

**ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ**

**Σ.ΤΕ.ΤΡΟ.Δ.**

**ΤΜΗΜΑ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΤΩΝ**

## **ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

**ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ ΤΩΝ ΘΕΜΕΤΙΚΩΝ ΕΝΟΤΗΤΩΝ**

**ΠΑΠΑΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΣΠΥΡΟΣ**

**Επίκουρος Καθηγητής**

**2017**

## **ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

### **Περίληψη της 1<sup>ης</sup> ενότητας - Εισαγωγή:**

Η Χημεία είναι μια φυσική επιστήμη, που μελετά τις ιδιότητες και την σύσταση της ύλης καθώς και τον τρόπο με τον οποίο οι διάφορες ουσίες υφίστανται χημικές μεταβολές.

Η Χημεία ακολουθεί την «επιστημονική μέθοδο», η οποία αποτελείται από την εξής ακολουθία γεγονότων: Παρατήρηση ενός φαινομένου → Αναπαραγωγή του φαινομένου σε εργαστηριακή κλίμακα → Συλλογή δεδομένων από ποιοτικές παρατηρήσεις και μετρήσεις → Εκφραση νόμων → Διατύπωση μιας υπόθεσης → Κατασκευή μιας θεωρίας.

Ως ύλη θεωρούμε ο,τιδήποτε έχει μάζα και καταλαμβάνει όγκο. Μάζα είναι ένα φυσικό μέγεθος, ανάλογο της ποσότητας ύλης, το οποίο ορίζεται από την σχέση  $F=mg$ , όπου  $F$  η ασκούμενη σε σώμα μάζας  $m$  δύναμη και  $g$  η επιτάχυνση, που αποκτά το σώμα. Ως ενέργεια θεωρούμε την ικανότητα παραγωγής έργου και την διακρίνουμε σε κινητική και δυναμική (χημική, θερμική, ηλεκτρική κλπ).

Φυσικές ιδιότητες της ύλης είναι αυτές, που μπορούν να μετρηθούν χωρίς να μεταβληθεί η σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος. Χημικές ιδιότητες της ύλης είναι αυτές, που αφορούν στις χημικές μεταβολές (αντιδράσεις) του δείγματος, οι οποίες συνεπάγονται μεταβολές στην σύστασή του.

Οι ιδιότητες της ύλης διακρίνονται σε εντατικές, όταν δεν εξαρτώνται από το μέγεθος του εξεταζόμενου δείγματος και σε εκτατικές, όταν εξαρτώνται από αυτό. Οι εντατικές ιδιότητες είναι χαρακτηριστικές ενός υλικού σώματος ενώ οι εκτατικές δεν είναι.

Το Διεθνές Σύστημα Μονάδων (S.I.) βασίζεται σε επτά θεμελιώδεις μονάδες, οι οποίες αντιστοιχούν στα επτά θεμελιώδη μεγέθη. Από τις θεμελιώδεις μονάδες προκύπτουν οι παράγωγες μονάδες, που αντιστοιχούν στα παράγωγα μεγέθη. Τα θεμελιώδη μεγέθη και οι αντίστοιχες μονάδες με το σύμβολό τους στο S.I. είναι:

- Μήκος (μέτρο, m),
- μάζα (χιλιόγραμμα, kg),
- χρόνος (δευτερόλεπτο, s),
- θερμοκρασία (Κέλβιν, K),

- ποσότητα ύλης (μόλ, mol),
- ένταση φωτεινής πηγής (κηρίο, cd),
- ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (αμπέρ, A).

Ως *mole* ορίζεται η ποσότητα ύλης, που αποτελείται από τόσες ομοειδείς μονάδες, όσα άτομα βρίσκονται σε ακριβώς 12g του ισότοπου του άνθρακα  $^{12}_6\text{C}$ . Ο σταθερός αυτός αριθμός ονομάζεται αριθμός του Avogadro, συμβολίζεται με ***N*** και ισούται με  $6,022 \times 10^{23}$ .

Ως στοιχείο θεωρούμε μια ουσία, η οποία δεν μπορεί να διασπαστεί σε κάποια απλούστερη μέσω χημικής αντίδρασης. Τα στοιχεία ενώνονται σε καθορισμένες αναλογίες μεταξύ τους και σχηματίζουν ενώσεις. Τα στοιχεία και οι ενώσεις ονομάζονται καθαρές ουσίες.

Ατομο είναι το μικρότερο ποσό ενός στοιχείου, που διατηρεί τις ιδιότητες του στοιχείου. Μόριο είναι ένας συνδυασμός ατόμων του ίδιου στοιχείου ή και διαφορετικών στοιχείων σε συγκεκριμένη και σταθερή αναλογία. Το ιόν είναι είτε ένα ηλεκτρικά φορτισμένο άτομο είτε ένα σύνολο ενωμένων μεταξύ τους ατόμων το οποίο φέρει συνολικά ηλεκτρικό φορτίο. Τα ιόντα διακρίνονται σε αρνητικά φορτισμένα ανιόντα και θετικά φορτισμένα κατιόντα.

Σε κάθε στοιχείο αντιστοιχεί ένα γραφικό σύμβολο. Οι ενώσεις συμβολίζονται με τους χημικούς τύπους. Στους μοριακούς χημικούς τύπους το σύμβολο του κάθε στοιχείου σημαίνει την ύπαρξή του στην ένωση και όταν υπάρχει αριθμητικός δείκτης κάτω και δεξιά του συμβόλου ενός στοιχείου, αυτός σημαίνει το πλήθος των ατόμων του συγκεκριμένου στοιχείου στο μόριο της ένωσης. Οι εμπειρικοί τύποι δίνουν την απλούστερη αέραια αναλογία ατόμων σε ένα μόριο.

Τα μίγματα είναι μορφές ύλης αποτελούμενες από δύο ή περισσότερες καθαρές ουσίες σε διάφορες αναλογίες, οι οποίες μπορούν να απομονωθούν με φυσικές μεθόδους. Διακρίνουμε τα ομογενή και ετερογενή μίγματα.

## Περίληψη της 2<sup>ης</sup> ενότητας – Δομή των ατόμων:

Τα άτομα των στοιχείων αποτελούνται από τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια. Ο πυρήνας έχει για κάθε στοιχείο ορισμένο αριθμό θετικά φορτισμένων πρωτονίων, ο οποίος αποτελεί τον ατομικό αριθμό,  $N$ , του στοιχείου και κάποιον αριθμό ουδέτερων ηλεκτρικά νετρονίων. Το άθροισμα του αριθμού πρωτονίων και του αριθμού νετρονίων αποτελεί τον μαζικό αριθμό,  $Z$ , του στοιχείου. Συνεπώς μπορούμε πλέον να ορίσουμε ως στοιχείο την ουσία, που αποτελείται από άτομα με τον ίδιο ατομικό αριθμό. Ατομα με τον ίδιο  $N$  και διαφορετικό  $Z$  ονομάζονται ισότοπα ενώ άτομα με τον ίδιο  $Z$  και διαφορετικόν  $N$  ονομάζονται ισοβαρή.

Ως μονάδα μέτρησης της μάζας ενός ατόμου (και κατ' επέκταση ενός μορίου ή ιόντος) χρησιμοποιείται το  $amu$ , το οποίο ορίζεται ως το  $1/12$  της μάζας του ατόμου  $^{12}_6C$ , οπότε το αποτέλεσμα της σύγκρισης της μάζας ενός ατόμου με το  $amu$  εκφράζεται ως σχετική ατομική (αντίστοιχα μοριακή/ιοντική) μάζα,  $m_r$ . Ως γραμμομοριακή (ή μολαρική) μάζα μιας ουσίας ορίζεται η μάζα ενός mole της ουσίας αυτής.

Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε καθορισμένες τροχιές ανάλογα με την ενέργειά τους. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ενός ηλεκτρονίου ονομάζεται βασική ενώ κάθε άλλη ονομάζεται διηγευμένη. Η ενέργεια των ηλεκτρονίων μπορεί να μεταβληθεί μόνον κατά μικρές διακριτές ποσότητες, οι οποίες ονομάζονται κβάντα ενέργειας. Όταν ένα  $e$  μεταπίπτει από μια διηγευμένη κατάσταση σε μια άλλη χαμηλότερης ενέργειας, εκπέμπει ένα φωτόνιο συγκεκριμένης συχνότητας, η ενέργεια του οποίου αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά της αρχικής και τελικής κατάστασής του. Το σύνολο των χαρακτηριστικών αυτών συχνοτήτων, που μπορούν να δώσουν τα  $e$  ενός στοιχείου, αποτελεί το φάσμα εκπομπής αυτού.

Σύμφωνα με την Κυματομηχανική ή Κβαντική Μηχανική η συμπεριφορά πολύ μικρών σωματιδίων μπορεί να αναπαρασταθεί με την συμπεριφορά κυμάτων. Τα κύματα, που αντιστοιχούν στα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, είναι στάσιμα κύματα ονομαζόμενα ατομικά τροχιακά. Καθένα από αυτά περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση  $\psi$ , η οποία καθορίζει την κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας  $\psi^2$  στον χώρο καθώς και την πιθανότητα  $\psi^2 dV$  να βρεθεί ένα  $e$  σε τμήμα  $dV$  του χώρου. Δεδομένου ότι σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί ταυτόχρονα και με ακρίβεια η θέση και η ταχύτητα ενός  $e$ , ένα ατομικό τροχιακό συμβολίζεται συνήθως σαν ένα ηλεκτρονιακό νέφος.

Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί χαρακτηρίζουν ένα  $e$  σε οποιοδήποτε τροχιακό και αν βρίσκεται: ο πρωτεύων ή κύριος κβαντικός αριθμός  $n$  ( $n=1$  έως  $\infty$ ), ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός ή κβαντικός αριθμός γωνιακής ορμής  $l$  ( $l=0$  έως  $n-1$ ), ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m_l$  ( $m_l = -l$  έως  $l$ ) και ο κβαντικός αριθμός του spin ή της ιδιοπεριστροφής  $m_s$  ( $m_s = -1/2$  ή  $1/2$ ). Η ηλεκτρονική διαμόρφωση ενός στοιχείου δίνει την κατανομή των  $e$  στα διάφορα τροχιακά και γράφεται ακολουθώντας την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund αρχίζοντας από την χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση. Τροχιακά με τον ίδιο  $n$  αποτελούν μια στιβάδα και τροχιακά με τους ίδιους  $n$  και  $l$  αποτελούν μια υποστιβάδα.

Στον Περιοδικό Πίνακα κατατάσσονται τα στοιχεία σε δεκαοκτώ ομάδες (στήλες του πίνακα) με βάση τον ατομικό τους αριθμό δηλαδή την ηλεκτρονική τους διαμόρφωση. Τα στοιχεία, των οποίων οι ιδιότητες επηρεάζονται άμεσα από την διαμόρφωση της εξωτερικής στιβάδας  $e$ , αποτελούν τις χαρακτηριστικές ή αντιπροσωπευτικές ομάδες ενώ όσα έχουν ιδιότητες επηρεαζόμενες από την διαμόρφωση και εσωτερικής στιβάδας, αποτελούν τις ομάδες των στοιχείων μεταπτώσεως. Τέτοιες ιδιότητες είναι ο μεταλλικός χαρακτήρας, η ατομική και η ιοντική ακτίνα, η ενέργεια ιονισμού και η ηλεκτροσυγγένεια. Ο πίνακας χωρίζεται σε τομείς s, p, d, f ανάλογα με το ποιά είναι η ενεργειακά ανώτερη υποστιβάδα, που φέρει  $e$ , των στοιχείων του κάθε τομέα καθώς και σε περιόδους (οριζόντιες γραμμές), στις οποίες ανήκουν στοιχεία με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό εξωτερικής στιβάδας.

### Περίληψη της 3<sup>ης</sup> ενότητας – Χημικές αντιδράσεις:

Στην Ανόργανη Χημεία διακρίνουμε δύο μεγάλες κατηγορίες αντιδράσεων τις μεταθετικές και τις οξειδοαναγωγικές. Επιπλέον οι μεν μεταθετικές αντιδράσεις διακρίνονται σε αντιδράσεις σχηματισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη και σε αντιδράσεις καταβύθισης, οι δε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις διακρίνονται γενικά σε αντιδράσεις σύνθεσης, διάσπασης, αντικατάστασης και αυτοοξειδοαναγωγής.

Οι χημικές εξισώσεις περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις και η γραφή τους υπακούει στις αρχές διατήρησης της μάζας και του ηλεκτρικού φορτίου. Η χημική εξίσωση, η οποία περιγράφει μια αντίδραση, μπορεί να γραφεί είτε στην μοριακή είτε στην ιοντική είτε στην καθαρά ιοντική μορφή. Οι στερεές ουσίες σημειώνονται με το (s) κάτω και δεξιά από τον χημικό τους τύπο, οι υγρές με το (l), οι αέριες με το (g), όσες είναι επιδιαλυτωμένες με το (soln) και ειδικά οι εφυδατωμένες με το (aq).

Στοιχειομετρία μιάς αντίδρασης είναι η ποσοτική σχέση, που συνδέει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, και συνήθως εκφράζεται σε moles αυτών με τους μικρότερους ακέραιους συντελεστές.

Ισχυροί ηλεκτρολύτες ονομάζονται οι ενώσεις, οι οποίες στα διαλύματά τους διίστανται πλήρως (άλατα, ισχυρά οξέα, ισχυρές βάσεις) ενώ για όσες αυτό δεν συμβαίνει, ονομάζονται ασθενείς.

Στις μεταθετικές αντιδράσεις σχηματισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη υπάγονται και οι αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (αντιδράσεις εξουδετέρωσης). Σύμφωνα με τον ορισμό των Brønsted και Lowry οξέα είναι ενώσεις δότες  $H^+$  και βάσεις είναι ενώσεις δέκτες  $H^+$ . Επομένως οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι αντιδράσεις μεταφοράς  $H^+$ .

Τα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις, των οποίων το κατιόν δεν είναι  $H^+$ , το δε ανιόν δεν είναι  $OH^-$  ούτε  $O^{2-}$ .

Για την πρόβλεψη μιας μεταθετικής αντίδρασης, με δεδομένο ότι ο συνηθέστερος διαλύτης είναι το νερό, είναι απαραίτητη η γνώση των συνηθέστερων ασθενών ηλεκτρολυτών καθώς και των κανόνων για την διαλυτότητα των ουσιών στο νερό.

Στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής το φαινόμενο της οξείδωσης (απώλειας ηλεκτρονίων) συμβαίνει ταυτόχρονα με το φαινόμενο της αναγωγής (πρόσληψης ηλεκτρονίων).

Ως αριθμός οξειδωσης (Α.Ο.) του κάθε ατόμου ενός στοιχείου σε μια ουσία θεωρείται ο αλγεβρικός αριθμός, ο οποίος εκφράζει το φορτίο, που θα είχε το συγκεκριμένο άτομο, αν όλα τα ηλεκτρόνια κάθε δεσμού ανήκαν στο ηλεκτροαρνητικότερο άτομο (από τα δυο του κάθε δεσμού) και μόνον. Επομένως η οξείδωση ενός στοιχείου συνεπάγεται αύξηση του Α.Ο. αυτού ενώ η αναγωγή ελάττωση του Α.Ο.. Οι εξισώσεις των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα, γράφονται συνήθως στην καθαρά ιοντική μορφή και προκύπτουν ακολουθώντας την μέθοδο των ημιαντιδράσεων. Σε άλλες περιπτώσεις ακολουθείται η μέθοδος της μεταβολής του αριθμού οξειδωσης.

Περιοριστικό αντιδραστήριο σε μια χημική αντίδραση είναι εκείνο από τα αντιδρώντα, το οποίο βρίσκεται σε ποσότητα μικρότερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη. Στην αντίθετη περίπτωση θεωρείται ότι βρίσκεται σε περίσσεια.

Το λαμβανόμενο ποσό προϊόντων μιας αντίδρασης, όταν αυτή ολοκληρωθεί, αποτελεί την πρακτική απόδοση αυτής ενώ το προβλεπόμενο από την στοιχειομετρία ποσό αυτών αποτελεί την θεωρητική απόδοση αυτής.

### Περίληψη της 4<sup>ης</sup> ενότητας – Χημικός δεσμός:

Ο συμβολισμός κατά Lewis των ατόμων δίνει τα ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου καθενός στοιχείου και είναι χρήσιμος κυρίως στα στοιχεία των αντιπροσωπευτικών ομάδων.

Ο ιοντικός δεσμός είναι το προϊόν των ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ κατιόντων και ανιόντων. Μια ιοντική ένωση αποτελείται από ένα ευρύ δίκτυο ισορροπημένων μεταξύ τους ιόντων, η δομή του οποίου μεγιστοποιεί τις ελκτικές δυνάμεις. Η ενέργεια πλέγματος είναι ένα μέτρο της σταθερότητας των ιοντικών στερεών. Τα στοιχεία, που έχουν την τάση να δημιουργούν ιοντικές ενώσεις, διακρίνονται είτε από την χαμηλή ενέργεια ιονισμού τους (αλκάλια, αλκαλικές γαίες) είτε από την υψηλή ηλεκτροσυγγενειά τους (αλογόνα, οξυγόνο).

Στον ομοιοπολικό δεσμό ένα ζεύγος ηλεκτρονίων μοιράζεται από δύο άτομα, τα οποία συνεισφέρουν από ένα e. Στους διπλούς και τριπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς τα δύο συνδεδεμένα άτομα μοιράζονται αντίστοιχα δύο και τρία ζεύγη e. Στον ημιπολικό δεσμό το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων προέρχεται από το ίδιο άτομο. Τα άτομα ενδεχομένως να έχουν και e, τα οποία δεν συμμετέχουν σε δεσμούς και ονομάζονται μονήρη ηλεκτρόνια. Οι δεσμοί και τα μονήρη e στα άτομα ενός μορίου απεικονίζονται στην δομή κατά Lewis αυτού.

Η ηλεκτροαρνητικότητα ενός στοιχείου είναι ένα μέτρο της έλξης, την οποία το άτομο του στοιχείου αυτού ασκεί, στα e ενός ομοιοπολικού δεσμού. Το μέγεθος της διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των δύο στοιχείων, που συμμετέχουν σε ομοιοπολικό δεσμό, δίνει το μέτρο της πολικότητας του δεσμού.

Η ενέργεια διάσπασης ενός ομοιοπολικού δεσμού εκφράζει την ισχύ αυτού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ενέργειας μιας αντίδρασης.

Ο κανόνας των οκτάδων προβλέπει ότι τα άτομα σχηματίζουν δεσμούς ώστε να αποκτήσουν σταθερή δομή με οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα. Εξαιρέσεις στον κανόνα των οκτάδων εμφανίζουν το Be, στοιχεία της ομάδας 13 καθώς και στοιχεία από την τρίτη περίοδο και μετά του Π.Π..

Μερικά μόρια ή πολυατομικά ιόντα είναι δυνατόν να περιγραφούν με δύο ή περισσότερες δομές Lewis, οι οποίες έχουν τον ίδιο σκελετό, τις λεγόμενες δομές συντονισμού. Με την χρήση των τυπικών κατά Lewis φορτίων μπορούμε συχνά να διακρίνουμε την πλέον πιθανή από τις δομές αυτές.

### **Περίληψη της 5<sup>ης</sup> ενότητας – Μοριακή γεωμετρία:**

Η θεωρία VSEPR βασίζεται στην παραδοχή της αμοιβαίας απώθησης των ζευγών ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας ώστε να παραμένουν όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα από το άλλο.

Το σχήμα ενός μορίου ή ενός ιόντος μπορεί να προβλεφθεί από τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε δεσμούς και από τον αριθμό των μονήρων ζευγών.

Υπάρχουν δύο ερμηνείες για την δημιουργία των ομοιοπολικών δεσμών, οι οποίες βασίζονται στην κβαντομηχανική.

Η θεωρία δεσμού σθένους (VBT) πρεσβεύει την δημιουργία υβριδισμένων ατομικών τροχιακών από τον συνδυασμό και ανακατάταξη των ηλεκτρονίων του ίδιου ατόμου. Τα υβριδισμένα τροχιακά, που προκύπτουν, έχουν ίσες ενέργειες και ηλεκτρονικές πυκνότητες μεταξύ τους και είναι αριθμητικά ίσα με το σύνολο των τροχιακών, που συμμετείχαν στον σχηματισμό τους.

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (MOT) πρεσβεύει τον συνδυασμό και την ανακατάταξη των ηλεκτρονίων των ατόμων με αποτέλεσμα την δημιουργία τροχιακών, που συνδέονται με το μόριο ως σύνολο. Τα δημιουργούμενα μοριακά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με το σύνολο των τροχιακών, από τα οποία προήλθαν, και διακρίνονται σε δεσμικά, αντιδεσμικά και μη-δεσμικά. Ένα μόριο είναι σταθερό εφόσον διαθέτει περισσότερα ηλεκτρόνια σε δεσμικά μοριακά τροχιακά απ' ότι σε αντιδεσμικά.

Τα μη εντοπισμένα μοριακά τροχιακά δημιουργούνται από μη δεσμικά ηλεκτρόνια ευρισκόμενα σε τροχιακά γειτονικών μέσα στο μόριο ή το ιόν ατόμων και συνεισφέρουν επιπλέον δεσμούς στο σύνολο του μορίου ή του ιόντος, οι οποίοι δεν μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένα άτομα.

### **Περίληψη της 6<sup>ης</sup> ενότητας – Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία:**

Θερμοδυναμική είναι η επιστήμη, που μελετά τις αλληλομετατροπές της θερμικής ενέργειας με άλλες μορφές ενέργειας.

Θερμοχημεία είναι ο κλάδος της Χημείας, που μελετά την θερμότητα, που εμφανίζεται στις χημικές αντιδράσεις.

Θερμότητα είναι η μορφή ενέργειας, που μεταδίδεται αυθόρμητα από ένα σύστημα σε ένα άλλο λόγω της μεταξύ τους διαφοράς θερμοκρασίας και μόνον. Σύστημα ονομάζουμε το εκάστοτε εξεταζόμενο τμήμα του σύμπαντος ενώ το υπόλοιπο ονομάζεται περιβάλλον.

Ένα σύστημα, ανάλογα με τις δυνατότητες ανταλλαγής μάζας και ενέργειας με το περιβάλλον του, είναι είτε ανοικτό είτε κλειστό είτε μονωμένο. Κάθε διεργασία μέσα σ' ένα σύστημα, η οποία απελευθερώνει θερμότητα προς το περιβάλλον, ονομάζεται εξώθερμη ενώ αυτή, η οποία απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον, ονομάζεται ενδόθερμη. Λόγω των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων, των μορίων και των ιόντων οι ουσίες έχουν δυναμική ενέργεια, η οποία ονομάζεται χημική ενέργεια. Σε μια χημική αντίδραση η λύση των δεσμών στα αντιδρώντα και η δημιουργία δεσμών στα προϊόντα έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή στην χημική ενέργεια του συστήματος. Η μεταβολή αυτή στην χημική ενέργεια εμφανίζεται συνήθως υπό μορφήν θερμότητας.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής: η εσωτερική ενέργεια ενός μονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Σε ένα σύστημα εκφράζεται από την σχέση:  $\Delta E = q + W$ , όπου  $\Delta E$  είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος δηλαδή του αθροίσματος της δυναμικής και της κινητικής του ενέργειας,  $q$  είναι η θερμότητα και  $W$  είναι το μηχανικό έργο. Κατά συνθήκη η  $q$  και το  $W$ , που απορροφώνται από το σύστημα φέρουν θετικό πρόσημο ενώ στις αντίθετες περιπτώσεις αρνητικό.

Η μελέτη των μεταβολών της κατάστασης ενός συστήματος γίνεται με την παρακολούθηση των μεταβολών ορισμένων χαρακτηριστικών μεγεθών αυτού. Τέτοια μεγέθη, όπως η ενέργεια, η θερμοκρασία, ο όγκος και η πίεση ονομάζονται καταστατικά, διότι προσδιορίζονται από την εκάστοτε κατάσταση του συστήματος ανεξάρτητα από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα κατέληξε στην κατάσταση αυτή ενώ μεγέθη όπως η σύσταση και η θερμότητα ονομάζονται μη καταστατικά για τον αντίθετο ακριβώς λόγο.

Η θερμοχημική μελέτη των αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα υπό σταθερή πίεση, γίνεται με την παρακολούθηση της μεταβολής της ενθαλπίας,  $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$ , ενός καταστατικού μεγέθους, που ορίζεται ως:  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ . Άρα για τις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει  $\Delta H < 0$  ενώ για τις ενδόθερμες  $\Delta H > 0$ .

Η θερμοχωρητικότητα ενός σώματος εκφράζει την ενέργεια σε Joule, που απαιτείται για την μεταβολή της θερμοκρασίας όλου του σώματος κατά  $1^\circ\text{C}$ .

Η ειδική θερμότητα μιας ουσίας εκφράζει την ενέργεια σε Joule, που απαιτείται για την μεταβολή της θερμοκρασίας ενός γραμμαρίου της ουσίας κατά  $1^\circ\text{C}$ .

Η γραμμομοριακή (μολαρική) θερμοχωρητικότητα μιας ουσίας εκφράζει την ενέργεια σε Joule, που απαιτείται για να μεταβληθεί η θερμοκρασία ενός mole της ουσίας κατά  $1^\circ\text{C}$ .

Θερμιδομετρία ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της θερμότητας μιας αντίδρασης και οι χρησιμοποιούμενες συσκευές ονομάζονται θερμιδόμετρα.

Ως συνθήκες αναφοράς στην θερμοχημεία λαμβάνονται οι πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης:  $\theta = 25^\circ\text{C}$  και  $P = 1\text{ Atm}$ . Σε μια αντίδραση η μεταβολή στην ενθαλπία, η οποία έχει μετρηθεί στις συνθήκες αναφοράς, ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης, συμβολίζεται ως  $\Delta H^\circ$  και συνήθως αναφέρεται στην αντίστοιχη χημική εξίσωση με τους μικρότερους ακέραιους συντελεστές.

Η  $\Delta H^\circ$ , που αναφέρεται στον σχηματισμό ενός mole μιας ουσίας σε πρότυπες συνθήκες από τα στοιχεία που την αποτελούν και αυτά ευρισκόμενα στις πρότυπες συνθήκες, ονομάζεται πρότυπη θερμότητα σχηματισμού της ουσίας και συμβολίζεται με  $\Delta H_f^\circ$ .

Η θερμοχημική εξίσωση είναι μια ισορροπημένη χημική εξίσωση, η οποία περιλαμβάνει τις φυσικές καταστάσεις αντιδρώντων και προϊόντων καθώς και την  $\Delta H$  της αντίδρασης.

Σύμφωνα με τον νόμο του Hess: σε μια αντίδραση, η οποία γίνεται σε περισσότερα του ενός στάδια, η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των μεταβολών της ενθαλπίας κάθε επιμέρους σταδίου.

Μια μεταβολή σε ένα σύστημα ονομάζεται αυθόρμητη, όταν συμβαίνει χωρίς κάποια εξωτερική επίδραση, ενώ μη αυθόρμητη ονομάζεται αυτή η οποία απαιτεί κάποια συνεχή εξωτερική επίδραση, π.χ. θέρμανση, διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, ακτινοβολήση.

Η βασική ιδέα πίσω από το αν μια μεταβολή συμβαίνει ή όχι αυθόρμητα είναι το γεγονός ότι η ενέργεια και η ύλη ενός συστήματος έχουν την τάση να μεταβούν σε καταστάσεις μεγαλύτερης αταξίας. Η αταξία ενός συστήματος διακρίνεται σε θερμική, η οποία αυξάνεται με

την αύξηση θερμικής κίνησης των σωματιδίων της ύλης, και σε αταξία θέσεως, η οποία αυξάνεται με την αύξηση των δυνατών θέσεων στις οποίες μπορούν να βρεθούν τα σωματίδια της ύλης. Το θερμοδυναμικό μέγεθος, που εκφράζει την αταξία ενός συστήματος, ονομάζεται εντροπία,  $S$ .

Μια μεταβολή σε ένα σύστημα ονομάζεται αντιστρεπτή, όταν μπορεί η πορεία της να αντιστραφεί με μια απειροελάχιστη μεταβολή σε κάποια από τις μεταβλητές του συστήματος. Αν αυτό δεν μπορεί να επιτευχθεί, η μεταβολή ονομάζεται μη αντιστρεπτή.

Σε μια αντιστρεπτή μεταβολή το πηλίκο της προσφερόμενης στο σύστημα θερμότητας  $q_{rev}$  δια της θερμοκρασίας  $T$ , στην οποία συμβαίνει η μεταβολή, ορίζεται ως μεταβολή της εντροπίας  $\Delta S$ , του συστήματος.

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής: όταν σε ένα μονωμένο σύστημα λαμβάνει χώρα μια αυθόρμητη μεταβολή η εντροπία του συστήματος αυξάνεται.

Σε μια μεταβολή, η οποία δεν γίνεται σε μονωμένο σύστημα, το θερμοδυναμικό μέγεθος, το οποίο εκφράζει το αν η μεταβολή είναι ή όχι αυθόρμητη, ονομάζεται ελεύθερη ενέργεια (ή ενέργεια Gibbs) και ορίζεται ως:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Για μια αυθόρμητη μεταβολή ισχύει ότι  $\Delta G < 0$  ενώ για μια μη αυθόρμητη ισχύει ότι  $\Delta G > 0$ . Σε κάθε σύστημα η  $\Delta G$  ισούται με το μέγιστο ποσό ωφέλιμου έργου, που μπορεί να δώσει το σύστημα, όταν η αντίστοιχη μεταβολή είναι αντιστρεπτή. Στις μη αντιστρεπτές μεταβολές το πραγματικό ωφέλιμο έργο είναι λιγότερο από το θεωρητικό (αν η μεταβολή ήταν αντιστρεπτή) διότι ένα μέρος χάνεται σε μορφή θερμότητας.

Σύμφωνα με τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής: η εντροπία ενός τέλειου κρυστάλλου ευρισκόμενου σε θερμοκρασία 0 Kelvin ισούται με μηδέν.

### **Περίληψη της 7<sup>ης</sup> ενότητας – Καταστάσεις της ύλης:**

Ως αέριο χαρακτηρίζεται μια ουσία, η οποία στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης βρίσκεται στην αέρια κατάσταση ενώ ως ατμός μιας ουσίας, η οποία στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης βρίσκεται είτε σε στερεή είτε σε υγρή κατάσταση, χαρακτηρίζεται η αέρια μορφή αυτής.

Ως ιδανικό αέριο ονομάζουμε ένα «υποθετικό» αέριο, το οποίο ακολουθεί τους νόμους των ιδανικών αερίων, που αναφέρονται παρακάτω, σε όλη την έκταση των κλιμάκων P και T.

Οι νόμοι των ιδανικών αερίων είναι:

Νόμος του Boyle:  $V \propto 1/P$  (για σταθερή T και μάζα).

Νόμος του Charles:  $V \propto T$  (για σταθερή P και μάζα).

Νόμος του Avogadro:  $V \propto n$  (για σταθερές P και T, n = αριθμός των moles).

Ως συνδυασμός των νόμων των ιδανικών αερίων προκύπτει η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων:  $PV = nRT$ , όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων =  $8,31 \text{ m}^3 \text{ Pa/mol.K} = 0,082 \text{ L Atm/mol K}$ .

Η συμπεριφορά οποιουδήποτε αερίου πλησιάζει την ιδανική σε συνθήκες κατά το δυνατόν απομακρυσμένες από τις συνθήκες υγροποίησής του (δηλαδή σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες). Σε μίγμα ιδανικών αερίων, που βρίσκονται στο ίδιο δοχείο, το καθένα από αυτά ασκεί τόση πίεση στα τοιχώματα του δοχείου, όση θα ασκούσε αν βρισκόταν σε αυτό μόνο του κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Το γεγονός αυτό εκφράζεται από τον νόμο των μερικών πιέσεων (νόμο του Dalton):  $P_i = X_i P_T$  ή  $P_T = \sum P_i$ , όπου  $P_T$  είναι η ολική πίεση,  $P_i$  η μερική πίεση που ασκεί το i αέριο και  $X_i$  το γραμμομοριακό του κλάσμα.

Η κινητική θεωρία των αερίων είναι μια μαθηματική περιγραφή της συμπεριφοράς των σωματιδίων ενός ιδανικού αερίου, για τα οποία γίνονται οι εξής παραδοχές: βρίσκονται σε μέσες αποστάσεις μεταξύ τους πολύ μεγαλύτερες από το μέγεθός τους, έχουν υπολογίσιμη μάζα αλλά αμελητέο όγκο, βρίσκονται σε συνεχή και τυχαία κίνηση, συγκρούονται μεταξύ τους τελείως ελαστικά και δεν ασκούνται μεταξύ τους ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις. Η καμπύλη κατανομής των ταχυτήτων (καμπύλη του Maxwell) των σωματιδίων δίνει για συγκεκριμένη κάθε φορά θερμοκρασία, το ποσοστό των σωματιδίων, που έχουν δεδομένη τιμή ταχύτητας ανεξάρτητα από την διεύθυνση της κίνησης.

Διάχυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο αέρια αναμιγνύονται βαθμιαία ενώ διαπίδυση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα σωματίδια ενός αερίου κινούνται υπό πίεση διαμέσου ενός πολύ μικρού ανοίγματος (πόρου). Και στα δύο παραπάνω φαινόμενα ισχύουν οι νόμοι του Graham, όπου για δύο αέρια 1 και 2:  $v_1/v_2=(M_2/M_1)^{1/2}$ ,  $t_1/t_2=(M_1/M_2)^{1/2}$ , όπου σαν ταχύτητα  $v$  λαμβάνεται συνήθως η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου των ταχυτήτων,  $M$  είναι η γραμμομοριακή μάζα (g/mol) και  $t$  ο χρόνος.

Η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων χαρακτηρίζεται από τον μη αμελητέο όγκο των σωματιδίων τους σε σύγκριση με τον όγκο του δοχείου καθώς και από τις υπαρκτές διαμοριακές δυνάμεις, που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων του αερίου και εκφράζεται από την εξίσωση των πραγματικών αερίων (εξίσωση του Van der Waals):  $(P+an^2/V^2)(V-bn)=nRT$ , όπου  $P$  είναι η μετρούμενη πίεση στο δοχείο,  $V$  είναι η ονομαστική χωρητικότητα του δοχείου,  $a$  και  $b$  είναι σταθερές χαρακτηριστικές καθενός αερίου (σταθερές Van der Waals) προσδιοριζόμενες πειραματικά.

Διαμοριακές δυνάμεις (δυνάμεις Van der Waals) είναι αυτές, που ασκούνται μεταξύ ατόμων, μορίων και ιόντων και οι οποίες είναι γενικά πολύ ασθενέστερες από τις δυνάμεις των δεσμών. Ειδικότερα οι δυνάμεις μεταξύ δύο διπόλων και μεταξύ διπόλου και ιόντος έλκουν μόρια τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή είτε μεταξύ τους είτε προς ιόντα. Οι δυνάμεις διασποράς (δυνάμεις London) είναι το αποτέλεσμα των παροδικά και στιγμιαία εμφανιζόμενων σε μη πολικά μόρια διπολικών ροπών και είναι δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων και επαγομένων διπόλων.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι μια σχετικά ισχυρή δύναμη, που δρα μεταξύ ενός ατόμου H, το οποίο συμμετέχει σε πολικό δεσμό, και ενός ηλεκτροαρνητικού ατόμου (κυρίως F, O, N).

Στα υγρά οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αρκετά ισχυρές ώστε αυτά να έχουν σταθερό όγκο, όχι όμως τόσο ισχυρές όσο στα στερεά, τα οποία επιπλέον έχουν και σταθερό σχήμα. Για τον ίδιο λόγο και το φαινόμενο της διάχυσης στα υγρά είναι πολύ πιο αργό απ' ό τι στα αέρια ενώ στα στερεά είναι σχεδόν ανύπαρκτο.

Ιδιότητες, που εξαρτώνται σημαντικά από τις διαμοριακές δυνάμεις, είναι επίσης η επιφανειακή τάση, το ιξώδες, η ευκολία εξάτμισης στα υγρά και εξάχνωσης στα στερεά καθώς και η ικανότητα διαβροχής. Η επιφανειακή τάση ενός υγρού είναι το μέτρο της ενέργειας, που απαιτείται για να εκτείνουμε την επιφάνειά του. Το ιξώδες είναι το μέγεθος, που εκφράζει την

αντίστασή ενός υγρού στην ροή. Ένα υγρό θεωρείται ότι διαβρέχει μια επιφάνεια, όταν οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων του (δυνάμεις συνοχής) δεν είναι σημαντικά ισχυρότερες από αυτές μεταξύ των σωματιδίων του και των σωματιδίων της επιφάνειας (δυνάμεις συναφείας).

Όταν η υγρή φάση μιας ουσίας βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς αυτής σ' ένα κλειστό δοχείο, η πίεση, που ασκούν οι ατμοί στα τοιχώματα του δοχείου, ονομάζεται τάση ατμών της ουσίας στην συγκεκριμένη θερμοκρασία και εξαρτάται από τις διαμοριακές δυνάμεις στο υγρό. Όταν η τάση ατμών ενός υγρού σε ένα ανοικτό δοχείο γίνει ίση με την ατμοσφαιρική πίεση, το υγρό βράζει και η θερμοκρασία του τότε είναι γνωστή ως σημείο βρασμού. Υγρά, των οποίων η τάση ατμών έχει σημαντικό μέγεθος στους 25 °C, ονομάζονται πτητικά (εύκολα εξατμιζόμενα).

Τα στερεά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα κρυσταλλικά, στα οποία τα στοιχειώδη σωματίδια διατάσσονται στο χώρο με υψηλό βαθμό ομοιομορφίας και τα άμορφα, που έχουν σημαντική αταξία στην δομή τους. Σε ένα κρυσταλλικό στερεό οι θέσεις των σωματιδίων του στον χώρο αναπαριστώνται από ένα πλέγμα (τρισεδιάστατο σύστημα σημείων), όπου το κάθε σημείο παριστά το κέντρο ενός σωματιδίου. Η μικρότερη επαναλαμβανόμενη στον χώρο μονάδα ενός κρυσταλλικού πλέγματος ονομάζεται στοιχειώδης γεωμετρική κυψελίδα ή μονάδα κρυσταλλικού πλέγματος. Η δομή ενός κρυσταλλικού πλέγματος προσδιορίζεται πειραματικά με την διάθλαση, που προκαλεί στις ακτίνες Χ, σύμφωνα με την σχέση του Bragg:  $n\lambda = 2d\eta\mu\theta$ , όπου  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $\theta$  είναι οι γωνίες πρόσπτωσης και διάθλασης.

Υπάρχουν επτά συστήματα κρυστάλλωσης (κρυσταλλικά συστήματα): το κυβικό (απλό, ενδοκεντρωμένο, ολοεδρικά κεντρωμένο), το τετραγωνικό (απλό, ενδοκεντρωμένο), το ορθορομβικό (απλό, ενδοκεντρωμένο, μονοεδρικά κεντρωμένο, ολοεδρικά κεντρωμένο), το μονοκλινές (απλό, μονοεδρικά κεντρωμένο), το τρικλινές, το ρομβοεδρικό και το εξαγωνικό. Άρα συνολικά υπάρχουν δεκατέσσερα είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων.

Διαφορετικές ουσίες, που κρυσταλλώνονται στον ίδιο τύπο πλέγματος, ονομάζονται ισομορφικές ενώ μια ουσία, που μπορεί να κρυσταλλωθεί σε περισσότερες από μια διευθετήσεις, ονομάζεται πολυμορφική.

Ανάλογα με το είδος των σωματιδίων και τις διαμοριακές δυνάμεις τα κρυσταλλικά στερεά διακρίνονται σε: ιοντικά, μοριακά, ομοιοπολικά και μεταλλικά.

Στα μεταλλικά στερεά οι δεσμοί, που συγκρατούν τα άτομα στο πλέγμα, είναι το αποτέλεσμα των έλξεων μεταξύ των κατιόντων των μετάλλων και ευκίνητων μη εντοπισμένων ηλεκτρονίων, τα οποία ανήκουν στο σύνολο του κρυστάλλου. Στο κρυσταλλικό πλέγμα η αλληλεπίδραση των τροχιακών των ατόμων οδηγεί στην δημιουργία ζωνών δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών, που δεν έχουν μεγάλη διαφορά ενέργειας μεταξύ τους (ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας), έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια εύκολα να μεταβαίνουν από την μια ζώνη στην άλλη. Στην ευκινησία αυτή των ηλεκτρονίων οφείλονται οι μεταλλικές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική και η θερμική αγωγιμότητα, η μεταλλική λάμψη, η ελατότητα και η ολκιμότητα.

Τα άμορφα στερεά αποτελούνται συχνά από μεγάλο μήκους δομικές μονάδες, που μπλέκονται μεταξύ τους όταν βρίσκονται στην υγρή φάση και δεν προλαβαίνουν να τακτοποιηθούν πλήρως σε κρυστάλλους κατά την ψύξη, που οδηγεί στην στερεοποίησή τους. Άμορφα στερεά είναι τα γυαλιά, τα κεραμικά και τα πολυμερή.

Το φαινόμενο της μετάβασης μιας ουσίας από την στερεή φάση στην υγρή ονομάζεται τήξη και το αντίστροφο ονομάζεται πήξη. Το φαινόμενο της μετάβασης από την υγρή φάση στην αέρια ονομάζεται εξάτμιση και το αντίστροφο ονομάζεται συμπύκνωση. Το φαινόμενο της μετάβασης από την στερεή φάση απευθείας στην αέρια ονομάζεται εξάχνωση και το αντίστροφο ονομάζεται απόθεση.

Το διάγραμμα φάσεων μιας ουσίας μας δίνει τις τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, για τις οποίες η ουσία βρίσκεται στην στερεή, την υγρή και την αέρια κατάσταση. Οι γραμμές ισορροπίας μεταξύ των φάσεων (στερεής/υγρής, υγρής/αέριας και στερεής/αέριας) συναντώνται στο τριπλό σημείο, όπου και οι τρεις φάσεις συνυπάρχουν σε ισορροπία. Η γραμμή ισορροπίας υγρού/αερίου σταματά στο «κρίσιμο σημείο», για το οποίο η αντίστοιχη θερμοκρασία ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία και η αντίστοιχη τάση ατμών ονομάζεται κρίσιμη πίεση. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την κρίσιμη, δεν είναι δυνατή η συμπύκνωση των ατμών για οποιαδήποτε τιμή της πίεσης. Η μοναδική φάση, που υπάρχει στις συνθήκες αυτές, χαρακτηρίζεται ως «υπερκρίσιμο ρευστό».

### **Περίληψη της 8<sup>ης</sup> ενότητας – Συστήματα διασποράς:**

Όταν τα σωματίδια μιας ουσίας διασκορπίζονται μεταξύ των σωματιδίων μιας άλλης είτε αυθόρμητα είτε εξαναγκασμένα, το μίγμα, που προκύπτει, ονομάζεται σύστημα διασποράς, στο οποίο διακρίνουμε την διασπείρουσα φάση και την διασπαρμένη φάση. Τα συστήματα διασποράς διακρίνονται σε αιωρήματα, κolloειδή συστήματα και διαλύματα.

Τα αιωρήματα περιέχουν σωματίδια με μια τουλάχιστον διάσταση μεγαλύτερη του  $1 \times 10^{-6} \text{m}$ . Δεν είναι ομογενή και τα συστατικά τους διαχωρίζονται με καθίζηση ή/και διήθηση.

Στα κolloειδή συστήματα διασποράς τα σωματίδια της διασπαρμένης φάσης έχουν τουλάχιστον μια διάσταση της τάξης μεγέθους  $10^{-9}$ –  $10^{-6} \text{m}$ . Θεωρούνται οριακά ομογενή και τα συστατικά τους μπορεί να διαχωριστούν λόγω βαρύτητας πολύ πιο αργά, απ' ό,τι στα αιωρήματα, αλλά μπορεί και να παραμείνουν σταθερά στην περίπτωση που τα κolloειδή σωματίδια φέρουν ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία ή περιβάλλονται με γαλακτωματοποιητικές ουσίες. Τα κolloειδή σωματίδια διαχέουν το φως (φαινόμενο Tyndall), βρίσκονται σε συνεχή κίνηση (κίνηση Brown), δεν διαχωρίζονται συνήθως με διήθηση από το μέσο διασποράς και συνεισφέρουν στην εμφάνιση ωσμωτικής πίεσης. Όταν το μέσο διασποράς είναι υγρό, διακρίνουμε τα λυόφιλα κolloειδή, τα οποία εύκολα μεταπίπτουν στην κolloειδή κατάσταση και δύσκολα την εγκαταλείπουν, και τα λυόφοβα, τα οποία παρουσιάζουν την αντίθετη συμπεριφορά. Στην περίπτωση κατά την οποία δεν είναι επιθυμητή η παρουσία των κolloειδών, τότε πρέπει να προβούμε σε θρόμβωση αυτών ώστε η διασπαρμένη ουσία να καταβυθιστεί ως ίζημα. Η θρόμβωση επιτυγχάνεται είτε με ηλεκτροφόρηση είτε με προσθήκη ηλεκτρολύτη, που εξουδετερώνει το φορτίο τους, είτε με ανάμιξη με άλλο κolloειδές, με αντίθετο φορτίο.

Τα διαλύματα είναι ομογενή συστήματα διασποράς, στα οποία τα σωματίδια της διασπαρμένης φάσης έχουν διαστάσεις  $< 10^{-9} \text{m}$  (συνήθως  $0,05$ - $0,25 \times 10^{-9} \text{m}$ ) και δεν διαχωρίζονται με διήθηση.

Η «δύναμη» που βρίσκεται πίσω από τον σχηματισμό αερίων διαλυμάτων είναι η τάση της φύσης για την τυχαία κατανομή (αυξημένη εντροπία) ενώ στον σχηματισμό υγρών διαλυμάτων σημαντικό ρόλο έχουν και οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων της διασπείρουσας φάσης (διαλύτης) και της διασπαρμένης (διαλυμένη ουσία). Για τον λόγον αυτόν οι πολικές ουσίες διαλύονται καλύτερα σε πολικούς διαλύτες και οι μη πολικές σε μη

πολικούς διαλύτες. Το φαινόμενο, κατά το οποίο τα σωματίδια της διαλυμένης ουσίας περιβάλλονται από σωματίδια του διαλύτη, ονομάζεται επιδιαλύτωση και στην περίπτωση, που ο διαλύτης είναι το νερό, ονομάζεται εφυδάτωση.

Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε ένα διάλυμα αναφέρεται ως συγκέντρωση αυτής στο διάλυμα και δίνεται μέσω των διαφόρων εκφράσεων της συγκέντρωσης, οι οποίες είναι:

- η γραμμομοριακή κατ' όγκον,  $M$ , ( $\text{mol}_{\text{ουσίας}}/\text{L}_{\text{διαλύματος}}$ ),
- η γραμμομοριακή κατά βάρος,  $m$ , ( $\text{mol}_{\text{ουσίας}}/1000\text{g}_{\text{διαλύτη}}$ ),
- η % κατ' όγκο,  $W/V$ , ( $\text{g}_{\text{ουσίας}}/100\text{cm}^3_{\text{διαλύματος}}$ ),
- η % κατά βάρος,  $W/W$ , ( $\text{g}_{\text{ουσίας}}/100\text{g}_{\text{διαλύματος}}$ ),
- η % όγκο προς όγκο,  $V/V$ , ( $\text{cm}^3_{\text{ουσίας}}/100\text{cm}^3_{\text{διαλύματος}}$ ),
- το γραμμομοριακό κλάσμα,  $X_i$  ( $\text{mol}_{\text{ουσίας}}/\text{συνολικά moles}_{\text{διαλύματος}}$ ),
- τα μέρη στο εκατομμύριο, ppm, ( $\text{mg}_{\text{ουσίας}}/\text{kg}_{\text{διαλύματος}}$ ).

Η γραμμομοριακή ενθαλπία διάλυσης (θερμότητα διάλυσης) εκφράζει την καθαρή διαφορά μεταξύ του κόστους σε ενέργεια για τον διαχωρισμό των σωματιδίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας και του ενεργειακού κέρδους από την επιδιαλύτωση και την ανάμιξη, που ακολουθούν, για 1mol διαλυμένης ουσίας.

Τα αέρια διαλύονται στα υγρά εξώθερμα ενώ τα περισσότερα στερεά διαλύονται ενδόθερμα. Σε τιμές πίεσης κοντά στην ατμοσφαιρική η διαλυτότητα ενός αερίου σε υγρό ακολουθεί τον νόμο του Henry:  $C_g = k_g \cdot P_g$ , όπου  $C_g$  είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου,  $P_g$  είναι η πίεση του αερίου στην υπερκείμενη αέρια φάση και  $k_g$  είναι σταθερά εξαρτώμενη από το αέριο, τον διαλύτη και την θερμοκρασία. Στα υγρά διαλύματα η μέγιστη ποσότητα ουσίας, που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη θερμοκρασία σε 100g διαλύτη, ονομάζεται διαλυτότητα της ουσίας και το αντίστοιχο διάλυμα ονομάζεται κορεσμένο. Για ποσότητες διαλυμένης ουσίας μικρότερες της διαλυτότητάς της το διάλυμα χαρακτηρίζεται ακόρεστο ενώ στην αντίθετη περίπτωση έχουμε σχηματισμό ασταθούς υπέρκορου διαλύματος.

Δύο υγρά χαρακτηρίζονται είτε ως πλήρως μίγνυόμενα είτε μερικώς μίγνυόμενα είτε μη μίγνυόμενα μεταξύ τους.

Η τάση ατμών ενός διαλύματος προκύπτει από την επιμέρους συνεισφορά σ' αυτήν των συστατικών του σύμφωνα με τον νόμο του Raoult:  $P_{\text{διαλύματος}} = \sum P_N X_N$ , όπου  $P_N$  η τάση ατμών του συστατικού  $N$  και  $X_N$  το γραμμομοριακό του κλάσμα στο διάλυμα. Διαλύματα, που

ακολουθούν τον νόμο του Raoult για όλες τις τιμές συγκεντρώσεων των συστατικών τους, ονομάζονται ιδανικά ενώ όσα εμφανίζουν αποκλίσεις από αυτόν ονομάζονται μη ιδανικά. Οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά είναι είτε θετικές είτε αρνητικές και οφείλονται στην σχετική ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων των συστατικών του διαλύματος.

Όταν σ' ένα υγρό διάλυμα η διαλυμένη ουσία είναι μη πτητική (εξατμίζεται δύσκολα) τότε η συνεισφορά της στην τάση ατμών του διαλύματος θεωρείται αμελητέα. Στην περίπτωση αυτή  $P_{\text{διαλύματος}} = P_{\text{διαλύτη}} \cdot X_{\text{διαλύτη}}$ , άρα  $P_{\text{διαλύματος}} < P_{\text{διαλύτη}}$ , δηλαδή έχουμε ελάττωση της τάσης ατμών στο διάλυμα σε σχέση με την τάση ατμών του καθαρού διαλύτη, γεγονός που οδηγεί στην ανύψωση του σημείου ζέσεως του διαλύματος σε σχέση με το σημείο ζέσεως του καθαρού διαλύτη. Επίσης το σημείο πήξεως ενός διαλύματος είναι χαμηλότερο από αυτό του καθαρού διαλύτη λόγω της αυξημένης εντροπίας του διαλύματος σε σχέση με τον καθαρό διαλύτη. Τα φαινόμενα της ανύψωσης του σημείου ζέσεως και της ταπείνωσης του σημείου πήξεως είναι οι βάσεις των μεθόδων της ζεσεοσκοπίας και της κρυσκοπίας αντίστοιχα, που αποσκοπούν στον προσδιορισμό της γραμμομοριακής μάζας μιας ουσίας.

Όταν ένα διάλυμα συγκέντρωσης  $C_1$  διαχωρίζεται από ένα παρόμοιο διάλυμα συγκέντρωσης  $C_2$  με μια μεμβράνη, η οποία επιτρέπει μόνον στα σωματίδια του διαλύτη να περάσουν από τους πόρους της, τότε παρατηρείται διέλευση του διαλύτη από το αραιότερο διάλυμα προς το πυκνότερο (ώσμωση), γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας του συστήματος, έως ότου η διαφορά υδροστατικής πίεσης, που θα δημιουργηθεί μεταξύ των δύο διαλυμάτων, θα εμποδίζει την περαιτέρω καθαρή διέλευση. Η διαφορά αυτή πιέσεων ονομάζεται ωσμωτική πίεση και είναι η βάση του προσδιορισμού της γραμμομοριακής μάζας ουσιών με την μέθοδο της ωσμωμετρίας.

Οι ιδιότητες των διαλυμάτων της ελάττωσης της τάσης ατμών, της ανύψωσης του σημείου ζέσεως, της ταπείνωσης του σημείου πήξεως και της ωσμωτικής πίεσης ονομάζονται προσθετικές ή αθροιστικές ιδιότητες, διότι εξαρτώνται από το σχετικό πλήθος των σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα και όχι από την χημική τους ταυτότητα. Για τον λόγον αυτόν το μέγεθος των προσθετικών ιδιοτήτων στα διαλύματα ηλεκτρολυτών είναι  $i$  φορές μεγαλύτερο απ' ότι στα μοριακά διαλύματα ίσης συγκέντρωσης, όπου  $i$  ο συντελεστής van't Hoff.

### Περίληψη της 9<sup>ης</sup> ενότητας – Χημική κινητική:

Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα με την οποία λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση δηλαδή τους ρυθμούς μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου:  $r_{\text{αντίδρασης}} = \Delta C_{\text{πρ.}} / \Delta t = -\Delta C_{\text{αντ.}} / \Delta t$ .

Για μια αντίδραση της μορφής:  $aA + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma$  ισχύει ότι:  $r_{\text{αντίδρασης}} = \Delta C_{\Gamma} / \gamma \Delta t = -\Delta C_A / a \Delta t = -\Delta C_B / \beta \Delta t$ .

Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης επηρεάζεται από την συγκέντρωση των αντιδρώντων, την φύση των αντιδρώντων, την θερμοκρασία και την παρουσία καταλυτών. Για δεδομένη θερμοκρασία και απουσία καταλύτη η ταχύτητα μιας ομογενούς αντίδρασης επηρεάζεται κυρίως από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ενώ η ταχύτητα μιας ετερογενούς αντίδρασης επηρεάζεται από την επιφάνεια επαφής μεταξύ των φάσεων.

Ο νόμος της ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι η μαθηματική έκφραση, που συνδέει την ταχύτητα της αντίδρασης με τις γραμμομοριακές κατ' όγκον συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Για μια αντίδραση της μορφής:  $aA + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma$  ισχύει ότι:  $r_{\text{αντίδρασης}} = k[A]^X[B]^Y$ , όπου  $k$  είναι η σταθερά της ταχύτητας, η οποία εκφράζει την επίδραση στην ταχύτητα όλων των δυνατών παραγόντων εκτός της συγκέντρωσης, οι δε εκθέτες  $X$  και  $Y$  προσδιορίζονται πειραματικά και εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης ως προς το  $A$  και το  $B$  αντιδρόν αντίστοιχα, το δε άθροισμά τους εκφράζει την συνολική τάξη της αντίδρασης. Σε μια αντίδραση πρώτης τάξης για την οποία ισχύει:  $r_{\text{αντίδρασης}} = k[A]$ , αν  $[A]_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος  $A$  και  $[A]_t$  η συγκέντρωσή του την χρονική στιγμή  $t$ , τότε  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ . Η σχέση αυτή αποτελεί την ολοκληρωμένη μορφή του νόμου της ταχύτητας. Αντίστοιχα για μια αντίδραση δεύτερης τάξης για την οποία ισχύει:  $r_{\text{αντίδρασης}} = k[A]^2$ , θα έχουμε  $1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$ . Στις αντιδράσεις μηδενικής τάξεως, στις οποίες η ταχύτητα δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων:  $r_{\text{αντίδρασης}} = k$ , είναι δηλαδή σταθερή.

Δεδομένου ότι η ταχύτητα μιας μη μηδενικής τάξης αντίδρασης μεταβάλλεται συνεχώς με τον χρόνο, διακρίνουμε την μέση ταχύτητα αυτής (μεταξύ δύο χρονικών στιγμών  $t_1$  και  $t_2$ ) και την στιγμιαία ταχύτητα αυτής (σε δεδομένη χρονική στιγμή). Η στιγμιαία ταχύτητα μιας αντίδρασης προσδιορίζεται γραφικά από την κλίση της εφαπτομένης στην καμπύλη  $C_X = f(t)$  για την χρονική αυτή στιγμή, όπου  $C_X = \eta$  συγκέντρωση του συστατικού  $X$ .

Ως χρόνος ημίσειας ζωής (χρόνος υποδιπλασιασμού),  $t_{1/2}$ , μιας αντίδρασης ορίζεται το χρονικό διάστημα, που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος  $A$  από  $[A]_1$

σε  $[A]_2 = [A]_1/2$ . Στις αντιδράσεις πρώτης τάξης με  $r_{\text{αντιδρασης}} = k[A]$  είναι  $t_{1/2} = \ln 2/k$  δηλαδή είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης ενώ στις αντιδράσεις δεύτερης τάξης με  $r_{\text{αντιδρασης}} = k[A]^2$  είναι  $t_{1/2} = 1/k[A]_0$ .

Η θερμοκρασία επηρεάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης μεταβάλλοντας την τιμή της σταθεράς  $k$  βάσει της σχέσης του Arrhenius:  $\ln k = \ln A - E_a/RT$ , όπου  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και  $A$  η σταθερά του Arrhenius, η οποία εκφράζει την πιθανότητα να συγκρουστούν τα σωματίδια των αντιδρώντων καθώς και την πιθανότητα οι συγκρούσεις αυτές να συμβούν με τον κατάλληλο προσανατολισμό των σωματιδίων. Αντιδράσεις με  $E_a < 10$  kJ/mol εμφανίζουν μικρή μεταβολή της ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας ενώ αντιδράσεις με  $E_a > 60$  kJ/mol εμφανίζουν σημαντική μεταβολή. Γενικά η αύξηση κατά  $10^\circ\text{C}$  στην θερμοκρασία προκαλεί αύξηση από 1,5 έως 4 φορές στην ταχύτητα αντίδρασης οργανικών ουσιών σε διάλυμα. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων ερμηνεύεται από δύο θεωρίες: την θεωρία των ενεργών συγκρούσεων (για τις αντιδράσεις σε αέρια φάση) και την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (για τις αντιδράσεις σε διαλύματα).

Οι καταλύτες είναι ουσίες, που αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης προσφέροντας εναλλακτική πορεία για τα διαδοχικά βήματα αυτής (μηχανισμό), η οποία εμφανίζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, χωρίς όμως να μεταβάλλουν ούτε την  $\Delta H$  ούτε το σημείο ισορροπίας της αντίδρασης. Η κατάλυση διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή ενώ ένας καταλύτης ενδέχεται να αδρανοποιηθεί (δηλητηριαστεί) από την παρουσία κάποιων ουσιών. Τα ένζυμα είναι καταλύτες βιολογικών αντιδράσεων με υψηλό βαθμό εξειδίκευσης ως προς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα.

Στον μηχανισμό μιας αντίδρασης το κάθε βήμα ονομάζεται στοιχειώδης αντίδραση και στις απλές περιπτώσεις υπάρχει μια στοιχειώδης αντίδραση, η οποία έχει ταχύτητα σημαντικά μικρότερη από τις άλλες, έτσι ώστε η συνολική ταχύτητα της αντίδρασης να εξαρτάται από την ταχύτητα αυτής. Γενικά μονομοριακές στοιχειώδεις αντιδράσεις ακολουθούν το νόμο της ταχύτητας των αντιδράσεων πρώτης τάξης ενώ διμοριακές στοιχειώδεις αντιδράσεις ακολουθούν τον νόμο της ταχύτητας των αντιδράσεων δεύτερης τάξης.

### **Περίληψη της 10<sup>ης</sup> ενότητας – Χημική ισορροπία:**

Όταν δύο αντίθετες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με ίσες ταχύτητες, το σύστημα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές και ανεξάρτητες από το αν το σύστημα έφτασε στην ισορροπία ξεκινώντας από «αντιδρώντα» και μόνον ή από «προϊόντα» και μόνον ή από οποιοδήποτε αρχικό μίγμα «αντιδρώντων» και «προϊόντων».

Για μια αμφίδρομη αντίδραση της μορφής:  $aA + bB \leftrightarrow \gamma\Gamma + \delta\Delta$ , ο νόμος της δράσεως των μαζών εκφράζεται από την σχέση:  $Q = [\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta / [A]^a [B]^b$ , όπου το  $Q$  ονομάζεται πηλίκο της αντίδρασης. Στην κατάσταση ισορροπίας  $Q=K$ , όπου  $K$  η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Αν στην έκφραση του νόμου της δράσεως των μαζών αναγράφονται οι γραμμομοριακές κατ' όγκον συγκεντρώσεις η σταθερά ισορροπίας αναφέρεται ως  $K_C$  ενώ στην περίπτωση, που αναγράφονται οι μερικές πιέσεις αερίων, η σταθερά ισορροπίας αναφέρεται ως  $K_P$ . Ισχύει δε ότι:  $K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$ , όπου  $\Delta n = (\text{moles αερίων})_{\text{προϊόντα}} - (\text{moles αερίων})_{\text{αντιδρώντα}}$ . Το αριθμητικό μέγεθος της σταθεράς ισορροπίας είναι μια ένδειξη του κατά πόσον η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί, όταν φθάσει στην κατάσταση ισορροπίας.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, όταν ανατρέπεται η κατάσταση ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης, τότε η αντίδραση θα προχωρήσει προς την κατεύθυνση, που οδηγεί σε εξουδετέρωση της αιτίας, η οποία προκάλεσε την ανατροπή, ώστε το σύστημα να επανέλθει σε ισορροπία. Π.χ. η προσθήκη μιας ουσίας είτε από τα αντιδρώντα είτε από τα προϊόντα θα οδηγήσει την αντίδραση προς την κατεύθυνση εκείνη, που καταναλώνεται η συγκεκριμένη ουσία, ενώ η θέρμανση του συστήματος θα οδηγήσει την αντίδραση προς την κατεύθυνση εκείνη, που η προσφερθείσα θερμότητα θα απορροφηθεί. Η τιμή της  $K$  εξαρτάται μόνον από την θερμοκρασία.

Αν για ένα σύστημα αντίδρασης, το οποίο δεν βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, γνωρίζουμε την τιμή της  $K$  και υπολογίσουμε την τιμή του  $Q$  τότε μπορούμε από την σύγκριση των  $Q$  και  $K$  να προβλέψουμε την φορά κατά την οποία θα εξελιχθεί η αντίδραση ώστε να φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας.

Ο αυθορμητισμός μιας αντίδρασης προσδιορίζεται από την  $\Delta G$  αυτής για την οποία ισχύει ότι:  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ , όπου  $\Delta G^0$  η κανονική ελεύθερη ενέργεια, και για την κατάσταση ισορροπίας  $\Delta G = 0$ .

Η κατάσταση ισορροπίας, στην οποία συμμετέχουν ουσίες ευρισκόμενες σε περισσότερες από μια φάσεις, ονομάζεται ετερογενής ισορροπία. Για την περίπτωση αυτή στην έκφραση του νόμου δράσεως των μαζών παραλείπουμε τους όρους, που αναφέρονται σε στερεές ουσίες και καθαρά υγρά.

Τα μόρια του νερού έχουν αμφολυτικές ιδιότητες και αντιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με την εξίσωση:  $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ . Στην κατάσταση ισορροπίας και στους 25 °C ισχύει:  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Η συγκέντρωση των  $\text{H}^+$  σ' ένα διάλυμα εκφράζεται συνήθως με το pH, που ισούται με  $-\log[\text{H}^+]$ . Ένα διάλυμα είναι ουδέτερο όταν  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  και στους 25 °C ισχύει ότι  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ , δηλαδή  $\text{pH} = 7$ . Διαλύματα με  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  ονομάζονται όξινα ενώ στην αντίθετη περίπτωση ονομάζονται βασικά.

Τα ασθενή οξέα σε υδατικά διαλύματα αντιδρούν με το νερό βάσει της σχέσης:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  και η σταθερά ισορροπίας αναφέρεται ως σταθερά ιονισμού του οξέος,  $K_a$ , ενώ το ιόν  $\text{A}^-$  αναφέρεται ως συζυγής βάση του οξέος:  $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$ , είναι δε  $\text{p}K_a = -\log[K_a]$ . Αντίστοιχα για την περίπτωση μιας ασθενούς βάσεως, B, ισχύει:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$  με  $K_b = [\text{OH}^-][\text{BH}^+] / [\text{B}]$  και  $\text{p}K_b = -\log[K_b]$ , όπου το  $\text{BH}^+$  αναφέρεται ως το συζυγές οξύ της βάσης. Για κάθε ζεύγος συζυγών οξέων-βάσεων στους 25 °C ισχύει ότι  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$ .

Τα διπρωτικά οξέα έχουν την δυνατότητα παροχής δύο  $\text{H}^+$  και γι' αυτό εμφανίζουν δύο στάδια διάστασης με αντίστοιχες  $K_{a1}$  και  $K_{a2}$  ενώ τα τριπρωτικά έχουν και τρίτο στάδιο διάστασης με  $K_{a3}$ . Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις διαστάσεις των βάσεων.

Ως προς την σχετική ισχύ μεταξύ διμερών οξέων και μεταξύ οξυγονούχων οξέων ισχύουν οι εξής κανόνες:

- Η ισχύς ενός διμερούς οξέος, HA, αυξάνεται σε μια περίοδο από αριστερά προς τα δεξιά και σε μια ομάδα από πάνω προς τα κάτω.
- Μεταξύ δύο οξυγονούχων οξέων, που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων οξυγόνου και των οποίων τα κεντρικά άτομα ανήκουν στην ίδια ομάδα, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει το μικρότερο κεντρικό άτομο.
- Μεταξύ δύο οξυγονούχων οξέων, που έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων οξυγόνου και των οποίων τα κεντρικά άτομα ανήκουν στην ίδια περίοδο, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει το μεγαλύτερο κεντρικό άτομο.
- Μεταξύ δύο οξυγονούχων οξέων, που έχουν το ίδιο κεντρικό άτομο, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει τα περισσότερα άτομα οξυγόνου.

Όταν ένα άλας διαλύεται στο νερό, τότε αν κάποιο από τα ιόντα του προέρχεται από ασθενές οξύ ή από ασθενή βάση, το ιόν αυτό θα αντιδράσει με μόριο του νερού και θα δώσει το ασθενές οξύ ή την ασθενή βάση από την οποία προέρχεται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υδρόλυση του άλατος και έχει σαν αποτέλεσμα το διάλυμα να μην έχει ουδέτερο pH. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης του ιόντος με το νερό,  $K_h$ , ονομάζεται σταθερά υδρόλυσης του άλατος. Τα άλατα, που προέρχονται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση δεν υδρολύονται, γι' αυτό και τα υδατικά τους διαλύματα έχουν ουδέτερο pH.

Ρυθμιστικό ονομάζεται το διάλυμα, που περιέχει ένα ασθενές οξύ (ή μια ασθενή βάση) και κάποιο άλας του (της) με ισχυρή βάση (ισχυρό οξύ), π.χ οξικό οξύ και οξικό νάτριο ή υδροξείδιο του αμμωνίου και χλωριούχο αμμώνιο ή ακόμη υδρογονο-φωσφορικό νάτριο και διυδρογονο-φωσφορικό νάτριο. Το διάλυμα αυτό έχει pH, που δίνεται από την σχέση των Henderson-Hasselbach:  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{άλας}]}{[\text{οξύ}]}\right)$  ή αντίστοιχα  $pH = pK_b + \log\left(\frac{[\text{βάση}]}{[\text{άλας}]}\right)$ . Ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει την ιδιότητα να μην μεταβάλλεται σημαντικά η τιμή του pH του, όταν προστεθούν σ' αυτό μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες είτε ισχυρού οξέος είτε ισχυρής βάσης. Η ποσότητα σε moles ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, που πρέπει να προστεθεί σε 1L ρυθμιστικού διαλύματος ώστε να μεταβληθεί η τιμή του pH κατά μια μονάδα, ονομάζεται ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος.

Όταν ένα δυσδιάλυτο άλας,  $B_bA_a$ , προστεθεί σε νερό και ένα μέρος του σχηματίζει κορεσμένο διάλυμα ενώ το υπόλοιπο σχηματίζει ίζημα, τότε θα έχει αποκατασταθεί ετερογενής ισορροπία μεταξύ του ιζήματος και των ιόντων στο διάλυμα για την οποία θα ισχύει:  $K_{SP} = [A]^a[B]^b$ , όπου η σταθερά  $K_{SP}$  ονομάζεται σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του άλατος και χρησιμοποιείται σαν κριτήριο για το αν θα σχηματιστεί ή όχι ίζημα άλατος  $B_bA_a$  από την αντίδραση π.χ. ενός οξέος και μιας βάσης,  $H_bA$  και  $B(OH)_a$  αντίστοιχα: αν οι συγκεντρώσεις των A και B είναι τέτοιες ώστε  $[A]^a[B]^b > K_{SP}$ , τότε θα σχηματιστεί ίζημα και μάλιστα σε ποσότητα τόση ώστε τα εναπομείναντα στο διάλυμα  $A^{b-}$  και  $B^{a+}$  να ικανοποιούν την σχέση του γινομένου διαλυτότητας, αν  $[A]^a[B]^b = K_{SP}$ , τότε θα σχηματιστεί κορεσμένο διάλυμα χωρίς ίζημα και αν  $[A]^a[B]^b < K_{SP}$  το διάλυμα θα είναι ακόρεστο.

Αν σ' ένα διάλυμα ενός άλατος προστεθεί είτε άλλο άλας είτε οξύ είτε βάση, που έχει κοινό ιόν με το άλας, τότε η διαλυτότητα του άλατος θα μειωθεί βάσει της αρχής του Le Chatelier. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επίδραση κοινού ιόντος.

Σύμπλοκες ενώσεις (ενώσεις συναρμογής) ονομάζονται όσες έχουν τουλάχιστον ένα σύμπλοκο μόριο ή ιόν, αποτελούμενο από ένα άτομο ή ιόν μετάλλου ενωμένο με

συγκεκριμένο αριθμό (αριθμός συναρμογής) άλλων μη μεταλλικών μορίων ή ιόντων (υποκαταστατών, συναρμοτών), τα οποία μπορούν να δώσουν ένα τουλάχιστον ζεύγος ηλεκτρονίων προς δημιουργία ημιπολικού δεσμού με το άτομο ή το ιόν του μετάλλου. Ουσίες που είναι δότες ζεύγους ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως βάσεις κατά Lewis ενώ αυτές, που δρουν ως δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως οξέα κατά Lewis. Ο σχηματισμός ενός συμπλόκου φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας, της οποίας η σταθερά,  $K_{form}$ , ονομάζεται σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου.