

**Τ.Ε.Ι. ΑΘΗΝΑΣ**  
**Τμήμα Οινολογίας και Τεχνολογίας Ποτών**

**ΓΕΝΙΚΗ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ**  
**Σημειώσεις θεωρίας**

- Αέρια κατάσταση της ύλης
  - Μοριακά τροχιακά
- Διαμοριακές δυνάμεις σε υγρά και στερεά
- Ενώσεις συναρμογής ή σύμπλοκες ενώσεις
- Στοιχεία των ομάδων 1, 2 & 13 του Π.Π.
- Στοιχεία των ομάδων 14 & 15 του Π.Π.
- Στοιχεία των ομάδων 16 & 17 του Π.Π.
- Στοιχεία των ομάδων 4 έως 10 του Π.Π.
- Στοιχεία των ομάδων 11 & 12 του Π.Π.
- Μεταθετικές και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

**Σπύρος Π. Παπακωνσταντίνου**  
**Επίκουρος Καθηγητής**

# ΓΕΝΙΚΗ & ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

## Συμπληρωματικές σημειώσεις θεωρίας

### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΑΕΡΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ-----	1
2. ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ-----	4
3. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΤΑ ΣΤΕΡΕΑ-----	8
4. ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ή ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ-----	11
5. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 1, 2 & 13 ΤΟΥ Π.Π. -----	16
6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 14 & 15 ΤΟΥ Π.Π. -----	25
7. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 16 & 17 ΤΟΥ Π.Π. -----	35
8. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 4 ΕΩΣ 10 ΤΟΥ Π.Π. -----	41
9. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 11 & 12 ΤΟΥ Π.Π. -----	46
10. ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΕΣ & ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ-----	52

- Βιβλιογραφία.

## 1. Η ΑΕΡΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΎΛΗΣ

Στις κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ( $P=1\text{Atm}$ ,  $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}=298\text{ K}$ ) οι μιν ιοντικές ενώσεις βρίσκονται σε στερεά κατάσταση, οι δε μοριακές ενώσεις απαντούν και στις τρεις καταστάσεις της ύλης.

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

**Στοιχεία**, που απαντούν ως αέρια είναι:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ .

**Συνήθεις ενώσεις**, που απαντούν ως αέρια, είναι:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  ( $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Μερικά γενικά χαρακτηριστικά των αερίων είναι, ότι:**

- είναι η πλέον συμπιεστή μορφή της ύλης.
- δεν έχουν σταθερό όγκο και σχήμα.
- έχουν πολύ μικρότερες τιμές πυκνοτήτων από τα υγρά και τα στερεά.
- αναμιγνύονται πλήρως μεταξύ τους, αν βρεθούν στον ίδιο χώρο, διότι τα σωματίδιά τους βρίσκονται σε διαρκή κίνηση.

Λόγω της διαρκούς κίνησης τα σωματίδια των αερίων συγκρούονται με τα τοιχώματα των δοχείων, που τα περιέχουν, και οι συγκρούσεις αυτές γίνονται συνολικά αντιληπτές ως **πίεση** επί των τοιχωμάτων.

Αν και στο **S.I.** η μονάδα πίεσης είναι το **pascal**,  $1\text{ Pa} = 1\text{ N/m}^2$ , συνήθως χρησιμοποιείται η **ατμόσφαιρα**,  $1\text{ Atm} = 760\text{ torr (mmHg)} = 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ .

Ως **ΙΔΑΝΙΚΟ** 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)
- ◆ Από τον νόμο του Avogadro προκύπτει, ότι σε δεδομένες τιμές **P** και **T** μια ποσότητα  $n$  moles οποιουδήποτε αερίου καταλαμβάνει συγκεκριμένο όγκο **V**, η τιμή του οποίου για τις κανονικές συνθήκες **P**, **T** και για ποσότητα **ενός mole** είναι  $V \cong 22,4\text{ L}$ .
- ◆ Σε όλους τους υπολογισμούς, που αφορούν στην χρήση νόμων των αερίων, η θερμοκρασία πρέπει να εκφράζεται σε **Kelvin**.

Ως συνδυασμός των νόμων των ιδανικών αερίων προκύπτει η **καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων**:  $P V = n R T$

όπου  $R$  (παγκόσμια σταθερά των αερίων) =  $8,31 \text{ m}^3 \text{ Pa/mol K} = 0,082 \text{ L Atm/mol K}$ .

Από την καταστατική εξίσωση προκύπτει η παρακάτω σχέση, που εκφράζει την **γραμμομοριακή μάζα** ενός αερίου:

$$M(\text{g/mol}) = d R T / P,$$

όπου  $d$  η πυκνότητα του αερίου για τα δεδομένα  $P$  και  $T$ .

Η συμπεριφορά ενός αερίου πλησιάζει την ιδανική σε συνθήκες κατά το δυνατόν απομακρυσμένες από τις συνθήκες υγροποίησής του (δηλαδή σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες).

Σε μίγμα 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** γνωστό ως **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 αερίου και βασίζεται στις εξής **παραδοχές**:

- Τα σωματίδια βρίσκονται σε μέσες αποστάσεις μεταξύ τους πολύ μεγαλύτερες από το μέγεθός τους.
- Τα σωματίδια έχουν υπολογίσιμη μάζα αλλά αμελητέο όγκο.
- Τα σωματίδια βρίσκονται σε συνεχή και τυχαία κίνηση, συχνά δε συγκρούονται μεταξύ τους τελείως ελαστικά.
- Δεν ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις.

Η **καμπύλη κατανομής των ταχυτήτων** (καμπύλη του Maxwell) δείχνει για συγκεκριμένη κάθε φορά θερμοκρασία, το πλήθος των σωματιδίων, που έχουν δεδομένη τιμή ταχύτητας ανεξάρτητα από την διεύθυνση της κίνησης.

Λόγω του ότι η **θερμοκρασία ενός αερίου εκφράζει την μέση κινητική ενέργεια των σωματιδίων του**, όπως αυτό αποδίδεται με την σχέση:

$\overline{K} (\text{m}^2/\text{s}^2) = 3 R T / 2$ , όπου  $\mathcal{N}$  (αριθμός του Avogadro) =  $6,022 \times 10^{23}$  **σωματίδια/mol**,

αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό των σωματιδίων, που κινούνται με μεγαλύτερες ταχύτητες (**εικόνα 1**).

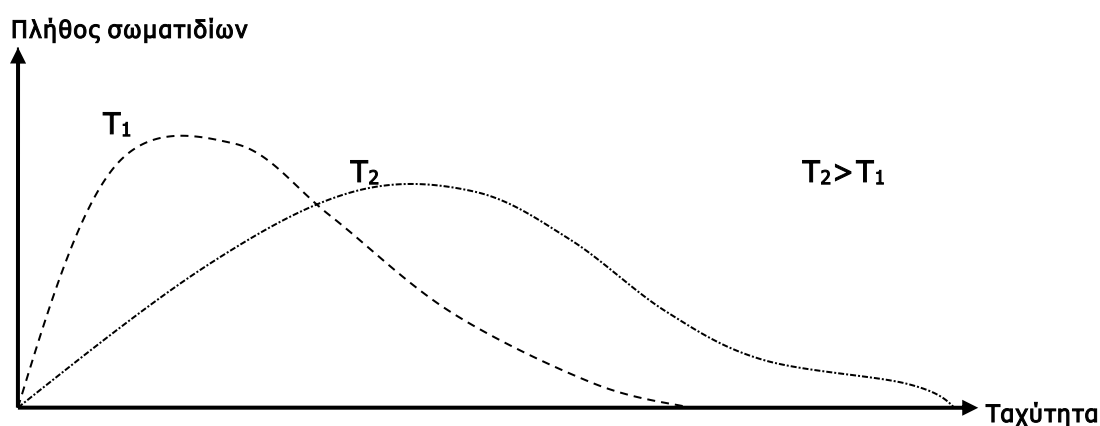
Ως **μέσο ελεύθερο βήμα** ορίζεται η μέση απόσταση, που διανύει ένα σωματίδιο αερίου, μεταξύ δύο διαδοχικών συγκρούσεων με άλλα σωματίδια ή με τα τοιχώματα του δοχείου. Το μέσο ελεύθερο βήμα είναι αντιστρόφως ανάλογο της πυκνότητας του αερίου.

**Διάχυση** (diffusion) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο αυθόρμητα δύο αέρια αναμιγνύονται βαθμιαία.

**Διαπίδωση** (effusion) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο τα σωματίδια ενός αερίου κινούνται υπό πίεση διαμέσου ενός πολύ μικρού ανοίγματος (πόρου).

Και τα δύο παραπάνω φαινόμενα αποδεικνύουν την τυχαία κίνηση των σωματιδίων του αερίου και υπακούουν στους **νόμους του Graham**, όπου για δύο αέρια **1** και **2** ισχύει:

$v_1/v_2 = (\mathcal{M}_2/\mathcal{M}_1)^{1/2}$ ,  $t_1/t_2 = (\mathcal{M}_1/\mathcal{M}_2)^{1/2}$ , όπου σαν ταχύτητα  $v$  λαμβάνεται συνήθως η ρίζα του μέσου τετραγώνου των ταχυτήτων (root mean square – RMS),  $\mathcal{M}$  είναι η γραμμομοριακή μάζα (g/mol) και  $t$  ο χρόνος.



ΕΙΚΟΝΑ 1

Η συμπεριφορά των **πραγματικών αερίων** χαρακτηρίζεται από τον **ΜΗ αμελητέο όγκο** των σωματιδίων τους σε σύγκριση με τον όγκο του δοχείου (γεγονός που επηρεάζει τον διαθέσιμο προς κίνηση χώρο εντός του δοχείου) καθώς και από τις **υπαρκτές διαμοριακές δυνάμεις**, που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων του αερίου (γεγονός που επηρεάζει την πίεση στα τοιχώματα του δοχείου) και εκφράζεται από την **καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων** (εξίσωση του Van der Waals), η οποία είναι μια «διορθωμένη» εξίσωση των ιδανικών αερίων ώστε να λαμβάνονται υπόψη οι δύο παραπάνω παράμετροι, που προκαλούν την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά:

$$(P + a n^2/V^2) (V - bn) = n R T,$$

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.

## 2. ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

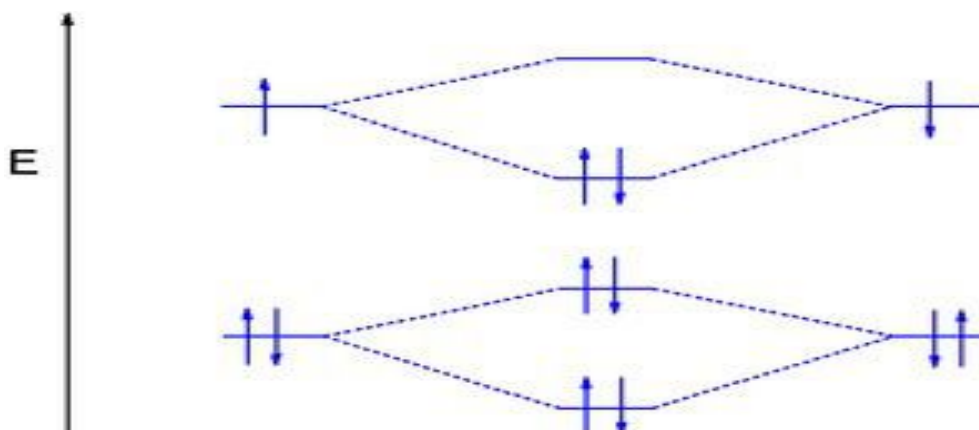
**2.1 Η έννοια των μοριακών τροχιακών:** Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital Theory) είναι η δεύτερη μετά τη θεωρία σθένους-δεσμού (VBT), που βασίζεται στην κυματομηχανική. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή ηλεκτρόνια ενός μορίου ή ιόντος δεν θεωρούνται ότι ανήκουν σε συγκεκριμένα άτομα, που συμμετέχουν σ' ένα δεσμό, αλλά ότι κινούνται υπό την επήρεια των πυρήνων του συστήματος εντός αυτού. Τα ηλεκτρόνια αυτά, που αρχικά ανήκαν σε ξεχωριστά άτομα, θεωρούνται πλέον ως κύματα, που συμβάλλουν στη δημιουργία νέων πιθανών ενεργειακών καταστάσεων οδηγώντας ακολούθως στη δημιουργία ή όχι χημικών δεσμών.

Οι πιθανές αυτές ενεργειακές καταστάσεις, οι οποίες δημιουργούνται καθώς δυο άτομα πλησιάζουν το ένα το άλλο και τα ηλεκτρονιακά τους νέφη αλληλεπιδρούν, είναι τα **μοριακά τροχιακά**, τα οποία κατατάσσονται σε χαμηλής στάθμης ενέργειας **δεσμικά** (bonding), υψηλής στάθμης ενέργειας **αντιδεσμικά** (anti-bonding) και σε ενδιάμεσης των προηγούμενων στάθμης ενέργειας **μη δεσμικά** (non-bonding) μοριακά τροχιακά (εικόνα 2.1a).

Για τα σχηματιζόμενα μοριακά τροχιακά ισχύει ότι το πλήθος τους είναι ίσο με το πλήθος των αρχικών ατομικών τροχιακών, από τα οποία προήλθαν, το σχήμα τους όμως είναι διαφορετικό από αυτό των αρχικών. Τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πρώτα τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις ακολουθώντας την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund. Τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται σε δεσμικά μοριακά τροχιακά, συμβάλλουν στη δημιουργία δεσμού και τη σταθεροποίηση του συστήματος αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των πυρήνων ενώ τα ευρισκόμενα σε αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ηλεκτρόνια τείνουν να αποσταθεροποιήσουν το σύστημα μειώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των πυρήνων.

Η **τάξη δεσμού** (απλός, διπλός, τριπλός) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{ΤΑΞΗ ΔΕΣΜΟΥ} = (\text{e ΣΕ ΔΕΣΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ} - \text{e ΣΕ ΑΝΤΙΔΕΣΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ}) / 2.$$



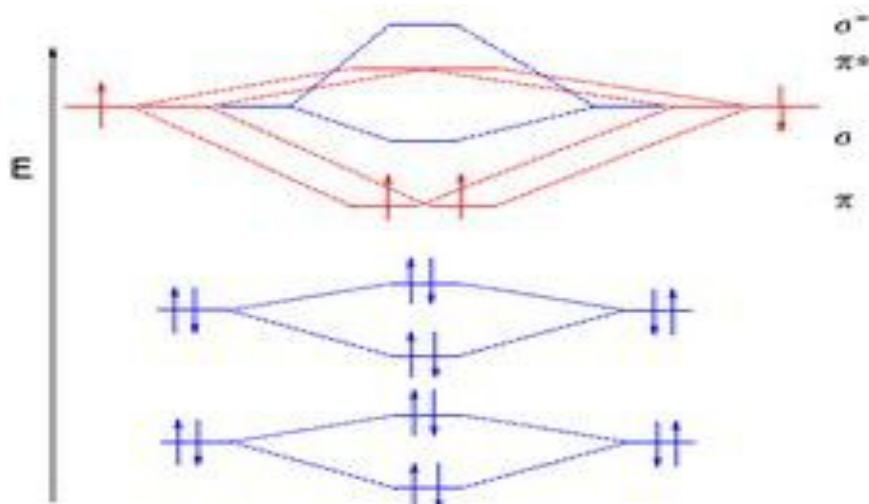
**ΕΙΚΟΝΑ 2.1**

(wikipedia.org)

**Το μόριο Li<sub>2</sub>**

Από την αλληλεπίδραση π.χ. δυο  $2s$  ατομικών τροχιακών ή δυο  $2p$  ατομικών τροχιακών, τα οποία αλληλοεπικαλύπτονται κατά τον άξονα συμμετρίας τους, προκύπτουν αντίστοιχα: στην πρώτη περίπτωση ένα δεσμικό τροχιακό με συμβολισμό  $\sigma_{2s}$  και ένα αντιδεσμικό τροχιακό με συμβολισμό  $\sigma^*_{2s}$  ενώ στη δεύτερη περίπτωση ένα δεσμικό τροχιακό με συμβολισμό  $\sigma_{2p}$  και ένα αντιδεσμικό με συμβολισμό  $\sigma^*_{2p}$ .

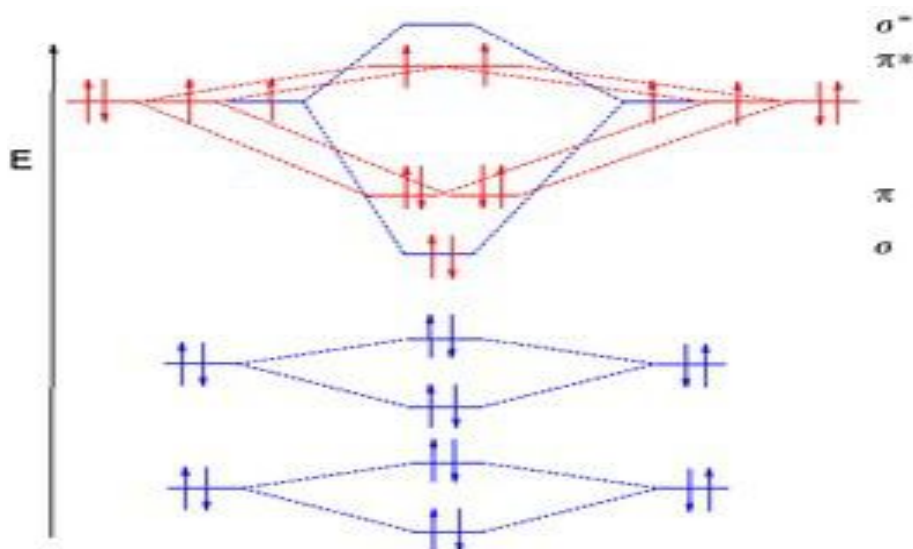
Όταν δυο  $2p$  ατομικά τροχιακά αλληλοεπικαλύπτονται με τους άξονες συμμετρίας τους παράλληλους, τότε πάλι δημιουργούνται ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό τροχιακό αλλά με συμβολισμούς  $\pi_{2p}$  και  $\pi^*_{2p}$  αντίστοιχα (εικόνες 2.1β,γ).



**ΕΙΚΟΝΑ 2.1β**

(wikipedia.org)

**Το μόριο  $B_2$**



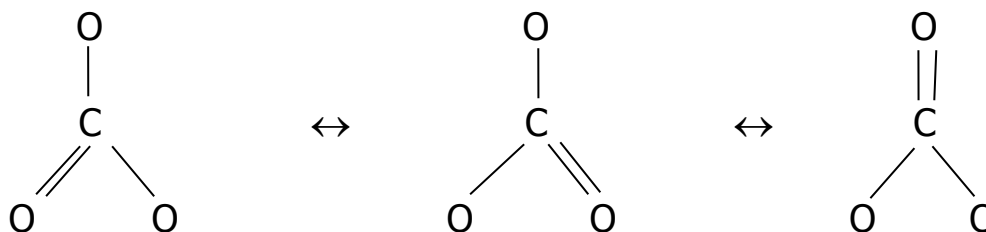
**ΕΙΚΟΝΑ 2.1γ**

(wikipedia.org)

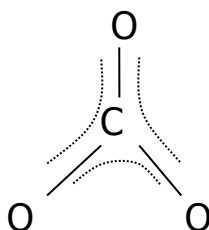
**Το μόριο  $O_2$**

**2.2 Μη-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά:** Τα μη-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (delocalized molecular orbital) σχηματίζονται από  $p$  τροχιακά γειτονικών ατόμων, των οποίων τα ηλεκτρόνια κινούμενα ελεύθερα στο μόριο ή στο ιόν σχηματίζουν **πολυκεντρικούς δεσμούς** (μεταξύ περισσότερων των δύο ατόμων), οι οποίοι προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο μόριο ή το ιόν. Με την θεωρία των μη-εντοπισμένων μοριακών τροχιακών εξηγείται καλύτερα το φαινόμενο του συντονισμού (resonance) σε μερικά μόρια και ιόντα.

Π.χ. το ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$  θεωρείται ότι εμφανίζει συντονισμό μεταξύ των μορφών:



Από τα πειραματικά δεδομένα όμως κανένας δεσμός στο ιόν αυτό δεν είναι ούτε μονός (single) ούτε διπλός (double) αλλά κάτι ενδιάμεσο και γι' αυτό θα πρέπει να συμβολίζεται ως:



Η **τάξη δεσμού** (bond order) μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω μέθοδο:

- Βρίσκουμε το βασικό σχήμα του μορίου ή του ιόντος πειραματικά ή μέσω του μοντέλου **VBT** από τον αριθμό των  $\sigma$  δεσμών και των ελευθέρων ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου.
- Αθροίζουμε τα  $e$  των εξωτερικών στιβάδων όλων των ατόμων και προσθέτουμε ή αφαιρούμε  $e$  για τα ιόντα.
- Υπολογίζουμε τα  $e$  των  $\sigma$  δεσμών και των μονήρων ζευγών και αφαιρώντας τα από το σύνολο, προσδιορίζουμε τα  $e$ , που μπορούν να συμμετάσχουν σε  $\pi$  δεσμούς.
- Βρίσκουμε τα ατομικά τροχιακά, που μπορούν να δώσουν  $\pi$  δεσμούς και τα συνδυάζουμε ώστε να πάρουμε ίσο αριθμό μοριακών τροχιακών, τα οποία θεωρούνται **ΜΗ-ΕΝΤΟΠΙΣΜΕΝΑ**. Ξεχωρίζουμε πόσα θα είναι δεσμικά πόσα αντιδεσμικά και πόσα μη δεσμικά και τα συμπληρώνουμε με τα διαθέσιμα  $e$  για να μπορεί να υπολογιστεί η συνολική επιπλέον τάξη δεσμού στο μόριο ώστε διαιρούμενη με το πλήθος των υπάρχοντων  $\sigma$  δεσμών να μας δώσει την επιπλέον τάξη δεσμού μεταξύ των ατόμων.

Η μέθοδος αυτή εφαρμοζόμενη στο ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$ , το οποίο δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες, μας δίνει:

Σχήμα επίπεδο τριγωνικό (υβριδισμός  $sp^2$ ).

Αθροισμα  $e$  στις εξωτερικές στιβάδες:  $4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ .

Εξί  $e$  για τους 3  $\sigma$  δεσμούς και  $3 \times 2 \times 2 = 12$   $e$  για τα μονήρη ζεύγη των ατόμων  $O$ , δηλαδή σύνολο 18  $e$ , επομένως υπάρχουν 6  $e$  διαθέσιμα για  $\pi$  δεσμούς.

Τα διαθέσιμα για  $\pi$  δεσμούς ατομικά τροχιακά είναι το  $2p_z$  του ατόμου του  $C$  και τα τρία  $2p_z$  των ατόμων του  $O$ . Αρα δημιουργούνται τέσσερα  $\pi$  τροχιακά και διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- είτε τα δύο είναι δεσμικά και τα δύο είναι αντιδεσμικά
- είτε το ένα είναι δεσμικό (bonding), ακολουθούν δυο εκφυλισμένα (ίσης ενέργειας) μη-δεσμικά (non-bonding) και τέλος ένα αντιδεσμικό (anti-bonding).

Εφόσον όμως το ιόν **δεν** εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες, συμβαίνει η δεύτερη περίπτωση, γιατί σ' αυτήν δεν έχουμε μονήρη  $e$ .

Επομένως τα  $e$  μοιράζονται ως εξής: 2 στο δεσμικό, από 2 σε καθένα από τα μη δεσμικά και κανένα στο αντιδεσμικό.

Αυτό σημαίνει μια επιπλέον τάξη δεσμού  $[(2 - 0)/2]$  μοιρασμένη στους 3 υπάρχοντες  $\sigma$  δεσμούς άρα τελικά η συνολική τάξη δεσμού μεταξύ του ατόμου του  $C$  και καθενός ατόμου  $O$  είναι  $4/3 = 1 + 1/3 \cong 1,33$ .

Ανάλογα ερμηνεύονται περιπτώσεις μορίων και ιόντων, όπως π.χ. τα:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

### **3. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΤΑ ΣΤΕΡΕΑ**

Η βασική διαφορά της αέριας κατάστασης της ύλης από την στερεή και την υγρή είναι η απόσταση μεταξύ των δομικών τους μονάδων. Τα υγρά και τα στερεά λόγω της μικρής αυτής απόστασης δεν εμφανίζουν συμπιεστότητα και το φαινόμενο της διάχυσης γίνεται στα υγρά με αργό ρυθμό, στα δε στερεά είναι σχεδόν ανύπαρκτο στις κανονικές συνθήκες.

Διαμοριακές (intermolecular) λέγονται οι δυνάμεις, οι οποίες δρουν μεταξύ μορίων ή μεταξύ μορίων και ιόντων και γενικά είναι πολύ ασθενέστερες από τις δυνάμεις δεσμών.

Οι δυνάμεις μεταξύ δύο διπόλων και μεταξύ ιόντος και διπόλου έλκουν μόρια, που εμφανίζουν διπολική ροπή, μεταξύ τους ή προς ιόντα αντίστοιχα.

Οι **δυνάμεις διασποράς** (δυνάμεις London) είναι το αποτέλεσμα των παροδικών και στιγμιαία εμφανιζόμενων διπολικών ροπών, που επάγονται σε μη πολικά μόρια. Είναι δυνάμεις μεταξύ «στιγμιαίων» διπόλων και «επαγομένων» διπόλων και η ισχύς τους αυξάνεται αυξανόμενου του ηλεκτρονικού νέφους των σωματιδίων.

Συνολικά οι παραπάνω δυνάμεις αναφέρονται ως **δυνάμεις Van der Waals**.

Ο **δεσμός υδρογόνου** είναι μια σχετικά ισχυρή δύναμη, που δρά μεταξύ ενός ατόμου **H**, το οποίο συμμετέχει σε πολικό δεσμό και ενός εκ των ηλεκτροαρνητικών ατόμων **F, O, N**.

Ιδιότητες, που εξαρτώνται σημαντικά από τις διαμοριακές δυνάμεις, είναι η διατήρηση του όγκου και του σχήματος, η επιφανειακή τάση, η ευκολία εξάτμισης (για τα υγρά) και εξάχνωσης (για τα στερεά).

Τα υγρά τείνουν να αποκτήσουν γεωμετρικό σχήμα σφαίρας, που αντιστοιχεί στην μικρότερη συνολική επιφάνεια για δεδομένο όγκο. Η **επιφανειακή τάση** (surface tension) ενός υγρού είναι ένα μέτρο της ενέργειας, που χρειάζεται για να εκτείνουμε την επιφάνειά του. Ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις οδηγούν σε μεγαλύτερη επιφανειακή τάση.

Ένα υγρό θεωρείται ότι διαβρέχει μια επιφάνεια, όταν οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων του, οι δυνάμεις **συνохής** (cohesion forces), είναι σχεδόν εξίσου ισχυρές με αυτές μεταξύ των σωματιδίων του και αυτών της επιφάνειας, τις δυνάμεις **συναφείας** (adhesion forces). Αν όμως οι δυνάμεις συναφείας είναι ασθενείς, δεν έχουμε διαβροχή της επιφάνειας.

Το **ιξώδες** (viscosity) ενός υγρού,  $\mu$  (N s/m<sup>2</sup>), είναι ένα μέγεθος, που εκφράζει την αντίσταση του υγρού στην ροή και είναι ανάλογο των διαμοριακών δυνάμεων.

Για δεδομένη ελεύθερη επιφάνεια η ταχύτητα εξάτμισης και εξάχνωσης είναι αντιστρόφως ανάλογες της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων στα σωματίδια της εξατμιζόμενης ή της εξαχνούμενης ουσίας.

Όταν ένα υγρό ή στερεό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με τους ατμούς του σε ένα κλειστό δοχείο, τότε η πίεση, την οποία ασκούν οι ατμοί στα τοιχώματα του δοχείου, ονομάζεται **τάση ατμών** (vapor pressure) της ουσίας στην συγκεκριμένη θερμοκρασία

μέτρησης. Η θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών ενός συστήματος υγρού/ατμών γίνεται ίση με την εξωτερική πίεση, που ασκείται στην ελεύθερη επιφάνειά του, αποτελεί το **σημείο βρασμού** (σημείο ζέσεως, boiling point) αυτού. Μια ουσία θεωρείται **πητική** (volatile), όταν η τάση ατμών της είναι «σημαντική» σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με τον **νόμο του Raoult** σε ένα **ιδανικό** υγρό διάλυμα δύο ή περισσοτέρων ουσιών η συνολική τάση ατμών  $P_T$  ισούται με το άθροισμα των μερικών τάσεων ατμών για κάθε ουσία και εκφράζεται από την σχέση:

$P_T = \sum P_i X_i$  ή ισοδύναμα:  $P_i = P_T X_i$ , όπου  $P_i$  και  $X_i$  είναι η μερική τάση ατμών και το γραμμομοριακό κλάσμα του  $i$  συστατικού.

Αν σε έναν πτητικό διαλύτη διαλύσουμε μια **μη πτητική** ουσία (δηλαδή  $P_{\text{διαλ. ουσίας}} \cong 0$ ), τότε η τάση ατμών του διαλύματος θα είναι:  $P_{\text{διαλύμ.}} = P_{\text{διαλύτη}} X_{\text{διαλύτη}}$  ή ισοδύναμα:  $P_{\text{διαλύμ.}} = P_{\text{διαλύτη}} (1 - X_{\text{διαλ. ουσίας}})$ , γεγονός που εξηγεί την ανύψωση του σημείου βρασμού στο διάλυμα σε σχέση με το σημείο βρασμού του διαλύτη.

Ένα διάλυμα θεωρείται **μη ιδανικό**, όταν **δεν** ακολουθεί τον νόμο του Raoult. Οι αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά οφείλονται στην ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων **A** του ενός συστατικού όπως και μεταξύ των σωματιδίων **B** του άλλου συστατικού του σε σύγκριση με την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων **A** και **B**.

Στην περίπτωση που οι δυνάμεις μεταξύ των A και μεταξύ των B είναι σαφώς ισχυρότερες από αυτές μεταξύ A και B, τα συστατικά του διαλύματος περνούν δυσκολότερα στην αέρια φάση με αποτέλεσμα η τάση ατμών του διαλύματος να εμφανίζει **αρνητική απόκλιση** από τον νόμο του Raoult και συνεπώς το διάλυμα να έχει **υψηλότερο σημείο βρασμού** από το αναμενόμενο ενώ στην περίπτωση που οι δυνάμεις μεταξύ των A και B είναι παρόμοιας ισχύος ή και ισχυρότερες από τις προηγούμενες, τα συστατικά του διαλύματος περνούν ευκολότερα στην αέρια φάση με αποτέλεσμα η τάση ατμών του διαλύματος να εμφανίζει **θετική απόκλιση** από τον νόμο του Raoult και συνεπώς το διάλυμα να έχει **χαμηλότερο σημείο βρασμού** από το αναμενόμενο.

Οι **στερεές ουσίες** διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις **κρυσταλλικές** (crystalline), όπου τα στοιχειώδη σωματίδια της ουσίας έχουν υψηλό βαθμό ομοιομορφίας στην διάταξή τους στον χώρο και τις **άμορφες** (amorphous), που εμφανίζουν σημαντικό βαθμό αταξίας στην δομή τους.

Σε ένα **κρυσταλλικό στερεό** οι θέσεις των σωματιδίων του αναπαριστώνται από ένα **πλέγμα**, ένα τρισδιάστατο σύστημα σημείων, όπου κάθε σημείο παριστά το κέντρο του σωματιδίου (ατόμου, μορίου ή ιόντος). Η μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα ενός κρυσταλλικού πλέγματος ονομάζεται **στοιχειώδης γεωμετρική κυψέλη**.

Η δομή ενός κρυσταλλικού στερεού προσδιορίζεται πειραματικά με την διάθλαση, που αυτό προκαλεί στις ακτίνες **X**. Αν **d** είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων, **λ** είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και **θ** είναι οι γωνίες πρόσπτωσης και διάθλασης, τα μεγέθη αυτά συνδέονται με την **σχέση του Bragg**:  $n \lambda = 2d \eta \mu \theta$ , όπου **n** ακέραιος αριθμός.

Υπάρχουν **επτά βασικά κρυσταλλικά συστήματα**: κυβικό, τετραγωνικό, ορθορομβικό, μονοκλινές, τρικλινές, ρομβοεδρικό, εξαγωνικό και με τις παραλλαγές αυτών έχουμε συνολικά **δεκατέσσερα είδη κρυσταλλικών πλεγμάτων**.

Ως **αριθμός σύνταξης** ή **αριθμός συναρμογής** (coordination number) ορίζεται ο μεγαλύτερος αριθμός γειτονικών σωματιδίων, που μπορεί να έχει ένα συγκεκριμένο σωματίδιο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Διαφορετικές ουσίες, που κρυσταλλώνονται στον ίδιο τύπο πλέγματος με την ίδια σωματιδιακή διεύθυνση, ονομάζονται **ισόμορφες ή ισομορφικές** ενώ μια ουσία, που μπορεί να κρυσταλλωθεί σε περισσότερες από μια διευθετήσεις, ονομάζεται **πολύμορφη ή πολυμορφική**.

Ανάλογα με τον τύπο των σωματιδίων τους και τις ασκούμενες διαμοριακές δυνάμεις τα κρυσταλλικά στερεά διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- **Ιοντικά**: Τα σωματίδια, που αποτελούν την κυψέλη, είναι ανιόντα και κατιόντα. Η ισχυρότερη δύναμη μεταξύ τους είναι η ηλεκτροστατική έλξη και τα στερεά αυτά είναι σκληρά, με μικρή θερμική αγωγιμότητα, υψηλό σημείο τήξεως και τα διαλύματα και τα τήγματα τους είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος (π.χ. NaCl, CaBr<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- **Μοριακά**: Οι δομικές μονάδες της κυψέλης είναι μόρια ή άτομα. Οι κυριαρχούσες δυνάμεις είναι: οι δυνάμεις London, οι δυνάμεις μεταξύ διπόλων και οι δεσμοί υδρογόνου. Τα στερεά αυτά είναι μαλακά, με μικρή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλά σημεία τήξεως (π.χ. P<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>).
- **Ομοιοπολικά**: Οι δομικές μονάδες είναι άτομα συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς. Είναι ουσίες πολύ σκληρές, με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (εκτός από τον γραφίτη), με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (εκτός από το διαμάντι), με υψηλά σημεία τήξεως (π.χ. SiO<sub>2</sub>) και δυσδιάλυτες.
- **Μεταλλικά**: Οι δομικές μονάδες είναι άτομα μετάλλων συνδεδεμένα με μεταλλικούς δεσμούς. Έχουν ευρύ φάσμα σκληρότητας και σημείων τήξεως, είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρικού ρεύματος.

Ως **άμορφες** χαρακτηρίζονται οι στερεές ουσίες, που δεν εμφανίζουν την εκτεταμένη, επαναλαμβανόμενη, τακτική δομή των κρυσταλλικών στερεών. Οι ουσίες αυτές συχνά αποτελούνται από μακριά, αλυσιδόμορφα μόρια, που «μπλέκονται» μεταξύ τους, όταν βρίσκονται στην υγρή φάση και δεν προλαβαίνουν να «τακτοποιηθούν» κατά την ψύξη, που οδηγεί στην στερεοποίηση. Γνωστότερα είδη άμορφων στερεών είναι τα διάφορα γυαλιά και πολλά πλαστικά. Τα άμορφα στερεά δεν έχουν σταθερό σημείο τήξεως και τα μόριά τους διατηρούν μια ελάχιστη ικανότητα να συνεχίζουν με πολύ αργό ρυθμό να «τακτοποιούνται» προς μια υψηλότερου βαθμού κρυσταλλικότητα, γεγονός που έχει αποδειχθεί με την χρήση ακτίνων **X** σε γυαλιά πολύ μεγάλης ηλικίας.

#### 4. ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ή ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ενώσεις συναρμογής (coordination compounds) ή σύμπλοκες ενώσεις (complex compounds) ονομάζονται οι ενώσεις, που αποτελούνται από ένα **κεντρικό άτομο ή ιόν**, το οποίο είναι ενωμένο με ορισμένο αριθμό άλλων ατόμων, μορίων ή ιόντων, τα οποία ονομάζονται **υποκαταστάτες ή συναρμοτές** (ligands). Ο αριθμός των υποκαταστατών σε μια ένωση συναρμογής μπορεί να είναι μεγαλύτερος από αυτόν, που προβλέπεται από το φορτίο του κεντρικού ιόντος ή από την θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα για μια απλή ένωση. Οι ιδιότητες, που έχει μια σύμπλοκη ένωση, είναι διαφορετικές από αυτές του κεντρικού ατόμου ή ιόντος και από αυτές των υποκαταστατών.

Οι δεσμοί, που αναπτύσσονται μεταξύ του κεντρικού μορίου ή ιόντος και των υποκαταστατών, ονομάζονται **δεσμοί συναρμογής** και είναι συνηθέστερα ημιπολικοί δεσμοί, στους οποίους ο υποκαταστάτης είναι ο δότης του ζεύγους των ηλεκτρονίων. Δηλαδή οι υποκαταστάτες είναι συνήθως βάσεις κατά Lewis ή αλλιώς **πυρηνόφιλα** (nucleophilic) αντιδραστήρια ενώ τα κεντρικά άτομα ή ιόντα είναι οξέα κατά Lewis ή αλλιώς **ηλεκτρονιόφιλα** (electroniophilic) αντιδραστήρια.

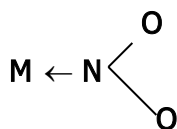
**Αριθμός συναρμογής** καθεμιάς συμπλόκου ένωσης ονομάζεται ο συνολικός αριθμός των δεσμών συναρμογής του κεντρικού ατόμου ή ιόντος (από 2 έως 12).

Στους υποκαταστάτες, που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα άτομα, το άτομο εκείνο το οποίο είναι ο δότης του ζεύγους των ηλεκτρονίων στον δεσμό συναρμογής ονομάζεται **κέντρο συναρμογής**.

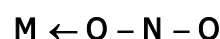
Το γεωμετρικό σχήμα, που προκύπτει από το κεντρικό άτομο ή ιόν και τα κέντρα συναρμογής, ονομάζεται γενικά **πολύεδρο συναρμογής** ενώ το σύνολο κεντρικού ατόμου ή ιόντος και υποκαταστατών αποτελεί την **σφαίρα συναρμογής** (coordination sphere).

Ο αριθμός των δεσμών συναρμογής, τους οποίους μπορεί να σχηματίσει ένας υποκαταστάτης, ονομάζεται **αριθμός δραστηκότητας** ή απλώς δραστηκότητα αυτού. Επομένως έχουμε μονοδραστηκούς ή μονοδοτικούς (monodentate) υποκαταστάτες ( $X^-$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ), διδραστηκούς ή διδοτικούς (bidentate) ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2N(CH_2)_2NH_2$ ), τριδραστηκούς ή τριδοτικούς (tridentate) κ.ο.κ.

Ενας υποκαταστάτης ονομάζεται **αμφιδραστηκός**, όταν έχει την δυνατότητα συναρμογής από διαφορετικά άτομά του κάθε φορά, οπότε οι ενώσεις συναρμογής, που προκύπτουν, εμφανίζουν **ισομέρεια σύνδεσης**. Π.χ.



Νιτρο- σύμπλοκο



Νιτρωδο- σύμπλοκο

Ο συμβολισμός μιας σύμπλοκης ένωσης γίνεται με την γραφή μέσα σε αγκύλες των συμβόλων πρώτα του κεντρικού ατόμου ή ιόντος και ακολούθως και κατ' αλφαβητική σειρά πρώτα των ιοντικών και μετά των ουδέτερων υποκαταστατών. Εξω από τις αγκύλες και πάνω δεξιά γράφεται το φορτίο της ένωσης (εφόσον είναι  $\neq 0$ ) το οποίον ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα των φορτίων όλων των ιόντων, άρα διακρίνουμε ανιονικές, κατιονικές και ουδέτερες σύμπλοκες ενώσεις.

Μια σύμπλοκη ένωση ονομάζεται **διπυρηνική ή πολυπυρηνική**, όταν περιλαμβάνει δύο ή περισσότερα κεντρικά άτομα αντίστοιχα (π.χ.  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ) ενώ **βοτρυοειδής** σύμπλοκη ένωση (cluster complex) ονομάζεται η διπυρηνική ή πολυπυρηνική σύμπλοκη ένωση, στήν οποία υπάρχει δεσμός μετάλλου-μετάλλου (π.χ.  $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ).

**Χηλικές ενώσεις** (chelate compounds) ονομάζονται οι σύμπλοκες ενώσεις στις οποίες το κεντρικό άτομο ή ιόν σχηματίζει δακτύλιο με έναν τουλάχιστον υποκαταστάτη. Για να συμβεί αυτό θα πρέπει ο υποκαταστάτης να είναι τουλάχιστον διδραστικός και να έχει την κατάλληλη στερεοχημική δομή. Συνηθέστεροι δακτύλιοι είναι οι πενταμελείς και οι εξαμελείς.

Κατά την διάλυση ενός άλατος στο νερό τα ιόντα του μετάλλου εφυδατώνονται, δηλαδή σχηματίζουν σύμπλοκο ιόν με υποκαταστάτες μόρια του νερού. Αν στο διάλυμα αυτό προστεθεί κάποια άλλη ουσία, η οποία μπορεί και αυτή να δράσει σαν υποκαταστάτης, τότε ενδέχεται να λάβει χώρα σταδιακή αντικατάσταση των μορίων του νερού από τον νέο υποκαταστάτη.

Εφαρμόζοντας τον νόμο της δράσεως των μαζών για κάθε στάδιο αντικατάστασης ενός μορίου ή ιόντος ή ατόμου του αρχικού υποκαταστάτη από ένα άτομο ή μόριο ή ιόν του νέου υποκαταστάτη λαμβάνουμε τις διαδοχικές σταθερές χημικής ισορροπίας  $K_1, K_2, \dots, K_n$ . Το γινόμενο όλων αυτών των διαδοχικών σταθερών ισούται με την **ολική σταθερά σχηματισμού ή ολική σταθερά σταθερότητας,  $K_f$** , της νέας συμπλόκου ενώσεως. Η σταθερά ισορροπίας, που προκύπτει κατά την αντίστροφη πορεία, για την διάσπαση μιας σύμπλοκης ένωσης, ονομάζεται **σταθερά ασταθείας  $K_{inst}$**  αυτής και ισούται με  $1/K_f$ .

Η σταθερότητα μιας συμπλόκου ενώσεως ευνοείται από την υψηλή πυκνότητα φορτίου του κεντρικού ατόμου, την αυξημένη ισχύ ως βάσεων κατά Lewis των υποκαταστατών και την δημιουργία χηλικού δακτυλίου.

Ως προς την σταθερότητά τους διακρίνουμε τις ενώσεις συναρμογής σε:

- **Θερμοδυναμικώς σταθερές και ασταθείς**, όπου σταθερές είναι εκείνες κατά των σχηματισμό των οποίων έχει απελευθερωθεί αρκετή ενέργεια ώστε να μην αντιδρούν εύκολα με κάποια άλλη ουσία για να δώσουν νέες σύμπλοκες ενώσεις με ακόμη χαμηλότερη ενέργεια ενώ οι ασταθείς αντιδρούν εύκολα με άλλες ουσίες προς σχηματισμό νέων σταθερότερων ενώσεων.
- **Κινητικώς σταθερές και ασταθείς**, όπου σταθερές ή αδρανείς (inert complex) είναι εκείνες οι οποίες ανταλλάσσουν με πολύ μικρή ταχύτητα τους υποκατα-

στάτες τους προς δημιουργία νέων ενώσεων ενώ όσες εμφανίζουν την αντίθετη συμπεριφορά ονομάζονται ασταθείς ή δραστικές (labile complex).

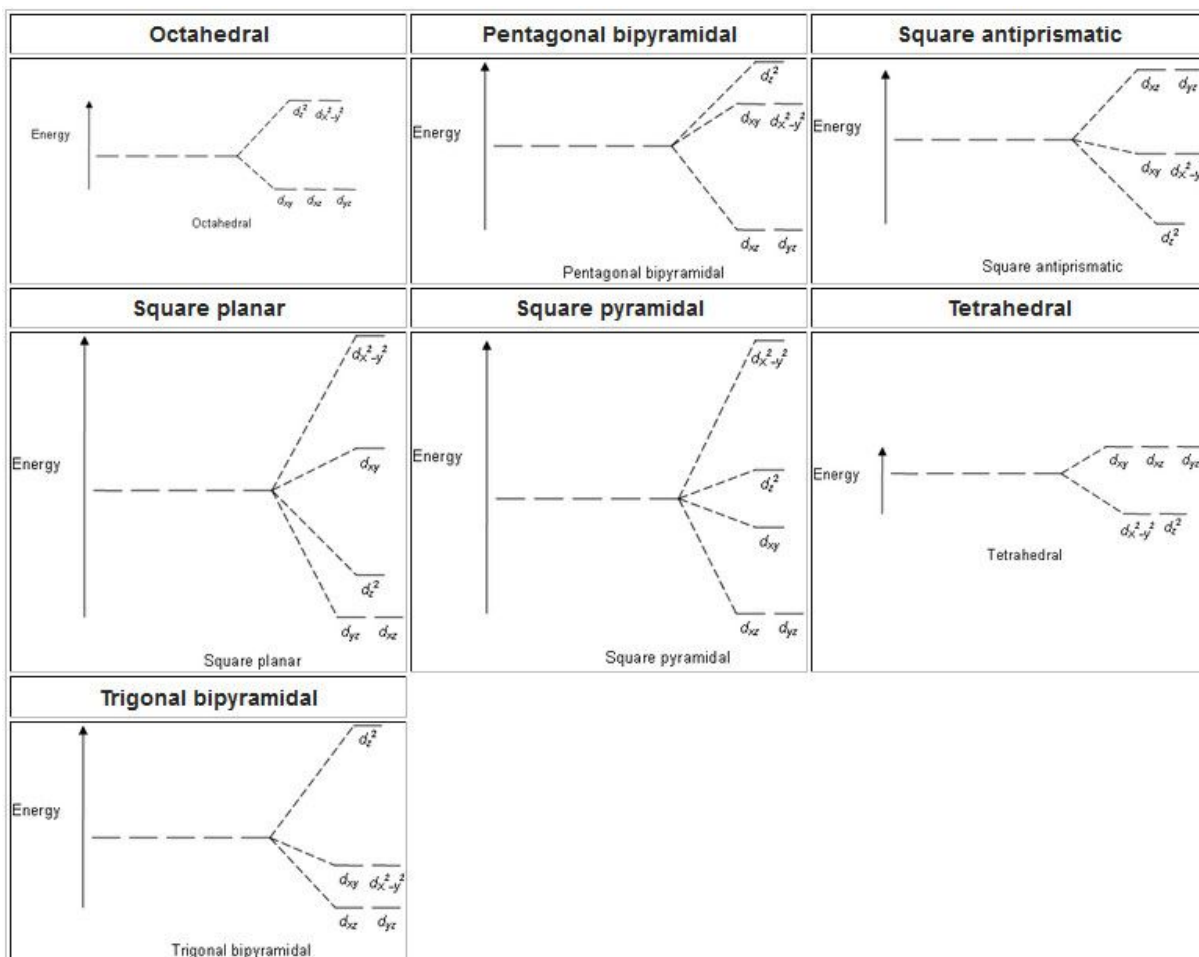
\*[Ένα κριτήριο, όχι απόλυτο, για την πρόβλεψη της σταθερότητας μιας ένωσης συναρμογής ή για την σύγκριση ως προς την σταθερότητα δύο τέτοιων ενώσεων είναι ο λεγόμενος **αποτελεσματικός ατομικός αριθμός** (Effective Atomic Number - **EAN**) της κάθε ένωσης συναρμογής, ο οποίος προκύπτει από την επέκταση της θεωρίας των οκτάδων, που είχε εισαχθεί από τον Lewis για τα μόρια και τα ιόντα, στις σύμπλοκες ενώσεις από τον Sidgwick. Ο Sidgwick πρεσβεύει ότι σταθερά σύμπλοκα σχηματίζονται, όταν το άθροισμα των ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου ή ιόντος και αυτών που προσφέρουν συνολικά οι υποκαταστάτες ισούται με τον συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων, που έχει κάποιο από τα ευγενή αέρια (Ne=10, Ar=18, Kr=36, Xe=54, Rn=86). Το κριτήριο όμως αυτό αφενός δεν μπορεί να εφαρμοστεί π.χ. στην περίπτωση που το κεντρικό άτομο ή ιόν έχει περιπτό αριθμό ηλεκτρονίων αφετέρου προϋποθέτει την γνώση του αριθμού των ηλεκτρονίων, που προσφέρει κάθε φορά ένας υποκαταστάτης, κάτι το οποίο δεν είναι πάντοτε δεδομένο.]

Ο σχηματισμός των δεσμών συναρμογής, η γεωμετρία των ενώσεων συναρμογής καθώς και η μαγνητική τους συμπεριφορά ερμηνεύονται με τις γνωστές από τα μόρια και ιόντα θεωρίες (θεωρία σθένους δεσμού – **VBT**, θεωρία μοριακών τροχιακών – **MOT**). Επιπλέον η **θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών** (Ligand Field Theory – **LFT**) ερμηνεύει τις χρωματικές διαφορές μεταξύ των ενώσεων συναρμογής. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή οι δεσμοί συναρμογής είναι το αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ τού κεντρικού ατόμου ή ιόντος και των υποκαταστατών, το ηλεκτρικό πεδίο των οποίων επηρεάζει την ενέργεια των d τροχιακών είτε της n είτε της n-1 στοιβάδας του κεντρικού ατόμου ή ιόντος, οπότε τα πέντε τροχιακά αυτής διαφοροποιούνται ως προς την ενέργεια και σχηματίζουν είτε δύο ενεργειακές στάθμες τροχιακών εκ των οποίων η μια περιλαμβάνει τα τροχιακά  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  και η άλλη τα  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  είτε περισσότερες (εικόνα 4.1). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών ομάδων ονομάζεται **ενέργεια διαφοροποίησης** (differentiation energy, splitting  $\Delta$ ) και συμβολίζεται ως  $\Delta$  ή ως **10 Dq**.

Η διευθέτηση των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά καθορίζει την μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης συναρμογής και το μέγεθος της  $\Delta$  καθορίζει την απαιτούμενη για την διέγερση ενός ηλεκτρονίου ενέργεια άρα και το μήκος κύματος του φωτονίου που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερσή του και συνεπώς το χρώμα της ένωσης. Η  $\Delta$  επηρεάζεται από το φορτίο του κεντρικού ιόντος, από την ομάδα και την περίοδο του στοιχείου του κεντρικού ατόμου ή ιόντος, από την φύση των υποκαταστατών και τέλος από την στερεοχημική δομή της συμπλόκου ένωσης. Οι υποκαταστάτες (συναρμοτές) μπορούν να καταταχτούν εμπειρικά με βάση την αυξανόμενη ενέργεια διαφοροποίησης  $\Delta$ , που προκαλούν, όπως φαίνεται ενδεικτικά για κάποιους από αυτούς στην παρακάτω σειρά:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py$  (πυριδίνη)  $< NH_3 < en$  (αιθυλενοδιαμίνη)  $< bipy$  (2,2'-διπυριδίνη)  $< phen$  (1,10-φαινανθρολίνη)  $< NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$ .

Μια σειρά, όπως η παραπάνω ονομάζεται **φασματοχημική σειρά** (spectrochemical series), στην οποία πρέπει να παρατηρήσουμε ότι συναρμοτές, που είναι **π-δότες** (δίνουν ζεύγος ηλεκτρονίων από **p** ατομικό ή **π** μοριακό τροχιακό) οδηγούν σε μικρές τιμές  $\Delta$  ενώ συναρμοτές, που είναι **π-δέκτες** (λαμβάνουν ζεύγος ηλεκτρονίων σε **p** ατομικό ή **π** μοριακό τροχιακό) δίνουν μεγάλες τιμές  $\Delta$ .



ΕΙΚΟΝΑ 4.1

Wikipedia.org

### Σχήμα συμπλόκου και διαφοροποίηση στην ενέργεια των **d** τροχιακών

1. Οκτάεδρο, 2. Πενταγωνική διπυραμίδα, 3. Στρεβλό τετράεδρο, 4. Επίπεδο τετραγωνικό, 5. Τετραγωνική πυραμίδα, 6. Τετράεδρο, 7. Τριγωνική διπυραμίδα.

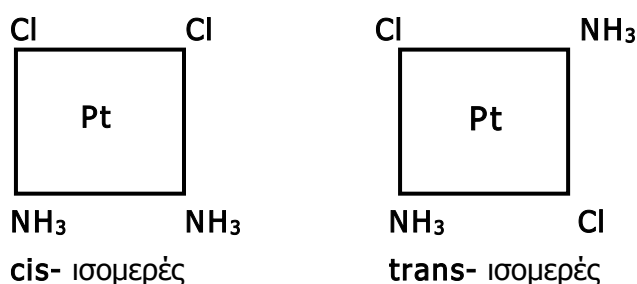
Οι ενώσεις συναρμογής λόγω του πλήθους των υποκαταστατών αλλά και του πλήθους των δυνατών συνδέσεων, που μπορούν αυτοί να έχουν με το ή τα κεντρικά άτομα, παρουσιάζουν φαινόμενα ισομέρειας δηλαδή ύπαρξης δύο ή περισσότερων ενώσεων, οι οποίες έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η **ισομέρεια δομής** αναφέρεται στον τρόπο σύνδεσης των υποκαταστατών με το κεντρικό άτομο ενώ η **στερεοϊσομέρεια** αναφέρεται στην διάταξη αυτών στον χώρο.

Η ισομέρεια δομής διακρίνεται σε:

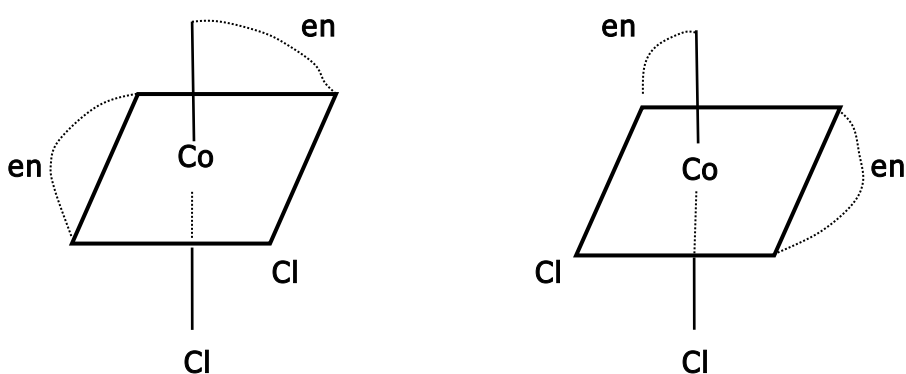
- ισομέρεια ιοντισμού:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  με  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$
- υδρική ισομέρεια:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  με  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  και  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- ισομέρεια σύνδεσης:  $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$  και  $[\text{CoCl}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$
- ισομέρεια συναρμογής:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  με  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

ενώ η στερεοϊσομέρεια διακρίνεται σε:

- **γεωμετρική** (δύο ίδιοι υποκαταστάτες σε κοντινές ή σε απομακρυσμένες θέσεις):



- **οπτική** (τα δύο ισομερή έχουν σχέση αντικειμένου-ειδώλου σε καθρέπτη):



όπου **en** το μόριο της αιθυλενοδιαμίνης,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ .

Τα γεωμετρικά ισομερή μπορεί να έχουν μεγάλες διαφορές στις φυσικές και τις χημικές τους ιδιότητες ενώ τα οπτικά ισομερή έχουν σχεδόν τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες αλλά διαφέρουν στην διεύθυνση στροφής του πολωμένου φωτός (δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα).

## 5. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 1, 2 ΚΑΙ 13

### ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

**5.1 Η ομάδα 1 του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία: υδρογόνο (H), λίθιο (Li), νάτριο (Na), κάλιο (K), ρουβίδιο (Rb), καίσιο (Cs) και φράγκιο (Fr) με ηλεκτρονική δομή της στιβάδας σθένους:  $ns^1$ . Εκτός από το υδρογόνο, που είναι αμέταλλο, τα υπόλοιπα στοιχεία είναι μέταλλα γνωστά ως **αλκάλια**, από αραβική λέξη που σημαίνει σόδα, λόγω των σχετικών ενώσεων των σημαντικότερων στοιχείων από αυτά, του νατρίου και του καλίου, οι οποίες ήταν γνωστές εδώ και πολλά χρόνια.

Τα περισσότερα μέταλλα προέρχονται από **ορυκτά** (mineral) αυτών δηλαδή φυσικά απαντώμενες ουσίες με μεγάλο εύρος χημικής σύστασης, τα οποία εφόσον περιέχουν σημαντική ποσότητα μετάλλου ώστε να είναι οικονομικά σύμφωρη η εξαγωγή του, θεωρούνται **μεταλλεύματα** (ore). Η επιστήμη και η τεχνολογία, που ασχολούνται με τον διαχωρισμό και την παραλαβή των μετάλλων από τα ορυκτά τους, αποτελούν την **μεταλλουργία**. **Κράμα** (alloy) ονομάζεται ο συνδυασμός είτε από δύο τουλάχιστον μέταλλα είτε από ένα ή περισσότερα μέταλλα και ένα ή περισσότερα αμέταλλα σε μορφή ένωσης ή στερεού διαλύματος. Τα κράματα έχουν ιδιότητες σημαντικά διαφορετικές από αυτές των στοιχείων τους και παράγονται κατά τρόπο, που να βελτιώνει τις επιθυμητές ιδιότητες των συστατικών τους (π.χ. μεγαλύτερη μηχανική ή/και θερμική αντοχή, αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, καλύτερη ηλεκτρική ή/και θερμική αγωγιμότητα). Αν και τα κράματα γενικά έχουν ευρεία ζώνη θερμοκρασιών, όπου συνυπάρχει η στερεή με την υγρή φάση, για τα περισσότερα διμερή κράματα υπάρχει μια συγκεκριμένη αναλογία των συστατικών τους, για την οποία το σημείο τήξεως του κράματος έχει την ελάχιστη τιμή και τότε λέγονται **ευτηκτικά** μίγματα.

Το **υδρογόνο** (hydrogen) έχει ατομικό αριθμό 1 και ηλεκτρονική δομή:  $1s^1$ . Είναι το ελαφρύτερο από τα αέρια, άχρωμο και άοσμο. Σε στοιχειακή μορφή βρίσκεται σε μορφή μορίου  $H_2$ , που καίγεται στον αέρα ακόμη και σε συγκέντρωση της τάξεως του 4%.

Σε βιομηχανική κλίμακα το υδρογόνο παράγεται είτε από προϊόντα του πετρελαίου και του φυσικού αερίου είτε με ηλεκτρόλυση του νερού. Γνωστά είναι δύο επιπλέον ισότοπα το δευτέριο  $^2_1H$  (D) και το τρίτιο  $^3_1H$  (T). Στην φύση βρίσκεται κυρίως ως νερό, όπου μόνον στους ωκεανούς η ποσότητα του νερού υπολογίζεται στα  $1 \times 10^{21}$  L.

Οι διμερείς ενώσεις του υδρογόνου με άλλα στοιχεία ονομάζονται **υδρίδια** και διακρίνονται σε ιοντικά (π.χ.  $NaH$ ,  $CaH_2$ ,  $MgH_2$ ,  $LiAlH_4$ ), μεταλλικά (π.χ.  $TiH_2$ ) και μοριακά (π.χ.  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $BH_3$ ).

Γνωστές βιομηχανικές χρήσεις του υδρογόνου είναι η σύνθεση της αμμωνίας, η σύνθεση του υδροχλωρικού οξέος και η υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών ενώσεων ενώ χρησιμοποιείται και ως καύσιμο είτε για κολλήσεις είτε για κίνηση.

Το **υπεροξειδίο του υδρογόνου**,  $H_2O_2$ , είναι ένα άχρωμο παχύρευστο υγρό, που διασπάται αυθόρμητα προς νερό και οξυγόνο και γι' αυτό είναι οξειδωτικό μέσο, το οποίο χρησιμοποιείται σε διάλυμα ως λευκαντικό στην υφαντουργία, ως απολυμαντικό στην ιατρική αλλά και στο ξέβαμμα των μαλλιών. Παράγεται με την οξειδωση της ανθρακινόνης, την αυτοοξειδωση της 2-αλκυλο-ανθρακινόλης, την ηλεκτρόλυση διαλύματος θειικού οξέος και την επίδραση οξέος σε υπεροξειδία του νατρίου και του βαρίου.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1(a)

#### Στοιχεία της 1<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΥΔΡΟΓΟΝΟ/H 1	ΝΑΤΡΙΟ/Na 11	ΚΑΛΙΟ/K 19
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$1s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$
Ατομική μάζα (amu)	1,008	22,99	39,10
Πυκνότητα ( $kg/m^3$ )	0,090	968	856
Σκληρότητα	-	0,5	0,4
Σημείο τήξεως (K)	14	371	336
Σημείο ζέσεως (K)	20	1156	1052
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	0,449	97	80
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	0,059	2,60	2,33
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	2, 2	0,93	0,82
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	0,18	141	104
Ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $10^6/m.ohm$ )	-	21	14
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	14300	1230	757

Το **λίθιο** (lithium) έχει ατομικό αριθμό 3 και ηλεκτρονική δομή  $[He]2s^1$ , το **νάτριο** (sodium) έχει ατομικό αριθμό 11 και ηλεκτρονική δομή  $[Ne]3s^1$ , το **κάλιο** (potassium) έχει ατομικό αριθμό 19 και ηλεκτρονική δομή  $[Ar]4s^1$ .

Στα αλκάλια αυξανόμενου του ατομικού αριθμού αυξάνεται η μεταλλική και η ιοντική ακτίνα ενώ μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτραρνητικότητα. Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ιοντισμού και της ηλεκτραρνητικότητας εξηγούν το μεταλλικό τους χαρακτήρα.

Τα αλκάλια είναι στερεά (εκτός ίσως από το φράγκιο, που πιθανώς να είναι υγρό) μαλακά, αργυρόλευκου χρώματος (εκτός από το καίσιο που είναι κιτρινωπό). Επίσης είναι από τα πιο δραστικά αναγωγικά μέσα. Ακόμη και το υδρογόνο, που είναι ένα από τα συνήθη αναγωγικά, έναντι των αλκαλίων δρα οξειδωτικά σχηματίζοντας τα υδρίδια  $MH$  ( $M^+H^-$ ). Με την αμμωνία τα αλκάλια αντιδρούν προς αμίδια και υδρογόνο. Το νάτριο αντιδρά με το νερό με ανάφλεξη του παραγόμενου υδρογόνου, η αντίστοιχη αντίδραση του καλίου συνοδεύεται με έκρηξη ενώ τα υπόλοιπα αντιδρούν ακόμη πιο βίαια.

Τα αλκάλια, λόγω της δραστηότητάς τους, δεν βρίσκονται ελεύθερα στη φύση, αλλά με την μορφήν ενώσεων.

Η περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε **νάτριο** είναι 2,6%, όπου συναντάται κυρίως ως:

- ορυκτό άλας,  $NaCl$ , και
- νίτρο της Χιλής,  $NaNO_3$ .

Η περιεκτικότητα σε **κάλιο** του στερεού φλοιού της γης είναι 2,4% και απαντάται ως:

- συλβίνης,  $KCl$ ,
- συλβινίτης,  $KCl \cdot NaCl \cdot 6H_2O$ , και
- καρναλλίτης  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Στο θαλασσινό νερό υπάρχουν ιόντα νατρίου και καλίου σε ποσότητες 10,8g και 0,40g ανά kg θαλασσινού νερού αντίστοιχα.

Το **λίθιο** βρίσκεται στη φύση υπό μορφή διαφόρων αργιλοπυριτικών ορυκτών και χρησιμοποιείται κυρίως ως κράμα με αργίλιο στην αεροναυπηγική και ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην παραγωγή γυαλιού και κεραμικών, στη παραγωγή αντικαταθλιπτικών φαρμάκων, στην κατασκευή μπαταριών και σε καταλύτες στη βιομηχανία πλαστικών, ελαστικών και λιπαντικών.

Το **νάτριο** παρασκευάζεται με ηλεκτρόλυση τήγματος  $NaCl$ , που λαμβάνεται από ορυκτό άλας ή από το θαλασσινό νερό. Το **κάλιο** παρασκευάζεται με αντίδραση τήγματος  $KCl$  με μεταλλικό  $Na$  ή με ηλεκτρόλυση του  $KOH$ . Λόγω της πτητικότητάς τους τα αλκάλια είναι δυνατόν να καθαριστούν με απόσταξη.

Ευρύτερες είναι οι εφαρμογές των ενώσεων του νατρίου και του καλίου στην χημική βιομηχανία (όπως παρασκευή γυαλιού, οδοντόπαστας, σαπώνων και απορρυπαντικών, παραγωγή λαμπτήρων ατμών νατρίου, εκρηκτικών και το κάλιο στην παρασκευή λιπασμάτων) και την βιομηχανία των τροφίμων (εκτός από το **μαγειρικό άλας**, NaCl, και το υποκατάστατό του **χλωριούχο κάλιο** ευρέως χρησιμοποιούνται το ανθρακικό και το υδρογονοανθρακικό νάτριο (baking soda) ως διογκωτικά αλλά και σε ιατρικά/φαρμακευτικά παρασκευάσματα ως αντιόξινα, το **βενζοϊκό νάτριο** ή κάλιο ως συντηρητικό, το **σορβικό κάλιο** ως συντηρητικό, το **κιτρικό νάτριο** ως συντηρητικό με γεύση λεμονιού, το **γουανιλικό νάτριο** ως ενισχυτικό της γεύσης, αλγινικό κάλιο ως γαλακτωματοποιητής). Το **αζίδιο του νατρίου**,  $\text{NaN}_3$ , είναι από τις ουσίες, που χρησιμοποιούνται στους αερόσακκους των αυτοκινήτων.

Το κάλιο και το νάτριο είναι απαραίτητα μεταλλικά στοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό, σημαντικός είναι ο ρόλος τους στην ισορροπία του νερού στα κύτταρα και στην ρύθμιση της πίεσης, στην μεταβίβαση μηνυμάτων μέσω των νεύρων, στον σχηματισμό των πρωτεϊνών και την καλή λειτουργία των μυών.

**5.2 Η ομάδα 2 του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία βηρύλλιο (Be), μαγνήσιο (Mg), ασβέστιο (Ca), στρόντιο (Sr), βάριο (Ba) και ράδιο (Ra) με ηλεκτρονική δομή της στιβάδας σθένους:  $ns^2$ .

Τα στοιχεία της ομάδας 2 είναι μέταλλα γνωστά ως **αλκαλικές γαίες** (alkaline earth) και σημαντικότερα από αυτά είναι το μαγνήσιο, το ασβέστιο και το βάριο.

Το **μαγνήσιο** (magnesium) έχει ατομικό αριθμό 12 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]3s^2$ . Το **ασβέστιο** (calcium) έχει ατομικό αριθμό 20 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ar}]4s^2$ . Το **βάριο** (barium) έχει ατομικό αριθμό 56 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Xe}]6s^2$ .

Όπως στα αλκάλια έτσι και στις αλκαλικές γαίες αυξανόμενου του ατομικού αριθμού αυξάνεται η ιοντική και η μεταλλική ακτίνα ενώ μειώνονται η ηλεκτραρνητικότητα και οι ενέργειες πρώτου και δεύτερου ιοντισμού.

Ενώσεις του μαγνησίου και του ασβεστίου ήταν γνωστές από την αρχαιότητα, όπως ο στεατίτης, κυρίως  $\text{MgCO}_3$ , ο γύψος,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , και ο ασβεστόλιθος  $\text{CaCO}_3$ .

Ως μέταλλα στην στοιχειακή τους μορφή έχουν αργυρόλευκο χρώμα και είναι σχετικά μαλακά, όχι όσο τα αλκάλια. Είναι ισχυρά αναγωγικά μέσα, γι' αυτό παράγονται συχνά με ηλεκτρόλυση. Το μαγνήσιο αντιδρά με το θερμό νερό ενώ το ασβέστιο αντιδρά ζωηρά ακόμη και με το ψυχρό νερό.

Η περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε **μαγνήσιο** είναι 2,5% και τα σημαντικότερα ορυκτά του μαγνησίου είναι:

- ο δολομίτης,  $MgCa(CO_3)_2$ ,
- ο μαγνησίτης,  $MgCO_3$ ,
- ο καρναλίτης,  $KCl \cdot MgCl_2$ ,
- ο ολιβίνης  $(Fe, Mg)SiO_4$  και
- ο επσομίτης,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Το **ασβέστιο** με περιεκτικότητα 4,1 % στον φλοιό της γής συναντάται κυρίως σε μορφή:

- ανθρακικών ορυκτών, όπως  $CaCO_3$  (ασβεστόλιθος, μάρμαρο),
- φωσφορικών,  $Ca_3(PO_4)_2$  (φωσφορίτης) και
- θειικών, όπως  $CaSO_4$  (γύψος).

Στο θαλασσινό νερό υπάρχουν ιόντα μαγνησίου και ασβεστίου σε ποσότητες 1,30g και 0.40g ανά kg θαλασσινού νερού αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα του στερεού φλοιού της γης σε βάριο είναι 0,040% με σπουδαιότερο ορυκτό την βαρυτίνη,  $BaSO_4$ .

Το **μαγνήσιο** παρασκευάζεται είτε με ηλεκτρόλυση τηγμένου μίγματος  $MgCl_2/NaCl/CaCl_2$  είτε με αναγωγή του  $MgO$  ενώ λαμβάνεται από το θαλασσινό νερό με καταβύθιση ως  $Mg(OH)_2$  σε αλκαλικό διάλυμα και ακολούθως αντίδραση με υδροχλωρικό οξύ προς  $MgCl_2$ .

Μεγάλη εφαρμογή ως στοιχειακό μαγνήσιο έχει στη χαλυβουργία, στην παραγωγή ελαφρών κραμάτων, κυρίως με αργίλιο, για την αυτοκινητοβιομηχανία και ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην φαρμακευτική, όπως το στεατικό μαγνήσιο και το κιτρικό μαγνήσιο, το αντιόξινο **γάλα μαγνησίας**,  $Mg(OH)_2$ , το υπακτικό **άλας του Epsom**,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , το **ανθρακικό μαγνήσιο** λόγω της υγροσκοπικότητάς του προστίθεται στο μαγειρικό αλάτι για να απορροφά την υγρασία και χρησιμοποιείται από τους αθλητές για καλύτερη λαβή των οργάνων γυμναστικής, ακοντίων, δίσκων, βαρών αλλά χρησιμοποιείται επίσης στην πυροπροστασία κτηρίων και ως εκ των υλικών πλήρωσης των πυροσβεστήρων (όπως και το  $MgO$ ), το **υπεροξειδίο του μαγνησίου**,  $Mg_2O_2$ , διασπώμενο δίνει οξυγόνο και για τον λόγον αυτόν χρησιμοποιείται στην αποκατάσταση ρυπανθέντων υπόγειων νερών, ιχθυοκαλλιεργειών και εδαφών ενώ άλλες ενώσεις του μαγνησίου βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή του τσιμέντου, στην φωτογραφία, στην κατασκευή πυροτεχνημάτων και φωτοβολιδών.

Το μαγνήσιο είναι απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό και βρίσκεται κατά το ήμισυ στα οστά. Συμμετέχει σε πολλές ενζυμικές αντιδράσεις, στην μεταβίβαση μηνυμάτων στα νεύρα, στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών ενώ η υψηλή αναλογία  $Mg/Ca$  στο

πόσιμο νερό μειώνει τους κινδύνους καρδιακών παθήσεων. Είναι επίσης το μέταλλο που υπάρχει στην χλωροφύλλη των φυτών.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2(a)**  
**Στοιχεία της 2<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΜΑΓΝΗΣΙΟ/Mg 12	ΑΣΒΕΣΤΙΟ/Ca 20	ΒΑΡΙΟ/Ba 56
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>
Ατομική μάζα (amu)	24,30	40,08	137,3
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	1738	1550	3510
Σκληρότητα	2,5	1,75	1,25
Σημείο τήξεως (K)	923	1115	1000
Σημείο ζέσεως (K)	1363	1757	2143
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	127	154	142
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	9,0	8,5	7,8
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	1,31	1,0	0,89
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	156	632	18,4
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> /m.ohm)	23	30	3
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	1020	632	204

Το **ασβέστιο** και το **βάριο** παρασκευάζονται με αναγωγή των οξειδίων τους με Al ή των αλογονιδίων τους με Na σε υψηλή θερμοκρασία. Το βάριο παράγεται επίσης με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριούχου βαρίου.

Ενώσεις του ασβεστίου, όπως τα CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> και CaO, χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην παραγωγή τσιμέντου και άλλων οικοδομικών υλικών, στην παραγωγή πλαστικών καθώς και στην μεταλλουργία. Το **χλωριούχο ασβέστιο** χρησιμοποιείται όπως και το NaCl για το λιώσιμο του πάγου στους δρόμους και το **υποχλωριώδες ασβέστιο** ως απολυμαντικό και λευκαντικό. Το ασβέστιο είναι απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αποτελεί το κύριο μέταλλο του σκελετού του ανθρώπινου σώματος (περίπου το 1,9% του βάρους του σώματος από το οποίο το 99% βρίσκεται στα οστά και τα δόντια) και επιπλέον συντελεί στην

καλή λειτουργία των μυών, στον μηχανισμό της πήξης του αίματος και στην απορρόφηση της βιταμίνης B<sub>12</sub>. Ελλειψη ασβεστίου προκαλεί οστεοπόρωση και τετανία.

Οι ενώσεις του βαρίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σπινθηριστών (μπουζί), λαμπτήρων φθορισμού, λυχνιών, γυαλιών, στην ακτινoscόπηση με ακτίνες X του πεπτικού συστήματος (Ba(OH)<sub>2</sub>), στην παρασκευή χρωστικών (BaCl<sub>2</sub>), εκρηκτικών και πυροτεχνημάτων (BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), το **ανθρακικό βάριο** χρησιμοποιείται ως ποντικοφάρμακο ενώ ο **φερρίτης του βαρίου**, BaFe, χρησιμοποιείται στις μαγνητικές ταινίες των διαφόρων καρτών.

**5.3 Η ομάδα 13 του Π.Π.** (ομάδα του βορίου) περιλαμβάνει τα στοιχεία βόριο (B), αργίλιο (Al), γάλλιο (Ga), ινδίο (In) και θάλλιο (Tl) με ηλεκτρονική δομή της στιβάδας σθένους: ns<sup>2</sup>np<sup>1</sup>. Σημαντικότερα από αυτά είναι το βόριο και το αργίλιο (αλουμίνιο).

Τα στοιχεία ομάδας 13 είναι όλα μέταλλα εκτός του βορίου, που είναι μεταλλοειδές (metalloid, semi-metal). Επειδή τα άτομα της οικογένειας αυτής έχουν ενδιάμεσες τιμές ηλεκτραρνητικότητας, οι δεσμοί που σχηματίζουν είναι σε μεγάλο ποσοστό ομοιοπολικοί.

Το **βόριο** (boron) έχει ατομικό αριθμό 5 και ηλεκτρονική δομή: [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>.

Η περιεκτικότητα σε βόριο στο στερεό φλοιό της γης είναι 9 ppm. Το σπουδαιότερο ορυκτό του είναι ο **βόρακας** Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O γνωστός από την αρχαιότητα. Η άμορφη αλλοτροπική μορφή του βορίου είναι καστανού χρώματος ενώ η κρυσταλλική είναι ένα πολύ σκληρό κόκκινο ή μαυρο-καστανό ή γκρι-μαύρο στερεό.

Το βόριο παρασκευάζεται είτε από τον βόρακα με μετατροπή του σε οξειδίο και στην συνέχεια με αναγωγή του οξειδίου από ηλεκτροθετικά μέταλλα είτε με αντίδραση των αλογονιδίων του με υδρογόνο είτε με ηλεκτρόλυση τήγματος KBF<sub>4</sub>.

Το στοιχειακό βόριο χρησιμοποιείται στη παραγωγή κραμάτων, στους πυρηνικούς αντιδραστήρες (το ισότοπο <sup>10</sup>B) για την απορρόφηση των παραγόμενων νετρονίων, στην κατασκευή ημιαγωγών κ.α. ενώ ενώσεις του βορίου χρησιμοποιούνται ευρέως ως λευκαντικά και αποσκληρυντικά στα διάφορα απορρυπαντικά (βόραξ, υπερβορικό νάτριο, NaBO<sub>3</sub>), στην βιομηχανία υφασμάτων, στην πυροτεχνουργία, στην συντήρηση του ξύλου και στην παραγωγή μονωτικών (υαλοβάμβακας), υάλων και κεραμικών και στην κατεργασία σκληρών υλικών (AlB<sub>12</sub>, B<sub>4</sub>C). Το στερεό **βορικό** (ή ορθοβορικό) **οξύ**, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, είναι πολύ συνηθισμένο εντομοκτόνο ενώ διαλύματά του έχουν αντισηπτικές ιδιότητες.

Το **αργίλιο** ή αλουμίνιο (aluminium) έχει ατομικό αριθμό 13 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]3s^23p^1$ . Είναι το τρίτο στοιχείο σε φυσική αφθονία στο στερεό φλοιό της γης (7,5%) και το αφθονότερο από τα μέταλλα.

Δεν βρίσκεται στη φύση σε στοιχειακή μορφή αλλά σε ενώσεις σε διάφορα ορυκτά όπως:

- άστριοι,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,
- άργιλος,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- κορούνδιο,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , κ.ά..

Τα σπουδαιότερα από βιομηχανική άποψη ορυκτά του αργιλίου είναι:

- ο βωξίτης ( $60\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), από τον οποίο παράγεται καθαρό  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (αλουμίνα) και
- ο κρούλιθος  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  από τήγμα του οποίου με αλουμίνα παράγεται με ηλεκτρόλυση στοιχειακό αργίλιο.

Το αργίλιο είναι ελαφρύ μέταλλο, που έχει καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και εκτιθέμενο στην ατμόσφαιρα σχηματίζει επιφανειακά ένα πυκνό στρώμα οξειδίου, που το προστατεύει από περαιτέρω οξείδωση (αδρανοποίηση) ενώ σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου οξειδώνεται προς  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αντιδρά έντονα με τα αλογόνα προς τα αντίστοιχα αλογονίδια, διαλύεται εύκολα σε αραιά διαλύματα  $\text{HCl}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  με έκλυση υδρογόνου και διαλύεται επίσης σε διάλυμα  $\text{NaOH}$  δίνοντας ιόντα  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  με έκλυση υδρογόνου.

Χρησιμοποιείται ελεύθερο και υπό μορφή κραμάτων στην παραγωγή μεταλλικών κατασκευών, εξαρτημάτων και εργαλείων, το **οξύδιο του αργιλίου**,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , είναι βασικό συστατικό πολύτιμων λίθων (κορούνδιο, ρουμπίνι, ζαφείρι) αλλά και των κεραμικών υλικών και του γυαλιού, το **υδροξείδιο του αργιλίου**,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , είναι βασικό συστατικό αντιόξινων φαρμακευτικών παρασκευασμάτων αλλά χρησιμοποιείται και για την αδιαβροχοποίηση υφασμάτων, το **χλωριούχο αργίλιο**,  $\text{AlCl}_3$ , χρησιμοποιείται ως κροκιδωτικό αλλά και σε καλλυντικά (αντιιδρωτικά και αποσμητικά ως  $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}\text{OH}_m$ ), το **θειικό αργίλιο**,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , χρησιμοποιείται επίσης ως κροκιδωτικό αλλά και στη παραγωγή χαρτιού ενώ ένυδρα διπλά θειικά άλατα του αργιλίου, π.χ.  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , γνωστά ως **στυπτηρίες** (alum) χρησιμοποιούνται για την κάλυψη μικρών πληγών προφυλάσσοντας αυτές από μολύνσεις.

Η χρήση καλλυντικών, που περιέχουν αργίλιο, ενδέχεται να προκαλέσει δερματικές αλλεργίες, η χρήση σκευών από αλουμίνιο κατά το μαγείρεμα ενδέχεται να προκαλέσει στομαχικές διαταραχές και μείωση της απορρόφησης θρεπτικών συστατικών από τον ανθρώπινο οργανισμό ενώ υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου στον ανθρώπινο οργανισμό οδηγούν σε οστεοπόρωση και πιθανόν σε εμφάνιση της νόσου Alzheimer.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3(a)**  
**Στοιχεία της 13<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΒΟΡΙΟ/Β 5	ΑΡΓΙΛΙΟ/ΑΙ 13
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Ατομική μάζα (amu)	10,81	26,98
Πυκνότητα (kg/ m <sup>3</sup> )	2460	2700
Σκληρότητα	9,3	2,75
Σημείο τήξεως (K)	2349	933
Σημείο ζέσεως (K)	4200	2792
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	490	293
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	50	11
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	2,04	1,61
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	27	237
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> /m.ohm)	1X10 <sup>-10</sup>	38
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	1026	900

## 6. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 14 & 15

### ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

**6.1 Η 14<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία: άνθρακας (C), πυρίτιο (Si), γερμάνιο (Ge), κασσίτερος (Sn) και μόλυβδος (Pb) με ηλεκτρονική δομή της στιβάδας σθένους:  $ns^2np^2$ . Από αυτά σημαντικότερα είναι ο άνθρακας, που είναι αμέταλλο, το πυρίτιο, που είναι μεταλλοειδές και ο κασσίτερος με τον μόλυβδο, που είναι μέταλλα. Το γερμάνιο είναι μεταλλοειδές, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ημιαγωγών.

Ο **άνθρακας** (carbon) έχει ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{He}]2s^22p^2$ .

Σταθερά ισότοπα του άνθρακα είναι το κύριο  $^{12}\text{C}$ , όπως και το  $^{13}\text{C}$  ενώ το  $^{14}\text{C}$  είναι ραδιενεργό με χρόνο ημίσειας ζωής 5.730 έτη και χρησιμοποιείται στην χρονολόγηση αρχαιολογικών ευρημάτων (ραδιοχρονολόγηση).

Ο άνθρακας υπάρχει σε ποσοστό 0,032% στον στερεό φλοιό της γης με την μορφή κοιτασμάτων άμορφου ορυκτού άνθρακα (ανθρακίτη, λιθάνθρακα, λιγνίτη, τύρφης κ.ά.) από όπου και εξάγεται καθώς επίσης με την μορφή διαφόρων ανθρακικών ορυκτών. Το πετρέλαιο είναι επίσης μίγμα οργανικών ενώσεων του άνθρακα. Ο αδάμαντας (diamond) και ο γραφίτης (graphite) είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα γνωστές από την αρχαιότητα.

Όταν διαβιβάσουμε ατμό νερού σε υψηλής θερμοκρασίας ορυκτό άνθρακα παράγεται μίγμα αερίων αποτελούμενο από  $\text{CO}$  (40%),  $\text{H}_2$  (50%),  $\text{CO}_2$  (5%), και  $\text{N}_2 + \text{CH}_4$  (5%) γνωστό ως **υγραέριο** (water gas) με οικιακή και βιομηχανική χρήση ως καύσιμη ύλη.

Από τα αλογόνα μόνο το φθόριο αντιδρά με τον γραφίτη (σε υψηλή θερμοκρασία) δίνοντας τετραφθοράνθρακα και μικρές ποσότητες  $\text{C}_2\text{F}_6$  και  $\text{C}_5\text{F}_{12}$ . Επίσης ο γραφίτης αντιδρά με πυκνό και θερμό νιτρικό οξύ δίνοντας μελλιτικό οξύ,  $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ .

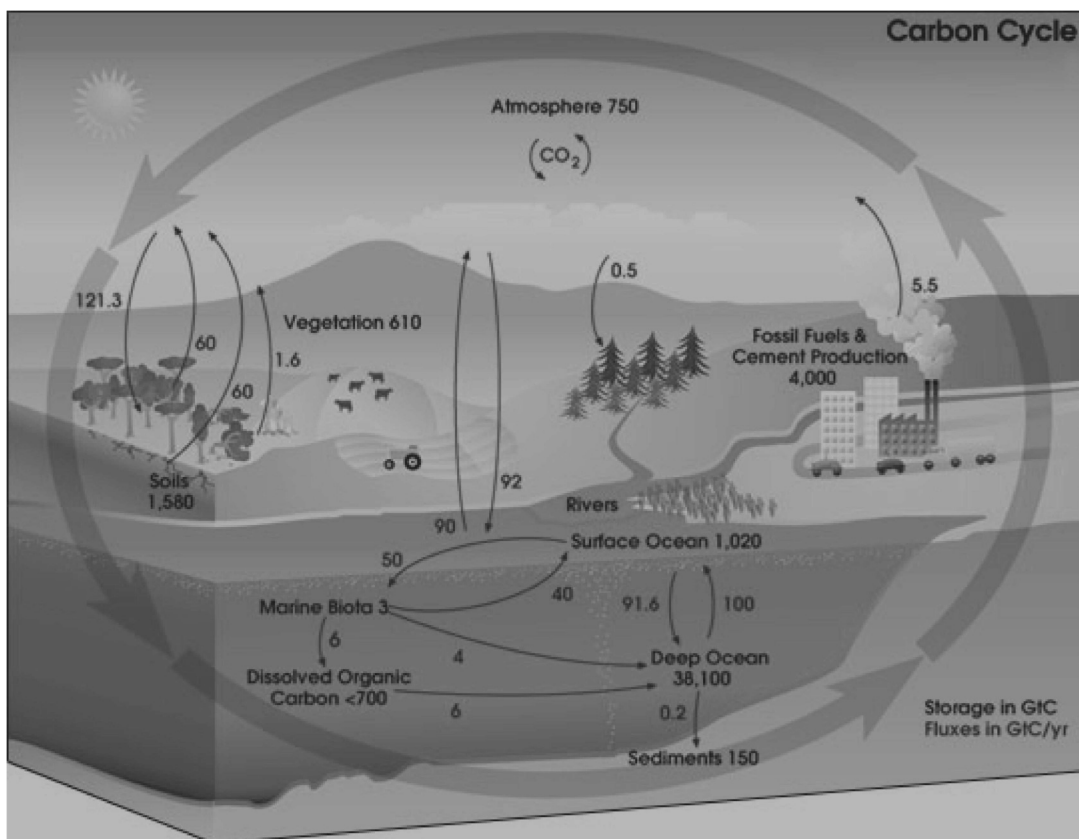
Από τις ανόργανες ενώσεις του άνθρακα, που αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνόλου των ενώσεών του, αν συνυπολογίσουμε και τις οργανικές ενώσεις, σημαντικότερες είναι το μονοξειδίο και το διοξειδίο του άνθρακα (με σημαντικές χρήσεις στην χημική βιομηχανία και τη μεταλλουργία), το ανθρακικό νάτριο, το ανθρακικό κάλιο, το ανθρακικό ασβέστιο, κάποια κυανιούχα και θειοκυανιούχα άλατα καθώς και τα καρβίδια (ενώσεις του άνθρακα με μέταλλα ή μεταλλοειδή). Ευρεία είναι η χρήση του άνθρακα στην κατασκευή ηλεκτροδίων, κραμάτων, συνθετικών διαμαντιών, λιπαντικών, ελαστικών, χρωστικών κ.α. ενώ μεγάλη σημασία έχουν τα ανθρακικά ιόντα στο αίμα για την ρύθμιση του pH.

Το **διοξειδίο του άνθρακα**, που υπάρχει στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό 0,03% κατ' όγκο, παίζει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης και αποτελεί τον κύριο παράγοντα στην δημιουργία του φαινομένου του θερμοκηπίου (greenhouse effect) και της αιθαλομίχλης (smog) ενώ προκαλεί την φυσική οξύτητα της βροχής. Είναι άχρωμο

αέριο, που, σε υψηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, δίνει αίσθηση ξινού στο στόμα, «κάψιμο» στη μύτη και τον λάρυγγα και οδηγεί σε ασφυξία, γιατί «εκτοπίζει», ως βαρύτερο, το οξυγόνο από το χώρο. Το **μονοξειδίο του άνθρακα** εισπνεόμενο αντικαθιστά το οξυγόνο στην αιμοσφαιρίνη του αίματος και ενώ σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις και σύντομη έκθεση προκαλεί πονοκέφαλο και συμπτώματα όπως αυτά της γρίπης, σε παρατεταμένη έκθεση και υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί σε δηλητηρίαση του κεντρικού νευρικού συστήματος και της καρδιάς. Ο βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα στην φύση (εικόνα 6.1) παρουσιάζει τις συνεχείς μετατροπές των μορφών του άνθρακα στο συνολικό γήινο οικοσύστημα.

### ΕΙΚΟΝΑ 6.1[a]

#### Ο βιογεωχημικός κύκλος του άνθρακα στην φύση



Το **πυρίτιο** (silicon) έχει ατομικό αριθμό 14 με ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]3s^23p^2$ .

Η φυσική περιεκτικότητά του πυριτίου στον στερεό φλοιό της γης είναι 27,5% (δεύτερο μετά το οξυγόνο) και δεν συναντάται ποτέ ελεύθερο, αλλά σε οξυγονούχες ενώσεις του όπως:

- ο χαλαζίας,  $\text{SiO}_2$ , και
- τα πυριτικά,  $(\text{SiO}_4^{4-})$ , άλατα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, οι οποίες αποτελούν τα κύρια συστατικά πετρωμάτων (rock), όπως ο γρανίτης και ο βασάλτης.

Ως **αμίαντος** (asbestos) είναι γνωστή μια ομάδα υδροξυ-πυριτικών αλάτων μαγνησίου και σιδήρου, τα οποία στο παρελθόν χρησιμοποιούντο ευρέως ως μονωτικά, αλλά πλέον η χρήση τους έχει απαγορευθεί γιατί η εισπνοή των ινών τους προκαλεί καρκίνο.

Το πυρίτιο αναμιγμένο με άλλες ουσίες λαμβάνεται από την αναγωγή του οξειδίου του πυριτίου από άνθρακα, σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην κρυσταλλική μορφή, είναι σχετικά χημικά αδρανές στις συνήθεις θερμοκρασίες αλλά δραστικό σε υψηλές.

Το πυρίτιο δεν αντιδρά με το νερό, το οξυγόνο ή τους υδρατμούς και διαλύεται με θέρμανση σε διαλύματα αλκαλίων δίνοντας πυριτικά άλατα των αλκαλίων, τα οποία είναι και τα μόνα ευδιάλυτα πυριτικά άλατα, και χρησιμοποιούνται στα απορρυπαντικά. Στις κανονικές συνθήκες το μόνο οξύ που προσβάλλει το πυρίτιο είναι το υδροφθορικό, δίνοντας ιόντα  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Το πυρίτιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή κραμάτων και λόγω της ιδιότητάς του ως ημιαγωγού του ηλεκτρικού ρεύματος στην ηλεκτρονική. Το **οξείδιο του πυριτίου**,  $\text{SiO}_2$ , και τα πυριτικά άλατα είναι κύρια συστατικά του γυαλιού, των κεραμικών υλικών, του τσιμέντου και των ημιπολύτιμων λίθων (αμέθυστος, αχάτης). Άλλες ενώσεις του πυριτίου με ευρεία βιομηχανική χρήση είναι οι **σιλικόνες**,  $(\text{R}_2\text{SiO})_x$ , ως μονωτικά, λιπαντικά και απωθητικά του νερού (water repellent), τα **σιλάνια**,  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , σε ημιαγωγούς, υαλονήματα και ως απωθητικά του νερού, το **καρβίδιο του πυριτίου**,  $\text{SiC}$ , από τις πιο σκληρές γνωστές ουσίες, στην κατεργασία πολύτιμων λίθων, στην κατασκευή λυχνιών, LED και άλλων ηλεκτρονικών αλλά και στην κατασκευή υψηλής ποιότητας δισκοφρένων για αυτοκίνητα και τέλος το **νιτρίδιο του πυριτίου**,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , κύριο συστατικό των ομώνυμων κεραμικών με μεγάλη μηχανική και θερμική αντοχή, που χρησιμοποιούνται και στους τροχούς μερικών υψηλής ποιότητας τροχοσανίδων (skateboards).

Ο **κασσίτερος** (tin) έχει ατομικό αριθμό 50 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ .

Η φυσική περιεκτικότητα του κασσιτέρου στο στερεό φλοιό της γης είναι 2,1 ppm με κυριότερο ορυκτό του τον **κασσιτερίτη**,  $\text{SnO}_2$ , από τον οποίον εξάγεται το μέταλλο με αναγωγή με άνθρακα. Ο κασσίτερος είναι ένα αργυρόλευκο μαλακό μέταλλο που εμφανίζει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα.

Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες ο κασσίτερος δεν αντιδρά με το νερό και το οξυγόνο του αέρα (αν και σε μορφή σκόνης είναι πολύ εύφλεκτος), αντιδρά όμως με τους υδρατμούς προς  $\text{SnO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Δεν αντιδρά με αραιά διαλύματα  $\text{HCl}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ενώ με αραιό διάλυμα  $\text{HNO}_3$  καθώς και με θερμά και πυκνά διαλύματα  $\text{HCl}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σχηματίζει άλατα του  $\text{Sn}^{2+}$ . Αντιδρά επίσης με θερμά διαλύματα των υδροξειδίων των αλκαλίων δίνοντας υδροξοϊόντα  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Με αριθμό οξειδωσης +4 σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις, όπως ο  $\text{SnCl}_4$ , που είναι υγρό.

Ο κασσίτερος χρησιμοποιείται κυρίως για επιμεταλλώσεις (electroplating), που προστατεύουν από την διάβρωση (corrosion), όπως π.χ. στις κονσέρβες, καθώς και στην παραγωγή κραμάτων για κατασκευές (**κασσιτερούχος ορείχαλκος**, Cu-Zn-Sn) ή για συγκολλήσεις (**μεταλλόκολλα – καλαΐ** (solder), Pb-Sn).

Ο **μόλυβδος** (lead) έχει ατομικό αριθμό 82 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ .

Η φυσική περιεκτικότητα του Pb στο στερεό φλοιό της γης είναι 13 ppm (η μεγαλύτερη από όλα τα βαριά μέταλλα).

Ο μόλυβδος εξάγεται συνήθως από το σπουδαιότερο ορυκτό του, τον **γαληνίτη**, PbS, και είναι ένα μέταλλο μαλακό με χαμηλό σημείο τήξεως και μεγάλη πυκνότητα, το οποίο πρακτικά δεν αντιδρά με το θειικό οξύ λόγω σχηματισμού προστατευτικού στρώματος από PbO<sub>2</sub>, αντιδρά αργά με υδροχλωρικό οξύ σχηματίζοντας προστατευτικό στρώμα PbCl<sub>2</sub> ενώ με το νιτρικό οξύ αντιδρά δίνοντας Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Επίσης αντιδρά έντονα σε κανονικές συνθήκες με το φθόριο προς PbF<sub>2</sub> και εν θερμώ με το χλώριο προς PbCl<sub>2</sub>.

Χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή συσσωρευτών, σωληνώσεων, προστατευτικών φύλλων, κραμάτων και σκαγιών.

Ο μόλυβδος έχει τοξικά αποτελέσματα στον ανθρώπινο οργανισμό λαμβανόμενος είτε από το νερό μέσω μολυβένιων σωληνώσεων είτε από τα τρόφιμα σε κονσέρβες είτε εισπνεόμενος υπό την μορφή οργανικών του ενώσεων προερχόμενων από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων που δεν καταναλώνουν αμόλυβδη (unleaded) βενζίνη, προκαλώντας μείωση της βιταμίνης D, του σιδήρου, του ασβεστίου και του φωσφόρου.

Ενδιαφέρουσες ενώσεις του δισθενούς μολύβδου είναι το **οξειδίο** του, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή γυαλιού και χρωμάτων καθώς και στον βουλκανισμό των ελαστικών, το **νιτρικό** άλας του, που χρησιμοποιείται στην κατασκευή σπέρτων, στην παρασκευή εκρηκτικών, νάυλον, πολυεστέρων, φωτοθερμογραφικού χαρτιού, ποντικοφαρμάκων και στην βαφή και τύπωση υφασμάτων και τέλος το **αζίδιο** του, Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, που είναι τοξικό και υπερευαίσθητο εκρηκτικό.

**6.2 Η 15<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία άζωτο (N), φωσφόρο (P), αρσενικό (As), αντιμόνιο (Sb) και βισμούθιο (Bi) με ηλεκτρονική δομή της εξωτερικής στιβάδας:  $ns^2np^3$ . Από αυτά σημαντικότερα είναι τα αμέταλλα άζωτο και φωσφόρος και το μεταλλοειδές αρσενικό.

Το **άζωτο** (nitrogen) έχει ατομικό αριθμό 7 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{He}]2s^22p^3$ .

Το άζωτο είναι διατομικό αέριο άχρωμο, άοσμο, άγευστο και διαμαγνητικό.

Η περιεκτικότητα σε άζωτο του στερεού φλοιού της γης είναι 0,03% κυρίως με τη μορφή των νιτρικών αλάτων  $\text{NaNO}_3$  (νίτρο της Χιλής) και  $\text{KNO}_3$ , είναι όμως το κύριο συστατικό της ατμοσφαιράς ως μόριο  $\text{N}_2$ , αποτελώντας το 78% κατ' όγκον αυτής.

Σε βιομηχανική κλίμακα το άζωτο παραλαμβάνεται με κλασματική απόσταξη (fractional distillation) υγροποιημένου αέρα, είναι γενικά αδρανές και για να αντιδράσει απαιτούνται συνθήκες έντονες συνθήκες, όπως υψηλές θερμοκρασίες, καταλύτες, ηλεκτρικές εκκενώσεις κ.ά..

Είναι βασικό στοιχείο των πρωτεϊνών και στο ανθρώπινο σώμα βρίσκεται επίσης ως **ουρία**,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , και **ουρικό οξύ**.

Σημαντικότερες ενώσεις του αζώτου είναι η **αμμωνία**,  $\text{NH}_3$ , αέριο άχρωμο με χαρακτηριστική διαπεραστική οσμή, που παράγεται από άζωτο και υδρογόνο σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία παρουσία καταλύτη και το **νιτρικό οξύ**,  $\text{HNO}_3$ , άχρωμο υγρό που βράζει στους  $84^\circ\text{C}$ , το οποίο παράγεται βιομηχανικά με οξειδωση της αμμωνίας προς  $\text{NO}_2$  και ακολούθως αντίδραση αυτού με νερό παρουσία αέρα. Οι δυο αυτές ενώσεις χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην χημική βιομηχανία, κυρίως στην βιομηχανία λιπασμάτων (το νιτρικό αμμώνιο είναι ιδιαίτερα διαδομένο λίπασμα αλλά και συστατικό εκρηκτικών υλικών). Το **μονοξείδιο του αζώτου**,  $\text{NO}$ , είναι τοξικό αέριο, αποτελεί συστατικό των καυσαερίων και συντελεί στην φωτοχημική ρύπανση της ατμοσφαιράς, φαινόμενο γνωστό ως φωτοχημικό νέφος (photochemical smog), το **διοξείδιο του αζώτου**,  $\text{NO}_2$ , επίσης είναι τοξικό αέριο με πορτοκαλί/καστανό χρώμα και δριμεία οσμή και από τους κυριώτερους ρυπαντές της ατμοσφαιράς, το **επιτεταρτοξείδιο του αζώτου**,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , είναι από τα σημαντικότερα προωθητικά πυραύλων (rocket propellant), το **υποξείδιο του αζώτου**,  $\text{N}_2\text{O}$ , είναι αέριο με ευχάριστη οσμή, αναλγητικές και αναισθητικές ιδιότητες για τις οποίες χρησιμοποιείται κυρίως στην οδοντιατρική, γνωστό και ως ιλαρυντικό αέριο (laughing gas), διότι προκαλεί αίσθημα ευφορίας. Τα άλατα νιτρικό νάτριο και νιτρώδες νάτριο χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά στην βιομηχανία αλλαντικών αν και μπορούν να οδηγήσουν στη παραγωγή καρκινογόνων νιτροζαμινών  $[(\text{R}_1\text{R}_2)\text{NNO}]$ .

Ο **φωσφόρος** (phosphorus) έχει ατομικό αριθμό 15 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]2s^22p^3$ .

Η περιεκτικότητα σε φωσφόρο του στερεού φλοιού της γης είναι 0,12% και τα συνηθέστερα ορυκτά του είναι ο **φωσφορίτης**,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , και ο **φθοριοσπατίτης**,  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , από τα οποία λαμβάνεται με σύντηξη με  $\text{SiO}_2$  και άνθρακα.

Σε μοριακή μορφή υπάρχει σε τρεις αλλοτροπικές μορφές τον λευκό φωσφόρο (τετραεδρικά μόρια  $\text{P}_4$ ) τον ερυθρό φωσφόρο (αλυσίδες  $\text{P}_4$ ) και τον μαύρο φωσφόρο. Εξ αυτών ο λευκός είναι ιδιαίτερα τοξικός και χημικά ενεργός, αναφλέγεται αυθόρμητα στον

αέρα δίνοντας  $P_4O_{10}$ , αντιδρά έντονα σε θερμοκρασία δωματίου με όλα τα αλογόνα προς  $PX_3$  και η επαφή του με το δέρμα προκαλεί σοβαρά εγκαύματα, ενώ ο ερυθρός είναι πολύ λιγότερο τοξικός και σχετικά αδρανής ο δε μαύρος είναι πολύ σταθερός και αδιάλυτος στους περισσότερους διαλύτες. Ο φωσφόρος δεν αντιδρά με τα αραιά μη οξειδωτικά οξέα.

Σημαντικότερη ένωση του φωσφόρου είναι το **φωσφορικό** (ή ορθοφωσφορικό) **οξύ**,  $H_3PO_4$ , λευκή κρυσταλλική ουσία, πολύ υγροσκοπική, που λιώνει στους  $42\text{ }^\circ\text{C}$ , το οποίο παράγεται ως διάλυμα είτε με αρχική καύση του φωσφόρου προς  $P_4O_{10}$  και στη συνέχεια διάλυση του  $P_4O_{10}$  σε νερό είτε με αντίδραση φωσφορικού ασβεστίου με θειικό οξύ. Το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία λιπασμάτων και απορρυπαντικών αλλά και ως μέσον οξίνισης ποτών καθώς και σε λουτρά εμβάπτισης φύλλων χάλυβα για την δημιουργία αντιδιαβρωτικού στρώματος.

Ενώσεις του φωσφόρου χρησιμοποιούνται επίσης σε τρόφιμα ως γαλακτωματοποιητές επίσης σε καλλυντικά, οδοντόκρεμες, σπέρτα, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, λιπάσματα, εντομοκτόνα, παρασιτοκτόνα κ.ά.

Η παρουσία ενώσεων του φωσφόρου σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες αποτελεί την αιτία του φαινομένου του ευτροφισμού (eutrophication).

Στο ανθρώπινο σώμα βρίσκεται σε ποσότητα 550-770g υπό την μορφή φωσφορικών ιόντων στα οστά και τα δόντια ( $\cong 90\%$ ) αλλά και σε διάφορες φωσφορυλιωμένες ουσίες των κυττάρων, όπως τα DNA, RNA, ATP, ADP. Υψηλές ποσότητες φωσφόρου στην διατροφή προκαλούν μείωση στην απορρόφηση του σιδήρου, του ασβεστίου, του μαγνησίου και του ψευδαργύρου.

Το **αρσενικό** (arsenic) έχει ατομικό αριθμό 33 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ .

Εμφανίζεται με διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Στην φύση απαντάται είτε ελεύθερο είτε με την μορφή θειούχων ενώσεων,  $As_2S_3$  και  $As_2S_2$ , είτε ως **αρσενοπυρίτης**,  $FeAsS$ . Παράγεται με φρύξη των ορυκτών του προς  $As_4O_6$ , το οποίο ανάγεται στην συνέχεια με άνθρακα προς αέριο  $As_4$ , που συμπυκνώνεται σε στερεό και καθαρίζεται με εξάχνωση.

Ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του ξύλου και του γυαλιού, αλλά και ως δηλητήρια για την καταπολέμηση εντόμων, τρωκτικών και παρασίτων ( $H_3AsO_4$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,  $As_2O_3$ ), στην βιομηχανία ηλεκτρονικών (αρσενίδιο τους γαλλίου,  $GaAs$ ), στην κατασκευή των πυροτεχνημάτων και την παραγωγή χρωστικών ( $As_2S_3$ ) καθώς και σε φαρμακευτικά παρασκευάσματα.

- **Η ατμόσφαιρα της Γης και η μείωση του όζοντος στην στρατόσφαιρα**

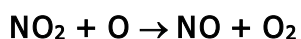
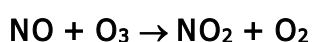
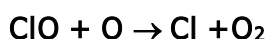
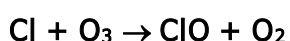
Η ατμόσφαιρα της Γης διαιρείται συνήθως στις παρακάτω ζώνες ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας συναρτήσει του ύψους:

- **Τροπόσφαιρα:** 0 – 7/17km, όπου η θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος
- **Στρατόσφαιρα:** 7/17 – 50km, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος
- **Μεσόσφαιρα:** 50 – 80/85km, όπου η θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος
- **Θερμόσφαιρα:** 80/85 – 640+ km, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος.

Στην τροπόσφαιρα υπάρχει το 80% περίπου της συνολικής μάζας και σχεδόν όλη η ποσότητα υδρατμών. Η σύσταση του ξηρού αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας είναι: 78,03% N<sub>2</sub>, 20,99% O<sub>2</sub>, 0,94% Ar, 0,033% CO<sub>2</sub>, 0,0015% Ne, 0,000524% He, 0,00014% Kr, 0,000006% Kr. Στην τροπόσφαιρα λαμβάνουν χώρα τα μετεωρολογικά φαινόμενα.

Η στρατόσφαιρα αποτελείται από άζωτο, οξυγόνο και όζον. Το όζον δημιουργείται με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε μόρια οξυγόνου, διασπώντας τα σε άτομα οξυγόνου, τα οποία στην συνέχεια αντιδρούν με άλλα μόρια οξυγόνου δίνοντας μόρια όζοντος. Δεδομένου ότι η υπεριώδης ακτινοβολία επιδρά και στα μόρια του όζοντος διασπώντας τα σε μόρια και άτομα οξυγόνου τελικά αποκαθίσταται μια ισορροπία, που διατηρεί την ποσότητα του όζοντος σταθερή. Το όζον της στρατοσφαιρας, παρότι υπάρχει σε πολύ μικρή ποσότητα (αν ήταν όλο συγκεντρωμένο σε μια στιβάδα, αυτή θα είχε πάχος 3mm) έχει ευεργετικές επιπτώσεις στην ζωή του πλανήτη διότι απορροφά σημαντικό μέρος των επιβλαβών υπεριωδών ακτίνων.

Η ισορροπία από την φυσική δημιουργία και καταστροφή του όζοντος διαταράσσεται από την παρουσία ανθρωπογενούς προέλευσης ουσιών, όπως οι χλωριοφθοριοάνθρακες, CFCs, και τα οξειδία του αζώτου, NO<sub>x</sub>. Οι μεν χλωριοφθοριοάνθρακες διασπώνται από την υπεριώδη ακτινοβολία δίνοντας άτομα χλωρίου, τα οποία στην συνέχεια καταλύουν την διάσπαση του όζοντος προς οξυγόνο, τα δε διάφορα οξειδία του αζώτου με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας δίνουν NO, το οποίο επίσης καταλύει την διάσπαση του όζοντος σε οξυγόνο.



Με τις επιπλέον αυτές αντιδράσεις το όζον καταστρέφεται με ταχύτερο ρυθμό, απ' ότι δημιουργείται με αποτέλεσμα την σταδιακή μείωσή του ενώ η αντίδραση  $\text{ClO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClONO}_2$  δεσμεύει ένα σημαντικό των ενδιάμεσων προϊόντων ώστε η καταστροφή να μην είναι ποσοτική. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο σοβαρό στις περιοχές πάνω από τον βόρειο και κυρίως τον νότιο πόλο (τρύπες του όζοντος), όπου κατά τον χειμώνα σχηματίζονται τα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα, αποτελούμενα από σωματίδια πάγου, που δρα ως ετερογενής καταλύτης στην αντίδραση  $\text{HCl} + \text{ClONO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$ . Τα παραγόμενα μόρια  $\text{Cl}_2$  διασπώνται την άνοιξη από την ηλιακή ακτινοβολία προς άτομα  $\text{Cl}$  εντείνοντας την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος.

Η χρήση των χλωριοφθοριοανθράκων έχει απαγορευτεί και αυτοί έχουν αντικατασταθεί από τους υδρογονοφθοριοάνθρακες,  $\text{HFCs}$ , οι οποίοι δεν έχουν βλαβερές συνέπειες για το όζον διότι δεν δίνουν άτομα  $\text{Cl}$  με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η άλλη κατηγορία ουσιών, που προσφέρονται ως αντικαταστάτες των  $\text{CFCs}$ , οι υδρογονο-χλωροφθοριοάνθρακες,  $\text{HCFCs}$ , οι οποίοι αντιδρούν με ρίζες  $\text{OH}$  και στην συνέχεια με  $\text{O}_2$  στην ατμόσφαιρα δίνοντας  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HCl}$ , προϊόντα που απομακρύνονται με την βροχή πριν φθάσουν στην στρατόσφαιρα, ελέγχονται ως πιθανώς καρκινογόνες ουσίες, όπως έχει αποδειχθεί σε πειραματόζωα.

- **Το φαινόμενο του θερμοκηπίου**

Ως φαινόμενο του θερμοκηπίου χαρακτηρίζεται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, που εκπέμπει η Γη, από ορισμένα αέρια, όπως οι υδρατμοί, το μεθάνιο, τα οξείδια του αζώτου, οι  $\text{CFCs}$  και κυρίως το  $\text{CO}_2$  ώστε να αυξηθεί η ενέργεια δόνησης αυτών και κατά την αποδιέγερσή τους να έχουμε την επανεκπομπή σημαντικού μέρους της θερμικής ενέργειας, που είχε απορροφηθεί, προς την Γη με αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση της μέσης θερμοκρασίας από το επίπεδο των  $18^\circ\text{C}$ , που βρίσκεται σήμερα. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα το λιώσιμο των πάγων στις πολικές περιοχές, την ανύψωση της επιφάνειας της θάλασσας και τελικά την κάλυψη πολλών παράκτιων περιοχών με νερό. Στο φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλει η Γη τις κατάλληλες για την ζωή συνθήκες θερμοκρασίας, εφόσον χωρίς αυτό η μέση θερμοκρασία στην επιφάνειά της υπολογίζεται ότι θα ήταν περίπου στους  $-12^\circ\text{C}$ , αλλά η συνεχής εκπομπή ρύπων, που ευνοούν την ανάπτυξή του, με υψηλούς ρυθμούς θα έχει μακροπρόθεσμα καταστροφικά αποτελέσματα.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1(a)**  
**Στοιχεία της 14<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΑΝΘΡΑΚΑΣ/C 6	ΠΥΡΙΤΙΟ/Si 14	ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ/Sn 50	ΜΟΛΥΒΔΟΣ/Pb 82
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Ατομική μάζα (amu)	12,01	28,08	118,7	207,2
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	2267	2330	7310	11340
Σκληρότητα	0,5 (γραφίτης) 10 (αδάμας)	6,5	1,5	1,5
Σημείο τήξεως (K)	>3823 (αδάμας)	1687	505	601
Σημείο ζέσεως (K)	5100	3173	2875	2022
Θερμότητα εξατμίσεως (kJ/mol)	356	384	296	178
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	105	50	7,0	4,8
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	2,55	1,90	1,96	2,33
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	129	148	66,6	35
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> /m.ohm)	0,06	2,52X10 <sup>-10</sup>	9,2	4,8
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	710	700	228	129

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2(a)**  
**Στοιχεία της 15<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΑΖΩΤΟ/ N 7	ΦΩΣΦΟΡΟΣ/ P 15	ΑΡΣΕΝΙΚΟ/ As 33
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Ατομική μάζα (amu)	14,01	30,97	74,92
Πυκνότητα (kg/ m <sup>3</sup> )	1,25 (273K)	1823	5227
Σκληρότητα	-	-	3,5
Σημείο τήξεως (K)	63	317	887
Σημείο ζέσεως (K)	77	550	1090
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/ mol)	2,80	12	35
Θερμότητα τήξεως (kJ/ mol)	0,36	0,66	370
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	3,04	2,19	2,18
Θερμική αγωγιμότητα (W/ m.K)	0,026	0,235	50
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> / m.ohm)	-	1X10 <sup>-15</sup>	3,45
Ειδική θερμότητα (J/ kg.K)	1040	769	330

## 7. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 16 & 17 ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

**7.1 Η 16<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία οξυγόνο (O), θείο (S), σελήνιο (Se), τελούριο (Te) και πολώνιο (Po) με ηλεκτρονική δομή της εξωτερικής στιβάδας:  $ns^2np^4$ .

Εξ αυτών το οξυγόνο και το θείο είναι αμέταλλα, το σελήνιο και το τελούριο είναι μεταλλοειδή ενώ το πολώνιο είναι ραδιενεργό μέταλλο.

Τα στοιχεία της ομάδας του οξυγόνου συχνά αναφέρονται ως χαλκογόνα (chalcogen) και εξ αυτών σημαντικότερα είναι το οξυγόνο και το θείο.

Το **οξυγόνο** (oxygen) έχει ατομικό αριθμό 8 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{He}]2s^22p^4$ .

Είναι διατομικό, παραμαγνητικό αέριο, άχρωμο, άοσμο και άγευστο που αποτελεί το 21% κατ' όγκον της ατμοσφαιρας, περίπου το 90% κατά βάρος των ωκεανών και περίπου το 47% κατά βάρος του στερεού φλοιού της γης ως συστατικό των οξυγονούχων ορυκτών. Παρασκευάζεται εργαστηριακά με ηλεκτρόλυση ή θερμική διάσπαση οξυγονούχων ενώσεων όπως  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  ενώ βιομηχανικά λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη του υγροποιημένου αέρα.

Η σημασία του οξυγόνου για την ζωή στην Γη είναι τεράστια εφόσον χρησιμοποιείται κατά την αναπνοή (respiration) όλων των ζωντανών οργανισμών ενώ παράγεται κατά το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης από τα φυτά.

Το οξυγόνο ως στοιχείο χρησιμοποιείται ευρέως στην μεταλλουργία και την χημική βιομηχανία ως οξειδωτικό μέσο και στις κοπές και συγκολλήσεις των μεταλλικών κατασκευών λόγω του μεγάλου ποσού θερμότητας, που αποβάλλεται κατά την καύση του. Επίσης χρησιμοποιείται σε πολύ καθαρή μορφή στην ιατρική και στις συσκευές αναπνοής των δυτών.

Το **όζον** (ozon),  $\text{O}_3$ , αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου, είναι δραστικό διαμαγνητικό γαλάζιο αέριο με έντονη οσμή, σχηματιζόμενο από το  $\text{O}_2$  με την δράση ισχυρής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή ηλεκτρικών εκκενώσεων και διασπώμενο αυθόρμητα προς  $\text{O}_2$ . Μερικές συσκευές όπως τηλεοράσεις, φωτοτυπικά και εκτυπωτές laser παράγουν κατά τη λειτουργία τους όζον. Το όζον χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό, ως οξειδωτικό στην οργανική σύνθεση και ως λευκαντικό για υφάσματα.

Στην στρατόσφαιρα η παρουσία του όζοντος είναι επιθυμητή διότι απορροφά την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία του ηλίου. Στην τροπόσφαιρα είναι ανεπιθύμητο, διότι οξειδώνει γενικά τους ιστούς, παραγόμενο ως δευτερογενής ρύπος της φωτοχημικής ρύπανσης. Η καταστροφή της στιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος με δυσμενείς

επιπτώσεις στην υγεία του πλανήτη οφείλεται στην αντίδραση του όζοντος με διάφορες ουσίες, που διαφεύγουν από την τροπόσφαιρα, όπως άτομα Cl από χλωριοφθοριοάνθρακες (CFCs) και NO.

Το **θειό** (sulfur) έχει ατομικό αριθμό 16 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]3s^23p^4$ .

Είναι κίτρινο εύθραυστο στερεό, αδιάλυτο στο νερό, με πολλές αλλοτροπικές μορφές, το οποίο συναντάται ως ελεύθερο υπό μορφή μορίων  $S_8$  σε κοιτάσματα συνήθως κοντά σε ηφαίστεια ή διαλυμένο στο πετρέλαιο ενώ αποτελεί συστατικό πολλών σημαντικών ορυκτών όπως:

- ο σιδηροπυρίτης,  $\text{FeS}_2$ ,
- ο γαληνίτης,  $\text{PbS}$ ,
- ο γύψος,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- ο σφαλερίτης,  $\text{ZnS}$  κ.ά.,

από τα οποία κυρίως ελαμβάνετο στο παρελθόν, ενώ σήμερα ως επί το πλείστον λαμβάνεται κατά την αποθείωση του φυσικού αερίου και του πετρελαίου.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1(a)

#### Στοιχεία της 16<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΟΞΥΓΟΝΟ/Ο 8	ΘΕΙΟ/S 16
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$[\text{He}]2s^22p^4$	$[\text{Ne}]3s^23p^4$
Ατομική μάζα (amu)	16,00	32,06
Πυκνότητα ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1,43	1960
Σκληρότητα	-	2
Σημείο τήξεως (K)	50,4	388
Σημείο ζέσεως (K)	90,2	718
Θερμότητα εξατμίσης (kJ/mol)	3,41	-
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	0,222	1,72
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	3,44	2,58
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	0,027	0,269
Ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $10^{-16}/\text{m} \cdot \text{ohm}$ )	-	5,0
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	920	710

Ως στοιχειακό το θείο χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών και διοξειδίου του θείου, ενώ απουδιότερη ένωση του είναι το **θειικό οξύ**,  $H_2SO_4$ , άχρωμο ελαιώδες υγρό, που παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα με οξειδωση του διοξειδίου του θείου (προερχόμενου από την καύση του θείου ή από την φρύξη θειούχων μεταλλευμάτων) σε τριοξείδιο, το οποίο ακολούθως έρχεται σε επαφή με αραιό υδατικό διάλυμα θειικού οξέος, οπότε αντιδρά με όλο το νερό του διαλύματος προς θειικό οξύ και συνεχίζει να απορροφάται προς σχηματισμό διθειικού οξέος,  $H_2S_2O_7$  (ατμίζον θειικό οξύ). Στην συνέχεια με προσθήκη νερού λαμβάνεται πυκνό διάλυμα θειικού οξέος 98% κατά βάρος. Το θειικό οξύ είναι πολύ υγροσκοπικό γι' αυτό χρησιμοποιείται και ως μέσο ξήρανσης, ισχυρό οξειδωτικό με πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία, όπως η παραγωγή λιπασμάτων και η οργανική σύνθεση καθώς και ως υγρό των συσσωρευτών μολύβδου.

Άλλες σημαντικές ενώσεις του θείου είναι το **διοξείδιο του θείου**,  $SO_2$ , αέριο άχρωμο, με έντονη οσμή, τοξικό και διαβρωτικό, που εισπνεόμενο προκαλεί βήχα, ενώ σε συγκέντρωση έστω και 1 ppm στην ατμόσφαιρα προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και των οφθαλμών. Προέρχεται από την καύση ουσιών, που περιέχουν θείο, είναι ο κυριότερος παράγοντας της όξινης βροχής (acid rain) και χρησιμοποιείται στην παραγωγή απορρυπαντικών, ως συντηρητικό σε αλκοολούχα ποτά και αποξηραμένα φρούτα και στην απομάκρυνση της περίσσειας χλωρίου μετά την απολύμανση υγρών αποβλήτων, το **υδρόθειο**,  $H_2S$ , τοξικό αέριο άχρωμο με χαρακτηριστική οσμή κλούβιου αυγού, λίγο διαλυτό στο νερό, που χρησιμοποιείται κυρίως στις χημικές αναλύσεις, στη φύση συναντάται στο φυσικό αέριο και στο πετρέλαιο ενώ παράγεται κατά την αναγωγή ενώσεων του θείου σε βάλτους και έλη, το **σουλφαμικό οξύ**,  $H_3NO_3S$ , που χρησιμοποιείται στη σύνθεση γλυκαντικών ουσιών, στον καθαρισμό μετάλλων και κεραμικών και στη παραγωγή χρωστικών και χρωμάτων, το **θειώδες νάτριο**,  $Na_2SO_3$ , που χρησιμοποιείται στην φωτογραφία, την επεξεργασία χαρτοπολτού και ως συντηρητικό, διότι εμποδίζει την οξειδωση καταναλώνοντας το οξυγόνο.

**7.2 Η 17<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία φθόριο (F), χλώριο (Cl), βρώμιο (Br), ιώδιο (I) και αστάτιο (At) γνωστά και ως **αλογόνα** (halogen) με ηλεκτρονική δομή της στιβάδας σθένους:  $ns^2np^5$ .

Όλα τα αλογόνα είναι αμέταλλα και όλα είναι σημαντικά πλην του αστατίου. Ως στοιχεία στην αέρια κατάσταση σχηματίζουν διατομικά μόρια (με τον γενικό συμβολισμό  $X_2$ ), τα οποία δεν βρίσκονται ελεύθερα στην φύση γιατί είναι πολύ δραστικά, ενώ σχηματίζουν πλήθος ενώσεων είτε ως μονοσθενή ανιόντα,  $X^-$ , είτε ως οξυγονούχα ανιόντα,  $OX_n^-$ , (πλήν του φθορίου).

Τα αλογόνα αντιδρούν απευθείας με το υδρογόνο παράγοντας τα υδραλογόνα, **HX**, που είναι ισχυρά οξέα (πλην του υδροφθορίου) με σειρά αυξανόμενης ισχύος:  $\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ .

Το **φθόριο** (fluorine) έχει ατομικό αριθμό 9 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{He}]2s^22p^5$ .

Είναι κιτρινωπό τοξικό αέριο, που αντιδρά με τα περισσότερα μέταλλα και με οργανικές ουσίες (λάστιχα, λιπαντικά) ενώ διαβρώνει τα περισσότερα υλικά και για τον λόγο αυτό αποθη-κεύεται σε δοχεία από χαλκό ή νικέλιο. Δεν αντιδρά με το οξυγόνο της ατμοσφαιράς, αντιδρά όμως με το νερό προς υδροφθόριο, HF, οξυγόνο και όζον. Συνήθη φθοριούχα ορυκτά είναι ο αργυραδάμας,  $\text{CaF}_2$ , και ο κρυόλιθος,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Παρασκευάζεται ηλεκτροχημικά από το φθοριούχο κάλιο. Χρησιμοποιείται στον εμπλουτισμό του ουρανίου, στη παραγωγή πλαστικών (Teflon), στην παραγωγή χλωριοφθοριοανθράκων, CFCs, για ψυκτικές μονάδες, ως άλας στις οδοντόκρεμες (NaF) ενώ το **υδροφθορικό οξύ**,  $\text{HF}_{(\text{aq})}$ , χρησιμοποιείται στην χάραξη των γυαλιών, την απομάκρυνση οξειδίων, που υπάρχουν ως προσμίξεις στο πυρίτιο και στον χάλυβα, και ως καταλύτης σε αντιδράσεις ραφινάρισματος του πετρελαίου.

Το **χλώριο** (chlorine) έχει ατομικό αριθμό 17 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Ne}]3s^23p^5$ .

Είναι κιτρινοπράσινο τοξικό αέριο με αποπνικτική οσμή, δραστικό με τα περισσότερα μέταλλα, μέτρια διαλυτό στο νερό. Κυριώτερα ορυκτά του είναι:

- το ορυκτό άλας, NaCl,
- ο συλβίνης, KCl, και
- ο καρναλίτης,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Το χλώριο παράγεται με ηλεκτρόλυση πυκνού διαλύματος NaCl (άλμη).

Το χλώριο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην οργανική σύνθεση, στην παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος, στην εξόρυξη του πετρελαίου (HCl), στην απολύμανση (disinfection) νερών και υγρών αποβλήτων ( $\text{Cl}_2, \text{Ca}(\text{ClO})_2, \text{ClO}_2$ ) και στη λεύκανση του ξυλοπολτού (paper pulp)( $\text{ClO}_2$ ). Το πυκνό **υδροχλωρικό οξύ** είναι άχρωμο ατμίζον υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου (38% κ.β.) με διαπεραστική οσμή, το οποίο χρησιμοποιείται όχι μόνο στην χημική βιομηχανία αλλά και σε οικιακές εφαρμογές, όπως η αφαίρεση σκουριάς και αλάτων από διάφορα σκεύη. Γνωστότερα άλατα του χλωρίου είναι το χλωριούχο νάτριο (μαγειρικό άλας), το χλωριούχο κάλιο, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή λιπασμάτων αλλά και σε διαιτητικά προϊόντα, υποκαθιστώντας μερικώς το μαγειρικό άλας, διότι δεν συμβάλλει στην αύξηση της πίεσης του αίματος. Το διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου (περίπου 5% κ.β.), NaClO, γνωστό ως **χλωρίνη**, χρησιμοποιείται ως λευκαντικό και απολυμαντικό.

Το **βρώμιο** (bromine) έχει ατομικό αριθμό 35 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^{10}4s^24p^5$ .

Είναι ατμίζον υγρό με κόκκινο/καστανό χρώμα, τοξικό και διαβρωτικό. Η επαφή του δημιουργεί επώδυνες φουσκάλες στο δέρμα και προσβάλλει ιδιαίτερα τους βλεννογόνους. Βρίσκεται στην φύση υπό μορφή βρωμιούχων αλάτων των μετάλλων των αντίστοιχων χλωριούχων ορυκτών συλβίνη και καρναλίτη σε ποσοστό 1- 5%, από τα οποία λαμβάνεται με οξειδωση με  $Cl_2$ , και στο θαλασσινό νερό. Χρησιμοποιείται στην οργανική σύνθεση και ως απολυμαντικό (κυρίως σε πισίνες).

Ο **βρωμιούχος άργυρος**,  $AgBr$ , είναι φωτοευαίσθητη ουσία και χρησιμοποιείται, όπως και το  $NH_4Br$ , στην φωτογραφία.

Βρωμιούχα άλατα καλίου, νατρίου, λιθίου, ασβεστίου και αμμωνίου έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί ως ηρεμιστικά.

Το **ιώδιο** (iodine) έχει ατομικό αριθμό 53 και ηλεκτρονική δομή:  $[Kr]4f^{14}5s^25p^5$ .

Είναι στερεό ιώδους χρώματος, ελάχιστα διαλυτό στο νερό (διαλυτό όμως σε οργανικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο,  $CHCl_3$ , και ο τετραχλωράνθρακας,  $CCl_4$ , αλλά και στον διθειάνθρακα,  $CS_2$ ), το οποίο εξαχνώνεται εύκολα και δίνει ατμούς που ερεθίζουν τους βλεννογόνους. Βρίσκεται ως ιωδικό νάτριο και ασβέστιο,  $NaIO_3$ ,  $Ca(IO_3)_2$ , στο ορυκτό νίτρο της Χιλής απ' όπου λαμβάνεται με επίδραση υδρογονοθειώδους νατρίου,  $NaHSO_3$ , αλλά και ως ιωδιούχο νάτριο,  $NaI$ , κυρίως στο θαλασσινό νερό.

Το ιώδιο χρησιμοποιείται στην ιατρική ως απολυμαντικό (βάμμα ιωδίου κ.ά) και στην φαρμακευτική. Το **ιωδιούχο κάλιο**,  $KI$ , χρησιμοποιείται συχνά στην χημική ανάλυση και την φωτογραφία ενώ χαρακτηριστικό είναι το κυανούν χρώμα, που δίνει το **ιόν**  $I_3^-$  σε διάλυμα αμύλου, το **ιωδιούχο νάτριο**,  $NaI$ , συχνά προστίθεται στο μαγειρικό άλας για τον εμπλουτισμό του σε ιώδιο.

Το ιώδιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό από τον οποίο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή των ορμονών του θυρεοειδούς αδένος, οι οποίες ρυθμίζουν τον μεταβολισμό των τροφών. Η έλλειψη ιωδίου στην βρεφική και παιδική ηλικία οδηγεί σε σωματική και διανοητική καθυστέρηση με ταυτόχρονη ανάπτυξη βρογχοκήλης.

- **Το φαινόμενο της όξινης βροχής**

Ως όξινη βροχή χαρακτηρίζεται αυτή της οποίας το pH του νερού είναι σημαντικά χαμηλότερο του 5,5. Η μείωση αυτή της τιμής του pH οφείλεται στην παρουσία στην ατμόσφαιρα οξειδίων κυρίως του θείου αλλά και του αζώτου, τα οποία αντιδρούν με τους υδρατμούς δίνοντας τα αντίστοιχα οξέα.

Αν και μεγάλο μέρος των ενώσεων του θείου στην ατμόσφαιρα προέρχεται από τις εκρήξεις των ηφαιστειών, πολλές από τις βιομηχανικές πρακτικές όπως η φρύξηθειούχων μεταλλευμάτων και η καύση πετρελαίου, που δεν έχει υποστεί αποθείωση, είναι υπεύθυνες για την όξινη βροχή. Για τον λόγο αυτόν επιβάλλεται η χρήση αποθειωμένων καυσίμων και διατάξεων παγίδευσης του SO<sub>2</sub>, π.χ. με αντίδραση με CaO.

Η όξινη βροχή προσβάλλει άμεσα τα φυτά καταστρέφοντας το προστατευτικό κηρώδες στρώμα των φύλλων και έμμεσα απομακρύνοντας από το έδαφος θρεπτικά συστατικά ενώ ταυτόχρονα καθιστά διαθέσιμα άλλα συστατικά του εδάφους, π.χ. βαρέα μέταλλα, που έχουν τοξικές ιδιότητες.

Στις λίμνες η μείωση του pH λόγω όξινης βροχής αναστέλλει την παραγωγή του φυτοπλανκτόν καθώς και διάφορες ενζυμικές λειτουργίες των ζώντων σε αυτές οργανισμών ενώ ο εμπλουτισμός του νερού με μέταλλα που μεταφέρονται σε αυτό, όπως ο χαλκός και το αργίλιο, έχει δυσμενείς επιπτώσεις για όλη την τροφική αλυσίδα καθώς και τους ανθρώπους και τα ζώα που υδρεύονται από αυτές.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2(a)**  
**Στοιχεία της 17<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΦΘΟΡΙΟ/F 9	ΧΛΩΡΙΟ/Cl 17	ΒΡΩΜΙΟ/Br 35	ΙΩΔΙΟ/I 53
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	[Kr]4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
Ατομική μάζα (amu)	19,00	35,5	79,90	126,90
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	1,69 (273 K)	3,21 (273 K)	3119 (300 K)	4940
Σκληρότητα	-	-	-	-
Σημείο τήξεως (K)	53,5	172	266	387
Σημείο ζέσεως (K)	85,0	239	332	457
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	3,27	10,2	15,4	20,8
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	0,26	3,2	5,3	7,8
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	3,98	3,16	2,96	2,66
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	0,028	0,0089	0,122	0,449
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>-8</sup> /m.ohm)	-	-	-	8,0
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	824	480	480	145

## 8. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 4 ΕΩΣ 10 ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

Οι ομάδες 4 έως και 10 του Περιοδικού Πίνακα ανήκουν στον τομέα-*d* αυτού και περιλαμβάνουν τα **στοιχεία μεταπτώσεως** (transition element), τα οποία χαρακτηρίζονται από τα μερικώς συμπληρωμένα *d* τροχιακά τους είτε είναι ουδέτερα μόρια είτε είναι σταθερά ιόντα. Τα στοιχεία μεταπτώσεως απαντούν σε πολλές βαθμίδες οξειδωσης, σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις, έχουν καταλυτικές ιδιότητες και συμμετέχουν σε βιοχημικές αντιδράσεις. Διαθέτουν ένα ή δύο *s* ηλεκτρόνια, τα οποία αποσπώνται εύκολα, αλλά και κάποια από τα *d* ηλεκτρόνιά τους μπορούν είτε να αποσπαστούν προς δημιουργία ιόντος είτε να μοιραστούν προς δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών.

Τα στοιχεία μεταπτώσεως είναι μέταλλα με υψηλές τιμές ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας (electric and thermal conductivity) και λόγω του πολύ ισχυρού μεταλλικού δεσμού είναι σκληρά με υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως. Οι ενώσεις τους και τα διαλύματα αυτών είναι συνήθως έγχρωμα ενώ συχνά εμφανίζουν τα ίδια ή οι ενώσεις τους παραμαγνητικές ιδιότητες.

**8.1 Η 4<sup>η</sup> ομάδα** του Π.Π. περιλαμβάνει τα στοιχεία τιτάνιο (Ti), ζirkόνιο (Zr) και άφνιο (Hf) ενώ η **5<sup>η</sup> ομάδα** του Π.Π. περιλαμβάνει τα στοιχεία βανάδιο (V), νιόβιο (Nb) και ταντάλιο (Ta). Εξ αυτών το μεν **τιτάνιο** (titanium) χρησιμοποιείται στην παρασκευή ελαφρών αλλά ανθεκτικών κραμάτων, που χρησιμοποιούνται στην ναυπηγική και αεροναυπηγική αλλά και στην κατασκευή προσθετικών εξαρτημάτων στην ιατρική και το διοξείδιό του, TiO<sub>2</sub>, χρησιμοποιείται ως χρωστική σε βαφές και σμάλτα, σε αντιηλιακά καλλυντικά παρασκευάσματα αλλά και στις διατάξεις μετατροπής της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ενέργεια (solar cell), το δε **βανάδιο** (vanadium) υπό μορφήν ενώσεων χρησιμοποιείται στον χρωματισμό των γυαλιών.

**8.2 Η 6<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία χρώμιο (Cr), μολυβδαίνιο (Mo) και βολφράμιο (W). Το **χρώμιο** (chromium) έχει ατομικό αριθμό 24 και ηλεκτρονική δομή: [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>. Συναντάται στην φύση κυρίως ως χρωμίτης, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, από τον οποίον λαμβάνεται με αντίδραση με αργίλιο ή πυρίτιο σε υψηλή θερμοκρασία. Το χρώμιο παρουσιάζεται σε οξειδωτικές καταστάσεις με ΑΟ=+2 έως +6, εκ των οποίων η με ΑΟ=+3 είναι η πιο σταθερή ενώ οι με ΑΟ=+4 και +5 είναι σπάνιες. Οι ενώσεις του με ΑΟ=+6 είναι ισχυρά οξειδωτικά.

Το χρώμιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κραμάτων, στις επιχρωμιώσεις, στην κατάλυση αντιδράσεων, στην παραγωγή μαγνητικών ταινιών, στην κατεργασία των δερμάτων, στον χρωματισμό των γυαλιών, στην κατασκευή φούρνων και καλουπιών και στην παρασκευή χρωμάτων. Το **χρωμικό κάλιο**,  $K_2CrO_4$ , και κυρίως το **διχρωμικό κάλιο**,  $K_2Cr_2O_7$ , είναι από τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά μέσα. Τα αντίστοιχα οξέα των αλάτων αυτών δεν βρίσκονται ελεύθερα στην φύση. Το χρώμιο ως  $Cr^{3+}$  θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό συμβάλλοντας κυρίως στον μεταβολισμό των υδατανθράκων μέσω της συνεργού του δράσεως με την ινσουλίνη, ενώ ως  $Cr^{6+}$  είναι τοξικό.

Το **μολυβδαίνιο** (molybdenum) και το **βολφράμιο** (wolfram) ή **τουγγκστένιο** (tungsten) χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λαμπτήρων πυρακτώσεως, λυχνιών ακτίνων Χ και κραμάτων. Επιπλέον ένα ένζυμο, που περιέχει μολυβδαίνιο, οξειδώνει τα βλαβερά για τον ανθρώπινο οργανισμό ιόντα  $S^{2-}$  προς  $SO_4^{2-}$  στο ήπαρ.

**8.3 Η 7<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία μαγγάνιο (Mn), τεχνητίο (Tc) και ρήνιο (Re). Το **μαγγάνιο** (manganese) έχει ατομικό αριθμό 25 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^54s^2$ . Συναντάται στην φύση κυρίως ως πυρολουσίτης,  $MnO_2$ , από τον οποίον και λαμβάνεται, αλλά και υπό μορφή μικρών σβώλων (nodule) στοιχειακού μαγγανίου στο έδαφος του βυθού των ωκεανών χωρίς όμως να έχει βρεθεί οικονομικά σύμφορη μέθοδος εξόρυξης. Σχηματίζει ενώσεις συνήθως με  $AO=+2,+4$  και  $+7$ .

Ως στοιχειακό Mn χρησιμοποιείται στην παρασκευή χαλύβων, ενώ το **οξείδιο του μαγγανίου (IV)** χρησιμοποιείται στην κατασκευή συσσωρευτών (ξηρά στοιχεία) και το **θειικό μαγγάνιο (II)** στην παρασκευή βερνικιών αλλά και σαν αυξητικό λίπασμα κυρίως στα εσπεριδοειδή. Το **υπερμαγγανικό κάλιο**,  $KMnO_4$ , είναι συνηθισμένο ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό ευρισκόμενο σε πλήθος συνενζύμων, που καλύπτουν ευρύ πεδίο βιοχημικών δράσεων.

**8.4 Η 8<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία σίδηρο (Fe), ρουθίνιο (Ru) και όσμιο (Os). Ο **σίδηρος** (iron) έχει ατομικό αριθμό 26 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^64s^2$ . Δίνει ενώσεις κυρίως με  $AO=+2,+3$  και πολύ σπάνια με  $+4$  και  $+6$ . Είναι το αφθονότερο στην φύση μέταλλο, αποτελώντας το 5% του στερεού φλοιού της Γης υπό την μορφή των ορυκτών αιματίτη,  $Fe_2O_4$ , μαγνητίτη,  $Fe_3O_4$ , και σιδηρίτη,  $FeCO_3$ , από τα οποία και λαμβάνεται σε υψικαμίλους με αναγωγή με άνθρακα παρουσία ασβέστη. Ο πυρήνας της Γης συνίσταται σε υψηλό ποσοστό από σίδηρο, ο οποίος λόγω των μαγνητικών του ιδιοτήτων δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο της Γής.

Ο σίδηρος είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο μέταλλο ιδίως υπό την μορφή κραμάτων με πιο γνωστό τον χάλυβα (steel), ο οποίος περιέχει άνθρακα σε ποσοστά από <0,5 έως 5% και διάφορα άλλα στοιχεία ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Το **οξειδίο του σιδήρου (III)** χρησιμοποιείται σε διάφορα μέσα μαγνητικών εγγραφών, ο **θειικός σίδηρος (III)** χρησιμοποιείται ως κροκιδωτικό αλλά και στην βαφή των υφασμάτων.

Ο σίδηρος είναι απαραίτητο στοιχείο για όλους σχεδόν τους οργανισμούς. Στον άνθρωπο συμμετέχει κυρίως στην λειτουργία της αναπνοής αποτελώντας συστατικό της αιμοσφαιρίνης ( $\cong 65\%$  του συνολικού σιδήρου στο σώμα) αλλά και σε άλλες βιοχημικές αντιδράσεις ως συστατικό διαφόρων ενζύμων. Η έλλειψη σιδήρου προκαλεί σιδηροπενική **αναιμία**.

**8.5 Η 9<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία κοβάλτιο (Co), ρόδιο (Rh) και ιρίδιο (Ir). Το **κοβάλτιο** (cobalt) έχει ατομικό αριθμό 27 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^74s^2$ . Δίνει ενώσεις κυρίως με  $AO=+2,+3$ . Στην φύση βρίσκεται υπό την μορφή των ορυκτών κοβαλτίτη,  $CoSAs$ , και σμαλτίνη,  $CoAs$ , όμως δεν εξορύσσεται μόνο του αλλά ως υποπροϊόν της εξόρυξης του νικελίου και του χαλκού.

Το κοβάλτιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κραμάτων, χρωμάτων, μελανιών, στις επιμεταλλώσεις, στην κατασκευή μαγνητών και μαγνητικών μέσων και ως καταλύτες ενώ το ισότοπό του  $^{60}Co$  χρησιμοποιείται ως πηγή ακτίνων  $\gamma$ , που εφαρμόζονται στην ιατρική (ραδιοθεραπεία), την βιομηχανία τροφίμων (αποστείρωση) και την κατασκευαστική βιομηχανία (ανίχνευση δομικών ελαττωμάτων σε μεταλλικά μέρη).

Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό και αποτελεί βασικό συστατικό της βιταμίνης **B<sub>12</sub>** (κοβαλαμίνη), η οποία συμμετέχει στην παραγωγή των ερυθρών αιμοσφαιρίων και την σύνθεση του DNA.

**8.6 Η 10<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία νικέλιο (Ni), παλλάδιο (Pd) και λευκόχρυσο (Pt). Το **νικέλιο** (nickel) έχει ατομικό αριθμό 28 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^84s^2$ . Συναντάται στην φύση υπό την μορφή ορυκτών όπως ο λειμωνίτης  $[(Ni,Fe)O(OH)]$ , ο γαρνιερίτης,  $(Ni,Mg)SiO_3 \cdot H_2O$ , ο νικελίνης,  $NiAs$ , και ο μιλλερίτης,  $NiS$ , από τα οποία και λαμβάνεται ενώ συναποτελεί με τον σίδηρο τον ρευστό πυρήνα της γης.

Το νικέλιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται στην παραγωγή κραμάτων, στην κατασκευή μαγνητών, νομισμάτων, συσσωρευτών, χωνευτηρίων στη βαφή υφασμάτων καθώς και στην επιμετάλλωση ενώ σε λεπτό διαμερισμό το νικέλιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην υδρογόνωση των φυτικών ελαίων.

Το **παλλάδιο** (palladium) και ο **λευκόχρυσος** (platinum) είναι σπάνια μέταλλα σχεδόν αδρανή, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες και τα κράματα αυτών στην κατασκευή ηλεκτροδίων και σκευών αυξημένης αντοχής.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1(a)

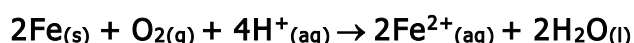
#### Στοιχεία των ομάδων 6 έως 10 του Π.Π.

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΧΡΩΜΙΟ/Cr 24	ΜΑΓΓΑΝΙΟ/Mn 25	ΣΙΔΗΡΟΣ/Fe 26	ΚΟΒΑΛΤΙΟ/Co 27	ΝΙΚΕΛΙΟ/Ni 28
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Ατομική μάζα (amu)	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	7140	7470	7874	8900	8908
Σκληρότητα	8,5	6	4	5	4
Σημείο τήξεως (Κ)	2130	1517	1808	1768	1728
Σημείο ζέσεως (Κ)	2945	2235	3223	3200	3186
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	344	226	350	376	370
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	14,9	12,1	13,8	16,2	17,5
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	93,7	7,82	80,2	100	91
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> /m.ohm)	7,74	0,695	9,93	17,2	14,3
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	450	480	440	420	440

- Η διάβρωση των μετάλλων.

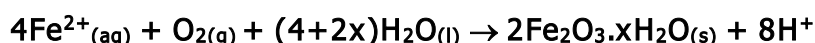
Ως διάβρωση των μετάλλων θεωρούμε την φθορά τους μέσω μιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας, η οποία έχει σημαντικές επιπτώσεις σε κτήρια, γέφυρες, πλοία και άλλα οχήματα. Το πλέον συνηθισμένο παράδειγμα διάβρωσης είναι το σκούριασμα του σιδήρου:

αρχικά με την επίδραση της υγρασίας και του ατμοσφαιρικού οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου τα  $\text{H}^{+}$  υπάρχουν στην υγρασία από την διάσταση του  $\text{H}_2\text{CO}_3$  αυτής

και στην συνέχεια με την οξείδωση των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην περίπτωση της οξειδωσης των μεταλλικών μερών των αυτοκινήτων, η παραπάνω αντίδραση επιταχύνεται με την παρουσία ιόντων είτε αυτών που προκύπτουν από τα άλατα NaCl και CaCl<sub>2</sub>, τα οποία ρίχνονται στους δρόμους για την αποφυγή της δημιουργίας πάγου στο οδόστρωμα, είτε λόγω του υγρού κλίματος παραθαλασσιών περιοχών.

Ορισμένα μέταλλα και κράματα σχηματίζουν προστατευτικό στρώμα οξειδίου ή άλατος, το οποίο προστατεύει το υποκείμενο μέταλλο από περαιτέρω διάβρωση, όπως είναι το αργίλιο, ο χαλκός, ο άργυρος, το χρώμιο και ο χάλυβας.

Η **επικασσιτέρωση** (tin plating) ενός αντικειμένου από σίδηρο το προστατεύει από την διάβρωση, όσο η στιβάδα του κασσιτέρου παραμένει ανέπαφη. Όταν όμως αυτή χαραχθεί και αποκαλυφθεί η επιφάνεια του σιδήρου, τότε αρχίζει η διάβρωσή του. Αντίθετα στην περίπτωση της **επιψευδαργύρωσης** (γαλβανισμού, galvanization), η προστασία συνεχίζεται ακόμα και αν απομακρυνθεί μέρος της στιβάδας του ψευδαργύρου, διότι ο παραμένων ψευδάργυρος οξειδώνεται πολύ ευκολότερα αντί του σιδήρου. Η βαφή των μετάλλων σε πολλές στρώσεις προσφέρει την ασφαλέστερη προστασία από την διάβρωση.

## 9. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΟΜΑΔΩΝ 11 & 12

### ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΠΙΝΑΚΑ

**9.1 Η 11<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία χαλκό (Cu), άργυρο (Ag) και χρυσό (Au).

Ο **χαλκός** (copper) έχει ατομικό αριθμό 29 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^{10}4s^1$ .

Είναι μέταλλο κοκκινωπού χρώματος με πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Δίνει ενώσεις με  $AO=+1$  και  $+2$ . Δεν αντιδρά με το νερό και με τα μη οξειδωτικά οξέα ενώ σχηματίζει σύμπλοκο με την αμμωνία.

Συναντάται στην φύση σε κοιτάσματα υπό στοιχειακή μορφή αλλά κυρίως υπό την μορφήν ορυκτών, όπως:

- ο χαλκοπυρίτης,  $CuFeS_2$ ,
- ο χαλκοσίνης,  $CuS$ ,
- ο κυπρίτης,  $Cu_2O$ ,
- ο αζουρίτης,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , και
- ο μαλαχίτης,  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,

από τα οποία και λαμβάνεται με φρύξη προς οξείδιο και αναγωγή του οξειδίου με άνθρακα. Ο λαμβανόμενος με αυτόν τον τρόπο «ακάθαρτος χαλκός» περιέχει περίπου 99% Cu. Δεδομένου όμως ότι στην συντριπτική πλειοψηφία των εφαρμογών απαιτείται μεγαλύτερη καθαρότητα σε μέταλλο, ο «ακάθαρτος χαλκός» υφίσταται ηλεκτρολυτική επεξεργασία, οπότε λαμβάνεται χαλκός πολύ υψηλής καθαρότητας.

Στην επιφάνεια των χάλκινων αντικειμένων σχηματίζεται με την πάροδο του χρόνου ένα στρώμα οξειδίου του χαλκού (II) καφεκόκκινου χρώματος, το οποίο στην συνέχεια με την επίδραση του  $CO_2$  και της υγρασίας της ατμοσφαιράς μετατρέπεται σε πράσινο  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , συχνά αναφερόμενο και ως «ευγενής σκωρία» (ή πατίνα) του μετάλλου (π.χ σε αγάλματα και διακοσμητικά αντικείμενα).

Ο στοιχειακός χαλκός χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή ηλεκτρικών αγωγών και εναλλακτών θερμότητας ενώ γνωστά κράματα αυτού είναι ο ορείχαλκος (brass, Cu-Zn), ο κασσιτερούχος ορείχαλκος (bronze, Cu-Zn-Sn) και ο αντάργυρος (Cu-Sn-Ni) με πολλές εφαρμογές και σε προϊόντα καθημερινής χρήσης. Ο **χλωριούχος χαλκός (II)** χρησιμοποιείται στον χρωματισμό των γυαλιών και των κεραμικών, στην βαφή υφασμάτων,

στη συντήρηση του ξύλου και ως καταλύτης οργανικών αντιδράσεων, ο **δισθενής θειικός χαλκός** χρησιμοποιείται κυρίως ως φυτοφάρμακο (ως ένυδρος,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) αλλά και ως ηλεκτρολύτης συσσωρευτών και λουτρών επιμετάλλωσης ενώ ως συστατικό του φελλίγγιου υγρού χρησιμοποιείται στην ανίχνευση των αλδεϋδών αντιδρώντας με αυτές προς  $\text{Cu}_2\text{O}$  ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο με τις κετόνες.

Ο χαλκός είναι απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό ευρισκόμενος σε πολλά ένζυμα και συστατικά των ιστών.

Ο **άργυρος** (silver) έχει ατομικό αριθμό 47 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ .

Είναι πολύ ελατό και όλκιμο μέταλλο με την υψηλότερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και την μεγαλύτερη ικανότητα ανάκλασης του φωτός (optical reflectivity). Δεν προσβάλλεται από το οξυγόνο της ατμοσφαιράς και το νερό αλλά από το όζον και το υδρόθειο. Δίνει ενώσεις με  $\text{AO}=+1$  και  $+2$  (ασταθές) ενώ ως  $\text{Ag}^+$  σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  και  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . Αν και στην φύση συναντάται σε ορυκτά υπό μορφή ενώσεων με θείο, αντιμόνιο, αρσενικό και χλώριο, συνήθως λαμβάνεται ως παραπροϊόν της κατεργασίας ορυκτών του χαλκού, του νικελίου, του χρυσού και του μολύβδου.

Ως ευγενές μέταλλο με υψηλό κόστος παραγωγής χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή νομισμάτων, κοσμημάτων, μεταλλίων, συσσωρευτών, σε συνδέσεις ηλεκτρικών αγωγών, στην επιμετάλλωση, στην οδοντιατρική, στην παρασκευή ορισμένων φαρμάκων αλλά και ως καταλύτης. Ο **βρωμιούχος άργυρος** χρησιμοποιείται στην φωτογραφία ενώ ο **ιωδιούχος άργυρος** έχει χρησιμοποιηθεί σε απόπειρες συμπύκνωσης της υγρασίας των νεφών και πρόκληση βροχής. Ο **νιτρικός άργυρος** χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο προσδιορισμού των ανιόντων των αλογόνων,  $\text{X}^-$ .

Ο **χρυσός** (gold) έχει ατομικό αριθμό 79 και ηλεκτρονική δομή:  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ .

Είναι κιτρινωπό μαλακό μέταλλο, το πλέον ελατό και όλκιμο, καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρικού ρεύματος. Δεν προσβάλλεται από το νερό ούτε από τα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις. Αντιδρά με το βασιλικό νερό,  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ , προς  $\text{Au}^{3+}$ , που είναι το σταθερό ιόν του σε αντίθεση με το  $\text{Au}^{+1}$ , το οποίο με αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής μετατρέπεται σε  $\text{Au}$  και  $\text{Au}^{3+}$ , δίνει όμως σταθερό σύμπλοκο  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Λόγω της χημικής του αδράνειας ο χρυσός συναντάται στην φύση σε στοιχειακή μορφή μερικές φορές σε μορφή μεγάλων σβώλων (nuggets) αλλά συνήθως σε μορφή μικρών νιφάδων σε σχιστολιθικές πλάκες, μεταμορφικά πετρώματα και αποθέσεις αυτών σε ποταμούς. Τα κοιτάσματα χρυσού περιέχουν και άργυρο συνήθως γύρω στο 10% και μερικές

φορές πολύ περισσότερο. Η λήψη του χρυσού γίνεται είτε με συμπλοκοποίηση με  $\text{CN}^-$  είτε με αμαλγαματοποίηση (δημιουργία κράματος με υδράργυρο) είτε με σύντηξη (smelting) ενώ ακολουθεί καθαρισμός με ηλεκτρόλυση. Ο χρυσός βρίσκεται επίσης σε συγκέντρωση 0,1-2mg/tn στο θαλασσινό νερό, χωρίς όμως να έχει βρεθεί συμφέρουσα μέθοδος εκμετάλλευσής του.

Ως ευγενές μέταλλο ο χρυσός χρησιμοποιείται στην κατασκευή νομισμάτων, κοσμημάτων, μεταλλίων αλλά και σε σφραγίσματα δοντιών, επιμεταλλώσεις και ηλεκτρονικές κατασκευές. Το **χλωροχρυσικό οξύ**,  $\text{HAuCl}_4$ , χρησιμοποιείται στην φωτογραφία, το **κυανοχρυσικό κάλιο**,  $\text{KAu(CN)}_2$ , είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο άλας σε λουτρά επιχρύσωσης, ενώ άλλες ενώσεις του έχουν φαρμακευτικές εφαρμογές κυρίως στην θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1(a)**  
**Στοιχεία της 11<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΧΑΛΚΟΣ/Cu 29	ΑΡΓΥΡΟΣ/Ag 47	ΧΡΥΣΟΣ/Au 79
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Ατομική μάζα (amu)	63,54	107,87	196,97
Πυκνότητα ( $\text{kg/m}^3$ )	8920	10490	19300
Σκληρότητα	3	2,5	2,5
Σημείο τήξεως (K)	1358	1235	1337
Σημείο ζέσεως (K)	2840	2435	3129
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)	300,3	250,6	334,4
Θερμότητα τήξεως (kJ/mol)	13,1	11,3	12,6
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	1,9	1,93	2,54
Θερμική αγωγιμότητα (W/m.K)	401	429	317
Ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $10^6/\text{m.ohm}$ )	59,6	63	45
Ειδική θερμότητα (J/kg.K)	380	429	128

**9.2 Η 12<sup>η</sup> ομάδα του Π.Π.** περιλαμβάνει τα στοιχεία ψευδάργυρο (Zn), κάδμιο (Cd) και υδράργυρο (Hg), τα οποία ανήκουν επίσης στον τομέα-d του Π.Π. αλλά δεν θεωρούνται στοιχεία μεταπτώσεως.

Ο **ψευδάργυρος** (zinc) έχει ατομικό αριθμό 30 και ηλεκτρονική δομή:  $[Ar]3d^{10}4s^2$ .

Είναι μέταλλο μέτρια δραστικό, αντιδρά με αραιά διαλύματα οξέων και δίνει ενώσεις με  $AO=+2$  ενώ με ισχυρές βάσεις δίνει σύμπλοκο  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Στην ατμόσφαιρα η επιφάνεια του ψευδαργύρου καλύπτεται από στρώμα  $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ , το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω προσβολή. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε επιμεταλλώσεις αντικειμένων από σίδηρο ή χάλυβα ώστε να αποφευχθεί η διάβρωση. Τεμάχια ψευδαργύρου συνδέονται με χαλύβδινες κατασκευές, που έρχονται σε επαφή με θαλασσινό νερό, ώστε να εμποδίζουν την οξειδωσή τους ενώ τα ίδια διαλύονται προοδευτικά.

Κυριώτερα ορυκτά του ψευδαργύρου είναι:

- ο σφαλερίτης  $ZnS$ ,
- ο καλαμίνης,  $ZnCO_3$ , και
- ο ζγκίτης,  $ZnO$ ,

από τα οποία και λαμβάνεται με αρχική μετατροπή σε οξείδιο και στη συνέχεια με αναγωγή του οξειδίου με άνθρακα. Είναι το τέταρτο πλέον χρησιμοποιούμενο μέταλλο μετά τον σίδηρο, το αργίλιο και τον χαλκό.

Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται επίσης στην παρασκευή κραμάτων (ορείχαλκος, Cu-Zn) και την κατασκευή συσσωρευτών. Το **οξείδιο του ψευδαργύρου** χρησιμοποιείται στην παρασκευή υδατοχρωμάτων και ελαστικών και λόγω της ιδιότητάς του να εμποδίζει την αφυδάτωση του δέρματος χρησιμοποιείται στην παρασκευή αλοιφών ενώ μίγμα υδροξυ-, ανθρακικών και πυριτικών ενώσεων του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται σε παρασκευάσματα κατά των δερματικών ερεθισμών. Ο **χλωριούχος ψευδάργυρος** χρησιμοποιείται στα αποσμητικά και σε παρασκευάσματα για την προστασία του ξύλου. Ο **θειούχος ψευδάργυρος** χρησιμοποιείται στην παρασκευή χρωστικών που φωσφορίζουν (π.χ σε δείκτες ρολογιών).

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό ευρισκόμενος στο πάγκρεας, όπου πιθανόν βοηθά στην αποθήκευση της ινσουλίνης, σε διάφορες πρωτεΐνες και ένζυμα ενώ σημαντικός είναι ο ρόλος του στην παραγωγή του ανδρικού σπέρματος και στον μεταβολισμό των νουκλεϊνικών οξέων. Η έλλειψη του ψευδαργύρου προκαλεί μεταξύ άλλων δερματικές παθήσεις, νευρικές διαταραχές καθώς και διαταραχές στην γεύση και την όσφρηση.

Το **κάδμιο** (cadmium) έχει ατομικό αριθμό 48 και ηλεκτρονική δομή:  $[Kr]4d^{10}5s^2$ .

Είναι σχετικά σπάνιο αργυρόλευκο, τοξικό μέταλλο, μαλακό, ελατό και όλκιμο, που βρίσκεται στην φύση ως ορυκτό γρηνοκίτης,  $CdS$ , συνήθως μαζί με ορυκτά του ψευδαργύρου (σφαλερίτη) αλλά και του σιδήρου και του χαλκού, από τον οποίον λαμβάνεται

με την ίδια διαδικασία. Δίνει ενώσεις με  $AO=+2$  και πολύ σπάνια  $+1$ . Εκτιθέμενο στην ατμόσφαιρα σχηματίζει προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οποίο αντιδρά με τα οξέα όχι όμως με βάσεις.

Περίπου τα  $\frac{3}{4}$  του παραγόμενου καδμίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μπαταριών (Ni/Cd), ενώ το υπόλοιπο  $\frac{1}{4}$  χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και κραμάτων, σε επιμεταλλώσεις, σε αργυροκολλήσεις, στην κατασκευή οθονών τηλεοράσεων και ημιαγωγών, στον έλεγχο των πυρηνικών αντιδράσεων σχάσης, το δε θειούχο άλας του είναι κίτρινη χρωστική ουσία.

Το κάδμιο και τα διαλύματα των ενώσεων του είναι τοξικά και προκαλούν αναπνευστικές, νεφρικές και ηπατικές βλάβες καθώς επίσης και οστεοπόρωση ενώ μερικές ενώσεις του είναι καρκινογόνες. Εργασίες που αφορούν στο κάδμιο, πρέπει να εκτελούνται σε απαγωγό ακόμη και οι αργυροκολλήσεις, όταν η αργυρόκολλα περιέχει κάδμιο, και τα απόβλητα, που περιέχουν κάδμιο πρέπει να συλλέγονται χωριστά και όχι να ρίχνονται στο αποχετευτικό σύστημα, διότι προκαλείται βιοσυσσώρευση.

Ο **υδράργυρος** (mercury) έχει ατομικό αριθμό 80 και ηλεκτρονική δομή:  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ .

Είναι αργυρόχρωμο τοξικό μέταλλο, το μόνο που στις συνήθεις συνθήκες είναι υγρό. Στην φύση βρίσκεται ως ορυκτό **κιννάβαρι**,  $HgS$ , από το οποίο λαμβάνεται με φρύξη. Δίνει ενώσεις με  $AO=+1,+2$  ενώ οι ατμοί του υδραργύρου δίνουν διατομικές ενώσεις με τα ευγενή αέρια με την βοήθεια ηλεκτρικών εκκενώσεων. Οι ενώσεις  $HgO$ ,  $HgS$   $HgX_2$  είναι ομοιοπολικές ενώ οι ενώσεις  $Hg_2O$ ,  $Hg_2S$  και  $HgOH$  δεν είναι γνωστές.

Τα κράματα του υδραργύρου ονομάζονται **αμαλγάματα** (amalgam) και χρησιμοποιούνται στις επιμεταλλώσεις και την οδοντιατρική. Ο υδράργυρος χρησιμοποιείται στα βαρόμετρα (αλλά όχι πλέον στα θερμόμετρα), στους λαμπτήρες φθορισμού καθώς και στην εξαγωγή του χρυσού ενώ σημαντικές ενώσεις του είναι ο **χλωριούχος υδράργυρος (I)** (καλομέλας),  $Hg_2Cl_2$ , που χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτροδίων, ο **χλωριούχος υδράργυρος (II)**,  $HgCl_2$ , που είναι ισχυρό μυκητοκτόνο αλλά χρησιμοποιείται σε αναλογία 1/2.000 σε νερό και ως τοπικό αντισηπτικό (μερκουροχρώμ), ο **θειούχος υδράργυρος (II)**,  $HgS$ , που είναι χρωστική ουσία, και ο **φουλμινικός υδράργυρος**,  $Hg(ONC)_2$ , που χρησιμοποιείται στην κατασκευή πυροκροτητών.

Ο υδράργυρος και ακόμη περισσότερο οι ατμοί του, όπως και οι ενώσεις του, είναι τοξικές ουσίες, που απορροφώνται εύκολα από τους ιστούς του αναπνευστικού και του γαστρεντερικού συστήματος αλλά και από το δέρμα, προκαλούν εγκεφαλικές και ηπατικές βλάβες ενώ βιοσυσσωρεύονται (bioaccumulation) υπό μορφήν οργανικών ενώσεων του

υδραργύρου στην τροφική αλυσίδα (food chain). Ο μεθυλο-υδράργυρος,  $\text{CH}_3\text{Hg}$ , είναι μια επικίνδυνη ουσία, που συναντάται συχνά στα νερά, ενώ ο διμεθυλο-υδράργυρος,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , είναι ισχυρότατο δηλητήριο. Εργασίες με υδράργυρο και ενώσεις του πρέπει να εκτελούνται σε απαγωγό χρησιμοποιώντας γάντια και τα απόβλητα να συλλέγονται χωριστά.

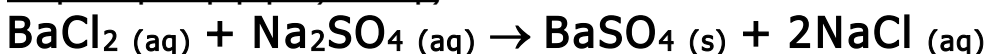
**ΠΙΝΑΚΑΣ 9.2(a)**  
**Στοιχεία της 12<sup>ης</sup> ομάδας του Π.Π.**

Στοιχείο/σύμβολο ατομικός αριθμός	ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ/Zn 30	ΚΑΔΜΙΟ/Cd 48	ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΣ/Hg 80
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Ατομική μάζα (amu)	65,41	112,41	200,59
Πυκνότητα (kg/ m <sup>3</sup> )	7140	8650	13579
Σκληρότητα	2,5	2	1,5
Σημείο τήξεως (K)	693	594	234
Σημείο ζέσεως (K)	1180	1040	630
Θερμότητα εξάτμισης (kJ/ mol)	115,3	100	60
Θερμότητα τήξεως (kJ/ mol)	7,3	6,2	2,3
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	1,65	1,69	2.00
Θερμική αγωγιμότητα (W/ m.K)	116	96,8	8,34
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (10 <sup>6</sup> /m.ohm)	16,6	13,8	1,4
Ειδική θερμότητα (J/ kg.K)	390	97	140

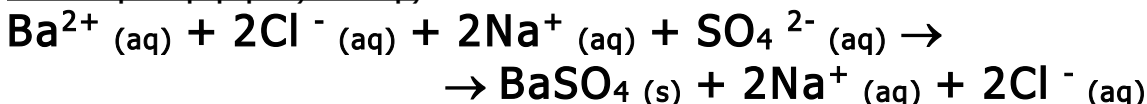
## ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (ΚΑΘΙΖΗΣΗΣ):

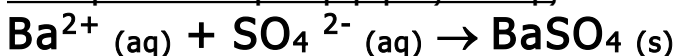
Μοριακή Μορφή Εξίσωσης



Ιοντική Μορφή Εξίσωσης



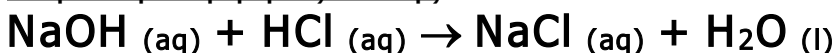
Καθαρὰ Ιοντική Μορφή Εξίσωσης



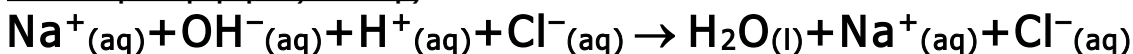
### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ:

A.

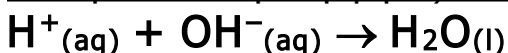
Μοριακή Μορφή Εξίσωσης



Ιοντική Μορφή Εξίσωσης

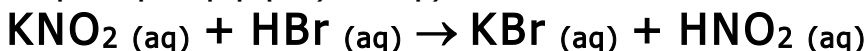


Καθαρὰ Ιοντική Μορφή Εξίσωσης

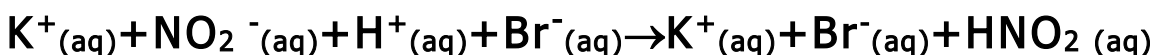


B.

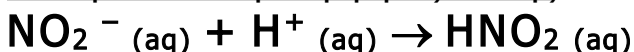
Μοριακή Μορφή Εξίσωσης

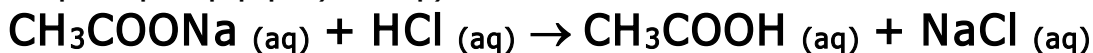
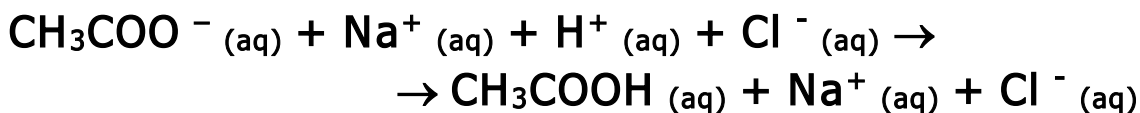
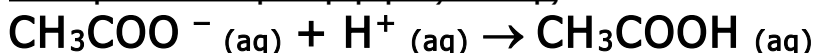
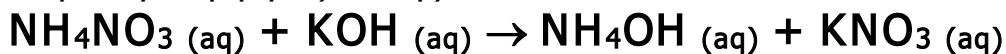
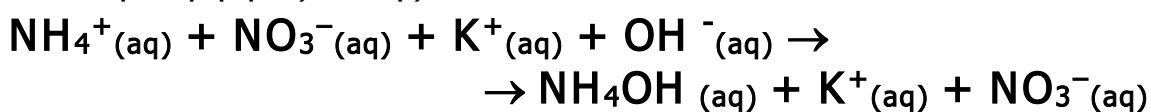
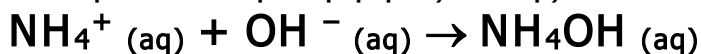


Ιοντική Μορφή Εξίσωσης



Καθαρὰ Ιοντική Μορφή Εξίσωσης



Γ.Μοριακή Μορφή ΕξίσωσηςΙοντική Μορφή ΕξίσωσηςΚαθαρὰ Ιοντική Μορφή ΕξίσωσηςΔ.Μοριακή Μορφή ΕξίσωσηςΙοντική Μορφή ΕξίσωσηςΚαθαρὰ Ιοντική Μορφή Εξίσωσης

**ΟΞΕΑ****ΙΣΧΥΡΑ****HCl****HBr****HI****HNO<sub>3</sub>****HClO<sub>4</sub>****HClO<sub>3</sub>****H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \*****ΑΣΘΕΝΗ****HF****HCN****HNO<sub>2</sub>****H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>****H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>****H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>****CH<sub>3</sub>COOH****(COOH)<sub>2</sub>****HCOOH****ΒΑΣΕΙΣ****ΙΣΧΥΡΕΣ****LiOH****NaOH****KOH****Ca(OH)<sub>2</sub>****Ba(OH)<sub>2</sub>****RbOH****CsOH****Sr(OH)<sub>2</sub>****ΑΣΘΕΝΕΙΣ****NH<sub>4</sub>OH****Αμίνες****Υδροξείδια των  
λοιπών μετάλλων**

## ΓΕΝΙΚΑ ΕΥΔΙΑΛΥΤΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

**Α.** Ενώσεις των ιόντων των στοιχείων της ομάδας Ι<sub>A</sub> και του NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (χωρίς εξαιρέσεις).

**Β.** Χλωρίδια (Cl<sup>-</sup>),  
εξαιρούνται: AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>(σε κρύο νερό).

**Γ.** Βρωμίδια (Br<sup>-</sup>),  
εξαιρούνται: AgBr, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>.  
Μέτρια διαλυτός: HgBr<sub>2</sub>.

**Δ.** Ιωδίδια (I<sup>-</sup>),  
εξαιρούνται: AgI, Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>.

**Ε.** Θειικά (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>),  
εξαιρούνται: BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, HgSO<sub>4</sub>.  
Μέτρια διαλυτά: CaSO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>.

**ΣΤ.** Νιτρικά (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και Νιτρώδη (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>),  
εξαιρείται: AgNO<sub>2</sub>.

**Ζ.** Χλωρικά (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Υπερχλωρικά (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>),  
Υπερμαγγανικά (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).  
Μέτρια διαλυτό: KClO<sub>4</sub>.

**Η.** Οξικά (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>),  
Μέτρια διαλυτός: CH<sub>3</sub>COOAg.

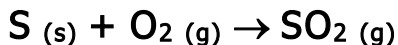


## ΣΥΝΗΘΗ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΑ ΑΝΙΟΝΤΑ

$\text{NH}_4^+$ αμμώνιο	$\text{BrO}_3^-$ βρωμικό
$\text{NO}_2^-$ νιτρώδες	$\text{IO}_3^-$ ιωδικό
$\text{NO}_3^-$ νιτρικό	$\text{IO}_4^-$ υπεριοδικό
$\text{SO}_3^{2-}$ θειώδες	$\text{AsO}_3^{3-}$ αρσενικώδες
$\text{SO}_4^{2-}$ θειικό	$\text{AsO}_4^{3-}$ αρσενικικό
$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ μεταδιθειώδες	$\text{AlO}_3^{3-}$ αργιλικό
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ θειοθειικό	$\text{SnO}_3^{2-}$ κασσιτερικό
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ διθειονικό	$\text{BiO}_3^-$ βισμούθικό
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ πυροθειικό	$\text{CrO}_4^{2-}$ χρωμικό
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ υπερδιθειικό	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ διχρωμικό
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$ υποφωσφορώδες	$\text{MnO}_4^-$ υπερμαγγανικό
$\text{PO}_3^{3-}$ φωσφορώδες	$\text{CO}_3^{2-}$ ανθρακικό
$\text{PO}_4^{3-}$ φωσφορικό	$\text{CN}^-$ κυανιούχο
$\text{ClO}^-$ υποχλωριώδες	$\text{OCN}^-$ κυανικό
$\text{ClO}_3^-$ χλωρικό	$\text{SCN}^-$ θειοκυανιούχο
$\text{ClO}_4^-$ υπερχλωρικό	

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

### 1. ΣΥΝΘΕΣΗΣ:

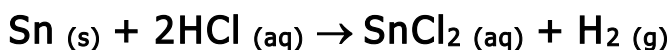
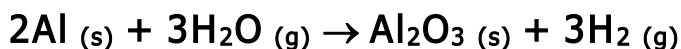
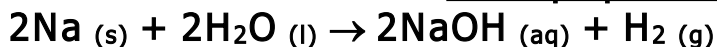


### 2. ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ:



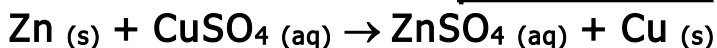
### 3. ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ:

#### α. Υδρογόνου:

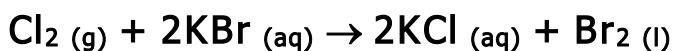


- Τα Cu, Ag, Au δεν αντικαθιστούν το υδρογόνο.

#### β. Μετάλλου:



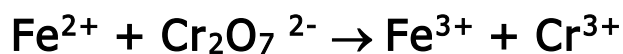
#### γ. Αλογόνου:



### 4. ΑΥΤΟΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ:

- $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
- $\text{Cl}_2 \text{ (g)} + 2\text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaClO}_3 \text{ (aq)} + \text{NaCl (aq)} + \text{H}_2\text{O}$

## ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ ΣΕ ΟΞΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



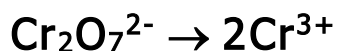
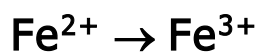
1.

### Διαχωρισμός των ημιαντιδράσεων:



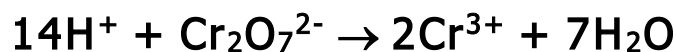
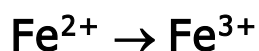
2.

### Εξισορρόπηση στοιχείων πλην Η και Ο:



3.

### Προσθήκη μορίων $\text{H}_2\text{O}$ για εξισορρόπηση των ατόμων Ο και στη συνέχεια προσθήκη $\text{H}^+$ για εξισορρόπηση των ατόμων Η:



4.

Εξισορρόπηση φορτίου με προσθήκη e<sup>-</sup> σε κάθε ημιαντίδραση:



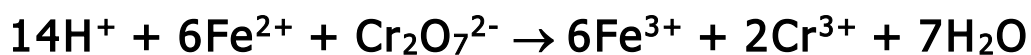
5.

Εξισορρόπηση φορτίου στις δύο ημιαντιδράσεις:

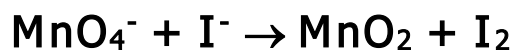


6.

Πρόσθεση κατά μέλη και απλοποιήσεις:



ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ  
ΣΕ ΟΥΔΕΤΕΡΟ Η ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ



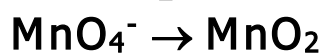
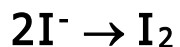
1.

Διαχωρισμός των ημιαντιδράσεων:



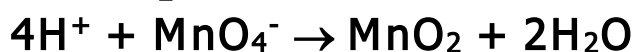
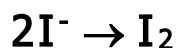
2.

Εξισορρόπηση στοιχείων πλην Η και Ο:

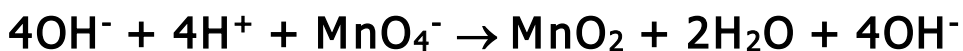
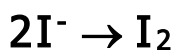


3.

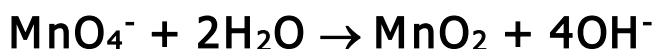
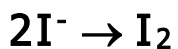
Προσθήκη μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  για εξισορρόπηση των ατόμων  
Ο και στη συνέχεια προσθήκη  $\text{H}^+$  για εξισορρόπηση  
των ατόμων Η:



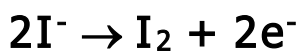
4.

Εξουδετέρωση των H<sup>+</sup> με προσθήκη OH<sup>-</sup> :

5.

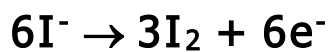
Σχηματισμός μορίων H<sub>2</sub>O και απλοποιήσεις:

6.

Εξισορρόπηση φορτίου σε κάθε ημιαντίδραση με προσθήκη e<sup>-</sup>:

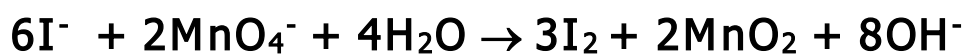
7.

Εξισορρόπηση φορτίου στις δύο ημιαντιδράσεις:



8.

Πρόσθεση κατά μέλη και απλοποιήσεις:



**ΣΥΝΗΘΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΕΝΑΝ ΚΑΙ ΜΟΝΟΝ**  
**(μη μηδενικό) ΑΡΙΘΜΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ:**

- +1 : Ομάδα 1, Αργυρος/Ag  
 +2 : Ομάδα 2, Ψευδάργυρος/Zn, Κάδμιο/Cd  
 +3 : Αργίλιο/Al  
 -1 : Φθόριο/F

**ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΜΕΣΑ:**

- Βισμούθικό ιόν:  $\text{BiO}_3^-$   
 Βρωμικό ιόν:  $\text{BrO}_3^-$   
 Βρώμιο:  $\text{Br}_2$   
 Δημήτριο (IV):  $\text{Ce}^{4+}$   
 Χλώριο:  $\text{Cl}_2$   
 Διοξειδίο του Χλωρίου:  $\text{ClO}_2$   
 Διχρωμικό ιόν:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   
 Υπεροξειδίο του Υδρογόνου:  $\text{H}_2\text{O}_2$   
 Υποχλωριώδες ιόν:  $\text{OCl}^-$   
 Ιωδικό ιόν:  $\text{IO}_3^-$   
 Ιώδιο:  $\text{I}_2$   
 Νιτρικό οξύ:  $\text{HNO}_3$   
 Θειικό οξύ:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 Ατομικό Οξυγόνο: O  
 Οζόν:  $\text{O}_3$   
 Υπερχλωρικό Οξύ:  $\text{HClO}_4$   
 Υπεριωδικό ιόν:  $\text{IO}_4^-$   
 Υπερμαγγανικό ιόν:  $\text{MnO}_4^-$   
 Υπερθειικό ιόν:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

**ΑΝΑΓΩΓΙΚΑ ΜΕΣΑ:**

- Αρσενικώδες ιόν:  $\text{AsO}_3^{3-}$   
 Διθειονικό ιόν:  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$   
 Σίδηρος (II):  $\text{Fe}^{2+}$   
 Υδραζίνη:  $\text{N}_2\text{H}_4$   
 Υδροξυλαμίνη:  $\text{NH}_2\text{OH}$   
 Υποφωσφορώδες οξύ:  $\text{H}_3\text{PO}_2$   
 Κασσίτερος (II):  $\text{Sn}^{2+}$   
 Θειώδες ιόν:  $\text{SO}_3^{2-}$   
 Διοξειδίο του Θείου:  $\text{SO}_2$   
 Θειοθειικό ιόν:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. Chang "*Chemistry, 7<sup>th</sup> ed.*", WBC-McGraw-Hill 2002, ISBN: 0073656011.
2. P. Enghang "*Encyclopedia of the Elements*", WILEY-VCH 2004, ISBN: 3527306668
3. J. Emsley "*Nature's Building Blocks*", Oxford University Press 2003, ISBN: 0198503407
4. M. Lefort "*Les constituants chimiques de la matière*", Ellipses 2003, ISBN: 279813292.
5. Γ. Μανουσάκης «*Τα ιχνοστοιχεία στην υγεία του ανθρώπου*», Εκδ. Αφών Κυριακίδη 1992, ISBN: 9603431958.
6. Π. Π. Καραγιαννίδης «*Ειδική Ανόργανη Χημεία*», Εκδ. Ζήτη 1999, ISBN: 960431517X.
7. Wikibooks.org "*General Chemistry*" (e-book).

## ΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

- 1) [en.wikipedia.org/wiki/Periodic\\_table](http://en.wikipedia.org/wiki/Periodic_table)
- 2) <http://www.periodictableexplorer.com/> (δωρεάν προγράμματα: Periodic Table Classic και Periodic Table Explorer)
- 3) [chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/)
- 4) [www.boundless.com/chemistry/introduction-to-chemistry](http://www.boundless.com/chemistry/introduction-to-chemistry)