

Πρόλογος

Το παρόν βιβλίο με τίτλο «Γενική Χημεία: Θεωρία & Εφαρμογές» εκδόθηκε με σκοπό να εισάγει τους φοιτητές των Τμημάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, και γενικότερα τους φοιτητές Πανεπιστημιακών και Τεχνολογικών Τμημάτων Θετικών Επιστημών, σε βασικά θέματα Γενικής και Ανόργανης Χημείας.

Πρωτεύοντα ρόλο στη συγγραφή του παρόντος διαδραμάτισε το ελλειπές «χημικό» υπόβαθρο και η ανομοιογένεια, σε μαθησιακό επίπεδο, των φοιτητών που εισάγονται στα Πανεπιστημιακά και Τεχνολογικά Ιδρύματα. Μέσα από το βιβλίο αυτό επιχειρείται οι φοιτητές να αποκτήσουν τις γνώσεις εκείνες που θα τους επιτρέψουν να κατανοήσουν τις βασικές αρχές που διέπουν την επιστήμη της Χημείας, χωρίς ωστόσο αυτή η προσπάθεια εισαγωγής, να αποτελεί τροχοπέδη στην εμβάθυνση σε προχωρημένες έννοιες και θεωρίες με τις οποίες καταπιάνεται η σύγχρονη Χημεία.

Κατά δεύτερο λόγο, ευχή και προσπάθεια του συγγραφέα είναι το παρόν σύγγραμμα να κεντρίσει το ενδιαφέρον των φοιτητών σε θέματα που άπτονται της καθημερινότητας, αλλά και της σύγχρονης ερευνητικής δραστηριότητας. Η προσπάθεια αυτή μπορεί να θεωρηθεί επιτυχής όταν οι φοιτητές είναι σε θέση να παρατηρούν τον υλικό κόσμο που μας περιβάλλει, «το μακρόκοσμο», και να «βλέπουν» πίσω απ' αυτόν το «μικρόκοσμο», τους δομικούς δηλαδή λίθους από τους οποίους συντίθεται και αποτελείται η ύλη. Κατ' αυτόν τον τρόπο, θα μπορούν να εξηγούν και να προβλέπουν τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες της ύλης βασιζόμενοι στα χαρακτηριστικά των ατόμων και των μορίων: βλέποντας τον πάγο να επιπλέει στα παγωμένα νερά μιας λίμνης, θα γνωρίζουν ότι αυτό

οφείλεται στην ανάπτυξη διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του νερού ζεσταίνοντας το φαγητό τους στο φούρνο μικροκυμάτων, θα γνωρίζουν ότι η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στη μοριακή γεωμετρία και κατ' επέκταση στη διπολική ροπή του νερού. Τα παραδείγματα είναι αναρίθμητα, όπως αναρίθμητες είναι και οι εφαρμογές της Χημείας στην καθημερινή μας ζωή.

Η ύλη του παρόντος ταξινομείται σε δεκαεννέα κεφάλαια, τα οποία σε γενικές γραμμές καλύπτουν την ατομική και ηλεκτρονιακή δόμηση, τις κλασικές και σύγχρονες απόψεις περί σχηματισμού δεσμών, τη χημική κινητική και τη χημική ισορροπία, τις βασικές έννοιες περί διαλυμάτων και ηλεκτρολυτών και τέλος την περιγραφή μερικών από τις πλέον εδραιωμένες τεχνικές επιφανειακής και δομικής ανάλυσης των υλικών.

Συγκεκριμένα, στα πρώτα τρία Κεφάλαια, επιχειρείται μια εισαγωγή στη δομή και τις ιδιότητες του ατόμου λαμβάνοντας υπόψη τόσο τις κλασικές όσο και τις σύγχρονες θεωρίες περί ατομικής δόμησης. Μερικές από τις έννοιες που αναπτύσσονται στα Κεφάλαια αυτά είναι: τα δομικά συστατικά του ατόμου, τα ατομικά πρότυπα, η κβαντομηχανική εικόνα του ατόμου, οι κβαντικοί αριθμοί, τα ατομικά τροχιακά καθώς και η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου.

Στο τέταρτο Κεφάλαιο περιγράφεται η κατάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα, καθώς και ορισμένες βασικές ιδιότητες των στοιχείων (περιοδικές ιδιότητες) απόρροια της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα.

Στα επόμενα δυο Κεφάλαια (5 και 6), αναπτύσσεται ο τρόπος δημιουργίας χημικών ενώσεων - μορίων με βάση τις κλασικές απόψεις περί δημιουργίας ετεροπολικού και ομοιοπολικού δεσμού.

Το Κεφάλαιο 7 αναφέρεται στη γεωμετρία των μορίων στο χώρο, όπως αυτή προκύπτει με βάση τη θεωρία των ηλεκτρονιακών απώσεων (θεωρία VSEPR), καθώς και στην έννοια της διπολικής ροπής.

Στα Κεφάλαια 8 έως 10 παρουσιάζονται οι σύγχρονες θεωρίες περί χημικού δεσμού και πιο συγκεκριμένα αναλύονται οι θεωρίες δεσμού σθένους και μοριακών τροχιακών, πάνω στις οποίες βασίζεται σήμερα ολόκληρο το οικοδόμημα που ονομάζεται χημικός δεσμός.

Το Κεφάλαιο 11 εξετάζει ένα άλλο είδος χημικού δεσμού, το μεταλλικό δεσμό, βάσει του οποίου είναι δυνατόν να εξηγηθούν οι θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των μετάλλων αλλά και οι ιδιότητες των ημιαγωγών.

Στη συνέχεια, το Κεφάλαιο 12 αναφέρεται στη δημιουργία δεσμών ανάμεσα στα ίδια τα μόρια (διαμοριακές δυνάμεις), καθώς και στη σημασία των δεσμών αυτών στον καθορισμό πολλών ιδιοτήτων των αερίων, των υγρών και των στερεών.

Στα δυο επόμενα Κεφάλαια 13 και 14 αναπτύσσονται δυο πολύ σημαντικά θέματα που αφορούν τη χημική ισορροπία και τη χημική κινητική, έννοιες πολύ σημαντικές στον καθορισμό της πορείας μιας χημικής αντίδρασης.

Το Κεφάλαιο 15 αναφέρεται στα διαλύματα και στους τρόπους έκφρασης της συγκέντρωσης ενός διαλύματος, ενώ στα δυο επόμενα Κεφάλαια (16 και 17) αναπτύσσονται θέματα που αφορούν τους ηλεκτρολύτες (οξέα, βάσεις και άλατα), την οξειδοαναγωγή και την ηλεκτροχημεία.

Τέλος, στα δυο τελευταία Κεφάλαια 18 και 19 επιχειρείται μια σύντομη γνωριμία με κάποιες πολύ σημαντικές τεχνικές επιφανειακής και δομικής ανάλυσης, όπως είναι η τεχνική περίθλασης ακτίνων X, η φασματοσκοπία ακτίνων X, η φασματοσκοπία υπερύθρου, η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X, κ.α. Οι τεχνικές αυτές είναι απολύτως απαραίτητες σε ένα επιστήμονα προκειμένου να αποφανθεί για το είδος, την ποσότητα, αλλά και τη δραστηριότητα των δομικών μονάδων από τις οποίες αποτελείται ένα υλικό και επομένως να κατανοήσει το μηχανισμό μέσω του οποίου λαμβάνουν χώρα μια σειρά από φυσικές (π.χ. διάβρωση) ή χημικές (π.χ. κατάλυση) διεργασίες.

Κάθε Κεφάλαιο κλείνει με μια σειρά από επιλεγμένες ερωτήσεις και προβλήματα, που ως σκοπό έχουν την κατανόηση και τη σωστή εφαρμογή της θεωρίας του αντίστοιχου κεφαλαίου.

Στο τέλος του βιβλίου παρατίθενται παραρτήματα με πίνακες στους οποίους μπορούν να βρεθούν τα βασικά μεγέθη του διεθνούς συστήματος μονάδων, τα πολλαπλάσια και υποπολλαπλάσια των μονάδων καθώς και οι συντελεστές μετατροπής μεταξύ των μονάδων (Παράρτημα Α), οι τιμηθέντες με τα βραβεία Nobel

χημείας έως και το έτος 2007 (Παράρτημα Β), η προέλευση των ονομάτων των στοιχείων (Παράρτημα C) καθώς και χρήσιμες πληροφορίες για τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (Παράρτημα D).

Υποδείξεις για αβλεψίες, παραλείψεις και σφάλματα καθώς και προτάσεις που αποβλέπουν στην αρτιότερη παρουσίαση και βελτίωση του περιεχομένου του παρόντος εκπαιδευτικού συγγράμματος είναι πάντα ευπρόσδεκτες.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στη σύζυγο μου και στην κόρη μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους και την ψυχολογική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια συγγραφής του παρόντος βιβλίου. Τέλος, ευχαριστώ θερμά τις εκδόσεις «Αένανος» και προσωπικά τον κύριο Νικόλαο Αλεξόπουλο για την επιμέλεια και την αρτιότητα της παρούσας έκδοσης.

Χανιά, Σεπτέμβριος 2008

Μ.Ι. Κονσολάκης

Περιεχόμενα

Πρόλογος	x
Περιεχόμενα	xiv
1 Η δομή του ατόμου	1
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου	4
1.2.1 Ηλεκτρόνιο	4
1.2.2 Πρωτόνιο	5
1.2.3 Νετρόνιο	6
1.3 Ατομικό πρότυπο του <i>Thomson</i>	7
1.4 Ατομικό πρότυπο του <i>Rutherford</i>	8
1.5 Δομή του πυρήνα	10
1.6 Ερωτήσεις & Προβλήματα	14
1.7 Βιβλιογραφία	16
2 Κβαντομηχανική προσέγγιση του ατόμου	17
2.1 Εισαγωγή	18
2.2 Η κβάντωση της ενέργειας	18
2.3 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	20
2.4 Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και ατομικά φάσματα	21
2.5 Ατομικό πρότυπο του <i>Bohr</i>	25
2.5.1 Πρώτη ή μηχανική συνθήκη	25
2.5.2 Δεύτερη ή οπτική συνθήκη	26
2.6 Το ελλειπτικό πλανητικό μοντέλο	28
2.7 Η θεωρία των υλοκυμάτων	29
2.8 Αρχή της απροσδιοριστίας του <i>Heisenberg</i>	31
2.9 Η εξίσωση του <i>Schrödinger</i>	32
2.10 Κβαντικοί αριθμοί και ατομικά τροχιακά	35

2.10.1	Ο κύριος κβαντικός αριθμός	36
2.10.2	Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός	37
2.10.3	Ο τρίτος μαγνητικός κβαντικός αριθμός	38
2.10.4	Ο τέταρτος μαγνητικός κβαντικός αριθμός	39
2.11	Απεικόνιση ατομικών τροχιακών	40
2.11.1	Ατομικά τροχιακά s	41
2.11.2	Ατομικά τροχιακά p	42
2.11.3	Ατομικά τροχιακά d	43
2.11.4	Ατομικά τροχιακά f	43
2.11.5	Γραφική απεικόνιση κυματοσυναρτήσεων	44
2.12	Ερωτήσεις & Προβλήματα	50
2.13	Βιβλιογραφία	52
3	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων	53
3.1	Εισαγωγή	54
3.2	Βασικές αρχές ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης	54
3.2.1	Η αρχή της ελαχίστης ενέργειας	54
3.2.2	Η απαγορευτική αρχή του <i>Pauli</i>	58
3.2.3	Ο κανόνας του <i>Hund</i>	59
3.3	Ευσταθείς ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις	62
3.3.1	Διαμόρφωση ευγενών αερίων	65
3.3.2	Διαμόρφωση με συμπληρωμένα d τροχιακά	65
3.3.3	Διαμόρφωση με ημισυμπληρωμένα τα p ή d τροχιακά	65
3.3.4	Διαμόρφωση με συμπληρωμένα τα s τροχιακά	66
3.4	Ερωτήσεις & Προβλήματα	67
3.5	Βιβλιογραφία	70
4	Περιοδικό σύστημα των στοιχείων	71
4.1	Εισαγωγή	72
4.2	Ο σύγχρονος περιοδικός πίνακας	74
4.3	Περιοδικές ιδιότητες	82
4.3.1	Ατομική και ιοντική ακτίνα	82
4.3.2	Ενέργεια ή δυναμικό ιονισμού	91
4.3.3	Ενθαλπία δέσμευσης και ηλεκτρονιακή συγγένεια	95
4.3.4	Ηλεκτραρνητικότητα	98
4.4	Ερωτήσεις & Προβλήματα	102
4.5	Βιβλιογραφία	104

5	Ιοντικός δεσμός	105
5.1	Εισαγωγή	106
5.2	Ηλεκτρονιακή θεωρία σθένους	107
5.3	Σύγχρονη αντίληψη περί ιοντικού δεσμού	109
5.4	Η ενέργεια πλέγματος και ο κύκλος <i>Born - Haber</i>	111
5.5	Ο αριθμός συντάξεως	114
5.6	Προσδιορισμός ιοντικών ακτίνων	114
5.7	Ιδιότητες ετεροπολικών ενώσεων	115
5.8	Ερωτήσεις & Προβλήματα	117
5.9	Βιβλιογραφία	120
6	Ομοιοπολικός δεσμός	121
6.1	Εισαγωγή	122
6.2	Τύποι <i>Lewis</i>	122
6.3	Πολλαπλοί δεσμοί και ομοιοπολικές ενώσεις	128
6.4	Αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας	128
6.5	Το φαινόμενο του συντονισμού	129
6.6	Χαρακτηριστικά ομοιοπολικού δεσμού	130
6.7	Ερωτήσεις & Προβλήματα	133
6.8	Βιβλιογραφία	135
7	Μοριακή γεωμετρία	137
7.1	Εισαγωγή	138
7.2	Η θεωρία VSEPR	138
7.3	Επίδραση των μονήρων ζευγών στη μοριακή γεωμετρία	145
7.4	Επίδραση των μονήρων ζευγών στις γωνίες δεσμών	147
7.5	Επίδραση της ηλεκτραρνητικότητας στις γωνίες των δεσμών	148
7.6	Γεωμετρία και διπολική ροπή	149
7.7	Ερωτήσεις & Προβλήματα	155
7.8	Βιβλιογραφία	157
8	Η θεωρία δεσμού σθένους	159
8.1	Εισαγωγή	160
8.2	Βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους	160
8.3	Ερωτήσεις & Προβλήματα	167
8.4	Βιβλιογραφία	168
9	Υβριδισμός	169
9.1	Εισαγωγή	170
9.2	Υβριδισμός & υβριδικά τροχιακά	172

9.3	Είδη υβριδισμού και υβριδικών τροχιακών	173
9.3.1	Υβριδισμός sp	173
9.3.2	Υβριδισμός sp^2	174
9.3.3	Υβριδισμός sp^3	177
9.3.4	Υβριδισμός sp^3d	179
9.3.5	Υβριδισμός sp^3d^2	181
9.4	Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί	182
9.4.1	Απλός δεσμός	182
9.4.2	Διπλός δεσμός	183
9.4.3	Τριπλός δεσμός	185
9.5	Υβριδισμός και μοριακή γεωμετρία	186
9.6	Ερωτήσεις & Προβλήματα	196
9.7	Βιβλιογραφία	198
10	Θεωρία μοριακών τροχιακών	199
10.1	Εισαγωγή	200
10.2	Η θεωρία των μοριακών τροχιακών	201
10.3	Δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά	202
10.4	Είδη μοριακών τροχιακών	205
10.5	Ενεργειακές στάθμες	207
10.6	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	209
10.7	Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια	216
10.8	Ερωτήσεις & Προβλήματα	221
10.9	Βιβλιογραφία	223
11	Μεταλλικός δεσμός	225
11.1	Εισαγωγή	226
11.2	Το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων	228
11.3	Η θεωρία των μοριακών τροχιακών για τα μέταλλα	229
11.4	Ημιαγωγοί πρόσμιξης και εφαρμογές τους	235
11.5	Η δίοδος $p - n$	237
11.6	Φωτοβολταϊκά κύτταρα	239
11.7	Ερωτήσεις & Προβλήματα	243
11.8	Βιβλιογραφία	244
12	Διαμοριακές δυνάμεις	245
12.1	Εισαγωγή	246
12.2	Δυνάμεις διπόλου - διπόλου	247
12.3	Δυνάμεις <i>London</i>	248
12.4	Διαμοριακές δυνάμεις και σημείο ζέσεως	249

12.5	Δεσμός υδρογόνου	250
12.6	Δεσμός υδρογόνου στο νερό	255
12.7	Ερωτήσεις & Προβλήματα	258
12.8	Βιβλιογραφία	260
13	Χημική κινητική	261
13.1	Εισαγωγή	262
13.2	Ταχύτητα χημικής αντίδρασης	262
13.3	Ο νόμος της ταχύτητας αντίδρασης	266
13.4	Επίδραση της θερμοκρασίας	269
13.5	Η εξίσωση <i>Arrhenius</i>	272
13.6	Επίδραση των καταλυτών	272
13.7	Ομογενής και ετερογενής κατάλυση	275
13.8	Ερμηνεία της ετερογενούς κατάλυσης	276
13.9	Ο καταλυτικός μετατροπέας	280
13.10	Ερωτήσεις & Προβλήματα	284
13.11	Βιβλιογραφία	287
14	Χημική ισορροπία	289
14.1	Εισαγωγή	290
14.2	Η σταθερά της χημικής ισορροπίας	292
14.3	Η αρχή του <i>Le Châtelier</i>	293
14.3.1	Επίδραση της συγκέντρωσης	293
14.3.2	Επίδραση της πίεσης	294
14.3.3	Επίδραση της θερμοκρασίας	295
14.4	Ερωτήσεις & Προβλήματα	298
14.5	Βιβλιογραφία	300
15	Διαλύματα	301
15.1	Εισαγωγή	302
15.2	Διαλύτης και διαλυμένη ουσία	303
15.3	Διαλυτότητα	303
15.4	Μηχανισμός διαλύσεως	304
15.5	Διάλυση ιοντικών ενώσεων σε νερό	306
15.6	Επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα	309
15.7	Επίδραση της πίεσης στη διαλυτότητα	309
15.8	Εκφράσεις συγκέντρωσης διαλυμάτων	311
15.9	Ερωτήσεις & Προβλήματα	314
15.10	Βιβλιογραφία	315

16 Οξέα - βάσεις - άλατα	317
16.1 Εισαγωγή	318
16.2 Οξέα και βάσεις κατά <i>Arrhenious</i>	318
16.3 Οξέα και βάσεις κατά <i>Brönsted</i> και <i>Lowry</i>	319
16.4 Οξέα και βάσεις κατά <i>Lewis</i>	321
16.5 Ισχύς οξέων	322
16.6 Ιονισμός του νερού και pH	324
16.7 Ασθενείς ηλεκτρολύτες	327
16.8 Δείκτες	329
16.9 Εξουδετέρωση	329
16.10 Ρυθμιστικά διαλύματα	334
16.11 Η εξίσωση των <i>Henderson - Hasselbach</i>	335
16.12 Οξέα - βάσεις και καθημερινή ζωή	339
16.12.1 Η όξινη βροχή	339
16.12.2 Έκκριση οξέων στο στομάχι	343
16.12.3 Οξέα, βάσεις και έντομα	343
16.13 Ερωτήσεις & Προβλήματα	344
16.14 Βιβλιογραφία	346
17 Οξειδοαναγωγή & ηλεκτροχημεία	347
17.1 Εισαγωγή	348
17.2 Οξείδωση και αναγωγή	348
17.3 Ο αριθμός οξείδωσης	350
17.4 Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων	352
17.5 Ηλεκτροχημεία	354
17.5.1 Ηλεκτρόλυση και ηλεκτρολυτικά στοιχεία	355
17.5.2 Γαλβανικά στοιχεία	357
17.5.3 Εφαρμογές της ηλεκτροχημείας	362
17.6 Ερωτήσεις & Προβλήματα	368
17.7 Βιβλιογραφία	369
18 Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X	371
18.1 Κρυσταλλικό πλέγμα και μοναδιαία κυψελίδα	372
18.2 Κρυσταλλικά συστήματα και πλέγματα Bravais	374
18.3 Δείκτες <i>Miller</i>	380
18.4 Περίθλαση ακτίνων X	382
18.4.1 Οι ακτίνες X	382
18.4.2 Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X	386
18.4.3 Εφαρμογές της τεχνικής XRD	389
18.5 Ερωτήσεις & Προβλήματα	393

18.6 Βιβλιογραφία	394
19 Φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης	395
19.1 Επιφανειακή ανάλυση	396
19.2 Ηλεκτρονιακή δομή των στερεών	398
19.3 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο	401
19.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X	402
19.4.1 Βασικές αρχές λειτουργίας	402
19.4.2 Εφαρμογές της τεχνικής XPS	406
19.5 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων <i>Auger</i>	407
19.5.1 Βασικές αρχές λειτουργίας	407
19.5.2 Εφαρμογές της τεχνικής <i>Auger</i>	410
19.6 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X	413
19.6.1 Βασικές αρχές λειτουργίας	413
19.6.2 Σύστημα ανίχνευσης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας	416
19.6.3 Εφαρμογές της τεχνικής XRF	417
19.7 Άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές	418
19.7.1 Φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους	420
19.7.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	421
19.7.3 Φασματοσκοπία περιστροφής	422
19.7.4 Υπέρυθρη φασματοσκοπία	423
19.7.5 Φασματοσκοπία σκέδασης ιόντων	427
19.7.6 Φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών ιόντων	427
19.8 Βιβλιογραφία	429
A Φυσικές σταθερές και μονάδες αυτών	431
B Βραβεία Νόμπελ Χημείας	435
C Τα χημικά στοιχεία	447
D Ιδιότητες των στοιχείων	459