

Κεφάλαιο 1

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1-1 Ορισμός της ανόργανης χημείας

Η ανόργανη χημεία ασχολείται με τη μελέτη όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Κατά συνέπεια, εκτείνεται από τα όρια της παραδοσιακής οργανικής χημείας (κυρίως η χημεία του άνθρακα, ειδικά όταν ενώνεται με υδρογόνο, άζωτο, οξυγόνο, θείο, αλογόνα αλλά και με μερικά στοιχεία όπως το σελήνιο και το αρσενικό) έως τα όρια της φυσικοχημείας, η οποία ασχολείται με τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων και τη συμπεριφορά της ύλης με τρόπο απόλυτα ποσοτικό. Η ανόργανη χημεία δεν ασχολείται μόνο με μοριακές ενώσεις, όπως εκείνες που συναντώνται στην οργανική χημεία, αλλά εξετάζει ένα μεγάλο εύρος ουσιών που περιλαμβάνουν, ατομικά αέρια, ιοντικά εκτεταμένα πλέγματα στερεών, ενώσεις οι οποίες διασπώνται στον αέρα και στο νερό, ενώσεις που είναι διαλυτές στο νερό και άλλους πολικούς διαλύτες, καθώς επίσης ενώσεις που είναι διαλυτές σε μη πολικούς διαλύτες. Εν ολίγοις, η ανόργανη χημεία περιλαμβάνει σαφώς ένα μεγαλύτερο εύρος ουσιών απ' ό,τι η οργανική χημεία.

Μία ακόμη σημαντική διαφορά μεταξύ των οργανικών και ανόργανων ενώσεων είναι ότι ενώ τα κεντρικά άτομα σε οργανικές ουσίες έχουν συνήθως ένα μέγιστο αριθμό τεσσάρων υποκαταστατών (π.χ. CH_4 και NR_4), οι ανόργανες ενώσεις έχουν υποκαταστάτες που συχνά υπερβαίνουν τους τέσσερις (μπορεί να φτάσουν έως και 14), ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις. Μερικά απλά παραδείγματα περιλαμβάνουν, την ένωση PF_5 , η οποία έχει πέντε υποκαταστάτες, αριθμό ένταξης για το P πέντε και δομή τριγωνικής διπυραμίδας, την οργανομεταλλική ένωση $\text{W}(\text{CH}_3)_6$, η οποία έχει έξι δεσμούς βολφραμίου-άνθρακα και τη σύμπλοκη ένωση $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, στην οποία το νεοδύμιο εμφανίζεται με αριθμό ένταξης 9.

Ο Ανόργανος Χημικός αντιμετωπίζει συνεπώς το πρόβλημα της εξακρίβωσης της δομής, των ιδιοτήτων και της δραστηριότητας ενός ασυνήθιστου φάσματος ουσιών, με πολλές διαφορετικές ιδιότητες αλλά και με εξαιρετικά πολύπλοκες δομές και δραστηριότητα. Πρέπει συνεπώς να ασχοληθεί με πάρα πολλές μεθόδους σύνθεσης, χειρισμού και χαρακτηρισμού των ανόργανων ενώσεων.

Για να υπολογίσουμε τη σταθερότητα και να περιγράψουμε τη χημική συμπεριφορά των ανόργανων ενώσεων, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ορισμένες μεθόδους δανεισμένες από τη φυσικοχημεία, όπως η θερμοδυναμική, οι θεωρίες για τις ηλεκτρονιακές δομές των ατόμων, οι θεωρίες για τους χημικούς δεσμούς και η χημική κινητική. Μερικές από αυτές θα συζητηθούν αργότερα στο κεφάλαιο αυτό. Το υπόλοιπο του Μέρους I του βιβλίου ασχολείται με την ατομική και τη μοριακή δομή, τον χημικό δεσμό και άλλες φυσικοχημικές αρχές και μεθόδους

που είναι απαραίτητες για την κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων των ανόργανων ουσιών.

Ακόμη το παρόν βιβλίο δίνει έμφαση στις τρεις πιο σημαντικές πτυχές της ανόργανης χημείας: στη δομή, στις ιδιότητες και στη δραστικότητα των ανόργανων ενώσεων. Με τον τρόπο αυτό, ένα από τα κεντρικά θέματα που θα συναντήσουμε στη συνέχεια σε όλο το βιβλίο είναι η συσχέτιση μεταξύ του τύπου, της δομής και της δραστικότητάς τους.

Κατηγορίες ανόργανων ενώσεων

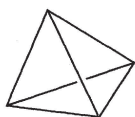
Με την ευρύτερη έννοια, οι χημικές ουσίες που θα συζητήσουμε στη συνέχεια, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες: στοιχεία, ιοντικές ενώσεις, μοριακές ενώσεις και πολυμερή στερεά ή στερεά πλέγματος. Η ακόλουθη σύντομη λίστα παρουσιάζεται για να δείξει την περιπλοκότητα των ουσιών που συναντώνται στην ανόργανη χημεία. Λεπτομερώς παρουσιάζονται στα κεφάλαια που ακολουθούν.

1. *Στοιχεία*. Τα στοιχεία έχουν μια εντυπωσιακή ποικιλία δομών και ιδιοτήτων. Έτσι μπορούν να είναι:
 - (α) Ατομικά (Ar, Kr) ή μοριακά (H_2 , O_2) αέρια.
 - (β) Μοριακά στερεά (P_4 , S_8 , C_{60}).
 - (γ) Μοριακά πολυμερή ή στερεά πλέγματος (διαμάντι, γραφίτης).
 - (δ) Στερεά (W, Co) ή υγρά (Hg, Ga) μέταλλα.
2. *Ιοντικές ενώσεις*. Οι ενώσεις αυτές είναι πάντα στερεά σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και περιλαμβάνουν:
 - (α) Απλές ιοντικές ενώσεις, όπως το NaCl, το οποίο είναι διαλυτό σε νερό ή σε άλλους πολικούς διαλύτες.
 - (β) Ιοντικά οξειδία τα οποία είναι αδιάλυτα σε νερό (π.χ. ZrO_2), μικτά οξειδία όπως το σπινέλιο ($MgAl_2O_4$), διάφορα πυριτικά άλατα [π.χ., $CaMg(SiO_3)_2$], και άλλα.
 - (γ) Δυαδικά αλογονίδια, καρβίδια, σουλφίδια και άλλες παρόμοιες ενώσεις (π.χ. AgCl, SiC, GaAs και BN), μερικές εκ των οποίων μπορούν να θεωρηθούν στερεά πλέγματος.
 - (δ) Ενώσεις που περιέχουν πολυατομικά ιόντα (τα λεγόμενα σύμπλοκα), όπως $[SiF_6]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ και $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.
3. *Μοριακές ενώσεις*. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή αέρια και περιλαμβάνουν:
 - (α) Απλές, δυαδικές ενώσεις, όπως PF_3 , SO_2 , OsO_4 και UF_6 .
 - (β) Σύμπλοκα μετάλλων, όπως $PtCl_2(PMe_3)_2$ και $RuH(CO_2Me)(PPh_3)_3$.
 - (γ) Οργανομεταλλικές ενώσεις, που περιέχουν δεσμούς μετάλλου-άνθρακα. Μερικά παραδείγματα είναι το $Ni(CO)_4$ το $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ και το $U(C_8H_8)_2$.
4. *Στερεά πλέγματος ή ιοντικά πολυμερή*. Παραδείγματα αυτών των ουσιών, τα οποία εξετάζονται στο Κεφάλαιο 32, περιλαμβάνουν πολυάριθμα και ποικίλα ανόργανα πολυμερή και υπεραγωγούς. Ένα παράδειγμα υπεραγωγού είναι η ένωση $YBa_2Cu_3O_7$.

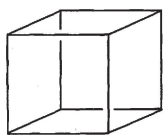
Κατηγορίες δομών ανόργανων ενώσεων

Η πλειονότητα των δομών των οργανικών ενώσεων προέρχεται από το τετράεδρο. Αυτό συμβαίνει, επειδή ο μέγιστος αριθμός υποκαταστατών για τον άνθρακα, καθώς και για τα περισσότερα από τα άλλα στοιχεία (με προφανή εξαίρεση το υδρογόνο) που συνήθως συνδέονται με τον άνθρακα σε απλές οργανικές ενώσεις, είναι τέσσερα. Αντιθέτως, στις ανόργανες ενώσεις επικρατεί μια πολύ πιο περίπλοκη δομική κατάσταση, δεδομένου ότι, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, τα άτομα μπορούν να συνδέονται με πολύ περισσότερους από τέσσερις υποκαταστάτες. Είναι, ως εκ τούτου, σύνηθες να βρούμε άτομα σε ανόργανες ουσίες που σχηματίζουν πέντε, έξι, επτά ή ακόμη και περισσότερους δεσμούς. Συνεπώς, οι γεωμετρίες των ανόργανων ενώσεων είναι πολύ διαφορετικές και πιο περίπλοκες από εκείνες των οργανικών ενώσεων.

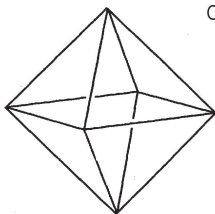
Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί εδώ ότι το τετράεδρο, επί της γεωμετρίας του οποίου βασίζεται η δομή των οργανικών ενώσεων, είναι το απλούστερο από τα πέντε κανονικά πολυέδρα, αλλιώς γνωστά ως πλατωνικά στερεά, τα οποία θα παρουσιάσουμε πιο κάτω.



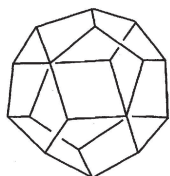
Τετράεδρο
Έδρες: 4 ισόπλευρα τρίγωνα
Κορυφές: 4
Ακμές: 6



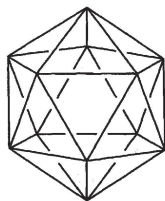
Κύβος
Έδρες: 6 τετράγωνα
Κορυφές: 8
Ακμές: 12



Οκτάεδρο
Έδρες: 8 ισόπλευρα τρίγωνα
Κορυφές: 6
Ακμές: 12



Δωδεκάεδρο
Έδρες: 12 κανονικά πεντάγωνα
Κορυφές: 20
Ακμές: 30



Εικοσάεδρο
 Έδρες: 20 ισόπλευρα τρίγωνα
 Κορυφές: 12
 Ακμές: 30

Από την εποχή του Πλάτωνα, έχει αναγνωρισθεί ότι τα πέντε αυτά πολύεδρα αποτελούν το πλήρες σύνολο των κανονικών πολυέδρων, τα οποία πληρούν τα ακόλουθα κριτήρια:

1. Οι έδρες τους είναι όλες κάποιο από τα απλούστερα κανονικά πολύγωνα (ισόπλευρο τρίγωνο, τετράγωνο ή κανονικό πεντάγωνο).
2. Οι κορυφές είναι όλες ισοδύναμες.
3. Οι ακμές είναι όλες ίσες.

Κάθε ένα από τα κανονικά πολύεδρα του Πλάτωνα αποτελεί τη βάση για τις δομές των πιο σημαντικών κατηγοριών ανόργανων ουσιών.

Όμως, για αρκετές άλλες ανόργανες ουσίες οι δομές τους βασίζονται σε μη κανονικά πολύεδρα, όπως η τριγωνική διπυραμίδα, το τριγωνικό πρίσμα, κ.λπ., καθώς επίσης και σε δομές κανονικών ή μη κανονικών πολυέδρων όπου μπορεί να λείπουν μία ή και περισσότερες κορυφές.

Σαφώς, η δομική ανόργανη χημεία παρουσιάζει ένα ευρύτατο φάσμα δομών, τις οποίες μπορείτε να εξερευνήσετε ξεφυλλίζοντας τις υπόλοιπες σελίδες του βιβλίου για παραδείγματα.

Κατηγορίες ανόργανων αντιδράσεων

Για τις οργανικές αντιδράσεις, είναι σκόπιμο να εξετάζεται και να συζητείται ο μηχανισμός με τον οποίον προχωρά η αντίδραση. Όμως για πολλές ανόργανες αντιδράσεις, η κατανόηση του ακριβούς μηχανισμού είναι είτε περιττή είτε αδύνατη. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις που έχουν σταθερούς δεσμούς, οι δεσμοί στις ανόργανες ενώσεις είναι συχνά ασταθείς και ως εκ τούτου είναι πιθανόν πολλοί δεσμοί να δημιουργούνται και άλλοι να καταστρέφονται κατά τη διάρκεια μιας ανόργανης αντίδρασης. Υπό αυτές τις συνθήκες, η αντίδραση είναι δυνατόν να δώσει πολλά προϊόντα. Δεύτερον, οι ανόργανες αντιδράσεις συχνά διεξάγονται υπό συνθήκες που κάνουν αδύνατη, ή τουλάχιστον μη πρακτική, τη διασαφήνιση του μηχανισμού τους (π.χ. έντονη ανάδευση σε ένα ετερογενές μείγμα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και πίεση κ.λπ.).

Για τους λόγους αυτούς, αρκετές ανόργανες αντιδράσεις περιγράφονται καλύτερα μόνο σε ό,τι αφορά τη συνολική έκβασή τους. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως «περιγραφική ανόργανη χημεία». Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι, μολονότι κάθε αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με τη φύση και την ταυτότητα των προϊόντων σε σχέση με εκείνη των αντιδρώντων, δεν σημαίνει ότι μπορεί να αντιστοιχιστεί και με ένα μηχανισμό.

Με βάση λοιπόν την περιγραφική ανόργανη χημεία, οι περισσότερες αντιδράσεις μπορούν να καταταγούν σε μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες κατηγορίες, οι οποίες θα εξεταστούν πιο διεξοδικά σε κατάλληλα σημεία στο βιβλίο:

1. Οξέος-βάσης (εξουδετέρωση).
2. Προσθήκης.
3. Απόσπασης.
4. Οξειδοαναγωγικές.
5. Παρεμβολής ($\alpha + \beta\gamma \rightarrow \beta\alpha\gamma$).
6. Υποκατάστασης.
7. Αναδιάταξης.
8. Μετάθεσης.
9. Διαλυτόλυσης.
10. Χηλίωσης.
11. Κυκλοποίησης και συμπύκνωσης.
12. Πυρηνικές αντιδράσεις.

Σε ένα πιο αναλυτικό επίπεδο, για την πλήρη κατανόηση μιας ανόργανης αντίδρασης, πρέπει να έχουμε ένα ολοκληρωμένο προφίλ της, το οποίο να περιλαμβάνει τις όποιες ενδιάμεσες καταστάσεις μετάβασης από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Αυτό απαιτεί τη γνώση φυσικοχημικών μεγεθών όπως η κινητική και η θερμοδυναμική της αντίδρασης, καθώς και της δραστηκότητας των αντιδρώντων. Στα κεφάλαια που ακολουθούν, παρουσιάζουμε τα παραπάνω, έτσι ώστε να συσχετίζονται με συστηματικό τρόπο οι ιδιότητες με τη δομή και τη δραστηκότητα των ανόργανων ενώσεων.

Όμως πρώτα, στο υπόλοιπο του Κεφαλαίου 1 ας παρουσιάσουμε μια ανασκόπηση των βασικών εννοιών της φυσικοχημείας.

1-2 Θερμοχημεία

Πρότυπες καταστάσεις

Για να υπάρχει διεθνώς η δυνατότητα να κατανοούνται οι τιμές των μεταβολών της ενέργειας στις χημικές διεργασίες, είναι πρώτα απαραίτητο να οριστούν οι πρότυπες καταστάσεις για όλες τις ενώσεις.

Η πρότυπη κατάσταση για κάθε ένωση είναι εκείνη η φάση [στερεή (*s*), υγρή (*l*) ή αέρια (*g*)] στην οποία βρίσκεται στους 25 °C (298,15 K) και πίεση 1 atm (101.325 N m⁻²). Οι ενώσεις που βρίσκονται σε διάλυμα εκφράζονται σε μονάδες συγκέντρωσης.

Περιεχόμενη θερμότητα ή ενθαλπία

Σχεδόν όλες οι φυσικές και χημικές μεταβολές που συμβαίνουν είτε παράγουν είτε καταναλώνουν ενέργεια. Σε γενικές γραμμές, η ενέργεια αυτή παίρνει τη μορφή θερμότητας. Έτσι, η απορρόφηση ή η απόδοση της θερμότητας που συνοδεύει μια μεταβολή μπορεί να αποδοθεί σε αλλαγή του «θερμικού περιεχομένου» των ενώσεων που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία. Η *περιεχόμενη θερμότητα* μιας ένωσης ονομάζεται **ενθαλπία**, και συμβολίζεται με το γράμμα *H*. Η μεταβολή