεύθυνση της **εξώθερμης** αντίδρασης.

Ερμηνεία:

- Σε κάθε αμφίδρομη αντίδραση, αν κατά ορισμένη κατεύθυνση εκλύεται ορισμένο ποσόν θερμότητας (**εξώθερμη αντίδραση**) κατά την αντίστροφη κατεύθυνση απορροφάται το ίδιο ποσόν θερμότητας (**ενδόθερμη αντίδραση**).
- Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης τόσο περισσότερο επηρεάζεται η ταχύτητά της από τις μεταβολές της θερμοκρασίας.



- Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη κατά την ενδόθερμη και μικρότερη κατά την εξώθερμη κατεύθυνση.
- Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του μίγματος ισορροπίας, η ταχύτητα της ενδόθερμης αντίδρασης αυξάνεται περισσότερο απ' αυτήν της εξώθερμης αντίδρασης. Έτσι, αυξάνεται η συγκέντρωση των προϊόντων της ενδόθερμης αντίδρασης, μέχρις ότου η ταχύτητα της αντίστροφης (της εξώθερμης) αντίδρασης – ανάλογη της συγκέντρωσης αυτής – εξισωθεί και πάλι με την ταχύτητα της ενδόθερμης αντίδρασης. Το σύστημα, επομένως, ισορροπεί σε νέα θέση, όπου οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της ενδόθερμης αντίδρασης είναι μεγαλύτερες.
- Το αντίθετο θα συμβεί, αν μειωθεί η θερμοκρασία του μίγματος ισορροπίας: το σύστημα ισορροπεί σε νέα θέση, όπου οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της εξώθερμης αντίδρασης είναι μεγαλύτερες.

Ποσοτική περιγραφή

Η σταθερά (K_c) της χημικής ισορροπίας μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$K_c = C \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (\text{IV})$$

όπου Q είναι η θερμότητα της αντίδρασης με κατεύθυνση από τα αριστερά προς τα δεξιά, T η απόλυτη θερμοκρασία, R η σταθερά των ιδανικών αερίων και C σταθερά, και συγκεκριμένα η τιμή, την οποία θα αποκτούσε θεωρητικά η σταθερά ισορροπίας, όταν η θερμοκρασία γίνει άπειρη. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- $Q < 0 \Rightarrow$ **εξώθερμη αντίδραση** \Rightarrow με την **αύξηση** της θερμοκρασίας η σταθερά ισορροπίας **ελαττώνεται** \Rightarrow ευνοείται η **αντίστροφη** αντίδραση (με κατεύθυνση από τα δεξιά προς τα αριστερά).
- $Q > 0 \Rightarrow$ **ενδόθερμη αντίδραση** \Rightarrow με την **αύξηση** της θερμοκρασίας η σταθερά ισορροπίας **αυξάνεται** \Rightarrow ευνοείται η **αντίδραση** με κατεύθυνση από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Επίδραση της πίεσης

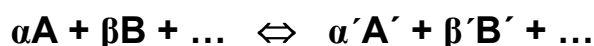
Σύμφωνα με την αρχή του Λε Σατελιέ, όταν στο μίγμα ορισμένης χημικής ισορροπίας υπάρχουν αέριες ουσίες και οι αντιδράσεις σε κάθε κατεύθυνση συνοδεύονται από μεταβολή του όγκου:

Η **αύξηση** της πίεσης μετατοπίζει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς την κατεύθυνση εκείνη, κατά την οποία **ελαττώνεται ο όγκος** του συστήματος, ενώ η **μείωσή** της τη μετατοπίζει κατά την κατεύθυνση της **αύξησης του όγκου** του.

Ποσοτική περιγραφή

Η επίδραση της μεταβολής της πίεσης στη χημική ισορροπία περιγράφεται ποσοτικά από το **νόμο δράσης των μαζών** (βλ. σελ. 139-140). Πράγματι, **οι μερικές πιέσεις των αέριων συστατικών του αντιδρώντος μίγματος είναι ανάλογες προς τις συγκεντρώσεις τους.**

Αν η αμφίδρομη αντίδραση:



πραγματοποιείται σε αέρια φάση και τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος είναι σχεδόν ιδανικά αέρια, ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$p_A + p_B + \dots + p_{A'} + p_{B'} + \dots = P \quad \text{(V) (νόμος του Ντάλτον)}$$

$$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow p_i = C_i \cdot R \cdot T \quad \text{(VI)}$$

$$\text{(όπου } i = A, B, \dots, A', B', \dots) \text{ και } P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{(VI')}$$

$$\text{(όπου } n = \sum_i n_i = n_A + n_B + \dots + n_{A'} + n_{B'} + \dots)$$

(καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων)

Κατά συνέπεια:

$$K_C = \frac{C_{A'}^{\alpha'} \cdot C_{B'}^{\beta'} \cdot \dots}{C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta} \cdot \dots} = \frac{p_{A'}^{\alpha'} \cdot p_{B'}^{\beta'} \cdot \dots}{p_A^{\alpha} \cdot p_B^{\beta} \cdot \dots} \cdot (R \cdot T)^{(\alpha + \beta + \dots) - (\alpha' + \beta' + \dots)} \Rightarrow$$

$$K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{(\alpha + \beta + \dots) - (\alpha' + \beta' + \dots)} \quad \text{(VII)}$$

όπου

$$K_P = \frac{p_{A'}^{\alpha'} \cdot p_{B'}^{\beta'} \cdot \dots}{p_A^{\alpha} \cdot p_B^{\beta} \cdot \dots} \quad \text{(VIII)}$$

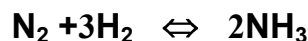
Προσοχή! Η πραγματική σταθερά ισορροπίας είναι η K_C . Η K_P είναι απλώς μια σταθερά, που συμπίπτει με την K_C μόνον όταν δεν υφίσταται μεταβολή του όγκου του αντιδρώντος μίγματος:

$$(\alpha + \beta + \dots) - (\alpha' + \beta' + \dots) = 0$$

Αριστοποίηση χημικής αντίδρασης

Η μεταβολή ενός συντελεστή χημικής ισορροπίας είναι δυνατό να μεταβάλει τη θέση της ισορροπίας προς την επιθυμητή κατεύθυνση, αυξάνοντας δηλαδή την απόδοση της αντίδρασης. Όμως, αυτή ενδέχεται να έχει και κάποιες αρνητικές επιπτώσεις, οι οποίες μπορεί να είναι ανεπιθύμητες, ιδιαίτερα όταν η αντίδραση αυτή αποτελεί τη βάση βιομηχανικής μεθόδου παραγωγής ορισμένου προ-ιόντος. Η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ώστε να υπάρξει το βέλτιστο αποτέλεσμα χαρακτηρίζεται ως **αριστοποίηση** της χημικής διεργασίας.

Παράδειγμα: Η αμφίδρομη αντίδραση:



χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή αμμωνίας, ενός προϊόντος εξαιρετικά μεγάλης σπουδαιότητας (→ λιπάσματα, πολυμερή, φάρμακα, απορρυπαντικά, εκρηκτικές ύλες κ.ά.). Αυτή έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Είναι ενδόθερμη προς την κατεύθυνση της σύνθεσης της NH_3 και εξώθερμη προς την αντίστροφη κατεύθυνση - της διάσπασης της NH_3 ($Q = \pm 11 \text{ kcal/mol}$).
- Η σύνθεση της NH_3 συνοδεύεται από ελάττωση του όγκου του αντιδρώντος συστήματος, ενώ η διάσπασή της από αύξηση του όγκου.

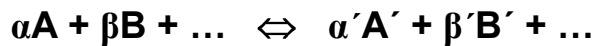
Σύμφωνα με την αρχή του Λε Σατελιέ, η σύνθεση της NH_3 ευνοείται και, κατά συνέπεια, αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας, όταν όσο το δυνατό η πίεση είναι υψηλότερη και η θερμοκρασία χαμηλότερη. Όμως:

- Η υπερβολική αύξηση της πίεσης θα οδηγήσει σε υπέρμετρη αύξηση του κόστους παραγωγής.
- Η υπερβολική μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε δραστική ελάττωση ή και μηδενισμό της ταχύτητας παραγωγής NH_3 .

Η πρώτη προσπάθεια αριστοποίησης οδήγησε στην ανάπτυξη της μεθόδου Χάμπερ-Μπος (Haber-Bosh), κατά την οποία εφαρμόζονται μετρίως υψηλές θερμοκρασίες (~ 500 °C) και πιέσεις (~ 200 atm), ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης διατηρείται σε υψηλό επίπεδο με χρήση καταλυτών (βλ. σελ. 132). Μια νεότερη μέθοδος, αυτή του Μπασέ (Basset), εφαρμόζοντας υψηλότερες ακόμη θερμοκρασίες (~ 850 °C) και πιέσεις (4.500 atm), παρουσία καταλυτών, επιτυγχάνει αποδόσεις μέχρι και 97%.

Πρόβλεψη της εξέλιξης ενός αντιδρώντος συστήματος

Στα πλαίσια της αμφίδρομης αντίδρασης:



αν σε ορισμένο αντιδρών μίγμα (A, B, ...A', B', ...) δεν έχει αποκατασταθεί ακόμη χημική ισορροπία, η εξέλιξή του προς αυτήν (δηλαδή προς την κατεύθυνση του σχηματισμού περισσότερων A', B', ... ή περισσότερων A, B, ..., μέχρι να φθάσει στην κατάσταση της ισορροπίας) εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών του. Για την πρόβλεψη αυτής της εξέλιξης διαμορφώνεται ο λόγος (A_C) των αρχικών συγκεντρώσεων (C_0) των συστατικών του:

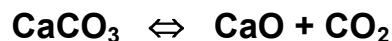
$$A_C = \frac{C_{\circ A'}^{\alpha'} \cdot C_{\circ B'}^{\beta'} \dots}{C_{\circ A}^{\alpha} \cdot C_{\circ B}^{\beta} \dots} \quad (\text{IX}) \quad \Rightarrow$$

- $A_C < K_C \Rightarrow$ συγκεντρώσεις των A', B', ... σχετικά μικρές
 $\xrightarrow{\text{ισορροπία}}$ το σύστημα θα εξελιχθεί από τα αριστερά προς τα δεξιά (σχηματισμός περισσότερων A', B', ...).
- $A_C > K_C \Rightarrow$ συγκεντρώσεις των A, B, ... σχετικά μικρές
 $\xrightarrow{\text{ισορροπία}}$ το σύστημα θα εξελιχθεί από τα δεξιά προς τα αριστερά (σχηματισμός περισσότερων A, B, ...).
- $A_C = K_C \Rightarrow$ υφίσταται ήδη χημική ισορροπία \Rightarrow το σύστημα δεν εξελίσσεται.

Μια αμφίδρομη αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει ουσίες σε διαφορετικές φάσεις, οδηγεί σε ετερογενή ισορροπία. Συνήθεις περιπτώσεις αποτελούν:

- Η ισορροπία ανάμεσα σε μια αέρια φάση και σε μια ή περισσότερες στερεές φάσεις.
- Η ισορροπία ανάμεσα σε μια υγρή φάση και σε μια ή περισσότερες στερεές φάσεις.
- Η ισορροπία ανάμεσα σε δύο μη αναμίξιμες υγρές φάσεις.

Ετερογενής ισορροπία στερεού-αερίου: Κάθε στερεά ουσία, σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, χαρακτηρίζεται από ορισμένη – έστω και απειροελάχιστη – τάση ατμών, συμμετέχοντας, έτσι, στην αέρια φάση. Για το λόγο αυτό, οι μερικές πιέσεις ή οι συγκεντρώσεις των στερεών φάσεων είναι ισοτίμως μικρές. Έτσι είναι δυνατό να παραληφθούν από τις εκφράσεις, που παρέχουν τις σταθερές K_P ή K_C αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των στερεών θεωρείται ότι πρακτικά παραμένει σταθερή (ότι δεν μεταβάλλεται κατά την προσθήκη ή απομάκρυνση μάζας απ' αυτά). Π.χ. για την αμφίδρομη αντίδραση:



που πραγματοποιείται σε κλειστό δοχείο, ισχύει:

$$K_P = p_{\text{CO}_2} \quad \text{και} \quad K_C = [\text{CO}_2]$$

Ετερογενής ισορροπία στερεού-υγρού: Οι στερεές φάσεις θεωρούνται ισοτίμως ελάχιστα διαλυτές στην υγρή φάση. Π.χ. στην περίπτωση της αμφίδρομης αντίδρασης:



ισχύει:

$$\text{Αντιδράσεις σχηματι} \quad K_C = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad \text{της συμπλόκων}$$

Ανάμεσα σ' ένα σύμπλοκο και τα συστατικά του (κεντρικό μεταλλοκατιόν και ανιόντα ή μόρια υποκαταστατών / (βλ. σελ. 2), όταν αυτά βρίσκονται με τη μορφή υδατικού τους διαλύματος, υφίσταται χημική ισορροπία της μορφής:



Η σταθερά (K_f) της οποίας αποτελεί μέτρο της σταθερότητας του συμπλόκου: όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση του συμπλόκου στο διάλυμα και τόσο μικρότερες οι συγκεντρώσεις των απλών μορίων ή ιόντων, από τα οποία αυτό σχηματίσθηκε. Η σταθερότητα ενός συμπλόκου εξαρτάται από τη φύση του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών του.

Παράδειγμα: Κατά την επίδραση NH_3 σ' ένα υδατικό διάλυμα μεταλλοκατιόντων Ag^+ λαμβάνει χώρα η αμφίδρομη αντίδραση συμπλοκοποίησης:



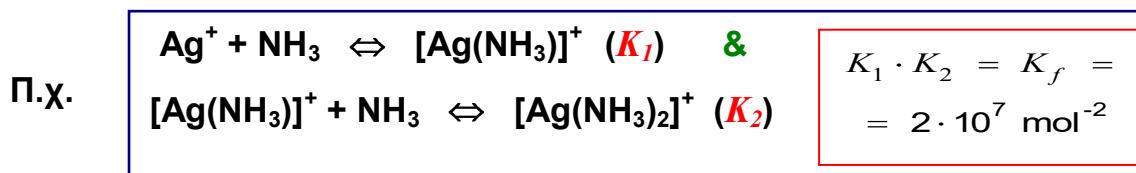
η σταθερά ισορροπίας της οποίας:

$$K_f = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = 2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-2}$$

φανερώνει ότι στο διάλυμα υφίστανται πολύ μικρές συγκεντρώσεις ιόντων Ag^+ και μορίων NH_3 .

Η διάσπαση ή ο σχηματισμός του συμπλόκου γίνεται εν γένει σταδιακά. Σε κάθε στάδιο αντιστοιχεί μια μερική σταθερά ισορροπίας.

Η συνολική σταθερά (K_f) είναι το γινόμενο των επιμέρους σταθερών.



Εφαρμογή: Μεταλλουργία \rightarrow **επιμεταλώσεις** \rightarrow έλεγχος της συγκέντρωσης των μεταλλοκατιόντων, που πρόκειται να αποτεθούν.

VII. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ορισμός: Η **ηλεκτροχημεία** είναι η περιοχή της Χημείας, που έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των φαινομένων:

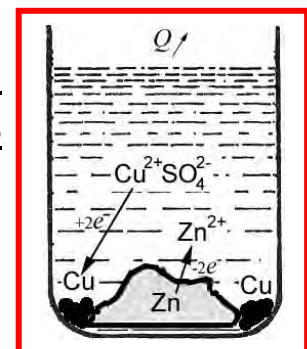
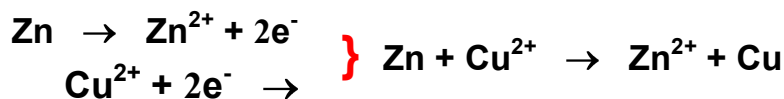
- Της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της πραγματοποίησης χημικών αντιδράσεων,
- Της πρόκλησης χημικών αντιδράσεων ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι δύο παραπάνω διαδικασίες χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτροχημικά φαινόμενα**.

Με τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα συνδέονται οι **οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις**, επειδή αυτές πραγματοποιούνται μέσω της ανταλλαγής ηλεκτρονίων, τα οποία είναι φορείς ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

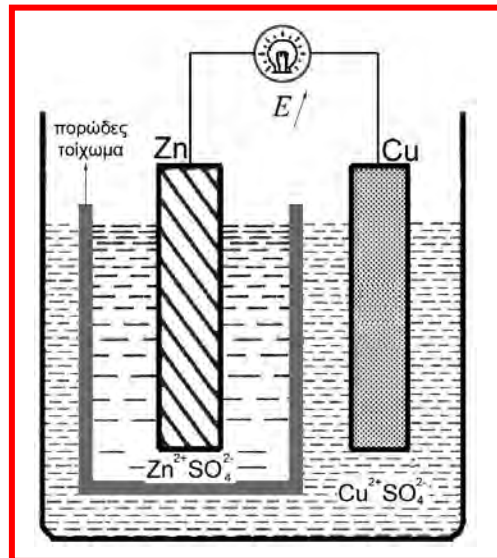
Παράδειγμα:

- Κατά την εμβάπτιση ενός τεμαχίου Zn μέσα σ' ένα υδατικό διάλυμα κατιόντων Cu^{2+} (π.χ. CuSO_4) λαμβάνει χώρα η οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή γίνεται αντιληπτή από τη συρρίκνωση της μάζας του Zn και την απόθεση πάνω σ' αυτόν μαύρου κολλοειδούς Cu, και, καθώς είναι εξώθερμη, από την εκλυόμενη θερμότητα (Q), η οποία μάλιστα είναι δυνατό να μετρηθεί, αν η όλη διαδικασία πραγματοποιηθεί μέσα σε θερμιδόμετρο.

- Αν η ίδια αντίδραση πραγματοποιηθεί με τον τρόπο, που απεικονίζεται στο διπλανό σχήμα, εκλύεται αντί θερμότητας ισοδύναμο ποσόν ηλεκτρικής ενέργειας (E): τα ηλεκτρόνια διοχετεύονται από το αναγωγικό μέσον (Zn) προς το οξειδωτικό μέσον (Cu^{2+}) μέσω του εξωτερικού αγωγού \rightarrow ηλεκτρικό ρεύμα \rightarrow ηλεκτρική ενέργεια.



Ορισμοί

- **Ηλεκτροχημική αντίδραση:** χημική αντίδραση, κατά την οποία εκλύεται ή απορροφάται ηλεκτρική ενέργεια.

Μια ηλεκτροχημική αντίδραση, ως οξειδοαναγωγική αντίδραση, αποτελεί άθροισμα δύο **ημιαντιδράσεων**: της αντίδρασης **οξειδωσης (ox)** και της αντίδρασης **αναγωγής (red)**.

- **Ηλεκτροχημικό στοιχείο:** κατάλληλη διάταξη (όπως αυτή του παραπάνω σχήματος), που επιτρέπει την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Υπάρχουν δύο είδη ηλεκτροχημικών στοιχείων:

- Τα **γαλβανικά** (ή **βολταϊκά** ή **ηλεκτρικά**) **στοιχεία**, μέσω των οποίων παράγεται ηλεκτρική ενέργεια από μια οξειδοαναγωγική αντίδραση.
- Τα **ηλεκτρολυτικά κελιά** (**ηλεκτρολυτικές κυψελίδες**), μέσω των οποίων προκαλείται ορισμένη οξειδοαναγωγική αντίδραση από την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Το αντίστοιχο φαινόμενο ονομάζεται **ηλεκτρόλυση**.

Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο (γαλβανικό στοιχείο ή ηλεκτρολυτική κυψελίδα) αποτελείται από δύο μέρη, που ονομάζονται **ημιστοιχεία**, στο καθένα από τα οποία πραγματοποιείται η μία από τις δύο ημιαντιδράσεις της ηλεκτροχημικής αντίδρασης: Το ημιστοιχείο, όπου συντελείται η ημιαντίδραση της οξείδωσης, ονομάζεται **άνοδος**, ενώ εκείνο, όπου λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της αναγωγής, ονομάζεται **κάθοδος**.

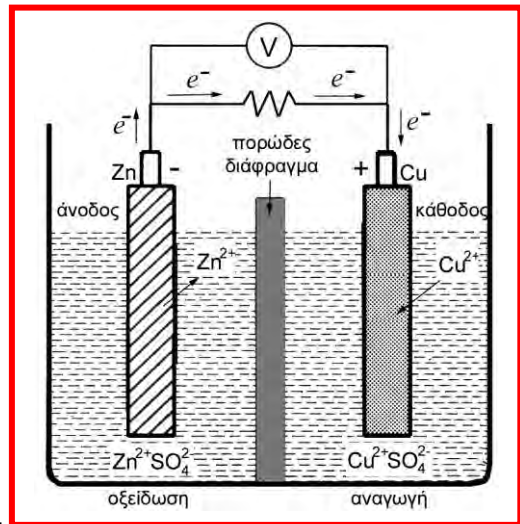
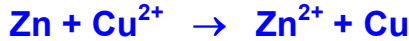
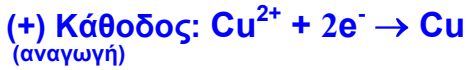
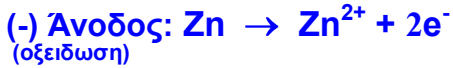
Σε κάθε ημιστοιχείο έρχονται σε επαφή χημικά είδη, τα οποία περιέχουν ένα χημικό στοιχείο σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες, π.χ. ένα μεταλλικό στοιχείο σε επαφή με τα ιόντα του (με ένα διάλυμα ή τήγμα άλατος, οξειδίου ή υδροξειδίου του). Η ηλεκτρική επαφή με το εξωτερικό κύκλωμα μπορεί να γίνει με τη βοήθεια αδρανούς μετάλλου (π.χ. Pt, γραφίτης) ή, αν η ημιαντίδραση περιέχει κάποιο μεταλλικό στοιχείο, από το ίδιο το μέταλλο αυτό. Το μεταλλικό αυτό τμήμα του ημιστοιχείου ονομάζεται **ηλεκτρόδιο**.

Γαλβανικά στοιχεία

Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελεί πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία παράγεται ως αποτέλεσμα της πραγματοποίησης ορισμένης αυθόρμητης (εξώθερμης) ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Απαρτίζεται από δύο ημιστοιχεία, καθένα από τα οποία συνήθως αποτελείται από ένα στοιχείο, που μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί, σε επαφή με ένα διάλυμα των αντίστοιχων ιόντων του (που προκύπτουν, δηλαδή, από τη συγκεκριμένη οξείδωσή του).

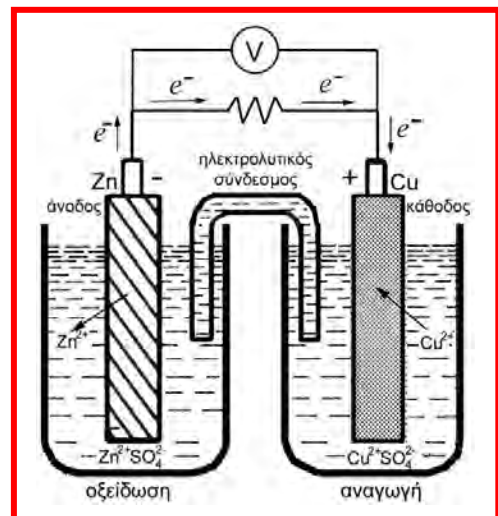
Τα δύο ημιστοιχεία:

Στοιχείο Ντάνιελ



- Συνδέονται εξωτερικά, μέσω μεταλλικού αγωγού. Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος ελέγχεται με τη βοήθεια κατάλληλου οργάνου μέτρησης.
- Επικοινωνούν μεταξύ τους:

- Μέσω **ηλεκτρολυτικού συνδέσμου**: ενός κεκαμμένου γυάλινου σωλήνα, που περιέχει (αγώγιμο) πυκνό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη, ή



- Μέσω **πορώδους διαφράγματος**, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων από το ένα ημιστοιχείο στο άλλο, αποτρέποντας, όμως, την άμεση ανάμιξη των διαλυμάτων τους.

Ένα τυπικό γαλβανικό στοιχείο αναπτύχθηκε από τον Ντάνιελ (John Daniell/1836). Η λειτουργία του βασίζεται στην αντίδραση οξειδωσης του μεταλλικού Zn από κατιόντα Cu^{2+} (**υγρό στοιχείο Ντάνιελ**):

- Το ημιστοιχείο της ανόδου αποτελείται από ένα έλασμα μεταλλικού Zn, βυθισμένο μέσα σ' ένα διάλυμα ιόντων Zn^{2+} (π.χ. σ' ένα υδατικό διάλυμα ZnSO_4).
- Το ημιστοιχείο της καθόδου αποτελείται από ένα έλασμα μεταλλικού Cu, βυθισμένο μέσα σ' ένα διάλυμα ιόντων Cu^{2+} (π.χ. σ' ένα υδατικό διάλυμα CuSO_4).

Λειτουργία του στοιχείου Ντάνιελ

- **Ανοικτό κύκλωμα:** Απουσία του εξωτερικού μεταλλικού αγωγού, κατά την εμβάπτιση των ηλεκτροδίων του Zn και του Cu στα αντίστοιχα διαλύματα συμβαίνουν τα ακόλουθα: Από το ηλεκτρόδιο του Zn, μερικά άτομα Zn περνούν στο διάλυμα ως κατιόντα Zn^{2+} ($Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$), εγκαταλείποντας τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο. Αυτά περιπλανώνται στο εσωτερικό του μετάλλου αλλά, καθώς δεν βρίσκουν κάποια διέξοδο, η διαδικασία παραγωγής τους αναστέλλεται (← αρχή του Λε Σατελιέ).

Ομοίως, πάνω στο ηλεκτρόδιο του Cu αποτίθενται μερικά κατιόντα Cu^{2+} ($Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$), δεσμεύοντας κάποια από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του μετάλλου. Όμως, το έλλειμμα των ηλεκτρονίων, που δημιουργείται στο εσωτερικό του μετάλλου αναστέλλει την εξέλιξη της διαδικασίας (← αρχή του Λε Σατελιέ).

- **Κλειστό κύκλωμα:** Αν τα δύο ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά με ένα μεταλλικό αγωγό, τα ηλεκτρόνια, που παράγονται στην άνοδο (ηλεκτρόδιο Zn), διαφεύγουν διαμέσου του μεταλλικού αγωγού και οδηγούνται στην κάθοδο (ηλεκτρόδιο Cu), όπου δεσμεύονται από τα αποτιθέμενα κατιόντα Cu^{2+} . Έτσι, αποκαθίσταται συνεχής ροή ηλεκτρονίων (ηλεκτρικό ρεύμα) από τον Zn προς το Cu με ταυτόχρονη βαθμιαία διαλυτοποίηση του Zn και αύξηση της μάζα του Cu.

Συμπέρασμα:

Σ' ένα γαλβανικό στοιχείο:

- Η άνοδος, όπου υφίσταται περίσσεια ηλεκτρονίων, αποτελεί τον **αρνητικό πόλο** του (-).
- Η κάθοδος, όπου επικρατεί έλλειμμα ηλεκτρονίων, αποτελεί το **θετικό πόλο** του (+).

(Το αντίθετο ισχύει, όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια, στις ηλεκτρολυτικές κυψελίδες)

Εντός των ημιστοιχείων, εξάλλου, η διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος εξασφαλίζεται από τη μετακίνηση των ιόντων: Κατιόντα Zn^{2+} απομακρύνονται από την άνοδο, ενώ κατιόντα Cu^{2+} κατευθύνονται προς την κάθοδο, όπου και αποτίθενται. Για λόγους, όμως, διατήρησης της ηλεκτροουδετερότητας θειικά ανιόντα από την περιοχή της καθόδου διαπερνούν το πορώδες διάφραγμα και συγκεντρώνονται στο χώρο της ανόδου ή ανιόντα και κατιόντα από τον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο εξέρχονται προς τις περιοχές της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα.

Δυναμικό οξειδοαναγωγής

Η περίσσεια ηλεκτρονίων, που εμφανίζεται στην άνοδο, και η έλλειψη ηλεκτρονίων στην κάθοδο, έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη στην περιοχή καθενός από τα δύο ηλεκτρόδια ορισμένου ηλεκτρικού δυναμικού (V), το οποίο ονομάζεται **δυναμικό οξειδοαναγωγής**.

Η διαφορά (E) των ηλεκτρικών δυναμικών της ανόδου και της καθόδου αποτελεί την **ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ)** του γαλβανικού στοιχείου.

Ο προσδιορισμός του απόλυτου μεγέθους ενός ηλεκτροδιακού δυναμικού (ως του λόγου του έργου $W_{q \rightarrow \infty}$ για τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου q μέχρι το άπειρο):

$$V = \frac{W_{q \rightarrow \infty}}{q} \quad (I)$$

δεν είναι ούτε εύκολη ούτε απαραίτητη. Αντίθετα, ενδιαφέρει η διαφορά των δυναμικών των δύο ημιστοιχείων του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή η ηλεκτρεγερτική του δύναμη.

Ηλεκτροστατική θεωρία των διαλυμάτων (Ντεμπάου-Χύκελ)
(P. Debye – E. Hückel / 1923)

Ηλεκτρολύτες

Ισχυροί

- **Οξέα:** HCl, HNO₃, H₂SO₄.
- **Βάσεις:** υδροξείδια (π.χ. NaOH).
- **Άλατα:** όλα (π.χ. NaCl).

Ασθενείς

- **Οξέα:** π.χ. CH₃COOH
- **Βάσεις:** NH₃, οργανικές βάσεις

Βασική αρχή: Τα ιόντα, που εμφανίζονται σ' ένα διάλυμα ως αποτέλεσμα της ηλεκτρολυτικής διάστασης ενός ηλεκτρολύτη, δεν είναι εντελώς αδιάφορα μεταξύ τους αλλά υφίστανται την αλληλεπίδραση των ηλεκτρικών τους φορτίων.

Συνέπεια: Η δημιουργία *συγκροτημάτων ιόντων*, που είναι γνωστά ως *ιοντικά νέφη* ή *συγκροτήματα Ντεμπάου-Χύκελ*.

Παρατήρηση: Το φαινόμενο της ανάπτυξης ιοντικών νεφών είναι έντονο στην περίπτωση των *ισχυρών ηλεκτρολυτών* και κυρίως των πυκνών διαλυμάτων τους. Στους *ασθενείς ηλεκτρολύτες*, αντίθετα, το φαινόμενο αυτό είναι εν γένει αμελητέο, επειδή, εξ αιτίας της περιορισμένης συνήθως ηλεκτρολυτικής τους διάστασης, οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι πολύ μικρές.

Ακτίνα (r) ιοντικού νέφους:

$$r = 0,281 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot T}{2J}} \quad (II)$$

όπου είναι: ε η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, T η απόλυτη θερμοκρασία και J η *ιοντική ισχύς* του διαλύματος:

$$J = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad (III)$$

όπου C_i & Z_i η συγκέντρωση και η τιμή ηλεκτρικού φορτίου ενός ιόντος (i) του διαλύματος.

Ηλεκτροστατική θεωρία των διαλυμάτων (συνέχεια)

Ο σχηματισμός *ιοντικών νεφών* στα διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών έχει ως αποτέλεσμα αυτά να παρουσιάζουν ορισμένη *φαινομένη συγκέντρωση*, που είναι μικρότερη εν γένει της ονομαστικής τους συγκέντρωσης.

Ορισμοί:

- **Πτητικότητα** (f) συστατικού διαλύματος: θερμοδυναμικό μέγεθος (εισήχθη από τον Λιούις) με διαστάσεις πίεσης, το οποίο αποτελεί μέτρο της πραγματικής *τάσης διαφυγής* ενός συστατικού διαλύματος απ' αυτό.

Η πτητικότητα ενός συστατικού διαλύματος συνιστά την εξιδανικευμένη τάση ατμών του και ταυτίζεται με την πραγματική τάση ατμών του εφόσον οι ατμοί του συμπεριφέρονται σαν ιδανικό αέριο.

- **Ενεργότητα** (a) συστατικού διαλύματος: ο λόγος της πτητικότητας (f_i) ενός συστατικού i διαλύματος στις επικρατούσες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης προς την πτητικότητα (f_i^0) του ίδιου συστατικού σε ορισμένες συνθήκες, που έχουν χαρακτηρησθεί ως *πρότυπες*:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{IV})$$

Η ενεργότητα, όπως προκύπτει από τον ορισμό της, είναι *αδιάστατο μέγεθος* (καθαρός αριθμός). Εκφράζει τη **δρώσα συγκέντρωση** ορισμένου συστατικού ενός διαλύματος, δηλαδή τη συγκέντρωση, που φαίνεται να έχει αυτό ανεξάρτητα από την ονομαστική του συγκέντρωση.

Ηλεκτροστατική θεωρία των διαλυμάτων (συνέχεια)

- **Συντελεστής ενεργότητας (γ)** συστατικού διαλύματος: η ενεργότητα (α_i) ενός συστατικού i διαλύματος συνδέεται με την ονομαστική του συγκέντρωση (C_i) με βάση τη σχέση:

$$\alpha_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (\text{V})$$

Όπως προκύπτει από τον ορισμό του, ο συντελεστής ενεργότητας **έχει διαστάσεις** (l/mol).

Οι συντελεστές ενεργότητας (γ_i) των συστατικών ενός (όχι ι-δαιτέρως πυκνού) διαλύματος είναι δυνατό να προσδιορισθούν με ικανοποιητική προσέγγιση με βάση τη σχέση:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{e^2}{\varepsilon \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot N_A}{10^3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot Z_i^2 \cdot (2J)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI})$$

όπου e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, ε η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, k η σταθερά του Μπόλτσμαν, T η απόλυτη θερμοκρασία, N_A ο αριθμός του Αβογκάντρο, Z η τιμή φορτίου και J η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Για τα υδατικά διαλύματα στη συνήθη θερμοκρασία (25 °C) η σχέση (VI) απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\log \gamma_i = -0,5065 \cdot Z^2 \cdot (2J)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VII})$$

Στην περίπτωση ενός διαλύματος άλατος υπολογίζεται ο **μεισος συντελεστής ενεργότητας (γ_{\pm})**:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5065 \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot (2J)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII})$$

όπου Z_+ & Z_- οι τιμές φορτίου του κατιόντος και του ανιόντος αντίστοιχα.

Κανονικό (πρότυπο) δυναμικό οξειδοαναγωγής

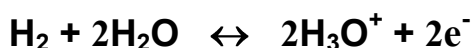
Για τον καθορισμό της ηλεκτρεγερτικής δύναμης ενός γαλβανικού στοιχείου, σε κάθε ημιστοιχείο αποδίδεται μια συμβατική τιμή ηλεκτρικού δυναμικού, που αντιστοιχεί σε ορισμένες πρότυπες συνθήκες και ονομάζεται **κανονικό (πρότυπο) δυναμικό οξειδοαναγωγής** (E^0):

Θερμοκρασία: $T = 25\text{ }^\circ\text{C} = 298\text{ K}$,

Πίεση αερίων: $p = 1\text{ atm}$,

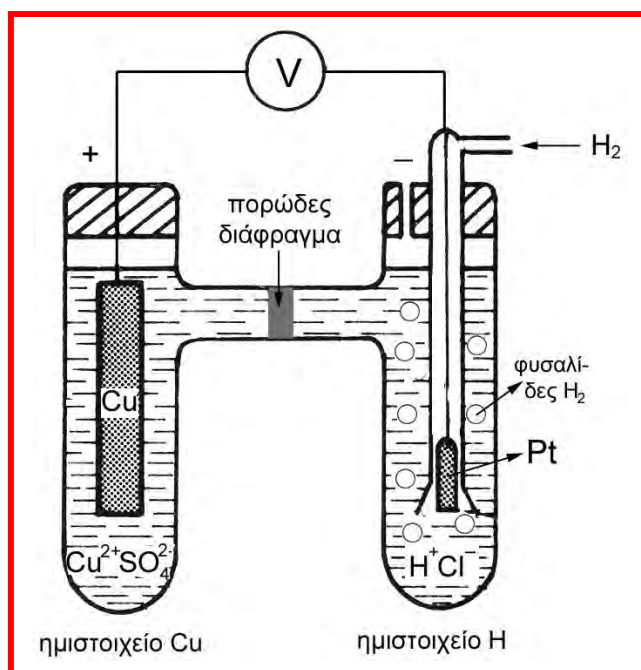
Ενεργότητες διαλυμάτων: $\alpha = 1$

Αυτό προκύπτει από τη σύγκριση του ηλεκτρικού δυναμικού του υπό εξέταση ημιστοιχείου με το δυναμικό ενός **ημιστοιχείου αναφοράς**, στο οποίο έχει αποδοθεί συμβατικά η τιμή 0: Πρόκειται για το **ημιστοιχείο υδρογόνου** :



για την υλοποίηση του οποίου αέριο H_2 υπό πίεση 1 atm διοχετεύεται μέσα σ' ένα γυάλινο σωλήνα, όπου έρχεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο βυθισμένο σε διάλυμα HCl ενεργότητας $\alpha = 1$.

Προσοχή! Το πραγματικό ηλεκτρικό δυναμικό του ημιστοιχείου υδρογόνου δεν είναι προφανώς 0. Όμως, όποιο κι αν είναι αυτό, κατά τον υπολογισμό των ΗΕΔ (\rightarrow διαφορές δυναμικού) απαλείφεται. Έτσι, οι τιμές τους είναι οι πραγματικές.



Κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής

Οξειδωτικό μέσον		Αναγωγικό μέσον	E^0 (V)
Li^+	$+ e^- \rightarrow$	Li	-3,05
K^+	$+ e^- \rightarrow$	K	-2,93
Ba^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Ba	-2,90
Sr^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Sr	-2,89
Ca^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Ca	-2,87
Na^+	$+ e^- \rightarrow$	Na	-2,71
Mg^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Mg	-2,37
Be^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Be	-1,85
Al^{3+}	$+ 3e^- \rightarrow$	Al	-1,66
Mn^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Mn	-1,18
$2\text{H}^+_{2\text{O}}$	$+ 2e^- - 2\text{OH}^-$	$\text{H}_2\uparrow$	-0,83/-0,42(pH=7)
Zn^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Zn	-0,76
Cr^{3+}	$+ 3e^- \rightarrow$	Cr	-0,74
Fe^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Fe	-0,44
Cd^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Cd	-0,40
$\text{Pb}^{II+}\text{SO}_4$	$+ 2e^- - \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$	Pb	-0,31
Co^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Co	-0,28
Ni^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Ni	-0,25
Sn^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Sn	-0,14
Pb^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Pb	-0,13
2H^+	$+ 2e^- \rightarrow$	$\text{H}_2\uparrow$	0
Sn^{4+}	$+ 4e^- \rightarrow$	Sn^{2+}	+0,13
Cu^{2+}	$+ e^- \rightarrow$	Cu^+	+0,15

Κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής (συνέχεια)

Οξειδωτικό μέ- σον		Αναγωγικό μέ- σον	E^0 (V)
$S^{VI+}O_4^{2-}$	$+2e^- + 4H^+ - 2H_2O \rightarrow$	$S^{IV+}O_2$	+0,20
$Ag^{I+}Cl$	$+ e^- - Cl^- \rightarrow$	Ag	+0,22
Cu^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	Cu	+0,34
O_2	$+4e^- + 4OH^- \rightarrow$	$2H_2O^{II-}$	+0,40/+0,81(pH=7)
I_2	$+ 2e^- \rightarrow$	$2I^-$	+0,53
$Mn^{VII+}O_4^-$	$+3e^- + 2H_2O - 4OH^- \rightarrow$	$Mn^{IV+}O_2 \downarrow$	+0,59
O_2	$+2e^- + 2H^+ \rightarrow$	$H_2O^{I-}_2$	+0,68
Fe^{3+}	$+ e^- \rightarrow$	Fe^{2+}	+0,77
Ag^+	$+ e^- \rightarrow$	Ag	+0,80
Hg_2^{2+}	$+ 2e^- \rightarrow$	$2Hg$	+0,85
$2Hg^{2+}$	$+ 2e^- \rightarrow$	Hg_2^{2+}	+0,92
$N^{V+}O_3^-$	$+3e^- + 4H^+ - 2H_2O \rightarrow$	$N^{II+}O \uparrow$	+0,96
Br_2	$+ 2e^- \rightarrow$	$2Br^-$	+1,07
O_2	$+4e^- + 4H^+ \rightarrow$	$2H_2O$	+1,23
$Mn^{IV+}O_2$	$+2e^- + 4H^+ - 2H_2O \rightarrow$	Mn^{2+}	+1,23
$Cr_2^{VI+}O_7^{2-}$	$+6e^- + 14H^+ - 7H_2O \rightarrow$	$2Cr^{3+}$	+1,33
Cl_2	$+ 2e^- \rightarrow$	$2Cl^-$	+1,36
Au^{3+}	$+ 3e^- \rightarrow$	Au	+1,50
$Mn^{VII+}O_4^-$	$+5e^- + 8H^+ - 4H_2O \rightarrow$	Mn^{2+}	+1,51
$Pb^{IV+}O_2$	$+2e^- + SO_4^{2-} + 4H^+ - 2H_2O \rightarrow$	$Pb^{II+}SO_4 \downarrow$	+1,70
$H_2O^{I-}_2$	$+ 2e^- + 2H^+ \rightarrow$	$2H_2O^{II+}$	+1,77
Co^{3+}	$+ e^- \rightarrow$	Co^{2+}	+1,82
O_3	$+ 2e^- + 2H^+ - O_2 \uparrow$	H_2O^{II-}	+2,07
F_2	$+ 2e^- \rightarrow$	$2F^-$	+2,87

Παρατηρήσεις:

- Τα κανονικά δυναμικά οξειδοαναγωγής παρέχονται από τη βιβλιογραφία (απόφαση IUPAC / 1953) ως δυναμικά αναγωγής (βλ. Πίνακα σελ. 161-162), δηλαδή π.χ. για μια ημιαντίδραση της μορφής:



Κατά συνέπεια, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής μιας ημιαντίδρασης είναι αρνητικό, συνάγεται ότι το αντίστοιχο χημικό είδος προτιμά να οξειδωθεί. Αν πρόκειται π.χ. για κάποιο μέταλλο (όπως K, Na, Ca, Al κλπ.), αυτό προτιμά να περιέλθει στην κατάσταση των ιόντων του (K^{+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Al^{3+} ...), δηλαδή αυτό σε ελεύθερη κατάσταση παρουσιάζει αναγωγικό χαρακτήρα.

Αντίθετα, όταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής μιας ημιαντίδρασης είναι θετικό, συνάγεται ότι το αντίστοιχο χημικό είδος προτιμά να αναχθεί. Αν πρόκειται π.χ. για κάποιο μέταλλο (όπως Cu, Ag, Pt, Au κλπ.), αυτό προτιμά να παραμένει σε ελεύθερη κατάσταση (**ευγενή μέταλλα**) ή αν είναι αμέταλλο (π.χ. F_2) προτιμά να περιέλθει στην κατάσταση των ανιόντων του (F^{-}), παρουσιάζοντας οξειδωτικό χαρακτήρα.

- Η σειρά των δυναμικών οξειδοαναγωγής είναι και σειρά θετικότητας για τα μέταλλα και σειρά αρνητικότητας για τα αμέταλλα στοιχεία. Έτσι, όσο πιο αρνητικό είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός μετάλλου τόσο πιο ηλεκτροθετικό είναι αυτό και τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να οξειδωθεί. Αντίθετα, όσο πιο θετικό είναι αυτό τόσο πιο **ευγενές** (αδρανές από χημικής απόψεως) είναι το μέταλλο. Αντίστοιχα, όσο πιο θετικό είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής ενός αμετάλλου, τόσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι αυτό και τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να αναχθεί.

Ηλεκτροθετικός χαρακτήρας του λιθίου

Το Li, παρά τη μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αλκάλια (κατά Πώλινγκ) *ηλεκτραρνητικότητά* του, παρουσιάζει το αρνητικότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής από όλα τα χημικά στοιχεία.

Έτσι, ενώ σε αέρια φάση ιοντίζεται δυσκολότερα από τα άλλα αλκάλια, τα ιόντα του (Li^+) ανάγονται δυσκολότερα από οποιαδήποτε άλλα κατιόντα από τα υδατικά τους διαλύματα.

Ερμηνεία:

- Η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ενός μεταλλικού στοιχείου καθορίζεται από ποικίλους παράγοντες, από τους οποίους τον πλέον καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει η *ενέργεια ιοντισμού* του. Άλλος σημαντικός παράγων είναι επίσης το *μέγεθος των ιόντων* του.
- Τα ιόντα Li^+ έχουν ιδιαιτέρως μικρό μέγεθος. Έτσι, στα υδατικά τους διαλύματα μπορούν να προσεγγίζουν στενά τα μόρια του νερού, παραμορφώνοντάς σε μεγάλο βαθμό τη δομή τους, ενώ συγχρόνως *διαλυτώνονται εντόνως* απ' αυτά. Η θερμότητα *υδάτωσης* των ιόντων Li^+ , που συμβάλει (πέραν της ενέργειας ιοντισμού) στη διαμόρφωση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, είναι ιδιαίτερα υψηλή (520 kJ/mol) σε σύγκριση μ' αυτή π.χ. των άλλων αλκαλίων (π.χ. 405 kJ/mol για το Na^+ και μόλις 265 kJ/mol για το Cs^+). Αυτό είναι αρκετό για την αντιστροφή της θέσης του Li στον πίνακα των δυναμικών οξειδοαναγωγής και την εμφάνιση του ως του πιο αναγωγικού από όλα τα μέταλλα.

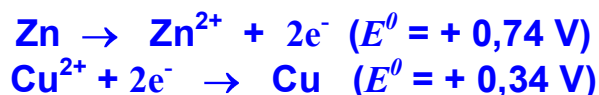
- Οι ημιαντιδράσεις είναι όλες αμφίδρομες αντιδράσεις. Π.χ. κατά την επαφή μεταλλικού Zn με ένα υδατικό διάλυμα ιόντων Zn^{2+} αποκαθίσταται χημική ισορροπία ανάμεσα σ' αυτόν και τα ιόντα του (βλ. σελ. 155): $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Αν ένα ημιστοιχείο συζευχθεί με άλλο ημιστοιχείο, η χημική ισορροπία καταστρέφεται και ακολουθείται εκείνη από τις δύο κατευθύνσεις της αμφίδρομης αντίδρασης, η οποία καθορίζεται από τη σχέση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των δύο ημιστοιχείων.

Η σχέση των δυναμικών οξειδοαναγωγής δύο ημιαντιδράσεων επιτρέπει την εκτίμηση της αυθόρμητης πορείας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η οποία θα προκύψει από το συνδυασμό τους.

Παράδειγμα: Κατά τη λειτουργία του στοιχείου Ντάνιελ (βλ. σελ. 154) στις πρότυπες συνθήκες συνδυάζονται οι ακόλουθες ημιαντιδράσεις (βλ. σελ. 161-162):



Όπως συνάγεται από τη σύγκριση των δυναμικών οξειδοαναγωγής, ο Zn προτιμά περισσότερο από το Cu να βρίσκεται σε οξειδωμένη μορφή. Έτσι, κατά τη σύζευξη των δύο ημιστοιχείων, οι ημιαντιδράσεις ακολουθούν αυθόρμητως τις κατευθύνσεις:



και η τελική ηλεκτροχημική αντίδραση την πορεία:



Για τον υπολογισμό της ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου αθροίζονται τα

κανονικά δυναμικά της ανόδου και της καθόδου:

$$[\Delta E^0 = 0,34 - (-0,74) \text{ V} = +1,08 \text{ V}]$$

Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου

Ένα γαλβανικό στοιχείο περιγράφεται από τις ημιαντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο. Για πρακτικούς λόγους, έχει καθιερωθεί ο εξής συνοπτικός τρόπος γραφής τους:

- Αριστερά γράφεται πάντοτε η ημιαντίδραση της ανόδου και δεξιά εκείνη της καθόδου. Οι δύο ημιαντιδράσεις χωρίζονται μεταξύ τους με μια διπλή κάθετο (||), η οποία υποδηλώνει το πορώδες διάφραγμα ή τον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο, που μεσολαβεί μεταξύ των δύο ημιστοιχείων.
- Για τη συνοπτική γραφή των ημιαντιδράσεων στην άνοδο και στην κάθοδο αναγράφονται μόνο το οξειδωτικό και το αναγωγικό χημικό είδος, τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους με μια μονή κάθετο (|). Στην ημιαντίδραση της ανόδου γράφεται πρώτο το αναγωγικό είδος και σ' αυτήν της καθόδου το οξειδωτικό είδος.

Παράδειγμα: Το στοιχείο Ντάνιελ συμβολίζεται ως ακολούθως:



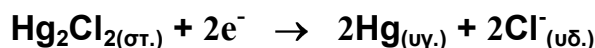
(ή πληρέστερα: $\text{Zn}_{(\text{στ.})}|\text{Zn}^{2+}_{(\text{υδ.})}||\text{Cu}^{2+}_{(\text{υδ.})}|\text{Cu}_{(\text{στ.})}$, όπου οι δείκτες π.χ. “στ.” & “υδ.” υποδηλώνουν στερεό και υδατικό διάλυμα αντίστοιχα).

Ηλεκτρόδια (ημιστοιχεία) αναφοράς

Το πρότυπο ημιστοιχείο υδρογόνου (**NHE** = **N**ormal **H**ydrogen **E**lectrode), με βάση το οποίο καθορίζονται τα δυναμικά οξειδοαναγωγής, ιδιαίτερα πολύπλοκης κατασκευής, στην πράξη είναι εξαιρετικά δύσχρηστο. Δεν μπορεί, εξάλλου, να εξασφαλισθεί η σταθερότητα του δυναμικού του κατά τη διάρκεια ενός πειράματος (π.χ. λόγω ρύπανσης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου Pt).

Έτσι, χρησιμοποιούνται ορισμένα περισσότερο εύχρηστα **ηλεκτρόδια αναφοράς**, το δυναμικό των οποίων, καθορισμένο ως προς το NHE, δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια του πειράματος.

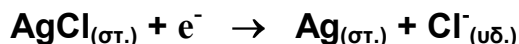
Το πιο διαδεδομένο ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το **ηλεκτρόδιο του καλομέλανα**: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$ (**καλομέλας**: η κοινή ονομασία του χλωριούχου υδραργύρου I^+ , Hg_2Cl_2), η πλήρης ημιαντίδραση του οποίου είναι η ακόλουθη:



Αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα, το κάτω άκρο του οποίου είναι κατασκευασμένο από πορώδες κεραμικό υλικό, ώστε να είναι δυνατή η ηλεκτρολυτική επαφή, όταν συνδυάζεται με κάποιο άλλο ημιστοιχείο. Σε ξεχωριστό διαμέρισμα μέσα στο σωλήνα, ένας μεταλλικός αγωγός, μέσω του οποίου το ημιστοιχείο συνδέεται με το εξωτερικό κύκλωμα, βυθίζεται σε μεταλλικό Hg σε επαφή με πολτό (δυσδιάλυτου) Hg_2Cl_2 . Όλος ο σωλήνας είναι πλήρης κορεσμένου συνήθως διαλύματος KCl (**SCE**: Saturated Calomel Electrode, $E^0 = + 0,24 \text{ V vs. NHE}$). Σπανιότερα χρησιμοποιούνται και ακόρεστα διαλύματα KCl (π.χ. συγκέντρωσης 1 mol/l) αλλά το δυναμικό διαφέρει απ' αυτό του SCE (π.χ. + 0,28 V vs. NHE αντίστοιχα).

Συχνά, αντί του ηλεκτροδίου καλομέλανα, όταν πρέπει να αποφευχθεί η ρύπανση ενός διαλύματος από Cl^- (π.χ. κατά την ηλεκτραπόθεση λεπτών υμενίων ημιαγωγών) χρησιμοποιείται το **ηλεκτρόδιο των θειικών** (**SSE**: Saturated Sulphate Electrode): $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{κορ. KCl}$ ($E^0 = + 0,64 \text{ V vs. NHE}$).

Για τη μέτρηση του pH ενός διαλύματος χρησιμοποιείται το **ηλεκτρόδιο υάλου**, το οποίο βασίζεται στην ημιαντίδραση:

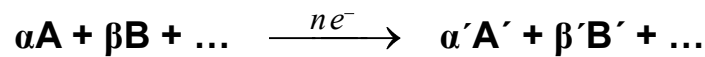


Το δυναμικό του είναι ανάλογο του pH. Αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα, το κάτω άκρο του οποίου είναι κατασκευασμένο από λεπτό, πορώδες κεραμικό υλικό, ώστε να είναι δυνατή η ηλεκτρολυτική επαφή με το προς μέτρηση διάλυμα. Στο εσωτερικό του εισάγεται ένα νήμα Ag, στην επιφάνεια του οποίου έχει αποτεθεί AgCl. Το ηλεκτρόδιο υάλου, για την αποκατάσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος, συνδυάζεται συνήθως με ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα.

Η εξίσωση του Νερνστ

Για τον υπολογισμό της ΗΕΔ (E^0) ενός γαλβανικού στοιχείου, που λειτουργεί στις πρότυπες συνθήκες (βλ. σελ. 160), αθροίζονται, όπως έχει προαναφερθεί (βλ. σελ. 165), τα κανονικά δυναμικά της ανόδου και της καθόδου.

Σε οποιοσδήποτε άλλες συνθήκες (διαφορετικές των προτύπων), για τον υπολογισμό της ΗΕΔ (E) ενός γαλβανικού στοιχείου, που περιγράφεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση:



εφαρμόζεται η ακόλουθη **εξίσωση του Νερνστ** (Walther Nernst / 1889):

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\alpha_{A'}^{\alpha'} \cdot \alpha_{B'}^{\beta'} \cdot \dots}{\alpha_A^{\alpha} \cdot \alpha_B^{\beta} \cdot \dots} \quad (\text{IX})$$

όπου είναι: R η σταθερά των ιδανικών αερίων (= 8,314 J/K·mol), T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, η **σταθερά του Φαρανταίου** (Faraday), η οποία εκφράζει το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο N_A ηλεκτρονίων (N_A ο αριθμός του Αβογκάντρο), ίση προς ($6,022 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) $\approx 96.500 \text{ C}$ και $\alpha_{A'}$, $\alpha_{B'}$, ..., α_A , α_B , ... οι ενεργότητες των συστατικών A' , B' , ..., A , B , ... αντίστοιχα. Στη συνήθη θερμοκρασία (25 °C = 298 K) και μετά την αντικατάσταση των σταθερών και τη μετατροπή των φυσικών λογαρίθμων σε δεκαδικούς η σχέση (IX) απλοποιείται ως ακολούθως:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \log \frac{\alpha_{A'}^{\alpha'} \cdot \alpha_{B'}^{\beta'} \cdot \dots}{\alpha_A^{\alpha} \cdot \alpha_B^{\beta} \cdot \dots} \quad (\text{X})$$

Όπως συνάγεται από την εξίσωση του Νερνστ (IX):

Γαλβανικά στοιχεία είναι δυνατό να αναπτυχθούν όχι μόνο από τη σύζευξη δύο διαφορετικών ημιστοιχείων, όπως είναι η γενική περίπτωση, αλλά και από δύο ίδια ημιστοιχεία (π.χ. $Zn|Zn^{2+}$) αρκεί:

- Να διατηρούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.
- Τα διαλύματα να είναι διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Γαλβανικό στοιχείο είναι επίσης δυνατό να αναπτυχθεί και κατά την εμφάνιση δύο διαφορετικών μετάλλων στον ίδιο ηλεκτρολύτη.

Παρατήρηση: Το δυναμικό του ημιστοιχείου υδρογόνου ($H_2|H^+$) είναι διάφορο του μηδενός σε συνθήκες διαφορετικές από τις πρότυπες. Π.χ. στη συνήθη θερμοκρασία ($25\text{ }^\circ\text{C}$) ισχύει σύμφωνα με την εξίσωση του Νερνστ:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{1} \cdot \log \alpha_{H^+} \approx 0,0592 \cdot \log [H^+] = -0,0592 \cdot \text{pH}$$

($E^0 = 0$, $n = 1$), δηλαδή το δυναμικό του ημιστοιχείου υδρογόνου είναι ανάλογο του pH.

Με την εξίσωση του Νερνστ μπορεί να εκτιμηθεί η αυθόρμητη πορεία μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η οποία ενδέχεται να είναι διαφορετική απ' αυτήν, που ακολουθείται στις πρότυπες συνθήκες.

Παράδειγμα: Η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου $Co|Co^{2+}||Ni^{2+}|Ni$ είναι:

- Στις πρότυπες συνθήκες: $E = E^0_{Co|Co^{2+}} + E^0_{Ni^{2+}|Ni} = 0,28 + (-0,25) = +0,03\text{ V}$ (το Co οξειδώνεται, ενώ το Ni ανάγεται).
- Σε άλλες συνθήκες π.χ. όταν $\alpha_{Ni^{2+}} \neq 1$: έστω $\alpha_{Co^{2+}} = 1$ & $\alpha_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{\alpha_{Ni^{2+}}}{\alpha_{Co^{2+}}} \approx 0,03 + 0,03 \cdot (-2) = -0,03\text{ V}$$

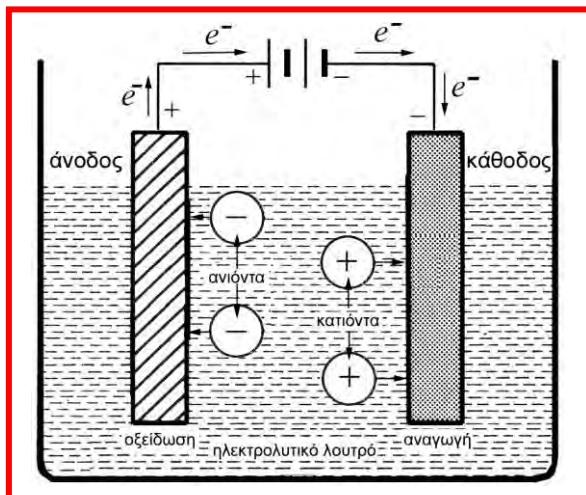
Καθώς η εξαγόμενη τιμή της ΗΕΔ πρέπει να είναι θετική, η ηλεκτροχημική αντίδραση θα πρέπει να ακολουθεί σ' αυτές τις συνθήκες αντίθετη πορεία απ' αυτήν στις πρότυπες συνθήκες: $Ni^{2+}|Ni || Co|Co^{2+}$ (το Ni οξειδώνεται, ενώ Co το ανάγεται).

Ηλεκτρόλυση

Η **ηλεκτρόλυση** είναι η ηλεκτροχημική διαδικασία, κατά την οποία προκαλούνται χημικές αντιδράσεις ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ηλεκτρικής ενέργειας.

Σε αντίθεση με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα στα γαλβανικά στοιχεία, οι ηλεκτρολύσεις συνιστούν πάντοτε **μη αυθόρμητες** διαδικασίες, αφού η πραγματοποίησή τους απαιτεί οπωσδήποτε προσφορά ενέργειας.

Μια **ηλεκτρολυτική κυψελίδα** (δηλαδή το ηλεκτροχημικό στοιχείο της ηλεκτρόλυσης) αποτελείται από ένα δοχείο, που περιέχει το **ηλεκτρολυτικό λουτρό**, δηλαδή ένα διάλυμα ή τήγμα ηλεκτρολύτη. Σ' αυτό εμβαπτίζονται δύο **η-**

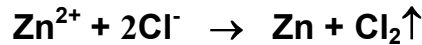
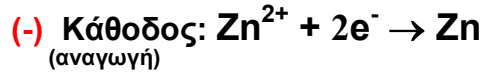


λεκτρόδια, κατασκευασμένα συνήθως είτε από ένα αδρανές μέταλλο (π.χ. Pt) είτε από το μέταλλο, που προέρχεται από την αναγωγή των κατιόντων του ηλεκτρολύτη. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται εξωτερικά μέσω μεταλλικού αγωγού με πηγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατά την επιβολή ηλεκτρικής τάσης, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη έλκονται από τα αντιθέτως προς αυτά φορτισμένα ηλεκτρόδια.

Σε αντίθεση προς τα γαλβανικά στοιχεία, η **άνοδος**, όπου λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της **οξείδωσης**, αποτελεί το **θετικό πόλο** του ηλεκτροχημικού στοιχείου, ενώ η **κάθοδος**, όπου συντελείται **αναγωγή**, συνιστά τον **αρνητικό πόλο** του.

Παράδειγμα: Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος ZnCl_2 ($\rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$), χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Pt, λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αντίδραση:



Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτίθεται μεταλλικός Zn, ενώ στην άνοδο απελευθερώνεται αέριο Cl_2 .

Νόμοι της ηλεκτρόλυσης (Φαρανταίου)

Στα πλαίσια της ποσοτικής περιγραφής της ηλεκτρόλυσης (του υπολογισμού των μαζών των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο και στην κάθοδο) ο Φαρανταίου (Michael Faraday / 1831-2) διατύπωσε τους ακόλουθους δύο νόμους:

- Οι μάζες (m) των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, είναι ανάλογες προς το ηλεκτρικό φορτίο (q), που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό λουτρό:

$$m = k \cdot q = k \cdot i \cdot t \quad \text{(XI)}$$

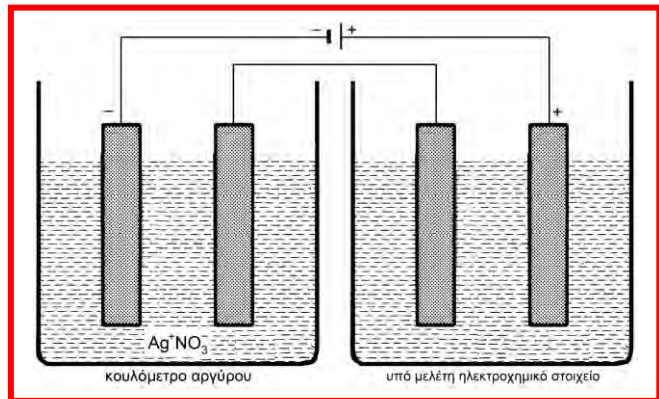
όπου k είναι σταθερά αναλογίας, i το διερχόμενο ηλεκτρικό ρεύμα και t η διάρκεια (χρόνος) της ηλεκτρόλυσης.

- Οι μάζες (m) των ουσιών, που αποτίθενται στην άνοδο ή στην κάθοδο, όταν διέρχεται το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο (q) μέσα από διαφορετικά ηλεκτρολυτικά λουτρά, είναι χημικώς ισοδύναμες:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot i \cdot t \quad \text{(XII)}$$

όπου M είναι το ατομικό βάρος του αποτιθέμενου στοιχείου, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και F η σταθερά του Φαρανταίου (βλ. σελ. 168).

Η έκφραση: $\frac{M}{n \cdot F}$ ονομάζεται **ηλεκτροχημικό ισοδύναμο** και εκφράζει τη μάζα της ουσίας, που αποτίθεται από τη διάλυση ηλεκτρικού φορτίου ίσου με 1 C.

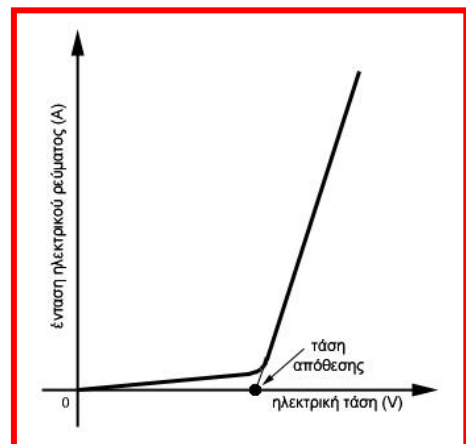


Η μάζα μιας ουσίας, που αποτίθεται στην κάθοδο ή στην άνοδο μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, προσδιορίζεται με ακριβή ζύγιση του αντίστοιχου ηλεκτροδίου πριν και μετά την απόθεση. Οι ηλεκτρολυτικές κυψελίδες, που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, ονομάζονται **κουλόμετρα** (← Κουλόμπ).

Συνήθως συνδέονται δύο κουλόμετρα εν σειρά, όπως στο παραπάνω Σχήμα, στο ένα από τα οποία πραγματοποιείται μια γνωστή και στο άλλο η υπό μελέτη ηλεκτροχημική αντίδραση. Σύμφωνα με το 2^ο νόμο του Φαρανταίου, σε ορισμένο χρόνο οφείλει να περάσει το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο και από τα δύο κουλόμετρα. Έτσι, είναι δυνατός ο υπολογισμός της χημικώς ισοδύναμης μάζας της υπό μελέτη ουσίας.

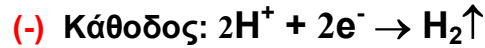
Τάση απόθεσης & υπέρταση

- **Τάση απόθεσης** είναι η ελάχιστη διαφορά δυναμικού, που πρέπει να επιβληθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων μιας ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, ώστε να λάβει χώρα ορισμένη ηλεκτρόλυση.

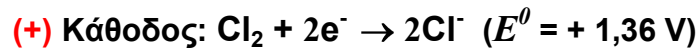


Η τάση απόθεσης (αναφερόμενη κάποτε και ως **τάση διάσπασης**, όταν η αντίστοιχη ημιαντίδραση αφορά στη διάσπαση ενός χημικού είδους, που περιέχεται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, π.χ. H₂O) είναι απαραίτητη για την εξουδετέρωση της ΗΕΔ ορισμένων γαλβανικών στοιχείων, που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια, αντιτιθέμενη στην τάση, που επιβάλλεται εξωτερικά για την πραγματοποίηση της ηλεκτρόλυσης (← **πόλωση** των ηλεκτροδίων).

Παράδειγμα: Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος HCl ($\rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Pt:



στο ηλεκτρόδιο της καθόδου εκλύεται αέριο H_2 , ενώ στην άνοδο απελευθερώνεται αέριο Cl_2 . Αμέσως μετά την έναρξη της ηλεκτρόλυσης, μόρια H_2 και O_2 προσροφώνται στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, που είναι αυτά τώρα σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Έτσι, αναπτύσσεται το γαλβανικό στοιχείο:



Για να αρχίσει η ηλεκτρόλυση πρέπει να εξουδετερωθεί αυτό το γαλβανικό στοιχείο, δηλαδή να επιβληθεί εξωτερικά τάση τουλάχιστον ίση με 1,36 V.

- **Υπέρταση** είναι η διαφορά ανάμεσα στην θεωρητική τιμή της τάσης απόθεσης (ίση με την ΗΕΔ του αναπτυσσόμενου στα ηλεκτρόδια γαλβανικού στοιχείου) και την πραγματική της τιμή, η οποία είναι πάντοτε μεγαλύτερη εξ αιτίας των υψηλών τιμών ενέργειας ενεργοποίησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στα δύο ηλεκτρόδια.

Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα των επιμέρους υπερτάσεων στο καθένα από τα δύο ηλεκτρόδια· αυτή εξαρτάται από:

- Την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος στα ηλεκτρόδια,
- Τη φύση του υλικού κατασκευής των ηλεκτροδίων,
- Τη φύση των αποτιθεμένων ουσιών· είναι εν γένει εντονότερη, όταν αυτά είναι αέρια.

Παράδειγμα: Σε ηλεκτρόδιο Pt, η υπέρταση του O_2 είναι 0,5-1,5 V, ενώ αυτή του H_2 0,01-0,4 V. Το αντίθετο ισχύει σε ηλεκτρόδια Zn, Pb ή Hg.

Σειρά απόθεσης

Η γνώση της τάσης απόθεσης και της υπέρτασης είναι απαραίτητη για τον ακριβή καθορισμό των συνθηκών πραγματοποίησης ορισμένης ηλεκτρόλυσης.

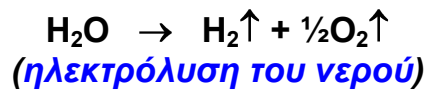
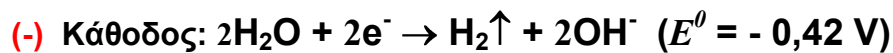
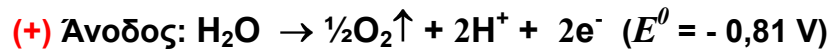
Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρόλυσης, εξάλλου, η οξειδωτική δράση της ανόδου και η αναγωγική δράση της καθόδου είναι δυνατό να επηρεάσει οποιαδήποτε χημικά είδη – ιόντα ή μόρια – τα οποία απαντούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό και μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν. Έτσι:

Τα διάφορα χημικά είδη, που απαντούν στο ηλεκτρολυτικό λουτρό τείνουν εν γένει να αποτεθούν κατά σειράν αυξανόμενης τάσης απόθεσης.

Π.χ. κατά την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος, που περιέχει κατιόντα Zn^{2+} ($+2e^- \rightarrow Zn / E^0 = -0,76 \text{ V}$) και Cu^{2+} ($+2e^- \rightarrow Cu / E^0 = +0,34 \text{ V}$), αποτίθεται πρώτα ο Cu, αφού απαιτείται μικρότερο ποσόν ενέργειας για την αναγωγή των ιόντων του, και ακολούθως – όταν εξαντληθούν τα ιόντα Cu^{2+} από το διάλυμα – αποτίθεται ο Zn.

Αν το ηλεκτρόδιο της ανόδου δεν είναι κατασκευασμένο από ευγενές μέταλλο (όπως είναι ο Pt), αντί απόθεσης είναι δυνατό να λάβει χώρα οξείδωση – και διάλυση – του μετάλλου κατασκευής της. Η διαδικασία αυτή ενίοτε αναστέλλεται εξαιτίας του σχηματισμού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος μιας ουσίας (συνήθως οξειδίου του μετάλλου). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **παθητικοποίηση** της ανόδου.

Διάσπαση του νερού. Στην περίπτωση των υδατικών ηλεκτρολυτικών λουτρών, τα μόρια του νερού είναι δυνατό να οξειδωθούν ή να αναχθούν συνεπεία της δράσης της ανόδου ή της καθόδου αντίστοιχα της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας:



Συμπέρασμα: Κατά την ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων:

- Στην κάθοδο είναι δυνατό να αποτεθούν μόνο τα μέταλλα εκείνα, που έχουν δυναμικό αναγωγής μεγαλύτερο (λιγότερο αρνητικό) από το δυναμικό αναγωγής του νερού (-0,42 V).

Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατή η παρασκευή με ηλεκτρόλυση από υδατικά διαλύματα των ιόντων τους των πολύ αναγωγικών μετάλλων και συγκεκριμένα του Al και όλων των ηλεκτροθετικότερων απ' αυτό μετάλλων (π.χ. K, Ba, Ca, Na, Mg & Al). Αντίθετα, είναι δυνατή η παρασκευή μετάλλων, όπως είναι ο Zn, το Ni, ο Cu, ο Ag, ο Au κ.ά.

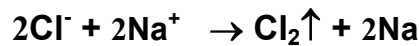
- Στην άνοδο είναι δυνατό να αποτεθούν (ή να διασπασθούν) μόνο τα χημικά είδη εκείνα, τα οποία έχουν δυναμικό αναγωγής μικρότερο (λιγότερο θετικό) από το δυναμικό αναγωγής του O_2 σε H_2O (+0,81 V), που οξειδώνονται, δηλαδή, ευκολότερα από το H_2O .

Στην πράξη, δεν είναι δυνατή η απόθεση του F_2 από τα υδατικά διαλύματα των ανιόντων του, καθώς αυτό χαρακτηρίζεται από σαφώς υψηλότερο δυναμικό αναγωγής. Επίσης, για τον ίδιο λόγο, δεν είναι δυνατή η οξείδωση (διάσπαση) με ηλεκτρόλυση των οξυγονούχων ανιόντων (π.χ. SO_4^{2-} , NO_3^- κ.ά.) – πλην των καρβοξυλικών οξέων (RCOO^-) – από τα υδατικά τους διαλύματα.

Η δυνατότητα απόθεσης αμετάλλων, όπως είναι το Br_2 και το Cl_2 , από τα υδατικά τους διαλύματα, παρά το υψηλότερο δυναμικό αναγωγής τους απ' αυτό του O_2 , οφείλεται στην πολύ υψηλή υπέρταση του O_2 . Ανάλογα, ερμηνεύεται και η δυνατότητα απόθεσης από υδατικά τους διαλύματα μετάλλων, όπως π.χ. Zn & Mn.

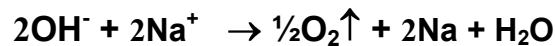
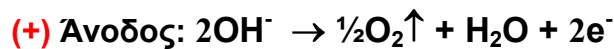
Παραδείγματα ηλεκτρολύσεων• Τήγματα

- Χλωριούχο νάτριο: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



→ Παρασκευή αερίου χλωρίου και μεταλλικού νατρίου.

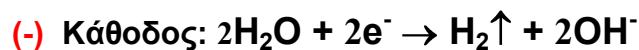
- Υδροξείδιο του νατρίου: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



→ Παρασκευή αερίου οξυγόνου και μεταλλικού νατρίου. Τα δύο ημιστοιχεία πρέπει να διαχωρίζονται με πορώδες διάφραγμα, ώστε να μην έρχεται σε επαφή το παραγόμενο Na στην κάθοδο με το H₂O (υδρατμούς), που σχηματίζεται στην άνοδο, με το οποίο αντιδρά βιαιώς.

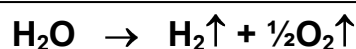
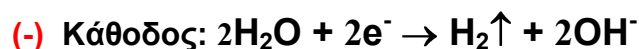
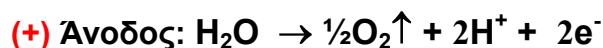
• Υδατικά διαλύματα

- Χλωριούχο νάτριο: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



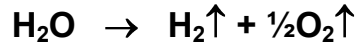
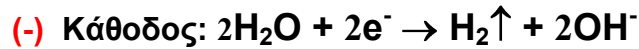
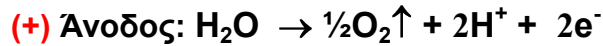
→ Παρασκευή αερίου χλωρίου και αερίου υδρογόνου → αύξηση του pH του ηλεκτρολυτικού λουτρού.

- Φθοριούχο νάτριο: $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



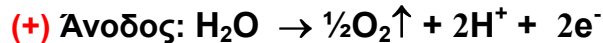
Παρασκευή αερίου οξυγόνου και αερίου υδρογόνου → ηλεκτρόλυση (διάσπαση) του νερού.

- Θειικό νάτριο: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



Παρασκευή αερίου οξυγόνου και αερίου υδρογόνου \rightarrow ηλεκτρόλυση (διάσπαση) του νερού.

- Θειικός χαλκός: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



Παρασκευή αερίου οξυγόνου και μεταλλικού χαλκού \rightarrow Μείωση της συγκέντρωσης – όπως είναι αναμενόμενο – των ιόντων Cu^{2+} του ηλεκτρολυτικού λουτρού με την πάροδο του χρόνου με σύγχρονη μείωση του pH του.

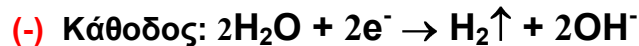
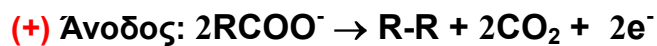
- Θειικός χαλκός: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (ηλεκτρόδια από Cu):



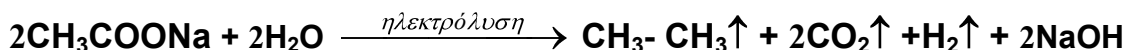
—

Μεταφορά μεταλλικού χαλκού από την άνοδο στην κάθοδο με ταυτόχρονη διατήρηση σταθερής της συγκέντρωσης των ιόντων Cu^{2+} του ηλεκτρολυτικού λουτρού \rightarrow **Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός μετάλλων.**

- Άλατα καρβοξυλικών οξέων: $\text{RCOONa} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{RCOO}^-$ (αδρανή ηλεκτρόδια):



Παρασκευή αλκανίων με διπλάσιο αριθμό ατόμων άνθρακα απ' αυτόν του αλκυλίου του άλατος και αερίων CO_2 και H_2 . Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως για την (εργαστηριακή) παρασκευή αιθανίου:



Εφαρμοσμένη ηλεκτροχημεία

Η εφαρμοσμένη ηλεκτροχημεία αξιοποιεί τα δεδομένα της θεωρητικής ηλεκτροχημείας για την αντιμετώπιση συναφών πρακτικών προβλημάτων και την ανάπτυξη διατάξεων και συστημάτων σε βιομηχανική κλίμακα. Συγκεκριμένα μελετά κυρίως:

- Την ανάπτυξη πρακτικών ηλεκτρικών στοιχείων (πηγών ηλεκτρικής ενέργειας) και τις συνθήκες καλλίτερης λειτουργίας τους
- Το φαινόμενο της διάβρωσης και τις μεθόδους προστασίας των υλικών απ' αυτήν.
- Τις ηλεκτροχημικές μεθόδους βιομηχανικής παραγωγής χρήσιμων προϊόντων, συνδυάζοντας το κατά το δυνατό χαμηλότερο κόστος με την ικανοποίηση στο μέγιστο βαθμό των απαιτήσεων της κατανάλωσης (← αριστοποίηση).
- Τις μεθόδους παραγωγής χρήσιμων προϊόντων σε υψηλές θερμοκρασίες (← ηλεκτροθερμία).

Γαλβανικά στοιχεία: πηγές ηλεκτρικής ενέργειας

Τα πρακτικά φορητά ηλεκτρικά (γαλβανικά) στοιχεία χρησιμοποιούν χημικές ουσίες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Στα πρωτογενή ηλεκτρικά στοιχεία, τα οποία παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, καταναλώνοντας ορισμένες χημικές ουσίες, οι οποίες έχουν εισαχθεί σ' αυτά κατά την κατασκευή τους (ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία) ή εισάγονται συνεχώς σ' αυτά κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους (στοιχεία καυσίμου) (μη αντιστρεπτές πηγές ηλεκτρικής ενέργειας).

- Στα δευτερογενή ηλεκτρικά στοιχεία, τα οποία είναι δυνατό να φορτίζονται (δηλαδή να αποθηκεύεται σ' αυτά ηλεκτρική ενέργεια με τη μορφή χημικής ενέργειας) και να εκφορτίζονται (δηλαδή να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια δαπάναις της χημικής ενέργειας, που έχουν αποθηκευμένη) πολλές φορές, γεγονός που εξασφαλίζει τη μακροχρόνια λειτουργία τους (αντιστρεπτές πηγές ηλεκτρικής ενέργειας). Σ' αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι συσσωρευτές (μπαταρίες) αυτοκινήτων και οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες οικιακής κλπ. χρήσης.

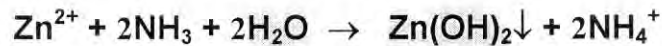
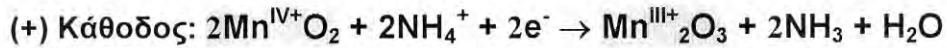
Πρωτογενή ηλεκτρικά στοιχεία.

Ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία. Το υγρό ηλεκτρικό στοιχείο Ντάνιελ (βλ. σελ. 340) δεν βρίσκει πρακτική εφαρμογή, επειδή είναι ιδιαίτερος δύσχρηστο εξ αιτίας των υγρών, που περιέχει. Η αντικατάσταση του υγρού ηλεκτρολύτη από άλλον σε πολτώδη μορφή με χρήση κατάλληλου συνδετικού υλικού (π.χ. άμυλου) οδήγησε στην ανάπτυξη των ξηρών ηλεκτρικών στοιχείων. Τα πιο διαδεδομένα ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία είναι τα ακόλουθα:

- Ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία Λεκλανσέ (Georges Leclanché / 1866). Πρόκειται για τις κοινές ηλεκτρικές στήλες, που χρησιμοποιούνται στους ηλεκτρικούς φανούς κ.α.

Χαρακτηριστικά

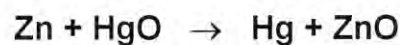
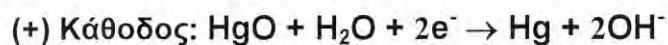
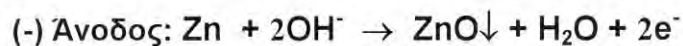
- άνοδος: δοχείο (περίβλημα) Zn.
- κάθοδος: γραφίτης (αδρανής).
- Ηλεκτρολύτης (σε πολτώδη μορφή): MnO_2 , NH_4Cl , H_2O , ανθρακας με τη μορφή λεπτών κόκκων και συνδετικό υλικό (π.χ. άμυλο).
- ΗΕΔ: ~ 1,5 V.

Λειτουργία στοιχείου Λεκλανσέ: ηλεκτροχημική αντίδραση

- Ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία υδραργύρου. Ανάλογα του στοιχείου Λεκλανσέ αλλά μεγαλύτερης διάρκειας ζωής, χρησιμοποιούμενα στην ηλεκτρονική και την ιατρική τεχνολογία.

Χαρακτηριστικά

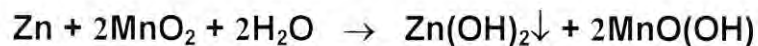
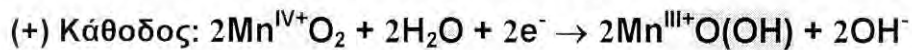
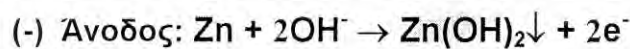
- άνοδος: αμάλαμα Zn.
- κάθοδος: δοχείο (περίβλημα) από χάλυβα
- Ηλεκτρολύτης (σε πολτώδη μορφή): HgO, ZnO, ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον.
- ΗΕΔ: 1,35 V.

Λειτουργία στοιχείου υδραργύρου: ηλεκτροχημική αντίδραση

- Αλκαλικά στοιχεία. Διαφέρουν από τα στοιχεία Λεκλανσέ ως προς τη σύσταση του ηλεκτρολύτη, που περιέχει αντί NH₄Cl KOH ή NaOH (γεγονός στο οποίο οφείλουν την ονομασία τους). Παρέχουν ΗΕΔ ~1.54 V.

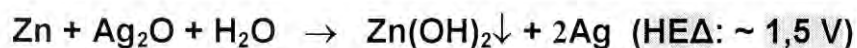
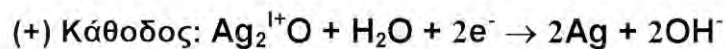
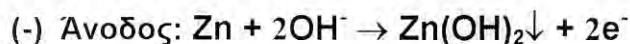
Τα αλκαλικά ηλεκτρικά στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (ο Zn δεν έρχεται σε επαφή με το όξινο περιβάλλον που δημιουργεί το NH_4Cl) και καλλίτερη εν γένει συμπεριφορά (παρέχουν σταθερότερα ρεύματα) από τα στοιχεία Λεκλανσέ αλλά χαρακτηρίζονται από υψηλότερο κόστος (λήψη μέτρων για την αποφυγή διαρροής του KOH).

Λειτουργία αλκαλικού στοιχείου: ηλεκτροχημική αντίδραση



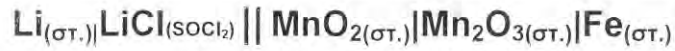
- Στοιχεία αργύρου. Πρόκειται για τις μπαταρίες, που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά ρολόγια κ.ά. ηλεκτρονικές μικροσυσκευές. Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από μεταλλικό Zn, ενώ το υλικό της καθόδου είναι οξείδιο του αργύρου (Ag_2O) σε επαφή με αλκαλικό λουτρό.

Λειτουργία στοιχείου αργύρου: ηλεκτροχημική αντίδραση



- Στοιχεία λιθίου. Το Li είναι το μέταλλο, που συνδυάζει τη μικρότερη πυκνότητα με τον ισχυρότερο αναγωγικό χαρακτήρα. Έτσι μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την κατασκευή μικρού μεγέθους και ελαφρών στοιχείων μεγάλης ισχύος και διάρκειας ζωής (> 5 έτη), κατάλληλων για ρολόγια, φωτογραφικές μηχανές κ.ά.

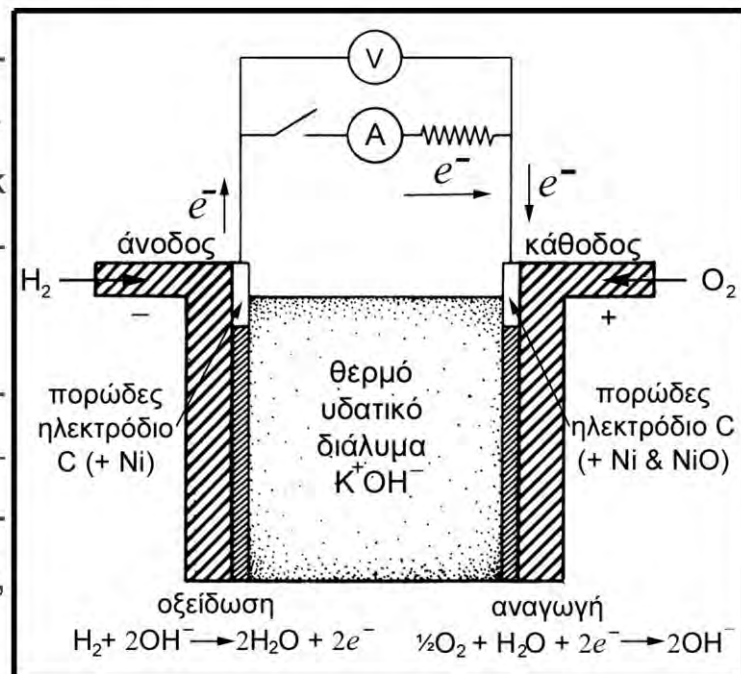
Η άνοδος αποτελείται από μεταλλικό Li, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου είναι κατασκευασμένο από χάλυβα. Ως ηλεκτρολύτη περιέχει LiCl διαλυμένο σε θειονυλοχλωρίδιο (SOCl₂):



Στοιχεία καυσίμου. Είναι διατάξεις, οι οποίες επιτρέπουν τη μετατροπή της θερμότητας καύσης σε ηλεκτρική ενέργεια. Η απόδοσή τους μπορεί να φθάσει μέχρι 75%!

Χρησιμοποιούν ως καύσιμο H₂, υδρογονάνθρακες (φυσικό αέριο), κωκ κλπ., ενώ ως οξειδωτικό μέσον O₂ ή αέρα.

Τα στοιχεία καυσίμου αποτελούν πηγές ηλεκτρικής ενέργειας κατάλληλες για διαστημόπλοια, πυραύλους, κλπ.

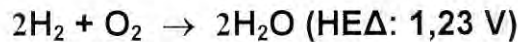
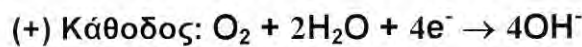
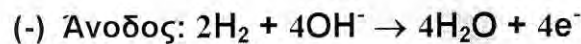


Στο παραπάνω Σχήμα απεικονίζεται ο απλούστερος τύπος στοιχείου καυσίμου με βάση το H₂ και το O₂:

Τα αέρια διοχετεύονται και διαχέονται στο ηλεκτρολυτικό λουτρό, που είναι ένα θερμό διάλυμα KOH. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από αδρανές υλικό, συνήθως από πορώδη γραφίτη, στο εσωτερικό του οποίου έχει διασπαρεί ένας κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης, όπως Pt, Ni ή Rh.

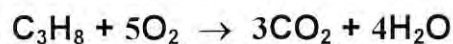
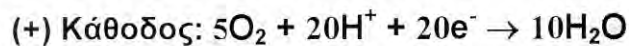
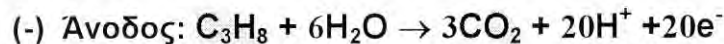
Σε αντίθεση με τα άλλα πρωτογενή στοιχεία, στα στοιχεία καυσίμο δεν υφίσταται αποθηκευμένη χημική ενέργεια: τα αντιδραστήρι (καύσιμο / O₂) διαβιβάζονται συνεχώς κατά τη διάρκεια λειτουργίας του στοιχείου, ενώ συγχρόνως απομακρύνονται τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης (H₂O, CO₂).

Λειτουργία στοιχείου καυσίμου υδρογόνου-οξυγόνου



Αποτελεσματικότερο είναι το στοιχείο καυσίμου C₃H₈ / O₂:

Λειτουργία στοιχείου καυσίμου προπανίου-οξυγόνου



Ηλεκτρικά χέλια

Το ηλεκτρικό χέλι (*electrophorus electricus*) συνιστά ένα ζωντανό στοιχείο καυσίμου, που χρησιμοποιεί ως καύσιμο την τροφή του. Ζει στον Αμαζόνιο και το μήκος του είναι ~ 1 m. Το σώμα του διαθέτει μια συστοιχία βιολογικών γαλβανικών στοιχείων με ΗΕΔ ~ 0,15 V το καθένα. Το κεφάλι του αποτελεί την κάθοδο (+), ενώ η ουρά του την άνοδο (-) με αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού ανάμεσά τους ~ 350 V!

Δευτερογενή ηλεκτρικά στοιχεία.

Τα δευτερογενή ηλεκτρικά στοιχεία λειτουργούν ως γαλβανικά στοιχεία, όταν εκφορτίζονται (παράγουν ηλεκτρική ενέργεια), και ως ηλεκτρολυτικές κυψελίδες, όταν φορτίζονται (αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια, συνδεόμενα με εξωτερική πηγή).

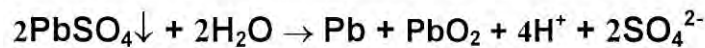
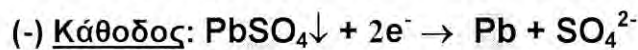
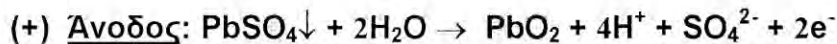
- Συσσωρευτές μολύβδου. Πρόκειται για τις κοινές μπαταρίες των αυτοκινήτων. Αποτελούν συνδυασμό 6 ή 12 όμοιων στοιχείων συνδεδεμένων εν σειρά, παρέχοντας ΗΕΔ 12 V και 24 V αντίστοιχα (η ΗΕΔ κάθε στοιχείου είναι 2 V). Είναι δυνατό, έστω και για σύντομα χρονικά διαστήματα, να αποδώσουν ρεύματα πάνω από 650 A! (ισχύς 7,8 kW), τα μεγαλύτερα, που επιτυγχάνονται από οποιοδήποτε άλλο ηλεκτρικό στοιχείο, απαραίτητα, πάντως, για την εκκίνηση του αυτοκινήτου.

Χαρακτηριστικά

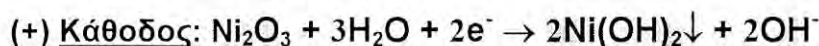
- Άνοδος: σπογγώδης μεταλλικός Pb
- Κάθοδος: Pb επικαλυμμένος από PbO₂.
- Ηλεκτρολύτης: ~ 38% κ.β. H₂SO₄ ($\rho \approx 1,2 \text{ g/ml}$)

Η λειτουργία ενός συσσωρευτή Pb αναστέλλεται:

- Προσωρινά, σε χαμηλές θερμοκρασίες (← αύξηση του ιξώδους του ηλεκτρολύτη → μείωση της ευκινησίας των ιόντων).
- Οριστικά, λόγω δένδριτικής ηλεκτραπόθεσης Pb στα ηλεκτρόδια (→ εσωτερικά βραχυκυκλώματα).

Συσσωρευτές μολύβδου: ηλεκτροχημικές αντιδράσεις▪ Εκφόρτιση▪ Φόρτιση

- Αλκαλικοί συσσωρευτές. Ανακαλύφθηκαν από τον Έντισον (Thomas A. Edison) και χρησιμοποιούνται επίσης στα αυτοκίνητα. Περιέχουν υδατικό διάλυμα ΚΟΗ ως ηλεκτρολυτικό λουτρό. Η άνοδος είναι κατασκευασμένη από Fe, και η κάθοδος από Ni₂O₃:

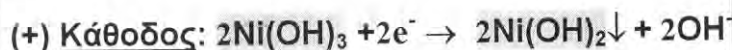
Αλκαλικοί συσσωρευτές: ηλεκτροχημικές αντιδράσεις▪ Εκφόρτιση▪ Φόρτιση

(οι αντίστροφες αντιδράσεις)

- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (“nicad”). Χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές και οικιακής χρήσης συσκευές. Παρέχουν ΗΕΔ 1,2-1,4 V και συνδέονται εν σειρά σε συστοιχίες για τη λήψη της επιθυμητής τάσης. Φέρουν ηλεκτρόδια από χάλυβα και έχουν ως ηλεκτρολύτη διάλυμα ΚΟΗ.

Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

▪ Εκφόρτιση



▪ Φόρτιση

(Οι αντίστροφες αντιδράσεις)

Το $\text{Cd}(\text{OH})_2$ και το $\text{Ni}(\text{OH})_2$ αποτίθενται στα χαλύβδινα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και είναι, έτσι διαθέσιμα κατά τη φόρτιση της μπαταρίας. Η μη έκλυση αερίων επιτρέπει την κατασκευή της με τη μορφή κλειστού δοχείου, όπως των ξηρών στοιχείων.

- Συσσωρευτές “στερεάς κατάστασης” λιθίου. Διαθέτουν, σε αντίθεση με τα άλλα πρωτογενή ή δευτερογενή στοιχεία, στερεό, αντί υγρού ή πολτώδους, ηλεκτρολύτη. Έχουν ως άνοδο μεταλλικό Li και κάθοδο TiS_2 ή V_6O_{13} .

Τα δύο ηλεκτρόδια χωρίζονται μεταξύ τους από ένα στερεό πολυμερές υλικό, που επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων αλλά όχι και των ηλεκτρονίων. Η διέλευση του ρεύματος μέσα από τον κρύσταλλο εξασφαλίζεται από τη διάχυση των ιόντων Li^+ . Παρέχουν ΗΕΔ μέχρι και 3 V, ενώ μπορούν να επαναφορτισθούν κατά παρόμοιο τρόπο με τους συσσωρευτές μολύβδου. Οι συσσωρευτές Li χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό αξιοπιστίας και μεγάλη διάρκεια ζωής, γεγονός που τους καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμους σε πολλές εφαρμογές.

Λειτουργία
στοιχείου
λιθίου:



Διάβρωση

Ορισμός: Ως **διάβρωση** χαρακτηρίζεται η αλλοίωση της σύστασης και της δομής ενός υλικού ως αποτέλεσμα της επίδρασης ποικίλων εξωτερικών παραγόντων.

Η διάβρωση αποτελεί μια ιδιαιτέρως ανεπιθύμητη διαδικασία, επειδή οδηγεί σε σημαντική απώλεια υλικών και σε καταστροφή των κατασκευών. Το φαινόμενο έχει αποτελέσει και εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο έρευνας όσον αφορά, αφενός μεν τα αίτια, που τό προκαλούν, και τους μηχανισμούς του, και αφετέρου τις μεθόδους **προστασίας** των κατασκευών απ' αυτό.

Η πιο διαδεδομένη περίπτωση διάβρωσης είναι εκείνη των μεταλλικών κατασκευών, η οποία και θα περιγραφεί στη συνέχεια. Όμως, σημαντική επίσης είναι και η διάβρωση:

- Του σκυροδέματος (beton) και των κονιαμάτων,
- Των κεραμικών υλικών (όπως τούβλων, κεραμιδιών κ.ά.),
- Των μαρμάρων (← αλλοίωση / καταστροφή αρχαίων μνημείων),
- Των γύψινων κατασκευών,
- Του καουτσούκ,
- Των επιχρισμάτων και των βαφών,
- Των πλαστικών υλικών και
- Του ξύλου.

Οι κυριότεροι παράγοντες της διάβρωσης (**διαβρωτικά μέσα**) είναι:

- Ορισμένα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα (όπως O_2 , CO_2 , ρύποι κ.ά.),
- Το νερό της βροχής (που περιέχει ίχνη HNO_3 και H_2SO_4 ← όξινη βροχή),
- Το θαλασσινό νερό.

Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων εμφανίζεται με τις ακόλουθες μορφές:

- Ως *γενική* ή *ομοιόμορφη διάβρωση*, η οποία επεκτείνεται σε όλη τη μάζα του μετάλλου,
- Ως *περικρυσταλλική διάβρωση*, η οποία εκδηλώνεται στα περατωτικά (διαχωριστικά) όρια των κόκκων (κρυσταλλιτών) του μετάλλου, και
- Ως *διάβρωση με βελονισμούς*, η οποία εμφανίζεται σε ορισμένα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας, όπου υφίστανται αταξίες στην κατασκευή του κρυσταλλικού πλέγματος.

Έχουν επιβεβαιωθεί ποικίλοι μηχανισμοί για την περιγραφή των διαφόρων περιπτώσεων διάβρωσης των μεταλλικών κατασκευών. Ο σημαντικότερος απ' αυτούς τους μηχανισμούς είναι η *ηλεκτροχημική διάβρωση*, η οποία και θα περιγραφεί στη συνέχεια.

Ηλεκτροχημική διάβρωση: οφείλεται στην ανάπτυξη τοπικά (σε θέσεις αταξιών: ολισθήσεων, προσμίξεων κλπ.) γαλβανικών στοιχείων. Η προσβολή της μεταλλικής επιφάνειας αρχίζει από τις περιοχές της, που δρουν ως *άνοδοι*, δηλαδή *οξειδώνονται*.

Άλλοι μηχανισμοί διάβρωσης των μεταλλικών κατασκευών είναι:

- Η (καθαρά) **χημική διάβρωση** (όπως π.χ. η διάβρωση ενός ελάσματος Zn ως αποτέλεσμα της επίδρασης υδροχλωρικού οξέως),
- Η **βιοχημική διάβρωση**, εξαιτίας της δράσης μικροοργανισμών,
- Η **μηχανική διάβρωση**, η οποία μπορεί να οφείλεται στην τριβή, στην μηχανική καταπόνηση ή στη λειτουργία του υλικού υπό μηχανική τάση.
- Η **μηχανοχημική διάβρωση**, συνδυασμός χημικής και μηχανικής διάβρωσης.

Παράδειγμα ηλεκτροχημικής διάβρωσης:

Διάβρωση σιδηρών / χαλύβδινων επιφανειών από τον αέρα (← O₂, CO₂) και την υγρασία (← H₂O).

Ο σίδηρος, κατά την παραμονή του μέσα σε καθαρό νερό, πρακτικά δεν οξειδώνεται (δεν σκουριάζει), επειδή ο οξειδωτικός χαρακτήρας του νερού είναι πολύ ασθενής. Πράγματι, για να εκτιμηθεί το αποτέλεσμα της επαφής Fe – H₂O, θα πρέπει να συγκριθούν τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ημιστοιχείων:



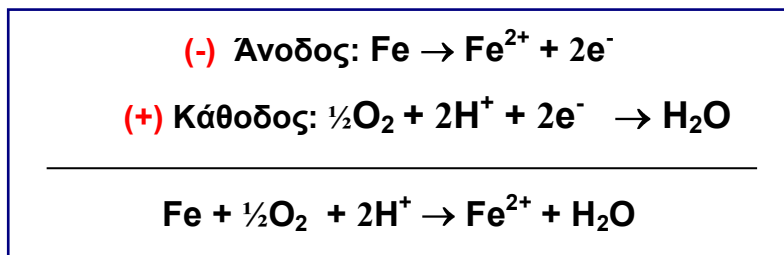
[Προσοχή! Το κανονικό δυναμικό της δεύτερης ημιαντίδρασης, αναφερόμενο σε pH = 14 ($\alpha_{\text{OH}^-} = 1$), είναι -0,83 V. Το καθαρό νερό, όμως, είναι ουδέτερο, έχει, δηλαδή, pH = 7].

Οι σχεδόν ίδιες τιμές δυναμικών των δύο παραπάνω ημιαντιδράσεων φανερώνουν ότι ο Fe παραμένει πρακτικά αναλλοίωτος στο καθαρό νερό (δεν διαβρώνεται). Έτσι, είναι κατάλληλος π.χ. για την κατασκευή σωλήνων διανομής πόσιμου νερού.

Αν, όμως, στο νερό υπάρχει διαλυμένη ικανή ποσότητα αερίου O_2 , η δεύτερη από τις παραπάνω ημιαντιδράσεις αντικαθίσταται από την εξής:



Η κατάσταση αυτή υφίσταται κατά την παραμονή μιας σιδερένιας κατασκευής στον αέρα παρουσία υγρασίας. Κάτω από ένα μικροσκοπικό σταγονίδιο νερού, αποτεθειμένου στην επιφάνεια του σιδήρου, αναπτύσσεται το γαλβανικό στοιχείο:



Στην πράξη, τα ηλεκτρόνια, που τοπικά απελευθερώνονται κατά την οξείδωση των ατόμων του σιδήρου, κυκλοφορούν στο εσωτερικό του μετάλλου, μέχρις ότου συναντήσουν και ανάγουν ένα μόριο O_2 , προσροφημένου στην επιφάνειά του.

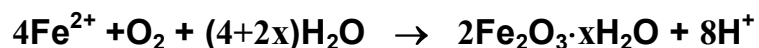
Η ΗΕΔ, εξάλλου, του αναπτυσσόμενου γαλβανικού στοιχείου είναι μεγαλύτερη από $+0,44 + (+0,82) = 1,26 \text{ V}$, επειδή το pH είναι οπωσδήποτε μικρότερο από 7, λόγω της παρουσίας CO_2 στον αέρα, το οποίο διαλύεται στο νερό και παρέχει H^+ :



Τα κατιόντα Fe^{2+} είναι δυνατό να οξειδωθούν περαιτέρω σε Fe^{3+} :



τα οποία τελικά παρέχουν ένυδρο τριοξειδίο του σιδήρου (*σκωρία*), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σκωρία δρα αυτοκαταλυτικά, επιταχύνοντας τη διαδικασία της διάβρωσης. Το φαινόμενο επιτείνεται περαιτέρω παρουσία αλάτων, καθώς έτσι αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού.

Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Εκτός από το σίδηρο, ηλεκτροχημική διάβρωση υφίστανται τα περισσότερα μέταλλα κατά την επαφή τους με ορισμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Έτσι, το Al, σταθερό κατά την παραμονή του στον αέρα ή στο πόσιμο νερό, λόγω σχηματισμού στην επιφάνειά του προστατευτικού στρώματος οξειδίου του (Al_2O_3), διαβρώνεται έντονα κατά την επαφή του με το θαλασσινό νερό εξ αιτίας της απομάκρυνσης αυτού του στρώματος.

Ο Cu, εξάλλου, διαβρώνεται αργά από τον αέρα και την υγρασία, ενώ αποτίθεται στην επιφάνειά του ένα πράσινο προστατευτικό στρώμα CuCO_3 , γνωστό ως **πατίνα** χαλκού. Ο Ag, τέλος, μαυρίζει κατά την παραμονή του στον αέρα (← ασημικά) λόγω του σχηματισμού, εξαιτίας της επιφανειακής διάβρωσης, ενός στρώματος Ag_2S .

Οι σημαντικότερες μέθοδοι, που εφαρμόζονται για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, είναι οι ακόλουθες:

- Η **επικάλυψη με αντισκωριακές βαφές**. Η μέθοδος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι, αν προκληθεί μια, έστω και πολύ μικρή, αμυχή, η περιοχή αυτή είναι ευάλωτη στη διάβρωση, η οποία επεκτείνεται γρήγορα κάτω από το στρώμα της βαφής, καταστρέφοντας τελικώς τη μεταλλική επιφάνεια.
- Η **παθητικοποίηση** της επιφάνειας, δηλαδή η δημιουργία πάνω σ' αυτήν ενός λεπτού, προστατευτικού στρώματος οξειδίου. Η παθητικοποίηση πολλών μετάλλων είναι δυνατό να επιτευχθεί με κατεργασία τους με κάποιο ισχυρό οξειδωτικό μέσον, όπως είναι π.χ. ένα πυκνό διάλυμα HNO_3 ή ένα διάλυμα χρωμικών ή διχρωμικών ανιόντων. Έτσι, είναι δυνατή η φύλαξη πυκνού HNO_3 σε δοχεία από αλουμίνιο: δημιουργείται στρώμα οξειδίου, που εμποδίζει την περαιτέρω προσβολή του μετάλλου από το οξύ.

Η παθητικοποίηση μιας μεταλλικής επιφάνειας είναι επίσης δυνατό να επιτευχθεί δια της ηλεκτρολυτικής οδού: Το μέταλλο αποτελεί την άνοδο μιας κατάλληλα διαμορφωμένης για το σκοπό αυτό ηλεκτρολυτικής κυψελίδας. Το οξειδίο καλύπτει την επιφάνεια με ένα συνεχές στρώμα, μειώνοντας δραστικά την ταχύτητα της περαιτέρω οξειδωσης. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται **ανοδίωση**, και εφαρμόζεται κατά κύριο στο Al αλλά και σε ορισμένα άλλα μέταλλα, όπως το Cr, το Ni, το Ti κλπ. Είναι, όμως, εντελώς ακατάλληλη π.χ. για το Fe: η μη συνεκτική δομή του οξειδίου του δεν τον προστατεύει από την περαιτέρω προσβολή.

- Η εφαρμογή **μεταλλικών επικαλύψεων (επιμεταλλώσεων)**. Συνίσταται στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου στην μεταλλική επιφάνεια, που πρέπει να προστατευθεί. Πραγματοποιείται με:
 - Εμβάπτιση σε τήγμα μετάλλου ή με:
 - Ηλεκτρόλυση → **ηλεκτραπόθεση** (βλ. σελ. 195).

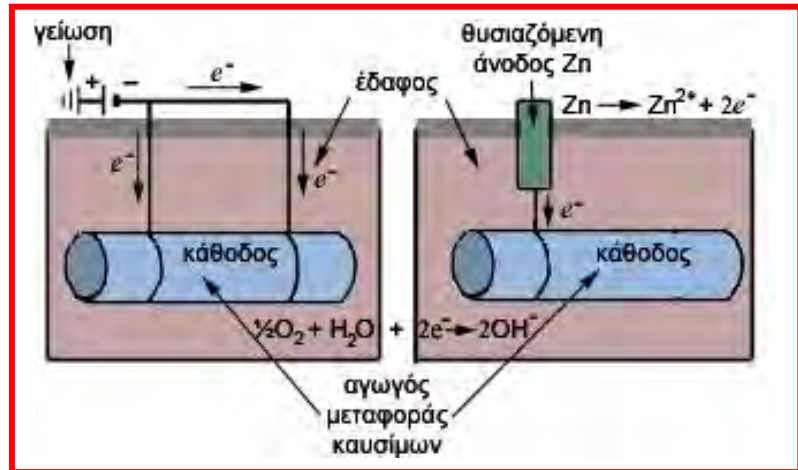
Για τις μεταλλικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται:

- Ευγενή μέταλλα (π.χ. Au → επιχρύσωση), ή
- Μέταλλα, που παθητικοποιούνται [π.χ. Sn → επικασσιτέρωση (→ κονσέρβες), Zn → επιψευδαργύρωση ή γαλβανισμός, Cr → επιχρωμίωση, Ni → επινικέλωση κ.ά.].

Στην περίπτωση της επικασσιτέρωσης του Fe, η προστασία υφίσταται όσο το στρώμα του Sn παραμένει ανέπαφο. Αν κάπου αυτό απομακρυνθεί, ο Fe σκουριάζει ταχύτατα, καθώς οξειδώνεται ευκολότερα από τον Sn. Κατά την επιψευδαργύρωση, αντίθετα, η προστασία διατηρείται ακόμη και τότε, καθώς ο Zn, που οξειδώνεται ευκολότερα, αποτελεί την άνοδο και ο Fe την κάθοδο του αναπτυσσόμενου γαλβανικού στοιχείου.

- Η **καθοδική προστασία**: η μεταλλική κατασκευή, που πρόκειται να προστατευθεί, αποτελεί την κάθοδο γαλβανικού στοιχείου. Αυτό επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

- Με σύνδεσή της με ένα λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως ο Zn ή το Mg, που αποτελεί την άνοδο, του γαλβανικού στοιχείου → **θυσιαζόμενη άνοδος**.



- Με σύνδεσή της με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος (ο θετικός πόλος της πηγής γειώνεται).

Και στις δύο μεθόδους, τα ηλεκτρόνια, που παρέχονται στην κατασκευή, π.χ. έναν αγωγό μεταφοράς καυσίμων, αποτρέπουν τη διάβρωσή της.

Εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

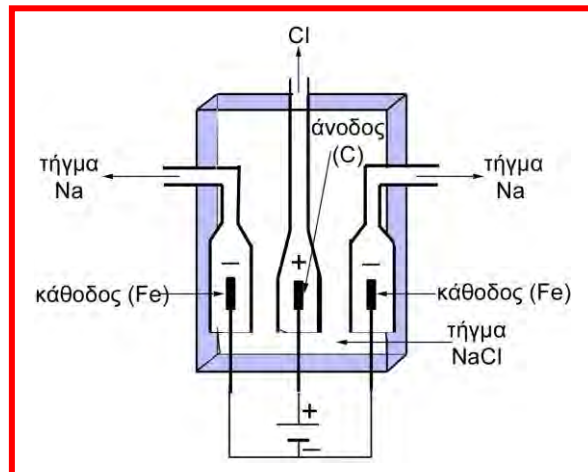
Οι σημαντικότερες απ' αυτές είναι:

- Η **ηλεκτρολυτική παρασκευή μετάλλων**.

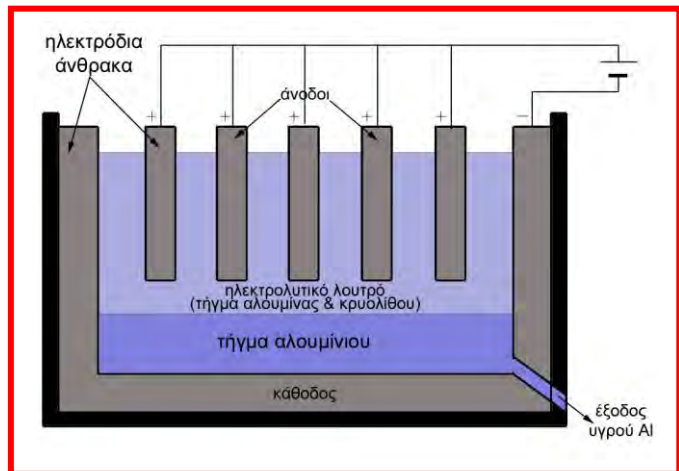
Παραδείγματα:

- Παρασκευή μεταλλικού να-

τρίου: Πραγματοποιείται (βλ. σελ. 176) ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl (σ.τ. 801 °C). Χρησιμοποιείται στην πράξη η ηλεκτρολυτική κυψελίδα του διπλανού Σχήματος → **μέθοδος Ντάουνς** (Downs). Ως παραπροϊόν λαμβάνεται αέριο χλώριο.

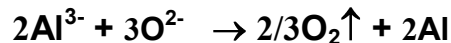
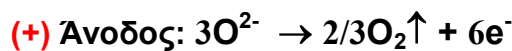


- **Παραγωγή αλουμινίου (Al):** Εξ αιτίας του ισχυρού ηλεκτροθετικού χαρακτήρα του, το Al δεν αποτίθεται με ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων αλάτων του (βλ. σελ. 175) παρά μόνο τηγμάτων ενώσεών του.



Τα μεταλλεύματα του αλουμινίου περιέχουν ως κύριο συστατικό τους την αλουμίνα (Al_2O_3), που τήκεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (πάνω από τους $2000\text{ }^\circ\text{C}$) \rightarrow απαγορευτικά υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας της αντίστοιχης βιομηχανικής εγκατάστασης.

Σύμφωνα με τη **μέθοδο Χωλ** (Charles Hall / 1889), η αλουμίνα αναμιγνύεται με ορυκτό κρυόλιθο (Na_3AlF_6), με τον οποίο δημιουργεί **ευτηκτικό μίγμα**, επιτρέποντας τη λειτουργία της αντίστοιχης ηλεκτρολυτικής κυψελίδας (βλ. παραπάνω Σχήμα) στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα, είναι οι ακόλουθες:

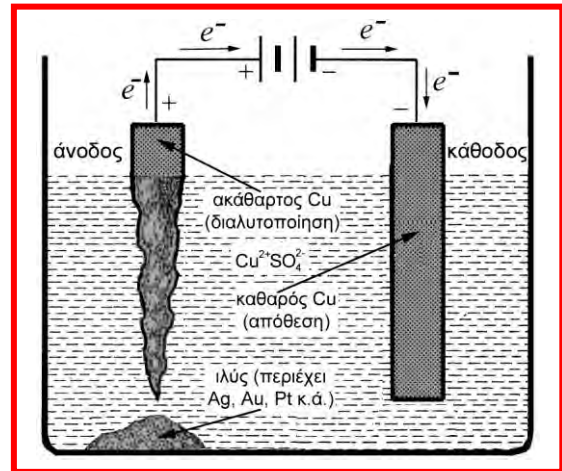


Χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια άνθρακα (από κωκ πετρελαίου), τα οποία κατά διαστήματα αντικαθίστανται λόγω φθοράς τους από το εκλυόμενο στην άνοδο O_2 .

Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις ο κρυόλιθος έχει αντικατασταθεί από ένα συνθετικό μίγμα NaF , CaF_2 & AlF_3 , το οποίο παρέχει τήγμα χαμηλότερης θερμοκρασίας ($\sim 980\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow μικρότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας) και πιο ελαφρύ, γεγονός που διευκολύνει τον αποχωρισμό του τετηγμένου μετάλλου.

- **Ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός μετάλλων.**

Ορισμένα μέταλλα, όπως ο Cu (βλ. σελ. 177), είναι δυνατό να ληφθούν σε κατάσταση υψηλής καθαρότητας (έως 99,96 %) με ηλεκτρόλυση. Έτσι, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από το ίδιο το μέταλλο, εμβαπτισμένα σ' ένα υδατικό διάλυμα άλατός του. Ως άνοδος τίθεται το προς καθαρισμό μέταλλο και ως κάθοδος μέταλλο υψηλής καθαρότητας.



Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το ακάθαρμο μέταλλο οξειδώνεται στην άνοδο, διαλυτοποιείται και μεταφέρεται στην κάθοδο, όπου αποτίθεται σε καθαρή μορφή. Τα ηλεκτροθετικότερα απ' αυτό μέταλλα (π.χ. Fe, Zn κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του Cu) παραμένουν στο διάλυμα με τη μορφή των ιόντων τους, ενώ τα ευγενέστερα (π.χ. Ag, Au, Pt) καθιζάνουν στην περιοχή της ανόδου με τη μορφή ιλύος. Η ανάκτησή τους σε επόμενη φάση και η εξαγορά τους καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του κόστους της διαδικασίας του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού.

- Η **ηλεκτραπόθεση μετάλλων**. Με τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης είναι δυνατή η εφαρμογή **μεταλλικών επικαλύψεων** πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες κυρίως για την προστασία τους από τη διάβρωση ή και για διακοσμητικούς λόγους. Παραδείγματα αποτελούν η ηλεκτρολυτική επιψευδαργύρωση, επινικέλωση, επιχρωμίσωση, επιχρύσωση κ.ά. Η επιφάνεια, που πρόκειται να επιμεταλλωθεί, αποτελεί την κάθοδο της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας.

Η μέθοδος της ηλεκτραπόθεσης μπορεί επίσης να εφαρμοσθεί και για την παρασκευή λεπτών υμενίων μετάλλων και ημιαγωγών, που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές κλπ. διατάξεις.

VIII. ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ & ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Φωτοχημεία

Ορισμός: Η **φωτοχημεία** είναι η περιοχή της Χημείας, που έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των φαινομένων, τα οποία συνδέονται:

- Με την πρόκληση χημικών μεταβολών ως αποτέλεσμα της απορρόφησης φωτεινής (ηλεκτρομαγνητικής) ακτινοβολίας (φωτονίων), που συνήθως αντιστοιχεί στην ορατή ή την υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.
- Με την εκπομπή φωτεινής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια μιας χημικής μεταβολής (**← φωταύγεια**).

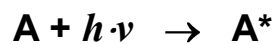
Οι χημικές αντιδράσεις, που συνδέονται με την απορρόφηση ή την εκπομπή φωτονίων, ονομάζονται **φωτοχημικές αντιδράσεις**.

Παρατηρήσεις:

- Κατά την απορρόφηση φωτονίων από ένα αντιδρών σύστημα, τα αντιδρώντα μόρια αποκτούν την απαιτούμενη **ενέργεια ενεργοποίησης** για τη μετατροπή τους στα προϊόντα της αντίδρασης (σε αντίθεση με τις συνήθεις “θερμικές” αντιδράσεις, κατά τις οποίες αυτή προσφέρεται μέσω των ενεργών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων) (βλ. σελ. 109 & 116). Έτσι, το στάδιο της ενεργοποίησης μιας φωτοχημικής αντίδρασης είναι περισσότερο εκλεκτικό, καθώς η ενέργεια ενός φωτονίου συνήθως επαρκεί μόνο για την πραγματοποίηση μιας συγκεκριμένης αντίδρασης.
- Εφόσον κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης προκύπτουν μόρια σε κατάσταση διέγερσης, αυτά είναι δυνατό να αποδιεγερθούν – εκτός των άλλων – και με εκπομπή φωτονίων.

Νόμοι της φωτοχημείας

- **Νόμος της φωτοχημικής ενεργοποίησης** των Γκρότους-Ντράπερ (Grotthuss-Draper / 1818): “Από τη φωτεινή ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει πάνω σε μια ουσία, μόνο το τμήμα της, που απορροφάται απ’ αυτήν, μπορεί να προκαλέσει χημικές μεταβολές”.
- **Νόμος της φωτοχημικής ισοδυναμίας** των Σταρκ-Αϊνστάιν (Stark-Einstein / 1908-1912): “Η ενεργοποίηση (διέγερση) ενός μορίου πραγματοποιείται με απορρόφηση ενός μόνο φωτονίου”:



Με βάση το νόμο της φωτοχημικής ισοδυναμίας ορίζεται η **κβαντική απόδοση** (Φ) μιας φωτοχημικής αντίδρασης ως ο λόγος του αριθμού των καταναλισκόμενων ή παραγόμενων μορίων κατά τη διάρκεια μιας φωτοχημικής αντίδρασης προς τον αριθμό των απορροφώμενων φωτονίων.

- **Νόμος της απορρόφησης της ακτινοβολίας** των Λαμπέρ-Μπέερ (Lambert-Beer / 1768-1852): “Η εξασθένιση, που υφίσταται μια ακτινοβολία, όταν διέρχεται μέσα από ένα υλικό, είναι ανάλογη του πάχους του”:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot x \quad (\text{XIII})$$

όπου I_0 είναι η αρχική ένταση της ακτινοβολίας, που προσπίπτει σ’ ένα στρώμα υλικού πάχους x , I η έντασή της μετά την έξοδό της απ’ αυτό και α σταθερά, γνωστή ως **συντελεστής εξασθένισης** ή **απορρόφησης**. Ο λόγος I_0/I ονομάζεται **απορροφητικότητα**.

Στα διαλύματα, όταν ο διαλύτης δεν απορροφά την ακτινοβολία, ο συντελεστής εξασθένισης εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\alpha = \varepsilon \cdot C \quad (\text{XIV})$$

όπου C η συγκέντρωση (*molarity*) του διαλύματος και ϵ ο *γραμμομοριακός συντελεστής απορρόφησης*, εξαρτώμενος από τη φύση του υλικού, τη συχνότητα της ακτινοβολίας και, δευτερευόντως, από τη θερμοκρασία και τη φύση του διαλύτη.

Φωτοχημικά φαινόμενα

Κατά την ηλεκτρονική διέγερσή τους, τα μόρια μεταπίπτουν από τη θεμελιώδη τους κατάσταση σε μια διεγερμένη κατάσταση με διαφορετική κατανομή των ηλεκτρονίων τους και, κατά συνέπεια, διαφορετική χημική συμπεριφορά.

Μετά τη διέγερσή τους, τα μόρια έχουν περισσότερους από ένα τρόπους για να αποδιεγερθούν:

1. Μετατρέποντας την ενέργεια διέγερσης σε θερμότητα με ανύψωση της θερμοκρασίας των ιδίων ή των γειτονικών τους μορίων.
2. Με εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτονίων), φαινόμενο γνωστό ως *φωταύγεια*. Αυτή είναι δυνατό να εκδηλωθεί με δύο τρόπους: το *φθορισμό* και το *φωσφορισμό*.
3. Με πραγματοποίηση συγκρούσεων με άλλα μόρια, στα οποία μεταδίδουν μέρος ή το σύνολο της ενέργειας διέγερσής τους (→ *διαμοριακές διεργασίες*). Η ενέργεια αυτή μετατρέπεται τελικά σε θερμότητα ή αξιοποιείται για τη συμμετοχή των μορίων αυτών σε χημικές αντιδράσεις.
4. Με πραγματοποίηση συγκρούσεων με άλλα μόρια, με τα οποία αντιδρούν (→ *φωτοχημικές αντιδράσεις*).
5. Διασπώμενα, αν η ενέργεια διέγερσης είναι αρκετή για να προκαλέσει τη ρήξη των αντίστοιχων χημικών δεσμών (→ *φωτοχημικές αντιδράσεις*).

- I. **Φθορισμός & φωσφορισμός:** πρόκειται για οπτικά φαινόμενα, που συνίστανται στην εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτονίων) από διεγερμένα μόρια.

Κατά τη διέγερσή τους (όπως με την έκθεσή τους στο φως και την απορρόφηση φωτονίων) μόρια ενός υλικού μεταπίπτουν από τη θεμελιώδη σε *επιτρεπόμενες* διεγερμένες καταστάσεις. Η άμεση επιστροφή τους στη θεμελιώδη τους κατάσταση με εκπομπή φωτονίων συνιστά το φαινόμενο του **φθορισμού**. Καθώς η παραμονή των μορίων στις διεγερμένες καταστάσεις είναι εξαιρετικά σύντομη ($\sim 10^{-8}$ s), **ο φθορισμός υφίσταται όσο χρόνο διαρκεί το αίτιο, που τόν προκαλεί** (π.χ. ο φωτισμός του υλικού).

Η επιστροφή των διεγερμένων μορίων είναι σε ορισμένες περιπτώσεις δυνατό να πραγματοποιηθεί και μέσω της διέλευσής τους από κάποιες *ενδιάμεσες* ενεργειακές στάθμες. Προς τις στάθμες αυτές μεταπίπτουν με κάποιο διαφορετικό μηχανισμό (χωρίς, δηλαδή, εκπομπή φωτονίων) και ακολούθως με εκπομπή φωτονίων καταλήγουν στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Η φωτεινή αυτή εκπομπή, αποτελούμενη προφανώς από φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος εκείνων του φθορισμού, συνιστά το φαινόμενο του **φωσφορισμού**. Καθώς οι ενδιάμεσες αυτές στάθμες είναι *διαφορετικής πολλαπλότητας* (βλ. τ.Ι), οι αντίστοιχες μεταπτώσεις θεωρούνται κβαντομηχανικώς *απαγορευμένες* και χαρακτηρίζονται από μικρή πιθανότητα πραγματοποίησης. Επειδή η παραμονή των μορίων σ' αυτές τις μετασταθείς καταστάσεις είναι εν γένει μεγάλης διάρκειας, **το φαινόμενο του φωσφορισμού εξακολουθεί για αρκετό χρόνο μετά την άρση του αίτιου, που τό προκάλεσε** (π.χ. το φωτισμό του υλικού).

Θερμοφωταύγεια

Η **θερμοφωταύγεια** (thermoluminescence) είναι ένα οπτικό φαινόμενο, που συνίσταται στην εκπομπή φωτεινών ακτινοβολιών από ορισμένα στερεά υλικά ως αποτέλεσμα μιας ομαλής – και οπωσδήποτε κάτω από τη θερμοκρασία πυράκτωσης – θέρμανσής τους.

Η **θερμοφωταύγεια** στα στερεά υλικά είναι δυνατό να οφείλεται σε *ενδογενή* ή σε *εξωγενή* αίτια. Η δεύτερη περίπτωση, που συνδέεται με την ύπαρξη *προσμίξεων* στο κρυσταλλικό πλέγμα (βλ. τ.Ι), παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Παράδειγμα: ο ZnS σε θερμοκρασίες 500-1000 °C και με ταυτόχρονη έκθεσή του σε φως κατάλληλης συχνότητας παρουσιάζει φωταύγεια και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του (← **φωτοαγωγιμότητα**).

Ερμηνεία: διάσταση – σε εξαιρετικά μικρή έκταση – του ZnS → δημιουργία αταξιών (κατιόντα Zn^{2+} σε διαπλεγματικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος).

Το φαινόμενο της **θερμοφωταύγειας** αποτελεί τη βάση μιας *πυρρηνικής τεχνικής χρονολόγησης*: προσδιορισμός ηλικίας κυρίως *κεραμικών* (αγγείων, πλίνθων κλπ.) αλλά κ.ά υλικών (σταλαγματιών, λάβας, οστών & κελυφών, απολιθωμάτων, αντικειμένων από γυαλί, πωρόλιθο, οψιδιανό κ.ά. καθώς και μετεωριτών).

Μηχανισμός της θερμοφωταύγειας

Η απορρόφηση ενός κβάντου ακτινοβολίας (α , β , γ , X ή και κοσμικής ακτινοβολίας) επαρκούς ενέργειας από ένα (εν γένει *ημιαγώγιμο*) κεραμικό υλικό είναι δυνατό να οδηγήσει στη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (ZS) στη ζώνη αγωγιμότητας (ZA). Έτσι, δημιουργείται ένα *φωτοπαραγόμενο ζεύγος φορέων αγωγιμότητας*: *ηλεκτρονίου αγωγιμότητας* (στη ZA) και *οπής* (στη ZS).

Καθώς η οπή ισοδυναμεί με θετικό ηλεκτρικό φορτίο, έλκει το ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας, δημιουργώντας ένα *σύστημα ηλεκτρονίου-οπής* (ψευδοάτομο), το **εξιτόνιο** (exciton).

Το *εξιτόνιο* πραγματοποιεί άτακτη κίνηση στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, κατά τη διάρκεια της οποίας είναι δυνατό να λάβει χώρα *επανασύνδεση* του ηλεκτρονίου και της οπής με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας.

Η ενέργεια λόγω επανασύνδεσης εμφανίζεται:

- Σ' ένα καθαρό, χωρίς αταξίες, στερεό με τη μορφή *θερμότητας*.
- Σ' ένα στερεό με αταξίες στο κρυσταλλικό πλέγμα του, π.χ. μεταλλοκατιόντα σε διαπλεγματικές θέσεις, με τη μορφή *φωτεινής ακτινοβολίας* (φωταύγεια).

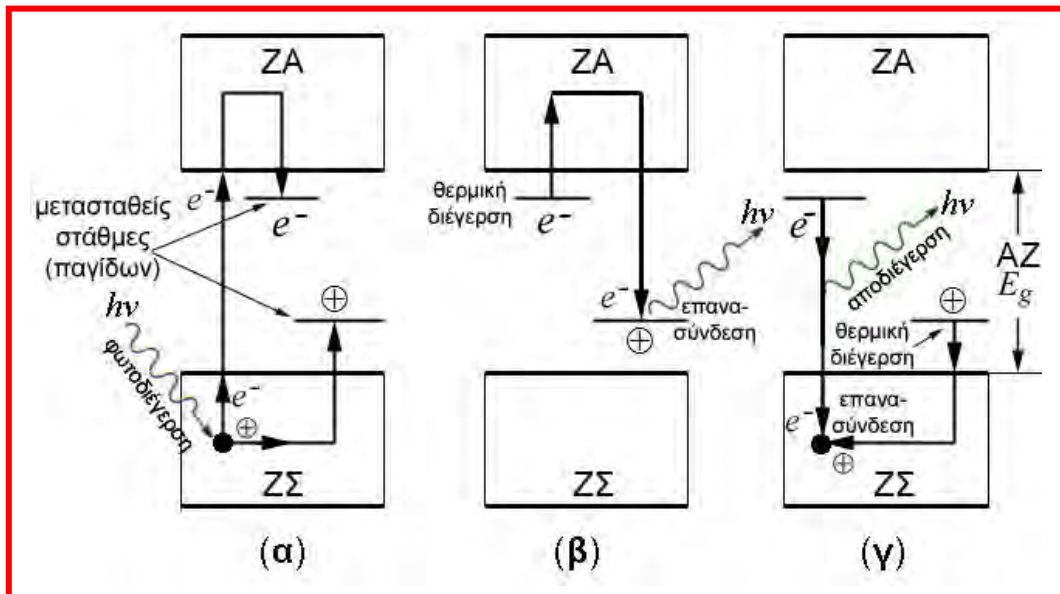
Ένα στερεό υλικό, διαθέτει κάποιες *μετασταθείς* ενεργειακές στάθμες, τοποθετημένες μέσα στην *απαγορευμένη ζώνη* (AZ), που επενεργούν ως *παγίδες* των φορέων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Παγίδες μπορεί να είναι *σημειακές αταξίες* (π.χ. *προσμίξεις*), *ολισθήσεις* ή ακόμη τα ίδια τα *περατωτικά όρια* των κρυσταλλιτών.

Αν ένας φορέας μεταπηδήσει σε μια τέτοια στάθμη (α), εγκλωβίζεται εκεί. Έτσι, είναι αδύνατη η απ' ευθείας μετάπτωσή του στην πλησιέστερη ζώνη, όσο η θερμοκρασία διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. *Οι παγιδευμένοι φορείς* συνιστούν **κέντρα φωταύγειας**.

Ως αποτέλεσμα ορισμένης *θερμικής διέγερσης*, ο παγιδευμένος φορέας αγωγιμότητας είναι δυνατό να αποκτήσει την απαιτούμενη ενέργεια για να μεταπέσει στην πλησιέστερη ζώνη.

Εάν λάβει χώρα *επανασύνδεση* ηλεκτρονίου-οπής, απελευθερώνεται η αντίστοιχη ενέργεια διέγερσης με τη μορφή *φωτεινής ακτινοβολίας* (*φωτονίων* $h\nu$). Υφίστανται δύο ενδεχόμενα:



- Διεγείρεται το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο: μεταπίπτει στη ZA και επανασυνδέεται με την οπή (**β**).
- Διεγείρεται η παγιδευμένη οπή: μεταπίπτει στη ZΣ και επανασυνδέεται με το ηλεκτρόνιο (**γ**).

Ο χρόνος παραμονής ενός φορέα αγωγιμότητας σε μια παγίδα, όσο το υλικό δεν υποβάλλεται σε θερμική διέγερση, είναι τόσο μεγαλύτερος όσο πιο μεγάλη είναι η ενεργειακή της απόσταση (ΔE) από την πλησιέστερη ζώνη.

Παράδειγμα: ο ρυθμός απεμπλοκής ηλεκτρονίων από παγίδες, που απέχουν περί το 1,5 eV από τη ζώνη αγωγιμότητας, χαρακτηρίζεται από χρόνο υποδιπλασιασμού της τάξης των 10^6 ετών.

Η ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων εξαρτάται επίσης από την ενεργειακή απόσταση (ΔE) των παγίδων (μετασταθών σταθμών) από την πλησιέστερη ζώνη: τον πυθμένα της ZA ή την κορυφή της ZΣ.

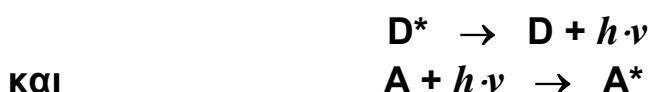
Η ένταση της εκπεμπόμενης φωτεινής ακτινοβολίας είναι συνάρτηση του πλήθους των παγιδευμένων φορέων αγωγιμότητας: της δόσης ακτινοβολίας, που δέχτηκε αρχικά το υλικό.

II. **Διαμοριακές διεργασίες.** Η μετάδοση της ενέργειας ενός διεγερμένου μορίου σε άλλα μόρια συνοδεύεται συνήθως από απενεργοποίηση του πρώτου, διαδικασία γνωστή ως **ανακοπή** της διεγερμένης κατάστασης. Αυτή είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί:

- Με μια χημική διαδικασία, όπως μια *αντίδραση προσθήκης* ή *μεταφοράς ηλεκτρονίου*.
- Με μεταφορά ηλεκτρονικής ενέργειας ήτοι με αποδιέγερση του διεγερμένου μορίου, θεωρουμένου ως **δότη** (D) και διέγερση ενός άλλου μορίου, του **δέκτη** (A).

Η μεταφορά ηλεκτρονικής ενέργειας μπορεί να γίνει με κάποια από τις ακόλουθες διαδικασίες:

- Με ακτινοβολία (ανταλλαγή φωτονίου):



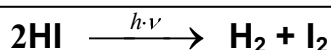
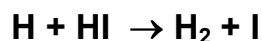
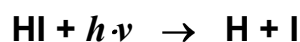
- Με σύγκρουση, εφόσον η απόσταση μεταξύ των μορίων του δότη (D) και του δέκτη (A) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη διάμετρο σύγκρουσης.
- Με συντονισμό, όταν η απόσταση μεταξύ των μορίων του δότη (D) και του δέκτη (A) είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διάμετρο σύγκρουσης. Θα πρέπει, όμως, να υφίσταται ορισμένη επικάλυψη του φάσματος εκπομπής του δότη με το φάσμα απορρόφησης του δέκτη.

III. **Φωτοχημικές αντιδράσεις.** Διακρίνονται:

- Σε αντιδράσεις, που προκαλούνται ως αποτέλεσμα της επίδρασης ορισμένης φωτεινής ακτινοβολίας (όπως φωτοδιασπάσεις, φωτολύσεις, αλυσωτές αντιδράσεις).
- Σε αντιδράσεις, που συνοδεύονται από την απελευθέρωση φωτεινής ακτινοβολίας (\leftarrow **χημοφωταύγεια**).

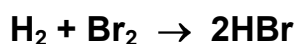
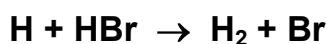
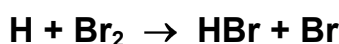
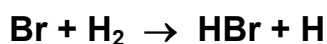
Παραδείγματα:

- Φωτοδιάσπαση HI:



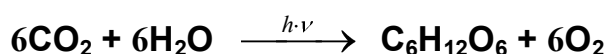
Η παραπάνω αντίδραση παρουσιάζει κβαντική απόδοση $\Phi = 2$, αφού ανά απορροφώμενο φωτόνιο διασπώνται δύο μόρια HI.

- Σύνθεση HBr από H_2 & Br_2 :



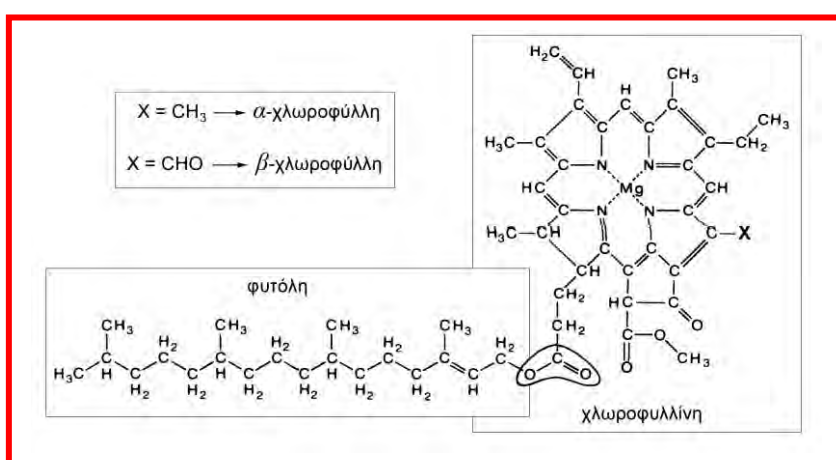
Ο αλυσωτός χαρακτήρας της αντίδρασης αυτής ανεβάζει την κβαντική απόδοσή της σε 10^5 περίπου!

- Φωτοσύνθεση:** υψίστης σημασίας βιοχημική αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται στα πράσινα μέρη των φυτών και έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση υδατανθράκων από CO_2 και νερό:



Πραγματοποιείται μέσω μιας φυσικής χρωστικής ουσίας των φυτών της **χλωροφύλλης**, που δρα ως καταλύτης, ακολουθώντας ένα φωτοχημικό και ένα μη φωτοχημικό στάδιο, κατά το ο-

ποίο απορροφάται το CO_2 . Αρχικά σχηματίζεται γλυκόζη, που ακολούθως μετατρέπεται σε πολυσακχαρίτες μέσω ενζυμικών αντιδράσεων.



Χημοφωταύγεια

Η **χημοφωταύγεια** είναι ένα οπτικό φαινόμενο, που συνίσταται στην εκπομπή φωτεινής ακτινοβολίας – συνήθως στην ορατή ή την υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος – ως αποτέλεσμα της πραγματοποίησης ορισμένης χημικής αντίδρασης.

Η ενέργεια, που εκλύεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, προκαλεί την ηλεκτρονική διέγερση ορισμένων ατόμων ή μορίων, τα οποία ακολούθως αποδιεγείρονται, εκπέμποντας φωτόνια. Αυτά είναι δυνατό να ανήκουν σε αντιδρώντα σώματα, σε χημικά ενδιάμεσα, σε προϊόντα της αντίδρασης ή σε ουσίες, που δεν παίρνουν μέρος στην αντίδραση (όπως πρόσθετα ή καταλύτες).

Η φωτεινή ακτινοβολία της χημοφωταύγειας, χαρακτηρίζεται ως **“ψυχρό φως”**, επειδή εκπέμπεται στη συνήθη θερμοκρασία, σε αντίθεση με το **“θερμό φως”**, που παρατηρείται στις φλόγες ή τα πυρακτωμένα υλικά.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα χημοφωταύγειας αποτελεί η πράσινη ανταύγεια, που εκπέμπεται κατά τη βραδεία οξειδωση του κίτρινου φωσφόρου κατά την παραμονή του στον ατμοσφαιρικό αέρα: οφείλεται στο σχηματισμό μορίων P_2O_5 σε διεγερμένη κατάσταση. Ζηρό πράσινο φως εκπέμπεται επίσης κατά την οξειδωση της λουμινόλης [κυκλικού υδραζιδίου του 3-αμινο-φθαλικού οξέος: $NH_2-C_6H_3-(CO-NH)_2$] από το H_2O_2 σε αλκαλικό περιβάλλον.

Χημοφωταύγεια παρατηρείται στη Φύση στην περίπτωση ορισμένων ζώντων οργανισμών, όπως είναι οι πυγολαμπίδες (**← βιοφωταύγεια**), οφειλόμενη στην ενζυματική οξειδωση φωτοπαραγωγών ουσιών. Η ανταύγεια, τέλος, που συχνά εμφανίζεται τις νύχτες πάνω από βαλτώδεις περιοχές είναι αποτέλεσμα της βραδείας οξειδωσης οργανικής ύλης σε κατάσταση σήψης.

Ακτίνες laser

Ως *ακτίνες laser* χαρακτηρίζονται ορισμένες δέσμες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας – η οποία μπορεί να ανήκει στην υπέρυθη, ορατή, υπεριώδη ή ακτίνων X περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος – υψηλής έντασης, μονοχρωματικές (μιας συγκεκριμένης συχνότητας), συνεκτικές και μεγάλης κατευθυντικότητας.

Ιστορική Αναδρομή

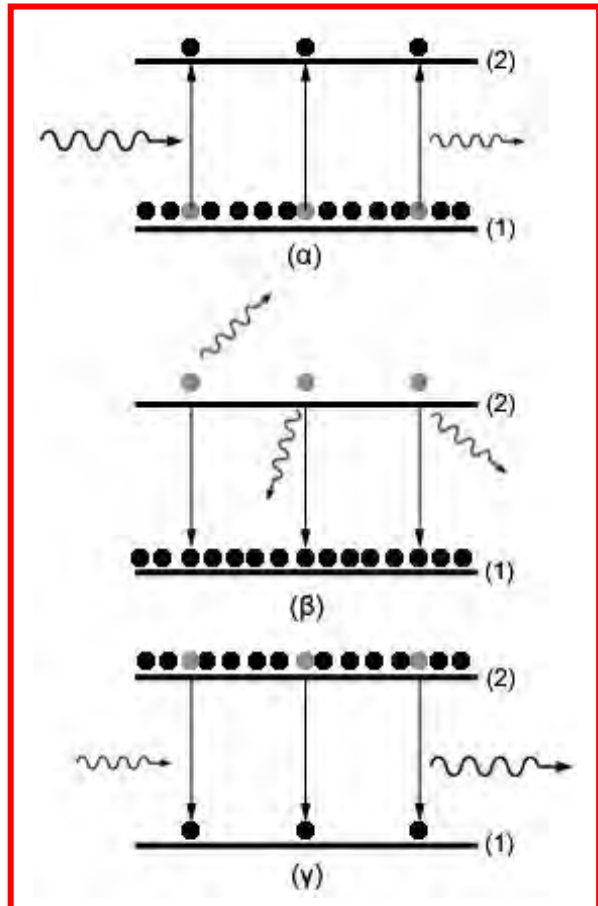
- **1917**: Ο *Αϊνστάιν* (Albert Einstein) περιγράφει θεωρητικά το φαινόμενο της *εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας*.
- **1951**: Ο *Τάουνς* (C. H. Townes) περιγράφει θεωρητικά τη δυνατότητα εφαρμογής του παραπάνω φαινομένου για την ενίσχυση *ραδιοκυμάτων (maser)*.
- **1954**: Πειραματική επιβεβαίωση από τον *Τάουνς* της αρχής των maser.
- **1958**: Οι *Σώλοου* (A. L. Schawlow) και *Τάουνς* ανακοινώνουν τη δυνατότητα ανάπτυξης “*οπτικών maser*” (← laser).
- **1960**: Ο *Μαίμαν* (T. H. Maiman) αναπτύσσει και θέτει σε λειτουργία την πρώτη διάταξη *laser*, το *laser ρουβινίου*.
- **1961**: Ανάπτυξη από τον *Τζέιβαν* (A. Javan) του πρώτου *laser αερίου*.
- **1962 - σήμερα**: αλματώδης ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των *laser*.

Ο όρος “*laser*” προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων της φράσης: “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” (= “*Ενίσχυση Φωτός με Εξαναγκασμένη Εκπομπή Ακτινοβολίας*”).

Με το μηχανισμό της εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας είναι επίσης δυνατή και η *ενίσχυση μικροκυμάτων* → διατάξεις *maser* (“*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”).

Αρχή λειτουργίας

- Όπως προβλέπεται από την ατομική θεωρία, τα άτομα, ιόντα ή μόρια, από τα οποία αποτελείται μια ουσία, βρίσκονται κυρίως στη θεμελιώδη τους κατάσταση (στάθμη 1 / Σχ. α). Ελάχιστα απ' αυτά είναι δυνατό να βρίσκονται σε μια διεγερμένη κατάσταση (στάθμη 2 / Σχ. α).
- Αν η ουσία εκτεθεί σε φωτεινή ακτινοβολία, τα φωτόνια της οποίας έχουν ενέργεια όση είναι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις δύο στάθμες, μόρια διεγείρονται προς τη στάθμη 2.



- Τα διεγερμένα χημικά είδη ακολούθως αποδιεγείρονται, εκπέμποντας φωτόνια (\rightarrow αυθόρμητη εκπομπή / φθορισμός). Λόγω απορροφήσεων, όμως, το εκπεμπόμενο φως είναι ασθενέστερο του προσπίπτοντος (Σχ. α).
- Τα φωτόνια κατά τις αυθόρμητες αποδιεγέρσεις εκπέμπονται σε τυχαίες διευθύνσεις (Σχ. β).
- Κάτω από κατάλληλες συνθήκες φωτισμού, όπως με χρήση λυχνίας αναλαμπών (flash), μεγάλος αριθμός μορίων ωθείται (“*αντλείται*”) προς τη διεγερμένη κατάσταση. Επιτυγχάνεται, έτσι, *αναστροφή του πληθυσμού* των δύο σταθμών (Σχ. γ).
- Κατά την αποδιέγερση, το εκπεμπόμενο φως εμφανίζεται ενισχυμένο σε σύγκριση με το προσπίπτον \rightarrow *εξαναγκασμένη εκπομπή* (Σχ. c) \rightarrow αρχή laser.

Μια διάταξη laser περιλαμβάνει:

- Ένα **ενεργό μέσον**, οι δομικές μονάδες του οποίου (άτομα, μόρια, ιόντα) διαθέτουν ενεργειακές στάθμες, που επιτρέπουν μια εξαναγκασμένη εκπομπή.

Το ενεργό μέσον υποβάλλεται σε **άντληση**, που προκαλεί αναστροφή των πληθυσμών ανάμεσα σε δύο ενεργειακές στάθμες. Η άντληση μπορεί να είναι οπτική (με τη βοήθεια λυχνίας αναλαμπών), ηλεκτρική (μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων) ή χημική (λήψη διεγερμένων ειδών ως προϊόντων χημικής αντίδρασης).

- Μια πηγή μονοχρωματικής φωτεινής ακτινοβολίας συχνότητας ίσης μ' αυτήν που αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών.
- Μια **“κοιλότητα συντονισμού”**, εντός της οποίας είναι τοποθετημένο το ενεργό μέσον, αποτελούμενη από δύο παράλληλα επίπεδα κάτοπτρα, τοποθετημένα καθέτως προς την εκπεμπόμενη ακτινοβολία. Το ένα απ' αυτά είναι μερικώς επαργυρωμένο, ώστε να επιτρέπει την έξοδο της παραγόμενης ακτινοβολίας.

Όταν εκπέμπεται ένα φωτόνιο, αυτό παλινδρομεί πολλές φορές ανάμεσα στα δύο κάτοπτρα, προκαλώντας την εκπομπή φωτονίων της ίδιας ακριβώς συχνότητας από άλλα διεγερμένα είδη. Τα φωτόνια αυτά προκαλούν με τη σειρά τους την εκπομπή νέων φωτονίων κ.ο.κ.. Καθώς οι φωτεινές κυμάνσεις εκπέμπονται εν φάσει (είναι **σύμφωνες**), η ένταση της παραγόμενης ακτινοβολίας συνεχώς αυξάνεται. Όταν αυτή αυξηθεί αρκετά, διαπερνά το μερικώς ανακλών κάτοπτρο και εξέρχεται ως δέσμη ακτίνων laser.

Οι ακτίνες laser εμφανίζουν τις ακόλουθες χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- Είναι *υψηλής έντασης*.
- Παρουσιάζουν *μεγάλη κατευθυντικότητα*: η απόκλιση της δέσμης είναι δυνατό να περιορισθεί μόλις σε μερικά δευτερόλεπτα της μοίρας.

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω ιδιότητες, είναι δυνατή η εστίαση μιας δέσμης ακτίνων laser σε μια πολύ μικρή κηλίδα, η οποία συγκεντρώνει πολύ μεγάλη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας. Έτσι, είναι π.χ. δυνατή η διάνοιξη οπής σε μια μεταλλική επιφάνεια.

Αρχή λειτουργίας ενός compact disc player

- Ο ήχος έχει αποτυπωθεί με τη μορφή χαραγών στην επιφάνεια του CD.
- Κατά την αναπαραγωγή του ήχου, μια δέσμη ακτίνων laser σαρώνει το δίσκο και, ανακλώμενη, καταγράφεται από τον ανιχνευτή.
- Το φως, το οποίο ανακλάται από μια χαραγή, παρουσιάζει διαφορά φάσης απ' αυτό, που ανακλάται από την υπόλοιπη επιφάνεια.
- Έτσι προκαλείται μια συνεχής διακύμανση του λαμβανόμενου σήματος, που μετατρέπεται κατάλληλα σε ήχο.

- Είναι *συνεκτικές* τόσο στο χώρο όσο και στο χρόνο, δηλαδή τα φωτόνια εκπέμπονται εν φάσει και έχουν όλα την ίδια συχνότητα και την ίδια διεύθυνση διάδοσης. Η ιδιότητα αυτή εφαρμόζεται στις διατάξεις ανάγνωσης **CD**.

Τύποι lasers

Ανάλογα με τη φύση του ενεργού μέσου, οι διατάξεις laser διακρίνονται σε:

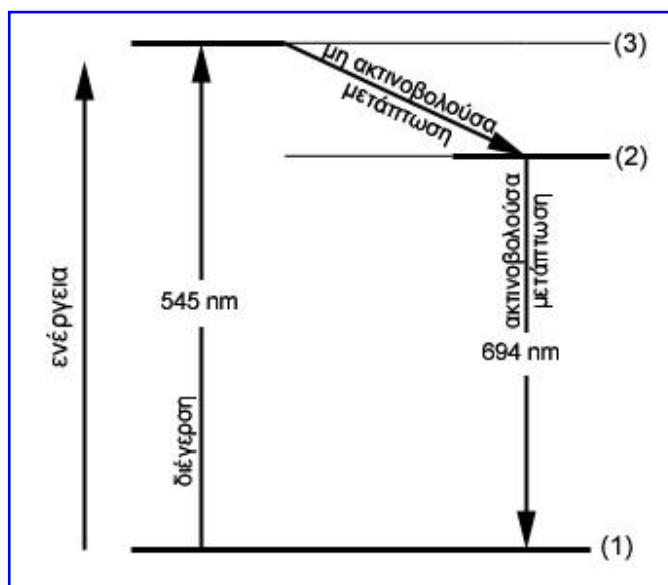
- **Laser στερεών** (π.χ. laser ρουβινίου, γυαλί Nd).
- **Laser υγρών** (π.χ. laser χρωστικών υλών).
- **Laser αερίων** (π.χ. laser He-Ne, laser CO₂).
Laser ιόντων (π.χ. laser Ar⁺).
Χημικά laser (π.χ. laser HF-DF).
Laser ατμών μετάλλων (π.χ. laser He-Cd).
Laser ατόμων (π.χ. laser I).
- **Laser ημιαγωγών** (επαφών p-n)
- **Laser ελεύθερων ηλεκτρονίων.**

Εφαρμογές

- Μετρήσεις ακριβείας / Ευθυγραμμίσεις
- Μεταλλουργία (κοπές, συγκολλήσεις κλπ.)
- Πυρηνική τεχνολογία (→ Πλάσμα → Σύντηξη)
- Ιατρική (→ χειρουργική)
- Στρατός / Αεροπορία
- Τηλεπικοινωνίες
- Θεάματα / Φωτογραφική / Ολογραφία
- CD
- Επιστημονική έρευνα κ.ά.

Laser ρουβινίου

- Είναι η πρώτη αναπτυχθείσα διάταξη laser, που χρησιμοποιεί ως ενεργό μέσον **ράβδο ρουβινίου**.
- Το **ρουβίνιο (ρουμπίνι)** είναι ορυκτό Al₂O₃, στο κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου μερικά κατιόντα Al³⁺ έχουν υποκατασταθεί από **Cr³⁺**.
- Με μια ελικοειδή λυχνία αναλαμπών, που παράγει **πράσινο φως (545 nm)** ηλεκτρόνια (των Cr³⁺) μεταπίπτουν από τη στάθμη 1 στη στάθμη 3 και απ' αυτή, χωρίς ακτινοβολία, στη στάθμη 2, όπου και συσσωρεύονται.
- Η αυθόρμητη μετάπτωση κάποιων ηλεκτρονίων από τη στάθμη 2 στη στάθμη 1 επιφέρει την εξαναγκασμένη εκπομπή ακτίνων laser **ερυθρού χρώματος (694 nm)**.

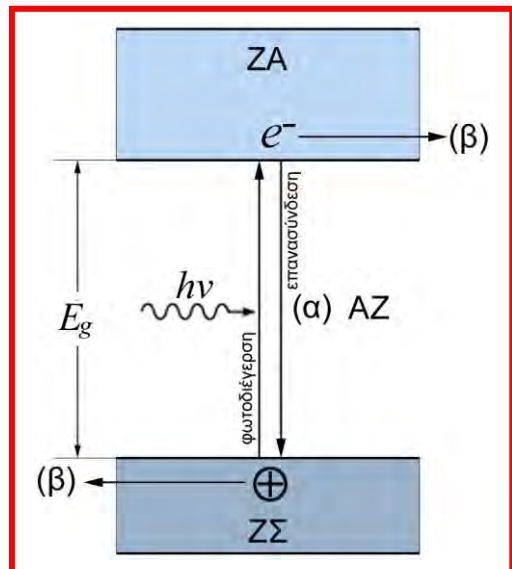


Φωτοηλεκτροχημεία

Η **φωτοηλεκτροχημεία** έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των φαινομένων, που συνδέονται με τη μετατροπή σε ηλεκτροχημικά συστήματα της ενέργειας του φωτός (π.χ. της ηλιακής ακτινοβολίας) σε άλλη μορφή ενέργειας, όπως ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

Έτσι, η φωτοηλεκτροχημεία εξετάζει τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα, που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια στερεού-ηλεκτρολύτη, όταν αυτή εκτίθεται σε ορισμένη φωτεινή ακτινοβολία.

Η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα στερεό υλικό συνεπάγεται τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου του (e^-) από τη ζώνη σθένους (ΖΣ) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) με ταυτόχρονη δημιουργία μιας οπής (\oplus) στη ζώνη σθένους. Για να συμβεί αυτό θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου $E = h \cdot \nu$ να είναι ίση ή μεγαλύτερη του εύρους E_g της απαγορευμένης ζώνης (ΑΖ).



Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς αγωγιμότητας είναι δυνατό:

- Να επανασυνδεθούν (πορεία α) ή
- Κάτω από κατάλληλες συνθήκες (επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, διάχυση) να διαχωριστούν αποτελεσματικά (πορεία β), αποδίδοντας ωφέλιμο έργο (ηλεκτρική ή χημική ενέργεια).

Η υλοποίηση της παραπάνω διαδικασίας, γνωστής ως **φωτομετατροπής**, προϋποθέτει τη χρήση υλικών, που να απορροφούν φωτόνια κατά αποδοτικό τρόπο και να επιτρέπουν την ανάπτυξη

ενός μηχανισμού διαχωρισμού των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και παρεμπόδισης της επανασύνδεσής τους.

Κατάλληλα υλικά για το σκοπό αυτό είναι ορισμένες οργανικές βαφές, ανόργανα σύμπλοκα και κυρίως οι ημιαγωγοί, που έχουν την τάση να παρέχουν ιδιαίτερως μακρόβια ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Πράγματι, η παρουσία μιας ουσιαστικά πλήρους ηλεκτρονίων ΖΣ και μιας σχεδόν κενής ΖΑ προσδίδει στους ημιαγωγούς ευαισθησία κατά την έκθεσή τους σε ακτινοβολίες.

Το μέγιστο μήκος κύματος (λ_{max}) ακτινοβολίας, που θα οδηγήσει σε διέγερση, υπολογίζεται ως εξής:

$$E_g = \Delta E = h \cdot \nu_{max} = h \cdot c / \lambda_{max} \Rightarrow$$

$$\lambda_{max} = \frac{h \cdot c}{E_g} = \frac{1,238}{E_g}$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό ($h \cdot c = 1,238$, καθώς το ενεργειακό διάκενο E_g παρέχεται σε eV και το μήκος κύματος λ σε μm).

Όλα τα φωτόνια με $\lambda < \lambda_{max}$ απορροφώνται από τον ημιαγωγό. Σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές, το βέλτιστο ενεργειακό διάκενο E_g για τη μέγιστη απόδοση μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρισμό ή άλλου είδους ενέργεια, εκτιμάται σε 1,4 – 1,8 eV.

Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλων διατάξεων, των *φωτοβολταϊκών στοιχείων*.

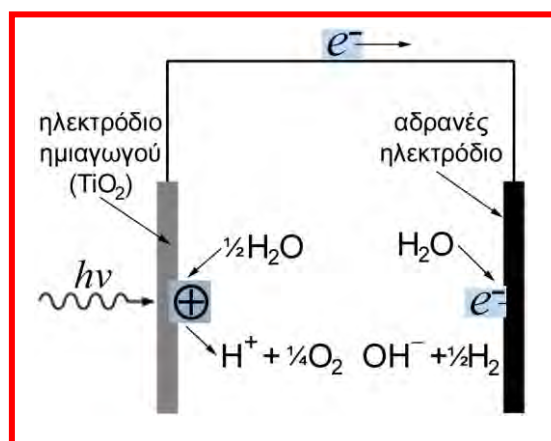
Φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία. Οι φορείς αγωγιμότητας, που παράγονται κατά τη *φωτομετατροπή*, είναι επίσης δυνατό να χρησιμοποιηθούν για την πρόκληση *ηλεκτροχημικών αντιδράσεων*. Για το σκοπό αυτό, μια επιφάνεια ημιαγωγού, εκτιθέμενη σε φωτεινή ακτι-

νοβολία, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο (← **φωτοηλεκτρόδιο**) σε μια ηλεκτρολυτική κυψελίδα (← **φωτοηλεκτροχημικό στοιχείο**). Η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή των οπών στη διεπιφάνεια ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση ηλεκτροχημικών δράσεων.

Τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία διακρίνονται σε:

- **Φωτοηλεκτροσυνθετικά**: η φωτεινή ενέργεια χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή μιας μη αυθόρμητης χημικής αντίδρασης.
- **Φωτοκαταλυτικά**: η φωτεινή ενέργεια προκαλεί ελάττωση της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αυθόρμητης χημικής αντίδρασης και, κατά συνέπεια, την αύξηση της ταχύτητάς της.
- **Φωτογαλβανικά**: η απορρόφηση φωτονίων από τον ημιαγωγό με πρόσπτωση φωτεινής ακτινοβολίας στην επιφάνειά του, προκαλεί τη διέγερση φορέων ηλεκτρικής αγωγιμότητας και, ως εκ τούτου, την έναρξη διεπιφανειακών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρεγερτικής δύναμης (**φωτοδυναμικού**) και – σε κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα – ηλεκτρικού ρεύματος (**φωτορρεύματος**).

Η πρώτη φωτοηλεκτροχημική αντίδραση, που μελετήθηκε (1972), είναι η διάσπαση του H_2O σε H_2 & O_2 (βλ. διπλανό Σχήμα). Ομοίως είναι δυνατή η διάσπαση του H_2S και του HBr . Μελετάται επίσης η φωτομετατροπή του CO_2 (αερίου του θερμοκηπίου) σε CH_4 ή CH_3OH και η οξειδωση – και, επομένως, καταστροφή – ορισμένων ατμοσφαιρικών ρύπων.



ΙΧ. ΠΥΡΗΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ορισμός: Η **πυρηνική χημεία** είναι η περιοχή της Χημείας, η οποία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των χημικών φαινομένων, των συνδεομένων με τις μεταβολές, που υφίσταται ένας ατομικός πυρήνας.

Στα ενδιαφέροντα της πυρηνικής χημείας ανήκει η μελέτη:

- Των **ραδιενεργών διασπάσεων** (← **ραδιενέργεια**),
- Των **πυρηνικών αντιδράσεων**,
- Των **ισοτόπων** των στοιχείων (← **ισοτοπικά φαινόμενα, διαχωρισμός ισοτόπων, χημεία θερμών ατόμων**) και των αντίστοιχων εφαρμογών (← **ιχνηθεσία, ραδιοχρονολόγηση, πυρηνική αναλυτική χημεία**),
- Της χημείας των φυσικών & τεχνητών ραδιενεργών στοιχείων.

Πυρηνική τεχνολογία

Η **πυρηνική τεχνολογία** έχει ως αντικείμενο την αξιοποίηση σε βιομηχανική κλίμακα της **πυρηνικής ενέργειας**, δηλαδή της ενέργειας, που εκλύεται κατά την πραγματοποίηση ορισμένων πυρηνικών αντιδράσεων, όπως είναι κυρίως η **πυρηνική σχάση** και η **πυρηνική σύντηξη**. Οι εφαρμογές της μπορεί να είναι:

- Πολεμικές → **πυρηνικά όπλα**
- Ειρηνικές → **πυρηνικοί αντιδραστήρες**

Πυρηνική βιομηχανία

Η κύρια εφαρμογή των πυρηνικών αντιδραστήρων είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στην πυρηνική βιομηχανία περιλαμβάνονται ακόμη οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής, εμπλουτισμού και ανάκτησης των **πυρηνικών καυσίμων**.

Η ραδιενέργεια

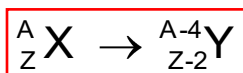
Ορισμός: Η **ραδιενέργεια** είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα ορισμένων πυρήνων και - κατ' επέκταση - των υλικών, που τούς περιέχουν, να διασπώνται (ή να αποδιεγείρονται) αυθορμήτως με ταυτόχρονη απελευθέρωση σωματιδιακών ή / και ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών.



- **Φυσική & τεχνητή ραδιενέργεια**
- **Πηγή ραδιενέργειας:** ραδιονουκλίδιο → **μητρικό νουκλίδιο** → **θυγατρικά νουκλίδια**

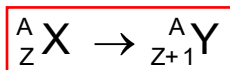
Οι κυριότερες διαδικασίες εκπομπής ραδιενέργειας είναι οι εξής:

- **Η διάσπαση άλφα (α):** εκπομπή σωματιδίων α (${}_2\text{He}^{2+}$) ⇒

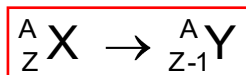


- **Η διάσπαση βήτα (β^-):** εκπομπή σωματιδίων β^- (ηλεκτρονίων: e^-)

⇒



- **Η διάσπαση βήτα (β^+):** εκπομπή σωματιδίων β^+ (ποζιτρονίων: e^+) ή σύλληψη περιφερειακών ηλεκτρονίων (**K**), συνοδευόμενη από την εκπομπή “καταρράκτη” ακτίνων X: ⇒



ισοβαρείς μεταπτώσεις (βλ. τ.Ι).

- **Η αποδιέγερση γάμμα (γ):** εκπομπή φωτονίων γ ή / και **εσωτερική μετατροπή** (μετάδοση της ενέργειας διέγερσης του πυρήνα σε ένα ή περισσότερα από τα περιφερειακά του ηλεκτρόνια με συνέπεια τον πολυϊοντισμό του ατόμου (← **ισομερείς μεταπτώσεις**)).

Η κινητική της ραδιενέργειας

Σταθερά διάσπασης

Η πιθανότητα (p) ραδιενεργού διάσπασης ενός δεδομένου ασταθούς πυρήνα είναι ανάλογη του μήκους του χρονικού διαστήματος (Δt), στο οποίο αυτή αναφέρεται:

$$p = \lambda \cdot \Delta t \quad (I)$$

όπου λ η **σταθερά διάσπασης**, η οποία εκφράζει την ανά μονάδα χρόνου πιθανότητα διάσπασης ενός ασταθούς πυρήνα.

Η σταθερά διάσπασης είναι ανεξάρτητη των εξωτερικών συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία, πεδία, χημικό περιβάλλον), καθώς ο πυρήνας του ατόμου προστατεύεται σε σημαντικό βαθμό από το νέφος των περιφερειακών ηλεκτρονίων του. Εξαρτάται μόνο από τη φύση του ραδιενεργού πυρήνα.

Μικρή διαφοροποίησή της, ωστόσο, είναι δυνατό να υπάρξει παρουσία πολύ ισχυρών πεδίων ή με επιβολή ιδιαίτερας υψηλών πιέσεων (\leftarrow αρχή μεθόδου προσδιορισμού πολύ υψηλών πιέσεων).

Νόμος των ραδιενεργών μετατροπών

Παρέχει τον αριθμό των ραδιενεργών πυρήνων (N_t), που υφίστανται ορισμένη χρονική στιγμή t :

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (II)$$

όπου N_0 είναι ο αριθμός των ραδιενεργών πυρήνων, που υπήρχαν τη χρονική στιγμή $t = 0$. Κατά συνέπεια:

Ο αριθμός των ραδιενεργών ατόμων μειώνεται **εκθετικά** με την πάροδο του χρόνου με παράμετρο την αντίστοιχη σταθερά διάσπασης.

Με παραγωγή της σχέσης II ως προς το χρόνο προκύπτει:

$$\frac{dN_t}{dt} = -\lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = -\lambda \cdot N_t \quad \text{και} \quad -\frac{dN_t}{dt} = \lambda \cdot N_t = A_t \quad \text{(III)}$$

Κατά συνέπεια:

Ο ρυθμός των διασπώμενων πυρήνων στη μονάδα του χρόνου (ο ρυθμός διασπάσεων) είναι ανάλογος του αριθμού των αδιάσπαστων πυρήνων, που υφίστανται τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Η ποσότητα A_t αποτελεί τη μαθηματική έκφραση της **ραδιενέργειας**.

Με πολλαπλασιασμό των δύο μελών της σχέσης II με λ προκύπτει:

$$\lambda \cdot N_t = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \Rightarrow \quad A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{(IV)}$$

Δηλαδή η ραδιενέργεια ενός υλικού φθίνει εκθετικά με την πάροδο του χρόνου με παράμετρο τη σταθερά διάσπασης λ .

Αντί της σταθεράς διάσπασης, χρησιμοποιούνται συχνότερα οι δύο ακόλουθες παράγωγες εκφράσεις:

- Η **μέση ζωή** (τ):

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad \text{(V)}$$

Όταν $t = \tau \Rightarrow N_t = \frac{N_0}{e} \approx \frac{N_0}{3}$

Μονάδες ραδιενέργειας

- Σύστημα SI: **μπεκερέλ** (Bq): “μία διάσπαση ανά s” (1 dps)
- Μονάδα **κιουρί** (Ci):
 $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \xrightarrow{\text{υποπλαπλάσια}} \rightarrow$
 $\text{mCi} (= 10^{-3} \text{ Ci}), \quad \mu\text{Ci} (= 10^{-6} \text{ Ci}),$
 $\text{nCi} (= 10^{-9} \text{ Ci}) \quad \& \quad \text{pCi} (= 10^{-12} \text{ Ci})$
- Μονάδα **ράδερφορντ** (R):
 $1 \text{ R} = 1 \text{ MBq} (= 10^6 \text{ Bq})$

Δηλαδή σε χρόνο ίσο με τη μέση ζωή ο αριθμός των αδιάσπαστων ραδιενεργών πυρήνων έχει μειωθεί περίπου στο $\frac{1}{3}$ του αρχικού.

- Ο **χρόνος υποδιπλασιασμού** ή **ημιζωή** ($t_{1/2}$), που ορίζεται ως ο χρόνος, μέσα στον οποίο ο αριθμός των ραδιενεργών πυρήνων έχει ελαττωθεί στο μισό της αρχικής του τιμής.

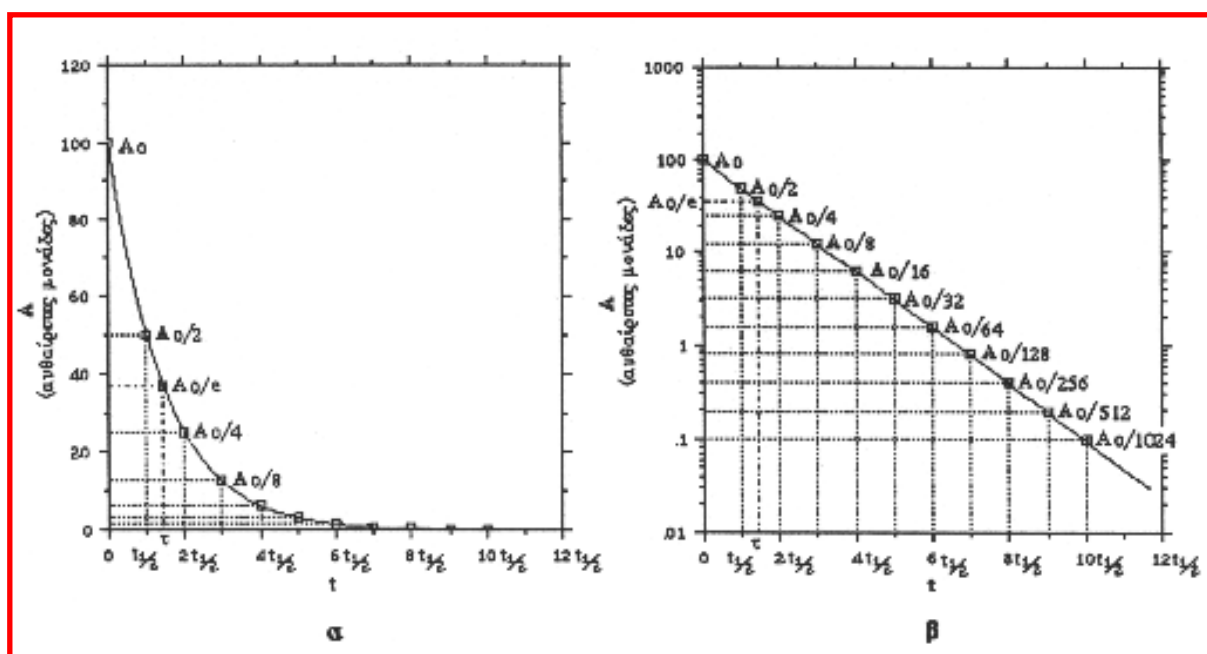
$$\text{Όταν } t = t_{1/2} \Rightarrow N_t = \frac{N_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \approx \frac{0,7}{\lambda} \quad (\text{VI})$$

Με βάση τη σχέση VI οι σχέσεις II & IV μετασχηματίζονται ως εξής:

$$N_t = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (\text{VII})$$

$$A_t = A_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (\text{VIII})$$

Στα επόμενα σχήματα παρέχεται η γραφική απεικόνιση των σχέσεων VII & VIII σε γραμμική (α) και σε ημιλογαριθμική (β) κλίμακα.



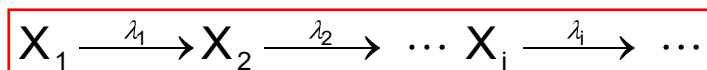
Παρατήρηση:

Όλες οι ραδιενεργοί διασπάσεις ακολουθούν **κινητική 1^{ης} τάξης**, αφού η ταχύτητα διάσπασης (ραδιενέργεια) είναι πάντοτε ανάλογη της πρώτης δύναμης της συγκέντρωσης των ραδιενεργών ατόμων.

Διαδοχικές ραδιενεργό διασπάσεις: ραδιενεργός ισορροπία

Η διάσπαση ενός ραδιενεργού νουκλιδίου δεν οδηγεί πάντοτε απευθείας στο σχηματισμό σταθερού νουκλιδίου. Έτσι, προκύπτουν - πολυμελείς συχνά - αλυσίδες ραδιενεργών διασπάσεων α ή/και β , πριν από την κατάληξη σε κάποιο σταθερό νουκλίδιο.

Για μια αλυσίδα διασπάσεων της μορφής:



παρουσιάζει ενδιαφέρον ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ή της ραδιενέργειας του καθενός από τα νουκλίδια $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots$, που υφίστανται ορισμένη χρονική στιγμή t . Καθώς οι ραδιενεργό διασπάσεις ακολουθούν κινητική 1^{ης} τάξης, το πρόβλημα αυτό ανάγεται στην κινητική μελέτη διαδοχικών αντιδράσεων 1^{ης} τάξης.

Ο ρυθμός συσσώρευσης ενός μέλους i της αλυσίδας (dN_i/dt), ίσος με τη διαφορά του ρυθμού διάσπασής του προς το επόμενο ($i+1$) μέλος από το ρυθμό παραγωγής του από τη διάσπαση του προηγούμενου ($i-1$) μέλους, παρέχεται από τη σχέση:

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1} \cdot N_{i-1} - \lambda_i \cdot N_i \quad (\text{IX})$$

Έτσι:

• Αν $i = 1 \Rightarrow \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1$ και $N_1 = N_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \leftarrow (\text{X}) \quad (\text{XI})$

• Αν $i = 2 \Rightarrow \frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2$ και $N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$

Για $i > 2$ οι αντίστοιχες σχέσεις υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο αλλά είναι ολοένα και πιο πολύπλοκες.

Όσον αφορά στις ραδιενέργειες ισχύει αντίστοιχα:

• μητρικό νουκλίδιο \Rightarrow $A_1 = \lambda_1 \cdot N_1 = A_0 \cdot e^{-\lambda_1 t}$ (XII)

• 1^ο θυγατρικό νουκλίδιο \Rightarrow $A_2 = \lambda_2 \cdot N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot A_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$ (XIII)

• συνολική ραδιενέργεια μητρικού & θυγατρικού νουκλιδίου:

$$A = A_1 + A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot A_0 \cdot [(2\lambda_2 - \lambda_1) \cdot e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 t}] \quad (\text{XIV})$$

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω σχέσεις, ο υπολογισμός της ποσότητας ή της ραδιενέργειας ενός τυχόντος νουκλιδίου μιας αλυσίδας διασπάσεων είναι αρκετά πολύπλοκος. Όμως, σπάνια χρειάζεται να γίνει ένας τέτοιος υπολογισμός, επειδή:

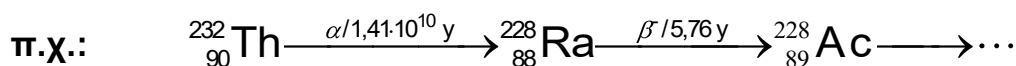
Μετά από παρέλευση ορισμένου - εξαρτώμενου πάντοτε από το σύστημα - χρόνου, αποκαθίσταται ορισμένη σταθερή σχέση ανάμεσα στις ποσότητες ή τις ραδιενέργειες των νουκλιδίων μιας αλυσίδας διασπάσεων.



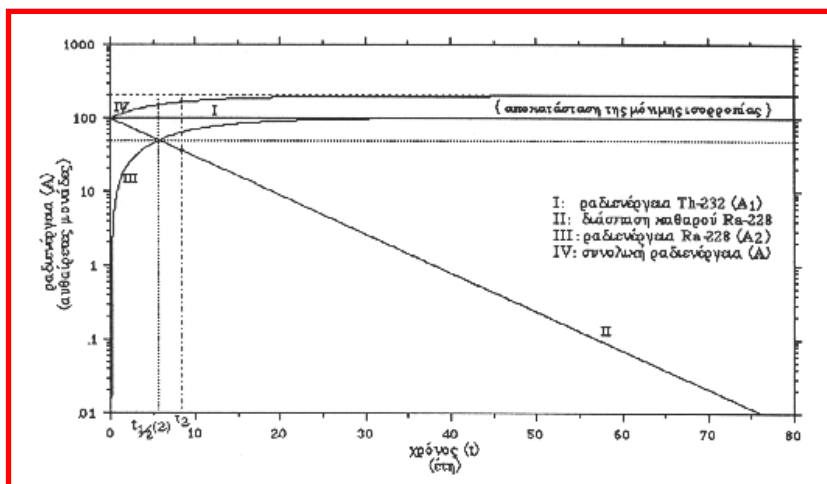
ραδιενεργός ισορροπία

Παράδειγμα:

αν $\lambda_1 \ll \lambda_2$ ή $t_{1/2}(1) \ll t_{1/2}(2)$



μόνιμη ραδιενεργός ισορροπία



Μόνιμη ραδιενεργός ισορροπία

$$\lambda_1 \approx 0$$

$$A_1 \approx A_0 \quad \text{(I)}$$

$$A_2 = A_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad \text{(III)}$$

$$= \underbrace{A_0}_{\text{(I)}} - \underbrace{A_0 \cdot e^{-\lambda_2 t}}_{\text{(II)}}$$

$$A = A_0 \cdot (2 - e^{-\lambda_2 t}) \quad \text{(IV)}$$

αποκατάσταση μόνιμης ραδιενεργού ισορροπίας:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \dots = \frac{dN_i}{dt} = \dots = 0 \quad \text{(XV)}$$

$$\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \dots = \lambda_i \cdot N_i = \dots \quad \text{(XVI) ή}$$

$$\frac{N_1}{t_{1/2}^{(1)}} = \frac{N_2}{t_{1/2}^{(2)}} = \dots = \frac{N_i}{t_{1/2}^{(i)}} = \dots$$

(XVII)

εφαρμογές:

- * ραδιενεργό οικογένειες
- * ραδιοχρονολογήσεις
- * προσδιορισμοί χρόνων υποδιπλασιασμού

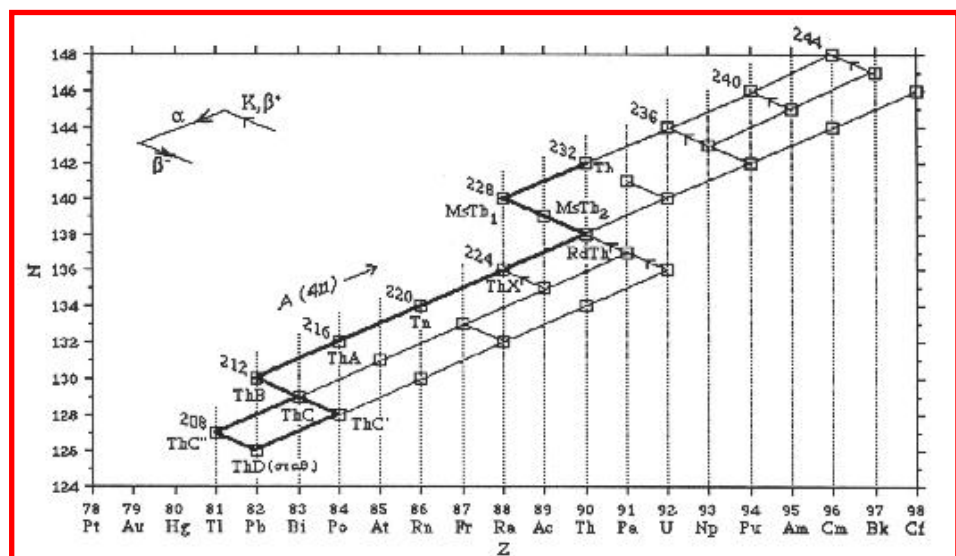
Ραδιενεργοί οικογένειες

Η συνήθης διαδικασία ραδιενεργού διάσπασης ασταθών πυρήνων με ατομικούς αριθμούς < 80 είναι η διάσπαση βήτα (β^- ή β^+). Για τους βαρύτερους, πυρήνες, όμως, είναι εξίσου συχνή με τη διάσπαση βήτα και η διάσπαση άλφα. Έτσι, μια αλυσίδα διασπάσεων, που έχει ως μητρικό νουκλίδιο ένα βαρύ άτομο με $Z > 80$, θα περιλαμβάνει τόσο διασπάσεις άλφα όσο και διασπάσεις βήτα.

Κατά συνέπεια, σε μια αλυσίδα διασπάσεων, ο μαζικός αριθμός (A) είτε παραμένει σταθερός (διάσπαση βήτα) είτε ελαττώνεται κατά 4 (διάσπαση άλφα). Έτσι, οι μαζικοί αριθμοί όλων των μελών μιας αλυσίδας διασπάσεων έχουν το κοινό χαρακτηριστικό ότι, διαιρούμενοι με το 4 δίνουν το ίδιο υπόλοιπο (0 ή 1 ή 2 ή 3).

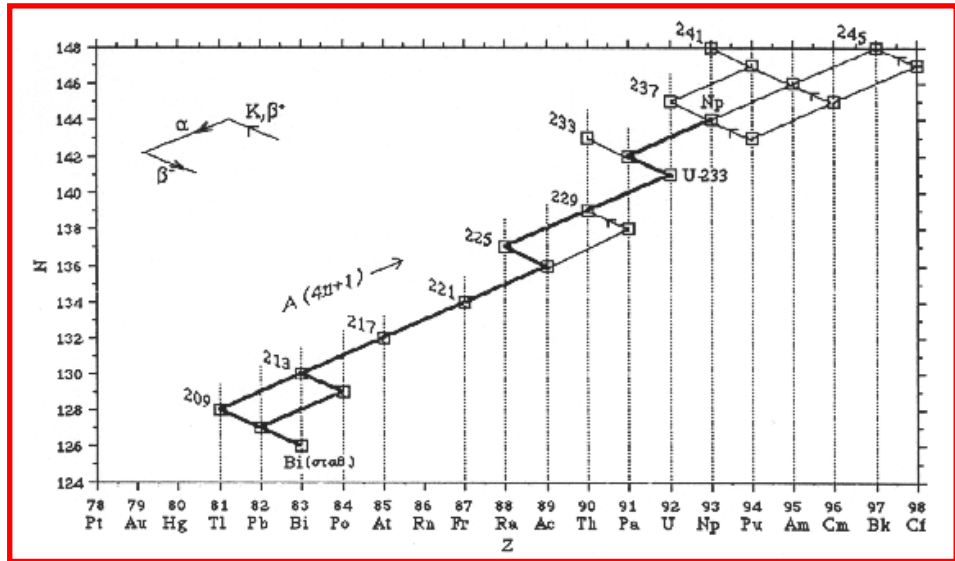
Με βάση την παραπάνω παρατήρηση, όλα τα βαρέα ραδιονουκλίδια είναι δυνατό να καταταγούν σε τέσσερις ομάδες, τις **ραδιενεργούς οικογένειες**, καθεμία από τις οποίες καθορίζεται από τον τύπο του μαζικού αριθμού, που ακολουθείται από τα μέλη της: **$4n$, $4n+1$, $4n+2$ & $4n+3$.**

- **Οικογένεια $4n$: του θορίου** ($^{232}_{90}\text{Th}$: $t_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ y). Καταλήγει στο σταθερό ισότοπο του μολύβδου: ThD ή $^{208}_{82}\text{Pb}$.



- **Οικογένεια $4n+1$: του ποσειδωνίου:** Έχει ως μητρικό νουκλίδιο το $^{237}_{93}\text{Np}(t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6 \text{y})$, το οποίο δεν απαντά στη Φύση αλλά παράγεται μόνο

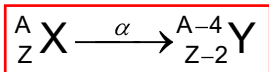
τεχνητώς. Περιέχει ως ενδιαμέσο μέλος της το σχάσιμο $^{233}_{92}\text{U}$ ($t_{1/2} = 1,592 \cdot 10^5 \text{y}$). Καταλήγει στο σταθερό ισότοπο του βισμούθιου: $^{209}_{83}\text{Bi}$.



Μηχανισμοί εκπομπής ραδιενέργειας

Ακτινοβολία α

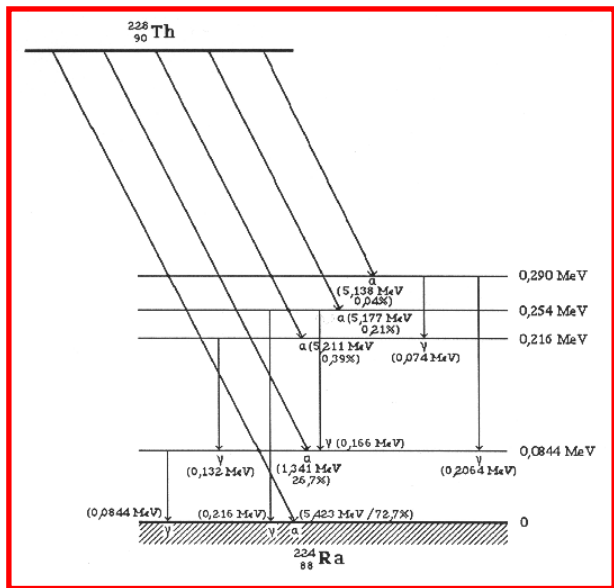
- Εκπομπή σωματιδίου α (^4_2He):



- Ενεργειακός περιορισμός:

$$m_X > m_Y + M_\alpha$$

- Μηχανισμός διάσπασης: όπως στο παράδειγμα του διπλανού



σχήματος → Τα σωματίδια α , που εκπέμπονται κατά τη ραδιενεργό διάσπαση των πυρήνων ενός ραδιονουκλιδίου, δεν έχουν όλα την ίδια ενέργεια, επειδή οι θυγατρικοί πυρήνες είναι δυνατό να προκύψουν σε διαφορετικές καταστάσεις διέγερσης → Εξ αιτίας της αποδιέγερσης των θυγατρικών πυρήνων, η διάσπαση α συνοδεύεται συχνά από εκπομπή φωτονίων γ ή εσωτερική μετατροπή.

- Μέτρο της ενέργειας των σωματιδίων α αποτελεί η εμβέλεια τους.

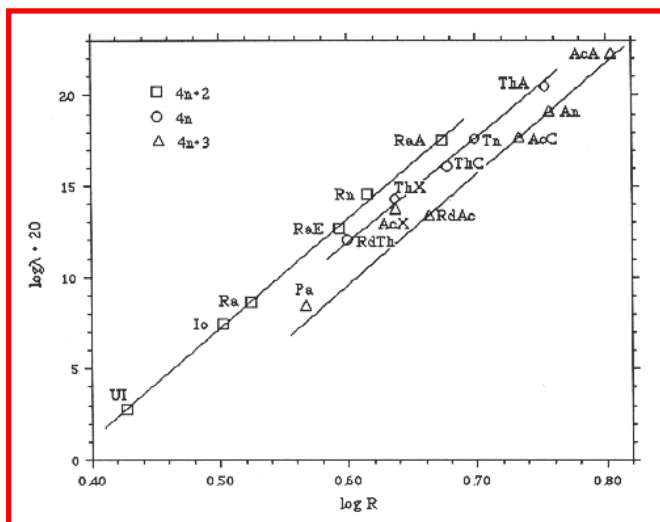
Ως **εμβέλεια** (R) ορίζεται η μέγιστη απόσταση κατά την οποία ένα ιοντίζον σωματίδιο μπορεί να διεισδύσει σ' ένα συγκεκριμένο μέσον, έως ότου η ενέργειά του καταστεί αρκετά χαμηλή, ώστε να μην είναι δυνατό να προκαλέσει πλέον ιοντισμό των συστατικών του μέσου.

Η εμβέλεια (R) των σωματιδίων α συνδέεται με τη σταθερά διάσπασης (λ) των πυρήνων, που τά εκπέμπουν με βάση τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\ln \lambda = a - \frac{b}{v_\alpha} = A + B \cdot \ln R$$

Νόμος Γκίγκερ-Νιούτλ
(Geiger-Nuttall) (XVIII)

όπου a , b , A & B σταθερές και v_α η ταχύτητα των σωματιδίων α , συνδεόμενη άμεσα με την εμβέλειά τους.

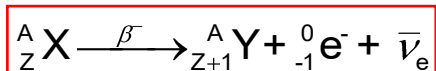


Οι βραχύβιοι πυρήνες εκπέμπουν σωματίδια α μεγάλης εμβέλειας και αντιστρόφως.

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται γραφικά ο νόμος Γκίγκερ-Νιούτλ για τα μέλη καθεμιάς από τις τρεις φυσικές ραδιενεργούς οικογένειες.

Ακτινοβολία β

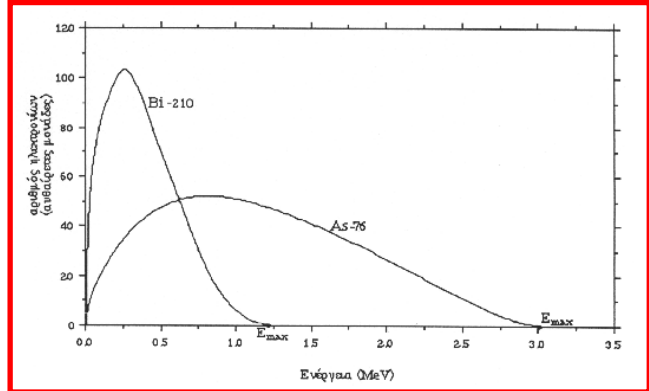
1. **Εκπομπή σωματιδίου β^-** (${}^0_{-1}e^-$):



- Ενεργειακός περιορισμός:

$$m_X > m_Y$$

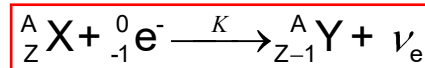
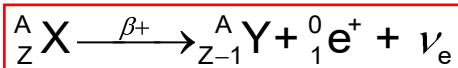
- Ενεργειακά φάσματα σωματιδίων β^- : σε αντίθεση με τα σωματίδια α , που εκπέμπονται, έχοντας συγκεκριμένες τιμές ενέργειας, κατά τη διάσπαση β^- , εκπέμπονται ηλεκτρόνια, οι ενέργειες των οποίων παρουσιάζουν όλες τις δυνατές τιμές από την τιμή 0 μέχρι μια μέγιστη τιμή E_{max} . Με άλλα λόγια τα ενεργειακά τους φάσματα είναι συνεχή (βλ. παραπάνω σχήμα).



- Εμβέλεια: Τα ηλεκτρόνια με ενέργεια E_{max} παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη δυνατή εμβέλεια, που αναφέρεται ως **ενεργός εμβέλεια**. Η σταθερά διάσπασης (λ) των πυρήνων πηγών ακτινοβολίας β^- συνδέεται με την E_{max} με τη σχέση:

$$\ln \lambda = A + B \cdot \ln E_{max} \quad (XIX)$$

2. α. Εκπομπή σωματιδίου β^+ (${}^0_1e^+$): β. Ηλεκτρονική σύλληψη (K)



- Ενεργειακός περιορισμός:

$$m_X > m_Y + 2m_e$$

Διασπάσεις β^+ υφίστανται μόνο πολύ ασταθείς πυρήνες.

- Ενεργειακά φάσματα σωματιδίων β^+ : συνεχή, όπως και των β^- .

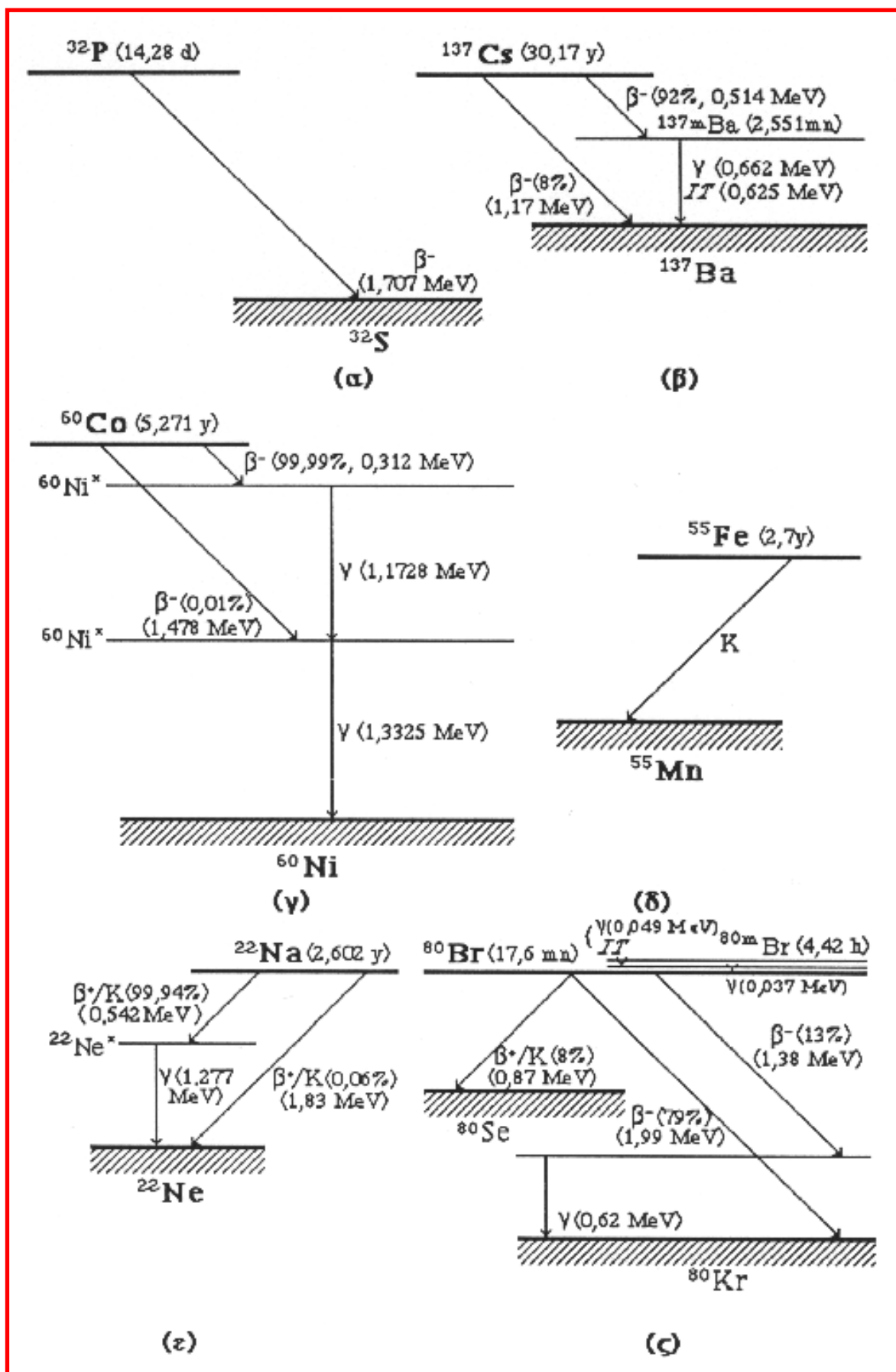
- Ενεργειακός περιορισμός:

$$m_X > m_Y$$

- Οι κενές θέσεις των ηλεκτρονίων, που συλλαμβάνονται, καλύπτονται με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από ανώτερες στάθμες →

- * εκπομπή ακτίνων X
- * πολυϊοντισμός ατόμου: φαινόμενο Ωζέ (Auger)

Σχήματα διασπάσεων β:



Πείραμα Ράινς-Κόουαν (Reines-Cowan): πειραματική απόδειξη της ύπαρξης του νετρίνου.

- Η συνέχεια του ενεργειακού φάσματος των σωματιδίων β οφείλεται στην ταυτόχρονη εκπομπή των νετρίνων (ή των αντινετρίνων), τα οποία απάγουν ένα μέρος της ενέργειας διάσπασης. Η εκπομπή των σωματιδίων αυτών εξασφαλίζει, εξάλλου, τη διατήρηση του τύπου του σπιν (ακέραιου ή ημιπεριττού) του πυρήνα.
- Τα νετρίνα αλληλεπιδρούν ασθενώς και έτσι είναι δύσκολη η ανίχνευσή τους: για την πλήρη απορρόφηση μιας δέσμης νετρίνων 1 MeV απαιτείται η παρεμβολή “φύλλου” μολύβδου πάχους περίπου 35 ετών φωτός!
- Οι Ράινς & Κόουαν για να επιβεβαιώσουν την ύπαρξη του νετρίνου βασίστηκαν σε μια αντίδραση της μορφής:



Κατά την εκτέλεση του πειράματος, μια υδρογονούχος ένωση (π.χ. H_2O , υδρογονάνθρακας), μέσα στην οποία έχει διασπαρεί ένωση Cd, τοποθετείται στην καρδιά πυρηνικού αντιδραστήρα. Από την εξαύλωση του ποζιτρονίου και από την απορρόφηση του νετρονίου από ένα πυρήνα Cd, λαμβάνουν χώρα δύο εκπομπές φωτονίων γ διαφορετικών συχνοτήτων, που ακολουθούν η μία την άλλη σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Ακτινοβολία γ : ισομερείς μεταπτώσεις

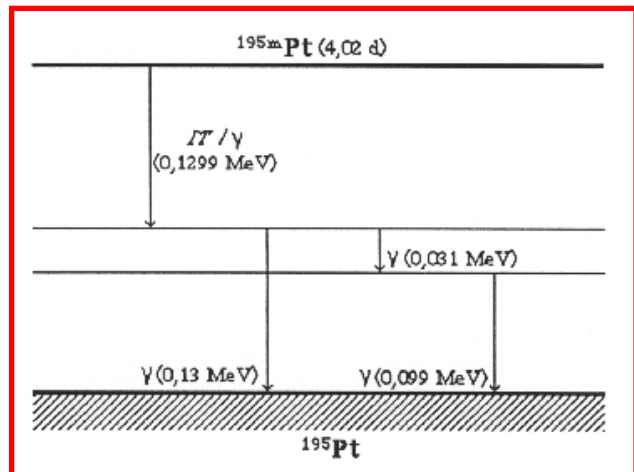
- εκπομπή φωτονίων γ .
- εσωτερική μετατροπή (IT).

$$\lambda = \lambda_\gamma + \lambda_{IT} \quad (\text{XX})$$

συντελεστής εσωτερικής μετατροπής (α):

$$\alpha = \frac{N_{IT}}{N_\gamma}$$

(XXI)



Ακτινοχημεία

Ορισμός: Η **ακτινοχημεία** είναι η περιοχή της Χημείας, η οποία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των χημικών φαινομένων, που λαμβάνουν χώρα κατά την επίδραση πυρηνικών ακτινοβολιών – σωματιδιακών (όπως α, β, νετρόνια) ή ηλεκτρομαγνητικών (Χ, γ) στην ύλη.

Επειδή, εξ αιτίας της μεγάλης ενέργειας, που μεταφέρουν, οι ακτινοβολίες αυτές προκαλούν τον **ιοντισμό** της ύλης, χαρακτηρίζονται και ως **ιοντίζουσες ακτινοβολίες**.

Δοσιμετρία πυρηνικών ακτινοβολιών

Ορισμοί:

- **Ειδική ραδιενέργεια:** η ραδιενέργεια ενός υλικού ανά μονάδα μάζας ή όγκου (**A/m** ή **A/V**). Εκφράζεται σε Bq/kg ή Bq/m³ αντίστοιχα. Άλλες μονάδες: Bq/g, Bq/cm³, Ci/g, Ci/l κλπ., μονάδα Mache = 3,64·10⁻¹⁰ Ci/l (χρησιμοποιείται για τα ιαματικά νερά ραδιοπηγών).
- **Δόση ακτινοβολίας:** το συνολικό ποσόν από μια ιοντίζουσα ακτινοβολία, που δέχεται ένα σώμα. Η διαδικασία προσδιορισμού της δόσης μιας ακτινοβολίας ονομάζεται **δοσιμετρία**.
- **Ένταση ακτινοβολίας (J):** το ποσόν της ενέργειας (**dE**), που διέρχεται σε ορισμένο χρόνο (**dt**) από μια επιφάνεια (**dS**) καθέτως τοποθετημένη προς τη διεύθυνση μιας δέσμης ακτινοβολίας:

$$J = \frac{dE}{dS \cdot dt} \quad (\text{XXII})$$

Η έκφραση: $\frac{dE}{dS} = J \cdot dt$ ονομάζεται **ποσότητα ακτινοβολίας**.

- **Δόση έκθεσης** (ή **δόση ιοντισμού**) (Δ): το συνολικό ποσόν μιας ακτινοβολίας, στην οποία εκτίθεται ένα σώμα ανεξάρτητα από τα αποτελέσματά της.

Η δόση έκθεσης υπολογίζεται ως το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο (q) των σωματιδίων, που παράγονται λόγω ιοντισμού κατά τη διέλευση μιας δέσμης ακτινοβολίας μέσα από ορισμένη μάζα (m) αέρα, στο εσωτερικό μιας κατάλληλης ανιχνευτικής διάταξης, όπως είναι π.χ. ένας θάλαμος ιοντισμού:

$$\Delta = \frac{q}{m} \quad (\text{XXIII})$$

Η έκφραση Δ/t , δηλαδή η ανά μονάδα χρόνου δόση έκθεσης, ονομάζεται **ρυθμός δόσης έκθεσης**.

Η δόση έκθεσης εκφράζεται σε μονάδες **ρέντγκεν** (R): $1 \text{ R} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C/kg}$. Ο ρυθμός δόσης έκθεσης εκφράζεται σε R/s.

- **Δόση απορρόφησης** (D): το συνολικό ποσόν μιας ακτινοβολίας, που απορροφάται από ένα σώμα κατά την έκθεσή του σε ορισμένη ακτινοβολία.

Η δόση απορρόφησης υπολογίζεται ως το ποσόν της ενέργειας (E), η οποία απορροφάται από ένα σώμα μάζας (m), που εκτίθεται σε μια ακτινοβολία:

$$D = \frac{E}{m} \quad (\text{XXIV})$$

Η έκφραση D/t , δηλαδή η ανά μονάδα χρόνου δόση απορρόφησης, ονομάζεται **ρυθμός δόσης απορρόφησης**.

Η δόση απορρόφησης εκφράζεται σε μονάδες **ραντ** (rad): $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ J/kg} = 100 \text{ erg/kg}$. Ο αντίστοιχος ρυθμός εκφράζεται σε rad/s.

- **Δόση απορρόφησης, βιολογικώς αποτελεσματική:** η δόση απορρόφησης, η οποία επιφέρει σ' ένα ζωντανό οργανισμό τα ίδια βιολογικά αποτελέσματα με ορισμένη δόση μιας ακτινοβολίας αναφοράς, συνήθως ακτίνων X. Υπολογίζεται ως το γινόμενο της δόσης απορρόφησης με έναν αριθμητικό συντελεστή (η), χαρακτηριστικό για κάθε είδος ακτινοβολίας, που ονομάζεται **σχετική βιολογική αποτελεσματικότητα**. Αυτός είναι π.χ. ίσος με 1 για τις ακτίνες X, 3-10 για τα νετρόνια, ανάλογα με την ενέργειά τους, 10 για τα σωματίδια α κλπ.

Η βιολογικώς αποτελεσματική δόση απορρόφησης εκφράζεται σε μονάδες **rem** (röntgen equivalent man), που ορίζονται ως η δόση απορρόφησης μιας ακτινοβολίας, που επιφέρει τα ίδια βιολογικά αποτελέσματα με την απορρόφηση 1 rad υψηλής ενέργειας ακτίνων X.

Επίδραση των πυρηνικών ακτινοβολιών στην ύλη

Λόγω της υψηλής τους ενέργειας, οι ιοντίζουσες ακτινοβολίες προκαλούν παροδικές ή μόνιμες παραμορφώσεις στα σώματα, τα οποία εκτίθενται σ' αυτές. Το είδος και η έκτασή τους εξαρτώνται από τη φύση της ακτινοβολίας και από τον τρόπο, που αυτή απορροφάται και μεταδίδει στο σώμα την ενέργειά της. Έτσι:

- Τα σωματίδια α & β , επιδρώντας στην ύλη, προκαλούν διέγερση ή/και ιοντισμό των ατόμων ή των μορίων τους. Τα ηλεκτρόνια, που απελευθερώνονται ως αποτέλεσμα του ιοντισμού, έχουν συχνά αρκετά μεγάλη ενέργεια, ώστε να μπορούν να προκαλέσουν τον ιοντισμό και άλλων ατόμων. Τα ενεργά αυτά ηλεκτρόνια αναφέρονται ως **ακτίνες δ** .

Οι ακτίνες γ απορροφώνται, ανάλογα με την ενέργειά τους, με έναν από τους ακόλουθους τέσσερεις μηχανισμούς:

- **Φαινόμενο Τόμσον** (Thomson): απλή ελαστική σκέδαση των φωτονίων γ με τα ηλεκτρόνια της ύλης, που μεταβάλλει μόνο τη διεύθυνση της κίνησής τους. Επικρατεί για τα φωτόνια χαμηλών ενεργειών (έως 100 keV).
- **Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο**: η ενέργεια του φωτονίου μεταφέρεται σε ένα από τα περιφερειακά ηλεκτρόνια του ατόμου, με το οποίο αλληλεπιδρά, προκαλώντας τον ιοντισμό του. Επικρατεί για φωτόνια ενέργειας 100 keV – 0,6 MeV.
- **Φαινόμενο Κόμπτον** (Compton): ανελαστική σκέδαση των φωτονίων γ με τα ηλεκτρόνια της ύλης, όπου ένα μέρος της ενέργειάς τους διατίθεται για τον ιοντισμό των ατόμων, με τα οποία αλληλεπιδρούν, και το υπόλοιπο εμφανίζεται με τη μορφή νέων φωτονίων μικρότερης, προφανώς, συχνότητας. Επικρατεί για φωτόνια ενέργειας 0,6 – 1,02 MeV.
- **Δίδυμος γένεση**: αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φωτονίου γ με την ύλη είναι η υλοποίησή του σ' ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου. Επικρατεί για φωτόνια ενέργειας $> 1,02$ MeV, όση είναι δηλαδή η ελάχιστη ενέργειας, που απαιτείται για τη δίδυμο γένεση ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-ποζιτρονίου.

Στο σύνολό της, η ακτινοβολία γ απορροφάται από την ύλη σύμφωνα με τον εκθετικό νόμο:

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$$

όπου J_0 είναι η αρχική ένταση της ακτινοβολίας, που προσπίπτει σ' ένα στρώμα υλικού πάχους x , και J η έντασή της μετά την έξοδό της απ' αυτό, μ ενώ είναι σταθερά, γνωστή ως **γραμμικός συντελεστής εξασθένισης**, για τον καθορισμό της οποίας λαμβάνεται υπόψη η συμμετοχή του καθενός από τους παραπάνω μηχανισμούς απορρόφησης.

- Τα νετρόνια, καθώς είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα, επιφέρουν σε μικρότερο βαθμό ιοντισμό της ύλης, αλληλεπιδρούν, όμως, με τους πυρήνες των ατόμων, προκαλώντας πυρηνικές αντιδράσεις.

Όσον αφορά ειδικότερα στα στερεά υλικά, η επίδραση των πυρηνικών ακτινοβολιών έχει επιπλέον ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη περισσότερων αταξιών στο κρυσταλλικό πλέγμα τους. Συγκεκριμένα:

- Στα μέταλλα και τα κράματα προκαλούνται σημειακές αταξίες και ολισθήσεις, που επηρεάζουν τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητές τους. Ανθεκτικότερα, πάντως, εμφανίζονται τα μέταλλα, που ακολουθούν δομές μέγιστης πυκνότητας (εξαγωνική ή εδροκεντρωμένη κυβική δομή).
- Στα αμέταλλα υλικά, η ευαισθησία στη δράση των ακτινοβολιών εξαρτάται από τη φύση των χημικών δεσμών μεταξύ των ατόμων. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί εμφανίζονται πιο ευπαθείς. Οι επιπτώσεις αναφέρονται τόσο σε φυσικές (π.χ. πυκνότητα) όσο και σε χημικές ιδιότητες του υλικού.
- Στους ημιαγωγούς είναι δυνατό να μεταβληθεί το πλήθος και η αναλογία των φορέων ηλεκτρικής αγωγιμότητας (ηλεκτρονίων / οπών). Έτσι, π.χ. ένας μονωτής είναι δυνατό να μετατραπεί σε ημιαγωγό, ένας ενδογενής ημιαγωγός σε ημιαγωγό τύπου n ή p ή ένας ημιαγωγός τύπου p σε ημιαγωγό τύπου n & αντίστροφα κλπ.

Χημική δράση. Η απορρόφηση της ενέργειας από τα υλικά συχνά οδηγεί στη διάσπαση ορισμένων χημικών δεσμών με αποτέλεσμα το σχηματισμό απλούστερων χημικών ειδών απ' αυτά που υπήρχαν αρχικά (ατόμων, ελεύθερων ριζών ή απλούστερων μορίων).

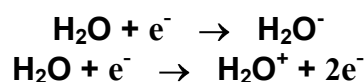
Η διάσπαση μιας ουσίας ως αποτέλεσμα της επίδρασης ορισμένης πυρηνικής ακτινοβολίας ονομάζεται **ραδιόλυση**. Ευπαθέστερες στη ραδιόλυση εμφανίζονται οι αέριες και υγρές ουσίες, όπως π.χ. το νερό και τα υδατικά διαλύματα, οι οργανικές ενώσεις κ.ά.

Η χημική δράση των πυρηνικών ακτινοβολιών στα υλικά περιγράφεται ποσοτικά από την εκάστοτε **ακτινοχημική απόδοση (G)**, η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων, που κατά τη διάρκεια μιας ραδιόλυσης ενός υλικού σχηματίζονται, καταστρέφονται ή γενικά υφίστανται μεταβολές για κάθε 100 eV απορροφώμενης ενέργειας.

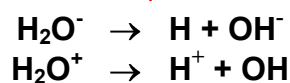
Παραδείγματα:

- Η ραδιόλυση του H₂O, π.χ. κατά την επίδραση ακτινοβολίας β⁻, οδηγεί στο σχηματισμό H₂, O₂ αλλά και H₂O₂.
- Στα υδατικά διαλύματα, ο σχηματισμός ατόμων H ή ριζών OH είναι δυνατό να προκαλέσει αντίστοιχα αναγωγές ή οξειδώσεις των ιόντων τους.
- Οι οργανικές ενώσεις υφίστανται π.χ. αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, αποκαρβοξυλίωσης (← καρβοξυλικά οξέα), πολυμερισμού κ.ά.

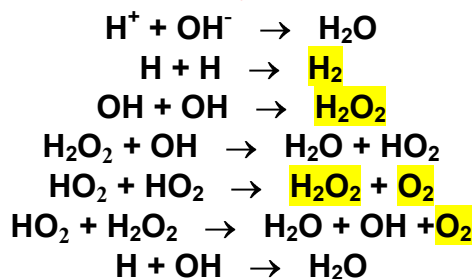
ραδιόλυση του νερού



↓



↓



...

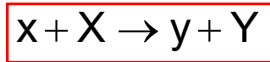
Βιολογική δράση. Η επίδραση των πυρηνικών ακτινοβολιών στα κύτταρα των ζώντων οργανισμών προκαλεί ασυνήθιστες χημικές αντιδράσεις (ραδιολύσεις), που οδηγούν σε ακτινοπάθειες (→ καρκίνος / λευχαιμία) ή γενετικές ανωμαλίες, δηλαδή αλλοιώσεις των γονιδίων, γνωστές ως **μεταλλάξεις** (→ τερατογένεση).

Πυρηνικές αντιδράσεις

Ορισμός: *Πυρηνική αντίδραση* είναι οποιαδήποτε αλληλεπίδραση ανάμεσα σε δύο πυρήνες ή - συνηθέστερα - ανάμεσα σ' ένα πυρήνα (τον πυρήνα-στόχο) και σ' ένα σωματίδιο (το σωματίδιο-βλήμα), που επιφέρει τη μεταβολή της ενεργειακής κατάστασης και συχνά της φύσης των αντιδρώντων σωμάτων.

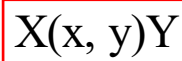
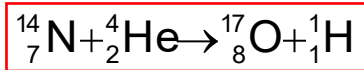


Συμβολισμός:



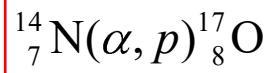
Ανεπτυγμένη γραφή →

π.χ. “αντίδραση Ράδερφορντ”:



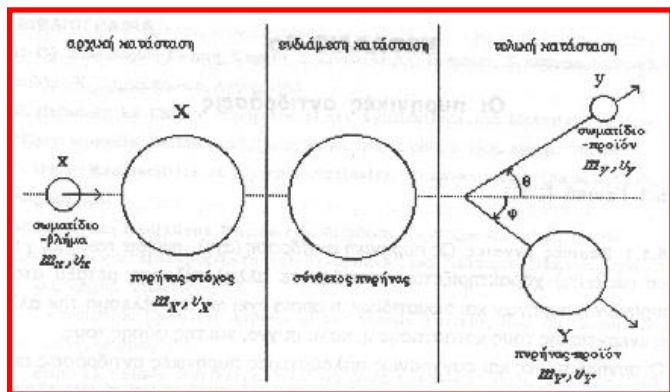
• Συνεπτυγμένη γραφή →

π.χ. :



<u>Σύμβολα σωματιδίων</u>			
n: νετρόνιο	t: τριτόνιο	α: σωματίδιο άλφα	
p: πρωτόνιο	e⁻: ηλεκτρόνιο	γ: φωτόνιο γάμμα	κλπ.
d: δευτερόνιο	e⁺: ποζιτρόνιο	X: φωτόνιο χι	

Στο διπλανό σχήμα φαίνονται τα χαρακτηριστικά μιας τυπικής πυρηνικής αντίδρασης, η οποία προχωρεί μέσω της πρόσκαιρης εμφάνισης μιας ενδιάμεσης κατάστασης, του *σύνθετου πυρήνα*.



Σύγκριση πυρηνικών και χημικών αντιδράσεων

Οι πυρηνικές αντιδράσεις διαφέρουν από τις χημικές αντιδράσεις στα ακόλουθα σημεία:

- Είναι δυνατό να λάβει χώρα μεταστοιχείωση. Στις χημικές αντιδράσεις, αντίθετα, τα ίδια άτομα συνδυάζονται διαφορετικά πριν και μετά την πραγματοποίησή τους.
- Η ενέργεια ($\sim 1\text{-}5\text{ MeV}$) είναι περί τις 10^6 φορές μεγαλύτερη εκείνης των χημικών αντιδράσεων ($\sim 1\text{-}5\text{ eV}$).
- Κατά τους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψη το άθροισμα μάζας και ενέργειας του συστήματος. Αντίθετα, στις χημικές αντιδράσεις, κατά τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς, η μεταβολή της μάζας θεωρείται αμελητέα.

Νόμοι των πυρηνικών αντιδράσεων

- Διατήρηση του πλήθους των νουκλεονίων (\rightarrow ίδιο άθροισμα μαζικών αριθμών πριν και μετά).
- Διατήρηση του ηλεκτρικού φορτίου (\rightarrow ίδιο άθροισμα ατομικών αριθμών πριν και μετά).
- Διατήρηση της ισοτιμίας (βλ. σελ. 37).
- Διατήρηση της ορμής και της στροφορμής.
- Διατήρηση της ενέργειας:

$$E_x + E_X + m_x \cdot c^2 + m_X \cdot c^2 = E_y + E_Y + m_y \cdot c^2 + m_Y \cdot c^2$$

Συνήθως ο πυρήνας-στόχος θεωρείται σε ηρεμία, οπότε $E_X \approx 0$

Η **ενέργεια της πυρηνικής αντίδρασης** (Q) ορίζεται ως ακολούθως:

$$Q = (E_y + E_Y) - (E_x + E_X) = [(m_x + m_X) - (m_y + m_Y)] \cdot c^2$$

- $Q > 0 \Rightarrow$ αντίδραση *εξώθερμη*
- $Q < 0 \Rightarrow$ αντίδραση *ενδόθερμη*

Η πραγματοποίηση μιας ενδόθερμης αντίδρασης προϋποθέτει ότι η κινητική ενέργεια του σωματιδίου-βλήματος είναι μεγαλύτερη ορισμένου κατώτερου ορίου:

$$E_x \geq |Q| \cdot \frac{(m_x + m_X)}{m_X}$$

Οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν, εφόσον οι πυρήνες βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Κατηγορίες πυρηνικών αντιδράσεων

Οι πυρηνικές αντιδράσεις διακρίνονται σε:

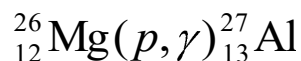
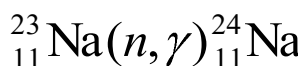
- **Αντιδράσεις σκέδασης** \rightarrow δεν αλλάζει η φύση των αντιδρώντων σωμάτων παρά μόνο η πορεία και η ενέργειά τους.
- **Αντιδράσεις απορρόφησης** \rightarrow το σωματίδιο-βλήμα παραλαμβάνεται από τον πυρήνα-στόχο με αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων-προϊόντων εν γένει διαφορετικής φύσης (και ενέργειας).

Αντιδράσεις σκέδασης: Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- **Ελαστική σκέδαση** \rightarrow ελαστική κρούση: δεν αλλάζει η φύση των αντιδρώντων σωμάτων ούτε η κατάσταση διέγερσής τους παρά μόνο η πορεία και η κινητική τους ενέργεια (\rightarrow *πυρηνικοί αντιδραστήρες*: επιβράδυνση νετρονίων).
- **Ανελαστική σκέδαση:** ο πυρήνας-στόχος διεγείρεται σε βάρος της κινητικής ενέργειας του σωματιδίου-βλήματος, η οποία πρέπει να είναι μεγαλύτερη ορισμένης ελάχιστης τιμής (\leftarrow “κατώφλι” ανελαστικής σκέδασης). Ακολουθεί αποδιέγερση γ .

Αντιδράσεις απορρόφησης: Διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

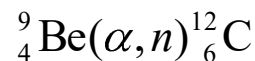
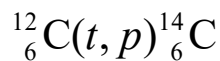
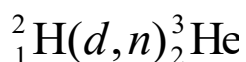
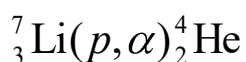
- **Ραδιενεργός ενσωμάτωση (σύλληψη):** το σωματίδιο-βλήμα συλλαμβάνεται από τον πυρήνα-στόχο και ενσωματώνεται οριστικά σ' αυτόν → διέγερση του πυρήνα-στόχου → αποδιέγερση γ . Π.χ.:



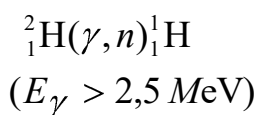
- **Πυρηνική διάσπαση:** τυπική πυρηνική αντίδραση της μορφής **X(x,y)Y**. Συνήθεις πυρηνικές διασπάσεις είναι:

♦ Διασπάσεις από νετρόνια (βλ. παρακάτω).

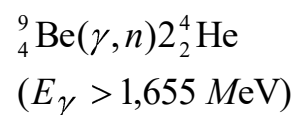
♦ Διασπάσεις από πρωτόνια, δευτερόνια, τριτόνια, σωματίδια α κ.ά., π.χ.:



♦ Διασπάσεις από φωτόνια (γ): **φωτοπυρηνικές αντιδράσεις**, π.χ.:



← πηγές νετρονίων →



- **Θρυμματισμός:** απόσπαση μεγάλου αριθμού σωματιδίων από τον πυρήνα-στόχο. Κινητική ενέργεια σωματιδίου-βλήματος $> 100 \text{ MeV}$.
- **Τεμαχισμός:** δημιουργία δύο ή περισσότερων θραυσμάτων (πυρήνων-προϊόντων κατά πολύ μικρότερου μαζικού αριθμού εκείνου του πυρήνα-στόχου, ο οποίος πρέπει να είναι μεγαλύτερος από ~ 70). Κινητική ενέργεια σωματιδίου-βλήματος $> 0,5 \text{ GeV}$.

- **Σχάση** (βλ. παρακάτω).

Τα νετρόνια ως σωματίδια-βλήματα

Αντιδράσεις νετρονίων

- **Ελαστικές σκεδάσεις** (n,n) .
- **Ανελαστικές σκεδάσεις** (n,n') .
- **Ραδιενεργοί ενσωματώσεις** (n,γ) .
- **Πυρηνικές διασπάσεις** (n,p) , (n,α) , $(n,2n)$, $(n,3n)$, κλπ.
- **Πυρηνικές σχάσεις** (n,f) .

Τα νετρόνια ως σωματίδια-βλήματα

Κατηγορίες νετρονίων

- **Θερμικά (βραδέα) νετρόνια**: κινητική ενέργεια $< 0,4 \text{ eV}$. Συμπεριφέρονται ανάλογα προς τα μόρια ενός μονοατομικού ιδανικού αερίου στη συνήθη θερμοκρασία \rightarrow υπακούουν στη στατιστική Μάξγουελ-Μπόλτςμαν.
- **Ενδιάμεσα νετρόνια**: κινητική ενέργεια μεταξύ $0,4 \text{ eV}$ και 1 MeV . Σ' αυτά υπάγονται τα **επιθερμικά νετρόνια** με κινητικές ενέργειες $< 100 \text{ keV}$.

Πηγές νετρονίων

- **Αντιδράσεις (α,n)** . Π.χ.: ${}^9_4\text{Be}(\alpha,n){}^{12}_6\text{C}$
- **Αντιδράσεις (γ,n)** . Π.χ.: ${}^9_4\text{Be}(\gamma,n){}^4_2\text{He}$
- **Πυρηνικοί αντιδραστήρες**

Κινητική των πυρηνικών αντιδράσεων

Ορισμοί

Για την πραγματοποίηση ορισμένης πυρηνικής αντίδρασης, το υλικό, που περιέχει τους πυρήνες-στόχους, εκτίθεται εν γένει σε μια δέσμη σωματιδίων-βλημάτων. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως **ακτινοβόληση**. Για τη μελέτη του φαινομένου ενδιαφέρουν τα ακόλουθα μεγέθη:

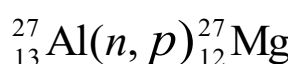
- Η **περιεκτικότητα (συγκέντρωση) (N)** των πυρήνων-στόχων στο υπό ακτινοβόληση υλικό. Συνήθως εκφράζεται ως ο αριθμός των πυρήνων στόχων ανά μονάδα επιφάνειας ή όγκου του ακτινοβολούμενου υλικού.
- Η **ένταση (J)** της δέσμης των σωματιδίων-βλημάτων, που ορίζεται ως ο αριθμός των σωματιδίων, τα οποία φθάνουν στο στόχο στη μονάδα του χρόνου.
- Η **πυκνότητα (d)** της δέσμης των σωματιδίων-βλημάτων, δηλαδή ο αριθμός των σωματιδίων, που περιέχονται στη δέσμη, ανά μονάδα όγκου.
- Η **μέση ταχύτητα (\bar{v})** των σωματιδίων-βλημάτων.
- Η **ροή (φ)** των σωματιδίων-βλημάτων, που ορίζεται ως ο αριθμός των σωματιδίων, τα οποία στη μονάδα του χρόνου διέρχονται από τη μονάδα της επιφάνειας καθέτως τοποθετημένης προς τη διεύθυνση της δέσμης. Είναι ίση προς το γινόμενο της μέσης ταχύτητας των σωματιδίων επί την πυκνότητα της δέσμης:

$$\varphi = d \cdot \bar{v}$$

Εκφράζεται συνήθως ως αριθμός σωματιδίων ανά τετραγωνικό εκατοστόμετρο και δευτερόλεπτο ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

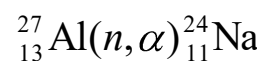
Ενεργοί διατομές

Κατά την αλληλεπίδραση ορισμένου σωματιδίου-βλήματος μ' ένα πυρήνα-στόχο, είναι δυνατό να ακολουθηθούν διαφορετικές πορείες, δηλαδή να λάβουν χώρα περισσότερες από μια διαφορετικές πυρηνικές αντιδράσεις. Π.χ. κατά το βομβαρδισμό ενός πυρήνα Al-27 από νετρόνια είναι δυνατό να λάβει χώρα μια από τις τέσσερις

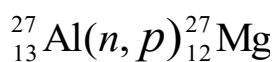
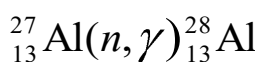


ακόλουθες αντιδράσεις, πραγ-

ματοποιούμενες μέσω του



σχηματισμού ενός σύνθετου πυρήνα Al-28*:



Καθεμία από τις δυνατές πορεί-

ες πραγματοποιείται με ορισμένη πιθανότητα, εξαρτώμενη από τη φύση του πυρήνα-στόχου και από τη φύση και την κινητική ενέργεια του σωματιδίου-βλήματος.

Μέτρο της παραπάνω πιθανότητας αποτελεί η **μικροσκοπική ενεργός διατομή** (σ) της πυρηνικής αντίδρασης, η οποία ορίζεται ως:

η επιφάνεια ενός νοητού κύκλου με κέντρο τον πυρήνα-στόχο, μέσα από την οποία αν περάσει το σωματίδιο-βλήμα, θα προ-καλέσει οπωσδήποτε τη συγκεκριμένη πυρηνική αντίδραση.

Η μικροσκοπική ενεργός διατομή, όπως προκύπτει από τον ορισμό της, έχει διαστάσεις επιφάνειας, μετρούμενη σε m^2 (SI) ή – συνηθέστερα σε **μπαρνς** ($1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$).

Παράγωγα μεγέθη:

- **Μακροσκοπική ενεργός διατομή** (Σ): το γινόμενο της μικροσκοπικής ενεργού διατομής επί τη συγκέντρωση των πυρήνων-στόχων:

$$\Sigma = N \cdot \sigma$$

- **Ολική ενεργός διατομή (σ_T):** όταν ακολουθούνται περισσότερες της μιας πορείες, το άθροισμα των μικροσκοπικών ενεργών διατομών της καθεμίας απ' αυτές:

$$\sigma_T = \sum_i \sigma_i$$

Εκφράζει την πιθανότητα να αλληλεπιδράσει το σωματίδιο-βλήμα με τον πυρήνα-στόχο, ανεξαρτήτως από το αποτέλεσμα, που θα προκύψει.

Νόμος ταχύτητας πυρηνικών αντιδράσεων

Ο ρυθμός, με τον οποίο πραγματοποιείται μια πυρηνική αντίδραση, οριζόμενος ως ο αριθμός των αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα στη μονάδα του χρόνου, είναι ανάλογος της ροής (ϕ) των σωματιδίων-βλημάτων και του πλήθους (N) των πυρήνων-στόχων:

$$-\frac{dn}{dt} = \sigma \cdot \phi \cdot N$$

όπου ϕ είναι η μικροσκοπική ενεργός διατομή της πυρηνικής αντίδρασης. Το αρνητικό σημείο έχει την έννοια ότι ο αριθμός των αντιδράσεων ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου εξ αιτίας της προοδευτικής εξάντλησης των πυρήνων-στόχων.

Ενεργοποίηση των πυρήνων

Ο βομβαρδισμός σταθερών πυρήνων από σωματίδια-βλήματα, όπως είναι οι αντιδράσεις (n, γ), (n,p), (n, α) κ.ά. οδηγεί πολύ συχνά στο σχηματισμό ασταθών πυρήνων. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως **ενεργοποίηση των πυρήνων**, εφαρμόζεται στην πράξη για την παραγωγή ραδιενεργών νουκλιδίων.

Για την ενεργοποίηση επιλέγονται συνήθως ως σωματίδια-βλήματα νετρόνια λόγω των γνωστών πλεονεκτημάτων τους.

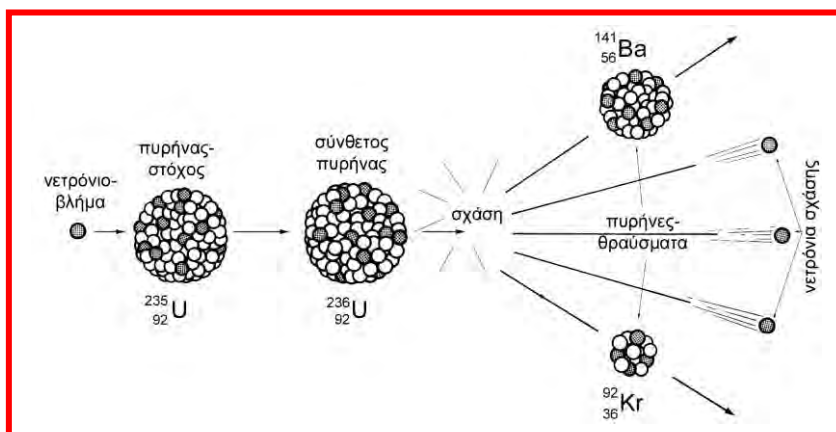
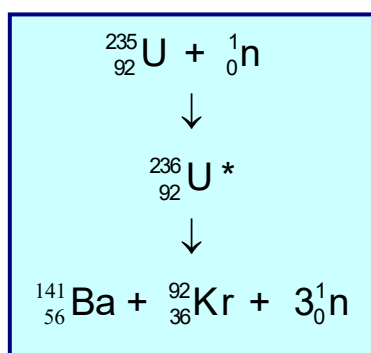
Εφαρμογή: φυσική μέθοδος ανάλυσης → **νετρονική ενεργοποίηση.**

Πυρηνική σχάση

Ορισμός: Ως **πυρηνική σχάση** χαρακτηρίζεται κάθε πυρηνική αντίδραση, κατά την οποία ένας βαρύς πυρήνας τεμαχίζεται σε δύο ελαφρότερους πυρήνες παραπλήσιας μάζας (**θραύσματα**) με ταυτόχρονη εκπομπή ενός ή περισσότερων ελαφρών σωματιδίων, κυρίως νετρονίων, και έκλυση μεγάλων ποσών ενέργειας.

Μια αντίδραση σχάσης μπορεί να είναι αυθόρμητη (όπως οι ραδιενεργοί διασπάσεις), συνήθως όμως προκαλείται από την αλληλεπίδραση ενός σωματιδίου-βλήματος (συνήθως νετρονίου) με ένα βαρύ πυρήνα στόχο. Η πιθανότητα πραγματοποίησής της σ' αυτήν την περίπτωση εκφράζεται από τη **μικροσκοπική ενεργό διατομή σχάσης** (σ_f), εξαρτώμενη από τη φύση και την ενέργεια των αλληλεπιδρώντων σωματιδίων

Παράδειγμα



Σχάσιμα & επωάσιμα υλικά

Σχάση είναι θεωρητικά δυνατό να υποστούν όλοι οι πυρήνες, αρκεί τα σωματίδια βλήματα να έχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια. Όμως, μια αντίδραση σχάσης, για να παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον, θα πρέπει να πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Να είναι εξώθερμη,
- Να παράγει αρκετά νετρόνια μεγάλης ενέργειας (ταχεία), τα οποία με τη σειρά τους να είναι δυνατό να προκαλέσουν νέες σχάσεις (→ *αλυσωτή αντίδραση σχάσεων*).
- Να μπορεί να προκληθεί και από νετρόνια χαμηλής ενέργειας (θερμικά νετρόνια).
- Οι πυρήνες-στόχοι να ανήκουν σε νουκλίδια, τα οποία είτε απαντούν στη Φύση είτε μπορούν να παραχθούν εύκολα με κατάλληλες πυρηνικές αντιδράσεις.

Τις παραπάνω προϋποθέσεις πληρούν τρία μόνο νουκλίδια:

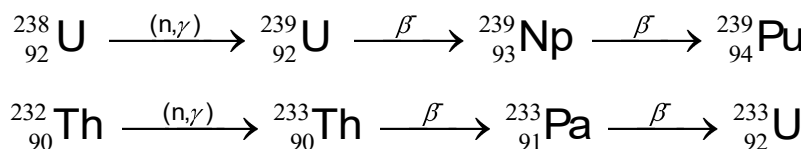
- Το ${}_{92}^{235}\text{U}$, που απαντά στο φυσικό ουράνιο σε αναλογία 0,72% (το υπόλοιπο πρακτικά είναι ${}_{92}^{238}\text{U}$),
- Το ${}_{94}^{239}\text{Pu}$, που παράγεται από το ${}_{92}^{238}\text{U}$, και
- Το ${}_{92}^{233}\text{U}$, που παράγεται από το ${}_{90}^{232}\text{Th}$, το μοναδικό φυσικό ισότοπο του θορίου.

Το U-235, το Pu-239 και το U-233 συχνά αναφέρονται ως *σχάσιμα νουκλίδια* και αποτελούν τη βάση των *πυρηνικών καυσίμων*.

Αξίζει να σημειωθεί ότι:

- Το ουράνιο και το θόριο δεν είναι σπάνια μέταλλα, αφού απαντούν με αξιόλογη σχετικά αφθονία στο στερεό φλοιό της Γης (2 & 7 ppm αντίστοιχα).
- Η σχάση των U-235, Pu-239 & U-233 μπορεί να προκληθεί και από νετρόνια χαμηλών ενεργειών, επειδή η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης καλύπτεται από τη σημαντική αύξηση της ενέργειας σύνδεσης κατά το σχηματισμό του σύνθετου πυρήνα (π.χ. ${}_{92}^{236}\text{U}$): ο μαζικός αριθμός του πυρήνα από περιττός γίνεται άρτιος (άρτιο πλήθος πρωτονίων και νετρονίων), οπότε περισσεύει και εκλύεται η αντίστοιχη ενέργεια σύζευξης (βλ. τ.1).

Τα νουκλίδια $^{238}_{92}\text{U}$ και $^{232}_{90}\text{Th}$ μετατρέπονται σε σχάσιμα νουκλίδια ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης ενός νετρονίου στους πυρήνες τους σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Η παραπάνω διαδικασία είναι γνωστή ως **επώαση**, ενώ το $^{238}_{92}\text{U}$ και το $^{232}_{90}\text{Th}$ ονομάζονται **επωάσιμα νουκλίδια**.

Επώαση, σε κάποια μικρή έκταση, λαμβάνει χώρα στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, όπου τα πυρηνικά καύσιμα δεν είναι αμιγή σχάσιμα νουκλίδια αλλά περιέχονται σ' αυτά σε κάποια μικρή σχετική αναλογία μαζί με επωάσιμα νουκλίδια (π.χ. φυσικό ουράνιο ή ουράνιο ελαφρώς εμπλουτισμένο σε U-235). Όμως, με κατάλληλο σχεδιασμό του πυρηνικού αντιδραστήρα είναι δυνατό να ενταθεί η διαδικασία της επώασης, ώστε να παράγεται νέο σχάσιμο υλικό και μάλιστα συχνά περισσότερο απ' αυτό που καταναλώνεται!

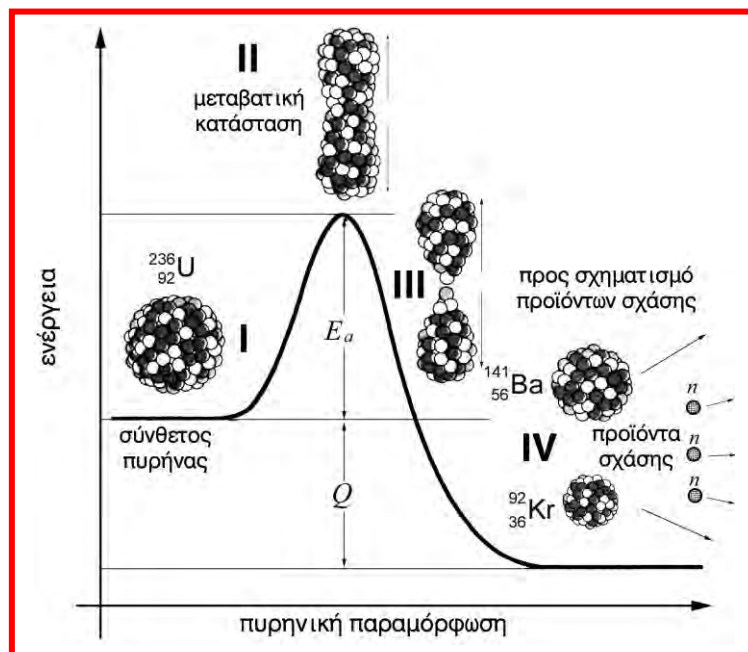
Η συστηματική αξιοποίηση της διαδικασίας της επώασης για τη μαζική παραγωγή νέου σχάσιμου υλικού, ονομάζεται **αναπαραγωγή**, ενώ οι ειδικά σχεδιασμένοι για το σκοπό αυτό πυρηνικοί αντιδραστήρες είναι γνωστοί ως **αναπαραγωγικοί αντιδραστήρες**.

Μηχανισμός της πυρηνικής σχάσης

Ο μηχανισμός της πυρηνικής σχάσης είναι δυνατό να περιγραφεί ικανοποιητικά με βάση το πυρηνικό πρότυπο της υγρής σταγόνας (βλ. τ.Ι). Ακολουθεί τα εξής στάδια:

I. Ενσωμάτωση νετρονίου στον πυρήνα-στόχο → σχηματισμός σύνθετου πυρήνα.

II. Ο σύνθετος πυρήνας, απορροφώντας την απαιτούμενη **ενέργεια ενεργοποίησης** σχάσης του (E_a), μεταπίπτει σε ορισμένη **μεταβατική κατάσταση**,



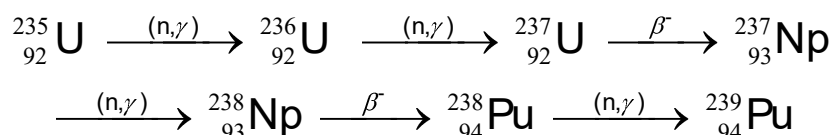
όπου έχει λάβει χώρα ένας ελαφρός αρχικός διαχωρισμός των νουκλεονίων του.

III. Ως αποτέλεσμα της παραμόρφωσης του πυρήνα ενισχύεται η δράση των απωστικών δυνάμεων Κουλόμπ μεταξύ των πρωτονίων του. Η παραμόρφωση του πυρήνα επιτείνεται, οδηγώντας σ' έναν αρχικό διαχωρισμό των θραυσμάτων.

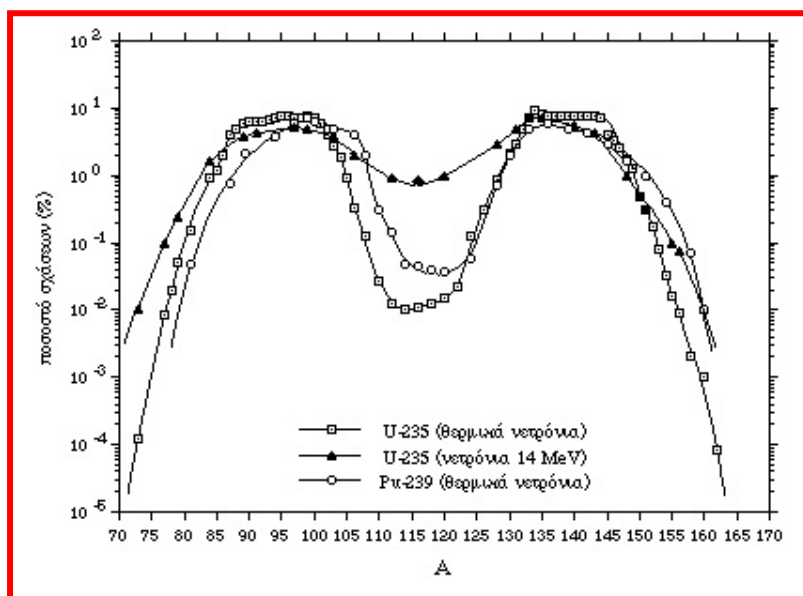
IV. Οριστικός διαχωρισμός των θραυσμάτων.

Προϊόντα της πυρηνικής σχάσης

Τα κύρια προϊόντα της πυρηνικής σχάσης είναι τα θραύσματα και τα ταχέα νετρόνια. Ωστόσο, επειδή παράλληλα με τις σχάσεις λαμβάνουν χώρα - σε μικρότερο ποσοστό - και αντιδράσεις ραδιενεργού ενσωμάτωσης νετρονίων πάνω στους σχάσιμους πυρήνες, παράγονται επίσης και ορισμένα υπερουράνια στοιχεία. Έτσι, π.χ. μερικοί πυρήνες U-235 επωάζονται σε Pu-239:



Η σχάση ενός πυρήνα δεν συμβαίνει πάντοτε με τον ίδιο τρόπο: από μια ποσότητα σχάσιμου υλικού παράγεται μεγάλος αριθμός θραυσμάτων με μαζικούς αριθμούς από περίπου 70 έως 170.



Η κατανομή των θραυσμάτων της πυρηνικής σχάσης με το μαζικό αριθμό εξαρτάται από τη φύση των σχώμενων πυρήνων και από την ενέργεια των νετρονίων-βλημάτων. Η πιθανότητα πραγματοποίησης συμμετρικής σχάσης (αυτής δηλαδή που οδηγεί σε δύο ίσα θραύσματα) – σαφώς μικρότερη – αυξάνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια των βλημάτων.

Τα θραύσματα της πυρηνικής σχάσης είναι ως επί το πλείστον εντόνως ραδιενεργά, αποτελώντας πηγές ακτινοβολίας β^- .

Ενέργεια της σχάσης

Η ενέργεια, που εκλύεται, κατά τη σχάση ενός πυρήνα, είναι της τάξης των 200 MeV ($4,612 \cdot 10^9$ kcal/mol), διακυμαινόμενη ελαφρώς ανάλογα με τη φύση του και την κινητική ενέργεια των νετρονίων-βλημάτων. Αντιστοιχεί περίπου στο 0,1% της μάζας του σχάσιμου πυρήνα.

Η ενέργεια της σχάσης αποτελεί άθροισμα ορισμένων επιμέρους ποσών ενέργειας, όπως φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα:

Το ενεργειακό ισοζύγιο της σχάσης του U-235

Μορφή ενέργειας	Ακαριαία ενέργεια	Καθυστερημένη ενέργεια
τοπική ενέργεια	Κινητική ενέργεια των θραυσμάτων της σχάσης 166,2±1,3 MeV (82%)	Κινητική ενέργεια σωματιδίων β ⁻ 7,0±0,3 MeV (3,5%)
διεσπασμένη ενέργεια	Κινητική ενέργεια των νετρονίων της σχάσης 4,8±0,1 MeV (2,4%)	Ενέργεια των φωτονίων γ των προϊόντων της σχάσης 7,2±1,1 MeV (3,5%)
	Ενέργεια των φωτονίων γ της σχάσης 8,0±0,8 MeV (3,9%)	Ενέργεια αντινετρίνων, από τα προϊόντα της σχάσης 9,6±0,5 MeV (4,7%)
ΣΥΝΟΛΟ: 202,8±0,6 MeV	(88,3%)	(11,7%)

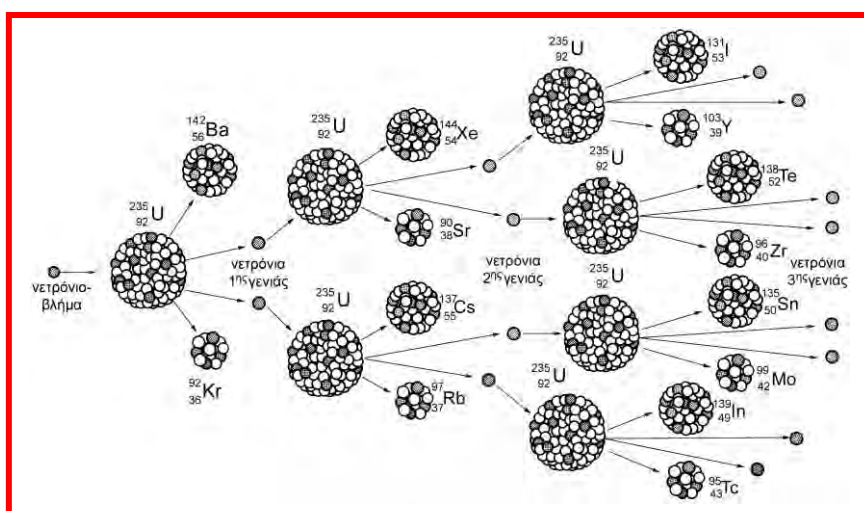
Παρατηρήσεις:

- Ως **ακαριαία ενέργεια** χαρακτηρίζεται εκείνη, η οποία αποδίδεται κατά τη στιγμή της σχάσης. Προέρχεται από τα άμεσα προϊόντα της σχάσης, δηλαδή τα θραύσματα (μέσα σε χρόνο μόλις της τάξης των 10^{-20} s μετά απ' αυτήν) και τα νετρόνια όπως επίσης και από τα φωτόνια γ, που εκπέμπονται κατά τη στιγμή της σχάσης. Ως **καθυστερημένη ενέργεια**, αντίθετα, χαρακτηρίζεται εκείνη, που αποδίδεται με ορισμένη χρονική καθυστέρηση σε σχέση με τη στιγμή της σχάσης. Οφείλεται στη ραδιενεργό διάσπαση β⁻ ή την αποδιέγερση γ των θραυσμάτων και των θυγατρικών νουκλιδίων τους (ενέργεια σωματιδίων β⁻, αντινετρίνων ν_e & φωτονίων γ).
- Ως **τοπική ενέργεια** χαρακτηρίζεται εκείνη, η οποία αποδίδεται πολύ κοντά στο σημείο, όπου έλαβε χώρα η σχάση. Οφείλεται στα θραύσματα (σε απόσταση μόλις 10^{-13} m) και στα σωματίδια β⁻, που εκπέμπονται κατά τη ραδιενεργό διάσπασή τους.

- Ως *δισεπαρμένη ενέργεια*, αντίθετα, χαρακτηρίζεται εκείνη, που αποδίδεται μακριά από το σημείο της σχάσης. Οφείλεται στα νετρόνια, τα φωτόνια γ και τα αντινετρίνα. Τα τελευταία μάλιστα, καθώς αλληλεπιδρούν μόνο ασθενώς, αποδίδουν την ενέργειά τους σε εξαιρετικά μεγάλες αποστάσεις από το σημείο της σχάσης. Έτσι, η ενέργειά τους δεν είναι πρακτικώς εκμεταλλεύσιμη.

Αλυσωτή αντίδραση σχάσεων

Η *αλυσωτή αντίδραση σχάσεων* είναι μια αντίδραση σχάσης πολλαπλών σταδίων, κατά την οποία τα νετρόνια-προϊόντα μιας σχάσης αποτελούν τα σωματίδια-βλήματα της επόμενης σχάσης.



Ο λόγος του αριθμού των νετρονίων μιας γενιάς προς τον αριθμό των νετρονίων της προηγούμενης γενιάς, ονομάζεται *συντελεστής πολλαπλασιασμού* (k) της αλυσωτής αντίδρασης σχάσεων.

Ανάλογα με την τιμή του συντελεστή πολλαπλασιασμού της, μια αλυσωτή αντίδραση σχάσεων διακρίνεται σε:

- *Σταθερού ρυθμού*, όταν $k = 1 \rightarrow$ Το πλήθος των νετρονίων παραμένει το ίδιο από γενιά σε γενιά, οπότε η αλυσωτή αντίδραση είναι *αυτοσυντηρούμενη* και *ελεγχόμενη*. Η μάζα του σχάσιμου υλικού, που αντιστοιχεί σ' αυτήν την κατάσταση, ονομάζεται *κρίσιμη*. Κατάσταση *κρυσιμότητας* χαρακτηρίζει τη λειτουργία των πυρηνικών αντιδραστήρων.

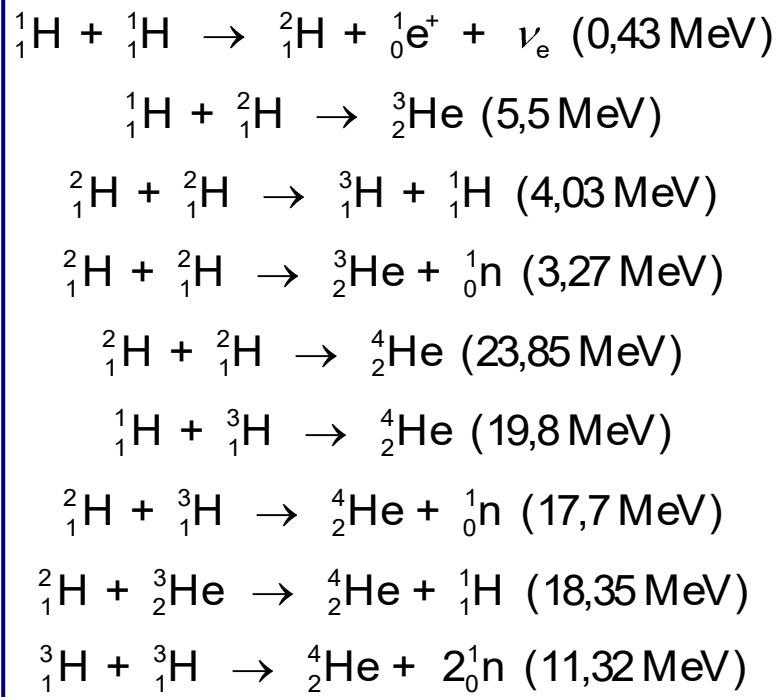
- **Αύξοντος ρυθμού ή αποκλίνουσα**, όταν $k > 1 \rightarrow$ Το πλήθος των νετρονίων μιας γενιάς είναι μεγαλύτερο απ' αυτό της προηγούμενης γενιάς, οπότε η αλυσωτή αντίδραση είναι **ανεξέλεγκτη** και **εκρηκτική**. Η αντίστοιχη μάζα του σχάσιμου υλικού ονομάζεται **υπερκρίσιμη**. Κατάσταση **υπερκρισιμότητας** χαρακτηρίζει τη λειτουργία των πυρηνικών όπλων.
- **Φθίνοντος ρυθμού ή συγκλίνουσα**, όταν $k < 1 \rightarrow$ Το πλήθος των νετρονίων μιας γενιάς είναι μικρότερο απ' αυτό της προηγούμενης γενιάς, οπότε η αλυσωτή αντίδραση αποσβέννυται. Η αντίστοιχη μάζα του σχάσιμου υλικού ονομάζεται **υποκρίσιμη**. Κατάσταση **υποκρισιμότητας** χαρακτηρίζει τη λειτουργία των πυρηνικών στηλών (εργαστηριακών πυρηνικών αντιδραστήρων) και επικρατεί κατά την αποθήκευση των σχάσιμων υλικών.

Πυρηνική σύντηξη

Ορισμός: Ως **πυρηνική σύντηξη** χαρακτηρίζεται κάθε πυρηνική αντίδραση, κατά την οποία δύο ελαφροί πυρήνες συνενώνονται, σχηματίζοντας ένα βαρύτερο πυρήνα, με ταυτόχρονη έκλυση μεγάλων ποσών ενέργειας.

Μια αντίδραση σύντηξης είναι εξώθερμη και, επομένως, παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον, όταν οδηγεί σε σχηματισμό πυρήνα με $A < 60$, τοποθετημένο δηλαδή αριστερότερα του μεγίστου στο διάγραμμα μέσης ενέργειας σύνδεσης-μαζικού αριθμού (βλ. τ.Ι).

Συντήξεις λαμβάνουν χώρα σε υλικά σε κατάσταση **θερμού πλάσματος** εξόχως υψηλής θερμοκρασίας ($> 100.000.000 \text{ K}$). Έτσι, συχνά αναφέρονται και ως **θερμοπυρηνικές αντιδράσεις**.

Παραδείγματα συντήξεων:

Η πιθανότητα πραγματοποίησης μιας αντίδρασης σύντηξης εκφράζεται από τη **μικροσκοπική ενεργό διατομή σύντηξης** (σ_F), εξαρτώμενη από την ενέργεια των αλληλεπιδρώντων πυρήνων.

Πυρηνικές αντιδράσεις σύντηξης λαμβάνουν χώρα:

- Κατά τις εκρήξεις **θερμοπυρηνικών όπλων** (π.χ. βόμβες H), όπου έχουν ανεξέλεγκτο και εκρηκτικό χαρακτήρα.
- Στους **θερμοπυρηνικούς αντιδραστήρες** (δεν έχουν τεθεί ακόμη σε λειτουργία: βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο), όπου λαμβάνουν χώρα αυτοσυντηρούμενες και ελεγχόμενες θερμοπυρηνικές αντιδράσεις.
- Στους αστέρες (π.χ. στον Ήλιο), χάρη στις οποίες παράγεται η **αστρική** (π.χ. **ηλιακή**) **ενέργεια**. Η κατάσταση της ύλης, που επικρατεί στο Σύμπαν (αστέρες, νεφελώματα, μεσοαστρική ύλη), είναι το **αστρικό πλάσμα**.

Πυρηνική αστροφυσική

Ορισμός: Η **πυρηνική αστροφυσική** είναι η επιστημονική περιοχή (θεμελιώθηκε το 1938 από τους Μπέτε και Βαΐτσαίκερ), η οποία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη των διαδικασιών, που λαμβάνουν χώρα κατά την εξελικτική πορεία των αστέρων και του Σύμπαντος γενικότερα, όπως επίσης την ερμηνεία της προέλευσης των χημικών στοιχείων στο Σύμπαν.

Οι θεωρίες, που διατυπώνονται στα πλαίσια της πυρηνικής αστροφυσικής, βασίζονται σε πληροφορίες, οι οποίες προέρχονται από τη φασματοσκοπική μελέτη του Ήλιου και των άλλων αστέρων, των νεφελωμάτων μέσα στο Γαλαξία μας και τους άλλους γαλαξίες, της μεσοαστρικής ύλης όπως επίσης και από την ανάλυση της κοσμικής ακτινοβολίας, των γήινων και σεληνιακών πετρωμάτων, των μετεωριτών και τη μελέτη των διαφόρων αντικειμένων του ηλιακού συστήματος (πλανητών, δορυφόρων, αστεροειδών και κομητών).

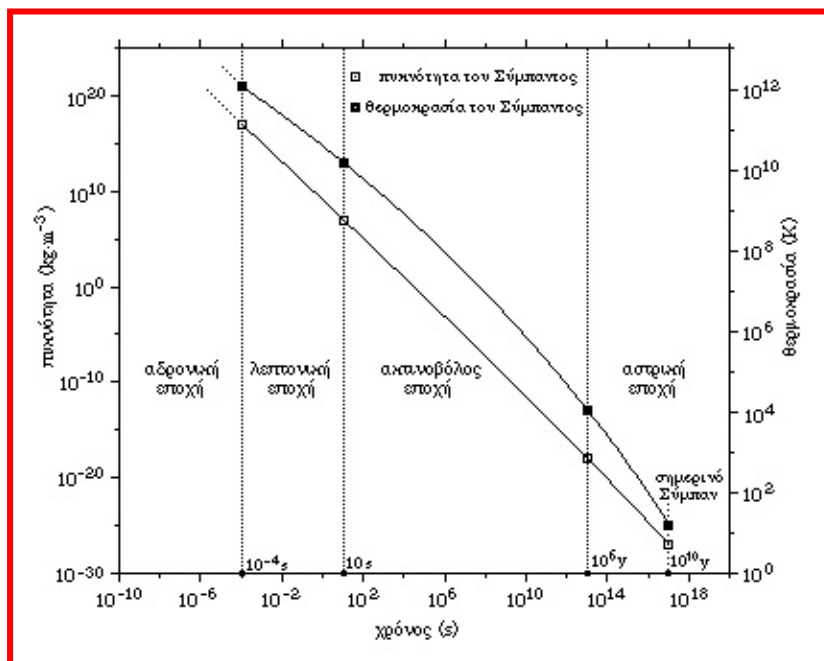
Εξελικτική πορεία του Σύμπαντος

Αποτελεί αντικείμενο της **κοσμολογίας**, η οποία μελετά τη συνολική δομή του Σύμπαντος. Για την περιγραφή της έχουν διατυπωθεί ποικίλες θεωρίες, τα **κοσμολογικά πρότυπα**, από τα οποία επικρατέστερο είναι εκείνο της **Μεγάλης Έκρηξης (Big Bang)**. Το πρότυπο αυτό βασίζεται σε δύο πολύ σημαντικές παρατηρήσεις:

- Της **μετατόπισης προς το ερυθρό (red shift)** των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών, που προέρχονται από κάποιο γαλαξία. Το γεγονός αυτό, που ερμηνεύεται με βάση το **φαινόμενο Ντόπλερ-Φιζώ (Doppler-Fizeau)**, υποδηλώνει ότι οι γαλαξίες απομακρύνονται ο ένας από τον άλλο, δηλαδή ότι το Σύμπαν διαστέλλεται.

- Της **κοσμολογικής ακτινοβολίας** ή **ακτινοβολίας υποβάθρου**, μιας ακτινοβολίας μέλανος σώματος θερμοκρασίας 2,7 K, η οποία είναι το υπόλειμμα της εντονότατης ακτινοβολίας μέλανος σώματος, που άρχισε να εκπέμπεται αμέσως μετά τη Μεγάλη Έκρηξη.

Με βάση το πρότυπο της Μεγάλης Έκρηξης – διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τους Λεμαίτρ & Γκέιμου (G. H. Lemaître - G. Gamow) – η εξέλιξη του Σύμπαντος άρχισε με την έκρηξη του **κοσμικού αυγού**, ενός μικροσκο-



πικού υπερατόμου, τεράστιας πυκνότητας και θερμοκρασίας (10^{99} kg/m³ & 10^{32} K αντίστοιχα), που συγκέντρωνε όλη τη μάζα του. Ο χρόνος, που μεσολάβησε από τη στιγμή της Μεγάλης Έκρηξης ($t = 0$ στην ιστορία του Σύμπαντος) κατανέμεται στις ακόλουθες χαρακτηριστικές περιόδους, τις **κοσμολογικές εποχές**:

- **Αδρονική εποχή** (διάρκεια $\sim 10^{-4}$ s): υλοποίηση μέσα από την ακτινοβολία του μέλανος σώματος αδρονίων κ.ά. ελαφρότερων σωματιδίων (τέλος: $E \approx 100$ MeV \rightarrow υλοποίηση πιονίου).
- **Λεπτονική εποχή** (διάρκεια ~ 10 s): υλοποίηση μόνο λεπτονίων (τέλος: $E \approx 1$ MeV \rightarrow υλοποίηση ηλεκτρονίου).
- **Ακτινοβόλος εποχή** (διάρκεια 10^6 y): μόνο φωτόνια.
- **Αστρική εποχή** [διάρκεια $(1,2-1,8) \cdot 10^9$ y]: σχηματισμός αστέρων και γαλαξιών.

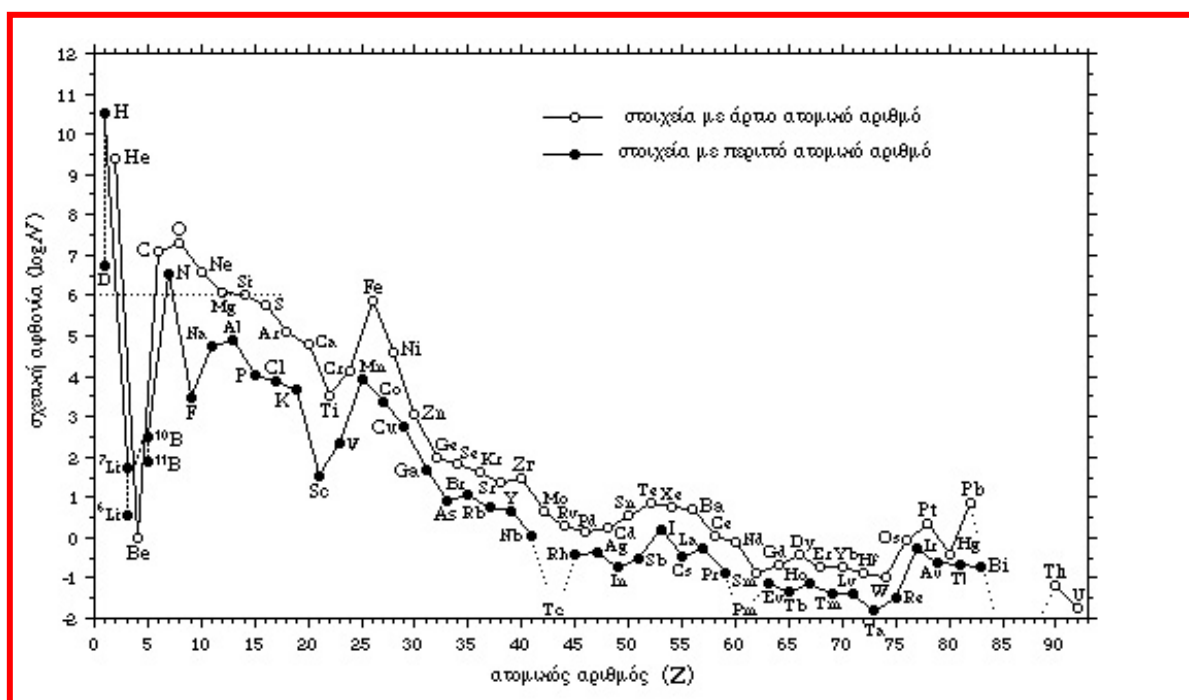
Εξελικτική πορεία των αστέρων

Ακολουθεί τα εξής στάδια:

- **Γέννηση των αστέρων:** Απομόνωση κάποιας ποσότητας ψυχρής και αραιής μεσοαστρικής ύλης, αποτελούμενης κατά κύριο λόγο από H και από He. Βαρυτική συμπύκνωσή της με σύγχρονη άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι την έναρξη πυρηνικών αντιδράσεων σύντηξης («καύσης») H σε He (φάση **πρωτοαστέρα**).
- **Ενεργός ζωή των αστέρων:** «Καύση» του H. Έκλυση αστρικής ενέργειας (διάρκεια για έναν αστέρα όπως ο Ήλιος: $\sim 10^{10}$ y) (φάση **κύριας ακολουθίας**).
- **Γήρανση των αστέρων:** Άνοδος της θερμοκρασίας στο κέντρο του αστέρα: διαδοχικές περιόδους βαρυτικών συμπυκνώσεων, ανάμεσα στις οποίες μεσολαβούν ολοένα και συντομότερης διάρκειας περιόδους συντήξεων. «Καύσεις» διαδοχικά He, C, O, Si μέχρι την τελική μετατροπή της ύλης σε Fe (μετά απ' αυτόν οι συντήξεις δεν είναι δυνατές) (φάσεις **ερυθρού γίγαντα** & **ερυθρού υπεργίγαντα**).
- **Θάνατος των αστέρων:** Τα πυρηνικά καύσιμα έχουν πλέον εξαντληθεί. Δρουν μόνο οι βαρυτικές δυνάμεις, οδηγώντας σε συρρίκνωση και εκφυλισμό της ύλης.
 - Οι μικρής σχετικά μάζας αστέρες (όπως π.χ. ο Ήλιος) μετατρέπονται διαδοχικά σε **λευκούς** και **μελανούς νάνους**.
 - Στους μεγάλης μάζας αστέρες είναι δυνατό να προηγηθεί έκρηξη (**υπερκαινοφανείς αστέρες**), διασκορπίζοντας μεγάλο μέρος της μάζας τους στο διάστημα, ενώ το υπόλοιπο παραμένει με τη μορφή ενός **αστέρα νετρονίων** ή μιας **μαύρης τρύπας**.
 - Το διασκορπιζόμενο υλικό αναμιγνύεται με τη μεσοαστρική ύλη. Οι αστέρες, που θα δημιουργηθούν (**αστέρες 2^{ης} γενιάς**) είναι πλουσιότεροι σε ποικίλα χημικά στοιχεία.

Διάδοση / προέλευση των στοιχείων στο Σύμπαν. Πυρηνosύνθεση

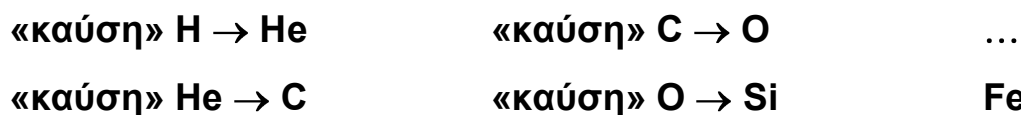
Η αναλογία των χημικών στοιχείων στο Σύμπαν είναι εντελώς διαφορετική εκείνης του στερεού φλοιού της Γης. Η γνωστή ύλη του Σύμπαντος περιέχει 76% H, 23% He και μόλις 1% τα υπόλοιπα στοιχεία. Η διάδοση των στοιχείων στο Σύμπαν φαίνεται λεπτομερέστερα στο ακόλουθο διάγραμμα:



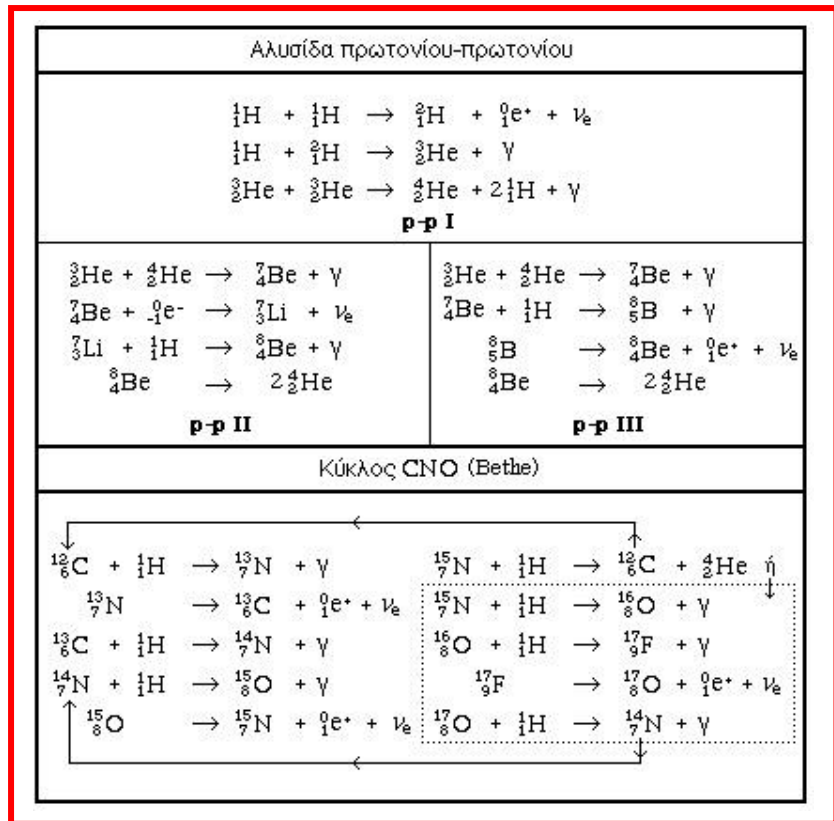
Πυρηνosύνθεση: συνοπτική ονομασία οποιασδήποτε διαδικασίας οδηγεί στο σχηματισμό ενός νέου πυρήνα και, επομένως, ενός χημικού στοιχείου στο Σύμπαν.

Στις διαδικασίες πυρηνosύνθεσης περιλαμβάνονται τα ακόλουθα φαινόμενα:

- **Αντιδράσεις σύντηξης (θερμοπυρηνικές αντιδράσεις):**



Η «καύση» του υδρογόνου, που κυριαρχεί κατά την ενεργό ζωή των αστερων, είναι η συνένωση 4 πρωτονίων σ' ένα σωματίδιο α, με ταυτόχρονη έκλυση τεράστιων, αναλογικά, ποσών ενέργειας. Η αντίδραση αυτή δεν είναι απλή αλλά συν-



τελείται σε τρία ή περισσότερα στάδια, ανάλογα με την ηλικία του αστερα, και είναι γνωστή ως αλυσίδα πρωτονίου-πρωτονίου.

Με αντιδράσεις σύντηξης λαμβάνονται ισότοπα όλων των στοιχείων μέχρι και το σίδηρο με εξαίρεση το Li, το Be και το B.

- **Αντιδράσεις ραδιενεργού ενσωμάτωσης νετρονίων:** οδηγούν στο σχηματισμό ισωτόπων των βαρύτερων στοιχείων από το Fe μέχρι και το βισμούθιο.
- **Εκρήξεις καινοφανών & υπερκαινοφανών αστερων:** σχηματισμός Th, U και υπερβαρέων στοιχείων.
- **Άλλες διαδικασίες:** οδηγούν στο σχηματισμό ισωτόπων ελαφρών στοιχείων, όπως είναι το Li, το Be και το B. Η συνηθέστερη απ' αυτές είναι ο θρυμματισμός βαρύτερων πυρήνων ως αποτέλεσμα της επίδρασης των σωματιδίων της κοσμικής ακτινοβολίας.

Ισότοπα

Ορισμοί

- **Ισότοπα** (βλ. τ.1), ονομάζονται τα άτομα, οι πυρήνες των οποίων έχουν ίδιο αριθμό πρωτονίων (ίδιο ατομικό αριθμό Z) και, επομένως, ανήκουν στο ίδιο χημικό στοιχείο, αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων (διαφορετικό μαζικό αριθμό A) και άρα διαφορετική μάζα (π.χ. **H / D / T**).
- **Ισοτοπικές ενώσεις**, ονομάζονται εκείνες, που έχουν ίδια σύσταση και δομή αλλά διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το γεγονός ότι καθεμία απ' αυτές περιέχει διαφορετικά ισότοπα άτομα ενός ή περισσότερων χημικών στοιχείων (π.χ. **H₂O / D₂O**).
- **Ισοτοπικά φαινόμενα**, ονομάζονται οι διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, που χαρακτηρίζουν τα ισότοπα άτομα ή τις ισοτοπικές ενώσεις.

Ισοτοπικά φαινόμενα

Αυτά, αναλόγως αν αναφέρονται σε φυσικές ή σε χημικές ιδιότητες, διακρίνονται αντίστοιχα σε **φυσικά** ή **χημικά ισοτοπικά φαινόμενα**.

Φυσικά ισοτοπικά φαινόμενα

Αναφέρονται σε διαφορές στις πυρηνικές, μηχανικές κ.ά. φυσικές ιδιότητες των ισοτόπων ή των ισοτοπικών ενώσεων.

Ειδικότερα, οι διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες συνδέονται με τις διαφορετικές μάζες των ατόμων ή των μορίων τους. Οι κυριότερες απ' αυτές τις ιδιότητες είναι οι ακόλουθες:

- Η ευκινησία των ιόντων μέσα σε διαλύματα ή τήγματα ενώσεών τους.

- Η πίεση ή η συγκέντρωση ενός αερίου, όπως διαμορφώνεται κάτω από την επίδραση ενός πεδίου βαρύτητας ή φυγόκεντρης δύναμης.
- Οι συντελεστές ιξώδους, θερμικής αγωγιμότητας & θερμικής διάχυσης ενός αερίου.
- Η ταχύτητα διαπίδυσης ενός αερίου μέσα από ένα πορώδες διάφραγμα σε ορισμένη θερμοκρασία (*αεριώδης διάχυση*). Αυτή παρέχεται από το νόμο του Γκρέιαμ (Thomas Graham), σύμφωνα με τον οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του μοριακού βάρους του αερίου:

$$v = k \cdot M^{1/2}$$

- Η ταχύτητα θερμικής διάχυσης των μορίων ενός ρευστού ως αποτέλεσμα της τοποθέτησής του ανάμεσα σε δύο τοιχώματα διαφορετικής θερμοκρασίας.

Χημικά ισοτοπικά φαινόμενα

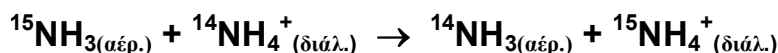
Αναφέρονται σε διαφορές:

- Στα χαρακτηριστικά των ατομικών ή των μοριακών φασμάτων των ισοτόπων ή των ισοτοπικών ενώσεων αντίστοιχα → *φασματοσκοπικά ισοτοπικά φαινόμενα*.
- Στις τιμές των σταθερών (*K*) χημικής ισορροπίας αμφίδρομων χημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν διαφορετικές ισοτοπικές ενώσεις → *ισοτοπικά φαινόμενα χημικής ισορροπίας*.

Αν δύο ή περισσότερες ενώσεις, στη σύνθεση των οποίων περιλαμβάνονται ισότοπα άτομα ενός χημικού στοιχείου, έλθουν σε επαφή μεταξύ τους είναι δυνατό να λάβει χώρα αμοιβαία υποκατάσταση αυτών των ισοτόπων ατόμων του.

Οι αμφίδρομες χημικές αντιδράσεις αυτού του τύπου, που καταλήγουν, δηλαδή, σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, ονομάζονται **ισοτοπικές ανταλλαγές**.

Παράδειγμα:



$$K_{25^\circ\text{C}} = \frac{[^{14}\text{NH}_3] \cdot [^{15}\text{NH}_4^+]}{[^{15}\text{NH}_3] \cdot [^{14}\text{NH}_4^+]} = 1,034$$

Παρατηρήσεις:

- Όσο αυξάνεται η μάζα των ισοτόπων, τόσο εξασθενίζουν τα ισοτοπικά φαινόμενα χημικής ισορροπίας.
- Όταν η ισοτοπική ανταλλαγή περιλαμβάνει δύο ισότοπα άτομα σε δύο διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες, το βαρύτερο ισότοπο τείνει να συγκεντρωθεί στην ένωση με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης.
- Όταν μια ισοτοπική ανταλλαγή λαμβάνει χώρα ανάμεσα σε δύο διαφορετικές φάσεις (π.χ. αέρια και υγρή φάση) το βαρύτερο ισότοπο τείνει να συγκεντρωθεί στην περισσότερο συμπυκνωμένη φάση (π.χ. στην υγρή φάση αντίστοιχα).
- Στις τιμές των σταθερών (k) ταχύτητας χημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν διαφορετικές ισοτοπικές ενώσεις → **κινητικά ισοτοπικά φαινόμενα**.

Παράδειγμα:

Για την αντίδραση διάσπασης του μυρμηκικού οξέος:



υπολογίζεται θεωρητικά και επιβεβαιώνεται πειραματικά ότι:

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,89$$

Μέθοδοι διαχωρισμού ισοτόπων

Τα ισοτοπικά φαινόμενα είναι δυνατό να αποτελέσουν τη βάση μεθόδων **διαχωρισμού** των ισοτόπων ενός χημικού στοιχείου ή **εμπλουτισμού** ενός στοιχείου σε ορισμένο ισότοπό του. Καθώς, όμως, οι διαφορές ανάμεσα στις φυσικές και στις χημικές ιδιότητες των ισοτόπων ενός στοιχείου είναι πολύ μικρές, οι μέθοδοι αυτές χαρακτηρίζονται από πολύ μικρή απόδοση και είναι, κατά συνέπεια, εξαιρετικά δαπανηρές και επίπονες. Οι κυριότερες απ' αυτές είναι οι ακόλουθες:

- **Φυσικές μέθοδοι.** Βασίζονται σε φυσικά ισοτοπικά φαινόμενα. Η σημαντικότερη απ' αυτές είναι η **αεριώδης διάχυση** (βλ. σελ. 258), η οποία εφαρμόζεται στην πράξη για το διαχωρισμό του σχάσιμου ισοτόπου του ουρανίου, U-235, από το φυσικό ουράνιο, όπου περιέχεται σε αναλογία 0,72% ή τον εμπλουτισμό του ουρανίου σ' αυτό το ισότοπό του.

Άλλες φυσικές μέθοδοι είναι:

- Η **θερμική διάχυση**,
- Η **κλασματική απόσταξη** και
- Η **φυγοκέντρωση**.
- **Χημικές μέθοδοι.** Βασίζονται στα φαινόμενα της **ισοτοπικής ανταλλαγής**, της **ιοντοεναλλαγής** και της **χρωματογραφίας**.

Η μέθοδος της ισοτοπικής ανταλλαγής εφαρμόζεται κυρίως για τη λήψη **δευτερίου** (D₂) και **βαρέως νερού** (D₂O).

Στις **ιοντοεναλλακτικές μεθόδους** χρησιμοποιούνται κατάλληλες **ιοντοεναλλακτικές ρητίνες** ή **ζεόλιθοι**. Εφαρμόζονται κυρίως για το διαχωρισμό των ισοτόπων του λιθίου.

- **Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.** Βασίζονται στα φαινόμενα της **ηλεκτρόλυσης** και της διαφορετικής **ευκινησίας** των ισοτόπων ιόντων στα διαλύματα ή τα τήγματά τους.
Η ηλεκτρολυτική μέθοδος ισοτοπικού διαχωρισμού εφαρμόζεται για την παραγωγή **βαρέως νερού**.
- **Ηλεκτρομαγνητικές μέθοδοι.** Βασίζονται στην αρχή της φασματογραφίας μάζας. Εφαρμόζονται για τη λήψη νουκλιδίων, κυρίως U-235, υψηλής καθαρότητας.
- **Φωτοχημικές μέθοδοι.** Συνίστανται στην έκθεση του προς διαχωρισμό μίγματος σε ορισμένη μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία είναι κατάλληλη να προκαλέσει φωτοχημική αντίδραση με μία μόνο από τις ισοτοπικές ενώσεις. Παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην περίπτωση διαχωρισμού των ισοτόπων του υδραργύρου.

Παρασκευή & αποχωρισμός τεχνητών ραδιοϊσοτόπων των χημικών στοιχείων

Η αρχή της ενεργοποίησης των πυρήνων (βλ. σελ. 242) είναι δυνατό να εφαρμοσθεί για την παρασκευή τεχνητών ραδιονουκλιδίων αλλά κάποτε και για τη λήψη ορισμένων σταθερών ισοτόπων τους, τα οποία, αν και απαντούν στη Φύση, είναι προτιμότερο να παρασκευασθούν με τη βοήθεια πυρηνικών αντιδράσεων παρά με εφαρμογή κάποιας επίπονης μεθόδου διαχωρισμού ισοτόπων.

Οι αντιδράσεις ενεργοποίησης, συνήθως των τύπων (n,γ) , (n,p) και (n,α) , πραγματοποιούνται κυρίως με τη βοήθεια πυρηνικών αντιδραστήρων.

Για τον αποχωρισμό των παρασκευαζομένων τεχνητών ραδιονουκλιδίων και τη λήψη τους σε καθαρή κατάσταση εφαρμόζονται μέθοδοι, όπως είναι:

- Η ιοντοεναλλαγή,
- Η εκχύλιση,
- Η καταβύθιση,
- Η συμπλοκοποίηση,
- Η προσρόφηση,
- Ο σχηματισμός κολλοειδούς κ.ά.

Η διαδικασία του αποχωρισμού είναι λεπτή και συχνά επικίνδυνη εργασία, λόγω της ραδιενέργειας, που εκπέμπεται απ' αυτά τα υλικά. Επειδή συνήθως η ποσότητα του λαμβανομένου ραδιονουκλιδίου είναι πολύ μικρή, δεν είναι πάντοτε εύκολος ή απαραίτητος ο πλήρης διαχωρισμός του. Έτσι, λαμβάνεται συνήθως με τη μορφή μίγματος με ορισμένο σταθερό ισότοπό του, που χαρακτηρίζεται ως **φορέας**, το οποίο είτε πρόκειται για το ίδιο το προς ενεργοποίηση νουκλίδιο [αντιδράσεις (n,γ)] είτε εισάγεται για το σκοπό αυτό μετά τη διαδικασία της ενεργοποίησης (**τεχνική φορέα**).

Χημεία θερμών ατόμων

Ως **θερμά άτομα** χαρακτηρίζονται εκείνα, των οποίων οι πυρήνες είναι προϊόντα πυρηνικών αντιδράσεων.

Οι πυρήνες-προϊόντα των πυρηνικών αντιδράσεων είναι συνήθως ραδιενεργοί ή διεγερμένοι, αποτελώντας πηγές σωματιδίων α , β και φωτονίων γ . Κατά την εκπομπή αυτών των σωματιδίων, ως αποτέλεσμα της αρχής διατήρησης της ορμής του συστήματος, ο πυρήνας εκτελεί κίνηση οπισθοδρόμησης («κλώτσημα»), γνωστή ως **ανάκρουση** ή **παλινδρόμηση**.

Η ενέργεια της ανάκρουσης είναι, όπως εύκολα προκύπτει από τους σχετικούς υπολογισμούς, ιδιαίτερα υψηλή. Έτσι, αν το άτομο, ο πυρήνας του οποίου υπέστη ορισμένη πυρηνική αντίδραση, συμμετείχε σε κάποιο χημικό δεσμό, με κατανάλωση τμήματος της ενέργειας ανάκρουσης τόν διασπά, διατηρώντας μετά την απόσπασή του από το μόριο ή τον κρύσταλλο, όπου ανήκε, σημαντικό ποσό κινητικής ενέργειας → θερμό άτομο → μεγάλη χημική δραστηριότητα.

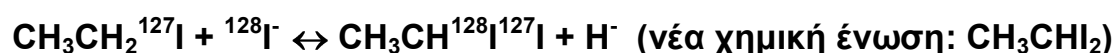
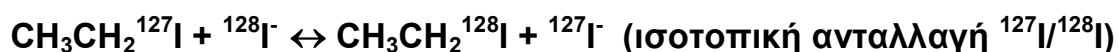
Τα θερμά άτομα, αλληλεπιδρώντας με την ύλη, ελαττώνουν προοδευτικά την κινητική τους ενέργεια. Έτσι, όταν αυτή γίνει μικρότερη από περίπου 10 eV, είναι δυνατό να επανασυνδεθούν με το υπόλοιπο της ένωσης, από την οποία αποσπάσθηκαν, ή να αντικαταστήσουν άλλα άτομα ή ομάδες ατόμων από τις ενώσεις τους, προκαλώντας ορισμένη χημική μεταβολή.

Συμπέρασμα:

Η πραγματοποίηση μιας πυρηνικής αντίδρασης έχει συχνά ως αποτέλεσμα την πρόκληση ασυνήθιστων χημικών μεταβολών, που χαρακτηρίζονται συνοπτικά ως **φαινόμενο Ζίλαρντ-Τσάλμερς** (L. Szilárd – T. A. Chalmers / 1934).

Παράδειγμα:

Κατά την ακτινοβόληση του ιωδο-αιθανίου (CH₃CH₂I) από νετρόνια λαμβάνει χώρα η πυρηνική αντίδραση: $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$, που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση θερμών ραδιενεργών ανιόντων $^{128}\text{I}^-$. Αυτά αντιδρούν με το αρχικό CH₃CH₂¹²⁷I κατά τον ακόλουθο τρόπο:

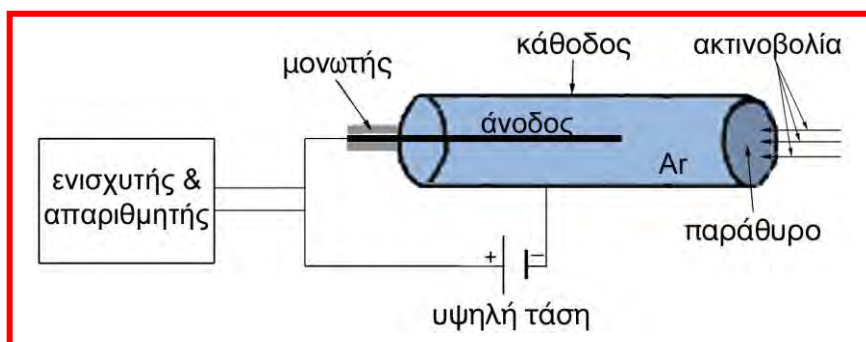


Το φαινόμενο Ζίλαρντ-Τσάλμερς αξιοποιείται για την παρασκευή και τον αποχωρισμό ραδιοϊσοτόπων των χημικών στοιχείων. Κατά τη σχετική διαδικασία λαμβάνονται συνήθως υπόψη οι ακόλουθες σημαντικές παράμετροι:

- Η **απόδοση**, δηλαδή το ποσοστό (%) των ραδιενεργών ατόμων, που είναι δυνατό να αποχωρισθούν από την αρχική ουσία – το υπόλοιπο ποσοστό (άτομα των οποίων δεν επετεύχθη ο αποχωρισμός) αναφέρεται ως συγκράτηση.
- Ο **εμπλουτισμός**, δηλαδή ο λόγος της ειδικής ραδιενέργειας του προϊόντος του αποχωρισμού, προς εκείνη του υλικού, το οποίο περιέχει τα ραδιενεργά άτομα, που δεν αποχωρίστηκαν.

Εφαρμογές των ισοτόπων

Τα ραδιονουκλίδια, χάρη στην ακτινοβολία, που εκπέμπουν, ανιχνεύονται και εντοπίζονται πολύ εύκολα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κατάλληλες ανιχνευτικές διατάξεις της ραδιενέργειας (θάλαμοι ιοντισμού, θάλαμοι νέφους, απαριθμητές κ.ά.). Απ' αυτές, συχνότερα χρησιμοποιείται ο **απαριθμητής Γκάιγκερ-Μύλερ** (Geiger-Müller), του οποίου η αρχή λειτουργίας φαίνεται στο διπλανό Σχήμα.



Απαριθμητής Γκάιγκερ-Μύλερ

Η πυρηνική ακτινοβολία (α , β ή γ), εισερχόμενη μέσω του παραθύρου στο θάλαμο, προκαλεί τον ιοντισμό ατόμων Ar, που έχει ως αποτέλεσμα τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ρεύμα αυτό ενισχύεται και καταμετρείται.

διακρίνονται εύκολα από τα σταθερά ισότοπά τους, με τα οποία τυχόν συνυπάρχουν. Έτσι, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν π.χ. για τη μελέτη του μηχανισμού χημικών αντιδράσεων, βιολογικών μεταβολών κ.ά. φαινομένων πρακτικού ενδιαφέροντος.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών με την αντικατάσταση ορισμένων ατόμων τους από – ραδιενεργά κατά προτίμηση – ισότοπά τους αποτελεί αντικείμενο της τεχνικής της **ιχνηθεσίας**. Οι ενώσεις εκείνες, στη σύνθεση των οποίων έχουν εισαχθεί ένα ή περισσότερα ισότοπα προς τα συνήθη άτομα – συνήθως ραδιενεργά – γνωστά ως **ιχνηθέτες** ή **ραδιοϊσοτοπικοί δείκτες**, χαρακτηρίζονται ως **επισημασμένες ενώσεις**.

Ως *ιχνηθέτες* χρησιμοποιούνται κατ' ανάγκη σταθερά νουκλίδια, όταν ένα στοιχείο (π.χ. O, N) δεν διαθέτει ραδιενεργά ισότοπα αρκετά μακρόβια, ώστε να επιβιώνουν κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης. Σ' αυτήν την περίπτωση η παρουσία του ιχνηθέτη ελέγχεται μέσω ενός κατάλληλου ισοτοπικού φαινομένου.

Επισημασμένες ενώσεις είναι δυνατό να ληφθούν:

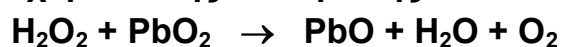
- Από φυσικής προέλευσης ραδιενεργά υλικά (π.χ. μεταλλεύματα),
- Από τα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης,
- Με τη μέθοδο της ενεργοποίησης των πυρήνων,
- Με ισοτοπική ανταλλαγή,
- Με τη βοήθεια του φαινομένου Ζίλαρντ-Τσάλμερς,

κ.ά.

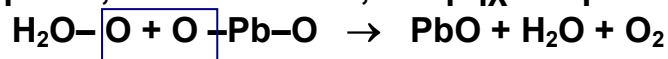
Οι κυριότερες εφαρμογές των επισημασμένων ενώσεων και γενικότερα των ραδιενεργών νουκλιδίων αναφέρονται:

- Στη χημική κινητική, για την αποκάλυψη του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων (βλ. σελ. 123).

Έτσι, με επισήμανση του O του H_2O_2 με O-18 αποκαλύφθηκε ότι κατά την αναγωγή του π.χ. μέσω της αντίδρασης:



το παραγόμενο O_2 προέρχεται εξολοκλήρου από τη διάσπαση του H_2O_2 , αποκλεισμένου, κατά συνέπεια, του μηχανισμού:



- Στην επίλυση προβλημάτων της χημικής βιομηχανίας, όπως π.χ. η βελτίωση της αποδοτικότητας καταλυτών.
- Σε εφαρμογές στη μεταλλουργία, την ορυκτολογία, την πετρογραφία κλπ., όπως π.χ. για τη μελέτη της διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών, τον εντοπισμό πετρελαίου, πολύτιμων λίθων κ.ά.

- Σε εφαρμογές στον τομέα των κατασκευών, όπως π.χ. για τον έλεγχο του πάχους μεταλλικών αντικειμένων, τον έλεγχο της στάθμης υγρών, τον εντοπισμό διαρροών σε σωληνώσεις κ.ά.
- Στη βιολογία, όπως π.χ. για την παρακολούθηση της κίνησης των εντόμων, τη μελέτη της δράσης των λιπασμάτων, την αποκάλυψη του μηχανισμού της φωτοσύνθεσης (βλ. σελ. 204) στα φυτά, του μηχανισμού της αφομοίωσης ορισμένων στοιχείων από τους οργανισμούς κ.ά.
- Στην ιατρική (ακτινοθεραπεία και ακτινοδιαγνωστική → **ραδιοφάρμακα**).
- Στην υδρολογία, π.χ. για την παρακολούθηση της κίνησης των υπόγειων υδάτων.
- Στην πυροπροστασία, σε συστήματα πυρανίχνευσης.
- Στην τυπογραφική, με επισήμανση του μελανιού, για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης.

κ.ά.

Μέθοδοι χρονολόγησης

Ως **χρονολόγηση** ορίζεται η διαδικασία της τοποθέτησης των διαφόρων γεγονότων μέσα στο χρόνο. Αποτελεί συχνά απαραίτητη διαδικασία ποικίλων επιστημονικών μελετών, όπως είναι κυρίως οι γεωλογικές, οι αστροφυσικές και οι αρχαιολογικές έρευνες. Σ' αυτές τις περιπτώσεις αποσκοπεί στον προσδιορισμό της **ηλικίας** ενός ευρήματος.

Στη **γεωλογία** και την **παλαιοντολογία** διαδικασίες χρονολόγησης εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό της ηλικίας πετρωμάτων, γεωλογικών στρωμάτων και απολιθωμάτων.

Στην αρχαιολογία και την ιστορία της τέχνης χρησιμοποιούνται τεχνικές χρονολόγησης για τον προσδιορισμό της ηλικίας αρχαιολογικών ευρημάτων. Ο αντίστοιχος επιστημονικός κλάδος είναι γνωστός ως **αρχαιομετρία**.

Για την πραγματοποίηση χρονολογήσεων έχουν αναπτυχθεί ποικίλες **πυρηνικές** και **μη πυρηνικές τεχνικές** (όπως είναι π.χ. η **δενδροχρονολόγηση** και η **αρχαιομαγνητική χρονολόγηση**). Οι κυριότερες από τις πυρηνικές τεχνικές χρονολόγησης είναι:

- Η **ραδιοχρονολόγηση**, η οποία βασίζεται στον καθορισμό της σχέσης των συγκεντρώσεων ή των ραδιενεργειών ενός ραδιονουκλιδίου κι ενός θυγατρικού του νουκλιδίου, που περιέχονται σ' ένα υλικό. Ο υπολογισμός της ηλικίας γίνεται με εφαρμογή του νόμου των ραδιενεργών μετατροπών (βλ. σελ. 216-218).
- Η μέθοδος της **θερμοφωταύγειας**, η οποία βασίζεται στην ανάλυση των φωτεινών ακτινοβολιών, που εκπέμπονται από ορισμένα στερεά υλικά (π.χ. κεραμικά) ως αποτέλεσμα ομαλής – κάτω από το σημείο τήξης τους – θέρμανσής τους (βλ. σελ. 200-202).
- Η μέθοδος του **ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)** ή **συντονισμού ηλεκτρονικής στροφορμής (ESR)**, παρεμφερής προς τη θερμοφωταύγεια.
- Η μέθοδος των **τροχιών σχάσης**, που βασίζεται στην ανάλυση των τροχιών των θραυσμάτων, που παράγονται ως αποτέλεσμα αυθόρμητων σχάσεων βαρέων πυρήνων, που περιέχονται σ' ένα στερεό υλικό (π.χ. γυαλί, κεραμικό).

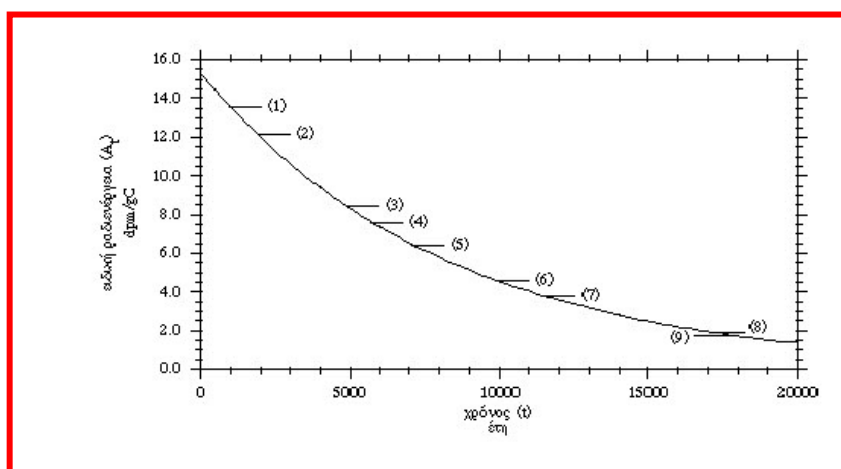
Στον Πίνακα της επόμενης σελίδας, συνοψίζονται οι σημαντικότερες τεχνικές ραδιοχρονολόγησης.

Τεχνικές ραδιοχρονολόγησης

μητρικό νουκλίδιο	χρόνος υποδιπλασιασμού (y)	θυγατρικό νουκλίδιο	χρονική εμβέλεια (y)	Εφαρμογές
U-238 U-235 Th-232	4,468·10 ⁹ 7,038·10 ⁸ 1,41·10 ¹⁰	Pb-206 Pb-207 Pb-208	10 ⁷ -5·10 ⁹	πετρώματα πυριγενή & μεταμορφωσιγενή (με ζirkόνιο, ουρανίνη, μοναζίτη, πισσουρανίνη, ξενότομο, σαμαρσκήτη, θοριανίτη & θορίτη)
U-238 U-235 Th-232	4,468·10 ⁹ 7,038·10 ⁸ 1,41·10 ¹⁰	He-4	10 ⁵ -5·10 ⁹	πετρώματα πυριγενή & μεταμορφωσιγενή(με μαγνητίτη), όστρακα μαλακίων & κοράλλια
K-40	1,28·10 ⁹	Ar-40	10 ⁶ -5·10 ⁹	πετρώματα πυριγενή & μεταμορφωσιγενή (με μοσχοβίτη, βιοτίτη, φλογοπίτη, λεπιδόλιθο, σανίδιο & κεροσίλιθ), ιζηματογενή (με γλαυκονίτη & συλβίνη)
Rb-87	4,8·10 ¹⁰	Sr-87	10 ⁵ -5·10 ⁹	πετρώματα πυριγενή & μεταμορφωσιγενή(με μοσχοβίτη, βιοτίτη, λεπιδόλιθο & μικροκλινή), ιζηματογενή (με γλαυκονίτη)
C-14	5.730	N-14	500-50.000	ευρήματα οργανικής φύσεως (ξύλο, ξυλάνθρακες, τύρφη, όστρακα, οστά απανθρακωμένα, ζωικοί & φυτικοί ιστοί, υφάσματα κ.ά.), υπόγειο & θαλασσινό νερό, πάγος παγετώνων
Re-187	4·10 ¹⁰	Os-187	>4·10 ⁷	σιδηρομετεωρίτες, μολυβδαινίτης
Lu-176	3,6·10 ¹⁰	Hf-176	>5·10 ⁷	ορυκτά σπανίων γαιών
Pb-210	22,3	Bi-210	<300	πάγος παγετώνων
H-3 (T)	12,33	He-3	<200	κρασί, διαδρομή υπόγειου νερού
Be-10	1,6·10 ⁶	B-10	5·10 ⁵ -10 ⁷	σιδηρομετεωρίτες
Si-32	650	P-32	<700	θαλάσσια ιζήματα, νερό ωκεανών, πάγος παγετώνων
I-129	1,6·10 ⁷	Xe-129	>10 ⁶	μετεωρίτες
Pu-244	8,1·10 ⁷	ισότοπα Xe (...“σχάση”)	>10 ⁶	μετεωρίτες

Η μέθοδος του άνθρακα-14

Είναι μια από τις κυριότερες μεθόδους ραδιοχρονολόγησης, ειδική για τον προσδιορισμό της ηλικίας αρχαιολογικών ευρημάτων οργανικής προέλευσης. Βασίζεται στη μέτρηση της περιεκτικότητάς τους σε **C-14**.



Ραδιοχρονολόγηση με τη μέθοδο του C-14: (1)

Ξυλάνθρακες από τη Χαβάη (ΗΠΑ) 950 ετών (2) Πάπυροι της Νεκράς Θάλασσας, 1.900 ετών, (3) Κέρατα ελαφιού από το Κεντάκυ (ΗΠΑ), 4.900 ετών (4) $t_{1/2} = 5.730$ έτη, (5) Ξυλάνθρακες από τη Νότια Ντακότα (ΗΠΑ), 7.100 ετών (6) Οστά βονάσου από το Τέξας (ΗΠΑ), 9.900 ετών, (7) $2\frac{1}{2} = 11.460$ έτη, (8) $3\frac{1}{2} = 17.190$ έτη, (9) Ξύλο από κορμό κυπαρισσιού θαμμένου στη γη ηλικίας >17.000 y.

Η παρουσία του C-14 στο φυσικό άνθρακα οφείλεται στο συνεχή βομβαρδισμό του ατμοσφαιρικού αζώτου από τα νετρόνια της κοσμικής ακτινοβολίας: ${}^{14}_7\text{N}(n, p){}^{14}_6\text{C}$. Έτσι, υφίσταται πάντοτε στην ατμόσφαιρα μια μικρή αλλά σταθερή ποσότητα C-14, καθώς αποκαθίσταται ισορροπία ανάμεσα στον C-14, ο οποίος σχηματίζεται από την παραπάνω αντίδραση, και σ' αυτόν, που υφίσταται ραδιενεργό διάσπαση.

Η παράλληλη φυσιολογική μεταφορά των ισοτόπων του άνθρακα: C-12, C-13 & C-14 στους ζωντανούς φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού του χρόνου, ο οποίος μεσολάβησε από τότε που ζούσαν μέχρι σήμερα.

Η ειδική ραδιενέργεια του C-14, που μετρείται στους ζωντανούς οργανισμούς είναι ίση με 15,3 διασπάσεις/min·g C. Έτσι, όσο χρόνο το φυτό ή το ζώο είναι ζωντανό, η ειδική ραδιενέργεια του C-14 παραμένει σταθερή.

Τη στιγμή του θανάτου του οργανισμού, όμως, “τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο του C-14”: η ραδιενέργειά του μειώνεται με βάση το νόμο των ραδιενεργών μετατροπών, με ρυθμό, που καθορίζεται από το χρόνο υποδιπλασιασμού του C-14, ίσο προς 5.730 έτη. Μετρώντας, επομένως, τη ραδιενέργεια του C-14 στο εύρημα είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ηλικίας του.

Όπως συνάγεται από την τιμή του χρόνου υποδιπλασιασμού του C-14, η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη χρονολόγηση ευρημάτων οργανικής προέλευσης ηλικίας περίπου 500-50.000 ετών. Η προσέγγιση κατά τον υπολογισμό είναι της τάξης των 200 ετών. Δεν είναι π.χ. κατάλληλη για τη χρονολόγηση ενός κοιτάσματος πετρελαίου, που σχηματίστηκε σε παρωχημένες γεωλογικές εποχές ή τον έλεγχο της παλαιότητας ενός κρασιού, που παρήχθη σχετικά πρόσφατα.

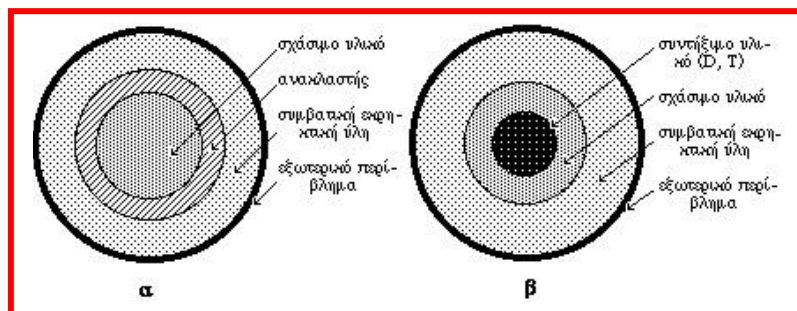
Κατά την εφαρμογή της μεθόδου του C-14 πρέπει να γίνονται ορισμένες διορθώσεις, ώστε να λαμβάνονται υπόψη:

- Η αύξηση της αναλογίας του C-12 στην ατμόσφαιρα κατά την τελευταία εκατονταετία, υπολογιζόμενη σε περίπου 3%, από την καύση του πετρελαίου, των γαιανθράκων, του φυσικού αερίου κ.ά.
- Η αύξηση της αναλογίας του C-14 στην ατμόσφαιρα κατά τις πρώτες δεκαετίες μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, υπολογιζόμενη σε περίπου 10%, λόγω της πραγματοποίησης πυρηνικών εκρήξεων στην ατμόσφαιρα.

Πυρηνική τεχνολογία

Πυρηνικά όπλα

Τα **πυρηνικά όπλα** είναι πολεμικά συστήματα μαζικής καταστροφής, που βασίζονται στην πραγματοποίηση ανεξέλεγκτου ρυθμού πυρηνικών αντιδράσεων σχάσης, σύντηξης ή και των δύο. Διακρίνονται:



ζονται στην πραγματοποίηση ανεξέλεγκτου ρυθμού πυρηνικών αντιδράσεων σχάσης, σύντηξης ή και των δύο. Διακρίνονται:

- Σε **πυρηνικά όπλα σχάσης** ή **ατομικές βόμβες (βόμβες A)**, που έχουν ως σχάσιμο υλικό U-235 ή Pu-239 (**βόμβα U** ή **βόμβα Pu** αντίστοιχα). Είναι η πρώτη γενιά πυρηνικών όπλων, που χρησιμοποιήθηκαν κατά των ιαπωνικών πόλεων Χιροσίμα και Ναγκασάκι στο τέλος του Β΄ Παγκόσμιου Πολέμου.

Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται στο Σχήμα α. Φέρουν συνήθως δύο υποκρίσιμες ποσότητες σχάσιμου υλικού, οι οποίες την κατάλληλη στιγμή συνενώνονται με τη βοήθεια συμβατικής εκρηκτικής ύλης (π.χ. TNT) σε μια υπερκρίσιμη μάζα.

- Σε **πυρηνικά όπλα σύντηξης**, γνωστά και ως **βόμβες H** ή **θερμοπυρηνικά όπλα**. Αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '50 και έχουν ως συντήξιμο υλικό LiD. Η απαιτούμενη θερμοκρασία για την έναρξη των θερμοπυρηνικών αντιδράσεων αναπτύσσεται με έκρηξη ποσότητας σχάσιμου υλικού, που λειτουργεί ως έναυσμα (**πυρηνικά όπλα σχάσης-σύντηξης**). Για την αύξηση της απόδοσης τους τα σύγχρονα θερμοπυρηνικά όπλα αποτελούνται από 3 ή περισσότερα εναλλασσόμενα στρώματα σχάσιμου και συντήξιμου υλικού (π.χ. **βόμβες FFF**: τριών σταδίων κλπ.). Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται στο Σχήμα β.

Στα θερμοπυρηνικά όπλα περιλαμβάνονται επίσης οι **βόμβες νετρονίου**, οι οποίες είναι βόμβες δύο σταδίων (μικρής σχετικά απόδοσης) αλλά δεν διαθέτουν ανακλαστήρα νετρονίων, δηλαδή ενός κατάλληλου υλικού, με το οποίο είναι εφοδιασμένοι οι υπόλοιποι τύποι πυρηνικών όπλων για να περιορίζονται οι απώλειες νετρονίων. Έτσι, αποφεύγονται οι εκτεταμένες καταστροφές στις εγκαταστάσεις του αντιπάλου αλλά υφίστανται καίριο πλήγμα οι άνθρωποι και τα άλλα έμβια όντα.

Ανάλογα με τις στρατιωτικές εφαρμογές τους, τα πυρηνικά όπλα διακρίνονται σε **τακτικά** και **στρατηγικά** (καθοριστικής σημασίας για την έκβαση μιας μάχης ή ολόκληρου του πολέμου αντίστοιχα). Ανάλογα, εξάλλου, με το βεληνεκές τους διακρίνονται σε **διηπειρωτικά** και σε **όπλα θεάτρου**, μικρής (< 200 km), μέσης (200-1000 km) και μεγάλης εμβέλειας (1000-5500 km). Για τη μεταφορά τους χρησιμοποιούνται πύραυλοι (π.χ. Pershing, Cruise, SS-20) εφοδιασμένοι με μία ή περισσότερες ανεξάρτητες **πυρηνικές κεφαλές**.

Τα αποτελέσματα των πυρηνικών εκρήξεων είναι:

- Η αρχική εκπομπή ακτινοβολιών και νετρονίων,
- Η **θερμική λάμψη**,
- Το **ωστικό κύμα**,
- Ο **ηλεκτρομαγνητικός παλμός**,
- Η δημιουργία κρατήρων στο έδαφος,
- Η δόνηση του εδάφους (→ σεισμικά κύματα),
- Η **ραδιενεργός ρύπανση** → **πυρηνικό μανιτάρι** / **ραδιενεργός τέφρα (fallout)** / **πυρηνικά κατάλοιπα** (π.χ. I-131, Cs-137, Sr-90).
- Οι **κλιματικές μεταβολές** → **πυρηνικός χειμώνας** / **υπεριώδης άνοιξη**.

Πυρηνικοί αντιδραστήρες

Οι **πυρηνικοί αντιδραστήρες** είναι διατάξεις, που επιτρέπουν την παραγωγή πυρηνικής ενέργειας μέσω *ελεγχόμενων και αυτοσυντηρούμενων αλυσωτών αντιδράσεων σχάσης (ή και αντιδράσεων σύντηξης)* και τη μετατροπή της σε άλλης μορφής ωφέλιμη ενέργεια (συνήθως ηλεκτρισμό).

Οι πυρηνικοί αντιδραστήρες, ανάλογα με το σκοπό που εξυπηρετούν, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Στους **πυρηνικούς αντιδραστήρες ισχύος**: η πυρηνική ενέργεια, που αποδίδεται με τη μορφή θερμότητας, αξιοποιείται για την παραγωγή ατμού, ο οποίος ακολούθως χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες ή, συνηθέστερα, μέσω στροβιλογεννητριών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Έτσι, οι πυρηνικοί αντιδραστήρες ισχύος λειτουργούν υπό υψηλή πίεση, διαθέτοντας ένα στεγανό και ανθεκτικό περίβλημα, όπου παράγεται η πυρηνική ενέργεια, το **δοχείο πίεσης**.

- Στους **πυρηνικούς αντιδραστήρες έρευνας**: χρησιμοποιούνται για τη μελέτη πυρηνικών αντιδράσεων, ως πηγές νετρονίων κ.ά. ακτινοβολιών και για την παραγωγή, μέσω ενεργοποίησης πυρήνων, ραδιονουκλιδίων. Παράγουν πολύ χαμηλή ισχύ, λειτουργώντας υπό τη συνήθη πίεση. Είναι, έτσι, **τύπου ανοικτής δεξαμενής**, όπως π.χ. ο αντιδραστήρας του «Δημόκριτου».

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πυρηνικής αντίδρασης, μέσω της οποίας παράγεται η πυρηνική ενέργεια, οι πυρηνικοί αντιδραστήρες διακρίνονται:

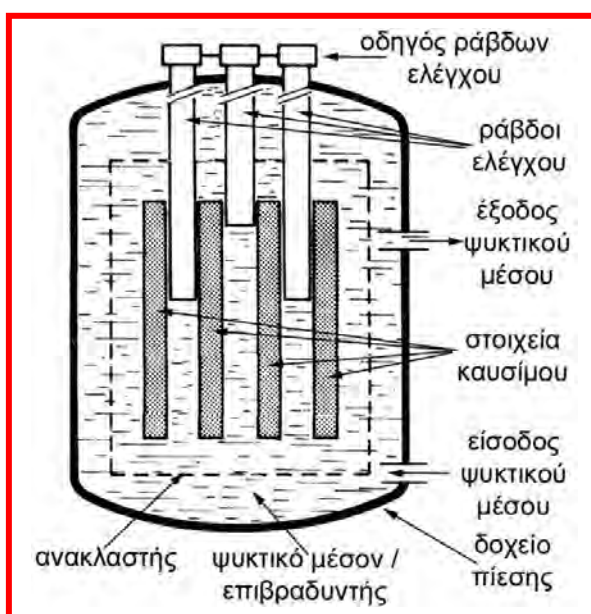
- Στους **θερμικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες** ή **αντιδραστήρες 1^{ης} γενιάς**. Αποτελούν τον περισσότερο διαδεδομένο τύπο πυρηνικών αντιδραστήρων και για το λόγο αυτό έχουν εξελιχθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό. Λειτουργούν μέσω της πραγματοποίησης αλυσωτών αντιδράσεων σχάσης, προκαλούμενων κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους από θερμικά (βραδέα) νετρόνια (βλ. σελ. 239). Χρησιμοποιούν ως πυρηνικό καύσιμο φυσικό ουράνιο ή ουράνιο μικρού βαθμού εμπλουτισμού σε U-235 (περί το 3%).
- Στους **αναπαραγωγικούς πυρηνικούς αντιδραστήρες** ή **αντιδραστήρες 2^{ης} γενιάς**. Σ' αυτούς, εκτός της παραγωγής πυρηνικής ενέργειας, λαμβάνει χώρα και αναπαραγωγή νέου σχάσιμου υλικού (βλ. σελ. 245), συνήθως Pu-239. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πυρηνικό καύσιμο σε θερμικούς αντιδραστήρες αλλά και σε πυρηνικά όπλα (βλ. σελ. 271-272)! Λειτουργούν μέσω σχάσεων, πραγματοποιούμενων από νετρόνια ενέργειας πάνω από 100 keV, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο ουράνιο μεγάλου σχετικά βαθμού εμπλουτισμού (περί το 25%). Λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής και λειτουργίας, έχει αναπτυχθεί παγκοσμίως πολύ μικρός αριθμός αντιδραστήρων αυτού του τύπου.
- Στους **θερμοπυρηνικούς αντιδραστήρες** ή **αντιδραστήρες 3^{ης} γενιάς**. Η λειτουργία τους βασίζεται σε θερμοπυρηνικές αντιδράσεις (βλ. σελ. 250-251). Χρησιμοποιούν ως συντήξιμα υλικά δευτέριο και τρίτιο. Βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο και δεν αναμένεται ότι θα λειτουργήσουν σε βιομηχανική κλίμακα πριν από τα μέσα του 21^{ου} αιώνα, καθώς αντιμετωπίζονται δυσεπίλυτα τεχνικά προβλήματα όσον αφορά την πραγματοποίηση ελεγχόμενων και αυτοσυντηρούμενων αντιδράσεων σύντηξης.

Τα κυριότερα απ' αυτά είναι η επίτευξη της πολύ υψηλής θερμοκρασίας έναρξης των συντήξεων («ανάφλεξης» του πλάσματος) και ο περιορισμός του πλάσματος σε ένα καθορισμένο χώρο, καθώς κανένα γνωστό υλικό δεν μπορεί να αντέξει κάτω από τέτοιες εξαιρετικά έντονες συνθήκες. Η λύση στο πρώτο από τα δύο αυτά προβλήματα φαίνεται ότι θα δοθεί μέσω των ακτίνων laser (βλ. σελ. 210), ενώ στο δεύτερο μέσω της ανάπτυξης ισχυρών ανομοιογενών μαγνητικών πεδίων κατάλληλου σχήματος, που είναι γνωστά ως **μαγνητικές φιάλες**.

Θερμικοί αντιδραστήρες

Τα κύρια μέρη ενός θερμικού πυρηνικού αντιδραστήρα είναι:

- Το **πυρηνικό καύσιμο**, διαμορφωμένο σε ράβδους μεταλλικού U ή ένωσης του (π.χ. UO_2), περιβεβλημένες από κατάλληλο **επενδυτικό υλικό** (π.χ. κράμα Zr, Al, ανοξείδωτο χάλυβα κ.ά.), γνωστές ως **στοιχεία καυσίμου**.



Η «καρδιά» ενός πυρηνικού αντιδραστήρα

Αυτά είναι τοποθετημένα σε ειδικές θέσεις το ένα κοντά στο άλλο κατά τρόπο, που το σύνολό τους να παίρνει συγκεκριμένη γεωμετρική μορφή. Τα πυρηνικά καύσιμα τοποθετούνται στην **«καρδιά»** του αντιδραστήρα.

- Ο **επιβραδυντής**: υλικό, με τη βοήθεια του οποίου επιτυγχάνεται η «θερμοποίηση» των ταχέων νετρονίων της σχάσης. Αποτελεσματικότεροι επιβραδυντές είναι το βαρύ νερό (D_2O), το κοινό νερό (H_2O), το βηρύλλιο (Be) και ο γραφίτης.

- Ο **ανακλαστήρας**: υλικό με εξαιρετικά μικρή τάση απορρόφησης των νετρονίων, που αποτρέπει τη διαφυγή των νετρονίων του αντιδραστήρα στον περιβάλλοντα χώρο.
- Το **σύστημα ψύξης**, το οποίο κυκλοφορεί στην καρδιά του πυρηνικού αντιδραστήρα για την παραλαβή και μεταφορά της θερμότητας που παράγεται εκεί. Τα ψυκτικά μέσα, που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό μπορεί να είναι αέρια (π.χ. He, CO₂, αέρας), υγρά (H₂O ή D₂O, που λειτουργούν και ως επιβραδυντές και ανακλαστήρες) ή τήγματα μετάλλων (συνήθως αλκαλίων, όπως είναι το Na ή το Li). Τα τελευταία χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην περίπτωση των αναπαραγωγικών και θερμοπυρηνικών αντιδραστήρων.
- Οι **ράβδοι ελέγχου**, ο ρόλος των οποίων είναι ο έλεγχος του ρυθμού της αλυσωτής αντίδρασης σχάσεων. Είναι κατασκευασμένες από υλικά, που απορροφούν ισχυρώς τα νετρόνια (π.χ. Li, B, Cd, Gd, Hf), γνωστά ως **πυρηνικά δηλητήρια**. Διακρίνονται σε **ράβδους ρυθμίσεων** και **ράβδους ασφαλείας**.
- Το **δοχείο πίεσης**, που περιβάλλει την καρδιά του πυρηνικού αντιδραστήρα και μέρος του ψυκτικού κυκλώματος.
- Η **βιολογική θωράκιση**, περίβλημα που αποτρέπει τη διασπορά πυρηνικών ακτινοβολιών (νετρονίων, γ κ.ά.) στο περιβάλλον.
- Η αίθουσα ελέγχου και
- Το κτίριο-περίβλημα.

Οι πυρηνικοί αντιδραστήρες, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του ψυκτικού μέσου τους, διακρίνονται σε **αεριοψυκτους**, σε **υδρόψυκτους** και σε **τήγματος μετάλλου**. Απ' αυτούς περισσότερο διαδε-

δομένοι είναι οι υδρόψυκτοι πυρηνικοί αντιδραστήρες, οι οποίοι διακρίνονται στους εξής τύπους:

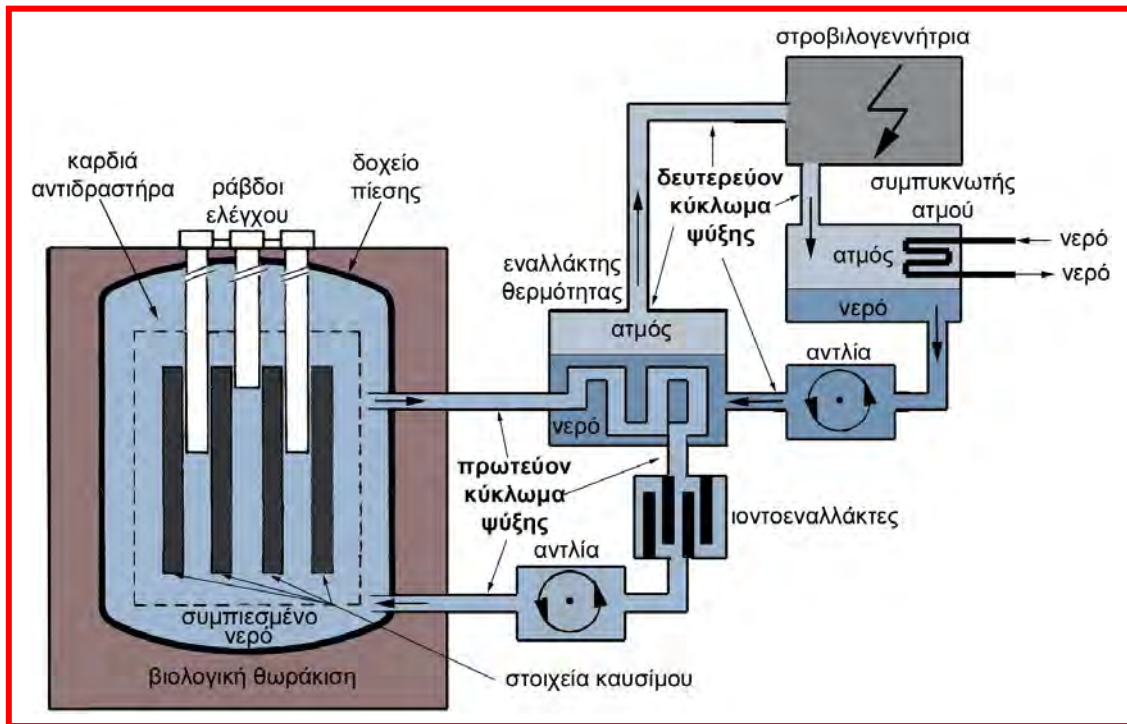
- **Πυρηνικοί αντιδραστήρες ελαφρού ύδατος (LWR: Light Water Reactors):** χρησιμοποιούν ως ψυκτικό μέσον κοινό νερό (H_2O), απιοντισμένο, το οποίο χρησιμεύει και ως επιβραδυντής και ανακλαστήρας των νετρονίων, και ως καύσιμο ελαφρώς εμπλουτισμένο ουράνιο. Αναλόγως αν λαμβάνει χώρα ατμοποίηση ή όχι του νερού στην καρδιά του αντιδραστήρα, διακρίνονται σε:
 - **Πυρηνικούς αντιδραστήρες ζέοντος ύδατος (BWR: Boiling Water Reactors):** Η πίεση στην καρδιά του αντιδραστήρα είναι της τάξης των 70 atm, ενώ η θερμοκρασία διατηρείται στους 270-300 °C. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες το νερό ατμοποιείται στην καρδιά του αντιδραστήρα.

Ο παραγόμενος ατμός είτε διοχετεύεται απευθείας στη στροβιλογεννήτρια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (**αντιδραστήρας απλού κυκλώματος ψύξης**) είτε οδηγείται σε εναλλάκτη θερμότητας, με τη βοήθεια του οποίου παράγεται ατμός σε ένα ξεχωριστό κύκλωμα, ο οποίος διαβιβάζεται στη συνέχεια στη στροβιλογεννήτρια (**αντιδραστήρας διπλού κυκλώματος – πρωτεύοντος και δευτερεύοντος – ψύξης**).

Οι αντιδραστήρες διπλού κυκλώματος, αν και μεγαλύτερου κόστους κατασκευής, είναι πιο διαδεδομένοι, επειδή δεν ευνοούν τη μεταφορά ραδιενέργειας έξω από την καρδιά του αντιδραστήρα.

- **Πυρηνικούς αντιδραστήρες συμπιεσμένου ύδατος (PWR: Pressurized Water Reactors):** Η πίεση στην καρδιά του αντιδραστήρα είναι 140-150 atm, και η θερμοκρασία 270-300 °C.

Έτσι, το νερό παραμένει υγρό στην καρδιά του αντιδραστήρα.



Οι αντιδραστήρες αυτού του τύπου είναι πάντοτε διπλού κυκλώματος ψύξης. Χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο κόστος κατασκευής αλλά πλεονεκτούν χάρη στο μικρότερο όγκο τους και την αποδοτικότερη λειτουργία τους.

Στο παραπάνω Σχήμα απεικονίζονται τα μέρη ενός **πυρηνικού σταθμού ηλεκτροπαραγωγής** με αντιδραστήρα του τύπου PWR.

Ο ατμός, που παράγεται στο δευτερεύον κύκλωμα ψύξης των υδρόψυκτων πυρηνικών αντιδραστήρων διπλού κυκλώματος, μετά την έξοδό του από τη στροβιλογεννήτρια συχνά είναι ακόμη αρκετά θερμός, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί, πριν την υγροποίησή του, σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες, όπως π.χ. για την αφαλάτωση θαλασσινού νερού. Οι πυρηνικοί σταθμοί αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται ως **διπλής σκοπιμότητας**.

- **Πυρηνικοί αντιδραστήρες βαρέως ύδατος (HWR: Heavy Water Reactors)**: χρησιμοποιούν D_2O στο πρωτεύον κύκλωμα ψύξης τους.

- Καθώς αυτό είναι καλλίτερος επιβραδυντής, επιτρέπει τη χρήση φυσικού U ως πυρηνικού καυσίμου (πλεονέκτημα: χαμηλότερο κόστος καυσίμου / μειονέκτημα: πολύ μεγάλο κόστος D₂O).

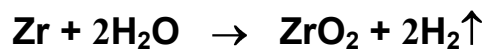
Πυρηνικά ατυχήματα

Για την ασφαλή λειτουργία των πυρηνικών αντιδραστήρων έχει θεσπισθεί σειρά αυστηρών μέτρων και κανόνων. Ωστόσο, στη διάρκεια των σχεδόν πενήντα χρόνων λειτουργίας τους δεν έχουν λείψει μερικά μικρά ή μεγάλα **πυρηνικά ατυχήματα**.

Οι συνθήκες λειτουργίας ενός πυρηνικού αντιδραστήρα είναι τέτοιες, που σε καμία περίπτωση δεν επιτρέπουν να συμβεί πυρηνική έκρηξη. Όμως, σε περίπτωση ανωμαλίας, είναι δυνατό η θερμοκρασία να υπερβεί τα επιτρεπτά ανώτατα όρια με κίνδυνο να λάβει χώρα *τήξη* της καρδιάς του αντιδραστήρα και ως εκ τούτου διαφυγή επικίνδυνων ραδιενεργών ουσιών στο περιβάλλον.

Τα σοβαρότερα πυρηνικά ατυχήματα ήσαν:

- **Το πυρηνικό ατύχημα του Three Mile Island**, που συνέβη στην Πενσυλβάνια των ΗΠΑ το 1979: αντιδραστήρας **PWR** ισχύος 906 MW. Εμπλοκή του νερού του δευτερεύοντος κυκλώματος ψύξης στο σύστημα απιοντισμού → αύξηση της θερμοκρασίας στην καρδιά του αντιδραστήρα → ατμοποίηση του νερού → αντίδραση του ατμού με το Zr, επενδυτικό υλικό των στοιχείων καυσίμου:



Δημιουργία της περίφημης «**φουσαλίδας**» μη συμπυκνώσιμου **υδρογόνου**, όγκου 23-28 m³! → διαφυγή ραδιενέργειας στο περιβάλλον.

- **Το πυρηνικό ατύχημα του Τσερνομπίλ**, που συνέβη στην Ουκρανία στις 26.4.1986. Αντιδραστήρας ειδικού τύπου με ψυκτικό μέσον νερό και επιβραδυντή γραφίτη. Ο αντιδραστήρας τέθηκε εκτός ελέγχου → αύξηση της θερμοκρασίας → ανάφλεξη του γραφίτη και πυρκαγιά → *τήξη* της καρδιάς του αντιδραστήρα → διαφυγή ραδιενεργού τέφρας και διασπορά της σε μεγάλο τμήμα της Ευρώπης → πολυάριθμα συμβάντα εκδήλωσης σοβαρών ασθενειών και θανάτων.

Πυρηνικά καύσιμα

Τα **πυρηνικά καύσιμα**, τα οποία χρησιμοποιούνται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, που βρίσκονται σε λειτουργία ανά τον κόσμο, αποτελούνται από φυσικό ουράνιο ή ουράνιο ορισμένου βαθμού εμπλουτισμού σε U-235. Η τεχνολογία των πυρηνικών καυσίμων περιλαμβάνει τις ακόλουθες τρεις φάσεις:

- Την εξαγωγή του ουρανίου από τα μεταλλεύματά του (μεταλλουργία του ουρανίου),
- Τον εμπλουτισμό του ουρανίου στο σχάσιμο ισότοπό του U-235,
- Την ανάκτηση του U, του Pu κ.ά, χρήσιμων συστατικών από τα χρησιμοποιημένα πυρηνικά καύσιμα.

Μεταλλουργία του ουρανίου

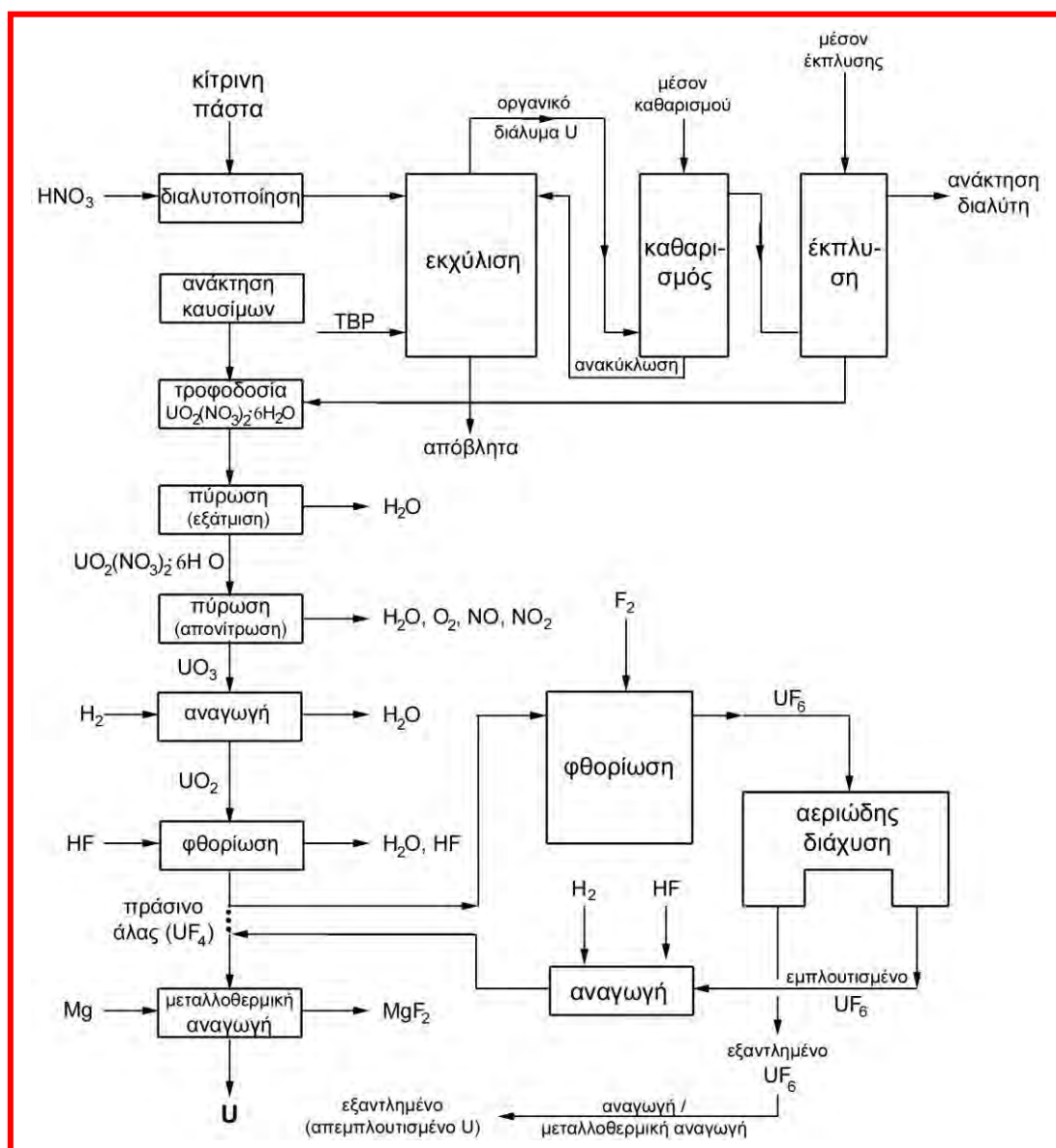
Τα κυριότερα ορυκτά του ουρανίου είναι:

- Ο **πισσουρανίτης**, περιεκτικότητας 50-80% σε U_3O_8 ,
- Ο **ουρανινίτης** ή **παραπισσουρανίτης**, παραλλαγή του πισσουρανίτη, και
- Ο **καρνοτίτης**, $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot (1-3)H_2O$, περιεκτικότητας 50-55% σε U_3O_8 .

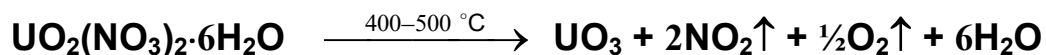
Άλλα ορυκτά οικονομικώς εκμεταλλεύσιμα είναι ο **μοναζίτης**, ο **ουρανοθοριανίτης** και ο **ουρανοθορίτης**: $(Th,U)SiO_4$.

Τα μεταλλεύματα του ουρανίου, υποβάλλονται σε εμπλουτισμό, συνήθως με τη μέθοδο της επίπλευσης. Το συμπύκνωμα, που προκύπτει, γνωστό ως **κίτρινη πάστα**, περιέχει U σε αναλογία περίπου 60% με τη μορφή του U_3O_8 και άλλες προσμίξεις. Έτσι, υποβάλλεται σε διαλυτοποίηση με HNO_3 , οπότε το U αποκτά τη μορφή του νιτρικού ουρανυλίου: $UO_2 \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, λαμβανόμενο με εκχύλιση.

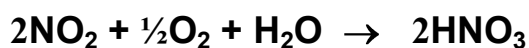
Μεταλλουργία του ουρανίου



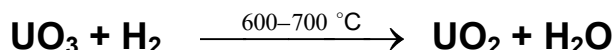
- Το νιτρικό ουρανύλιο υφίσταται ακολούθως θερμική διάσπαση («απονίτρωση») προς UO_3 :



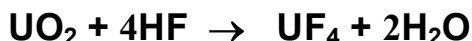
- Το NO_2 συλλέγεται και μετατρέπεται σε HNO_3 , το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση της κίτρινης πάστας.



- Το UO_3 ανάγεται προς UO_2 :

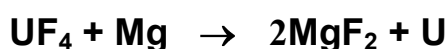


- Το UO_2 ακολούθως φθοριώνεται για να μετατραπεί σε UF_4 , γνωστό ως **«πράσινο άλας»**:



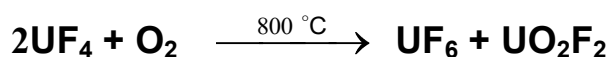
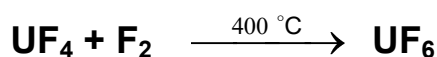
Η πορεία, που ακολουθείται στη συνέχεια εξαρτάται από τον τύπο του πυρηνικού καυσίμου, που πρόκειται να παραχθεί. Αν πρόκειται για εμπλουτισμένο ουράνιο, το πράσινο άλας υποβάλλεται σε διαδικασία εμπλουτισμού, για να ληφθεί τελικά πυρηνικό καύσιμο με τη μορφή του UO_2 .

Αν είναι επιθυμητή η λήψη φυσικού μεταλλικού ουρανίου, το πράσινο άλας είτε υποβάλλεται σε ηλεκτρόλυση τήγματος είτε ανάγεται σε υψηλή θερμοκρασία από μεταλλικό ασβέστιο ή μαγνήσιο (*μεταλλοθερμική αναγωγή*), π.χ.:



Εμπλουτισμός του ουρανίου

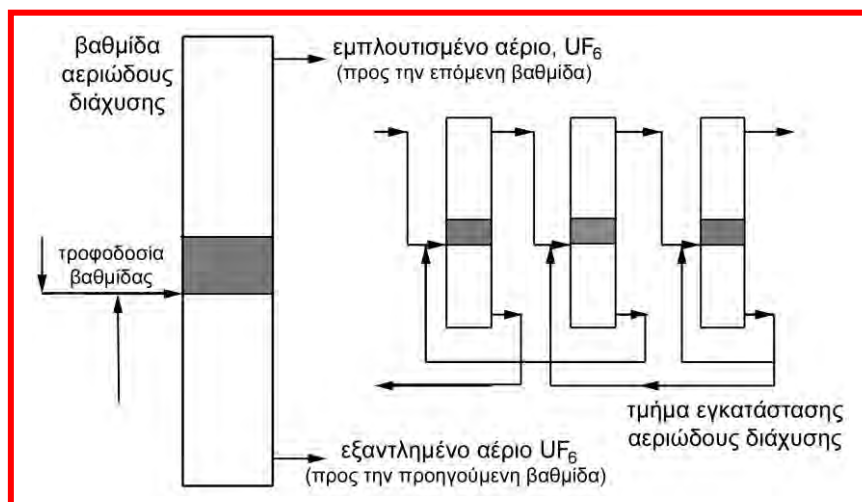
Για τον εμπλουτισμό του ουρανίου στο σχάσιμο ισότοπό του U-235 εφαρμόζεται η μέθοδος της **αεριώδους διάχυσης** (βλ. σελ. 258 & 260). Για το σκοπό αυτό, το ουράνιο πρέπει να αποκτήσει τη μορφή του εξαφθοριούχου ουρανίου (UF_6), που είναι η πτητικότερη ένωσή του (υπό ατμοσφαιρική πίεση εξαχνώνεται στους 56,4 °C). Έτσι, το πράσινο άλας οξειδώνεται σε UF_6 με μια από τις εξής αντιδράσεις:



Όταν επιλέγεται η δεύτερη από τις παραπάνω αντιδράσεις, το UO_2F_2 , που προκύπτει ως παραπροϊόν ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται με το UO_3 πριν από τη διαδικασία αναγωγής του.

Το UF_6 υποβάλλεται ακολούθως σε κατεργασία αεριώδους διάχυσης.

Με βάση το νόμο του Γκρέιαμ (βλ. σελ. 258), προκύπτει ότι ο λόγος των ταχυτήτων διαπίδωσης των δύο ισοτοπικών μορίων $^{235}\text{UF}_6$ & $^{238}\text{UF}_6$



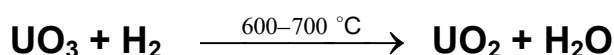
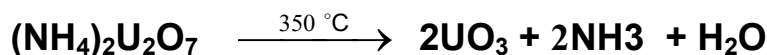
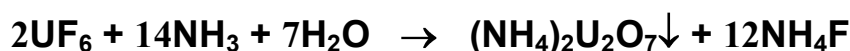
(μοριακά βάρη 349 και 352 αντίστοιχα) είναι μόλις 1,004.

Έτσι, ο εμπλουτισμός του αερίου ισοτοπικού μίγματος στο $^{235}\text{UF}_6$ μετά τη διέλευσή του από ένα πορώδες διάφραγμα είναι εξαιρετικά μικρός. Κατά συνέπεια, απαιτούνται συστοιχίες από πολυάριθμα πορώδη διαφράγματα (συνολικά αρκετά περισσότερα από 1000), μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται αντλίες για την αποτελεσματικότερη μεταφορά των αερίων (→ εξαιρετικά δαπανηρή λειτουργία).

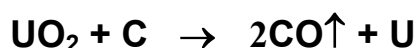
Η λειτουργία της όλης εγκατάστασης είναι ανάλογη εκείνης μιας στήλης κλασματικής απόσταξης (βλ. παραπάνω Σχήμα). Η τροφοδοσία της γίνεται σε κάποια ενδιάμεση βαθμίδα και από το ένα άκρο της λαμβάνεται UF_6 εμπλουτισμένο σε U-235, ενώ από το άλλο άκρο της UF_6 , κατά πολύ φτωχότερο σε U-235 σε σύγκριση με το φυσικό ουράνιο, που αναφέρεται ως **εξαντλημένο** (*depleted*) (ή «απεμπλουτισμένο») **ουράνιο**.

Το εξαντλημένο ουράνιο χρησιμοποιήθηκε από την πολεμική βιομηχανία ως επενδυτικό υλικό σε αντιαρματικά βλήματα: λόγω της υψηλής πυκνότητας του μετάλλου αναπτύσσεται μεγάλη διατρητική ικανότητα (→ πόλεμοι Περσικού Κόλπου & Κοσσυφοπεδίου).

Το UF_6 , μετά τον εμπλουτισμό του μετατρέπεται σε UO_2 , τη συνήθη μορφή των εμπλουτισμένων πυρηνικών καυσίμων, ως ακολούθως:



Αν είναι επιθυμητή η λήψη μεταλλικού εμπλουτισμένου ουρανίου, το UO_2 υποβάλλεται σε αναγωγή με άνθρακα:



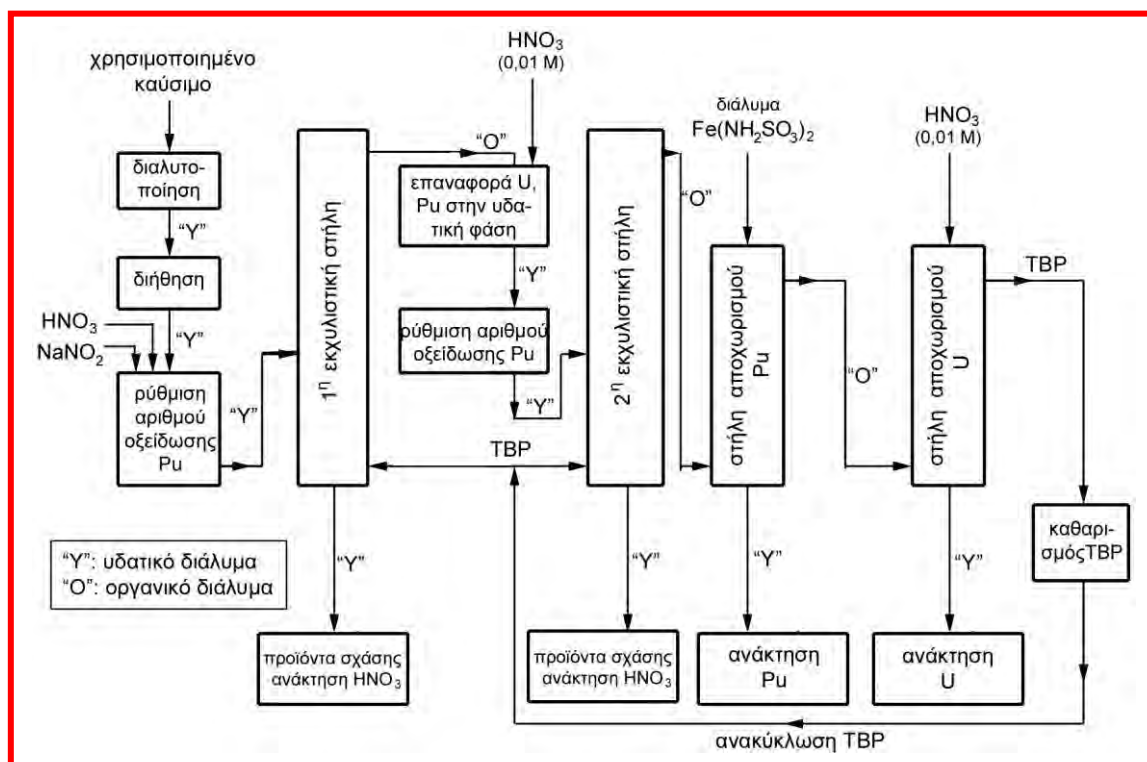
Ανάκτηση των πυρηνικών καυσίμων

Τα πυρηνικά καύσιμα, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του πυρηνικού αντιδραστήρα, υφίστανται προοδευτική εξάντληση ως προς το σχάσιμο υλικό τους (U-235), παραμορφώνονται σε σημαντικό βαθμό από τη δράση των πυρηνικών ακτινοβολιών και εμπλουτίζονται σε προϊόντα της σχάσης. Επακόλουθο όλων αυτών είναι η πτώση της ισχύος του αντιδραστήρα. Έτσι επιβάλλεται μετά από χρήση 1-1,5 y η αντικατάστασή τους.

Όμως, τα χρησιμοποιημένα καύσιμα εξακολουθούν να περιέχουν αξιόλογη ποσότητα από το αρχικό σχάσιμο υλικό (U-235 , σε αναλογία συχνά μεγαλύτερη εκείνης του φυσικού ουρανίου), νέο σχάσιμο υλικό (Pu-239) λόγω επώασης, και ποικίλα προϊόντα της σχάσης, μερικά από τα οποία είναι χρήσιμα.

Έτσι, τα χρησιμοποιημένα καύσιμα υποβάλλονται σε διαδικασία **ανάκτησης** των συστατικών της, που συνίσταται:

- Στην απομάκρυνση του επενδυτικού υλικού από τα στοιχεία καυσίμου (με κατάλληλη χημική ή μηχανική μέθοδο).



- Στη διαλυτοποίηση του καυσίμου (με HNO_3).
- Στην εφαρμογή κατάλληλης τεχνικής *εκχύλισης* για το διαχωρισμό των διαλυτοποιημένων υλικών σε τρία ξεχωριστά κλάσματα: του ουρανίου, του πλουτωνίου και των προϊόντων της σχάσης.

Από τις τεχνικές εκχύλισης, συνηθέστερα εφαρμόζεται η μέθοδος «*Purex*» (Plutonium-Uranium Reduction Extraction) (←Σχήμα), η οποία βασίζεται στη διαφορετική διαλυτότητα των ενώσεων του U και του Pu σ' ένα διάλυμα 20% φωσφορικού τρι(*tert*-βουτυλ) εστέρα (TBP) σε κηροζίνη. Κατά την προσθήκη νερού, το U^{VI} και το Pu^{IV} τείνουν να περάσουν στην οργανική φάση, ενώ τα προϊόντα της σχάσης στην υδατική φάση. Έτσι, επέρχεται ένας πρώτος διαχωρισμός.

Ακολούθως παραλαμβάνεται η οργανική φάση, όπου το Pu^{IV} ανάγεται σε Pu^{III} . Με νέα προσθήκη νερού, το Pu^{IV} περνάει στην υδατική φάση, ενώ το U^{VI} παραμένει στην οργανική φάση. Έτσι, επιτυγχάνεται πλήρης διαχωρισμός. Τελικώς, το ουράνιο λαμβάνεται ως UO_2 και το πλουτώνιο ως PuO_2 , το οποίο, εφόσον είναι επιθυμητό, ανάγεται μεταλλοθερμικώς σε μεταλλικό πλουτώνιο.

Πυρηνικά απόβλητα

Ως *πυρηνικά απόβλητα* χαρακτηρίζονται τα πάσης φύσεως άχρηστα παραπροϊόντα των διαφόρων διεργασιών μιας πυρηνικής βιομηχανίας ή κάποιου εργαστηρίου, όπου χρησιμοποιούνται ραδιενεργά υλικά. Μπορεί να έχουν αέρια, υγρή ή στερεά μορφή, ενώ ανάλογα με την ειδική ραδιενέργειά τους διακρίνονται σε *χαμηλών, μέσων* και *υψηλών επιπέδων ραδιενέργειας*.

Πυρηνικά απόβλητα δημιουργούνται:

- Κατά τις διαδικασίες της εξόρυξης και της μεταλλουργικής επεξεργασίας των πυρηνικών πρώτων υλών.
- Κατά τη διαδικασία της παραγωγής των πυρηνικών καυσίμων.
- Κατά τη λειτουργία των πυρηνικών σταθμών ισχύος (← πυρηνικών αντιδραστήρων).
- Κατά τη διαδικασία της ανάκτησης των πυρηνικών καυσίμων, η οποία και αποτελεί την κύρια πηγή των πυρηνικών αποβλήτων.
- Από τη δραστηριότητα των πυρηνικών ερευνητικών κέντρων, εργαστηρίων, νοσοκομείων κλπ.

Η διαχείριση των πυρηνικών αποβλήτων αποτελεί δυσεπίλυτο και ιδιαίτερος ενοχλητικό πρόβλημα, καθώς θεωρείται ότι *δεν υπάρχει ασφαλές μέρος στον πλανήτη μας για τη διάθεσή τους*.

Τα απόβλητα, μετά από παραμονή τους όσο χρειάζεται να διασπασθούν τα βραχύβια ραδιονουκλίδια, που περιέχουν, υποβάλλονται σε επεξεργασία (κυρίως συμπύκνωση), ώστε να γίνουν κατά το δυνατό λιγότερο επικίνδυνα, και ακολούθως αποθηκεύονται π.χ. σε εγκαταλειμμένα ορυχεία αλατιού, σε βαθείς γεωλογικούς σχηματισμούς, θάβονται στο έδαφος, αν είναι χαμηλών επιπέδων ραδιενέργειας, ή ποντίζονται σε βαθείς ωκεάνιες τάφρους, εφόσον έχουν προηγουμένως επιμελώς συσκευασθεί (π.χ. σε μπετόν).

Χ. ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Προέλευση

Το νερό (H₂O) είναι το υγρό με τη μεγαλύτερη διάδοση στη Φύση. (Από τα υπόλοιπα υγρά, μόνο το πετρέλαιο απαντά σε αξιόλογες ποσότητες). Δημιουργήθηκε πριν από περίπου $3,4 \cdot 10^9$ έτη. Η συνολική ποσότητά του εκτιμάται σε $1,4 \cdot 10^9$ km³, η οποία παραμένει πρακτικά σταθερή, αφού ελάχιστες ποσότητες νερού παράγονται ή καταναλώνονται ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων.

Το νερό απαντά στη Φύση και με τις τρεις φυσικές καταστάσεις του: υγρή, στερεά & αέρια. Σε ιδιαίτερα μεγάλο ποσοστό (97,41%) βρίσκεται με τη μορφή του πλούσιου σε άλατα και κυρίως NaCl θαλασσινού νερού. Το υπόλοιπο (2,59%) είναι γλυκό νερό, το οποίο στο μεγαλύτερο μέρος του είναι το νερό των χιονιών και των παγετώνων. Μικρότερο ποσοστό αντιστοιχεί στα υπόγεια νερά, ενώ μόλις το 0,014% του γλυκού νερού αποτελεί το νερό των λιμνών και των ποταμών, το νερό που συγκρατείται με τη μορφή υγρασίας από το έδαφος, το νερό της ατμόσφαιρας κι αυτό που περιέχεται στους ζωντανούς (φυτικούς και ζωικούς) οργανισμούς. Ακόμη, νερό περιέχεται έγκλειστο σε ορυκτά και πετρώματα (κρυσταλλικό νερό), ενώ αποτελεί το κύριο συστατικό του οργανισμού των φυτών και των ζώων (το ανθρώπινο σώμα περιέχει νερό σε αναλογία περί το 65%) και κατά συνέπεια και πολλών τροφίμων (π.χ. γάλα, καρποί κλπ.). Απουσία νερού δεν είναι γνωστή καμία μορφή ζωής.

Ο **βιολογικός κύκλος** του νερού περιλαμβάνει μια σειρά βιολογικών δράσεων μεταξύ της πρόσληψής του από τα έμβια όντα και της αποβολής του σε υγρή ή αέρια μορφή. Στις δράσεις αυτές συμμετέχει με τη μορφή διαλυμάτων του ανόργανων και οργανικών ουσιών.

Στη Φύση το νερό απαντά ως:

- **Θαλασσινό νερό** (νερό θαλασσών και ωκεανών),
- **Γλυκό νερό** (ποτάμια, λίμνες, υπόγεια νερά, υγρασία εδάφους),
- **Ατμοσφαιρικό νερό,**
- **Νερό έμβιων οργανισμών.**

Από τα $1,40 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ του νερού, που βρίσκεται στη Φύση, τα $1,37 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ αποτελούν το θαλασσινό νερό. Η υπόλοιπη ποσότητα έχει πρακτικά τη μορφή υπόγειου νερού (~ το 1/5), χιονιού και παγετώνων (~ τα 4/5), νερό που είναι ως επί το πλείστον απρόσιτο στον άνθρωπο. Μόνο το 0,014% της συνολικής ποσότητας του νερού στη Φύση βρίσκεται στα ποτάμια, στις λίμνες, στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και στους ζώντες οργανισμούς.

Ατμοσφαιρικό νερό

Η ποσότητα των υδρατμών, που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, εκτιμάται σε 13.000 km^3 συμπυκνωμένου νερού. Όμως, ο ατμοσφαιρικός αέρας εν γένει δεν είναι κορεσμένος σε υδρατμούς. Έτσι, η περιεκτικότητά του σ' αυτούς εκφράζεται από την **απόλυτη** ή – συνηθέστερα – τη **σχετική υγρασία** του.

Υγρασία

- **Απόλυτη υγρασία:** η μάζα των υδρατμών, που περιέχονται στη μονάδα του όγκου του αέρα. Εκφράζεται σε kg/m^3 αέρα.
- **Σχετική υγρασία:** ο λόγος της τάσης των υδρατμών στον αέρα προς την τάση των κορεσμένων υδρατμών (όταν δηλαδή ο αέρας περιέχει τη μέγιστη ποσότητα υδρατμών χωρίς να λαμβάνει χώρα συμπύκνωση. Εκφράζεται ως ποσοστό (%).

Φαινόμενα στην ατμόσφαιρα, όπως είναι:

- Η απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας,
- Η ανταλλαγή θερμότητας με την επιφάνεια της Γης,
- Η περιστροφική κίνηση της Γης,

δημιουργούν ρεύματα, με συνέπεια την ανάπτυξη τοπικών μεταβολών στη θερμοκρασία και την πίεση. Έτσι, είναι δυνατό να λάβει χώρα συμπύκνωση των υδρατμών με τη μορφή λεπτών σταγόνων νερού ή κρυσταλλιτών πάγου με αποτέλεσμα το σχηματισμό νεφών. Εκεί το νερό συχνά διατηρείται υγρό (σε κατάσταση υπέρτηξης) μέχρι τη θερμοκρασία των $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συμπύκνωση των υδρατμών οδηγεί στην εμφάνιση κατακρημνισμάτων, υγρών, όπως είναι η βροχή και η δρόσος, ή στερεών όπως το χιόνι, το χαλάζι, η πάχνη και ο παγετός.

Η σύσταση του νερού της βροχής και του χιονιού ποικίλλει ελαφρώς με την περιοχή και είναι γενικά ελαφρώς όξινο, περιέχοντας λίγες διαλυμένες ουσίες, όπως αέρια από τον ατμοσφαιρικό αέρα (N_2 , O_2 , CO_2), NaCl , που μεταφέρεται από τη θάλασσα, και NH_4NO_3 & NH_4NO_2 , τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια ηλεκτρικών εκκενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Στις πόλεις, το νερό της βροχής περιέχει συνήθως προσμίξεις (ακαθαρσίες), όπως αιθάλη και SO_2 (→ όξινη βροχή → ατμοσφαιρική ρύπανση), που προέρχονται από τις καύσεις του πετρελαίου και των γαιανθράκων, καθώς και οργανικές ουσίες. Το ποσό των στερεών ουσιών, που είναι διαλυμένες στο νερό της βροχής, εκτιμώνται κατά μέσον όρο σε 34 ppm.

Γλυκό νερό

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον από πρακτικής απόψεως παρουσιάζει:

- Το νερό των πηγών περιέχει διαλυμένα περισσότερα ανόργανα άλατα και λιγότερες οργανικές ουσίες, επειδή αυτές τείνουν να οξειδώνονται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Έτσι, είναι συνήθως κατάλληλο προς πόση.

Τα νερά ορισμένων πηγών περιέχουν ορισμένα μεταλλοκατιόντα (κυρίως K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} & Fe^{2+}), τα οποία στο συνηθισμένο πόσιμο νερό δεν απαντούν παρά σε ίχνη. Πρόκειται για τα **μεταλλικά νερά**, τα οποία περιέχουν επίσης ανιόντα, (κυρίως Cl^- , I^- , SO_4^{2-} & HCO_3^-) και διαλυμένα αέρια (κυρίως N_2 , O_2 , CO_2 & H_2S).

Τα μεταλλικά νερά, ανάλογα με το βάθος, από το οποίο αναβλύζουν, χαρακτηρίζονται ως *θερμά* ή *ψυχρά*. Με βάση τις διαλυμένες ουσίες, που περιέχουν, διακρίνονται σε *αλατούχα* ($NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$ κ.ά.), *αλκαλικά* ($NaHCO_3$), *θειούχα* (Na_2S , H_2S), *σιδηρούχα* ($FeSO_4$), *αεριούχα* (CO_2) και *ραδιούχα* (ίχνη Rn). Πολλά απ' αυτά έχουν θεραπευτικές ιδιότητες (**ιαματικά νερά**).

- Το νερό των ποταμών και των λιμνών περιέχει κυρίως άλατα του Mg και του Ca, προερχόμενα από τη διαλυτοποίηση (δυσδιάλυτων) ανθρακικών αλάτων τους από τη δράση του CO_2 του αέρα:



όπως επίσης και $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$ & $MgCl_2$. Τα άλατα αυτά προσδίδουν σκληρότητα (βλ. παρακάτω) στο νερό. Ενδέχεται να περιέχονται επίσης $NaCl$, αμμωνιακά, νιτρικά & νιτρώδη άλατα καθώς επίσης και οργανικές ουσίες. Η σύσταση του νερού των ποταμών και των λιμνών ποικίλλει ανάλογα με τη φύση του εδάφους, με το οποίο αυτό έρχεται σε επαφή.

Το θαλασσινό νερό

Το θαλασσινό νερό είναι ένα πολύπλοκο διάλυμα, που περιέχει τουλάχιστον σε ίχνη γύρω στα 75 χημικά στοιχεία. Τα περισσότερα απ' αυτά απαντούν με τη μορφή ιόντων (άλατα). Η περιεκτικότητά του σε διαλυμένα άλατα, εκφρασμένη σε g ξηρών αλάτων ανά kg θαλασσινού νερού, χαρακτηρίζεται ως **αλατότητα**. Αυτή είναι συνήθως αρκετά αυξημένη, κυμαινόμενη μεταξύ 33 και 37 g/kg νερού (π.χ. στη Μεσόγειο είναι 34 g/kg, ενώ στη Νεκρά Θάλασσα 228 g/kg).

Από τα συστατικά του θαλασσινού νερού μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζει το NaCl, το οποίο αποτελεί το 86% της συνολικής διαλυμένης μάζας ουσιών σ' αυτό. Στο διπλανό Πίνακα παρέχονται οι συγκεντρώσεις των εννέα περισσότερο άφθονων ιόντων, που συνολικά αποτελούν το 99,9% των διαλυμένων ουσιών στο θαλασσινό νερό (για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και οι συγκεντρώσεις τους στο γλυκό νερό).

Ιόν	Συγκέντρωση (mmol/l)	
	Θαλασσινό νερό	Γλυκό νερό
Cl ⁻	550	0,22
Na ⁺	460	0,27
SO ₄ ²⁻	28	0,12
Mg ²⁺	54	0,34
Ca ²⁺	10	0,38
K ⁺	10	0,06
HCO ₃ ⁻	2,3	0,96
Br ⁻	0,00083	0,03
CO ₃ ²⁻	0,0003	0,83

Το μεγαλύτερο μέρος των αλάτων, που περιέχονται στο θαλασσινό νερό, εισάγονται σ' αυτό με τη μορφή υπέρθερμου (320 °C), πυκνού διαλύματός τους, προερχόμενου από μεγάλα βάθη στο εσωτερικό της Γης, μέσω ανοιγμάτων διεσπαρμένων στο βυθό των ωκεανών.

Το θαλασσινό νερό περιέχει όλα τα στοιχεία, που είναι απαραίτητα για τη ζωή: Ca, Si, C, N, ιχνοστοιχεία, καθώς και διαλυμένα αέρια από την ατμόσφαιρα (όπως O₂) και οργανικές ουσίες (0,5-2 mg/l).

Οι χημικές και βιοχημικές δράσεις, που είναι δυνατό να λάβουν χώρα στο θαλασσινό νερό, επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία, το pH και τη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών, διαλυμένων σ' αυτό (όπως O_2 , νιτρικά και φωσφορικά άλατα):

- Η θερμοκρασία της θάλασσας κυμαίνεται, ανάλογα με την περιοχή, από $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, με μέση τιμή στην επιφάνεια $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Με το βάθος ελαττώνεται, φθάνοντας τους $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ στα 2 km από την επιφάνεια της θάλασσας, μετά τα οποία πρακτικά σταθεροποιείται.
- Το pH του θαλασσινού νερού διατηρείται σταθερό στην τιμή 8,2 ως αποτέλεσμα της *ρυθμιστικής δράσης* των ιζημάτων στο βυθό των ωκεανών, που περιέχουν ανθρακικά και φωσφορικά άλατα. Έτσι, το θαλασσινό νερό, σε αντίθεση με το γλυκό νερό (λίμνες, ποτάμια), δεν επηρεάζεται από την όξινη βροχή (← ρύπανση).
- Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταβολή της συγκέντρωσης με το βάθος των εν διαλύσει O_2 , και νιτρικών (NO_3^-) & όξινων φωσφορικών (HPO_4^{2-}) ανιόντων, συστατικών του θαλασσινού νερού κεφαλαιώδους σημασίας για την ανάπτυξη και διατήρηση υδρόβιας ζωής.

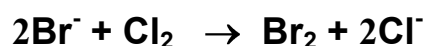
Η συγκέντρωση του O_2 , είναι σχετικά υψηλή κοντά στην επιφάνεια λόγω της επαφής του νερού με τον αέρα και της *φωτοσύνθεσης* του *φυτοπλαγκτού* (→ παραγωγή O_2). Εν συνεχεία ελαττώνεται σταδιακά μέχρι το βάθος των 1,2 km, καθώς αυτό καταναλώνεται κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, και ακολούθως αυξάνεται και πάλι.

Οι συγκεντρώσεις των NO_3^- & HPO_4^{2-} , σε αντίθεση μ' αυτήν του O_2 , είναι χαμηλές κοντά στην επιφάνεια, καθώς καταναλώνονται κατά την ανάπτυξη της υδρόβιας ζωής. Εν συνεχεία αυξάνονται

για να μειωθούν και πάλι σε μεγάλα βάθη. Ο λόγος τους είναι περίπου ίσος με 15 όσος και ο λόγος N:P στο φυτοπλαγκτόν, η ανάπτυξη του οποίου περιορίζεται από τις διαθέσιμες ποσότητες αυτών των ανιόντων όπως επίσης και ορισμένων ιχνοστοιχείων.

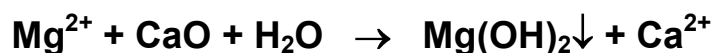
Αν και το θαλασσινό νερό αποτελεί πηγή πλήθους χρήσιμων ουσιών, τέσσερεις μόνο είναι οικονομικώς εκμεταλλεύσιμες:

- Το **πόσιμο νερό**, που λαμβάνεται με τη διαδικασία της *αφαλάτωσης* (βλ. παρακάτω).
- Το **NaCl (αλάτι)**, που παράγεται με εξάτμιση του θαλασσινού νερού στις αλυκές, αφού προηγηθεί διήθησή του για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων. Εκτιμάται ότι ετησίως παράγονται σε παγκόσμια κλίμακα $40 \cdot 10^9$ kg NaCl.
- Το στοιχειακό **βρώμιο (Br₂)**, που λαμβάνεται με οξείδωση των ανιόντων Br⁻ (βλ. Πίνακα σελ. 291) με επίδραση Cl₂ παρουσία H₂SO₄ για τη μείωση του pH από 8,2 σε 3,5:



Το παραγόμενο Br₂ απάγεται από το διάλυμα με διοχέτευση μέσα απ' αυτό ρεύματος αέρα.

- Το **μαγνήσιο (Mg)**, που απαντά στο θαλασσινό νερό με τη μορφή ιόντων Mg²⁺. Για την εξαγωγή του προστίθεται άσβεστος (CaO), οπότε καθιζάνει ως αδιάλυτο Mg(OH)₂:



Το ίζημα συλλέγεται με διήθηση και υποβάλλεται σε κατεργασία με HCl για τη μετατροπή του σε MgCl₂, το οποίο και παραλαμβάνεται με ανακρυστάλλωση.

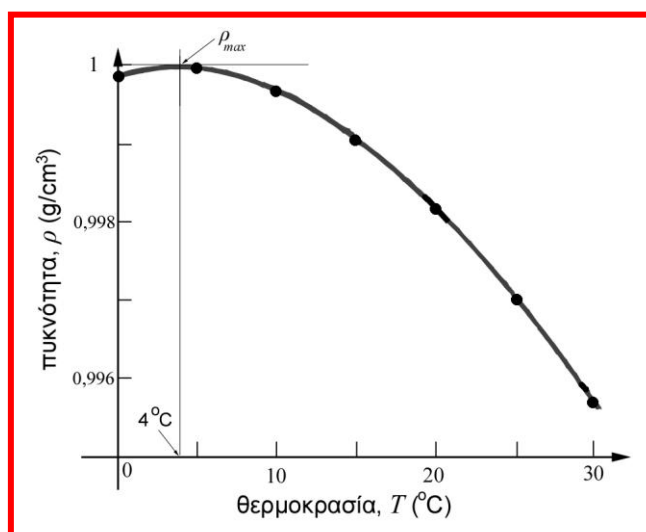
Ιδιότητες του νερού

Το νερό παρουσιάζει ενδιαφέρουσες χημικές ιδιότητες:

- Αποσυντίθεται, παρέχοντας H_2 και O_2 , είτε σε υψηλές θερμοκρασίες είτε με ηλεκτρόλυση είτε κατά την επίδραση ιοντιζουσών ακτινοβολιών (\rightarrow ραδιόλυση).
- Αντιδρά με πολλά μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία, άλλα στη συνήθη θερμοκρασία (π.χ. αλκάλια, αλκαλικές γαίες, αλογόνα) και άλλα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. Fe, Ni, Sn, B, S).
- Αντιδρά με όξινα ή βασικά οξείδια (ανυδρίτες), σχηματίζοντας οξέα και βάσεις αντίστοιχα.
- Σχηματίζει **υδρίτες** και συμμετέχει στα κρυσταλλικά πλέγματα πολλών στερεών υλικών: **κρυσταλλικό νερό** (π.χ. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).
- Δρα ως καταλύτης σε πολλές χημικές αντιδράσεις.
- Παίρνει μέρος σε πολυάριθμες οργανικές αντιδράσεις.

Το νερό, εξάλλου, παρουσιάζει ορισμένες ιδιόζουσες φυσικές ιδιότητες, οι οποίες ευθύνονται, εκτός των άλλων, και για τον σπουδαίο βιολογικό ρόλο του στη Φύση. Οι ιδιότητες αυτές, οι οποίες συνδέονται με την ικανότητα των μορίων του να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (βλ. τ.1), είναι οι ακόλουθες:

- **Ο ασυνήθιστος τρόπος μεταβολής της πυκνότητας με τη θερμοκρασία**, όπως φαίνεται στο διπλανό Σχήμα. Η πυκνότητα του πάγου είναι μικρότερη απ' αυτήν του υγρού νερού, που μεγιστοποιείται στους $4\text{ }^\circ\text{C}$.



Το κρυσταλλικό πλέγμα του πάγου παρουσιάζει *ανοικτή δομή* (βλ. τ.Ι σελ. 294 & *Σχήμα 3.111*): κάθε άτομο Ο περιβάλλεται τετραεδρικώς από 4 άτομα Η, τα 2 από τα οποία είναι συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς ($s-sp^3$) και τα άλλα 2 με δεσμούς υδρογόνου. Έτσι, μεταξύ των ατόμων παραμένει πολύς κενός χώρος.

Με την τήξη του πάγου σπάζει γύρω στο 15% των δεσμών υδρογόνου με συνέπεια τα μόρια του νερού μπορούν να διατάσσονται μεταξύ τους, ώστε να χωρούν περισσότερα στη μονάδα του όγκου. Το νερό, επομένως, αποτελείται από συγκροτήματα μορίων με δομή ανάλογη του πάγου. Έτσι, καθώς συνεχώς άλλοι δεσμοί υδρογόνου διασπώνται κι άλλοι σχηματίζονται, κάποια απ' αυτά τα συγκροτήματα εξαφανίζονται, ενώ εμφανίζονται νέα.

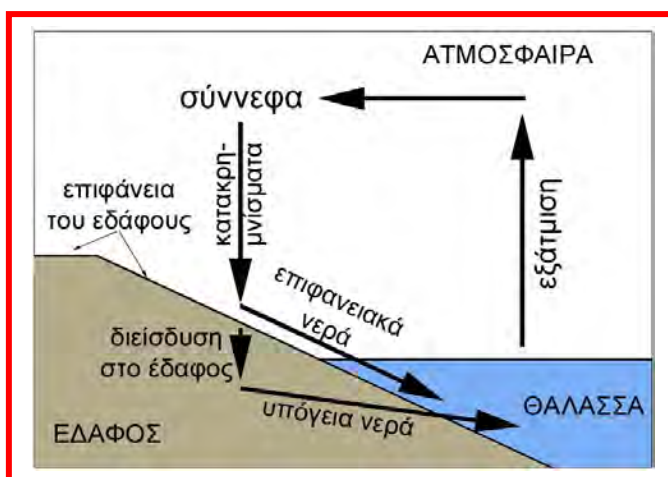
Καθώς η θερμοκρασία ανέρχεται από τους 0 °C, περισσότεροι δεσμοί υδρογόνου καταστρέφονται και έτσι η δομή του νερού γίνεται πιο συνεκτική με συνέπεια την αύξηση της πυκνότητάς του. Συγχρόνως εντείνεται και η θερμική κίνηση των μορίων με αποτέλεσμα, όπως συμβαίνει με όλα τα υγρά, ο μέσος όγκος, που καταλαμβάνεται ανά μόριο να μεγαλώνει. Έτσι, η πυκνότητα του νερού ελαττώνεται. Οι δύο αυτές αντίθετες τάσεις οδηγούν στη μεγιστοποίηση της πυκνότητας στη θερμοκρασία των 4 °C.

Ο πάγος, επομένως, επιπλέει στο νερό (όταν προφανώς η θερμοκρασία του δεν υπερβαίνει πολύ τους 4 °C). Το στρώμα πάγου, που δημιουργείται το χειμώνα πάνω από λίμνες κλπ. περιορίζεται στην επιφάνεια. Σ' αυτό συντελεί επίσης το γεγονός ότι ο πάγος συμπεριφέρεται ως θερμομονωτικό υλικό, που προστατεύει το υγρό νερό κάτω απ' αυτόν από τη δράση του ψυχρού αέρα, αποτρέποντας την περαιτέρω πήξη του. Έτσι, εξασφαλίζεται η επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών.

- **Η ιδιαιτέρως αυξημένη θερμοχωρητικότητα του νερού** (ίση με $4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$). Προκειμένου να αυξηθεί η θερμοκρασία του νερού, είναι απαραίτητο να απορροφηθεί θερμότητα όχι μόνο για την αύξηση της θερμικής κίνησης των μορίων του αλλά και για τη ρήξη περισσότερων δεσμών υδρογόνου. Για τον ίδιο λόγο το νερό παρουσιάζει επίσης αυξημένες θερμότητες τήξης και εξάτμισης ($333 \text{ \& } 2257 \text{ J/g}$ αντίστοιχα).

Οι ασυνήθιστα υψηλές τιμές των παραπάνω μεγεθών για το νερό έχουν άμεση επίπτωση στη διαμόρφωση των καιρικών συνθηκών και του κλίματος του πλανήτη μας. Το 30% της ηλιακής ενέργειας, που φθάνει στην επιφάνεια της Γης, απορροφάται κατά την εξάτμιση επιφανειακού νερού. Η ενέργεια αυτή, όμως, αποδίδεται κατά τη συμπύκνωση του νερού, προκαλώντας έντονα συχνά καιρικά φαινόμενα, όπως καταιγίδες, θυελλώδεις ανέμους κ.ά. Εξάλλου, η μεγάλη θερμοχωρητικότητα του νερού, καθιστά ηπιότερο το κλίμα των περιοχών κοντά στη θάλασσα ή σε μεγάλες λίμνες, καθώς το χειμώνα θερμαίνονται οι ψυχρές αέριες μάζες, ενώ το καλοκαίρι ο θερμός αέρας γίνεται πιο δροσερός.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται ο **υδρολογικός κύκλος** στη Φύση. Περίπου 500.000 km^3 νερού εξατμίζονται ετησίως (τα 70.000 km^3 από λίμνες, ποτάμια, έμβια όντα και τα υπόλοιπα από τη θάλασσα), σχηματίζοντας τα νέφη. Ίση ποσότητα νερού επανέρχεται στη Γη με τη μορφή **κατακρημνισμάτων** (βροχή, χιόνι κλπ.).



Στην ξηρά ο όγκος των κατακρημνισμάτων είναι μεγαλύτερος κατά 40.000 km^3 από τον όγκο των εξατμίσεων, γεγονός που εξασφαλίζει την ύπαρξη των αποθεμάτων του γλυκού νερού και την επικράτηση ευμενών συνθηκών για τη ζωή.

- **Η μεγάλη διαλυτική ικανότητα του νερού**, η οποία οφείλεται τόσο στη διπολικότητα των μορίων του (→ μεγάλη διηλεκτρική σταθερά) όσο και στην τάση τους να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια (όπως π.χ. με τα μόρια των αλκοολών). Έτσι, στο νερό διαλύεται μεγάλος αριθμός ουσιών, τόσο ιοντικών όσο και πολωμένων ομοιοπολικών, γεγονός εξαιρετικά μεγάλης βιολογικής και πρακτικής σημασίας.

Ειδικότερα όσον αφορά στα ιοντικά στερεά, η διαλυτοποίησή τους είναι δυνατή, όταν η ενέργεια διάλυσης είναι ίδιας τάξης μεγέθους με την ενωτική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματός τους. Αν είναι μικρότερη, παραμένουν αδιάλυτα στο νερό (→ ιζήματα).

Χρήσεις και τεχνολογία του νερού

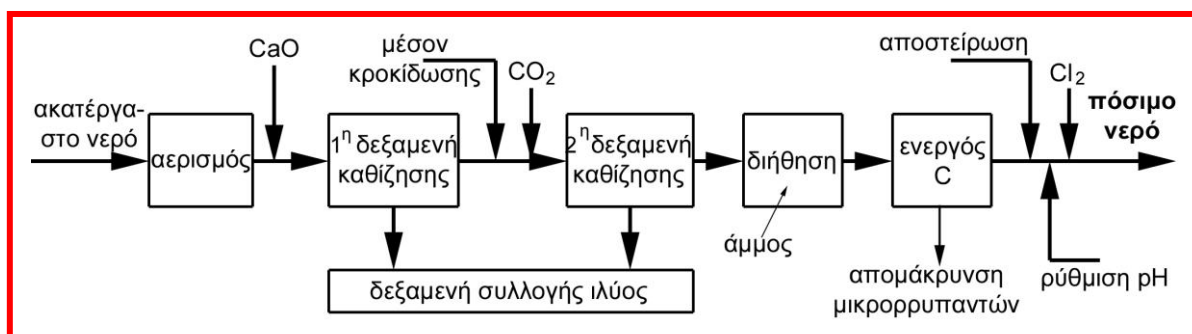
Ο υδρολογικός κύκλος μεταφέρει στην ξηρά 40.000 km^3 νερού ετησίως. Απ' αυτό το μεγαλύτερο μέρος απορροφάται από το έδαφος και μόνο κάπου 9.000 km^3 είναι διαθέσιμα για χρήση.

Οι μεγαλύτερες ποσότητες νερού καταναλώνονται από τη γεωργία (→ άρδευση). Η βιομηχανία (μεταλλουργία, χημική βιομηχανία, διυλιστήρια, χαρτοποιία, βιομηχανία τροφίμων, πυρηνική βιομηχανία κ.ά.) επίσης καταναλώνει σημαντικές ποσότητες νερού κυρίως για ψύξη αλλά και για άλλες βιομηχανικές διεργασίες. Επίσης σημαντικές ποσότητες νερού χρησιμοποιούνται για πόση και άλλες οικιακές χρήσεις.

Πόσιμο νερό

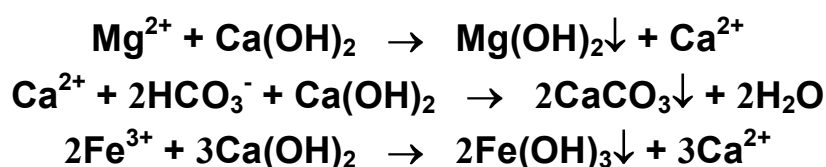
Το νερό σπάνια είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί προς πόση ή για άλλες οικιακές χρήσεις χωρίς προηγούμενη κατεργασία του. Με εξαίρεση εκείνο, που προέρχεται από πηγές κυρίως ορεινών περιοχών, το νερό και ιδιαίτερα αυτό των ποταμών, τα οποία διαρρέουν αστικές και βιομηχανικές περιοχές, έχει υποστεί σε μικρότερη ή μεγαλύτερη έκταση ρύπανση. Αυτή οφείλεται τόσο σε οργανικές ουσίες (π.χ. εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα) και μικροοργανισμούς όσο και σε ανόργανα άλατα (π.χ. νιτρικά ή νιτρώδη), ιδιαίτερα βαρέων μετάλλων (όπως Pb, Cd, Ba) ή αέρια (π.χ. H_2S). Επιθυμητό, πάντως, είναι να περιέχει διαλυμένο O_2 , επειδή ευνοείται η οξείδωση των οργανικών ουσιών.

Το νερό, που θα διατεθεί προς πόση, πρέπει να είναι απαλλαγμένο χρώματος, οσμής, αιωρημάτων στερεών ουσιών, πολλών αλάτων, τοξικών ουσιών και μικροοργανισμών. Έτσι, υποβάλλεται σε μια σειρά από κατεργασίες, που απεικονίζονται και στο ακόλουθο Σχήμα:



- **Διαδικασία αερισμού:** αποσκοπεί στην απομάκρυνση από το “ακατέργαστο” νερό ορισμένων ανεπιθύμητων διαλυμένων αερίων (π.χ. H_2S , CH_4), μερικά από τα οποία τού προσδίδουν δυσάρεστη οσμή, όπως επίσης και στην αύξηση της περιεκτικότητάς του σε διαλυμένο O_2 και N_2 , που βελτιώνουν τη γεύση του. Το O_2 , ειδικότερα, ευνοεί την οξείδωση οργανικών και ανόργανων προσμίξεων (όπως των κατιόντων Fe^{2+} σε Fe^{3+}).

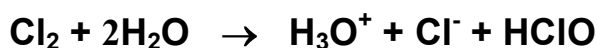
- **Διαδικασία καταβύθισης** της περίσσειας των ιόντων Ca^{2+} & Mg^{2+} , που περιέχει το νερό (κυρίως με τη μορφή όξινων ανθρακικών αλάτων) και τού προσδίδουν *σκληρότητα* (βλ. παρακάτω), όπως επίσης και των ιόντων Fe^{3+} . Αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη ασβέστου [CaO ή Ca(OH)_2]:



Τα ιζήματα οδηγούνται σε μια δεξαμενή συσσώρευσης ιλύος.

- **Διαδικασία διαύγασης**: ένα μέρος από τα σχηματιζόμενα ιζήματα παραμένει πάντοτε εν αιωρήσει. Για την απομάκρυνσή τους εισάγεται κατάλληλο κροκιδωτικό μέσον, συνήθως στυπτηρία αργιλίου ($\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Για τον ίδιο σκοπό είναι επίσης δυνατό να χρησιμοποιηθούν FeSO_4 , παράγωγα του αμύλου και της κυτταρίνης, συνθετικά πολυμερή ή πολυηλεκτρολύτες. Συγχρόνως μειώνεται και το pH, που είχε αυξηθεί εξ αιτίας της προσθήκης της ασβέστου, με διοχέτευση CO_2 . Κατά την κροκίδωση συμπαρασύρονται και απομακρύνονται και άλλες τυχόν προσμίξεις, όπως ρύποι, βακτήρια, φύκια κλπ. Και αυτά τα ιζήματα οδηγούνται στη δεξαμενή συσσώρευσης ιλύος.
- **Διαδικασία διήθησης**: τα εναπομείναντα εν αιωρήσει υλικά απομακρύνονται με διαβίβαση του νερού μέσα από στρώματα άμμου ή άλλων πορωδών μέσων.
- **Διαδικασία απομάκρυνσης των μικρορρυπαντών**, δηλαδή ουσιών, που περιέχονται στο νερό σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και είναι τοξικές ή του προσδίδουν δυσάρεστη οσμή και γεύση. Πρόκειται συνήθως για υπολείμματα φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων κλπ., τα οποία παρασύρει το νερό κατά την πορεία του. Επιτυγχάνεται με διοχέτευση όζοντος (O_3) ή, συνηθέστερα, με διαβίβαση του νερού μέσα από στρώματα ενεργού άνθρακα.

- **Διαδικασία αποστείρωσης:** αποσκοπεί στην πλήρη απομάκρυνση κάθε είδους παθογόνων μικροοργανισμών από το νερό. Η συνηθέστερη μέθοδος είναι η *χλωρίωση*, που συνίσταται στη διαβίβαση αερίου Cl_2 στο νερό σε ποσότητα τέτοια ώστε η συγκέντρωσή του να μην είναι μεγαλύτερη από 1 mg/l νερού. Η περίσσεια του Cl_2 εξουδετερώνεται με προσθήκη $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ενώ ρυθμίζεται το pH σε υψηλότερες τιμές, ώστε να αποφευχθεί τυχόν διάβρωση των σωληνώσεων. Το Cl_2 αντιδρά με το νερό, παρέχοντας υποχλωριώδες οξύ (HClO), που είναι αυτό το οποίο σκοτώνει τους μικροοργανισμούς:



- Αντί Cl_2 είναι δυνατό να εισαχθεί υποχλωριώδες νάτριο (NaClO), χλωράσβεστος (CaOCl_2) ή χλωραμίνη (NH_2Cl). Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλα οξειδωτικά μέσα, όπως O_3 ή F_2 (τα ανιόντα F^- προστατεύουν τα δόντια από την τερηδόνα, γιαυτό και όταν δεν εφαρμόζεται η φθορίωση ως μέθοδος αποστείρωσης εισάγεται συχνά NaF σε συγκέντρωση $< 1\text{g}/10^3\text{kg}$ νερού). Σε μικρές ποσότητες νερού η αποστείρωση είναι δυνατό να επιτευχθεί με έκθεση σε υπεριώδεις ακτίνες.

Ανάλογα με την πηγή προέλευσης του νερού και με το είδος των προσμίξεων, που ενδέχεται να περιέχει, η διαδικασία παραγωγής του πόσιμου νερού είναι δυνατό να περιλαμβάνει επιπρόσθετα στάδια διήθησης ή διαδικασίες, όπως είναι η ιοντοεναλλαγή και η αντίστροφη ώσμωση (βλ. παρακάτω).

Η *διανομή* του πόσιμου νερού περιλαμβάνει την άντληση και μεταφορά του μέχρι τους καταναλωτές μέσω ενδιάμεσων σταθμών διανομής. Οι σωληνώσεις μεταφοράς είναι κατασκευασμένες από ασφαλή για την υγεία των καταναλωτών μεταλλικά ή πολυμερή υλικά. Πρέπει να αποφεύγεται, πάντως, οποιαδήποτε αλλοίωση του πόσιμου νερού, οφειλόμενη σε διαβρώσεις των σωληνώσεων ή σε μολύνσεις από μικροοργανισμούς.

Αφαλάτωση

Σε πολλές περιοχές της Γης παρατηρείται έλλειψη επαρκών ποσοτήτων πόσιμου νερού. Για την αντιμετώπιση του οξύτατου αυτού προβλήματος είναι κατ' αρχήν απαραίτητη η συνετή διαχείριση και η κατά το δυνατό ανακύκλωση των διαθέσιμων αποθεμάτων πόσιμου νερού. Αφετέρου, το θαλασσινό νερό, που αφθονεί στον πλανήτη μας, μπορεί επίσης να αποτελέσει πηγή πόσιμου νερού.

Η διαδικασία, που αποσκοπεί στην απομάκρυνση της περίσσειας του NaCl και των άλλων αλάτων από το θαλασσινό ή και το υφάλμυρο νερό, για να γίνει κατάλληλο για πόση ή για οικιακές, βιομηχανικές & γεωργικές χρήσεις, είναι γνωστή ως **αφαλάτωση**.

Η κ.β. περιεκτικότητα σε άλατα του θαλασσινού νερού είναι κατά μέσο όρο 3,5%, ενώ του υφάλμυρου νερού, σημαντικά αποθέματα του οποίου απαντούν σε πολλές χερσαίες περιοχές της Γης και μπορούν να αξιοποιηθούν, είναι γύρω στο 0,5%. Καθώς, όμως, η περιεκτικότητα του πόσιμου νερού σε άλατα δεν επιτρέπεται να είναι μεγαλύτερη από 500 ppm, η απαιτούμενη τεχνολογία για να επιτευχθεί αυτό το αποτέλεσμα είναι εξαιρετικά δαπανηρή.

Στο διπλανό Πίνακα φαίνονται οικυριότερες μεθοδοι αφαλάτωσης, εφαρμοζόμενες σε βιομηχανική ή ημιβιομηχανική κλίμακα.

Διαδικασίες χωρίς αλλαγή φάσης		Διαδικασίες με αλλαγή φάσης
ιοντοεναλλαγή	εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες	απόσταξη
καταβύθιση	εκχύλιση με σχηματισμό υδρίτη	θέρμανση στην κρίσιμη θερμοκρασία
ηλεκτροδιαπίδυση	χρήση πορωδών διαφραγμάτων	έμμεση πήξη
αντίστροφη ώσμωση	βιολογική απορρόφηση	άμεση πήξη
ιοντική ώσμωση		τεχνική τετηγμένης ζώνης

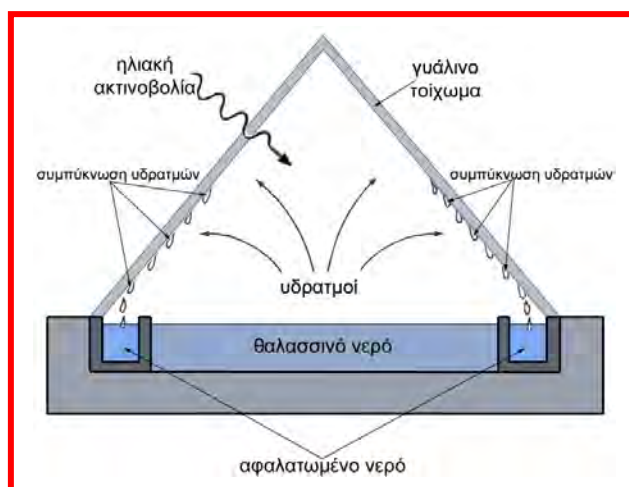
Οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές αφαλάτωσης είναι:

- Η **απόσταξη**. Πρόκειται για την παλαιότερη μέθοδο αφαλάτωσης. Αν και είναι ιδιαίτερος δαπανηρή (απαιτεί ενέργεια της τάξης των 1000 kWh/m^3 παραγόμενου πόσιμου νερού), χρησιμοποιείται πολύ περισσότερο από τις υπόλοιπες μεθόδους αφαλάτωσης (αποδίδει περισσότερο από το 90% του παγκοσμίως παραγόμενου αφαλατωμένου νερού).

Η αρχή της μεθόδου είναι αρκετά απλή: το θαλασσινό νερό θερμαίνεται μέχρι βρασμού και οι παραγόμενοι υδρατμοί ακολουθώντας ψύχονται, παρέχοντας καθαρό νερό. Λαμβάνεται μέριμνα, ώστε να αξιοποιείται η (λανθάνουσα) θερμότητα, που εκλύεται κατά τη συμπύκνωση των υδρατμών.

Για λόγους εξοικονόμησης ενέργειας η τεχνική της απόσταξης συνδυάζεται συχνά με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (**σταθμοί διπλής σκοπιμότητας**) ιδιαίτερα σε πυρηνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής: ο παραγόμενος ατμός, μετά την έξοδό του από τις στροβιλογεννήτριες, είναι ακόμη αρκετά θερμός ώστε να μπορεί να επιφέρει την εξάτμιση και του θαλασσινού νερού.

Μια παραλλαγή της τεχνικής της απόσταξης, που απεικονίζεται στο διπλανό Σχήμα, αξιοποιεί την ηλιακή ακτινοβολία. Είναι δυνατό να αναπτυχθεί σε ξηρές περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Επειδή η τεχνική αυτή



παρουσιάζει δύσκολα τεχνικά προβλήματα, δεν έχει ακόμη εφαρμοσθεί για τη μαζική παραγωγή αφαλατωμένου νερού.

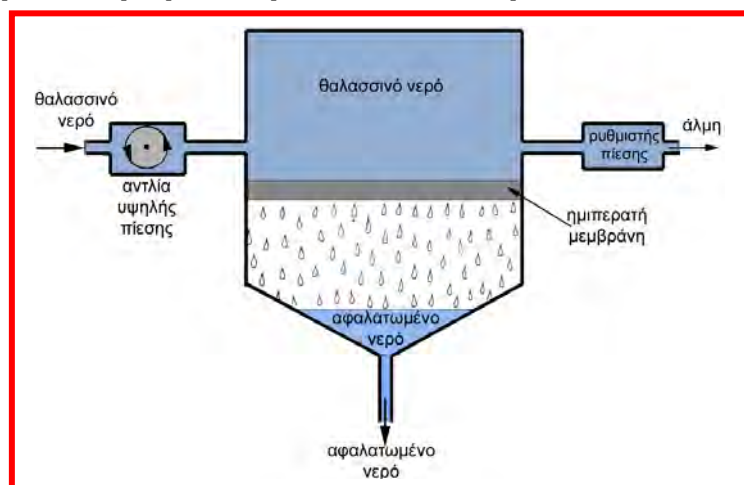
- Η **πήξη**. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι κατά την πήξη του νερού τα ανόργανα άλατα, που τυχόν περιέχονται σ' αυτό, δεν είναι διαλυτά στη στερεά φάση, δηλαδή στον πάγο. Έτσι, κατά την τήξη του πάγου, που προκύπτει από την ψύξη του θαλασσινού νερού, λαμβάνεται καθαρό (πόσιμο) νερό. Το κόστος της αφαλάτωσης είναι σ' αυτήν την περίπτωση χαμηλότερο απ' αυτό της απόσταξης καθώς η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του νερού είναι κατά πολύ μικρότερη της θερμότητας εξάτμισής του (6,01 kJ/mol έναντι 40,79 kJ/mol αντίστοιχα).

Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου, που περιορίζουν σημαντικά την εφαρμογή της σε ευρεία κλίμακα, είναι τόσο ο βραδύς ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων του πάγου όσο και η ανάγκη έκπλυσης του πάγου με καθαρό νερό πριν από την τήξη του, επειδή αυτός συγκρατεί αλάτι στην επιφάνειά του. Έτσι, παρατηρείται αισθητή μείωση της απόδοσης της όλης διαδικασίας.

- Η **αντίστροφη ώσμωση**. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι κατά την επιβολή εξωτερικής πίεσης μεγαλύτερης από την ωσμωτική στο πυκνότερο από δύο υδατικά διαλύματα, τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους από ημιπερατό διάφραγμα, το φαινόμενο

της ώσμωσης αντιστρέφεται: μόρια νερού οδεύουν μέσω του διαφράγματος από το πυκνότερο διάλυμα προς το αραιότερο.

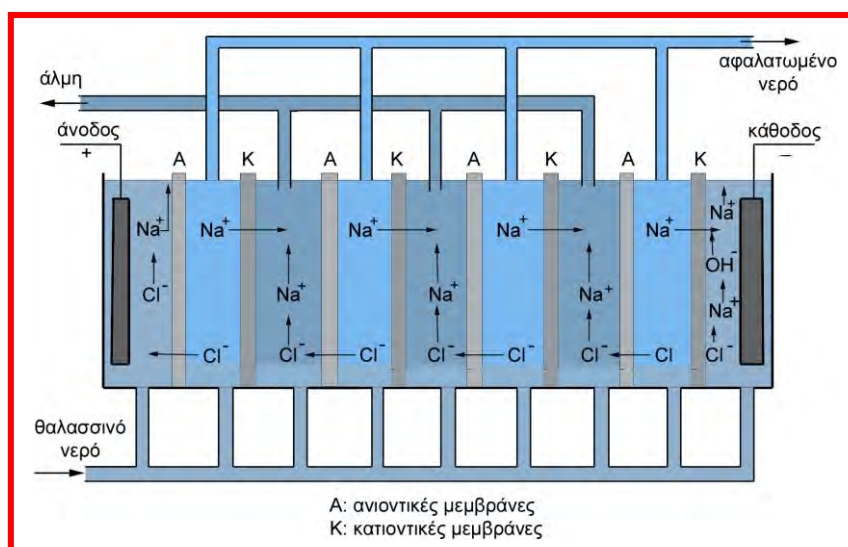
Για την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού (→ διπλανό Σχήμα) εφαρμόζεται πίεση περίπου 100 atm.



Η τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης πλεονεκτεί των δύο προηγούμενων μεθόδων, επειδή κατά την εφαρμογή της δεν λαμβάνει χώρα μεταβολή φάσης του θαλασσινού νερού, που θα απαιτούσε απορρόφηση σημαντικών ποσών ενέργειας. Ωστόσο, η ανάπτυξη ημιπερατών διαφραγμάτων, τα οποία να επιτρέπουν τη διέλευση μόνο των μορίων του νερού και να παραμένουν αποτελεσματικά μετά από μακροχρόνια, ευρείας κλίμακας χρήση τους κάτω από υψηλές πιέσεις, παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες.

Ιδιαίτερως επιτυχής έχει αποδειχθεί η χρήση ημιπερατών διαφραγμάτων με τη μορφή διάτρητων λεπτών ινών πάχους όσο περίπου μιας ανθρώπινης τρίχας. Περί τις $3 \cdot 10^6$ τέτοιες ίνες τοποθετούνται στο εσωτερικό ενός κυλίνδρου, όπου εισάγεται υπό πίεση το θαλασσινό νερό. Το αφαλατωμένο νερό εξέρχεται από το εσωτερικό των ινών και συλλέγεται.

- **Η ηλεκτροδιαπίδωση.** Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε υφάλμυρα νερά μικρής αλατότητας. Βασίζεται στη μετακίνηση των ιόντων κατά την εφαρμογή ηλεκ-



τρικής τάσης προς τους αντίθετους πόλους. Η αφαλάτωση εξασφαλίζεται με τη βοήθεια περατών διαφραγμάτων, που επιτρέπουν εκλεκτικά τη διάχυση των ιόντων: **ανιοντικών** & **κατιοντικών** (περατών από τα ανιόντα και τα κατιόντα αντίστοιχα). Με εναλλασσόμενη διευθέτησή τους προκύπτουν “διαμερίσματα αφαλάτωσης”, όπου παράγεται πόσιμο νερό, και “διαμερίσματα άλμης”, όπου συλλέγονται τα πυκνά διαλύματα.

Αποσκλήρυνση

Σκληρό νερό

Το νερό, εξ αιτίας της μεγάλης διαλυτικής του ικανότητας, κατά την επαφή του με το έδαφος εμπλουτίζεται σε ανόργανες ουσίες, κυρίως σε όξινα ανθρακικά και θειικά άλατα του ασβεστίου, του μαγνησίου και του σιδήρου. Τα όξινα ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-) και τα κατιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} σχηματίζονται από τη δράση του νερού, που περιέχει διαλυμένο CO_2 , σε ασβεστολιθικά (CaCO_3) και δολομιτικά ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) πετρώματα.

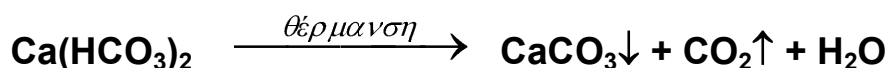


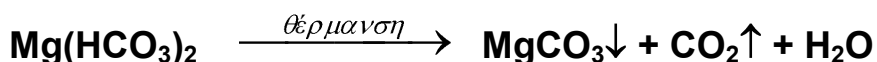
Από τη δράση του, εξάλλου, σε θειικά ορυκτά του μαγνησίου, του ασβεστίου και του σιδήρου, το νερό εμπλουτίζεται σε θειικά ανιόντα (SO_4^{2-}) και σε κατιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} και Fe^{2+} .

Όταν η περιεκτικότητα του νερού στα παραπάνω άλατα είναι μεγάλη, το γλυκό νερό χαρακτηρίζεται ως **σκληρό** και είναι ακατάλληλο για πολλές οικιακές και βιομηχανικές χρήσεις, όπως για πόση, για πλύσιμο (περιορίζεται η απορρυπαντική δράση των σαπουνιών), για την τροφοδοσία ατμολεβήτων κλπ. (αποτίθενται άλατα στα τοιχώματα και τις σωληνώσεις) κ.ά.

Παροδική και μόνιμη σκληρότητα

Ως **παροδική**, χαρακτηρίζεται η **σκληρότητα** του νερού, που είναι δυνατό να αρθεί με **βρασμό**. Οφείλεται στα (αρκετά διαλυτά στο νερό) όξινα ανθρακικά άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, τα οποία, θερμαινόμενα, μετατρέπονται στα αντίστοιχα ανθρακικά άλατα, που είναι δυσδιάλυτα:





Η παροδική σκληρότητα είναι ιδιαίτερως ενοχλητική, όταν το νερό χρησιμοποιείται θερμό (π.χ. σε οικιακές συσκευές, όπως θερμοσίφωνες, πλυντήρια, καφετιέρες κλπ., σε αμολέβητες, σε σωληνώσεις ψυκτικών κυκλωμάτων κ.ά.), εξ αιτίας της απόθεσης στρωμάτων ανθρακικών αλάτων. Τα αποθέματα αυτά, καθώς είναι θερμομονωτικά, συμβάλλουν στη σημαντική αύξηση του κόστους θέρμανσης του νερού και τελικά οδηγούν σε αποφράξεις, τήξεις μετάλλων και πλήρη αναστολή της λειτουργίας ή καταστροφή της συσκευής.

Η **μόνιμη σκληρότητα** του νερού είναι εκείνη, η οποία δεν αίρεται με το βρασμό, καθώς οφείλεται σε θειικά ή χλωριούχα άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου, τα οποία είναι διαλυτά και στο θερμό νερό. Το άθροισμα της παροδικής και της μόνιμης σκληρότητας αποτελεί τη **συνολική σκληρότητα** του νερού.

Η σκληρότητα του νερού εκφράζεται σε **ppm** ή σε **σκληρομετρικούς βαθμούς**, που ορίζονται ως ακολούθως:

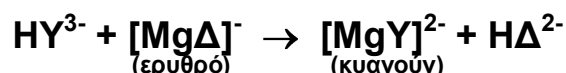
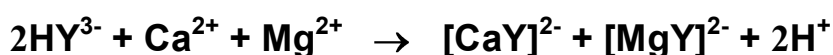
- Ένας **γερμανικός βαθμός σκληρότητας** (1 d °) αντιπροσωπεύει 10 mg CaO ανά λίτρο νερού και
- Ένας **γαλλικός βαθμός σκληρότητας** (1 f °) αντιπροσωπεύει 10 mg CaCO₃ ανά λίτρο νερού.

(Καθώς τα “μοριακά” βάρη των CaO και CaCO₃ είναι 56 και 100 αντίστοιχα:

$$1 \text{ d}^\circ = 0,56 \text{ f}^\circ$$

Το σκληρό νερό (30-50 d °) δεν είναι κατάλληλο προς πόση, αν δεν απομακρυνθεί τουλάχιστον η παροδική σκληρότητά του με βρασμό. Στο πλύσιμο, αναστέλλει τη δράση των σαπουνιών (σχηματίζονται δυσδιάλυτα άλατα του μαγνησίου και του ασβεστίου με το παλμιτικό, στεατικό και ελαϊκό οξύ) και ελαττώνει την αποτελεσματικότητα πολλών απορρυπαντικών. Το σκληρό νερό επίσης (βλ. παραπάνω) είναι ακατάλληλο για βιομηχανικές χρήσεις (→ απόθεση αλάτων).

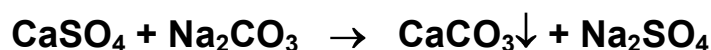
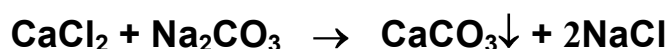
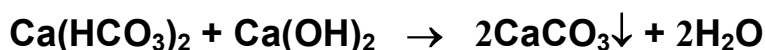
Η συνολική σκληρότητα του νερού προσδιορίζεται συνήθως με συμπλοκομετρική ογκομετρική ανάλυση, χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα EDTA (βλ. σελ. 6 & 8) – του όξινου άλατός του με Na (Na_3HY), όπου Y^{4-} το ανιόν του EDTA) – παρουσία δείκτη συμπλοκομετρίας (Δ) *Eriochrome Black T* (*Erio T*):



Μέθοδοι αποσκλήρυνσης (γλυκασμού) του νερού

Για την απομάκρυνση της σκληρότητάς του, το νερό μπορεί να υποβληθεί:

- Σε κατεργασία με **άσβεστο** [CaO ή $\text{Ca}(\text{OH})_2$] και **σόδα** (Na_2CO_3):



Η άσβεστος προστίθεται σε όση ακριβώς ποσότητα χρειάζεται για την καταβύθιση των όξινων ανθρακικών ανιόντων. Αν δεν υπάρχει παροδική σκληρότητα, η αποσκλήρυνση γίνεται μόνο με σόδα. Τα σχηματιζόμενα ιζήματα δημιουργούν αιωρήματα, που απομακρύνονται με χρήση στυπτηρίας ($\text{KAlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ως κροκιδωτικού μέσου. Το pH – αρκετά υψηλό εξ αιτίας της προσθήκης της ασβέστου – ρυθμίζεται με διοχέτευση CO_2 .

Εναλλακτικά, αντί ασβέστου, είναι δυνατό να εισαχθεί NaOH :



Αν είναι επιθυμητή η περαιτέρω μείωση της σκληρότητας (οφειλόμενη σε κάποια ιόντα Ca^{2+} , που εξακολουθούν να παραμένουν εν διαλύσει, προστίθεται Na_3PO_4 , με το οποίο αυτά σχηματίζουν εξαιρετικά δυσδιάλυτο $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

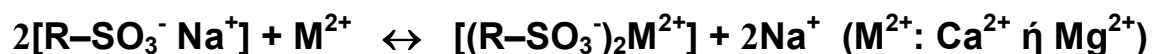
- **Ιοντοεναλλαγή.** Χρησιμοποιούνται συνήθως **ιοντοεναλλακτικές ρητίνες**. Πρόκειται για αδιάλυτες στο νερό μακρομοριακές οργανικές ενώσεις, οι οποίες διαθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες όξινες (όπως $-\text{SO}_3\text{H}$) ή βασικές (όπως αμινομάδες ή ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου), που μπορούν εύκολα να ανταλλάξουν κατιόντα H^+ ή ανιόντα OH^- αντίστοιχα με άλλα κατιόντα ή ανιόντα. Έτσι, υπάρχουν **κατιοντοεναλλακτικές**, **ανιοντοεναλλακτικές** και **επαμφοτερίζουσες** (με βασικές και με όξινες ομάδες) **ρητίνες**.

Κατά τη διαβίβαση νερού μέσα από στήλη, η οποία περιέχει μια κατιοντοεναλλακτική ρητίνη, τα κατιόντα, που τυχόν περιέχει, προσκολλώνται στο σκελετό της ρητίνης, αφήνοντας ισοδύναμη ποσότητα H^+ να περάσουν σ' αυτό. Έτσι, το νερό μετατρέπεται σ' ένα όξινο διάλυμα, απαλλαγμένο από άλλα κατιόντα. Αντίστοιχα, κατά τη διαβίβαση του μέσα από μια στήλη, που περιέχει μια ανιοντοεναλλακτική ρητίνη, το νερό ομοίως απαλλάσσεται από τα ανιόντα του, μετατρέπόμενο σ' ένα αλκαλικό διάλυμα. Κατά συνέπεια, κατά τη διέλευσή του διαδοχικά μέσα από κατιοντοεναλλακτικές και ανιοντοεναλλακτικές ρητίνες ή μέσα από μια επαμφοτερίζουσα ρητίνη, το νερό απαλλάσσεται από όλα τα ιόντα, που περιέχει, ενώ τα ιόντα H^+ και OH^- , τα οποία εισάγονται σ' αυτό συνδυάζονται σε μόρια νερού.

Οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες, μετά τη χρήση τους, αναγεννώνται εύκολα, αποκτώντας την αρχική τους μορφή, με μετρίως πυκνά διαλύματα H_2SO_4 (οι όξινες) ή NaOH οι βασικές.

Η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής είναι δυνατό να εφαρμοσθεί και για την αφαλάτωση υφάλμυρων νερών χαμηλής αλατότητας.

Στην περίπτωση του νερού, που προορίζεται για οικιακές χρήσεις (π.χ. για πλύσιμο), χρησιμοποιούνται συνήθως κατιοντοεναλλακτικές ρητίνες νατρίου:

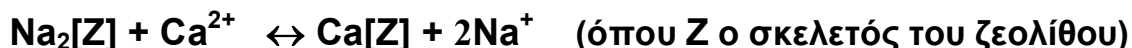


Τα κατιόντα Na^+ , που απελευθερώνονται, δεν επηρεάζουν τη δράση των σαπουνιών και των απορρυπαντικών. Μετά τη χρήση τους οι ρητίνες αυτές αναγεννώνται με πυκνά διαλύματα NaCl .

Για την αποσκλήρυνση του νερού είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν και ανόργανοι ιοντοεναλλάκτες, όπως είναι οι φυσικοί και οι συνθετικοί **ζεόλιθοι**. Πρόκειται για αργιλιοπυριτικές ενώσεις με γενικό τύπο: $\text{M}_x(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (x, y, n μικροί ακέραιοι αριθμοί), που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός κύριου σκελετού, αποτελούμενου από τετραέδρα SiO_4^{4-} & AlO_4^{5-} , ενώ η ηλεκτροουδετερότητά τους εξασφαλίζεται από την παρουσία των μονοσθενών κυρίως μεταλλοκατιόντων (M: συνήθως Na^+ ή NH_4^+).

Οι αλυσίδες των τετραέδρων των ζεολίθων διατάσσονται είτε κατά μία μόνη διεύθυνση, διαμορφώνοντας κρυστάλλους ινώδους υφής, είτε – συνηθέστερα – κατά δύο ή τρεις διαφορετικές διευθύνσεις, σχηματίζοντας επίπεδα (φυλλοειδή) ή τρισδιάστατα πλέγματα. Στην τελευταία περίπτωση, καθώς οι αλυσίδες των τετραέδρων διασταυρώνονται μεταξύ τους, δημιουργούνται **διάυλοι** (πόροι) διαμέτρου 3-10 Å, που επικοινωνούν μεταξύ τους, επιτρέποντας τη συγκράτηση στο εσωτερικό τους μορίων νερού ή άλλων μικρών μορίων, συνδεδεμένων με ασθενείς χημικούς δεσμούς με το σκελετό του ζεολίθου. Το εύρος των διαύλων είναι αρκετά μεγάλο, ώστε να επιτρέπει στο νερό να κυκλοφορεί μάλλον ελεύθερα στο εσωτερικό τους. Έτσι, με θέρμανση, το νερό απομακρύνεται από το ζεόλιθο και μάλιστα με τρόπο που να δίνει την εντύπωση ότι αυτός βράζει (γεγονός στο οποίο οφείλει την ονομασία του). Οι ζεόλιθοι, εξάλλου, επιτρέπουν την εκλεκτική προσρόφηση μορίων αερίων στους διαύλους τους, αναφερόμενοι εξ αιτίας αυτού του γεγονότος και ως **μοριακά κόσκινα**.

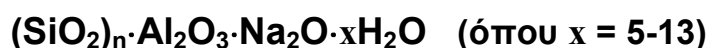
Η ιοντοεναλλακτική δράση των ζεολίθων συνίσταται στην ανταλλαγή των μεταλλοκατιόντων M από άλλα μεταλλοκατιόντα, π.χ.:



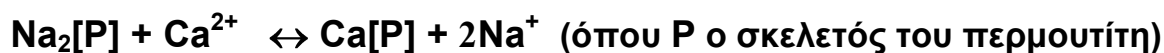
Ο ζεόλιθος ακολουθώντας αναγεννάται με πυκνό διάλυμα NaCl.

Φυσικοί ζεόλιθοι απαντούν σε ηφαιστειογενείς περιοχές, όπως ο **να-τρόλιθος**: $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ο **κλινοπτιλόλιθος**: $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Θράκη, Σαντορίνη) κ.ά. Παρασκευάζονται, όμως, επίσης συνθετικοί ζεόλιθοι με συχνά εξειδικευμένη συμπεριφορά.

Παλαιότερα, για τον ίδιο σκοπό, εχρησιμοποιείτο ο **περμουτίτης**, ένα συνθετικό αργιλιοπυριτικό υλικό με γενικό τύπο:



που παράγεται με πύρωση στους 1300 °C ενός μίγματος καολίνης, χαλαζία, Na_2CO_3 ή Na_2SO_4 και άνθρακα. Η ιοντοεναλλακτική δράση του περμουτίτη κατά την αποσκλήρυνση του νερού περιγράφεται π.χ. από μια αντίδραση της μορφής:



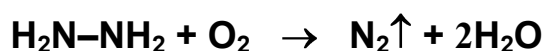
Και οι περμουτίτες αναγεννώνται με πυκνά διαλύματα NaCl.

- **Αντίστροφη ώσμωση** (βλ. σελ. 303-304).

Το νερό, τέλος, που προορίζεται για βιομηχανικές χρήσεις, εκτός από τη σκληρότητα, θα πρέπει συχνά να είναι απαλλαγμένο και από εν διαλύσει O_2 , για να αποφεύγονται οι διαβρώσεις. Αυτό επιτυγχάνεται με κατεργασία του με θειώδες νάτριο (Na_2SO_3):



ή κατά προτίμηση με υδραζίνη ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$):



η οποία δεν εισάγει άλατα σ' αυτό.

Ρύπανση του νερού

Ως **ρύπανση** του νερού θεωρείται η παρουσία σ' αυτό οποιασδήποτε ουσίας (**ρυπαντή**), η οποία είναι ικανή να υποβαθμίσει την ποιότητά του, περιορίζοντας ή και αποκλείοντας την περαιτέρω χρήση του.

Ανάλογα με τη φύση των ρυπαντών, που τήν προκαλούν, η ρύπανση του νερού μπορεί να εμφανίζεται με ποικίλες μορφές. Η παρενόχληση, που προκαλείται από ένα ρυπαντή, εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, από την ποσότητά του και από την έκταση του νερού, όπου διαχέεται.

Η ευχέρεια αντιμετώπισης των προβλημάτων, που οφείλονται σ' ένα ρυπαντή, εξαρτάται από την έκταση της διασποράς του στις υδάτινες μάζες. Αν αυτός έχει ήδη διασπαρεί σε μεγάλες ποσότητες νερού (ποτάμια, λίμνες θάλασσα), η απομάκρυνσή του απ' αυτές είναι εξαιρετικά δύσκολη. Αντίθετα, η δέσμευσή του στην πηγή παραγωγής του είναι οπωσδήποτε ευχερέστερη και οικονομικότερη.

Οι κύριες πηγές ρύπανσης του νερού είναι η βιομηχανία, η γεωργία και οι ανθρώπινες δραστηριότητες στα αστικά κέντρα.

Ρυπαντές

Ουσίες, που κυρίως ρυπαίνουν το νερό, είναι:

- **Ανόργανες ενώσεις**, κυρίως νιτρικά (NO_3^-) και φωσφορικά ανιόντα (PO_4^{3-}), καθώς επίσης και ορισμένα κατιόντα βαρέων μετάλλων, όπως Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , που προέρχονται από βιομηχανικές κ.ά. δραστηριότητες. Τα NO_3^- και PO_4^{3-} αποτελούν συστατικά των λιπασμάτων, ένα μέρος των οποίων, παρασυρόμενο από τα νερά της βροχής, καταλήγει στα ποτάμια, τις λίμνες και τη θάλασσα. Πηγή των PO_4^{3-} αποτελούν επίσης και τα απορρυπαντικά, των οποίων η σύσταση βασίζεται σε ορισμένες πολυφωσφορικές ενώσεις, που μεταφέρονται στο νερό με τα αστικά λύματα.

- **Οργανικές ενώσεις**, κυρίως διαλύτες, όπως $\text{CHCl}=\text{Cl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως βενζόλιο (C_6H_6), τολουόλιο ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) και ξυλόλια [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$] και φυτοφάρμακα. Πηγές της προέλευσής τους είναι η γεωργία (φυτοφάρμακα), η βιομηχανία (απόβλητα χημικών & πετροχημικών εργοστασίων, διυλιστηρίων κ.ά.), οι χωματερές, τα αστικά λύματα κλπ.

Τα κύρια προβλήματα, που δημιουργούνται από τη ρύπανση του νερού, είναι:

- Η ελάττωση της περιεκτικότητας του νερού σε διαλυμένο O_2 , γεγονός, που υποβαθμίζει την ποιότητά του και δημιουργεί σημαντικές δυσκολίες όσον αφορά στην επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Οφείλεται κυρίως στην παρουσία οργανικών ουσιών.
- Ο **ευτροφισμός** (βλ. σελ.67), ήτοι η υπέρμετρη ανάπτυξη ορισμένων υδρόβιων φυτών, όπως φυκιών, σε βάρος των άλλων φυτικών και ζωικών οργανισμών, που ζουν στο νερό. Οφείλεται κυρίως στην παρουσία φωσφορικών (αλλά και νιτρικών) ανιόντων.
- Η συσσώρευση τοξικών ανόργανων και οργανικών ουσιών.

Διαλυμένο O_2

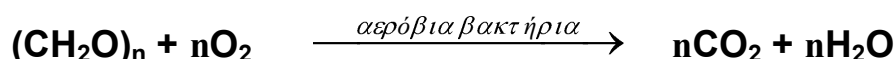
Το οξυγόνο αποτελεί τη μόνο αξιόλογο οξειδωτικό μέσον, που περιέχεται στο φυσικό νερό. Η οξειδωτική δράση του σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον περιγράφεται αντίστοιχα από τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις:



Η περιεκτικότητα του νερού σε O_2 , ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του. Στους $20\text{ }^\circ\text{C}$ αυτή είναι της τάξης των 9 ppm για το πλήρως αεριζόμενο, απαλλαγμένο ρύπανσης, φυσικό νερό.

Για την επιβίωση των ψαριών κ.ά. υδρόβιων ζώων, η περιεκτικότητα του νερού σε O_2 δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 5 ppm. Έτσι, η τεχνητή αύξηση της θερμοκρασίας του νερού των ποταμών και των λιμνών, όπως με την απόρριψη σ' αυτά του νερού, που χρησιμοποιήθηκε ως ψυκτικό μέσον σε βιομηχανικές διεργασίες (π.χ. σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής) θέτει σε σοβαρό κίνδυνο τη ζωή των υδρόβιων οργανισμών. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως **θερμική ρύπανση** του νερού.

Η οργανική ύλη, που μεταφέρεται στο νερό, είναι κυρίως βιολογικής προέλευσης, αποτελούμενη από νεκρή φυτική ύλη και από ζωικά και ανθρώπινα απορρίμματα. Αυτή οξειδώνεται από το O_2 παρουσία αερόβιων μικροοργανισμών (βακτηρίων), με αποτέλεσμα ο C, το H, το N, το S και ο P, που περιέχονται σ' αυτήν να μετατρέπονται σε CO_2 ή HCO_3^- , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} και PO_4^{3-} αντίστοιχα. Π.χ. οι υδατάνθρακες, όπως η κυτταρίνη των φυτικών ινών, αποικοδομούνται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα οργανικά υλικά, που είναι δυνατό να οξειδωθούν παρουσία αερόβιων μικροοργανισμών, χαρακτηρίζονται ως **βιοαποικοδομήσιμα**. Η παρουσία πολλών βιοαποικοδομήσιμων υλικών στο νερό αποτελεί καταστροφική μορφή ρύπανσης καθώς αφαιρεί απ' αυτό, ιδιαίτερα όταν είναι στάσιμο, το διαλυμένο O_2 , προκαλώντας το θάνατο των υδρόβιων οργανισμών. Τυπικές πηγές βιοαποικοδομήσιμων ρυπαντών αποτελούν τα αστικά λύματα, όπως επίσης και τα απόβλητα των σφαγείων, των βυρσοδεψείων, των βιομηχανιών τροφίμων και της χαρτοβιομηχανίας.

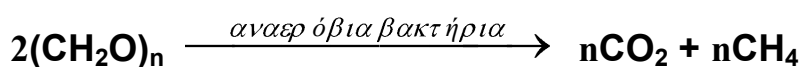
BOD & COD

- Η ικανότητα της οργανικής ύλης, που περιέχεται στο νερό, να καταναλώνει το διαλυμένο σ' αυτό O_2 , εκφράζεται με τη βοήθεια ενός δείκτη, του **BOD** (**B**iological ή **B**iochemical **O**xxygen **D**emand). Αυτός υπολογίζεται σε $mg O_2/L$ ή σε $g O_2 / m^3$ και προσδιορίζεται πειραματικά με μέτρηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου O_2 στην αρχή και στο τέλος ενός χρονικού διαστήματος 5 ημερών σ' ένα μονωμένο δείγμα νερού, διατηρούμενου στη θερμοκρασία των $25\text{ }^\circ C$. Οι αντιδράσεις οξειδωσης, που λαμβάνουν χώρα, καταλύονται με την εισαγωγή κατάλληλων αερόβιων μικροοργανισμών.

Η μέση τιμή BOD για το φυσικό, απαλλαγμένο ρύπανσης νερό είναι περίπου $0,7\text{ } mg O_2/L$, πολύ κατώτερη της περιεκτικότητάς του σε O_2 ($8,7\text{ } mg O_2/L$ στους $25\text{ }^\circ C$). Σε περιπτώσεις βαριάς ρύπανσης από βιοαποικοδομήσιμες ουσίες, αν το νερό δεν αερίζεται συνεχώς, το BOD του υπερβαίνει κατά πολύ την παραπάνω τιμή, αποκλείοντας την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών.

- Ένας άλλος δείκτης ρύπανσης του νερού από οργανικές ουσίες είναι ο **COD** (**C**hemical **O**xxygen **D**emand), που υπολογίζεται επίσης σε $mg O_2/L$ ή σε $g O_2 / m^3$. Αναφέρεται στην πλήρη οξειδωση όλων των οργανικών ουσιών, που περιέχονται στο νερό ακόμη και εκείνων, που δεν βιοαποικοδομούνται. Έτσι, είναι πάντοτε για το ίδιο δείγμα νερού μεγαλύτερος από το BOD. Προσδιορίζεται πειραματικά με την προσθήκη ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (π.χ. $K_2Cr_2O_7$ σε H_2SO_4) ως η χημικώς ισοδύναμη μ' αυτό ποσότητα O_2 .

Η παρουσία μεγάλης ποσότητας βιοαποικοδομήσιμης οργανικής ύλης στο νερό τελικά ως αποτέλεσμα την εξάντληση όλου του διαλυμένου σ' αυτό O_2 . Σ' αυτήν την περίπτωση οι οργανικές ουσίες εξακολουθούν να αποικοδομούνται κάτω από την επίδραση αναερόβιων μικροοργανισμών. Τα συνήθη προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι το CH_4 , η NH_3 , το H_2S , η PH_3 κ.ά., τα οποία συμβάλλουν στην ανάπτυξη ιδιαίτερης δυσσομίας. Π.χ. η αναερόβια αποικοδόμηση των υδατανθράκων συντελείται σύμφωνα με το εξής σχήμα:



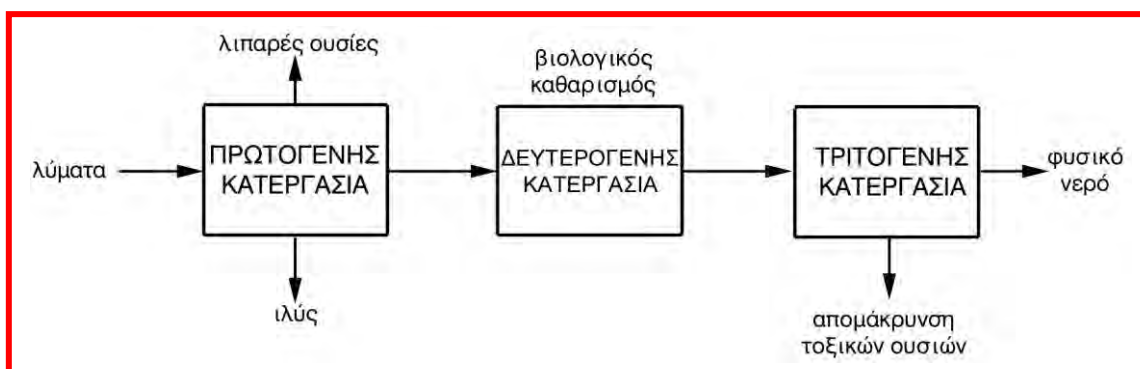
γεγονός που δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό του CH_4 ως “**ελειογενούς** (← έλος) **αερίου**”.

Αστικά λύματα

Τα αστικά λύματα, δηλαδή τα ακάθαρτα νερά του δικτύου των υπονόμων μιας πόλης, υποβάλλονται εν γένει σε μια σειρά από κατεργασίες, ώστε να είναι δυνατή η ασφαλής ανάμιξή τους με τα φυσικά νερά (απόρριψη στα ποτάμια, τις λίμνες ή τη θάλασσα). Τα όμβρια ύδατα, που συλλέγονται από τους δρόμους της πόλης, δεν χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλό βαθμό ρύπανσης. Έτσι, διοχετεύονται απ' ευθείας, μέσω ξεχωριστού δικτύου, στο φυσικό νερό.

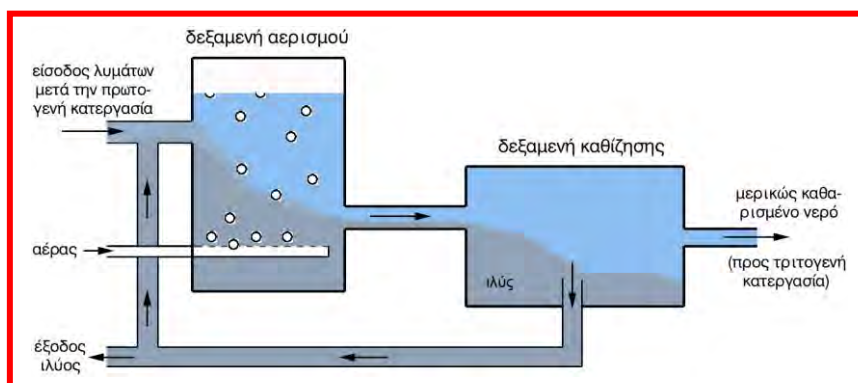
Το κύριο συστατικό των λυμάτων είναι οργανική ύλη βιολογικής προέλευσης. Ένα μέρος της είναι διαλυμένο στο νερό, ένα άλλο είναι σε κολλοειδή διασπορά σ' αυτό και το υπόλοιπο αιωρείται με τη μορφή ευμεγέθων τεμαχίων. Στα λύματα περιέχονται επίσης σώματα όπως κομμάτια υφασμάτων, ξύλου, χαρτιού, πλαστικών υλών κλπ. Τα μεγαλύτερα αντικείμενα εύκολα μπορούν να συγκρατηθούν με δίκτυα (κόσκινα).

Η κατεργασία των λυμάτων είναι δυνατό να περιλαμβάνει τρεις φάσεις: την **πρωτογενή**, τη **δευτερογενή** & την **τριτογενή**.



- **Πρωτογενής κατεργασία:** αποσκοπεί στη συγκράτηση με δίκτυα των μεγαλύτερων τεμαχίων και την απόθεση τους με τη μορφή αδιάλυτης ιλύος μέσα σε δεξαμενές. Οι λιπαρές ουσίες συγκεντρώνονται στην κορυφή της δεξαμενής, απ' όπου και απάγονται. Με την κατεργασία αυτή – κατά βάση μηχανική – απομακρύνεται το 30% περίπου του BOD των λυμάτων. Η ιλύς είναι δυνατό είτε να υποβληθεί σε αποτέφρωση είτε να οδηγηθεί σε υγειονομική ταφή είτε ακόμη και να διατεθεί ως λίπασμα, εφόσον δεν περιέχει βαρέα μέταλλα ή άλλες τοξικές ουσίες. Το νερό υποβάλλεται ακολούθως στη δευτερογενή κατεργασία (βιολογικό καθαρισμό). Σε περίπτωση που απορριφθεί ως έχει στο φυσικό νερό, πρέπει να υποβληθεί προηγουμένως σε χλωρίωση (βλ. σελ. 300).

- **Δευτερογενής κατεργασία.** Τα λύματα, μετά την πρωτογενή κατεργασία τους, διατηρούν ακόμη πολύ υψηλό BOD, οφειλόμενο κατά βάση σε βιο-



βιολογικός καθαρισμός λυμάτων

αποικοδομήσιμη οργανική ύλη σε κολλοειδή διασπορά σ' αυτά.

Κατά τη δευτερογενή κατεργασία, τα λύματα οδηγούνται σε μια δεξαμενή, όπου διοχετεύεται ρεύμα αέρα με αποτέλεσμα την ταχεία ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών, οι οποίοι τρέφονται από την οργανική ύλη. Αυτοί δημιουργούν μια μάζα, την **ενεργό ιλύ**, η οποία αποτίθεται σε μια δεξαμενή καθίζησης, απ' όπου ένα μέρος της ανακυκλώνεται προς τη δεξαμενή αερισμού, διευκολύνοντας, έτσι, την οξειδωση νέας ποσότητας λυμάτων. Η όλη διαδικασία αναφέρεται ως **μέθοδος βιολογικού καθαρισμού**.

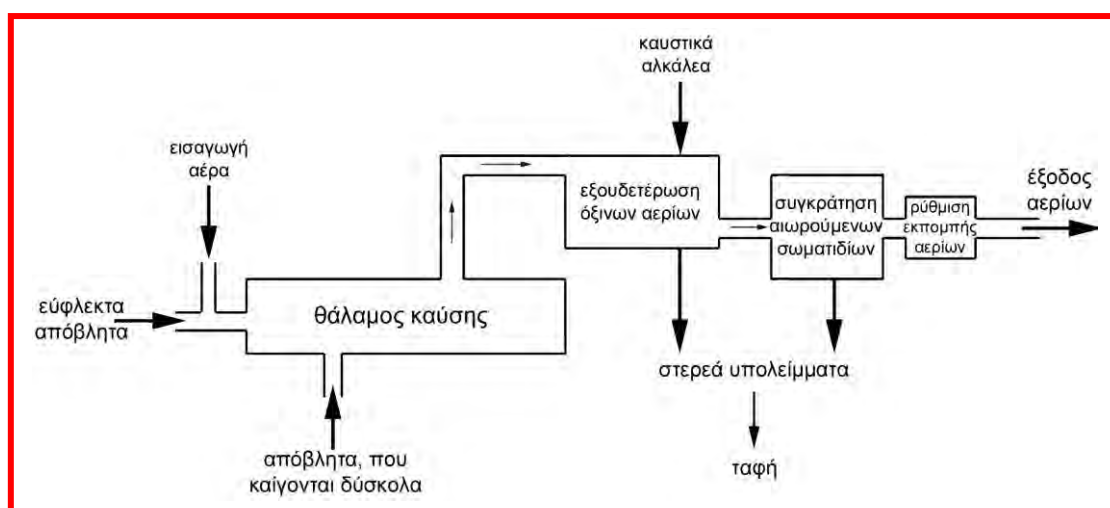
Τα λύματα, μετά τη δευτερογενή κατεργασία τους, έχουν μειώσει το BOD τους στο 10% περίπου της αρχικής του τιμής (κάτω από 100 mg/L). Έτσι, είναι δυνατό, ύστερα από αραίωση με καθαρό νερό, να αποβληθούν στο φυσικό νερό.

- **Τριτογενής κατεργασία:** ακολουθείται, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους της, σε περιορισμένες περιπτώσεις, όταν είναι επιθυμητή η περαιτέρω μείωση του BOD ή όταν τα λύματα χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση τοξικών ουσιών. Εφαρμόζονται συνήθως μια ή περισσότερες από τις ακόλουθες χημικές διεργασίες:
 - Κροκίδωση με στυπτηρία (βλ. σελ. 299) για τον περιορισμό της οργανικής ύλης, που παραμένει σε κολλοειδή διασπορά.
 - Προσρόφηση από ενεργό άνθρακα για την απομάκρυνση της διαλυτής οργανικής ύλης.
 - Καταβύθιση των φωσφορικών ανιόντων (PO_4^{3-}) ως $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ με προσθήκη ασβέστου $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.
 - Καταβύθιση των βαρέων μετάλλων ως θειούχων ενώσεων με την προσθήκη ανιόντων S^{2-} .
 - Μετατροπή αζωτούχων ιόντων (NH_4^+ , NO_3^- & CN^-) σε N_2 ή NH_3 .

Τοξικά απόβλητα. Τα τοξικά απόβλητά από τις βιομηχανίες είναι δυνατό – ακόμη και όταν τοποθετούνται σε στεγανά κιβώτια (containers) και ενταφιάζονται στο έδαφος – να ρυπάνουν, λόγω διαρροών, τον υδροφόρο ορίζοντα.

Τα μέτρα, που είναι δυνατό να ληφθούν για τον περιορισμό της συσσώρευσης τοξικών ουσιών στο περιβάλλον, είναι:

- Ο περιορισμός της χρήσης επικίνδυνων χημικών ουσιών σε βιομηχανικές διαδικασίες (όπως οργανικών διαλυτών, που θα μπορούσαν π.χ. με τροποποίηση της μεθόδου να αντικατασταθούν από υδατικούς διαλύτες ή να μην χρησιμοποιηθούν καθόλου).
- Η ανακύκλωση ή η επαναχρησιμοποίηση (π.χ. διαλυτών)
- Η ανάκτηση από τα τοξικά απόβλητα συστατικών (όπως π.χ. βαρέων μετάλλων με ηλεκτρόλυση), που μπορεί να αποτελούν χρήσιμες πρώτες ύλες άλλων βιομηχανιών.



- Η καύση (αποβλήτων σύστασης κυρίως οργανικής), η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει συμπληρωματική πηγή ενέργειας σε ορισμένες βιομηχανικές διεργασίες (π.χ. σε καμίνους τσιμεντοβιομηχανίας). Για τα ιδιαίτερος τοξικά απόβλητα απαιτείται πλήρους καύση (κατά 99,99%) μέσα σε ειδικές καμίνους, η αρχή λειτουργίας των οποίων απεικονίζεται στο παραπάνω Σχήμα.

Πριν τη διάθεσή τους, τα υγρά απόβλητα υποβάλλονται σε “στερεοποίηση” π.χ. με καταβύθιση ή με ανάμιξή τους με αδρανές υλικό. Τα στερεά απόβλητα ακολούθως ενταφιάζονται, αφού προηγουμένως εγκλειστούν σε ασφαλή δοχεία από κεραμικό υλικό, το οποίο δεν ευνοεί τη διείσδυση νερού από το έδαφος, κάτι που θα οδηγούσε σε διασπορά επικίνδυνων ουσιών στο περιβάλλον.

XI. ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Προέλευση της ατμόσφαιρας

Η Γη είναι ο μοναδικός πλανήτης του ηλιακού μας συστήματος, που διαθέτει τόσο χημικώς ενεργή και πλούσια σε O_2 ατμόσφαιρα. Αυτή εκτιμάται ότι σχηματίστηκε πριν από $(3-4) \cdot 10^9$ έτη.

Αρχικά, η ατμόσφαιρα της Γης ήταν *αναγωγική*, αποτελούμενη κυρίως από NH_3 , CH_4 , H_2O , ενώ περιείχε ελάχιστα μόνο ποσά ελεύθερου O_2 . Οι υπεριώδεις (UV) ακτίνες, προερχόμενες από τον Ήλιο, έφθαναν σχεδόν ανενόχλητες μέχρι την επιφάνεια της Γης, διατηρώντας την άγονη. Πιστεύεται, όμως, ότι ελάχιστα κάτω από την επιφάνεια, οι ίδιες υπεριώδεις ακτίνες ευνόησαν την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων, που οδήγησαν στην ανάπτυξη πρώιμης μορφής ζωής (μικροοργανισμοί).

Οι πρωτόγονοι μικροοργανισμοί, απορροφώντας ηλιακή ενέργεια, διασπούσαν το CO_2 , προερχόμενο από την ηφαιστειακή δραστηριότητα, ενσωματώνοντας τον άνθρακα στα κύτταρά τους. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως *φωτοσύνθεση*, είχε ως προϊόν O_2 . Ως αποτέλεσμα της φωτοσύνθεσης αλλά και της φωτοδιάσπασης του H_2O από τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας, η ατμόσφαιρα της Γης εμπλουτίστηκε προοδευτικά σε O_2 , ενώ ταυτόχρονα διασπάστηκαν και τα αναγωγικά αέρια (NH_3 & CH_4), που αρχικά περιείχε.

Οι ποικίλες βιολογικές διεργασίες στην επιφάνεια της Γης συνετέλεσαν σε σημαντικό βαθμό στην αποκατάσταση της σημερινής *οξειδωτικής* ατμόσφαιρας, αποτελούμενης κατά 21% κ.ό. περίπου από O_2 και κατά 78% από χημικώς μάλλον αδρανές N_2 .

Σύσταση της ατμόσφαιρας

Η συνολική μάζα της ατμόσφαιρας της Γης εκτιμάται σε $(5,2-5,3) \cdot 10^{18}$ kg, αποτελούμενη κατά 99% κ.ό. περίπου από N_2 και O_2 . Η σύστασή του ατμοσφαιρικού αέρα μέχρι το ύψος των 100 km περίπου παρουσιάζεται στο διπλανό Πίνακα. Εκτός από τα συστατικά αυτά περιέχονται επίσης σε ίχνη O_3 , SO_2 , NO_2 , NH_3 και CO.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	% κ.ό.	% κ.β.
N_2	78,084	75,51
O_2	20,949	23,14
Ar	0,934	1,28
H_2O	0-4	
CO_2	0,0330	
Ne	0,001818	
He	0,000524	
CH_4	0,0002	
Kr	0,000114	
H_2	0,00005	
N_2O	0,00005	
Xe	0,0000087	

Τα κυριότερα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα, N_2 , O_2 , H_2O & CO_2 πραγματοποιούν κύκλους στη Φύση: μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα στο έδαφος και τους φυτικούς & ζωικούς οργανισμούς και αντιστρόφως, συμμετέχοντας σε υψίστης σημασίας αντιδράσεις.

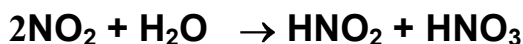
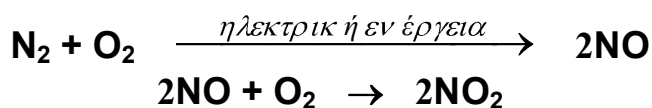
- **Ο κύκλος του αζώτου.** Η συνολική ποσότητα του N_2 στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται σε $3,5 \cdot 10^{18}$ kg περίπου. Απ' αυτά, κάπου $3 \cdot 10^{13}$ kg παίρνουν μέρος στον κύκλο του αζώτου στη Φύση. Η μετατροπή του μοριακού αζώτου (N_2) – το οποίο χάρη στη δομή του ($N \equiv N$) είναι ένα ιδιαίτερος σταθερό μόριο – σε αζωτούχες ενώσεις κατάλληλες προς αφομοίωση από τα φυτά και τα ζώα είναι αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα (**ατμοσφαιρική μετατροπή**), βιομηχανικών διεργασιών (**βιομηχανική μετατροπή**) & βιοχημικών αντιδράσεων (**βιολογική μετατροπή**). Η ηφαιστειακή δραστηριότητα, εξάλλου, εμπλουτίζει την ατμόσφαι-

ρα με νέες ποσότητες αζώτου με τη μορφή αζωτούχων ενώσεων, που ακολούθως εντάσσονται στον κύκλο του αζώτου.

Το άζωτο μόνο ενωμένο μπορεί να αφομοιώνεται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Εξαίρεση αποτελούν ορισμένα ψυχανθή (π.χ. φασόλια), τα

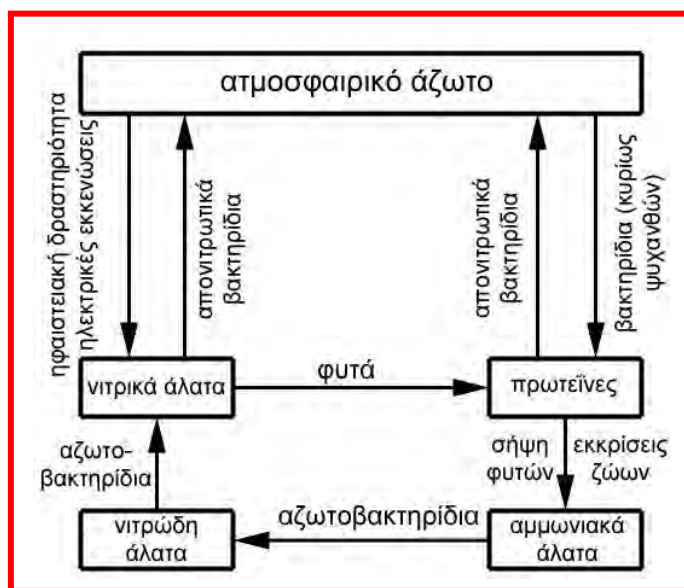
οποία απορροφούν άζωτο απ' ευθείας από την ατμόσφαιρα με τη βοήθεια ειδικών βακτηρίων, που βρίσκονται στις ρίζες τους (βιολογική μετατροπή).

Το άζωτο φθάνει στο έδαφος με τη μορφή νιτρικών ανιόντων, τα οποία σχηματίζονται κυρίως με τη μορφή HNO_3 κατά την πραγματοποίηση ηλεκτρικών εκκενώσεων στην ατμόσφαιρα (ατμοσφαιρική μετατροπή):



Με το μηχανισμό αυτό παράγονται ετησίως στην ατμόσφαιρα περί τα $3 \cdot 10^{10}$ kg HNO_3 , τα οποία κατά τη μεταφορά τους με το νερό στο έδαφος μετατρέπονται σε νιτρικά άλατα. Βιομηχανικές κ.ά. ανθρώπινες δραστηριότητες, εξάλλου, έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων του αζώτου (βιομηχανική μετατροπή).

Τα φυτά παραλαμβάνουν το άζωτο από το έδαφος με τη μορφή νιτρικών αλάτων του, το οποίο χρησιμοποιούν για τη σύνθεση



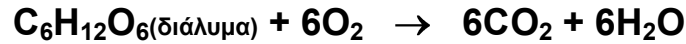
Κύκλος του αζώτου στη Φύση

πρωτεϊνών (κ.ά. βιολογικών μορίων). Μ' αυτή τη μορφή μόνο τα ζώα προσλαμβάνουν το άζωτο, τρώγοντας φυτά ή άλλα ζώα.

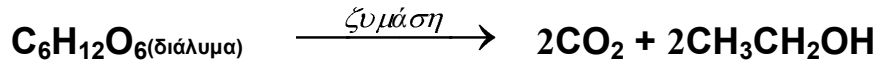
Τα φυτά και τα ζώα μετά το θάνατό τους σήπονται με αποτέλεσμα τη διάσπαση των πρωτεϊνών και των άλλων βιολογικών μορίων από τη δράση μικροοργανισμών (των *αζωτοβακτηρίων*) προς NH_3 και αμμωνιακά άλατα. Αυτά ακολούθως μετατρέπονται διαδοχικά σε νιτρώδη και νιτρικά άλατα, συμπληρώνοντας, έτσι, τον κύκλο του αζώτου στο έδαφος.

Στο έδαφος, τέλος, υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί (τα *απονιτρωτικά βακτήρια*), που μετατρέπουν τα αμμωνιακά και τα νιτρικά άλατα σε αέριο N_2 , ολοκληρώνοντας, έτσι, τον κύκλο του αζώτου στη Φύση.

- **Ο κύκλος του οξυγόνου.** Το οξυγόνο πραγματοποιεί έναν ιδιαίτε- ρως πολύπλοκο κύκλο στη Φύση λόγω του μεγάλου αριθμού χη- μικών ειδών, με τα οποία αυτό μπορεί να εμφανίζεται. Το O_2 κα- ταναλώνεται κατά τη λειτουργία της αναπνοής των ζωντανών ορ- γανισμών καθώς επίσης και ως αποτέλεσμα ορισμένων ανθρώ- πινων δραστηριοτήτων (βιομηχανικές διεργασίες, καύσεις κλπ.), ενώ αναπαράγεται σε μεγάλα ποσά από το CO_2 και το H_2O μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης των φυτών. Η θάλασσα κι οι λίμνες αποτελούν επίσης μια ανεξάντλητη σχεδόν πηγή οξυγόνου.
- **Ο κύκλος του νερού (υδρολογικός κύκλος):** (βλ. σελ. 296).
- **Ο κύκλος του άνθρακα:** Η περιεκτικότητα σε CO_2 του ατμοσφαι- ρικού αέρα παραμένει πρακτικά σταθερή [0,033% κ.ό. / μέση μερι- κή πίεση: $3 \cdot 10^{-4}$ atm (0,23 mm Hg)]. Πράγματι, CO_2 διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα κατά τις ηφαιστειακές εκρήξεις, ενώ παράγεται κατά τις διαδικασίες της αναπνοής (των φυτών και των ζώων) π.χ.:

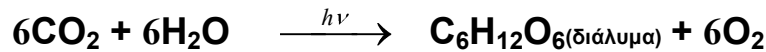


της ζύμωσης π.χ.:



της σήψης (διαδικασίας αποσύνθεσης των νεκρών φυτικών και ζωικών οργανισμών, πραγματοποιούμενης από τη δράση βακτηρίων) και της καύσης (κυρίως των πάσης φύσεως συμβατικών καυσίμων).

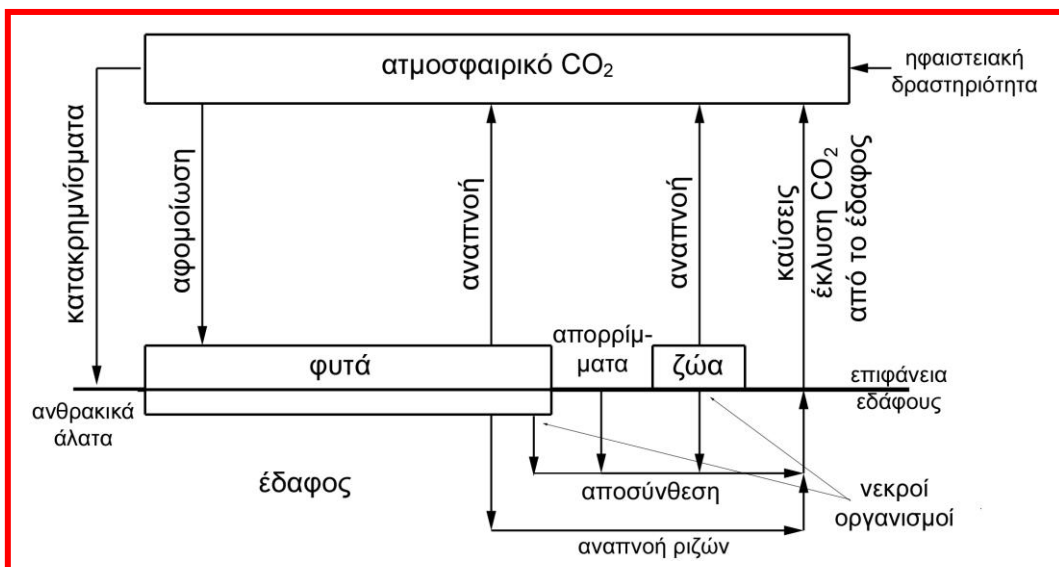
Από την άλλη μεριά, μεγάλες ποσότητες CO_2 της ατμόσφαιρας παραλαμβάνονται από τα φυτά κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης (αφομοίωση):



ενώ άλλα απομακρύνονται με τα κατακρημνίσματα και μεταφέρονται στο έδαφος, όπου ένα μέρος τους μετατρέπεται σε ευδιάλυτα όξινα ανθρακικά άλατα (\rightarrow σχηματισμός ασβεστολιθικών πετρωμάτων).

Είναι φανερό ότι ο κύκλος του άνθρακα συνδέεται άμεσα με τον κύκλο του οξυγόνου στη Φύση.

Στο Σχήμα απεικονίζεται ο κύκλος του άνθρακα στο οικοσύστημα του πλανήτη μας:

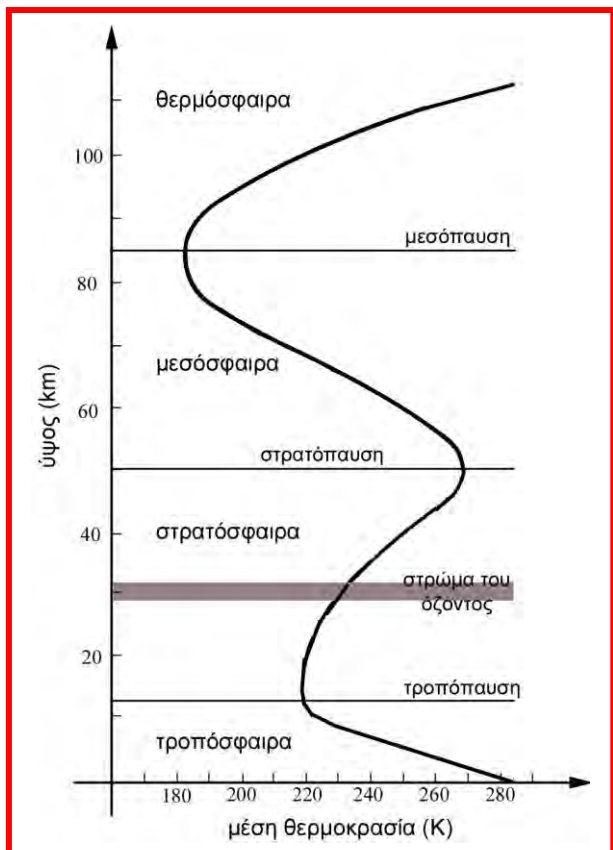
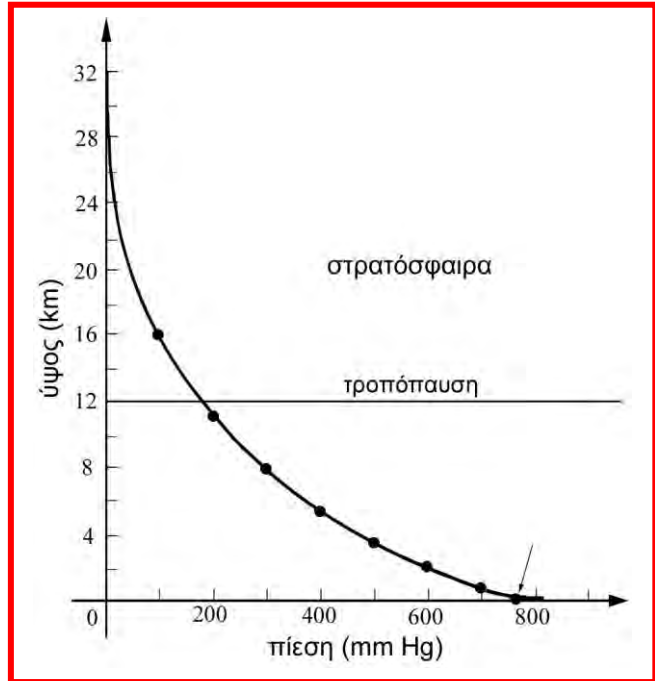


Δομή της ατμόσφαιρας

Η ατμόσφαιρα είναι ανομοιομορφή ως προς τη σύσταση, την πίεση και τη θερμοκρασία στα διάφορα ύψη της. Αυτό οφείλεται:

- Στη συμπιεστότητα του αέρα, που έχει ως αποτέλεσμα η ατμοσφαιρική πίεση, λόγω της επίδρασης της βαρύτητας, να είναι μεγιστη στην επιφάνεια της θάλασσας (~760 mm Hg) και να ελαττώνεται με το ύψος (βλ. Σχήμα) για να γίνει πρακτικά αμελητέα σε μεγάλα ύψη ($2,3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg στα 100 km και μόλις 10^{-6} mm Hg στα 200 km). Έτσι, η μισή μάζα της ατμόσφαιρας βρίσκεται σε ύψος κάτω των 5,5 km.
- Στη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας, που προκαλεί ανάλογα με το ύψος διαφορετικές αντιδράσεις.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται η δομή της ατμόσφαιρας. Αυτή χωρίζεται κατακορύφως στις ακόλουθες πέντε περιοχές, ανάλογα με τη σύστασή της και τις μεταβολές της θερμοκρασίας:



- Στην **τροπόσφαιρα**, η οποία εκτείνεται από το έδαφος μέχρι το ύψος των 12 km περίπου. Σ' αυτήν η θερμοκρασία μειώνεται ομαλώς με το ύψος, ελαχιστοποιούμενη (215 K) στο ανώτατο όριό της, την **τροπόπαυση**.

Η τροπόσφαιρα, αν και είναι το λεπτότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, περιέχει το 80% περίπου της μάζας του ατμοσφαιρικού αέρα και τη συνολική μάζα των υδρατμών. Αποτελεί τη δραστικότερη περιοχή της ατμόσφαιρας, όπου λαμβάνουν χώρα όλα τα γνωστά μετεωρολογικά φαινόμενα, χαρακτηριζόμενη από ισχυρή κατακόρυφη ανάμιξη των αερίων μαζών.

- Στη **στρατόσφαιρα**, η οποία εκτείνεται μεταξύ περίπου 12 και 50 km, αποτελούμενη από N_2 , O_2 και O_3 (περιλαμβάνει το στρώμα του όζοντος, την **οζονόσφαιρα**). Εκεί η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος εξ αιτίας της πραγματοποίησης εξώθερμων φωτοχημικών αντιδράσεων από τη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας, μεγιστοποιούμενη (~275K) στο ανώτατο όριό της, τη **στρατόπαυση**.

Η στρατόσφαιρα μαζί με την τροπόσφαιρα περιέχουν το 99,9% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας. Στη στρατόσφαιρα, σε αντίθεση με την τροπόσφαιρα, επικρατεί σχετική ηρεμία, αφού λαμβάνει χώρα ελάχιστη μόνο κατακόρυφη ανάμιξη. Έτσι, η σκόνη από τις εκρήξεις των ηφαιστειών και η ραδιενεργός τέφρα από τις πυρηνικές εκρήξεις περιπλανώνται για αρκετά έτη μέσα στη στρατόσφαιρα, πριν επανέλθουν στην τροπόσφαιρα και απ' αυτήν, μέσω των κατακρημνισμάτων, φθάσουν στο έδαφος.

- Στη **μεσόσφαιρα**, η οποία εκτείνεται μεταξύ περίπου 50 και 85 km περίπου. Εκεί η θερμοκρασία ελαττώνεται με το ύψος ελαχιστοποιούμενη (185 K) στο ανώτατο όριό της, τη **μεσόπαυση**. Χαρακτηρίζεται από πολύ μικρές συγκεντρώσεις O_3 κ.ά. αερίων.

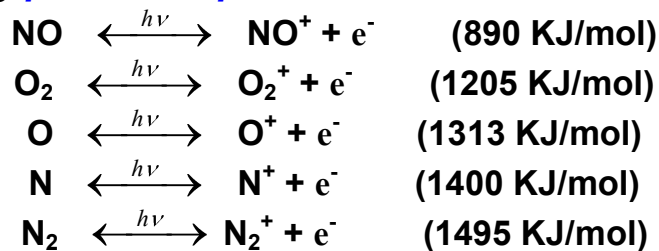
- Στη **θερμόσφαιρα**, γνωστή και ως **ιονόσφαιρα**, επειδή περιέχει ιόντα και ηλεκτρόνια, που παράγονται από τη δράση των ενεργών φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας στα μόρια του αέρα. Εκτείνεται πάνω από τα 85 km και χαρακτηρίζεται από συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας, που φθάνει τους 1000-1500 °C στο ύψος των 500 km, επηρεαζόμενη από την ηλιακή δραστηριότητα (ηλιακές κηλίδες, ηλιακές εκλάμψεις κλπ.).

Στη θερμόσφαιρα λαμβάνουν χώρα φωτοχημικές αντιδράσεις, οι οποίες διακρίνονται σε:

* Αντιδράσεις **φωτοδιάστασης**:



* Αντιδράσεις **φωτοϊοντισμού**:



Κατά την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-ιόντων απελευθερώνεται η αντίστοιχη ενέργεια ιοντισμού κυρίως με τη μορφή θερμότητας. Τα ιοντισμένα σωματίδια της θερμόσφαιρας ευθύνονται για την ανάκλαση των ραδιοκυμάτων πίσω στην επιφάνεια της Γης [ανακάλυψη *Μαρκόνι* (Guglielmo Marconi / 1901 → τηλεγραφία)].

- Στην **εξώσφαιρα**, η οποία εκτείνεται από το ανώτατο όριο της θερμόσφαιρας, τη **θερμόπαυση**, και φθάνει μέχρι το κοσμικό διάστημα, με το οποίο βαθμιαία αναμιγνύεται. Η πυκνότητά της είναι τόσο μικρή, ώστε τα άτομα των αερίων (O στη βάση της και H στις ανώτερες περιοχές της ακολουθούν βλητικές τροχιές, υπό την επίδραση της βαρύτητας, με μέση ελεύθερη διαδρομή 1,6 km. Έτσι, τα άτομα των αερίων είναι δυνατό να διαφύγουν στο διάστημα, εφόσον η ταχύτητά τους υπερβεί κάποια στιγμή την ταχύτητα διαφυγής (11,2 km/s).

Οι θερμοκρασίες, που επικρατούν στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, είναι στην ουσία κινητικές θερμοκρασίες, δηλαδή ενδεικτικές της μέσης ενέργειας των μορίων, ατόμων ή ιόντων. Κατά συνέπεια, ένα σώμα, που βρίσκεται εκεί (π.χ. ένας τεχνητός δορυφόρος), δεν αποκτά αυτές τις θερμοκρασίες αλλά η πραγματική θερμοκρασία του προκύπτει από τη διαφορά της θερμότητας, που αυτό ακτινοβολεί, από τη θερμότητα, την οποία απορροφά από τον Ήλιο.

Τα διαχωριστικά όρια των περιοχών της ατμόσφαιρας (τροπόπαυση, στρατόπαυση, μεσόπαυση & θερμόπαυση) είναι τα ύψη, όπου η θερμοκρασία περνά από ακρότατα (γίνεται μέγιστη ή ελάχιστη). Η ανάμιξη του αέρα διαμέσου αυτών των ορίων είναι πολύ μικρή. Π.χ. αέριοι ρύποι, που παράγονται στην τροπόσφαιρα, διαχέονται με πολύ βραδύ ρυθμό, μέσω της τροπόπαυσης, προς τη στρατόσφαιρα.

Το σέλας. Ως αποτέλεσμα των ηλιακών εκλάμψεων, εκτοξεύεται στο διάστημα τεράστιο πλήθος ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Αυτά επηρεάζουν τα ραδιοκύματα, προκαλώντας διαταραχές στις τηλεπικοινωνίες, ενώ συγκρούονται με μόρια και άτομα στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (θερμόσφαιρα), επιφέροντας σ' αυτά διέγερση και ιοντισμό. Κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν φωτεινή ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτή έχει τη μορφή χρωματιστών κροσσών, το σέλας. Π.χ. κατά την αποδιέγερση ενός διεγερμένου ατόμου οξυγόνου:



παράγονται φωτόνια στην ερυθρά και την πράσινη περιοχή του φάσματος. Επίσης, κατά την αποδιέγερση ενός διεγερμένου κατιόντος αζώτου:



παράγονται φωτόνια στην κυανή και την ιώδη περιοχή του φάσματος. Καθώς η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων, που προέρχονται από τον Ήλιο, επηρεάζεται από το μαγνητικό πεδίο της Γης, το φαινόμενο του σέλαος είναι ιδιαίτερος αισθητό στις πολικές περιοχές (βόρειο & νότιο σέλας).

Το στρώμα του όζοντος

Οι αντιδράσεις φωτοδιάστασης (βλ. σελ. 326), που λαμβάνουν χώρα στην ανώτερη ατμόσφαιρα αλλά και στη στρατόσφαιρα, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ορισμένων χημικών ειδών (όπως O, N, O₃, H, OH & HO₂) σε πολύ μικρές μεν συγκεντρώσεις αλλά ιδιαίτερος σημαντικών από πάρα πολλές απόψεις.

Η φωτοδιάσταση του O₂ απαιτεί ενέργεια, που ισοδυναμεί σε φωτόνια μήκους κύματος 242 nm. Κατά πολύ ενεργότερα είναι τα φωτόνια, που προκαλούν τη φωτοδιάσταση του N₂ και τις αντιδράσεις φωτοϊοντισμού. Έτσι, σε ύψη μικρότερα των 90 km, όλα τα φωτόνια, που μπορούν να προκαλέσουν τις τελευταίες αυτές αντιδράσεις, έχουν πλήρως απορροφηθεί. Μόνο τα φωτόνια, τα οποία προκαλούν τη φωτοδιάσταση του O₂ (παρέχοντας άτομα O) παραμένουν αρκετά μέχρι το ύψος των 30 km.

Σε ύψη μεταξύ 30 & 70 km (στρατόσφαιρα & μεσόσφαιρα) η συγκέντρωση των μορίων O₂ είναι αρκετά υψηλή, ώστε αυτά να μπορούν να αντιδρούν (πραγματοποιώντας ενεργές συγκρούσεις) με άτομα O, παρέχοντας **όζον** (O₃):



Τα μόρια του όζοντος παράγονται διεγερμένα. Έτσι, αν η ενέργεια διέγερσης δεν απομακρυνθεί αμέσως απ' αυτά, θα προκαλέσει τη διάσπαση τους σε O₂ και O. Όμως, η παρουσία μορίων M (N₂ & O₂) σε μεγάλες σχετικά συγκεντρώσεις σ' αυτήν την περιοχή ευνοεί την

πραγματοποίηση συγκρούσεων των μορίων O_3^* μ' αυτά με συνέπεια τη διέγερση των μορίων M και τελικά την απόδοση της ενέργειας διέγερσης με τη μορφή θερμότητας:



Η διαδικασία αυτή εξηγεί και την αύξηση της θερμοκρασίας με το ύψος μέσα στη στρατόσφαιρα.

Από τις δύο παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει συνολικά:



Ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής O_3 παρατηρείται σε ύψη περίπου 30 km (*οζονόσφαιρα*). Εκεί υπάρχουν ακόμη αρκετά φωτόνια ικανά να προκαλέσουν τη διάσπαση του O_2 αλλά και πολλά μόρια N_2 & O_2 , που επιτρέπουν την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σταθεροποίησης με αρκετά μεγάλη συχνότητα.

Τα μόρια του όζοντος δεν επιβιώνουν για μεγάλο χρονικό διάστημα, επειδή διασπώνται κάτω από την επίδραση των φωτονίων της ηλιακής ακτινοβολίας σε O_2 και O . Η φωτοδιάσπαση αυτή είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί από φωτόνια με μήκη κύματος μικρότερα από 1140 nm. Όμως:

Οι πιο πολλές και πιο σημαντικές απορροφήσεις γίνονται από φωτόνια υπεριωδών ακτίνων με μήκη κύματος μεταξύ 200 και 310 nm.

Η περιεκτικότητα του O_3 στη στρατόσφαιρα είναι πολύ μικρή. Αν όλη η ποσότητά του συγκεντρωνόταν σ' ένα στρώμα γύρω από τη Γη υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το πάχος του θα ήταν μόλις 3 mm! Ωστόσο, *είναι αρκετό για να προστατεύει τα έμβια όντα στην επιφάνεια του πλανήτη μας από τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες* (με μήκη κύματος < 300 nm), ικανές να προκαλέσουν καρκίνο του δέρματος, γενετικές μεταλλάξεις και ξήρανση των φυτών.

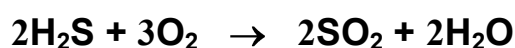
Η ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ρύπανση της ατμόσφαιρας προκαλείται, όπως και η ρύπανση του νερού, από τη διοχέτευση σ' αυτήν τοξικών ουσιών, οι οποίες προέρχονται τόσο από ορισμένες διαδικασίες, που λαμβάνουν χώρα στη Φύση, όσο και από ποικίλες ανθρώπινες δραστηριότητες.

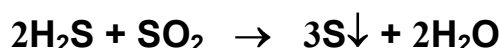
Φυσική ρύπανση

Η ηφαιστειακή δραστηριότητα αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πηγές ρυπογόνων ουσιών, που διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα. Από ένα ενεργό ηφαίστειο εκλύονται αέριες, υγρές και στερεές ουσίες, όπως N_2 , CO_2 , HCl , HF , H_2S , H_2O κ.ά. Απ' αυτές ενοχλητικότερο είναι το H_2S , αφού παρέχει τα $2/3$ περίπου της συνολικής ποσότητας θείου, που διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα.

Στις υψηλές θερμοκρασίες, που επικρατούν στην περιοχή του ηφαιστείου, το H_2S οξειδώνεται από το ατμοσφαιρικό O_2 σε SO_2 :



Ένα μέρος του παραγόμενου SO_2 αντιδρά με το H_2S , προς θείο:



ενώ το υπόλοιπο αντιδρά με το ατμοσφαιρικό νερό, για να φθάσει τελικά στο έδαφος με τη μορφή της όξινης βροχής (βλ. παρακάτω).

Εξάλλου, σημαντική ποσότητα SO_2 , ωθούμενη από την ισχυρή πίεση της ηφαιστειακής έκρηξης, φθάνει μέχρι τη στρατόσφαιρα, όπου οξειδώνεται σε SO_3 , για να μετατραπεί τελικά σε αερόλυμα H_2SO_4 . Εκεί παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα, συμβάλλοντας στην αραίωση του προστατευτικού στρώματος του O_3 , μέχρι να καταλήξει με τη μορφή όξινης βροχής στο έδαφος. Επίσης, καθώς απορροφά ηλιακή ακτινοβολία, προκαλεί τοπικά ελάττωση της μέσης θερμοκρασίας στο έδαφος.

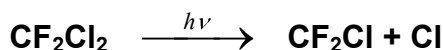
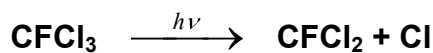
Αραίωση του προστατευτικού στρώματος του όζοντος

Η συγκέντρωση του O_3 στη στρατόσφαιρα διατηρείται σταθερή, καθώς έχει αποκατασταθεί εκεί δυναμική ισορροπία ανάμεσα στις φυσικές διαδικασίες παραγωγής και κατανάλωσής του. Όμως, περί τα μέσα της δεκαετίας του '70 διαπιστώθηκε μείωση αυτής της συγκέντρωσης, ιδιαίτέρως αισθητή πάνω από ορισμένες περιοχές του πλανήτη μας, όπως είναι κυρίως ο Νότιος Πόλος.

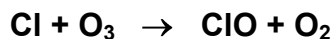
Για την αραίωση αυτή του προστατευτικού στρώματος του O_3 , η οποία συχνά αναφέρεται ως «**τρύπα του όζοντος**», ενοχοποιήθηκαν ορισμένοι χλωροφθοράνθρακες (CFC), γνωστοί και με τη συνοπτική εμπορική ονομασία **Freon**, όπως είναι το $CFCl_3$ (Freon 11), το CF_2Cl_2 (Freon 12), το $C_2F_2Cl_3$ (Freon 113) και το $C_2F_4Cl_2$ (Freon 114).

Οι CFC είναι από χημικής απόψεως αρκετά αδρανείς και δεν καίγονται, υγροποιούνται εύκολα, είναι πτητικές, μη τοξικές και σχετικά δυσδιάλυτες σε πολικούς διαλύτες, όπως είναι το νερό. Χάρη στις ιδιότητές τους αυτές χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα, μετά τη δεκαετία του '30, αντί των SO_2 & NH_3 , που αντίθετα χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα, ως προωθητικά αέρια, ως ψυκτικά μέσα σε ψυγεία και συστήματα κλιματισμού, ως διογκωτικά μέσα σε αφρώδη πλαστικά και ως διαλύτες για τον καθαρισμό ηλεκτρονικών διατάξεων. Με τον τρόπο αυτό διοχετεύτηκαν μεγάλες ποσότητές τους στην ατμόσφαιρα, που σήμερα εκτιμώνται σε αρκετά δισεκατομμύρια kg! Εξ αιτίας της χημικής τους αδράνειας δεν καταστρέφονται και λόγω της αμελητέας διαλυτότητάς τους στο νερό δεν παρασύρονται προς τη θάλασσα. Έτσι, παραμένουν επί μακρόν στην τροπόσφαιρα, απ' όπου διαχέονται προς την στρατόσφαιρα, για να καταφέρουν τελικά καίριο πλήγμα στο προστατευτικό στρώμα του όζοντος.

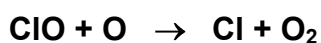
Στη στρατόσφαιρα, οι CFC υφίστανται φωτόλυση κάτω από την επίδραση των υπεριωδών ακτίνων με μήκη κύματος 175-220 nm, παρέχοντας άτομα χλωρίου, π.χ.:



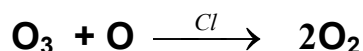
Τα δραστικά άτομα Cl προσβάλλουν το O₃:



και ακολούθως αναγεννώνται χάρη στην παρουσία ατόμων O σ' αυτήν την περιοχή της ατμόσφαιρας:



Έτσι, η συνολική αντίδραση καταστροφής του όζοντος είναι:



Κατά συνέπεια, τα άτομα Cl δρουν καταλυτικά στην καταστροφή του O₃. Εκτιμάται ότι ένα άτομο Cl είναι δυνατό να συμβάλει στην καταστροφή κάπου 100.000 μορίων O₃! πριν απομακρυνθεί, συμμετέχοντας σε άλλη χημική αντίδραση. Ο παραπάνω μηχανισμός κατάλυσης (βλ. σελ. 131: θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων) επιβεβαιώθηκε με την ανίχνευση ιχνών ClO στη στρατόσφαιρα (χημικό ενδιάμεσο).

Η αραίωση του στρώματος του O₃ είναι ιδιαίτερος έντονη πάνω από την Ανταρκτική, στην αρχή της άνοιξης, επειδή:

- Αναπτύσσεται εποχιακά ισχυρός πολικός αεροστρόβιλος (στροβολιζόμενες αέριες μάζες), ο οποίος συμβάλλει στην ανάμιξη του O₃ με τους CFC.
- Επικρατούν ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου -80 °C), που ευνοούν την ανάπτυξη μικροσκοπικών κρυστάλλων πάγου, οι οποίοι δρουν ως ετερογενείς καταλύτες για το σχηματισμό των χημικών ενδιάμεσων (ClO).

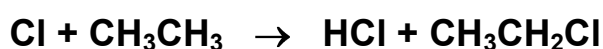
Όταν ο Ήλιος ανατέλλει, μετά τη μακρά πολική νύχτα, οι ακτίνες του διευκολύνουν τη μαζική καταστροφή του O_3 από το ClO. Υπολογίζεται ότι στην αρχή της άνοιξης του 1987 και του 1981 η αραίωση του στρώματος του O_3 στο Νότιο Πόλο ξεπέρασε το 40%!

Στο Βόρειο Πόλο η κατάσταση είναι λιγότερο δραματική, καθώς ο πολικός αεροστρόβιλος είναι λιγότερο έντονος και οι θερμοκρασίες υψηλότερες σε σχέση με το Νότιο Πόλο. Η αραίωση του στρώματος του O_3 εκτιμάται σε 4-8%. Ωστόσο, το 1992 μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ClO στη στρατόσφαιρα πάνω από τον Καναδά, τις Βόρειες ΗΠΑ και τη Βόρεια Ευρώπη, γεγονός που υποδηλώνει σημαντική αντίστοιχη αραίωση του στρώματος του O_3 . Το γεγονός αυτό συνδέθηκε με τη δραστηριότητα του ηφαιστείου Πινατούμπο στις Φιλιππίνες το 1991, κατά την οποία διοχετεύθηκαν σημαντικές ποσότητες αερολύματος H_2SO_4 στη στρατόσφαιρα του Βόρειου Ημισφαιρίου (βλ. σελ. 331).

Η αντιμετώπιση του προβλήματος της αραίωσης του στρώματος του O_3 είναι δυνατή με την απαγόρευση της χρήσης των CFC και την ανακύκλωση όσων ήδη χρησιμοποιούνται. Κατάλληλα υποκατάστατά τους είναι ορισμένοι χλωροφθοροϋδρογονάνθρακες (HCFC), π.χ. CF_3CHCl_2 (Freon 123), που, χάρη στα άτομα H των μορίων τους, οξειδώνονται ευκολότερα και δεν φτάνουν μέχρι τη στρατόσφαιρα.

Για την επούλωση της «τρύπας» του O_3 έχει προταθεί η διοχέτευση με αεροπλάνα στη στρατόσφαιρα:

- Υδρογονανθράκων, όπως αιθανίου ή προπανίου, που δεσμεύουν τα άτομα Cl, π.χ.:



- Όζοντος, παρασκευασμένου στη Γη, λύση, όμως, η οποία μέχρι σήμερα τουλάχιστον κρίνεται απαγορευτικά δαπανηρή.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Οι υδρατμοί και το CO_2 , αν και περιέχονται σε πολύ μικρή αναλογία στον ατμοσφαιρικό αέρα (βλ. Πίνακα σελ. 320), είναι καθοριστικής σημασίας για τη διατήρηση της ζωής στη Γη, επειδή, εκτός των άλλων, ρυθμίζουν το κλίμα, διατηρώντας ήπια και ομοιόμορφη τη θερμοκρασία στην επιφάνειά της.

Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, που φθάνει μέχρι την επιφάνεια της Γης, εκτείνεται σε μια περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 100 & 5000 nm. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της συγκεντρώνεται στην περιοχή των 400 -700 nm, που ανήκει στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αντίθετα, η θερμική ενέργεια, που ακτινοβολείται από την ψυχρή σχετικά επιφάνεια της Γης προς το διάστημα, χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος μεγαλύτερα από 4000 nm, ανήκει, δηλαδή, στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος.

Οι υπέρυθρες ακτίνες, που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης, κατά τη διέλευσή τους μέσα από την ατμόσφαιρα, είναι δυνατό να απορροφηθούν από τα πολυατομικά μόρια του H_2O , του CO_2 κ.ά. ενώσεων, όχι όμως και από τα διατομικά μόρια του N_2 και του O_2 . Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο ταλάντωσης αυτών των μορίων.

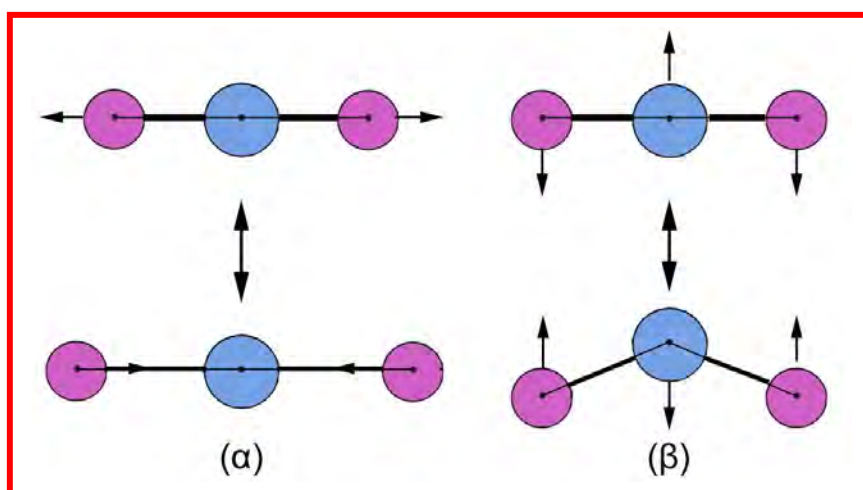
Όλα τα μόρια, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 0 K, εκτελούν ταλαντώσεις, οι ενέργειες των οποίων, όμως, είναι κβαντισμένες. Έτσι, ένα μόριο για να πραγματοποιήσει την αμέσως εντονότερη ταλάντωση, θα πρέπει να διεγερθεί, **απορροφώντας ένα συγκεκριμένο φωτόνιο**, το μήκος κύματος του οποίου ανήκει, όπως υπολογίζεται, στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος.

Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο είναι δυνατή, μόνον όταν κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης μεταβάλλεται η

ηλεκτρική διπολική ροπή (βλ. τ.Ι: σελ. 186-188) του μορίου. Στην περίπτωση των διατομικών μορίων, που αποτελούνται από όμοια άτομα (όπως το N_2 και το O_2), δεν λαμβάνει χώρα τέτοια μεταβολή με συνέπεια αυτά να μην απορροφούν τις υπέρυθρες ακτίνες.

Αντίθετα, κατά την ταλάντωση των διατομικών μορίων, που αποτελούνται από διαφορετικά άτομα (π.χ. CO), και των πολυατομικών μορίων (π.χ. H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 κ.ά.), η διπολική ροπή ($\mu = \delta \cdot l$) μπορεί να μεταβάλλεται, οπότε σ' αυτήν την περίπτωση είναι δυνατή η απορρόφηση φωτονίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Στο παρακάτω Σχήμα φαίνονται δύο (από τους τέσσερεις συνολικά) τρόποι ταλάντωσης του μορίου του CO_2 :



Στον ένα απ' αυτούς (α), τα άτομα μετατοπίζονται συμμετρικά γύρω από το κέντρο βάρους τους. Έτσι, κατά την ταλάντωση αυτή δεν παράγεται διπολική ροπή και το μόριο δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία. Το αντίθετο συμβαίνει κατά τον άλλο (β) τρόπο ταλάντωσης.

Τα μόρια, που διεγέρθηκαν ως αποτέλεσμα της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας, σύντομα αποδιεγείρονται είτε πραγματοποιώντας συγκρούσεις με άλλα μόρια είτε επανεκπέμποντας φωτόνια υπέρυθρης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος απ' αυτά τα φωτόνια επιστρέφει και πάλι στη Γη.

Κατά συνέπεια, τα πολυατομικά μόρια της ατμόσφαιρας, δρουν όπως τα τοιχώματα ενός θερμοκηπίου: επιτρέπουν την είσοδο της ορατής ηλιακής ακτινοβολίας (είναι διαφανή σ' αυτήν), παγιδεύουν, όμως, ένα μεγάλο μέρος των υπέρυθρων ακτίνων, που δευτερογενώς δημιουργούνται, οι οποίες τελικά απορροφώνται από την επιφάνεια της Γης, διατηρώντας υψηλή σχετικά τη θερμοκρασία της. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως **φαινόμενο του θερμοκηπίου**.

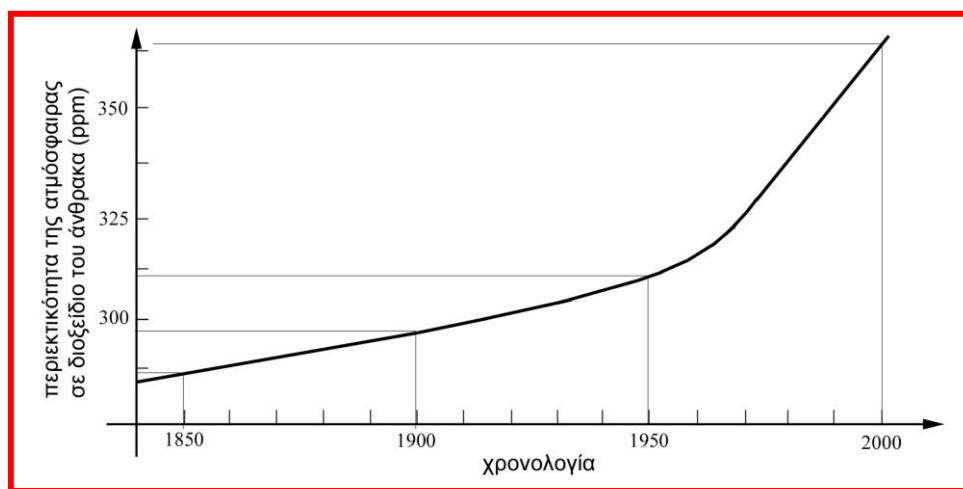
Τα μόρια του νερού απορροφούν έντονα τις υπέρυθρες ακτίνες. Όμως, η σχετική υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα μεταβάλλεται σημαντικά με το χρόνο και από τόπο σε τόπο. Γενικά όμως, είναι μεγαλύτερη κοντά στο έδαφος, ενώ ελαττώνεται δραστικά με το ύψος. Έτσι, οι υδρατμοί διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της νύχτας, όταν το έδαφος δεν δέχεται ενέργεια από τον Ήλιο και ακτινοβολεί θερμότητα προς το διάστημα.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι στις ξηρές ερημικές περιοχές του πλανήτη μας, όπου η σχετική υγρασία του αέρα είναι πολύ μικρή, παρατηρούνται πολύ μεγάλες διαφορές θερμοκρασίας ανάμεσα στην ημέρα (υπερβολική ζέστη) και τη νύχτα (δριμύτατο ψύχος). Εκτιμάται, εξάλλου, ότι, χωρίς το CO₂ στην ατμόσφαιρα, η μέση θερμοκρασία της Γης θα ήταν κατά 30-40 °C χαμηλότερη!

Η μέση περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε υδρατμούς δεν έχει μεταβληθεί αισθητά με την πάροδο των αιώνων. Έτσι, η συμβολή του νερού στη διαμόρφωση του κλίματος του πλανήτη μας παραμένει αναλλοίωτη μέχρι σήμερα. Δεν συμβαίνει, ωστόσο, το ίδιο με το CO₂ και τα άλλα αέρια του θερμοκηπίου, η περιεκτικότητά των οποίων στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί δραματικά κατά τα τελευταία χρόνια ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Όπως αποδείχθηκε από την ανάλυση εγκλεισμάτων αέρα μέσα σε πάγους της Ανταρκτικής και της Γροινλανδίας (ηλικίας μέχρι και 160.000 ετών), η περιεκτικότητα της ατμόσφαιρας σε CO₂ παρέμεινε σταθερή από την τελευταία εποχή των παγετώνων (πριν από κάπου 10.000 έτη) μέχρι την έναρξη της Βιομηχανικής Επανάστασης (πριν 300 έτη περίπου), οπότε άρχισε η μαζική καύση των στερεών και στη συνέχεια των υγρών και των αερίων καυσίμων.

Στο διπλανό Σχήμα απεικονίζεται ο ρυθμός αύξησης της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας



σε CO₂ κατά τα τελευταία 150 έτη (μετά το 1958 άρχισαν να διενεργούνται συστηματικές μετρήσεις). Αυτός εκτιμάται σήμερα σε περίπου 1 ppm/έτος, που ισοδυναμεί με εισαγωγή στην ατμόσφαιρα $9 \cdot 10^{12}$ kg CO₂ ετησίως!

Στην συνεχή αύξηση της περιεκτικότητας CO₂ στην ατμόσφαιρα, εκτός από τις καύσεις, συμβάλλει και η εκτεταμένη καταστροφή των δασών (λόγω πυρκαγιών και εκχερσώσεων), αφού, έτσι, δεσμεύεται λιγότερο CO₂ από τα φυτά με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

Εκτός από το CO₂, στην ατμόσφαιρα διοχετεύονται και άλλα αέρια, που επιτείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως είναι οι χλωροφθοράνθρακες (CFC / βλ. σελ. 332), το μεθάνιο (CH₄), το πρωτοξείδιο του αζώτου (N₂O) και κάποιες πτητικές οργανικές ενώσεις.

Συγκεκριμένα εκτιμάται ότι το CO₂, οι CFC, το CH₄ και το N₂O συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου σε ποσοστά 55%, 24%, 15% και 6% αντίστοιχα. Διαπιστώνεται ότι, παρά το γεγονός ότι η περιεκτικότητα των CFC και του CH₄ στην ατμόσφαιρα είναι κατά πολύ μικρότερη εκείνης του CO₂, η συμβολή τους είναι ιδιαίτερως σημαντική, επειδή απορροφούν ισχυρότερα απ' αυτό τις υπέρυθρες ακτίνες (περίπου κατά 10.000 φορές περισσότερο οι CFC και κατά 500 φορές το CH₄).

Ο ρυθμός συσσώρευσης των αερίων του θερμοκηπίου είναι ιδιαίτε-
ρως σημαντικός. Υπολογίζεται π.χ. ότι το έτος 2000 η περιεκτικότη-
τα της ατμόσφαιρας σε CO₂ θα είναι αυξημένη κατά 25% περίπου
και ότι θα διπλασιασθεί κατά την περίοδο 2030-2080. Έτσι, αναμέ-
νεται αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης κατά 1-3 °C!

Αν και εκ πρώτης όψεως η παραπάνω αύξηση δεν φαίνεται σημαν-
τική, περικλείει πολύ μεγαλύτερες τοπικές μεταβολές της θερμο-
κρασίας με δραματικά επακόλουθα στο κλίμα ολόκληρου του πλα-
νήτη μας. Το ευαίσθητο θερμικό ισοζύγιο της Γης θα διαταραχθεί έν-
τονα (→ υπερθέρμανση) με συνέπειες:

- Την τήξη ενός μέρους των πάγων των πολικών περιοχών με αποτέλεσμα την άνοδο της στάθμης της θάλασσας. Έτσι, οι πα-
ράκτιες περιοχές θα κατακλυσθούν από τα νερά, ενώ ολόκληρα
κοραλλιογενή νησιά (π.χ. Μαλδίβες) θα εξαφανισθούν.
- Ανακατανομή των κατακρημνισμάτων πάνω από τις ηπείρους:
ξηρασία και ζέστη θα επικρατήσει πάνω από πολλές περιοχές,
ενώ άλλες θα μαστίζονται από πλημμύρες (π.χ. η ερημική υπο-
τροπική ζώνη του Βόρειου Ημισφαιρίου θα επεκταθεί σε μεγαλύ-
τερα γεωγραφικά πλάτη με συνέπεια η Κρήτη και η Νότια Πελο-
πόννησος θα αποκτήσουν κλίμα Βόρειας Αφρικής).

Για τον ακριβή καθορισμό της έκτασης των παραπάνω επιπτώσεων του φαινομένου του θερμοκηπίου θα πρέπει, ωστόσο, να ληφθεί υπόψη η επίδραση ορισμένων παραγόντων, που τό μετριάζουν, όπως είναι π.χ. η ηφαιστειακή δραστηριότητα: η έκλυση ορισμένων ουσιών, που παραμένουν εν αιωρήσει για αρκετά έτη στη στρατόσφαιρα (βλ. σελ. 330), οδηγεί σε αντίστοιχη μείωση της θερμοκρασίας κοντά στο έδαφος. Οι CFC, εξάλλου, ενώ με την παρουσία τους στην τροπόσφαιρα επιτείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, καταστρέφοντας μέρος του όζοντος στη στρατόσφαιρα, τό μετριάζουν! επειδή το O₃ (τριομομικό μόριο) είναι δραστικό αέριο θερμοκηπίου. Για την αντιμετώπιση των δυσμενών επιπτώσεων από το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχουν προταθεί τα ακόλουθα μέτρα:

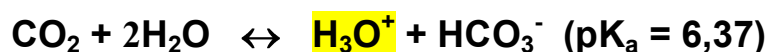
- Ο περιορισμός της έκλυσης CO₂ στην ατμόσφαιρα, που είναι δυνατό να επιτευχθεί με τη βελτίωση της απόδοσης των συμβατικών καυσίμων. Προτείνεται επίσης η χρήση εναλλακτικών μορφών ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή (→ *φωτοβολταϊκά στοιχεία*), η αιολική και η πυρηνική ενέργεια, αν και η τελευταία συνδέεται με τα γνωστά προβλήματα της διάθεσης των πυρηνικών αποβλήτων και του κινδύνου πρόκλησης πυρηνικών ατυχημάτων.
- Η απαγόρευση της χρήσης CFC, η ανακύκλωση του CH₄, που εκλύεται στους χώρους ταφής των απορριμμάτων και ο περιορισμός των διαρροών φυσικού αερίου.

Ο περιορισμός της καταστροφής των δασών, ιδιαίτερα αυτών των τροπικών περιοχών, και η πραγματοποίηση αναδασώσεων.

Η όξινη βροχή

Προέλευση. Το χημικώς καθαρό νερό έχει pH = 7. Το νερό της βροχής, αντίθετα, είναι ελαφρώς όξινο με pH, που κυμαίνεται μεταξύ **5,5**

και 5,7, καθώς αυτό περιέχει διαλυμένο CO₂, το οποίο είναι ένα ασθενές οξύ (κατά Μπρένστεντ):

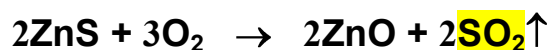
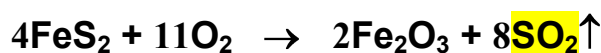


Ωστόσο, εξ αιτίας κάποιων φυσικών φαινομένων ή ανθρώπινων δραστηριοτήτων, το νερό της βροχής συχνά εμπλουτίζεται και σε ορισμένα άλλα όξινα οξειδία, όπως είναι το SO₂ και το NO₂, με συνέπεια το pH του να μειώνεται σημαντικά, φθάνοντας μέχρι περίπου 4!

Το παραπάνω φαινόμενο, γνωστό ως *όξινη βροχή*, είναι άκρως δυσμενές για το περιβάλλον: συντελεί στην υποβάθμιση του εδάφους, στην καταστροφή των καλλιεργειών και της βλάστησης γενικότερα, στο θάνατο υδρόβιων οργανισμών και στη διάβρωση και καταστροφή έργων του ανθρώπου, όπως είναι τα μαρμάρινα μνημεία.

Το SO₂ αποτελεί μια από τις περισσότερο ρυπογόνες ουσίες, που διοχετεύονται στην ατμόσφαιρα. Ένα μεγάλο μέρος του SO₂ (και άλλων θειούχων ενώσεων, όπως H₂S και *μερκαπτανών*) οφείλεται σε φυσικά αίτια, όπως είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η αποσύνθεση της νεκρής φυτικής ύλης.

Σημαντικές ποσότητες SO₂, εξάλλου, παράγονται κατά τη χρήση των στερεών, υγρών και αερίων καυσίμων (αυτοκίνητα, κεντρικές θερμάνσεις, βιομηχανία), τα οποία περιέχουν λιγότερο ή περισσότερο θείο με τη μορφή διαφόρων ενώσεων (οι γαιάνθρακες π.χ. περιέχουν θείο σε αναλογία 0,5 –5% κυρίως με τη μορφή του σιδηροπυρίτη: FeS₂), κατά τις πυρκαγιές, όπως επίσης και κατά τη διαδικασία φρύξης στη μεταλλουργία ορισμένων θειούχων μεταλλευμάτων για την παραγωγή των αντίστοιχων μετάλλων (π.χ. Zn, Cu κ.ά.), π.χ.:

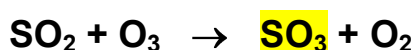


Η περιεκτικότητα του SO₂ στον ατμοσφαιρικό αέρα – **0 - 0,01** ppm απουσία ρύπανσης – είναι δυνατό να ανέλθει πάνω από επιβαρημένες αστικές περιοχές σε **0,1-2** ppm! προκαλώντας, εκτός από την όξινη βροχή, και έντονα αναπνευστικά κ.ά. προβλήματα στους κατοίκους, ελαττώνοντας το μέσο όρο ζωής τους! Εκτιμάται ότι ετησίως εκλύονται στην ατμόσφαιρα κάπου **50-60·10⁹ kg** SO₂.

Οξειδία του αζώτου (**NO & NO₂**), εξ άλλου, παράγονται τόσο κατά τις ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα (βλ. σελ. 321) όσο και κατά τη λειτουργία των κινητήρων εσωτερικής καύσης (ρύπανση από αυτοκίνητα / βλ. σελ. 133) και κατά την καύση οργανικής ύλης. Αυτά, εκτός από τη συμβολή τους στην όξινη βροχή, αποτελούν τη βασική αιτία της φωτοχημικής ρύπανσης (βλ. παρακάτω).

Το SO₂, που περιέχεται στην ατμόσφαιρα, τείνει να οξειδωθεί σε **SO₃**, ανυδρίτη του **H₂SO₄**, ισχυρό οξύ, στο οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο το χαμηλό pH της όξινης βροχής. Η οξείδωση αυτή ακολουθεί έναν από τους ακόλουθους μηχανισμούς:

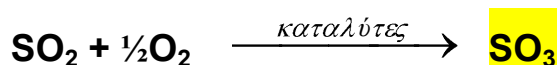
- **Οξείδωση από το όζον:** το SO₂ αντιδρά με το O₃, που υπάρχει στην τροπόσφαιρα, κυρίως ως προϊόν φωτοχημικής ρύπανσης:



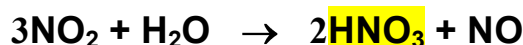
- **Φωτοχημική οξείδωση**, από τη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας:



- **Ετερογενής καταλυτική οξείδωση**, από τη δράση της σκόνης κ.ά. στερεών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα:

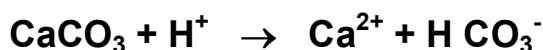


Τα οξειδία του αζώτου, εξ άλλου, καταλήγουν σε **HNO₃**, που αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά σημασίας συστατικό της όξινης βροχής:



Επιπτώσεις της όξινης βροχής

- **Βιολογικά αποτελέσματα:** η όξινη βροχή επηρεάζει δυσμενώς κατά δραματικό τρόπο το οικοσύστημα του πλανήτη μας, καταστρέφοντας τα δάση και τις καλλιέργειες και περιορίζοντας δραστικά τους πληθυσμούς των ψαριών κ.ά. υδρόβιων οργανισμών ιδιαίτερα των λιμνών. Σε νερό με pH 4 ή μικρότερο πεθαίνουν όλα τα σπονδυλωτά ζώα και πολλά ασπόνδυλα ζώα και μικροοργανισμοί. Περισσότερο ευπαθείς είναι οι λίμνες με χαμηλές συγκεντρώσεις σε βασικά ανιόντα, π.χ. HCO_3^- , τα οποία δρουν ρυθμιστικά στις μεταβολές του pH.
- **Διαβρωτικά αποτελέσματα:** Η όξινη βροχή διαβρώνει έντονα τις κατασκευές από μέταλλα κ.ά. υλικά (βλ. **διάβρωση**: σελ. 187-188). Ιδιαίτερη φθορά υφίστανται οι μαρμάρινες κατασκευές, καθώς το **CaCO₃** (ασβεστίτης), κύριο συστατικό του μαρμάρου, προσβάλλεται άμεσα από τα οξέα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



παρέχοντας αέρια και διαλυτές ουσίες, που αποσπώνται και απομακρύνονται από την επιφάνεια του μαρμάρου.

Η όξινη βροχή πλήττει ιδιαίτερα τα **αρχαία μνημεία**, όταν εκτίθενται άμεσα σ' αυτήν: σύντομα χάνονται οι λεπτομέρειές τους (όπως η μύτη ή τα μαλλιά στα μαρμάρινα αγάλματα). Ιδιαίτερο πρόβλημα αντιμετωπίζουν κατά τα τελευταία χρόνια τα μνημεία της Ακρόπολης, τοποθετημένα σε αστική περιοχή (Αθήνα) επιβαρημένα με αρκετή ατμοσφαιρική ρύπανση.

Διάβρωση και προστασία των μαρμάρινων μνημείων

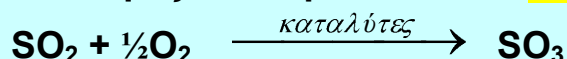
Τα μαρμάρινα μνημεία δεν καταστρέφονται μόνο κατά την άμεση έκθεσή τους στην όξινη βροχή. Σοβαρές ζημιές είναι δυνατό να προκληθούν σ' αυτά και από μόνη την παρουσία σε υψηλές σχετικά συγκεντρώσεις στον αέρα λόγω ατμοσφαιρικής ρύπανσης αερίων SO_2 και NO_2 : ο ασβεστίτης (CaCO_3) μετατρέπεται σε ευδιάλυτα ένυδρο θειικό (γύψος) και νιτρικό ασβέστιο, τα οποία λόγω του μεγαλύτερου όγκου τους, προκαλούν διόγκωση και θρυμματισμό του μαρμάρου:



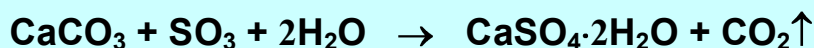
Η πρώτη από τις παραπάνω αντιδράσεις, γνωστή ως **γυψοποίηση**, ευθύνεται στο μεγαλύτερο βαθμό για την καταστροφή των μαρμάρινων μνημείων.

Ο μηχανισμός της γυψοποίησης φαίνεται ότι έχει δύο στάδια:

- Την ταχεία καταλυτική οξείδωση του SO_2 σε SO_3 :



- Την προσβολή του ασβεστίτη (CaCO_3) από το SO_3 και τη μετατροπή του σε **γύψο**:



Το πρώτο στάδιο της αντίδρασης γυψοποίησης καταλύεται:

- Από την παρουσία οξειδίων του βαναδίου στην ατμόσφαιρα, προερχόμενα από τις εξατμίσεις κινητήρων εσωτερικής καύσης (το V είναι συστατικό κραμάτων κατασκευής μερών τους).
- Από την παρουσία αιωρημάτων στερεών στην ατμόσφαιρα.
- Φωτοχημικά (παρουσία ρύπων NO_2 και O_3).
- Από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις στην ατμόσφαιρα.

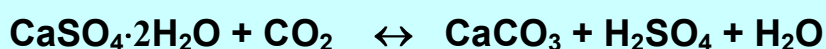
Διάβρωση και προστασία των μαρμάρινων μνημείων (συνέχεια)

Οι λεπτομέρειες στην επιφάνεια των μνημείων διατηρούνται κατά την αρχική φάση της γυψοποίησης, εφόσον, δηλαδή, το πάχος του στρώματος του γύψου δεν υπερβεί τα **5 mm**. Τα στρώματα του γύψου καταστρέφονται και μαζί τους και οι λεπτομέρειες του μνημείου, όταν:

- Το πάχος τους αφηθεί να γίνει μεγαλύτερο.
- Υπάρξουν αιφνίδιες μεταβολές θερμοκρασίας ή υγρασίας.
- Αφαιρεθούν σκοπίμως, όπως γινόταν παλαιότερα στα πλαίσια των εργασιών καθαρισμού των μνημείων.

Για την προστασία των μαρμάρινων μνημείων, εκτός από το γενικότερο μέτρο του περιορισμού της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι δυνατή η επικάλυψη των μαρμάρων με προστατευτικά επιστρώματα (π.χ. από χλωριωμένο καουτσούκ), με τα οποία αποτρέπεται ή αναστέλλεται η διαδικασία της γυψοποίησης.

Εφόσον έχει υπάρξει γυψοποίηση, η αποκατάσταση του μνημείου θα μπορούσε σε ορισμένες περιπτώσεις να επιτευχθεί με την **αναστροφή** του γύψου σε ασβεστίτη σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:



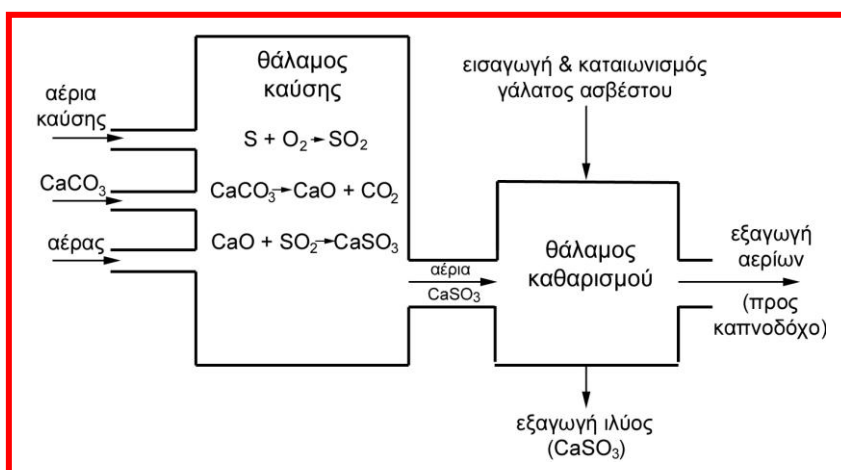
Σύμφωνα με την αρχή του Λε Σατελιέ, η αναστροφή ευνοείται με εφαρμογή υψηλής πίεσης CO_2 , ενώ επιβάλλεται και η απομάκρυνση του παραγομένου H_2SO_4 .

Ο καθαρισμός των μνημείων γίνεται κατά περίπτωση με νερό, αραιά όξινα ή αλκαλικά διαλύματα, με διαλύματα τασιενεργών ουσιών, με συμπλοκοποιούς ή ροφητικές ουσίες και με μηχανικές μεθόδους (όπως αμμοβολή, υπερήχους ή ακτίνες laser).

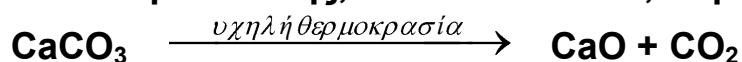
Προστασία από την όξινη βροχή

Η πιθανότητα ύπαρξης περιστατικών όξινης βροχής θα μπορούσε να περιορισθεί με τη μείωση των ποσοτήτων των όξινων οξειδίων και κυρίως του **SO₂**, που εκλύονται στον αέρα. Ένα αποτελεσματικό μέτρο προς την κατεύθυνση αυτή θα ήταν η απομάκρυνση του θείου από τα καύσιμα πριν από τη χρήση τους. Όμως, οι σχετικές διαδικασίες είναι εξαιρετικά δαπανηρές, γεγονός που καθιστά συνήθως ασύμφορη την εφαρμογή τους.

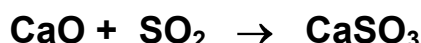
Πιο προσιτή, αν και λιγότερο αποδοτική, είναι η αφαίρεση του SO₂ από τα αέρια της καύσης. Για το σκοπό αυτό εισάγεται κονιοποιημένος ασβεστόλι-



θος (CaCO₃) στο θάλαμο καύσης, όπου διασπάται, παρέχοντας CaO:



το οποίο ακολούθως δεσμεύει το SO₂, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το αέριο μίγμα, που περιέχει τα αιωρήματα των CaSO₃ & CaSO₄ και όσο SO₂ δεν αντέδρασε, διοχετεύεται σ' ένα **θάλαμο καθαρισμού**, όπου καταιωνίζεται ένα υδατικό διάλυμα («γάλα») ασβέστου. Τα στερεά υλικά απομακρύνονται με τη μορφή ιλύος. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο μεγάλος όγκος των παραγομένων αποβλήτων, γιατί και ερευνάται τρόπος εξαγωγής του θείου απ' αυτά. Το SO₂, εξάλλου, από τη διαδικασία φρύξης των θειούχων μεταλλευμάτων συλλέγεται και χρησιμοποιείται απ' ευθείας για την παραγωγή H₂SO₄.

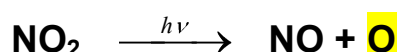
Η φωτοχημική ρύπανση

Πρόκειται για μια ιδιαίτερος επικίνδυνη μορφή ατμοσφαιρικής ρύπανσης, προερχόμενη από τα ρυπογόνα συστατικά των αερίων, που εκλύονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων (βλ. σελ. 133). Αυτά είναι οξειδία του αζώτου και του άνθρακα, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, οξυγονούχα παράγωγα των υδρογονανθράκων (αλδεΐδες, κετόνες & υπεροξειδία), όπως επίσης και ενώσεις του μολύβδου, συστατικού των αντικροτικών ουσιών της βενζίνης, που χρησιμοποιείται σε αυτοκίνητα παλιάς τεχνολογίας.

Τα οξειδία του αζώτου (NO & NO₂) είναι από τους πλέον επικίνδυνους ρύπους, που παράγονται από τη λειτουργία των αυτοκινήτων. Λόγω της περιορισμένης διαλυτότητάς τους συγκεντρώνονται στις πνευμονικές κυψελίδες, προκαλώντας εμφύσημα και αλλοιώσεις πρωτεϊνών, όπως του κολλαγόνου και της ελαστίνης, οι οποίες γίνονται μόνιμες, όταν υπάρχει έκθεση σε μεγάλες και παρατεταμένες δόσεις. Οι ενώσεις αυτές σε μεγάλες συγκεντρώσεις προσβάλλουν τα φυτά, ενώ συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία όξινης βροχής.

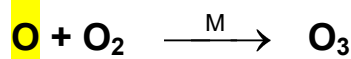
Η σημαντικότερη, ωστόσο, βλαπτική δράση των οξειδίων του αζώτου (και κυρίως του NO₂, αφού το NO οξειδώνεται σ' αυτό από το O₂ του αέρα) είναι η συμβολή τους στη δημιουργία της φωτοχημικής ρύπανσης. Ο σχετικός μηχανισμός είναι ο ακόλουθος:

Όταν υπάρχει ηλιοφάνεια, τα μόρια του NO₂ απορροφούν φωτόνια ηλιακής ακτινοβολίας με μήκη κύματος < 400 nm και διασπώνται:

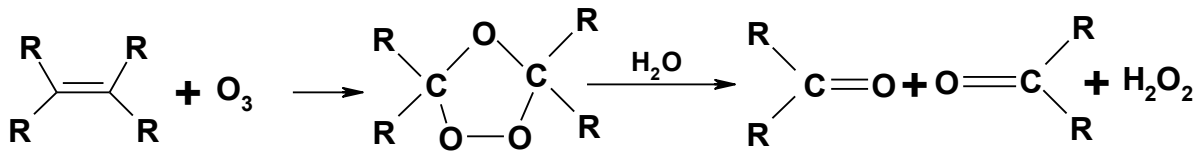


παρέχοντας ατομικό οξυγόνο (O), το οποίο είναι εξαιρετικά δραστικό, ευνοώντας την πραγματοποίηση ασυνήθιστων αντιδράσεων, που οδηγούν στην παραγωγή νέων ρυπογόνων ουσιών, όπως:

- **Όζοντος** (O_3 / βλ. σελ. 329):

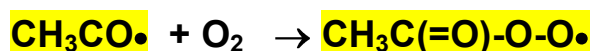
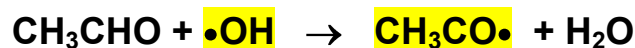
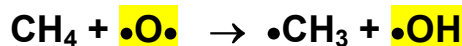


(όπου **M** αδρανή μόρια της ατμόσφαιρας, όπως το N_2). Όταν εισπνέεται, έστω και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, το O_3 προκαλεί σοβαρές βλάβες στον οργανισμό, καταστρέφοντας τους ιστούς των πνευμόνων και άλλα βιολογικά υλικά. Επίσης προκαλεί φθορές στα ελαστικά των αυτοκινήτων, αφού προστίθεται στους διπλούς δεσμούς των μορίων του καουτσούκ:



Η παρουσία του όζοντος στη στρατόσφαιρα είναι ευεργετική, αφού μάς προστατεύει από τις επικίνδυνες υπεριώδεις ακτίνες, στην τροπόσφαιρα, όμως, είναι άκρως επικίνδυνη εξαιτίας της έντονης ρυπογόνου δράσης του.

- **Υπεροξειδικών ενώσεων**, γνωστών ως **PAN** (peroxy-acyl-nitrates), οι οποίες παράγονται κατά την επίδραση του ατομικού οξυγόνου (το οποίο διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια: $\bullet O \bullet$), προϊόντος της φωτοχημικής διάσπασης του NO_2 , σε μόρια άκαυστων υδρογονανθράκων (π.χ. CH_4) και οξυγονούχων οργανικών ενώσεων (π.χ. CH_3CHO), που επίσης εκλύονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων. Π.χ.:



Οι ενώσεις PAN είναι εξαιρετικά τοξικές (ακόμη και σε συγκεντρώσεις < 1 ppm), ερεθιστικές για τα μάτια (\rightarrow δακρυγόνα) και δημιουργούν έντονα αναπνευστικά προβλήματα.

Η φωτοχημική ρύπανση αρχίζει να εμφανίζεται κατά τις πρωινές ώρες με την ανατολή του Ήλιου, οπότε αρχίζει η διάσπαση του NO_2 . Με την αύξηση της συγκέντρωσης των άκαυστων υδρογονανθράκων και των οξυγονούχων οργανικών ενώσεων (αλδευδών) στον αέρα τα φαινόμενα ρύπανσης επιτείνονται ταχύτατα.

Καθώς το έδαφος τις πρωινές ώρες, ιδιαίτερα κατά τη χειμερινή περίοδο, είναι αρκετά ψυχρό, ψύχει τα κατώτερα στρώματα του αέρα, που είναι σε επαφή μ' αυτό. Έτσι, η θερμοκρασία του αέρα κοντά στο έδαφος είναι χαμηλότερη απ' αυτήν σε μεγαλύτερο ύψος με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η ανάπτυξη ανοδικών ρευμάτων, που θα μπορούσαν να απομακρύνουν τους ρύπους. Κατά συνέπεια οι ρύποι παγιδεύονται στα κατώτατα στρώματα της ατμόσφαιρας, επιδεινώνοντας τη φωτοχημική ρύπανση. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **θερμοκρασιακή αναστροφή**.

Τη φωτοχημική ρύπανση συνοδεύει η εμφάνιση του γνωστού **νέφους αιθαλομίχλης** (*smog* = **sm**oke + **fo**g), στη δημιουργία του οποίου συμβάλλουν τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Τα φωτόνια, που απορροφώνται κατά τη φωτοχημική διάσπαση του NO_2 , ανήκουν κυρίως στην ιώδη περιοχή του ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ενώ διαχέονται εκείνα με μεγαλύτερα μήκη κύματος. Έτσι, ο ατμοσφαιρικός αέρας πάνω από την περιοχή, που υφίσταται φωτοχημική ρύπανση τείνει να αποκτήσει καστανή απόχρωση.
- Οι οξυγονούχες οργανικές ενώσεις, που παράγονται κατά την οξείδωση των άκαυστων υδρογονανθράκων, είναι λιγότερο πτητικές απ' αυτούς με αποτέλεσμα να συμπυκνώνονται σε μικροσκοπικά σταγονίδια, σχηματίζοντας αερολύματα. Αυτά διαχέουν το ηλιακό φως, περιορίζοντας την ορατότητα.

- Η εκπομπή αιθάλης (καπνού) κυρίως από τα οχήματα (ταξί, λεωφορεία), που χρησιμοποιούν ως καύσιμο πετρέλαιο.

Στη δημιουργία της φωτοχημικής ρύπανσης εκτός από τα αυτοκίνητα συμβάλλουν επίσης με τις εκπομπές τους οι κεντρικές θερμάνσεις των κτιρίων και η βιομηχανία.

Η μακροπρόθεσμη αντιμετώπιση της φωτοχημικής ρύθμισης (βραχυπρόθεσμα γίνεται με την επιβολή έκτατων μέτρων, όπως π.χ. περιορισμού της κυκλοφορίας των οχημάτων κ.ά.) είναι δυνατή με την κυκλοφορία *αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας*, εφοδιασμένων με *καταλυτικούς μετατροπείς* (βλ. σελ. 133-134), τα οποία χρησιμοποιούν ως καύσιμο *αμόλυβδη βενζίνη*. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μόλυβδος (Pb) είναι βαρύ μέταλλο ιδιαίτερα τοξικό, προκαλώντας, όταν εισπνέεται με τον αέρα, φλεγμονή στους νεφρούς και αλλοιώσεις του αίματος και του εγκεφάλου.

Η ρύπανση του αέρα σε κλειστούς χώρους

Η ποιότητα του αέρα μέσα στα σπίτια ή τους χώρους εργασίας συχνά υποβαθμίζεται σημαντικά ως αποτέλεσμα ορισμένων ανθρωπινων δραστηριοτήτων. Οι κυριότεροι ρυπαντές εσωτερικών χώρων είναι:

- Το *ραδόνιο* (Rn), ραδιενεργό ευγενές αέριο, ενδιάμεσο προϊόν της ραδιενεργού διάσπασης του U-238 και πηγή σωματιδίων α. Τα οικοδομικά υλικά (π.χ. τούβλα, πλάκες κλπ.) περιέχουν ανάλογα και με την προέλευσή τους σε ίχνη λιγότερο ή περισσότερο U, που με τη διάσπασή του εκλύει Rn. Τα θυγατρικά προϊόντα του Rn (Po-214 & Po-218) είναι επίσης ραδιενεργά, και καθώς είναι στερεά, αναμιγνύονται με τη σκόνη. Η εισπνοή τους προκαλεί καρκίνο. Το πρόβλημα είναι δυνατό να αντιμετωπισθεί με τη χρήση υλικών φτωχών σε U, όπως επίσης και με τον καλό αερισμό των εσωτερικών χώρων.

- Τα **οξειδία του άνθρακα: CO & CO₂**, προϊόντα ατελούς και πλήρους καύσης αντίστοιχα. CO εκλύεται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, συμβάλλοντας στην (εξωτερική) ατμοσφαιρική ρύπανση. Η εκπομπή του, όμως, αντιμετωπίζεται με χρήση καταλυτικών μετατροπών στα αυτοκίνητα (βλ. σελ. 133-134). Στους εσωτερικούς χώρους οξειδία του άνθρακα παράγονται κατά την οικιακή χρήση αερίων καυσίμων, από τις θερμάστρες με ξύλα, με το κάπνισμα, από την ανθρώπινη αναπνοή και στα γκαράζ από τα αυτοκίνητα.

Η εισπνοή αέρα με μεγάλη συγκέντρωση σε CO₂ είναι δυνατό να προκαλέσει φαινόμενα κόπωσης, δυσκολία κατά την εκτέλεση πνευματικής εργασίας ακόμη και ασφυξία. Το CO, εξάλλου, είναι ιδιαίτερος τοξικό, αφού παρεμποδίζει τη μεταφορά από την αιμογλοβίνη του αίματος οξυγόνου προς τους ιστούς (βλ. σελ. 51) εξ αιτίας του σχηματισμού ενός προϊόντος προσθήκης μ' αυτήν, της **καρβοξυαιμογλοβίνης**. Το πρόβλημα της ρύπανσης των εσωτερικών χώρων από τα οξειδία του άνθρακα αντιμετωπίζεται με τον αποτελεσματικό αερισμό τους.

- Η **φορμαλδεΐδη (HCHO)**, η οποία ανιχνεύεται σε ίχνη σε ορισμένους χώρους εργασίας (σε νοσοκομεία, χρησιμοποιούμενη ως συντηρητικό, σε χημικά εργαστήρια κ.α.). Επίσης ρητίνες και αφρώδη πολυμερή ουρίας ή φαινόλης και φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιπτώσεις ως δομικά υλικά ή σε οικιακές χρήσεις. Τα υλικά αυτά κατά τον ενδεχόμενο αποπολυμερισμό τους (συχνά από την επίδραση οξέων ή υγρασίας) απελευθερώνουν HCHO, η οποία, εισπνεόμενη (σε αέρα περιεκτικότητας > 0,1 ppm), προκαλεί ζάλη, ναυτία, πονοκέφαλο και αναπνευστικά προβλήματα. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με καλό αερισμό του χώρου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **P. W. Atkins & J. A. Beran**: *General Chemistry*, 2^η έκδοση, Scientific American, Inc., New York, U.S.A., 1992.
2. **P. W. Atkins & L. L. Jones**: *Chemical Principles*, 2^η έκδοση, W. H. Freeman & Company, New York, U.S.A., 2002.
3. **C. Baird**: *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, U.S.A., 1995.
4. **J. E. Brady & G. E. Humiston**: *General Chemistry: Principles and Structure*, 4^η έκδοση, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1986.
5. **Th. L. Brown, H. Eugene LeMay & B. E. Bursten**: *Chemistry*, 5^η έκδοση, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A., 1991.
6. **I. S. Butler & J. E. Harrod**: *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc, U.S.A., 1989.
7. **R. Chang**: *Chemistry*: 5^η & 7^η έκδοση, McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1994 & 2002.
8. **F. A. Cotton, G. Wilkinson & P. L. Gaus**: *Basic Inorganic Chemistry*, 2^η έκδοση, John Wiley & Sons Ltd., UK, 1987.
9. **D. D. Ebbing & M. S. Wrighton**: *General Chemistry*, 3^η έκδοση, Houghton Mifflin Company, Boston, U.S.A., 1990.
10. **N. N. Greenwood & A. Earnshaw**: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1984.
11. **H. Haïssinsky**: *La Chimie Nucléaire et ses Applications*, έκδοση Masson et Cie, Paris, 1964.
12. **C. E. Housecroft & A. G. Sharpe**: *Inorganic Chemistry*, 1^η έκδοση, Prentice Hall / Pearson Education Ltd., Harlow, Essex, U.K., 2001.
13. **James E. Huheey**: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3^η έκδοση, ελληνική μετάφραση: “ΙΩΝ”, Στέλλα Παρίκου & ΣΙΑ Ο.Ε., Αθήνα, 1993.
14. **Κ. Α. Καγκαράκη**: *Σημειώσεις Μαθημάτων Πυρηνικής Χημείας: Υπερουράνια Στοιχεία – Πυρηνικά Καύσιμα*, Αθήνα, 1978.

15. **I. N. Levine**: *Quantum Chemistry*, 4^η έκδοση, Prentice Hall International, Inc., U.S.A., 1991.
16. **Z. Γ. Λοΐζου**: *Γενική Χημεία*, Τεύχος 1^ο: Γενικό μέρος, έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006.
17. **Z. Γ. Λοΐζου**: *Πυρηνική Χημεία - Πυρηνική Χημική Τεχνολογία*, Τεύχη 1^ο & 2^ο, έκδοση Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001.
18. **B. H. Mahan**: *University Chemistry*, 3^η έκδοση, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, U.S.A., 1980.
19. **D. A. McQuarrie & P. A. Rock**: *General Chemistry*, 3^η έκδοση, W. H. Freeman and Company, New York, U.S.A., 1991.
20. **Gary L. Miessler & Donald A. Tarr**: *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall International, Inc., U.S.A., 1991.
21. **W. J. Moore**: *Physical Chemistry*, Longman Group Ltd., London, U.K., 1970.
22. **M. Μπουρουσιάν**: *Στοιχεία Ηλεκτροχημείας Ημιαγωγών*, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2000.
23. **R. H. Petrucci**: *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 2nd Edition, New York, 1977.
24. **N. Θ. Ρακιντζή**: *Εγχειρίδιον Ραδιοχημείας και Ακτινοχημείας*, Αθήνα, 1979.
25. **E. Roth**: *Chimie Nucléaire Appliquée*, Masson et Cie, Paris, 1968.
26. **Π. Ο. Σακελλαρίδη**: *Γενική Χημεία, 1. Γενικό Μέρος*, Αθήνα, 1991.
27. **Π. Ο. Σακελλαρίδη**: *Γενική Χημεία, 2. Ειδικό Μέρος*, Αθήνα, 1991.
28. Τακτική έκδοση για τον Ομότιμο Καθηγητή του Ε. Μ. Πολυτεχνείου **Θεόδωρο Σκουλικίδη**, σελ. 127-142, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1995.
29. **L. Valentin**: *Le Monde Subatomique: Des Quarks aux Centrales Nucléaires*, Hermann, Paris, 1986.
30. **N. Γ. Χρυσοχοΐδη**: *Ατομική – Πυρηνική Φυσική και Εφαρμογές*, Αθήνα, 1979.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΒΑΡΩΝ

Στοιχείο	Σύμβολο	Z	Ατομικό βάρος	Στοιχείο	Σύμβολο	Z	Ατομικό βάρος
Άζωτο	N	7	14,0067	Μολυβδαίνιο	Mo	42	95,94
Αϊνστάϊνιο	Es	99	254	Μόλυβδος	Pb	82	207,2
Ακτίνιο	Ac	89	(227)	Μπερκέλιο	Bk	97	(247)
Αμερίκιο	Am	95	(243)	Νάτριο	Na	11	22,98977
Άνθρακας	C	6	12,011	Νέο	Ne	10	20,179
Αντιμόνιο	Sb	51	121,76	Νεοδύμιο	Nd	60	144,24
Αργίλιο	Al	13	26,98154	Νικέλιο	Ni	28	58,69
Αργό	Ar	18	39,948	Νιόβιο	Nb	41	92,9064
Άργυρος	Ag	47	107,868	Ξένο	Xe	54	131,29
Αρσενικό	As	33	74,9216	Όλμιο	Ho	67	164,9304
Ασβέστιο	Ca	20	40,08	Οξυγόνο	O	8	15,9994
Άστατο	At	85	(210)	Όσμιο	Os	76	190,23
Άφνιο	Hf	72	178,49	Ουράνιο	U	92	238,029
Βανάδιο	V	23	50,9414	Παλλάδιο	Pd	46	106,42
Βάριο	Ba	56	137,33	Πλουτώνιο	Pu	94	(244)
Βηρύλλιο	Be	4	9,01218	Πολώνιο	Po	84	(209)
Βισμούθιο	Bi	83	208,9804	Ποσειδώνιο	Np	93	237,0482
Βολφράμιο	W	74	183,84	Πρασεοδύμιο	Pr	59	140,9077
Βόριο	B	5	10,81	Προμήθειο	Pm	61	(145)
Βρώμιο	Br	35	79,904	Πρωτακτίνιο	Pa	91	231,0359
Γαδολίνιο	Gd	64	157,25	Πυρίτιο	Si	14	28,086
Γάλλιο	Ga	31	69,72	Ράδιο	Ra	88	226,025
Γερμάνιο	Ge	32	72,59	Ραδόνιο	Rn	86	(222)
Δημήτριο	Ce	58	140,12	Ρήνιο	Re	75	186,21
Δυσπρόσιο	Dy	66	162,50	Ρόδιο	Rh	45	102,9055
Έρβιο	Er	68	167,26	Ρουβίδιο	Rb	37	85,4678
Ευρώπιο	Eu	63	151,96	Ρουθήνιο	Ru	44	101,07
Ζιρκόνιο	Zr	40	91,22	Σαμάριο	Sm	62	150,36
Ήλιο	He	2	4,0026	Σελήνιο	Se	34	78,9559
Θάλλιο	Tl	81	204,38	Σίδηρος	Fe	26	55,847
Θείο	S	16	32,07	Σκάνδιο	Sc	21	44,96
Θόριο	Th	90	232,0381	Στρόντιο	Sr	38	87,62
Θούλιο	Tm	69	168,9342	Ταντάλιο	Ta	73	180,9479
Ίνδιο	In	49	114,82	Τελλούριο	Te	52	127,60
Ιρίδιο	Ir	77	192,22	Τέρβιο	Tb	65	158,9254
Ιώδιο	I	53	126,9045	Τεχνήτιο	Tc	43	98,9062
Κάδμιο	Cd	48	112,41	Τιτάνιο	Ti	22	47,87
Καίσιο	Cs	55	132,9054	Υδράργυρος	Hg	80	200,59
Κάλιο	K	19	39,098	Υδρογόνο	H	1	1,0079
Καλιφόρνιο	Cf	98	(251)	Υπέρβιο	Yb	70	173,04
Κασσίτερος	Sn	50	118,71	Ύτριο	Y	39	88,9059
Κιούριο	Cm	96	(247)	Φέρμιο	Fm	100	(257)
Κοβάλτιο	Co	27	58,9332	Φθόριο	F	9	18,9984
Κρυπτό	Kr	36	83,80	Φράγκιο	Fr	87	(223)
Λανθάνιο	La	57	138,9056	Φωσφόρος	P	15	30,97376
Λευκόχρυσος	Pt	78	195,08	Χαλκός	Cu	29	63,546
Λίθιο	Li	3	6,94	Χλώριο	Cl	17	35,453
Λουτέτιο	Lu	71	174,97	Χρυσός	Au	79	196,9665
Μαγγάνιο	Mn	25	54,941	Χρώμιο	Cr	24	51,996
Μαγνήσιο	Mg	12	24,305	Ψευδάργυρος	Zn	30	65,39

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

1 → συμβολισμός IUPAC
 1a → ευρωπαϊκός συμβολισμός
 1a → αμερικανικός συμβολισμός

1																		18
1a																		VIIIb
1a	2																	0
1	IIa																	2
H	IIa																	He
3	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	
Li	Be	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa			Ib	IIb	B	C	N	O	F	Ne	
11	12	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		118	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo	

Λανθανίδες	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ακτινίδες	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

V. ΧΗΜΕΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ 1

5.1	Σύμπλοκες ενώσεις	1
5.1.1	Εισαγωγή	1
5.1.2	Χαρακτηριστικά των συμπλόκων	2
	Αριθμός μοριακής σύνταξης	2
	Γεωμετρία των συμπλόκων	3
	Ηλεκτρικό φορτίο και συμβολισμός των συμπλόκων	4
	Είδη υποκαταστατών. Χηλικά σύμπλοκα	4
5.1.3	Ονοματολογία των συμπλόκων	9
5.1.4	Ισομέρειες συμπλόκων ενώσεων	10
	Συντακτική ισομέρεια	11
	Στερεοϊσομέρεια	12
5.1.5	Δομή συμπλόκων ενώσεων: χημικοί δεσμοί	15
	I. Θεωρία της μοριακής σύνταξης	16
	II. Ηλεκτρονική θεωρία του σθένους	17
	Σύμπλοκα ομοιοπολικής κατασκευής	18
	Σύμπλοκα ηλεκτροστατικών έλξεων	20
	Αδυναμίες της ηλεκτρονικής θεωρίας του σθένους	21
	III. Θεωρία του δεσμού σθένους	22
	Οκταεδρικά σύμπλοκα	24
	Τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα	29
	Αδυναμίες της θεωρίας του δεσμού σθένους	31
	IV. Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου	32
	Γενικές αρχές	32
	Οκταεδρικά σύμπλοκα	33
	Τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα	47
	Αδυναμίες της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου	52
	V. Θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών	53
	Γενικές αρχές	53
	Σύμπλοκα μόνο με σ-δεσμούς	56
	Σύμπλοκα με σ- και π-δεσμούς	58
5.1.6.	Χημικές ιδιότητες των συμπλόκων	63
5.1.7	Εφαρμογές των συμπλόκων	65

5.2 Οργανομεταλλικές ενώσεις	67
5.2.1 Εισαγωγή	67
5.2.2 Χαρακτηριστικά των οργανομεταλλικών ενώσεων	68
Τύποι και ονοματολογία των οργανομεταλλικών ενώσεων	69
Πλειάδες	69
Καρβίδια	70
Μεταλλοκένια	71
Υποκαταστάτες οργανομεταλλικών ενώσεων	72
Απτικότητα	72
Τρόποι σύνδεσης των υποκαταστατών	73
5.2.3 Δομή οργανομεταλλικών ενώσεων: χημικοί δεσμοί	74
Περιγραφή χημικών δεσμών οργανομεταλλικών ενώσεων	76
Καρβονύλια μετάλλων	77
Οργανομεταλλικές ενώσεις με υποκαταστάτες, που διαθέτουν τμήματα π-δεσμών	80
5.2.4 Μέθοδοι παρασκευής, ιδιότητες και εφαρμογές των οργανομεταλλικών ενώσεων	82
Καρβονύλια μετάλλων	82
Μέθοδοι παρασκευής	82
Ιδιότητες	83
Λοιπές οργανομεταλλικές ενώσεις	85
Μέθοδοι παρασκευής	85
Χημικές ιδιότητες	87
Φουλλερένια	91
VI. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ	95
6.1 Χημική κινητική	95
6.1.1 Ταχύτητα χημικής αντίδρασης	95
Πειραματικός προσδιορισμός της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης	96
Καμπύλες χημικής αντίδρασης	97
Μέση και στιγμιαία ταχύτητα χημικής αντίδρασης	98
Νόμος της ταχύτητας χημικής αντίδρασης	99
Αντιδράσεις 1 ^{ης} τάξης	103
Αντιδράσεις 2 ^{ας} τάξης	106
Παράγοντες, που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης	107
Θεωρία των συγκρούσεων	107
Επίδραση της συγκέντρωσης	112
Επίδραση της πίεσης	113

Επίδραση της διεπιφάνειας	113
Επίδραση της θερμοκρασίας	113
Επίδραση των ακτινοβολιών	116
Επίδραση των καταλυτών	116
6.1.2 Μηχανισμός χημικών αντιδράσεων	117
Μοριακότητα χημικής αντίδρασης	118
Αλυσωτές αντιδράσεις	124
Εκρηκτικές αντιδράσεις	126
6.1.3 Κατάλυση	127
Ομογενής και ετερογενής κατάλυση	128
Χαρακτηριστικά της καταλυτικής δράσης	129
Κατηγορίες καταλυτών	129
Ερμηνεία της καταλυτικής δράσης	130
Καταλύτες αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας	133
Ενζυμική κατάλυση	135
6.2 Χημική ισορροπία	137
6.2.1 Αμφίδρομες χημικές αντιδράσεις	137
6.2.2 Προσέγγιση χημικής ισορροπίας	138
6.2.3 Νόμος δράσης των μαζών	139
6.2.4 Συντελεστές χημικής ισορροπίας	142
Επίδραση της συγκέντρωσης	143
Επίδραση της θερμοκρασίας	143
Επίδραση της πίεσης	145
6.2.5 Αριστοποίηση χημικής αντίδρασης	147
6.2.6 Πρόβλεψη της εξέλιξης ενός αντιδρώντος συστήματος	148
6.2.7 Ετερογενής ισορροπία	149
6.2.8 Αντιδράσεις σχηματισμού και διάστασης συμπλόκων	150
VII. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ	151
7.1 Γενικά	151
7.2 Γαλβανικά στοιχεία	153
7.2.1 Γενικά	153
Λειτουργία στοιχείου Ντάνιελ	155

Δυναμικό οξειδοαναγωγής	156
Ηλεκτροστατική θεωρία των διαλυμάτων	157
Κανονικό (πρότυπο) δυναμικό οξειδοαναγωγής	160
Ηλεκτροθετικός χαρακτήρας του λιθίου	164
Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου	166
Ηλεκτρόδια (ημιστοιχεία) αναφοράς	166
7.2.2 Η εξίσωση του Νερνστ	168
7.3 Ηλεκτρόλυση	170
7.3.1 Γενικά	170
7.3.2 Νόμοι της ηλεκτρόλυσης (Φαρανταίου)	171
7.3.3 Τάση απόθεσης και υπέρταση	172
7.3.4 Σειρά απόθεσης	174
7.4 Εφηρμοσμένη ηλεκτροχημεία	178
7.4.1 Γενικά	178
7.4.2 Γαλβανικά στοιχεία: πηγές ηλεκτρικής ενέργειας	178
Πρωτογενή ηλεκτρικά στοιχεία	179
Στοιχεία καυσίμου	182
Δευτερογενή ηλεκτρικά στοιχεία	184
7.4.3 Διάβρωση	187
Γενικά	187
Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	191
7.4.4 Εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης	193
VIII. ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ	196
8.1 Φωτοχημεία	196
8.1.1 Γενικά	196
8.1.2 Νόμοι της φωτοχημείας	197
8.1.3 Φωτοχημικά φαινόμενα	198
Θερμοφωταύγεια	200
Χημοφωταύγεια	205
8.1.4 Ακτίνες laser	206

8.2 Φωτοηλεκτροχημεία	211
ΙΧ. ΠΥΡΗΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	214
9.1 Γενικά	214
9.2 Η ραδιενέργεια	215
9.2.1 Γενικά	215
9.2.2 Η κινητική της ραδιενέργειας	216
Σταθερά διάσπασης	216
Νόμος των ραδιενεργών μετατροπών	216
Διαδοχικές ραδιενεργοί διασπάσεις: ραδιενεργός ισορροπία	219
9.2.3 Ραδιενεργοί οικογένειες	222
9.2.4 Μηχανισμοί εκπομπής ραδιενέργειας	224
Ακτινοβολία α	224
Ακτινοβολία β	225
Ακτινοβολία γ: ισομερείς μεταπτώσεις	228
9.2.5 Ακτινοχημεία	229
Δοσιμετρία πυρηνικών ακτινοβολιών	229
Επίδραση των πυρηνικών ακτινοβολιών στην ύλη	231
9.3 Πυρηνικές αντιδράσεις	235
9.3.1 Γενικά	235
9.3.2 Σύγκριση πυρηνικών και χημικών αντιδράσεων	236
9.3.3 Νόμοι των πυρηνικών αντιδράσεων	236
9.3.4 Κατηγορίες πυρηνικών αντιδράσεων	237
Αντιδράσεις σκέδασης	237
Αντιδράσεις απορρόφησης	238
9.3.5 Κινητική των πυρηνικών αντιδράσεων	240
Γενικά	240
Ενεργοί διατομές	241
Νόμος ταχύτητας πυρηνικών αντιδράσεων	242
Ενεργοποίηση των πυρήνων	242
9.3.6 Πυρηνική σχάση	243
Γενικά	243

Σχάσιμα και επωάσιμα υλικά	243
Μηχανισμός της πυρηνικής σχάσης	245
Προϊόντα της πυρηνικής σχάσης	246
Ενέργεια της σχάσης	247
Αλυσωτή αντίδραση σχάσεων	249
9.3.7 Πυρηνική σύντηξη	250
9.3.8 Πυρηνική αστροφυσική	252
Γενικά	252
Εξελικτική πορεία του Σύμπαντος	252
Εξελικτική πορεία των αστέρων	254
Διάδοση/προέλευση των στοιχείων στο Σύμπαν. Πυρηνοσύνθεση	255
9.4 Ισότοπα	257
9.4.1 Γενικά	257
9.4.2 Ισοτοπικά φαινόμενα	257
Φυσικά ισοτοπικά φαινόμενα	257
Χημικά ισοτοπικά φαινόμενα	258
9.4.3 Μέθοδοι διαχωρισμού ισοτόπων	260
9.4.4 Παρασκευή και αποχωρισμός τεχνητών ραδιοϊσοτόπων των χημικών στοιχείων	261
9.4.5 Χημεία θερμών ατόμων	262
9.4.6 Εφαρμογές των ισοτόπων	264
9.4.7 Μέθοδοι χρονολόγησης	266
Η μέθοδος του άνθρακα-14	269
9.5 Πυρηνική τεχνολογία	271
9.5.1 Πυρηνικά όπλα	271
9.5.2 Πυρηνικοί αντιδραστήρες	273
Γενικά	273
Θερμικοί αντιδραστήρες	275
Πυρηνικά ατυχήματα	279
9.5.3 Πυρηνικά καύσιμα	280
Γενικά	280
Μεταλλουργία του ουρανίου	280

Εμπλουτισμός του ουρανίου	282
Ανάκτηση των πυρηνικών καυσίμων	284
9.5.4 Πυρηνικά απόβλητα	286
X. ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	287
10.1 Προέλευση	287
10.1.1 Γενικά	287
10.2.2 Ατμοσφαιρικό νερό	288
10.2.3 Γλυκό νερό	290
10.2.4 Θαλασσινό νερό	291
10.2 Ιδιότητες του νερού	294
10.3 Χρήσεις και τεχνολογία του νερού	297
10.3.1 Γενικά	297
10.3.2 Πόσιμο νερό	298
10.3.3 Αφαλάτωση	301
10.3.4 Αποσκλήρυνση	305
Σκληρό νερό	305
Παροδική και μόνιμη σκληρότητα	305
Μέθοδοι αποσκλήρυνσης (γλυκασμού) του νερού	307
10.4 Ρύπανση του νερού	311
10.4.1 Γενικά	311
10.4.2 Ρυπαντές	311
10.4.3 Διαλυμένο O ₂	312
BOD και COD	314
10.4.4 Αστικά λύματα	315
10.4.5 Τοξικά απόβλητα	317
XI. ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	319
11.1 Χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας	319
11.1.1 Προέλευση της ατμόσφαιρας	319
11.1.2 Σύσταση της ατμόσφαιρας	320

11.1.3	Δομή της ατμόσφαιρας	324
11.1.4	Το στρώμα του όζοντος	328
11.2	Η ατμοσφαιρική ρύπανση	330
11.2.1	Φυσική ρύπανση	330
11.2.2	Αραίωση του προστατευτικού στρώματος του όζοντος	331
11.2.3	Το φαινόμενο του θερμοκηπίου	334
11.2.4	Η όξινη βροχή	339
	Προέλευση	339
	Επιπτώσεις της όξινης βροχής	342
	Διάβρωση και προστασία των μαρμάρινων μνημείων	343
	Προστασία από την όξινη βροχή	345
11.2.5	Η φωτοχημική ρύπανση	346
11.2.6	Η ρύπανση του αέρα σε κλειστούς χώρους	349
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	351
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΒΑΡΩΝ	353
	ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	354
	ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	355