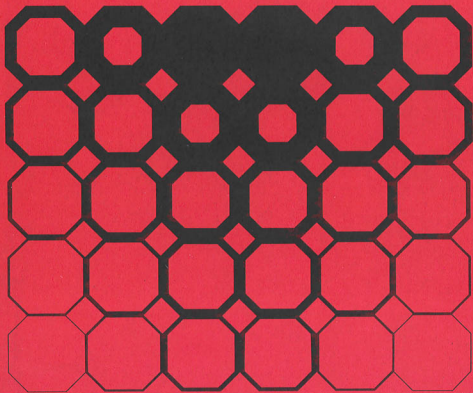


Ι. Α. Τοσσίδη

Α. Συγκολλίτου-Κουράκου

# Γενική και Ανόργανη Χημεία

Τόμος δεύτερος  
(Τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις τους)



Εκδόσεις Ζήτη

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό απευθύνεται στους φοιτητές του Βιολογικού Τμήματος και έχει καθαρά διδακτικό σκοπό. Σ' αυτό εξετάζονται συστηματικά αλλά περιληπτικά τα χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους με βάση την ταξινόμησή τους στο περιοδικό σύστημα. Έχει καταβληθεί ιδιαίτερη προσπάθεια ώστε να δοθεί έμφαση στη βιολογική σημασία των στοιχείων και των ενώσεών τους, έτσι ώστε να μπορέσουν οι φοιτητές να κατανοήσουν πόσο χρήσιμη είναι η Χημεία και στη δική τους επιστήμη, τη Βιολογία και γενικότερα το πόσο σημαντικό ρόλο παίζουν ορισμένα στοιχεία ή ενώσεις τους σ' αυτό το ίδιο το φαινόμενο της ζωής.

Επειδή είναι αρκετά δύσκολο να τονισθεί στην περιορισμένη έκταση ύλης ο τρόπος δράσης των διαφόρων χημικών ουσιών *in vivo*, χωρίς να γίνεται εισαγωγή στην ύλη και στο αντικείμενο της Βιολογίας, κάθε παράλειψη και κάθε αβλεψία πιστεύουμε ότι θα τύχει της επιείκειας των φοιτητών.

Θεσσαλονίκη, Μάρτιος 1986

I. Α. Τοσσίδης  
Α. Συγκολλίτου-Κουράκου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<b>1 ΥΔΡΟΓΟΝΟ</b>	
1.1 Γενικά .....	7
1.2 Παρασκευές του υδρογόνου .....	8
1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου .....	9
1.4 Ισότοπα του υδρογόνου .....	11
1.5 Χρήσεις του υδρογόνου .....	12
<b>2 ΟΞΥΓΟΝΟ</b>	
2.1 Γενικά .....	13
2.2 Προέλευση και βιολογική σημασία του οξυγόνου .....	13
2.3 Μέθοδοι παραγωγής του οξυγόνου .....	15
2.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του οξυγόνου .....	15
2.5 Μεταβολή της οξύτητας των οξειδίων .....	17
2.6 Χρήσεις του οξυγόνου .....	18
2.7 Αλλοτροπικές μορφές του οξυγόνου .....	18
<b>3 ΥΔΩΡ</b>	
3.1 Γενικά .....	20
3.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του ύδατος .....	20
3.3 Ύδωρ κρυσταλλώσεως .....	22
3.4 Φυσικό νερό .....	23
3.5 Ρύπανση του φυσικού νερού .....	28
3.6 Χημικός απαιτούμενο οξυγόνο C.O.D. και βιοχημικός απαιτούμενο οξυγόνο B.O.D. ....	29
<b>4 ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ</b>	
4.1 Γενικά, παρασκευή και χημική συμπεριφορά του $H_2O_2$ .....	31
4.2 Ανίχνευση και προσδιορισμός του $H_2O_2$ .....	32
<b>5 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ</b>	
5.1 Γενικά .....	34
5.2 Σημασία της ατμόσφαιρας .....	35
5.3 Σημασία της οζονόσφαιρας .....	36
5.4 Ρύπανση της ατμόσφαιρας .....	37

## 6 ΟΜΑΔΑ ΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΩΝ

6.1 Γενικά .....	39
6.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των αλκαλίων .....	40
6.3 Παρασκευή και χημικές ιδιότητες των αλκαλίων .....	41
6.4 Ενώσεις των αλκαλίων .....	41
6.5 Προσδιορισμός των αλκαλίων φλογοφωτομετρικός .....	42

## 7 ΟΜΑΔΑ ΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΚΩΝ ΓΑΙΩΝ

7.1 Γενικά .....	43
7.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των αλκαλικών γαιών .....	44
7.3 Παρασκευή και χημικές ιδιότητες των αλκαλικών γαιών .....	46
7.4 Ενώσεις των αλκαλικών γαιών .....	46
7.5 Ανίχνευση και προσδιορισμός των αλκαλικών γαιών .....	47

## 8 ΟΜΑΔΑ ΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ

8.1 Γενικά .....	49
8.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των στοιχείων της ΙΙΑ ομάδας .....	50
8.3 Ενώσεις των στοιχείων της ΙΙΑ ομάδας .....	52

## 9 ΟΜΑΔΑ ΙΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

9.1 Γενικά .....	54
9.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των στοιχείων της ΙΙΙΑ ομάδας .....	55
9.3 Κρυσταλλική δομή των στοιχείων της ΙΙΙΑ ομάδας .....	56
9.4 Ιδιότητες των στοιχείων της ΙΙΙΑ ομάδας .....	57
9.5 Ενώσεις των στοιχείων της ΙΙΙΑ ομάδας .....	58

## 10 ΟΜΑΔΑ ΙΙΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

10.1 Γενικά .....	66
10.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των στοιχείων της ΙΙΙΙΑ ομάδας .....	67
10.3 Παρασκευές και ιδιότητες των στοιχείων της ΙΙΙΙΑ ομάδας .....	70
10.4 Ενώσεις των στοιχείων της ΙΙΙΙΑ ομάδας .....	71

## 11 ΟΜΑΔΑ ΙΙΙΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

11.1 Γενικά .....	77
11.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	78
11.3 Παρασκευές και ιδιότητες των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	79
11.4 Ενώσεις των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	80

## 12 ΟΜΑΔΑ ΙΙΙΙΙΙΑ ή ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΩΝ

12.1 Γενικά .....	85
12.2 Προέλευση και βιολογική σημασία των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	86
12.3 Παρασκευές και ιδιότητες των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	87
12.4 Ενώσεις των στοιχείων της ΙΙΙΙΙΙΑ ομάδας .....	88
12.5 Ανίχνευση και προσδιορισμός των αλογόνων .....	91

**13 ΟΜΑΔΑ Ο ή ΟΜΑΔΑ ΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΑΕΡΙΩΝ**

13.1 Γενικά .....	93
13.2 Ιδιότητες των ευγενών αερίων .....	93

**14 ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ή ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ**

14.1 Γενικά .....	95
14.2 Βιολογική σημασία των μεταβατικών στοιχείων .....	95
14.3 Χρόμιο Cr .....	96
14.4 Μαγγάνιο Mn .....	98
14.5 Σίδηρος Fe .....	99
14.6 Κοβάλτιο Co .....	103
14.7 Νικέλιο Ni .....	104
14.8 Παλλάδιο Pd και Λευκόχρυσος Pt .....	104
14.9 Χαλκός Cu, Άργυρος Ag, Χρυσός Au .....	105
14.10 Ψευδάργυρος Zn, Κάδμιο Cd, Υδράργυρος Hg .....	106

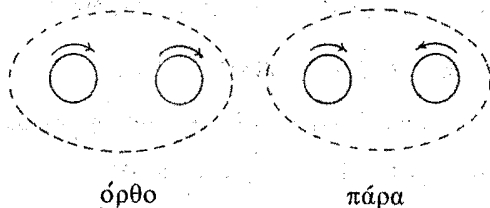
## ΥΔΡΟΓΟΝΟ

### 1.1 Γενικά

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Ανακαλύφθηκε το 1766 από τον Cavendish ο δε Lavoisier το ονόμασε έτσι από τις ελληνικές λέξεις «ύδωρ γεννώ», διότι κατά την καύση του δίνει ύδωρ. Είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση επειδή αποτελεί συστατικό του ύδατος, των οργανικών ενώσεων, των οξέων και βάσεων και πολλών ενύδρων πετρωμάτων. Έχει υπολογισθεί ότι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου είναι το 15,4% των ατόμων όλων των στοιχείων του στερεού φλοιού της γης, ενώ οι ενώσεις που σχηματίζει είναι περισσότερες από κάθε άλλο στοιχείο, και αυτού του άνθρακα συμπεριλαμβανομένου. Ελεύθερο απαντά σε πολύ μικρές ποσότητες στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας καθώς και στα φυσικά αέρια ή γαιαέρια (10-30%). Αντίθετα υπάρχει σε μεγάλο ποσοστό στην ατμόσφαιρα του Ηλίου, όπου λαμβάνει μέρος σε πυρηνικές αντιδράσεις σύντηξης, οπότε δημιουργείται το στοιχείο ήλιο και εκλύονται τεράστια ποσά ενέργειας.

Το υδρογόνο έχει τρία ισότοπα το κοινό υδρογόνο ή πρώτιο  ${}^1\text{H}^1$ , το βαρύ υδρογόνο ή δευτέριο  ${}^2\text{H}^2$  ή D και το υπερβαρύ υδρογόνο ή τρίτιο  ${}^3\text{H}^3$  ή T.

**Μοριακή κατάσταση του υδρογόνου.** Το μόριο του υδρογόνου είναι διατομικό, τα δε άτομά του ενώνονται με έναν ισχυρό σ-δεσμό (ενέργεια διάσπασης 103,2 Kcal/mol). Απαντά σε δύο ισομερείς μορφές το όρθο και πάρα υδρογόνο, οι οποίες διαφέρουν μόνο στο spin των πυρήνων του. Στην όρθο μορφή το spin είναι παράλληλο, ενώ στην πάρα αντιπαράλληλο. Στη συνήθη θερμοκρασία το υδρογόνο είναι μίγμα τριών όγκων όρθο και ενός πάρα υδρογόνου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αυξάνει η αναλογία για το πάρα.



**Ατομικό υδρογόνο.** Το μόριο του υδρογόνου με απορρόφηση ενέργειας (103,2 Kcal/mol) διασπάται σε άτομα. Το υδρογόνο αυτό καλείται ατομικό, η διάρκεια ζωής του είναι 1/3 έως 1/2 sec και παρουσιάζεται περισσότερο δραστικό από το κοινό υδρογόνο. Αν καεί με καθαρό οξυγόνο σε ειδικές συσκευές (θερμοφυσήτρες ατομικού υδρογόνου) εκλύεται πολύ μεγάλο ποσό ενέργειας (103,2 + 68,4 = 171,6 Kcal/mol) με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να ανέρχεται στους 5000 °C. Το ατομικό υδρογόνο παρουσιάζει εντονότερες χημικές ιδιότητες από το μοριακό.

**Υδρογόνο εν τω γεννάσθαι.** Έτσι χαρακτηρίζεται το υδρογόνο κατά τη στιγμή της παρασκευής του. Παρουσιάζει πολύ εντονότερες τις χημικές ιδιότητες του μοριακού υδρογόνου π.χ. ανάγει τον FeCl<sub>3</sub> προς FeCl<sub>2</sub>, το KMnO<sub>4</sub> προς Mn<sup>2+</sup>, το K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> προς Cr<sup>3+</sup>, αναγωγές που δεν γίνονται από το μοριακό υδρογόνο.

Η «εν τω γεννάσθαι» κατάσταση η οποία συναντάται και σε άλλα αέρια π.χ. CO, οφείλεται στον λεπτό διαμερισμό (μικρές φυσαλίδες), στην υψηλή πίεση (που επικρατεί στο εσωτερικό των φυσαλίδων) και στην αυξημένη ενέργεια που έχει το H<sub>2</sub> κατά τη στιγμή της παρασκευής του.

## 1.2 Παρασκευές του υδρογόνου

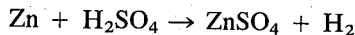
Το υδρογόνο μπορεί να παρασκευασθεί με πολλές μεθόδους, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

### Εργαστηριακές μέθοδοι:

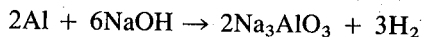
- α. Επίδραση μετάλλων επί ύδατος. Τα ηλεκτροθετικότερα από τα μέταλλα (Na, K, Ca κλπ.) αντιδρούν βίαια με το ύδωρ, ενώ τα λιγότερο ηλεκτροθετικά (Fe, Co, Ni κλπ.) απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες
- $$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2, \quad 3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

Η αντίδραση με τον Fe γίνεται κατά τη διαβίβαση υδρατμών πάνω σε ερυθροπυρωμένο σίδηρο και παλιότερα αποτελούσε βιομηχανική μέθοδο παρασκευής (μέθοδος Bergius).

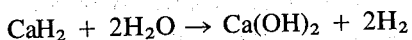
- β. Επίδραση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα οξέων (π.χ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)



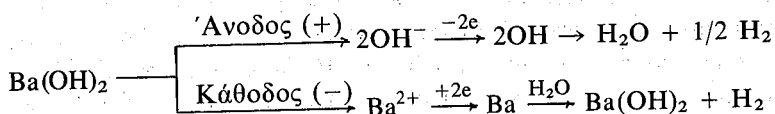
- γ. Επίδραση μετάλλων ή αμετάλλων σε υδατικά διαλύματα βάσεων



δ. Επίδραση ύδατος σε αλατοειδή υδρογονίδια



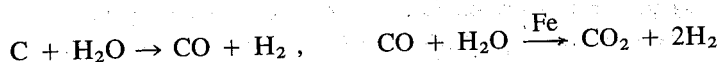
ε. Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος  $\text{Ba(OH)}_2$  σε συσκευή με ηλεκτρόδια νικελίου.



Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνεται πολύ καθαρό υδρογόνο.

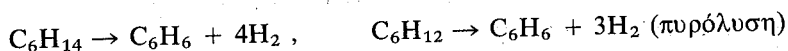
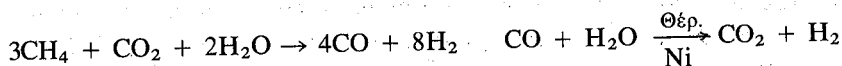
#### Βιομηχανικές μέθοδοι:

α. Παλιά μέθοδος παρασκευής είναι η καταλυτική οξείδωση του υδραερίου ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) παρουσία υδρατμών.



Το  $\text{CO}_2$  απομακρύνεται εύκολα επειδή υπό πίεση διαλύεται άφθονα στο νερό, ενώ ίχνη  $\text{CO}$  δεσμεύονται από αμμωνιακό διάλυμα  $\text{CuCl}_2$ .

β. Σήμερα το μεγαλύτερο μέρος του  $\text{H}_2$  λαμβάνεται από τα φυσικά αέρια, καθώς και την πυρόλυση των υδρογονανθράκων (πετρελαίων).



### 1.3 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι αέριο άχρωμο, άγευστο, άοσμο, ελάχιστα διαλυτό στο ύδωρ ( $21,5 \text{ cm}^3/\text{lit}$ ) και με πολύ μικρή πυκνότητα ( $9 \cdot 10^{-5} \text{ gr/cm}^3$ ). Ως εκ τούτου είναι το πλέον ελαφρό και πλέον διαπιδυτικό από όλα τα αέρια.

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του υδρογόνου είναι  $1s^1$  γεγονός που του δίνει και τη δυνατότητα να δράσει κατά τους εξής τρόπους:

α. **Σχηματισμός ομοιοπολικού δεσμού.** Το άτομο του υδρογόνου μπορεί να ενωθεί με ένα άλλο άτομο στοιχείου, οπότε με συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα δύο άτομα σχηματίζεται ομοιοπολικός δεσμός. Οι ενώσεις που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό ονομάζονται **ομοιοπολικά**

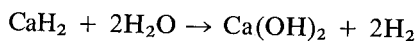


**υδρογονίδια.** Με τον όρο υδρογονίδια εννοούμε όλες τις δυαδικές ενώσεις του υδρογόνου με ένα μόνο άλλο στοιχείο. Το δεύτερο στοιχείο είναι κυρίως αμέταλλο ή μεταλλοειδές.

Τα ομοιοπολικά υδρογονίδια είναι συνήθως αέρια ή υγρά, οι ιδιότητες των οποίων εξαρτώνται από τη φύση του άλλου στοιχείου. Η ισχύς του δεσμού  $H-X$  εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος του στοιχείου  $X$ . Όσο ηλεκτραρνητικότερο είναι το στοιχείο  $X$  τόσο ισχυρότερος είναι κατά κανόνα ο δεσμός  $H-X$ , σε όλες δε τις περιπτώσεις ο δεσμός είναι πολωμένος. Η πολικότητα του δεσμού εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου  $X$ , οπότε μπορούν να εμφανισθούν οι μορφές  $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X}$  (όταν το  $X$  είναι ηλεκτραρνητικότερο του υδρογόνου) ή  $\overset{\delta-}{H}-\overset{\delta+}{X}$  (όταν το  $X$  είναι ηλεκτροθετικότερο του υδρογόνου).

**β. Σχηματισμός ιόντος  $H^-$ .** Το άτομο του υδρογόνου, προκειμένου να αποκτήσει σταθερή ηλεκτρονική διαμόρφωση  $1s^2$ , είναι δυνατό να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο, οπότε δημιουργείται το ιόν  $H^-$ . Αυτό γίνεται όταν το υδρογόνο ενώνεται με τα πλέον ηλεκτροθετικά μέταλλα (αλκάλια και αλκαλικές γαίες). Οι ενώσεις αυτές λέγονται **αλατοειδή υδρογονίδια** π.χ.  $KH$ ,  $NaH$ ,  $CaH_2$  κ.ά.

Τα αλατοειδή υδρογονίδια παρασκευάζονται με την απευθείας ένωση του υδρογόνου με τα αντίστοιχα μέταλλα σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι λευκές, κρυσταλλικές ενώσεις, τήγματα των οποίων ηλεκτρολύομενα δίνουν υδρογόνο στην άνοδο (απόδειξη της ύπαρξης  $H^-$ ). Αντιδρούν γρήγορα με τό ύδαρ



γι' αυτό και χρησιμοποιούνται ως αφυδατικά και ισχυρά αναγωγικά μέσα.

**γ. Σχηματισμός ιόντος  $H^+$ .** Το άτομο του υδρογόνου μπορεί να αποβάλλει το μοναδικό του ηλεκτρόνιο και να σχηματισθεί το ιόν  $H^+$ . Αυτό λαμβάνει χώρα μόνον, όταν η ένωση που περιέχει δεσμό  $H-X$  (όπου  $X$  πολύ ηλεκτραρνητικό στοιχείο) διαλυθεί στο νερό. Κατά τη διάλυση αυτή συμβαίνει επιδιалύτωση του υδρογόνου, οπότε εκλύεται μεγάλο ποσό ενέργειας (268 Kcal/mol), το οποίο υπερκαλύπτει την απαιτούμενη για την ετερολυτική διάσπαση του δεσμού  $H-X$  ενέργεια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό του πρωτονίου  $H^+$  και του ιόντος  $X^-$ .

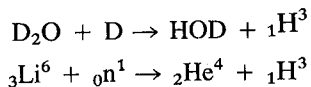
Το πρωτόνιο  $H^+$  λόγω του μικρού μεγέθους του ( $1,5 \cdot 10^{-15}$  cm) και του φορτίου του είναι αδύνατο να υπάρχει σε ελεύθερη κατάσταση μέσα

σε διαλύματα ουσιών, αλλά ενώνεται γρήγορα με ένα ηλεκτρόνιο ή με άλλα άτομα ή μόρια δίνοντας άτομο υδρογόνου ή διάφορα ιόντα αντιστοίχως. Έτσι, π.χ. με το  $\text{H}_2\text{O}$  σχηματίζει το ιόν **υδροξόνιο** ή **υδρώνιο**  $\text{H}_3\text{O}^+$  με την αμμωνία το ιόν **αμμώνιο**  $\text{NH}_4^+$  κλπ.

**Χημική συμπεριφορά του υδρογόνου.** Το υδρογόνο στη συνήθη θερμοκρασία δεν είναι δραστικό διότι η διάσπαση του δεσμού  $\text{H}-\text{H}$  απαιτεί μεγάλο ποσό ενέργειας (103,2 Kcal/mol). Σε υψηλές θερμοκρασίες ή παρουσία καταλυτών ενώνεται με πολλά στοιχεία όπως π.χ.  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  και αντιδρά με πολλές χημικές ενώσεις. Το  $\text{H}_2$  καίγεται παρουσία  $\text{O}_2$  προς ύδωρ:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 68 \text{ Kcal}$ . Με το  $\text{O}_2$  ή τον αέρα σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα, όταν η αναλογία αυτών σε  $\text{H}_2$  κυμαίνεται από 6,1 μέχρι 71,4% v/v. Μίγμα  $\text{H}_2$  και  $\text{O}_2$  σε αναλογία 2:1 αποτελεί το «κροτούν αέριο» διότι με σπινθήρα ή φλόγα καίγεται προκαλώντας ισχυρότατη έκρηξη. Αν όμως η καύση γίνει σε ειδικό λύχνο, η φλόγα (οξυυδρική φλόγα) που δημιουργείται έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία (2000°) και χρησιμοποιείται για την αναγωγή οξειδίων των μετάλλων, καθώς και διαφόρων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων.

#### 1.4 Ισότοπα του υδρογόνου

Όπως αναφέραμε και στην αρχή, το υδρογόνο έχει τρία ισότοπα, το κοινό υδρογόνο ή πρώτιο  ${}_1\text{H}^1$ , το βαρύ υδρογόνο ή δευτέριο  ${}_1\text{H}^2$  ή D και το υπερβαρύ υδρογόνο ή τρίτιο  ${}_1\text{H}^3$  ή T. Οι χημικές ιδιότητες των τριών αυτών ισωτόπων είναι ίδιες, ενώ οι φυσικές διαφέρουν σημαντικά λόγω διαφορετικού μαζικού αριθμού. Το δευτέριο είναι φυσικό ισότοπο του υδρογόνου. Βρίσκεται ως  $\text{D}_2\text{O}$ , **βαρύ ύδωρ**, στο κοινό ύδωρ σε αναλογία 1:6000, από την ηλεκτρόλυση του οποίου και λαμβάνεται. Το  $\text{D}_2\text{O}$  χρησιμοποιείται στους ατομικούς αντιδραστήρες ως επιβραδυντής νετρονίων, ενώ το ίδιο καθώς και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σήμερα πολύ στη φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού, NMR. Το τρίτιο είναι ραδιοϊσότοπο του υδρογόνου, το οποίο παρασκευάστηκε το 1934 από τον Rutherford.



Το τρίτιο εκπέμπει ακτίνες  $\beta$  και χρησιμοποιείται ως ιχνηλάτης, δηλαδή ως άτομο δείκτης. Η ημιπερίοδος ζωής του είναι 12,5 έτη.

## 1.5 Χρήσεις του υδρογόνου

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται στην υδρογόνωση των ελαίων· στην παρασκευή της αμμωνίας κατά τη μέθοδο Haber, της μεθανόλης και άλλων οργανικών ενώσεων ως αναγωγικό μέσο και για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών (οξυυδρική φλόγα), για την υδρογόνωση του άνθρακα προς παρασκευή υδρογονανθράκων (συνθετική παρασκευή πετρελαίων) κ.α.

## ΟΞΥΓΟΝΟ

### 2.1 Γενικά

Το οξυγόνο είναι το πρώτο στοιχείο της VI<sub>A</sub> ομάδας του περιοδικού πίνακα με ηλεκτρονική διαμόρφωση  $1s^2 : 2s^2, 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Το μόριό του είναι διατομικό και εμφανίζει παραμαγνητισμό, ο οποίος οφείλεται στην ύπαρξη δύο μονήρων ηλεκτρονίων και εξηγείται με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Ισότοπα του οξυγόνου είναι το  ${}_8\text{O}^{16}$ , το  ${}_8\text{O}^{18}$  (0,2%) και το  ${}_8\text{O}^{17}$  (0,04%). Το  ${}_8\text{O}^{18}$  είναι ραδιενεργό και χρησιμοποιήθηκε ως ιχνηλάτης για τη διεκρίνιση του μηχανισμού της αντίδρασης της φωτοσύνθεσης.

### 2.2 Προέλευση και βιολογική σημασία του οξυγόνου

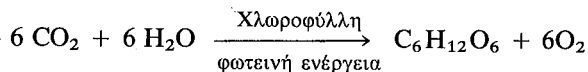
Το οξυγόνο αποτελεί το 89% w/w των θαλασσών και λιμνών και το 21% v/v του ατμοσφαιρικού αέρα. Με τη μορφή πυριτικών, ανθρακικών, θειικών και νιτρικών αλάτων αποτελεί το 46,6% w/w του στερεού φλοιού της γης. Επίσης από την ανάλυση δειγμάτων από την επιφάνεια της Σελήνης προέκυψε ότι το οξυγόνο αποτελεί το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στη Σελήνη σε ποσοστό 39,2% w/w.

Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό είναι μικρή (0,03 cm<sup>3</sup>/lit στους 20 °C), αρκετή όμως για τη διατήρηση του υδρόβιου κόσμου.

Η βιολογική σημασία του οξυγόνου είναι τεράστια, διότι έχει αποστολή τη διατήρηση της ζωής των ζώων και των φυτών. Με αυτό οξειδώνονται στους ιστούς των οργανισμών διάφορες ουσίες και εκλύεται η απαραίτητη για τον οργανισμό ενέργεια. Η δέσμευση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στα ζώα και τον άνθρωπο γίνεται με την αιμογλοβίνη του αίματος στις κυψελίδες των πνευμόνων. Εκεί σχηματίζεται η σύμπλοκη ένωση αιμογλοβίνης-οξυγόνου, η οποία με το αίμα μεταφέρεται στους ιστούς, όπου διασπάται και ελευθερώνει το οξυγόνο, το οποίο χρησιμοποιείται για τις οξειδώσεις.

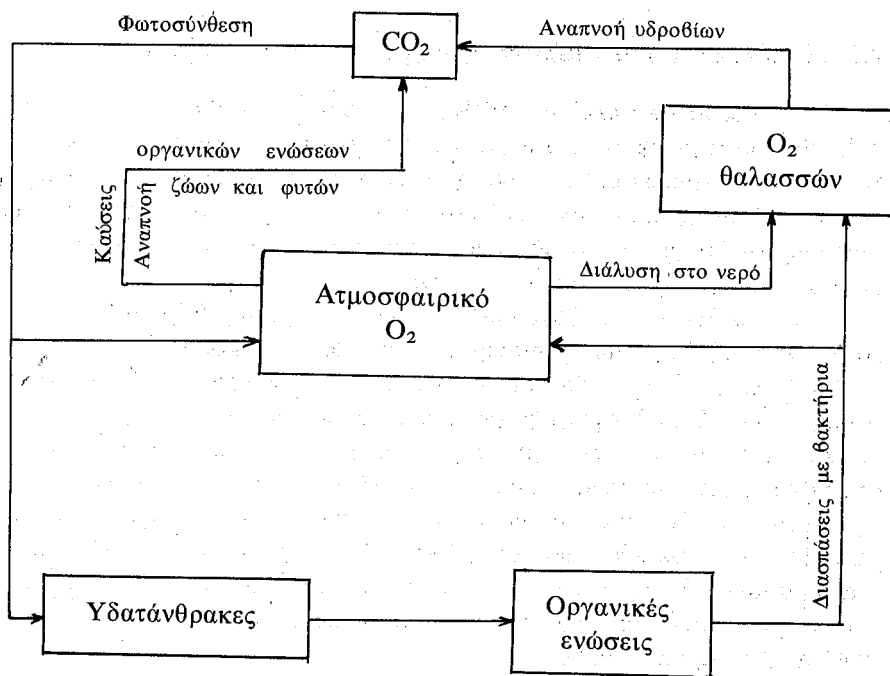
Εξάλλου, τεράστιες ποσότητες οξυγόνου παράγονται κατά τη φωτοσύνθεση, μια άλλη σπουδαία αντίδραση μεγάλης βιολογικής σημασίας, η

οποία γίνεται στα πράσινα μέρη του φυτού παρουσία ηλιακού φωτός. Κατά τη φωτοσύνθεση από  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  σχηματίζονται υδατάνθρακες και  $\text{O}_2$  κατά τη γενική αντίδραση



Οι υδατάνθρακες που σχηματίζονται κατά τη φωτοσύνθεση χρησιμοποιούνται για τη διατροφή τόσο των φυτών, όσο και των ζώων και του ανθρώπου, ενώ το παραγόμενο  $\text{O}_2$  χρησιμοποιείται για την αναπνοή ζώων και φυτών.

**Κύκλος του οξυγόνου στη φύση.** Με τον όρο κύκλος του οξυγόνου στη φύση εννοούμε όλες τις διεργασίες εκείνες που αφορούν στην παραγωγή και κατανάλωση αυτού στη φύση. Είναι από τους πιο πολύπλοκους κύκλους, διότι κατά πολλούς και διάφορους τρόπους παράγεται και καταναλίσκεται το οξυγόνο στη φύση. Ο κύκλος του οξυγόνου δίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.2.1.

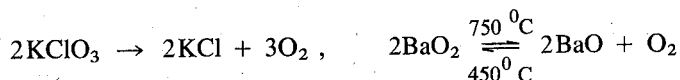


Σχήμα 2.2.1. Κύκλος του οξυγόνου στη φύση.

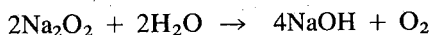
## 2.3 Μέθοδοι παραγωγής του οξυγόνου

Το οξυγόνο σχηματίζεται κατά τους εξής τρόπους:

α. Θερμική διάσπαση οξυγονούχων ουσιών π.χ.



β. Επίδραση ύδατος σε υπεροξειδία παρουσία καταλυτών π.χ.



γ. Υγροποίηση του ατμοσφαιρικού αέρα. Κατά τη μέθοδο αυτή λαμβάνεται σήμερα το  $\text{O}_2$  σε βιομηχανική κλίμακα. Προς τούτο υγροποιείται ο αέρας και στη συνέχεια υποβάλλεται σε κλασματική απόσταξη, οπότε αποστάζει πρώτα το  $\text{N}_2$  (σ.ζ.  $-196^\circ\text{C}$ ) και μετά το  $\text{O}_2$  (σ.ζ.  $-183^\circ\text{C}$ ). Το οξυγόνο στο εμπόριο φέρεται μέσα σε χαλύβδινες φιάλες (οβίδες) υπό υψηλή πίεση (100-200 Atm).

## 2.4 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι αέριο άχρωμο, άγευστο, άοσμο, βαρύτερο του ατμοσφαιρικού αέρα και λίγο διαλυτό στο νερό.

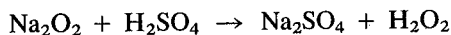
Το οξυγόνο είναι δραστικό στοιχείο και σχηματίζει ενώσεις με όλα τα στοιχεία εκτός από τα ευγενή αέρια He, Ne και Ar. Οι δυαδικές ενώσεις του οξυγόνου με άλλα στοιχεία ονομάζονται **οξειδία**.

Τα οξειδία ανάλογα με την ποσότητα του οξυγόνου που περιέχουν χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

α. **Κανονικά οξειδία**. Περιέχουν τόσο οξυγόνο, όσο απαιτείται για τον κορεσμό του σθένους του στοιχείου π.χ.  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  κ.ά.

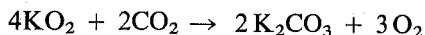
β. **Υποξειδία**. Έχουν λιγότερο οξυγόνο απ' αυτό που απαιτείται για τον κορεσμό του σθένους του άλλου στοιχείου π.χ.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  κ.ά.

γ. **Υπεροξειδία**. Έχουν τη χαρακτηριστική ομάδα  $-\text{O}-\text{O}-$  (ή  $\text{O}_2^{2-}$ ), που ονομάζεται υπεροξειδική γέφυρα π.χ.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  κ.ά. Τα υπεροξειδία των μετάλλων με αραιά διαλύματα οξέων δίνουν υπεροξειδίο του υδρογόνου



δ. **Σουπεροξειδία**. Αυτά έχουν το ιόν  $\text{O}_2^-$  και παρουσιάζουν παραμα-

γνητικές ιδιότητες και ισχυρή οξειδωτική δράση. Χρησιμοποιούνται ως πηγές οξυγόνου σε κλειστούς χώρους (π.χ. υποβρύχια, διαστημόπλοια) διότι αντιδρούν παρουσία καταλύτη με το  $\text{CO}_2$  και παρέχουν οξυγόνο



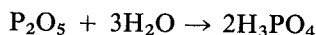
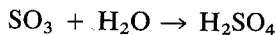
ε. **Οξονίδια.** Είναι έγχρωμες, κρυσταλλικές ενώσεις του τύπου  $\text{MO}_3$ , όπου  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ . Παρασκευάζονται κατά την επίδραση όζοντος σε υδροξείδια των ανωτέρω μετάλλων.

στ. **Μη στοιχειομετρικά οξείδια.** Σ' αυτά η αναλογία μετάλλου-οξυγόνου δεν είναι στοιχειομετρική (1 : 1, 1 : 2, κλπ.) π.χ.  $\text{FeO}$ .

ζ. **Μικτά οξείδια.** Μπορούν να θεωρηθούν ως μοριακές ενώσεις δύο οξειδίων του ίδιου μετάλλου π.χ.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ή  $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ή  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (ή  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ) κ.ά.

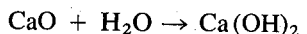
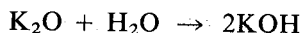
Επίσης ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά τη διάλυση στο ύδωρ χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

i. **Οξεογόνα οξείδια.** Τα οξείδια αυτά διαλυόμενα στο ύδωρ δίνουν οξέα, γι' αυτό και ονομάζονται ανυδρίτες οξέων π.χ.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2$  κ.ά.

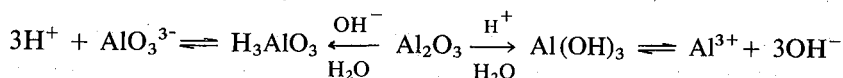


Οξεογόνα είναι τα οξείδια των αμετάλλων στοιχείων.

ii. **Βασεογόνα οξείδια.** Ονομάζονται και ανυδρίτες βάσεων, διότι διαλυόμενα στο ύδωρ δίδουν βάσεις. Είναι τα οξείδια των πιο ηλεκτροθετικών μετάλλων π.χ.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  κ.ά.



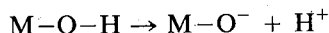
iii. **Επαμφοτερίζοντα οξείδια ή αμφολύτες.** Τα οξείδια αυτά σε όξινο περιβάλλον συμπεριφέρονται ως βασεογόνα, ενώ σε αλκαλικό ως οξεογόνα, π.χ.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}_2$  κ.ά.



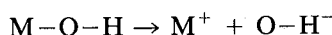
iiii. **Ουδέτερα ή αδρανή οξείδια.** Είναι τα οξείδια εκείνα, τα οποία δεν αντιδρούν με το ύδωρ, αλλά ούτε με οξέα ή βάσεις π.χ.  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  κ.ά.

## 2.5 Μεταβολή της οξύτητας των οξειδίων

Κατά την διάλυση των οξειδίων στο ύδωρ σχηματίζονται ενώσεις του γενικού τύπου  $M(OH)_x$  στις οποίες υπάρχουν οι δεσμοί  $M-O-H$ . Ανάλογα με την σχετική ισχύ των δεσμών  $M-O$  και  $O-H$  είναι δυνατό να δράσουν άλλοτε ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις. Όταν ο δεσμός  $M-O$  είναι ισχυρότερος του δεσμού  $O-H$ , η ένωση συμπεριφέρεται ως οξύ



ενώ όταν ο δεσμός  $O-H$  είναι ισχυρότερος του δεσμού  $M-O$ , η ένωση συμπεριφέρεται ως βάση



Όταν οι δεσμοί  $M-O$  και  $O-H$  είναι της ίδιας περίπου ισχύος, η ένωση συμπεριφέρεται είτε ως οξύ είτε ως βάση ανάλογα με το περιβάλλον.

Η ισχύς του δεσμού  $M-O$ , που καθορίζει και την οξύτητα του οξειδίου, εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου  $M$ , η οποία προκειμένου για τα στοιχεία μιας περιόδου αυξάνει, καθώς αυξάνει ο ατομικός αριθμός των στοιχείων, ενώ για τα στοιχεία μιας ομάδας ελαττώνεται, καθώς αυξάνει ο ατομικός αριθμός.

Έτσι, η οξύτητα των οξειδίων των στοιχείων της 2ης περιόδου (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl) αυξάνει από το Na (ατ. αρ. 11) προς το Cl (ατ. αρ. 17).

$Na_2O$	$<$	$MgO$	$<$	$Al_2O_3$	$<$	$SiO_2$	$<$	$P_4O_{10}$	$<$	$SO_3$	$<$	$Cl_2O_7$
NaOH		$Mg(OH)_2$		$Al(OH)_3$		$H_2SiO_3$		$H_3PO_4$		$H_2SO_4$		$HClO_4$
ισχυρο- τάτη βάση		ισχυρή βάση		αμφολύ- της		ασθενές οξύ		μέτριο οξύ		ισχυρό οξύ		ισχυρό- τατο οξύ

Στα οξείδια των στοιχείων της VA ομάδας (N, P, As, Sb, Bi) η οξύτητά τους ελαττώνεται από το N (ατ. αρ. 7) προς το Bi (ατ. αρ. 83).

$N_2O_5$	$>$	$P_4O_{10}$	$>$	$As_4O_{10}$	$>$	$Sb_2O_5$	$>$	$Bi_2O_5$
$HNO_3$		$H_3PO_4$		$H_3AsO_3$		$H_3SbO_3$		$H_3BiO_3$
ισχυ- ρό οξύ		μέτριο οξύ		ασθενές οξύ		ασθενέ- στερο οξύ		ασθενέ- στατο οξύ



Προκειμένου για οξειδία του αυτού στοιχείου η οξύτητά τους κατά κανόνα αυξάνει καθώς αυξάνει η γραμμοατομική αναλογία του οξυγόνου π.χ.



Επειδή η βασικότητα είναι αντίθετη με την οξύτητα των οξειδίων, έπεται ότι θα μεταβάλλεται αντίστροφα δηλ. θα αυξάνει στα οξειδία των στοιχείων μιας περιόδου, καθώς ελαττώνεται ο ατομικός αριθμός των στοιχείων, ενώ στα στοιχεία μιας ομάδας θα αυξάνει με αυξανόμενο ατομικό αριθμό.

## 2.6 Χρήσεις του οξυγόνου

Το οξυγόνο χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις στην βιομηχανία, στην Ιατρική κ.α. Στην Ιατρική χρησιμοποιείται σε ασθενείς που παρουσιάζουν αναπνευστικά προβλήματα, καθώς και κατά τη διάρκεια των εγχειρήσεων. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την οξείδωση της  $\text{NH}_3$  προς παρασκευή  $\text{HNO}_3$ , της ακεταλδεύδης προς οξικό οξύ, για την καύση διαφόρων αερίων ( $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  κ.ά.) προς επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, καθώς και στη βιομηχανία χάλυβος. Υγρό οξυγόνο χρησιμοποιείται για τις καύσεις στους πυραύλους. Η σπουδαιότερη όμως χρησιμοποίηση του οξυγόνου είναι για την αναπνοή των φυτών και των ζώων.

## 2.7 Αλλοτροπικές μορφές του οξυγόνου

Το οξυγόνο εμφανίζεται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές. **το διοξυγόνο**, ή **κοινό οξυγόνο**  $\text{O}_2$ , **το τριοξυγόνο** ή **όζον**  $\text{O}_3$  και **το υπερόζον**  $\text{O}_4$ , η ύπαρξη του οποίου διαπιστώθηκε μόνο φασματοσκοπικώς. Με τον όρο **αλλοτροπία** εννοούμε τη δυνατότητα εμφανίσεως ενός στοιχείου σε περισσότερες από μια μορφές. Η αιτία του φαινομένου αυτού οφείλεται είτε στη διαφορετική τοποθέτηση των ατόμων (π.χ. αδάμας και γραφίτης), είτε στον διαφορετικό αριθμό των ατόμων που συνιστούν το μόριο (π.χ. οξυγόνο και όζον). Το ίδιο φαινόμενο όταν συμβαίνει στις χημικές ενώσεις ονομάζεται **πολυμορφία**.

**Όζον  $\text{O}_3$** . Το όζον είναι αέριο, με χαρακτηριστική οσμή και ελαφρά κυανίζον σε μεγάλο πάχος. Σε ύψος 25 Km από την επιφάνεια της γης σχηματίζεται ένα στρώμα από όζον, που ονομάζεται *οζονόσφαιρα*. Η