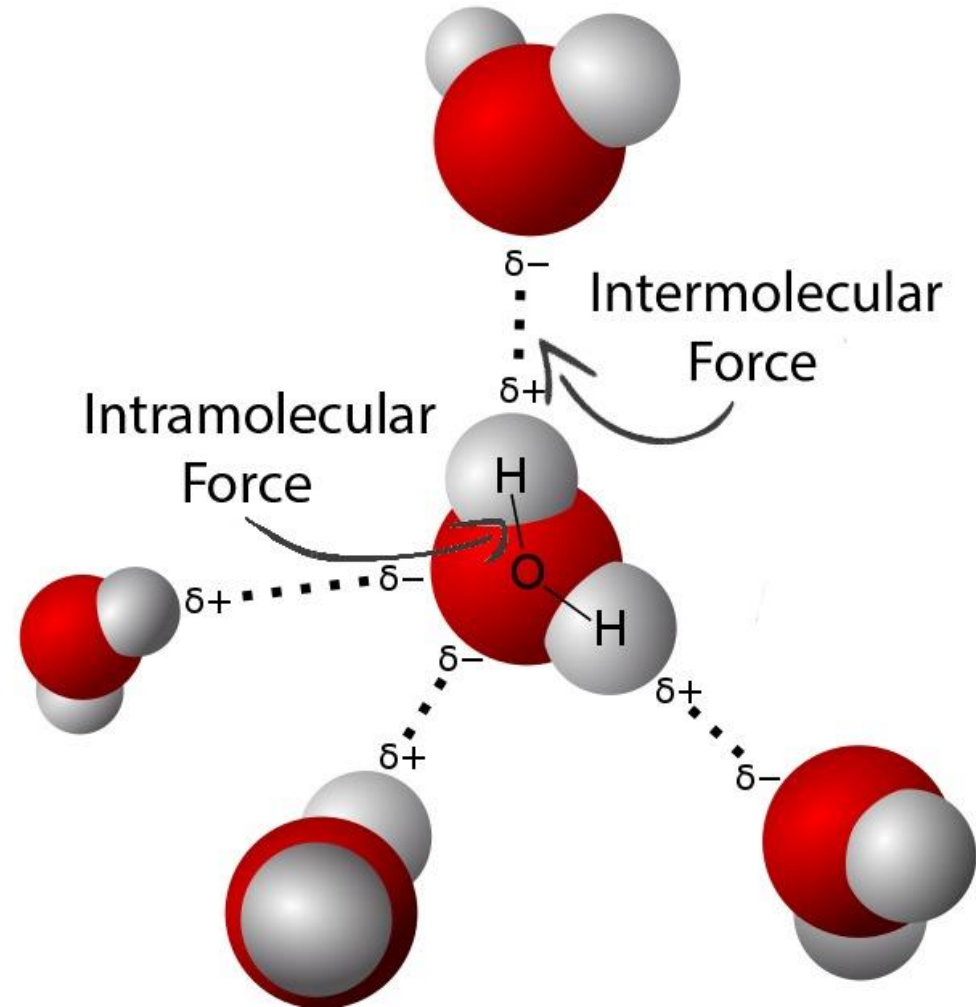


Διαμοριακές δυνάμεις

Αρετή Στρατή, MSc, PhD
Επίκουρη Καθηγήτρια
Ιατρική Σχολή Αθηνών
ΕΚΠΑ



Εκπαιδευτικά αντικείμενα

- Διαμοριακές δυνάμεις
- Δυνάμεις διασποράς
- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου
- Πολικές και μη πολικές ουσίες
- Δεσμός υδρογόνου
- Δυνάμεις Ιόντος-Διπόλου
- Η σπουδαιότητα του νερού στις ζώσες διεργασίες


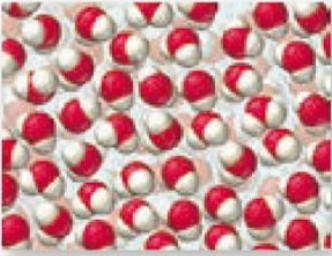
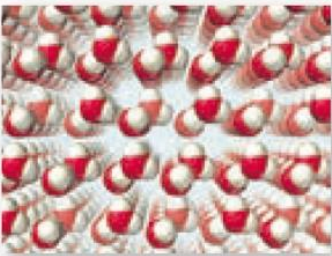
Διαμοριακές δυνάμεις

- Δυνάμεις που υπάρχουν μεταξύ των σωματιδίων που συνθέτουν την ύλη
- Η κατάσταση ενός δείγματος ύλης -στερεό, υγρό ή αέριο- εξαρτάται από το μέγεθος των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων που τα αποτελούν σε σχέση με την ποσότητα της θερμικής ενέργειας στο δείγμα.
- Όταν η θερμική ενέργεια είναι υψηλή σε σχέση με τις διαμοριακές δυνάμεις, η ύλη τείνει να είναι αέρια.
- Όταν η θερμική ενέργεια είναι χαμηλή σε σχέση με τις διαμοριακές δυνάμεις, η ύλη τείνει να βρίσκεται σε συμπυκνωμένη κατάσταση (υγρό ή στερεό).



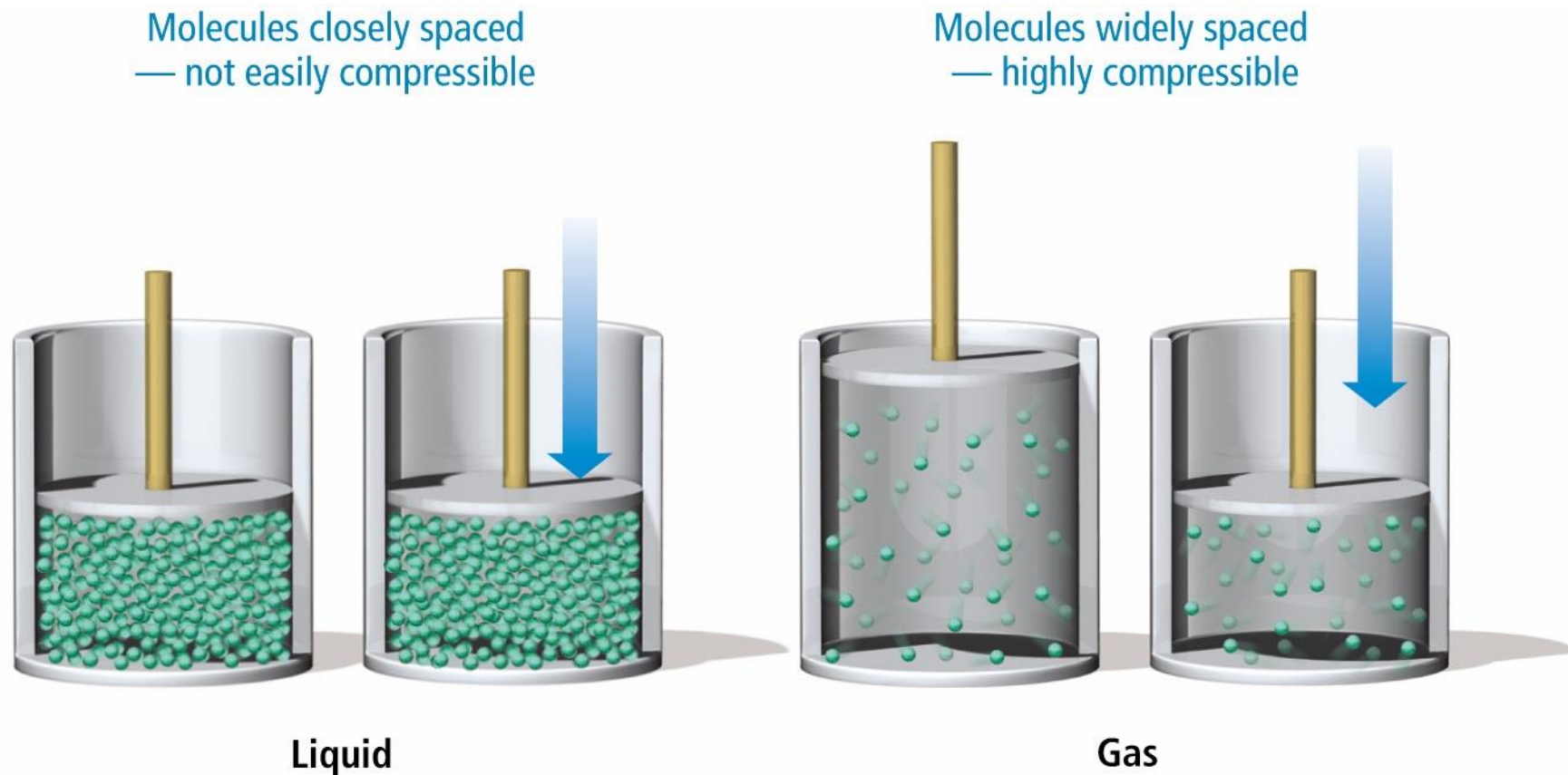
Οι τρεις φάσεις του νερού

TABLE 12.1 ■ The Three States of Water

Phase	Temperature (°C)	Density (g/cm ³ , at 1 atm)	Molar Volume	Molecular View
Gas (steam)	100	5.90×10^{-4}	30.6 L	
Liquid (water)	20	0.998	18.0 mL	
Solid (ice)	0	0.917	19.6 mL	

Τα αέρια είναι συμπιέσιμα

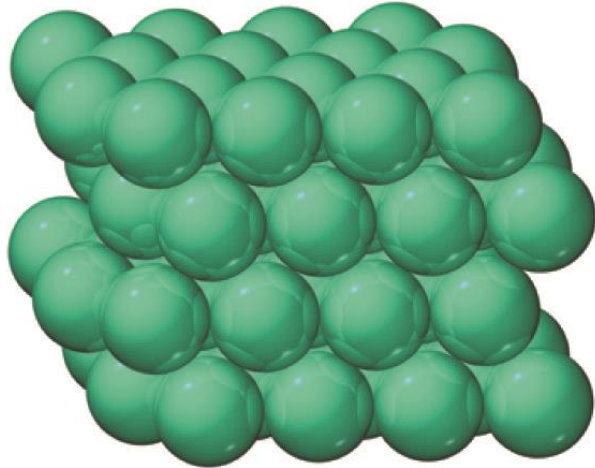
- Τα υγρά παίρνουν το σχήμα των δοχείων τους, λόγω ελεύθερης ροής.
- Τα μόρια σε ένα αέριο, λόγω μεγαλύτερου χώρου μεταξύ τους εύκολα συμπιέζονται σε μικρότερο όγκο με την αύξηση της εξωτερικής πίεσης



Κρυσταλλικά και Άμορφα στερεά

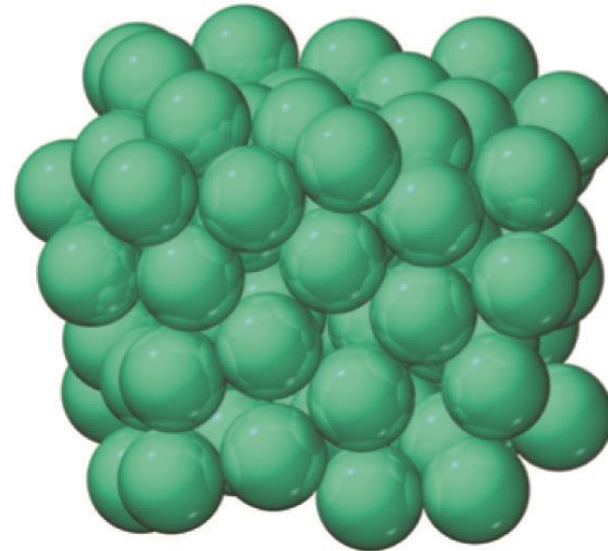
- Τα στερεά έχουν συγκεκριμένο σχήμα επειδή, κάθε μόριο ή άτομο σε ένα στερεό απλώς δονείται γύρω από ένα σταθερό σημείο
- Τα στερεά μπορεί να είναι κρυσταλλικά ή μπορεί να είναι άμορφα.

Regular ordered structure



Crystalline solid

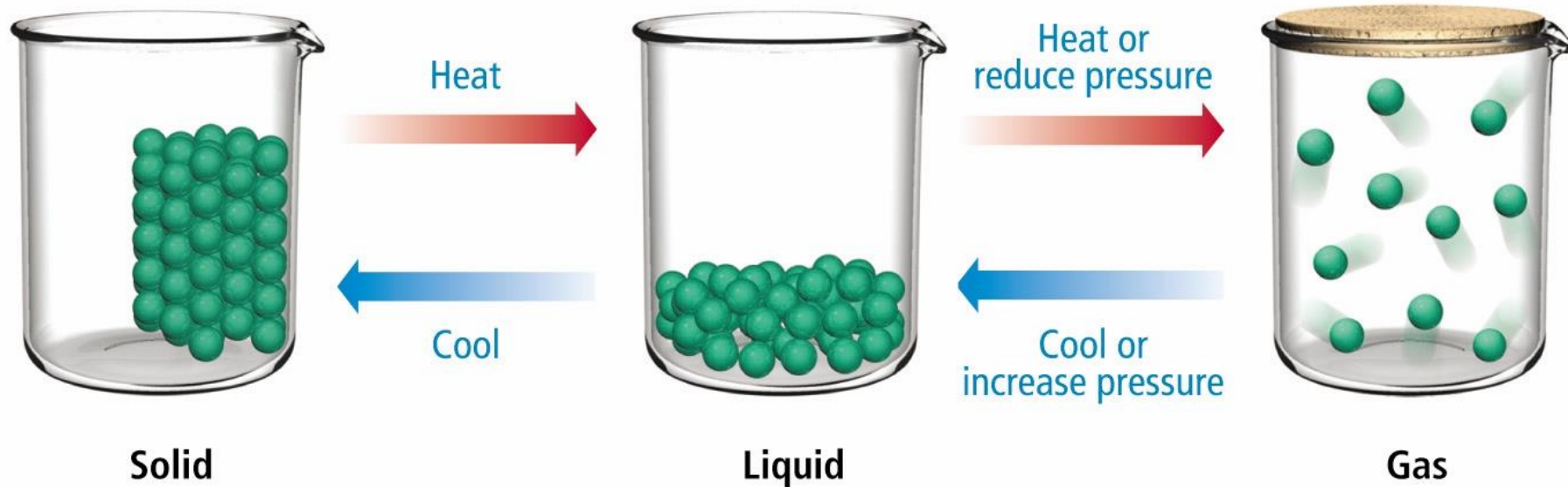
No long-range order



Amorphous solid

Αλλαγές μεταξύ των φάσεων

- Μια φάση της ύλης μπορεί να μετασχηματιστεί σε μια άλλη αλλάζοντας τη θερμοκρασία, την πίεση ή και των δύο



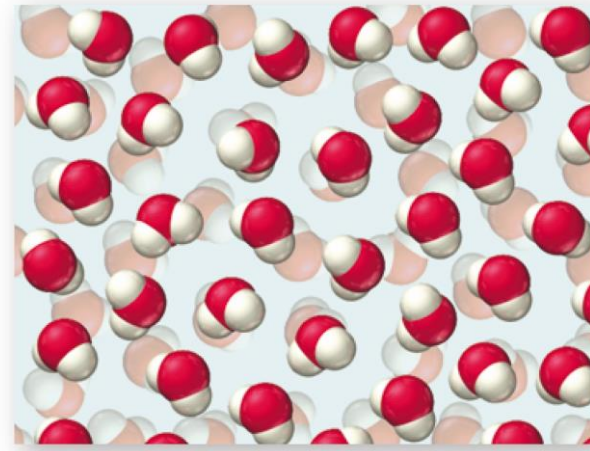
Το προπάνιο

- Όταν ανοίγει δεξαμενή προπανίου ένα μέρος του διαφεύγει ως αέριο, μειώνοντας την πίεση στη δεξαμενή για μια σύντομη στιγμή. Αμέσως, όμως, μερικό υγρό προπανίου εξατμίζεται, αντικαθιστώντας το αέριο που διέφυγε.
- Αποθήκευση αερίων όπως το προπάνιο ως υγρά είναι αποτελεσματική, επειδή, στην υγρή τους μορφή, καταλαμβάνουν πολύ λιγότερο χώρο



Αλλαγή φάσεων

Μοριακό διάγραμμα δείγματος υγρού νερού



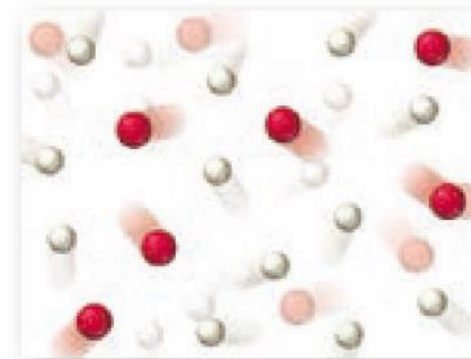
Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζει καλύτερα τον ατμό που εκπέμπεται από μια κατσαρόλα με νερό που βράζει;



(a)



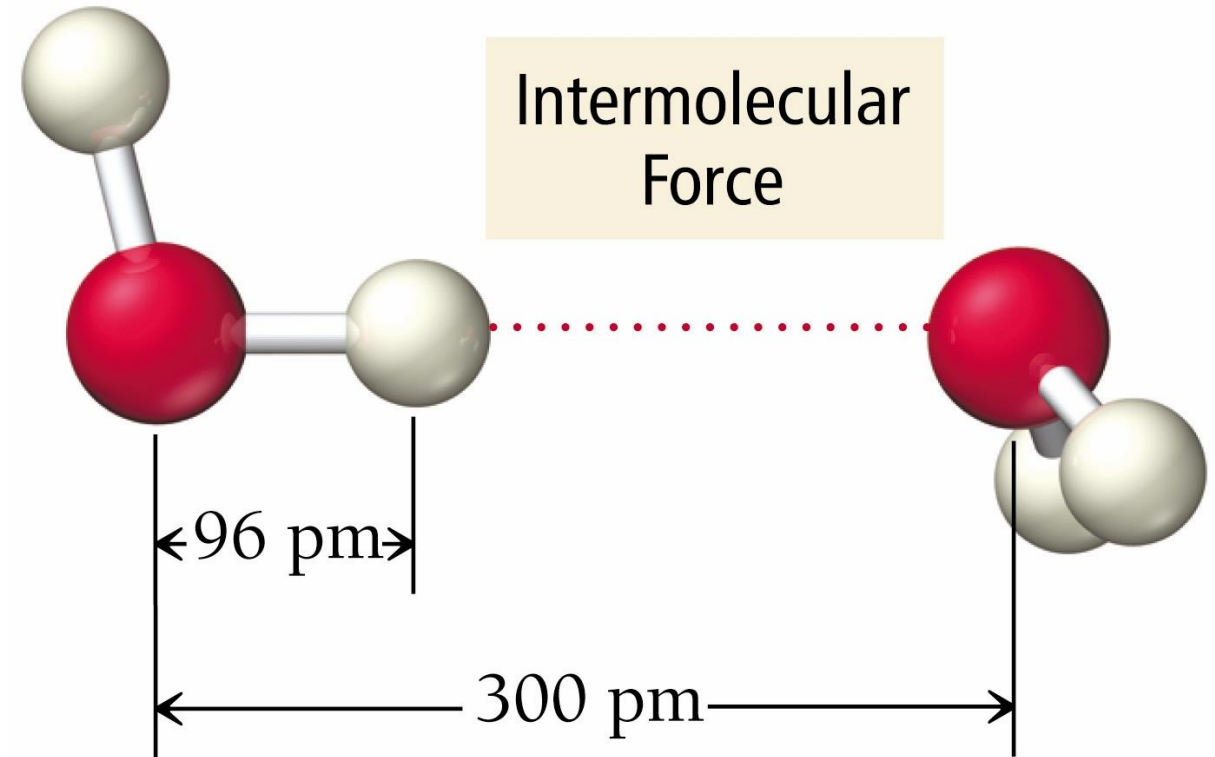
(b)



(c)

Διαμοριακές vs Ενδομοριακές Δυνάμεις

- Αντίθετα με τις ενδομοριακές δυνάμεις, όπως συμβαίνει με τους ομοιοπολικούς δεσμούς που συγκρατούν τα άτομα μεταξύ τους στα μόρια και πολυατομικά ιόντα, οι διαμοριακές δυνάμεις διατηρούν την συνοχή των μορίων σε ένα υγρό ή στερεό και είναι γενικά ασθενέστερες από τις ενδομοριακές δυνάμεις.
- Οι δυνάμεις δεσμών είναι το αποτέλεσμα μεγάλων φορτίων που αλληλεπιδρούν σε πολύ κοντινές αποστάσεις. Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αποτέλεσμα μικρότερων φορτίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις.



Διαμοριακές vs Ενδομοριακές Δυνάμεις

- Οι **διαμοριακές** δυνάμεις είναι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων
- Οι **ενδομοριακές** συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο

Διαμοριακές vs Ενδομοριακές:

- 41 kJ για την εξάτμιση 1 mole νερού (**δια..**)
- 930 kJ για την διάσπαση των δεσμών O-H 1 mole νερού (**ενδο..**)



Γενικά οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αρκετά ασθενέστερες από τις ενδομοριακές δυνάμεις

«Μέτρο» των διαμοριακών δυνάμεων

Σημείο ζέσεως

Σημείο πήξεως

$$\Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{fus}}$$

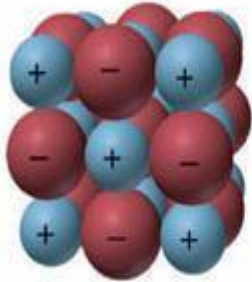


$$\Delta H_{\text{sub}}$$

Διαμοριακές δυνάμεις

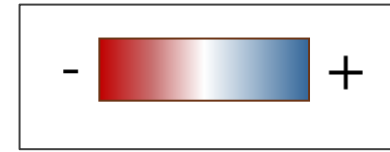
- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς, χωρίς αυτές δεν θα υπήρχε ζωή
- Το νερό δεν θα μπορούσε να υποστεί συμπύκνωση από ατμό σε στερεό ή υγρό εάν δεν υπήρχαν οι διαμοριακές δυνάμεις για να έλκουν τα μόρια
- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για πολλές ιδιότητες των μοριακών δομών, περιλαμβανομένων των **κρυσταλλικών δομών**, σημείων τήξεως, σημείων ζέσεως, θερμοτήτων τήξεως και εξάτμισης, επιφανειακής τάσης και πυκνοτήτων.
- Οι διαμοριακές δυνάμεις εξαναγκάζουν τεράστια μόρια όπως τα ένζυμα, τις πρωτεΐνες και το DNA σε σχηματισμούς που είναι απαραίτητοι για την εκδήλωση της βιολογικής δραστηριότητας



Είδη Χημικών Δυνάμεων

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e^- pair	150–1100	H—H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe

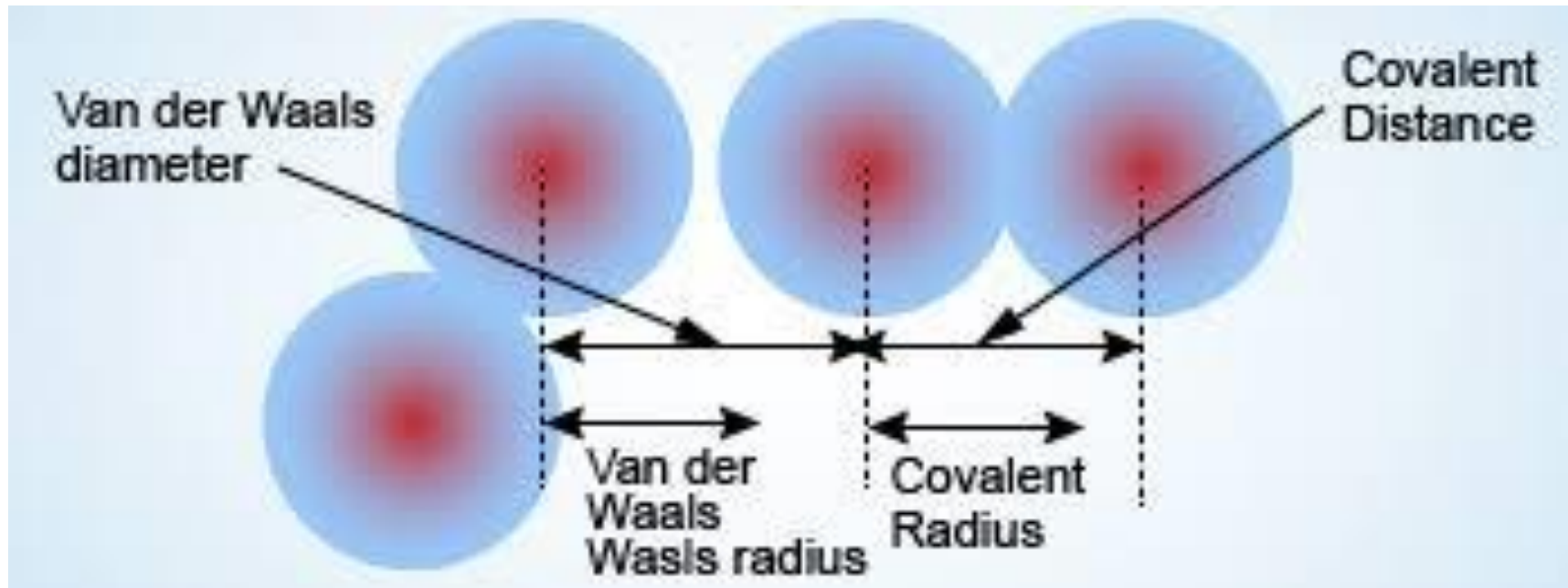
Διαμοριακές δυνάμεις



Nonbonding (Intermolecular)

Ion-dipole		Ion charge– dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$
H bond	$\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ -\text{A}-\text{H} \cdots \cdots \text{:B}- \\ \delta^- \end{array}$	Polar bond to H– dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots \cdots \text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I}-\text{Cl} \cdots \cdots \text{I}-\text{Cl}$
Ion–induced dipole		Ion charge– polarizable e^- cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \cdots \text{O}_2$
Dipole–induced dipole		Dipole charge– polarizable e^- cloud	2–10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e^- clouds	0.05–40	$\text{F}-\text{F} \cdots \cdots \text{F}-\text{F}$

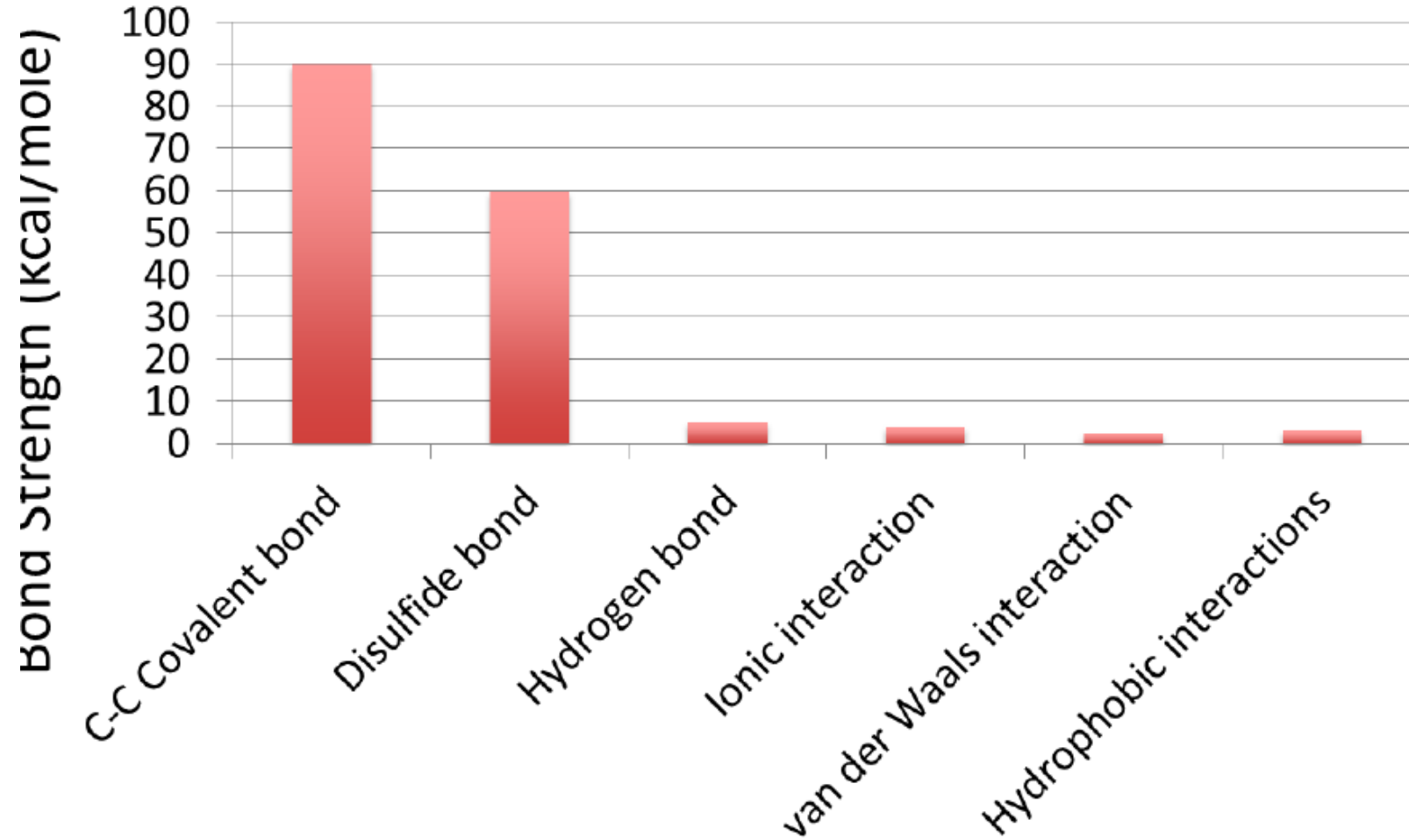
Ακτίνα Ομοιοπολικού Δεσμού vs Ακτίνα VDW (Van Der Waals)



Ενδομοριακές - Διαμοριακές δυνάμεις

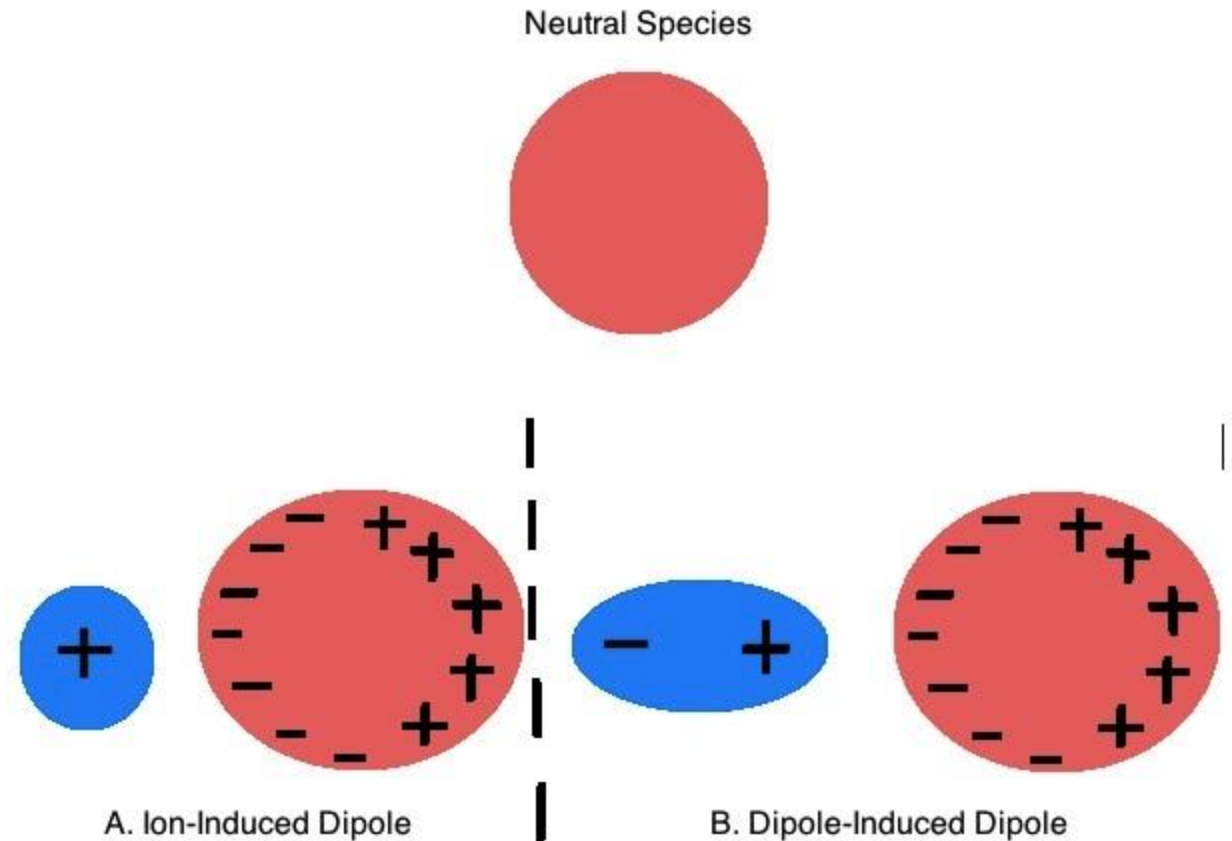
Τύπος αλληλεπίδρασης	Ισχύς	Συνάρτηση ενέργειας-απόστασης
Ομοιοπολικός δεσμός	Πολύ ισχυρή	Πολύπλοκη, αλλά συγκριτικά μεγάλης εμβέλειας
Ιοντικός δεσμός	Πολύ ισχυρή	$1/r$, συγκριτικά μεγάλης εμβέλειας
Ιόν-διπόλο	ισχυρή	$1/r^2$, μικρής εμβέλειας
Δίπολο-διπόλο	Μέτρια ισχυρή	$1/r^3$ μικρής εμβέλειας
Δίπολο επαγόμενο από ιόν	Ασθενής	$1/r^4$, πολύ μικρής εμβέλειας
Δυνάμεις διασποράς	Πολύ ασθενής	$1/r^6$, υπερβολικά μικρής εμβέλειας
Ιόν-διπόλο	Πολύ ασθενής	$1/r^6$, υπερβολικά μικρής εμβέλειας

Ισχύς Δεσμού



Πολωσιμότητα

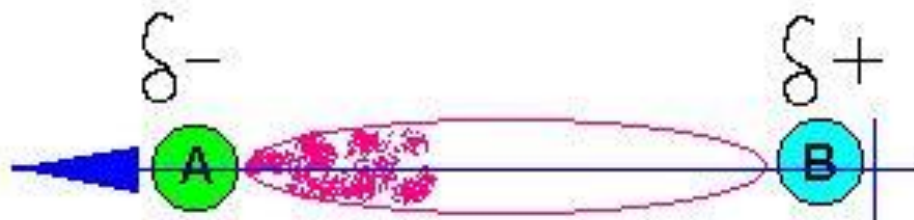
- Η ευκολία με την οποία η κατανομή ηλεκτρονίων σε ένα άτομο ή μόριο δύναται να διαταραχθεί.
- Πολωσιμότητα αυξάνεται με :
 - ✓ Τον μεγαλύτερο αριθμό των ηλεκτρονίων
 - ✓ Το περισσότερο διάχυτο ηλεκτρονιακό νέφος



Υπενθύμιση της διπολικής ροπής!!!

- Διπολική ροπή = γινόμενο
- $\mu = (Q)(r)$
- Q φορτίο σε coulombs (C)
- r απόσταση σε meters (m)
- 1 Debye = 3.34×10^{-30} C x m
- Είναι σημαντική στις Διαμοριακές δυνάμεις

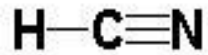
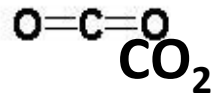
Είναι Πολικό το Μόριο?



Είναι γνωστό ότι σε ένα διατομικό μόριο το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο θα έλκει την ηλεκτρονική πυκνότητα του δεσμού αποκτώντας ένα μερικό αρνητικό φορτίο και αφήνοντας ένα μερικό θετικό φορτίο στο άλλο άτομο. Έτσι έχουμε την δημιουργία της διπολικής ροπής στο μόριο.

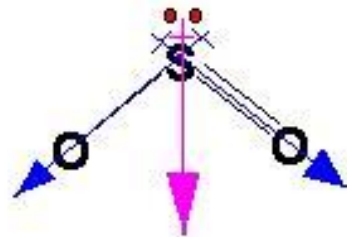
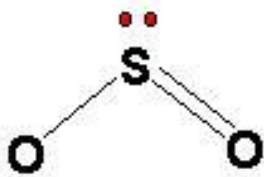
Όμως τι συμβαίνει στην περίπτωση των μορίων με περισσότερα των δύο ατόμων?

Μόρια με 3 Ατομα



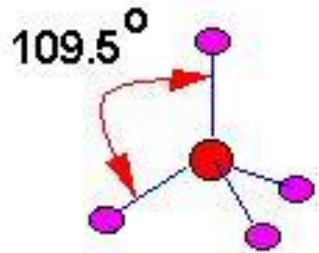
Αν και οι δεσμοί C-O είναι πολικοί, επειδή το μόριο είναι γραμμικό οι διπολικές ροπές είναι ίσες και αντίθετης κατεύθυνσης οπότε και εξουδετερώνονται. Επομένως το CO2 είναι μη πολικό.

Η διπολική ροπή μεταξύ H-C έχει κατεύθυνση προς τον C. Η διπολική ροπή μεταξύ C-N έχει κατεύθυνση προς το N. Επομένως τα ανύσματα προστίθενται και το HCN είναι πολικό

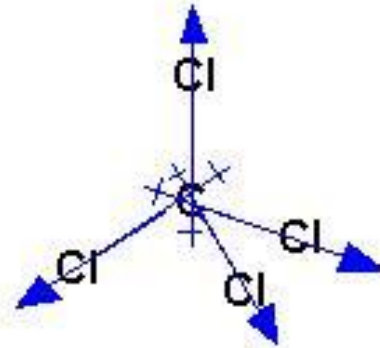
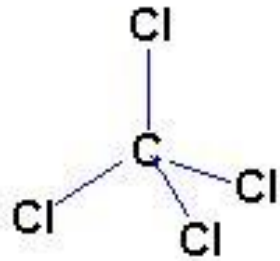


Το SO2 είναι ένα πολικό μόριο επειδή οι διπολικές ροπές S-O δεν εξουδετερώνονται λόγω της γωνίας

Μόρια με 4 Ατομα

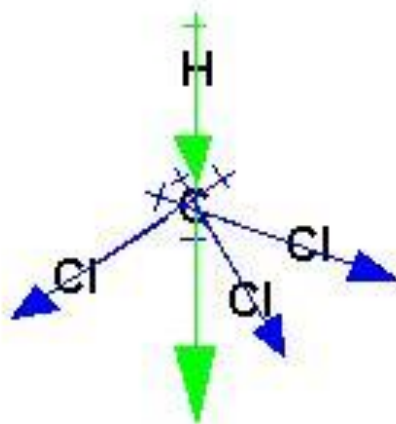
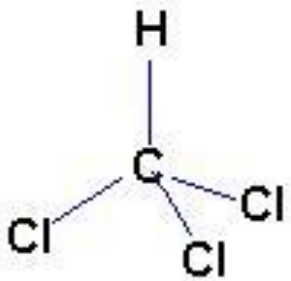


Tetrahedral

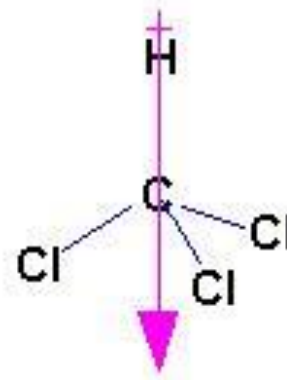


vector cancellation
nonpolar molecule

Το CCl_4 είναι μη πολικό



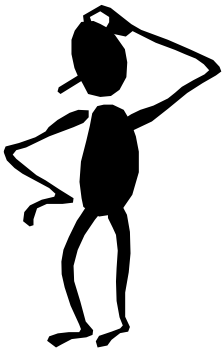
Το CHCl_3 είναι πολικό



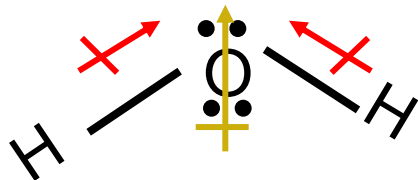
Πώς να προσδιορίσουμε εάν ένα Μόριο είναι Πολικό

1. Αναγράφεται η δομή κατά Lewis

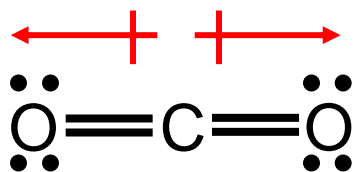
2. Εάν οι περιοχές ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι όμοιες (CCl_4 ; CO_2) και υπάρχει συμμετρία τότε το μόριο είναι μη πολικό. Εάν δεν είναι όμοιες (HCN ; SO_2) το μόριο είναι πολικό.



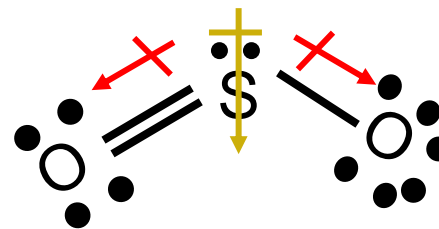
Ποια από τα ακόλουθα μόρια είναι πολικά
(έχουν μια διπολική ροπή)? H_2O , CO_2 , SO_2 , and
 CH_4



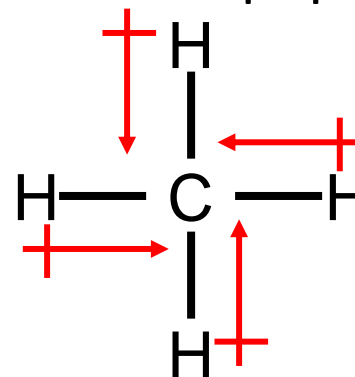
Διπολική ροπή
Πολικό μόριο



Μηδενική διπολική ροπή
Μη πολικό μόριο



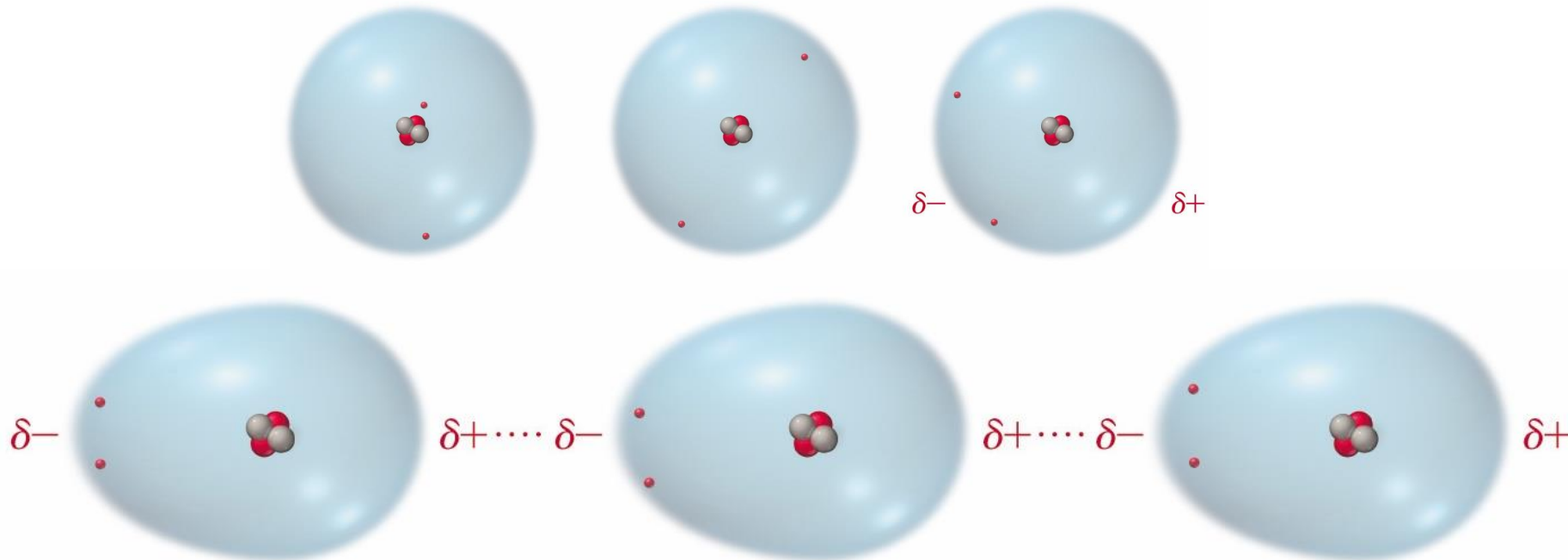
Διπολική ροπή
Πολικό μόριο



Μηδενική διπολική ροπή
Μη πολικό μόριο






Δυνάμεις διασποράς

- Η μόνη διαμοριακή δύναμη που υπάρχει μεταξύ όλων των μορίων και των ατόμων είναι η δύναμη διασποράς (που ονομάζεται επίσης δύναμη London).
- Οι δυνάμεις διασποράς είναι το αποτέλεσμα των διακυμάνσεων στην ηλεκτρονική κατανομή εντός των μορίων ή των ατόμων.
- Ένα στιγμιαίο δίπολο επάγει στιγμιαία δίπολα σε γειτονικά άτομα, τα οποία στη συνέχεια έλκουν το ένα το άλλο. Αυτή η έλξη είναι η δύναμη διασποράς.
- Το μέγεθος των δυνάμεων διασποράς εξαρτάται από το πόσο εύκολα προκαλείται άνιση κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους

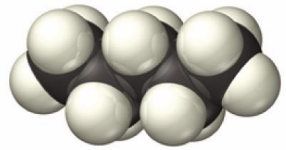


Σημείο βρασμού των ευγενών αερίων

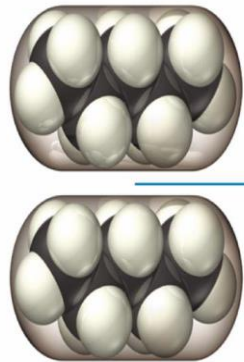
Η δύναμη διασποράς αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής μάζας, επειδή μόρια ή άτομα υψηλότερης μοριακής μάζας έχουν γενικά περισσότερα ηλεκτρόνια διασκορπισμένα σε μεγαλύτερο όγκο.

Noble Gas		Molar Mass (g/mol)	Boiling Point (K)
He		4.00	4.2
Ne		20.18	27
Ar		39.95	87
Kr		83.80	120
Xe		131.30	165

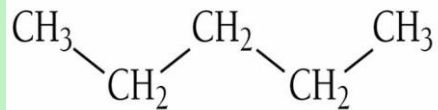
Το η-πεντάνιο έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από το νεοπεντάνιο.



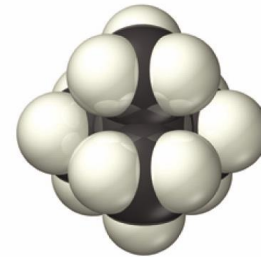
***n*-Pentane**
molar mass = 72.15 g/mol
boiling point = 36.1 °C



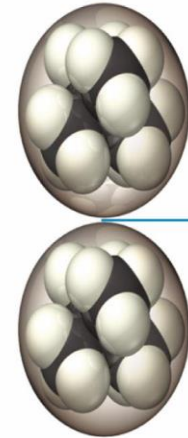
Large area for interaction



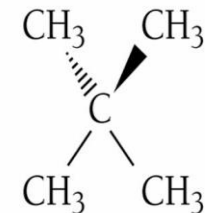
(a) *n*-Pentane



Neopentane
molar mass = 72.15 g/mol
boiling point = 9.5 °C



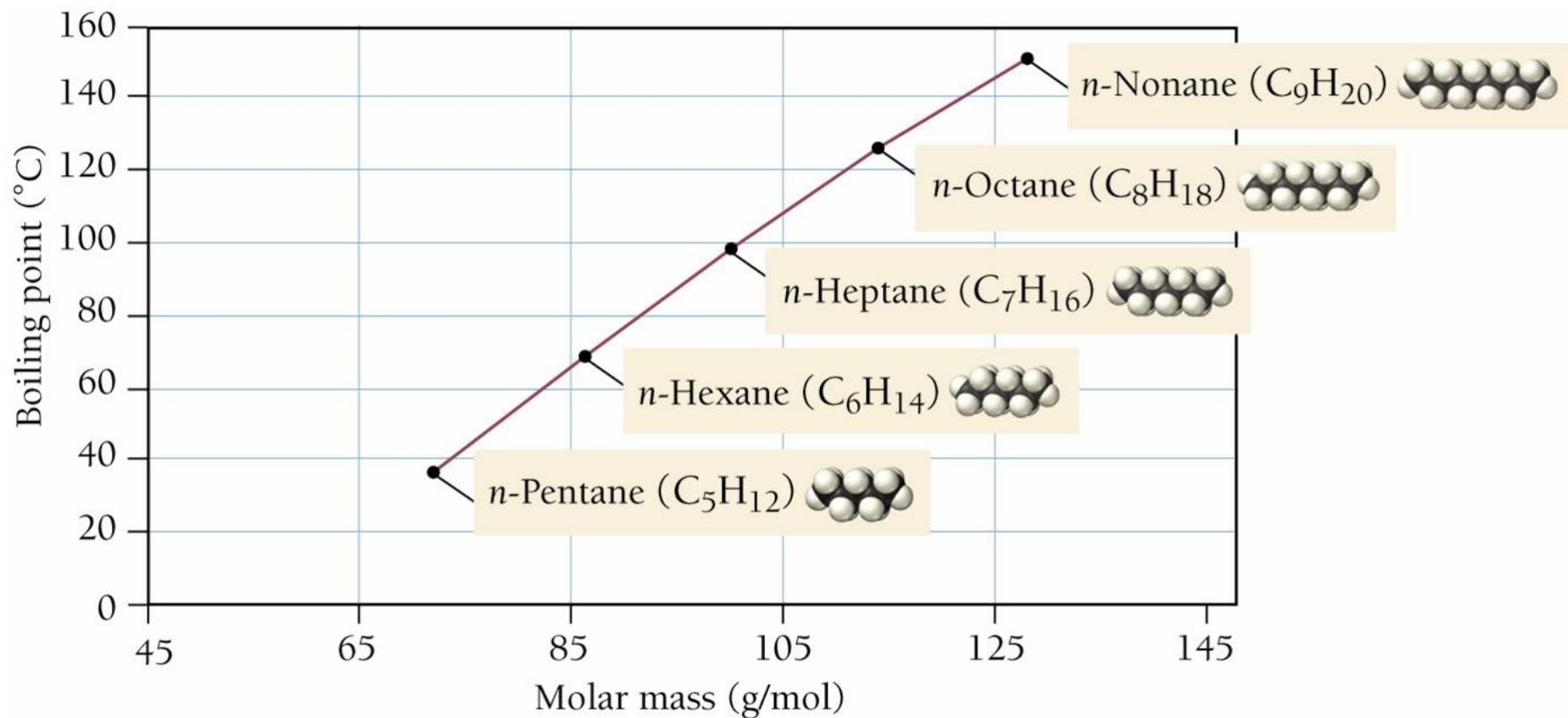
Small area for interaction



(b) Neopentane

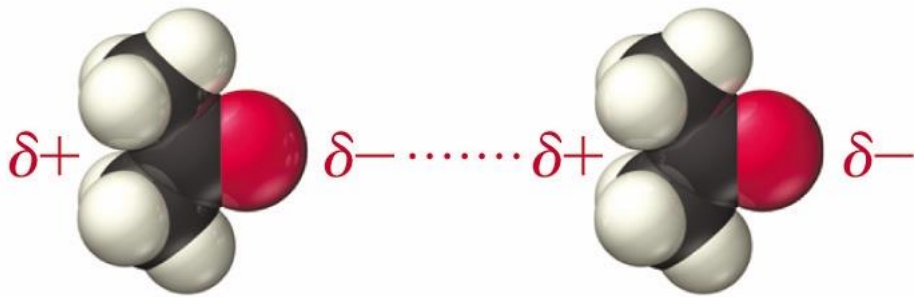
Ισχύς δυνάμεων διασποράς

Η μοριακή μάζα μπορεί να λειτουργήσει ως οδηγός κατά τη σύγκριση των δυνάμεων διασποράς σε μια οικογένεια παρόμοιων στοιχείων ή ενώσεων

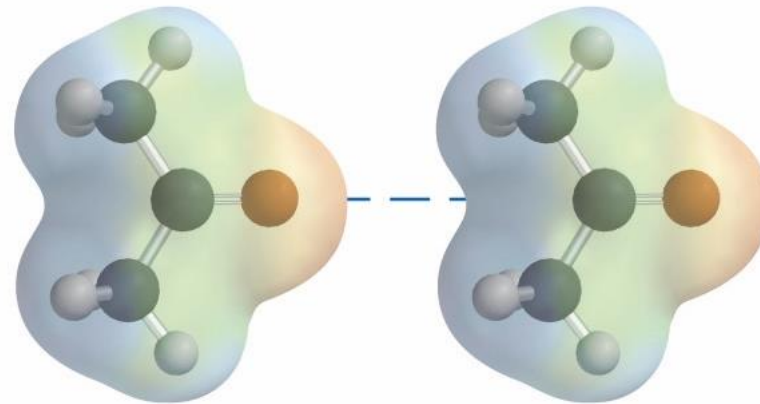


Δυνάμεις διπόλου-διπόλου

- Η δύναμη διπόλου-διπόλου υπάρχει μεταξύ όλων των μορίων που είναι πολικά.
- Πολικά μόρια έχουν περιοχές πλούσιες σε ηλεκτρόνια (οι οποίες έχουν μερικό αρνητικό φορτίο) και περιοχές με έλλειψη ηλεκτρονίων περιοχές (οι οποίες έχουν μερικό θετικό φορτίο)
- Η ακετόνη έχει ένα μόνιμο δίπολο που μπορεί να αλληλεπιδράσει με άλλα μόρια ακετόνης
- Το θετικό άκρο ενός πολικού μορίου έλκεται από το αρνητικό άκρο του γειτονικού του.

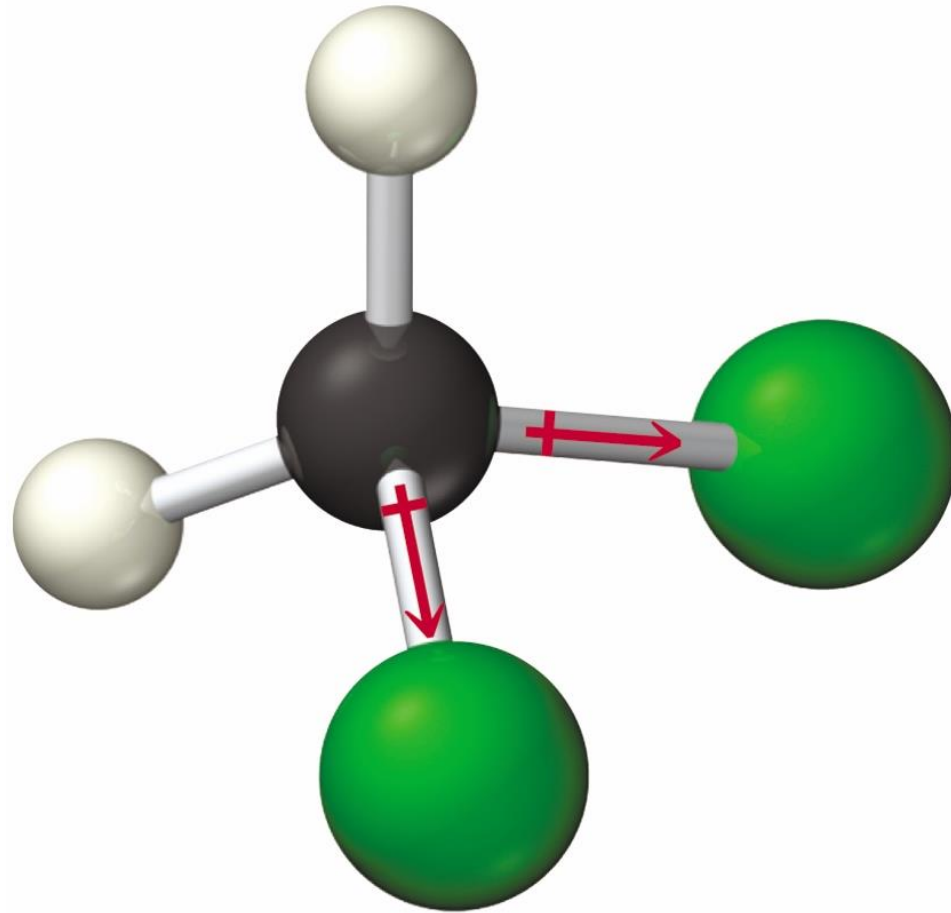
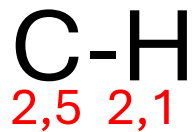
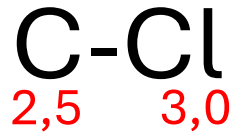
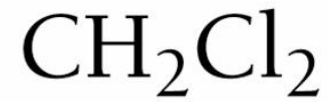


Space-filling model





Electrostatic potential map

Έχει το CH_2Cl_2 δυνάμεις διπόλου-διπόλου?

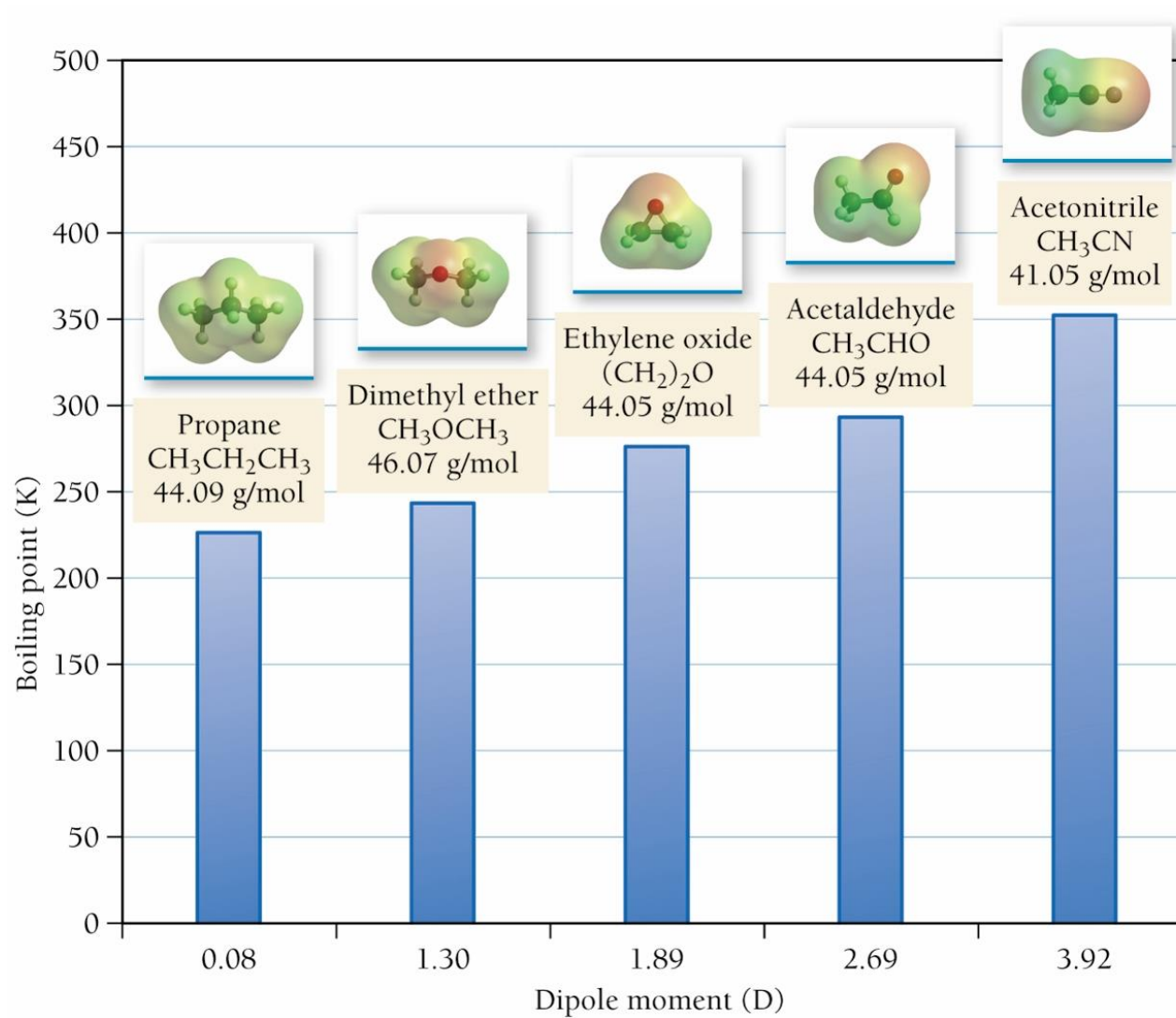


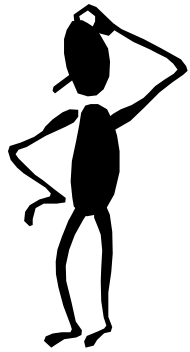
Επίδραση της πολικότητας στις δυνάμεις διπόλου-διπόλου

Τα πολικά μόρια έχουν, επιπλέον, δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Αυτή η πρόσθετη ελκτική δύναμη αυξάνει τα σημεία τήξης και βρασμού τους σε σχέση με μη πολικά μόρια παρόμοιας μοριακής μάζας.

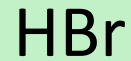
Name	Formula	Molar Mass (g/mol)	Structure	bp (°C)	mp (°C)
Formaldehyde	CH ₂ O	30.03	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 	-19.5	-92
Ethane	C ₂ H ₆	30.07	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ 	-88	-183

Διπολική ροπή και σημείο βρασμού

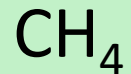




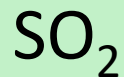
Ποια είδη διαμοριακών δυνάμεων υπάρχουν μεταξύ των κάτωθι μορίων?



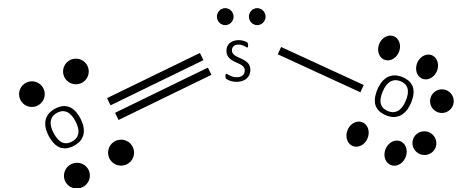
Το HBr είναι ένα πολικό μόριο: δυνάμεις διπόλου -διπόλου. Επίσης δυνάμεις διασποράς μεταξύ των μορίων HBr.



Το CH₄ είναι μη πολικό: δυνάμεις διασποράς.

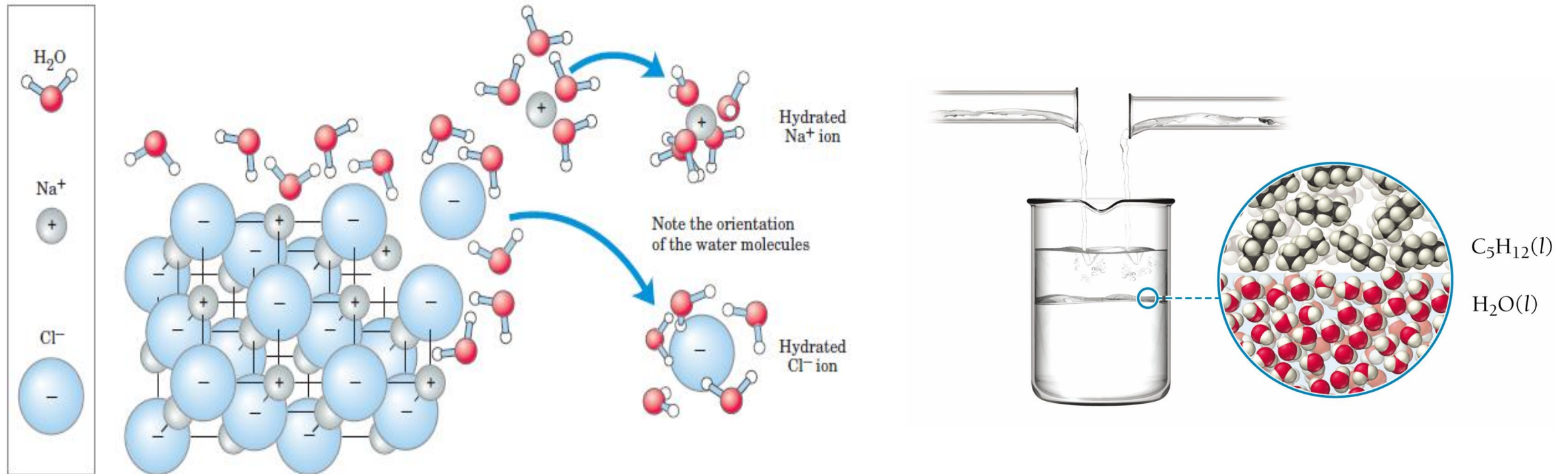


Το SO₂ είναι ένα πολικό μόριο: δυνάμεις διπόλου -διπόλου. Επίσης δυνάμεις διασποράς μεταξύ των μορίων SO₂



Πολικές και μη πολικές ουσίες

- Η πολικότητα των μορίων είναι επίσης σημαντική για τον καθορισμό της αναμιξιμότητας
- Τα πολικά υγρά είναι αναμίξιμα με άλλα πολικά υγρά
- Τα πολικά υγρά είναι μη αναμίξιμα με μη πολικά υγρά



Αλληλεπιδράσεις Ιόντος –επαγωγμένου διπόλου Διπόλου-επαγωγμένου διπόλου

- Πολικές ουσίες επάγουν δίπολα σε μη πολικές ενώσεις όπως το O_2
- Το O_2 δύναται επομένως να διαλυθεί στο νερό
- *Η διαδικασία ονομάζεται πολωσιμότητα*
- Γενικά όσο μεγαλύτερη η μοριακή μάζα μεγαλύτερη η πολωσιμότητα

Γιατί?

- (όσο μεγαλύτερο το μόριο, τόσο πιθανότερο τα e^- να διαχέονται=μεγαλύτερη επιρρέπεια στην πολωσιμότητα)

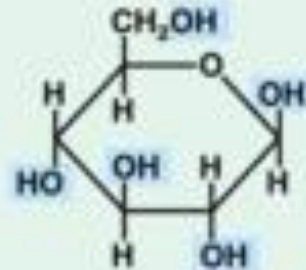
Πολικά, μη πολικά και αμφιπαθητικά βιομόρια

TABLE 2-2

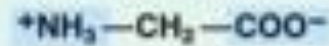
Some Examples of Polar, Nonpolar, and Amphipathic Biomolecules (Shown as Ionic Forms at pH 7)

Polar

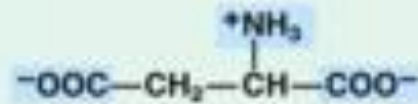
Glucose



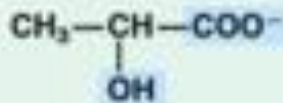
Glycine



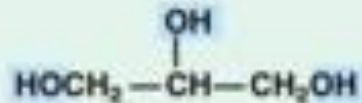
Aspartate



Lactate

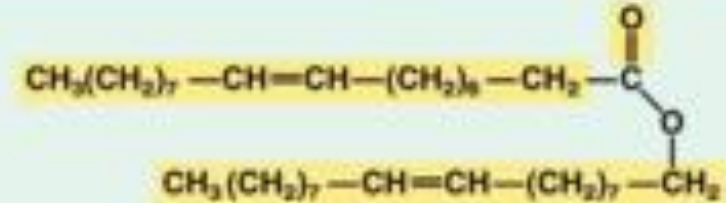


Glycerol



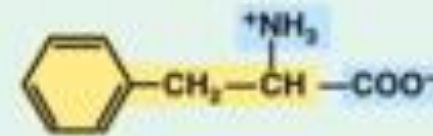
Nonpolar

Typical wax

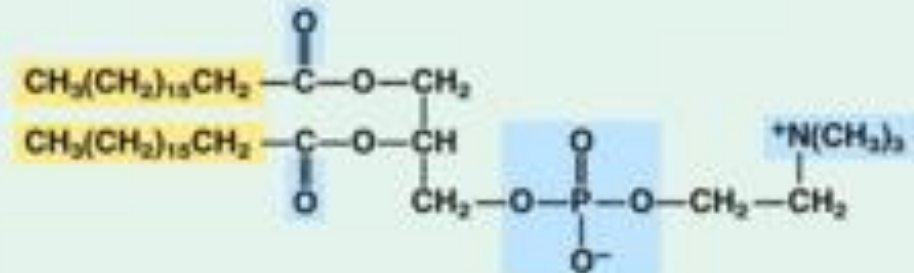


Amphipathic

Phenylalanine



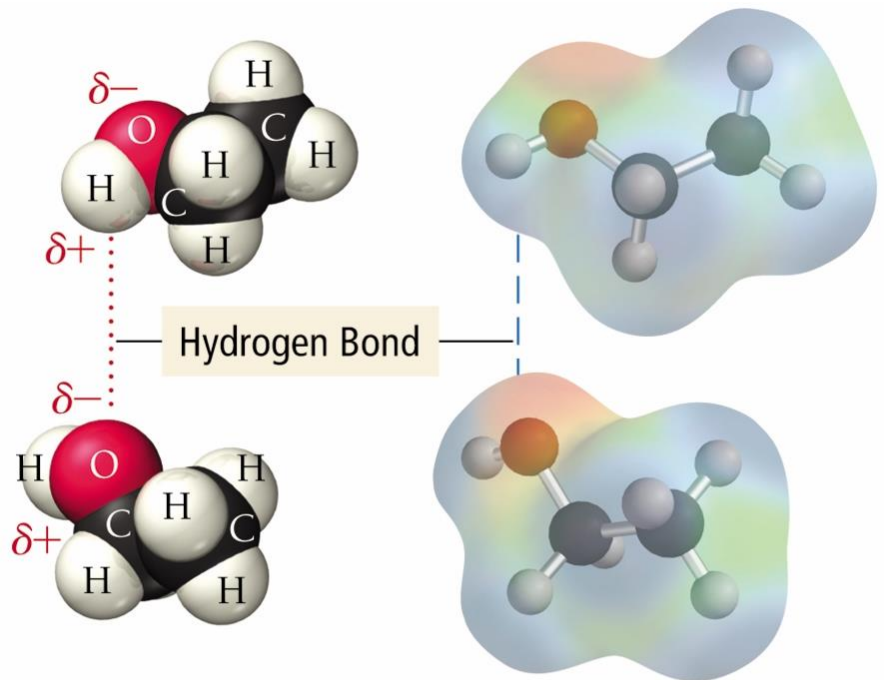
Phosphatidylcholine



Polar groups Nonpolar groups

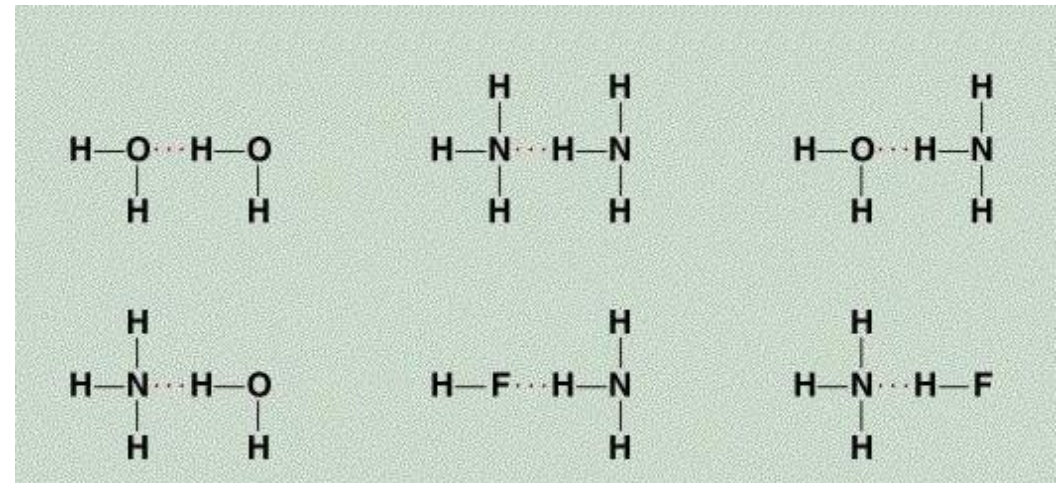
Δεσμός υδρογόνου

- Πολικά μόρια που περιέχουν άτομα υδρογόνου συνδεδεμένα απευθείας με μικρά ηλεκτραρνητικά άτομα -κυρίως φθόριο, οξυγόνο ή άζωτο- παρουσιάζουν μια διαμοριακή δύναμη που ονομάζεται δεσμός υδρογόνου.
- Υπερδύναμη διπόλου-διπόλου
- Οι δεσμοί υδρογόνου δεν πρέπει να συγχέονται με τους χημικούς δεσμούς.



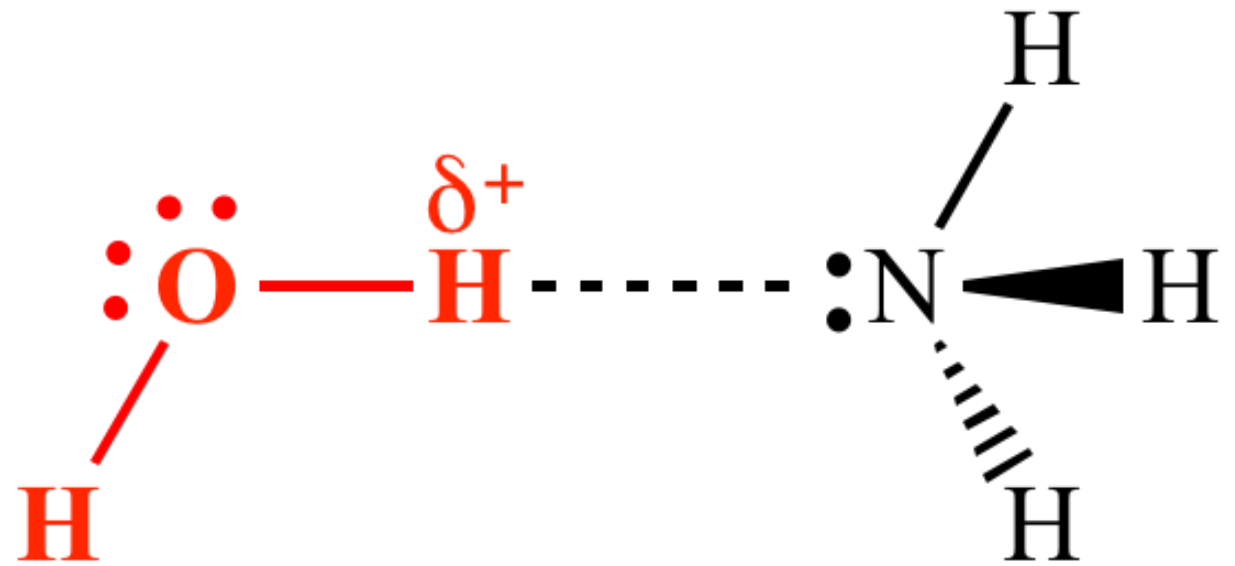
Space-filling model

Electrostatic potential map

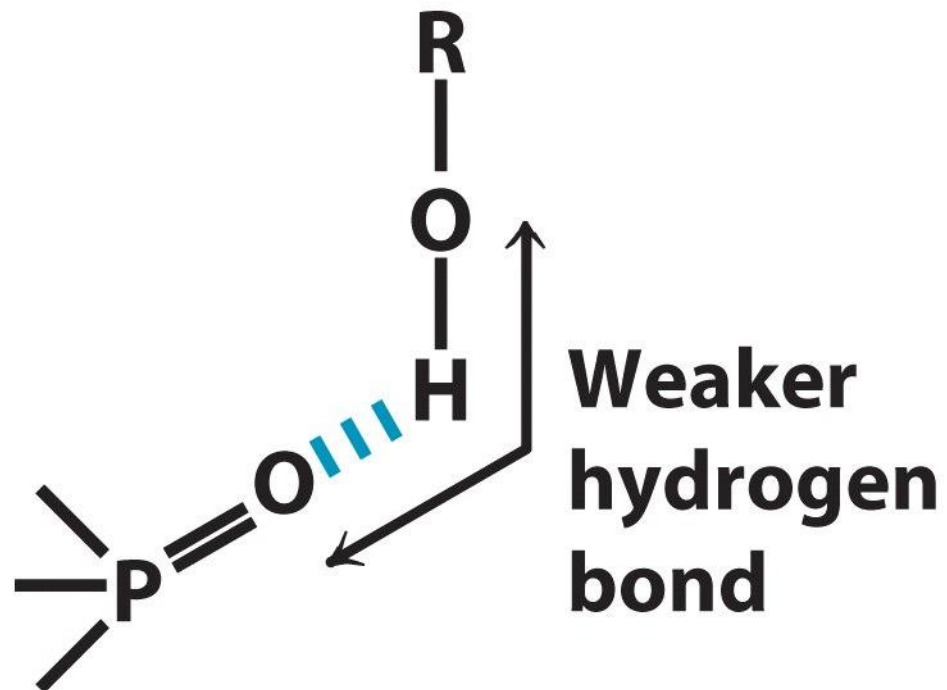
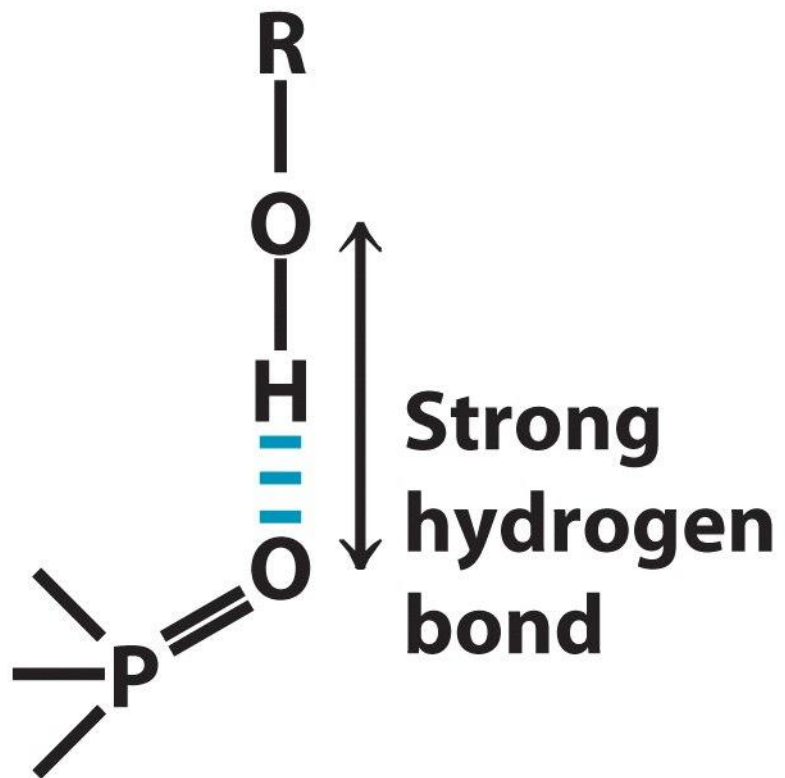


Γιατί σχηματίζεται ο δεσμός υδρογόνου?

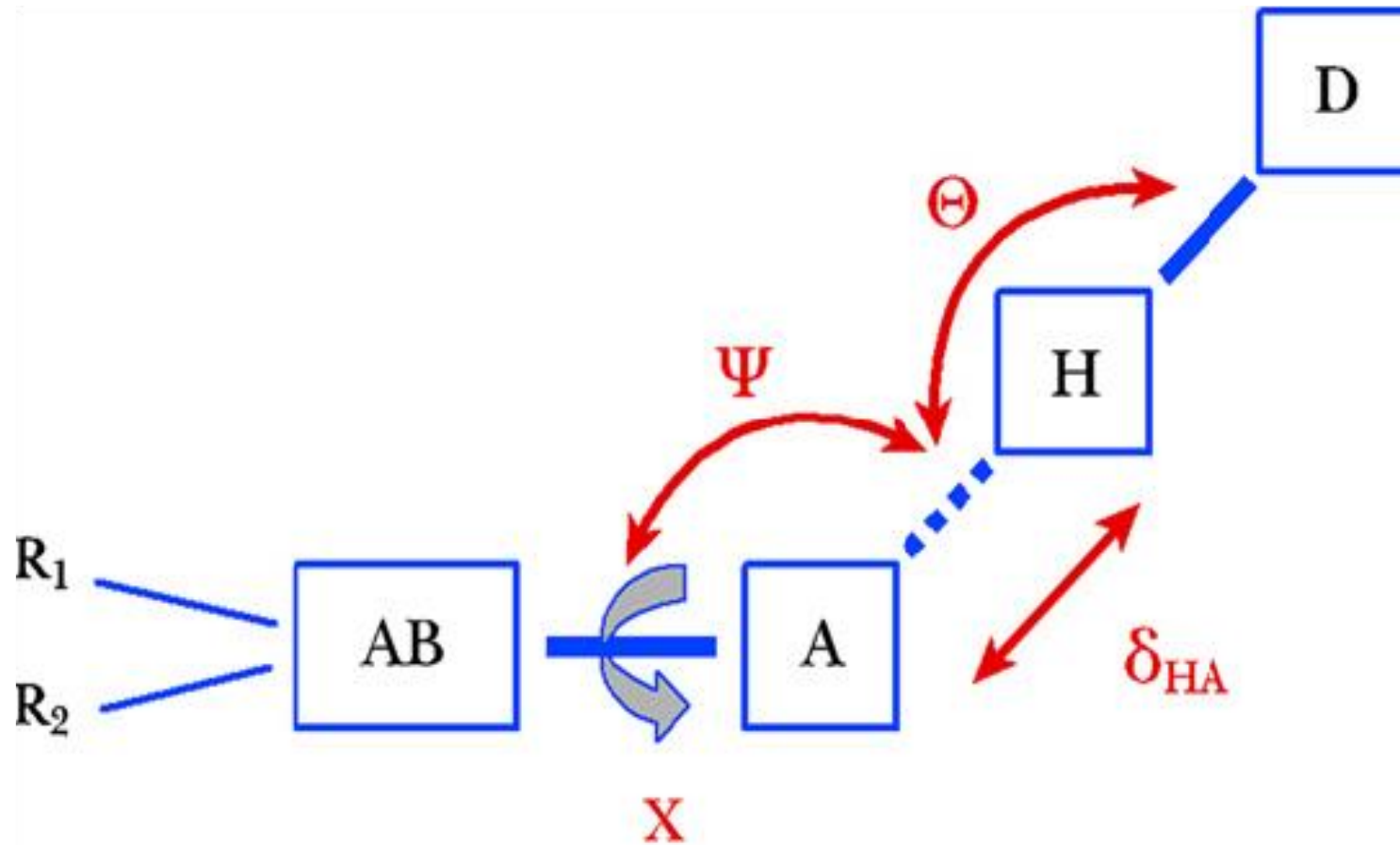
- Το N-O-F (ηλεκτραρνητικό στοιχείο) προσελκύει το ηλεκτρονικό νέφος από την περιοχή γύρω από τον πυρήνα του ατόμου υδρογόνου και, εκτρέποντας το νέφος από το κέντρο, αφήνει το άτομο με θετικό μερικό φορτίο.
- Δημιουργείται μια έλξη διπόλου-διπόλου μεταξύ του ατομου του H συνδεδεμένου με τον δότη και του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του δέκτη.



Ισχύς δεσμού H



Γεωμετρία του Η-δεσμού



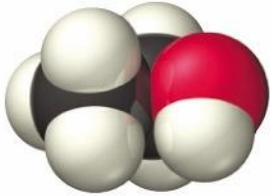
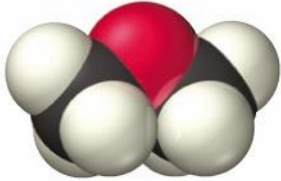
Γιατί ο δεσμός H είναι μοναδικός?

- Μοναδικό χαρακτηριστικό: «Η καθοδηγητική δύναμις του H-δεσμού»
- Οι H-δεσμοί έχουν από την φύση τους «κατευθυντήριο», καθοδηγητικό χαρακτήρα που σημαίνει ότι ο άξονας προσέγγισης του πρωτονίου προς ελεύθερο ζεύγος του δέκτη είναι υψίστης σπουδαιότητας (η καθοδηγητική επιρροή του μονήρους ζεύγους)
- Ιδιαίτερη προτίμηση H-δεσμού προς την κατεύθυνση του μονήρους ζεύγους e
- Η ισχύς της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του προσανατολισμού του δεσμού X-H και του τροχιακού του μονήρους ζεύγους στο άτομο Y

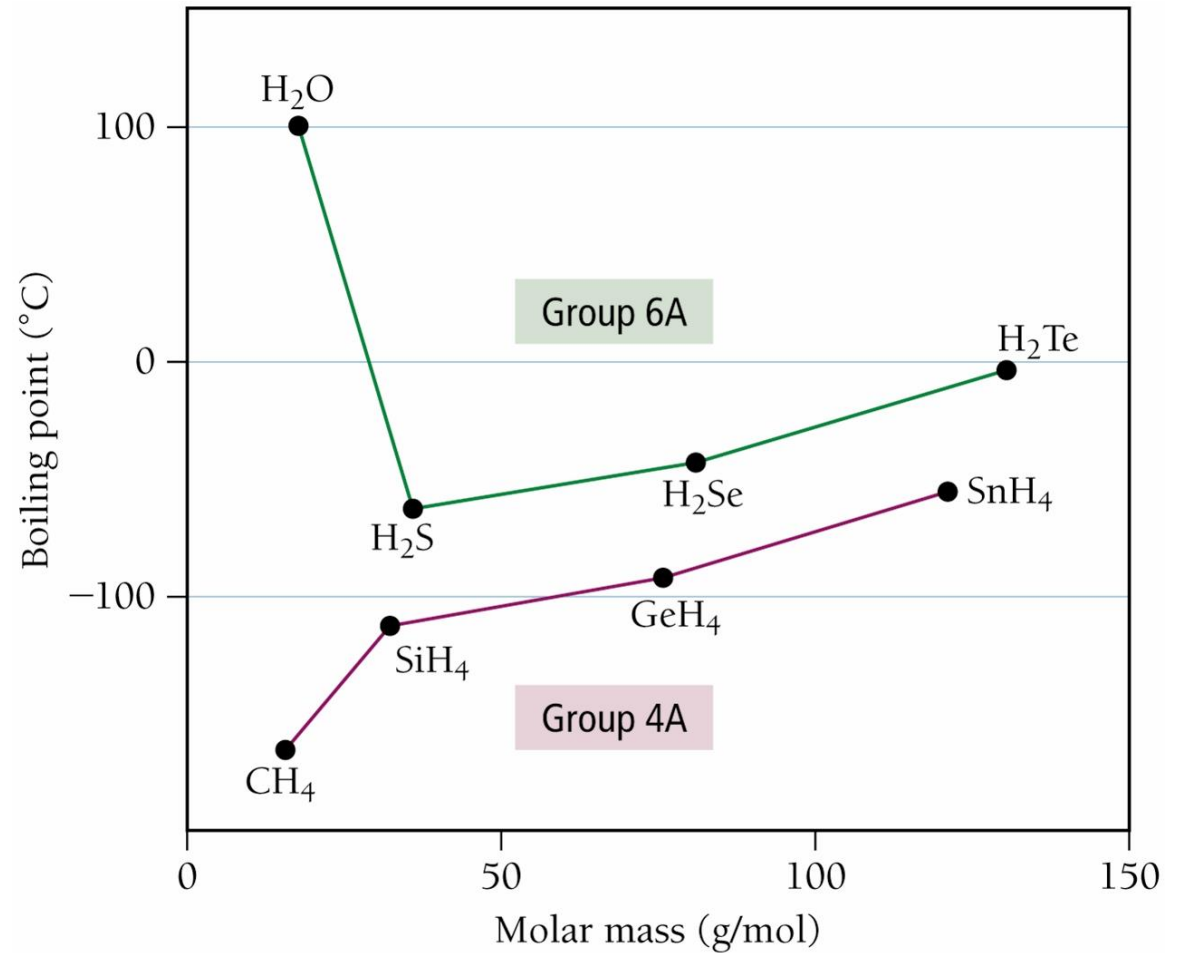
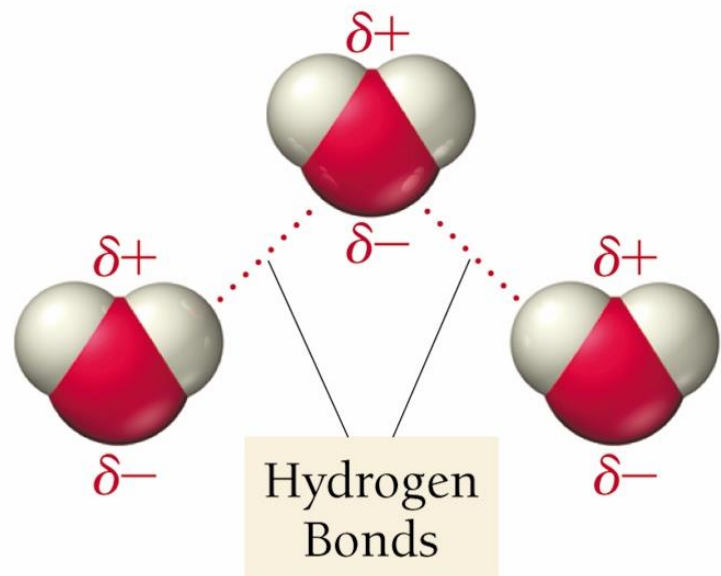
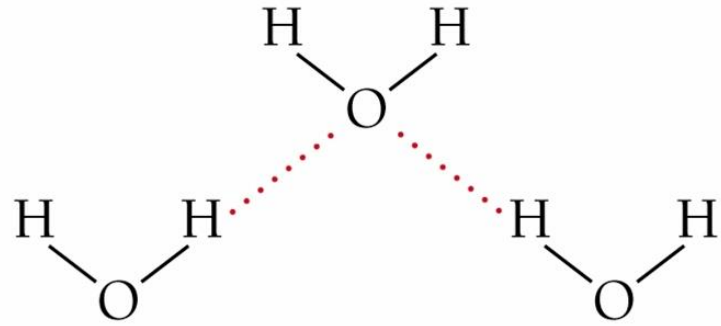
Ποια η διαφορά Η δεσμικής και Van der Waals αλληλεπίδρασης?

- Οι Η-δεσμοί είναι εγγενώς «καθοδηγητικοί» και εμφανίζουν «ειδικότητα»
- Απαιτούν την ύπαρξη μορίων με συμπληρωματικές ομάδες Η-δέκτη, Η-δότη
- Οι van der Waals επαφές είναι «ισότροπες», με ενέργεια αλληλεπίδρασης μη εξαρτώμενη από τον προσανατολισμό και από την γωνία επαφής.

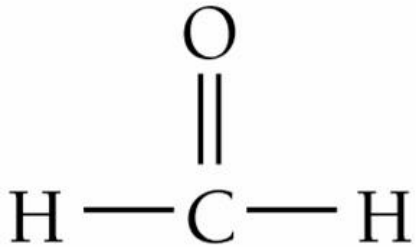
Σημείο βρασμού (+τήξης) και δεσμός H

Name	Formula	Molar Mass (g/mol)	Structure	bp (°C)	mp (°C)	
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.07		CH ₃ CH ₂ OH	78.3	-114.1
Dimethyl ether	C ₂ H ₆ O	46.07		CH ₃ OCH ₃	-22.0	-138.5

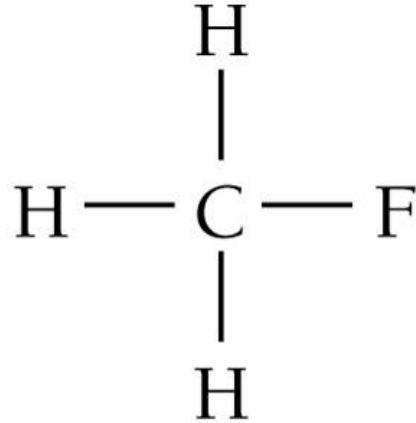
Δεσμός υδρογόνου στο νερό



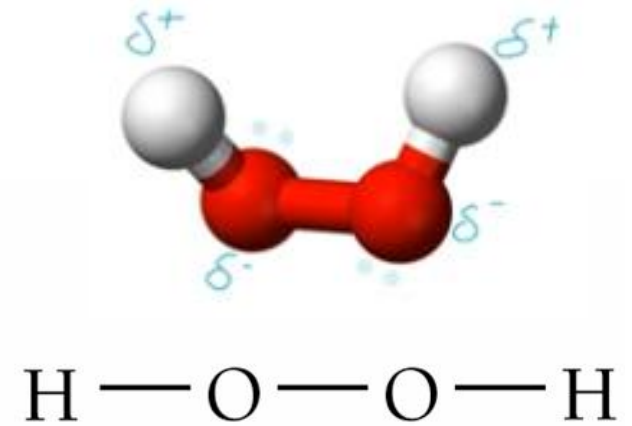
Ποια από τις παρακάτω ενώσεις είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου?



Formaldehyde



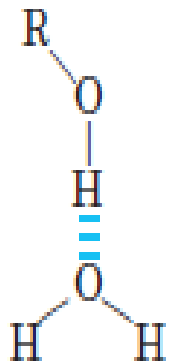
Fluoromethane



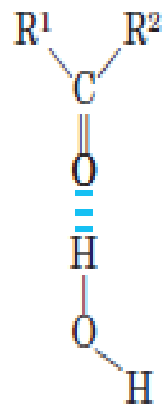
Hydrogen peroxide

Βιολογικά σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου

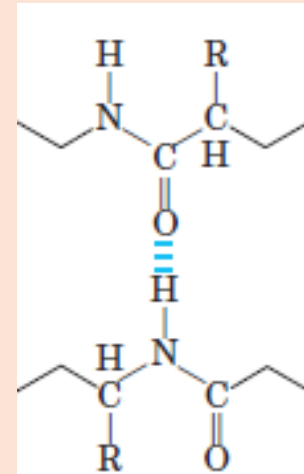
Μεταξύ της υδροξυλομάδας μιας αλκοόλης και του νερού



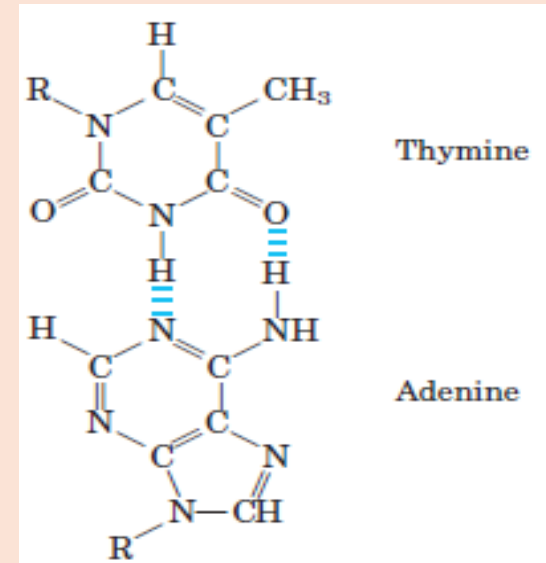
Μεταξύ της ομάδας καρβονυλίου μιας κετόνης και του νερού



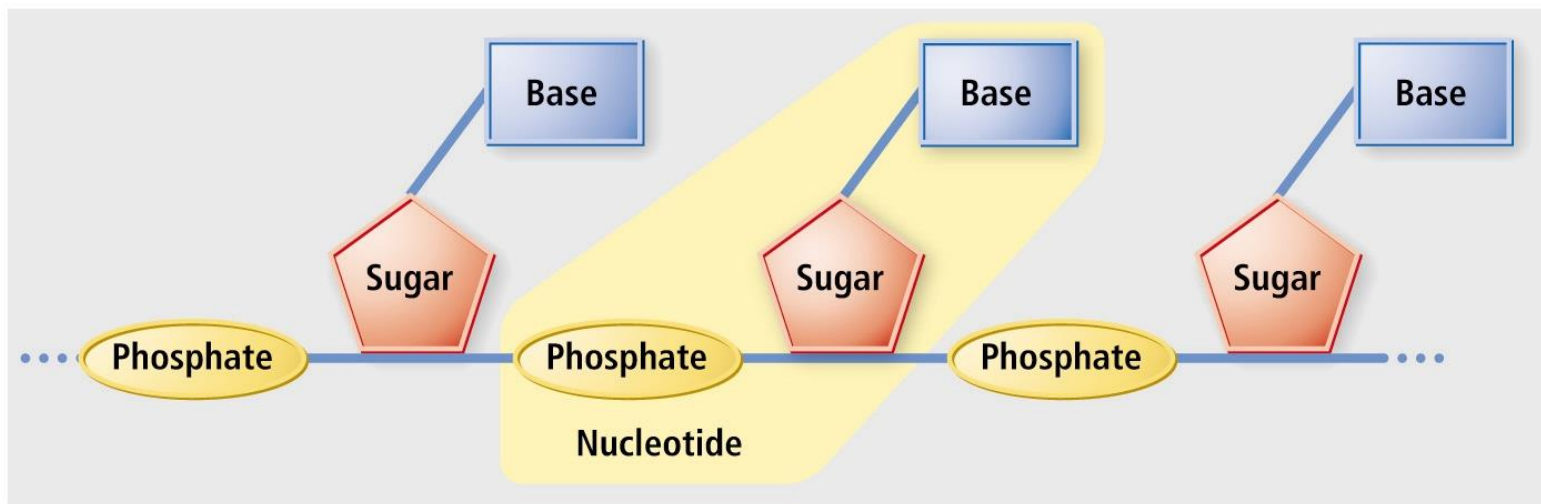
Μεταξύ πεπτιδικών ομάδων σε πολυπεπίδια



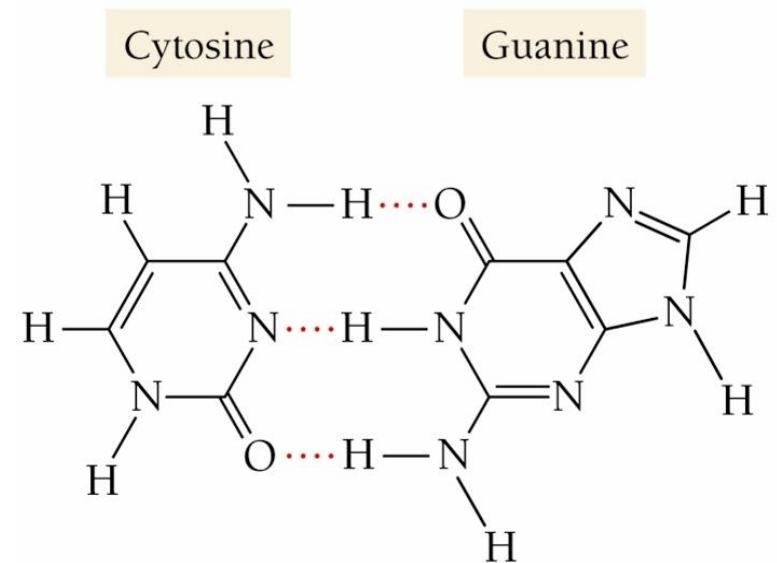
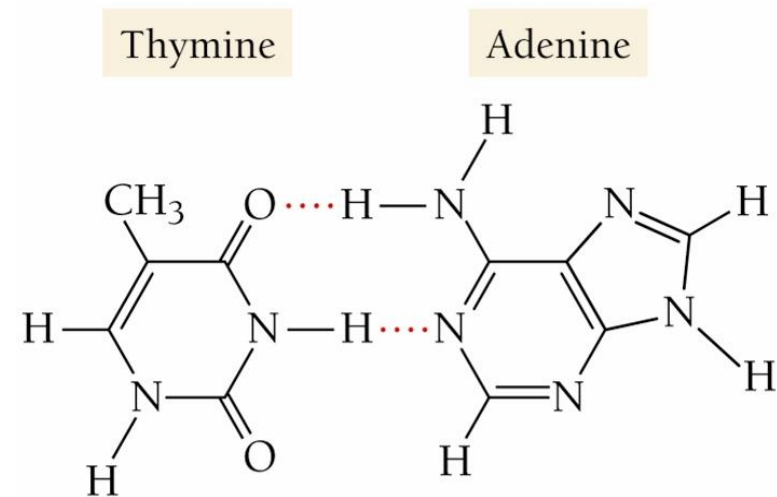
Μεταξύ συμπληρωματικών βάσεων του DNA



Δεσμός Η στο DNA

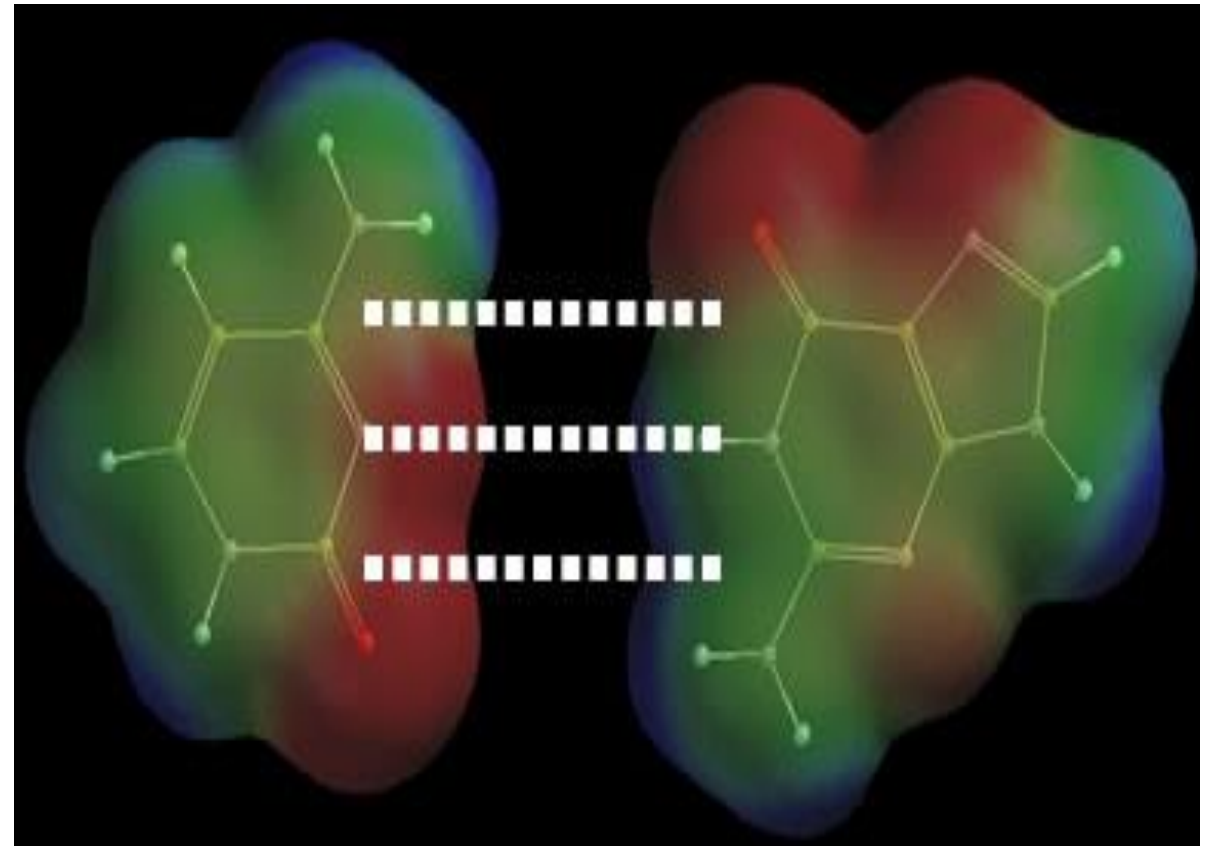


- Το DNA είναι ένα μακρύ, αλυσιδωτό μόριο που λειτουργεί ως αποτύπωμα για κάθε ζωντανό οργανισμό
- Ένα μόριο DNA αποτελείται από χιλιάδες επαναλαμβανόμενες μονάδες που ονομάζονται νουκλεοτίδια.
- Κάθε βάση (A, T, C και G) έχει μία συμπληρωματική βάση με τον οποίο σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου: αδενίνη(A) με τη θυμίνη (T) και η κυτοσίνη (C) με τη γουανίνη (G).

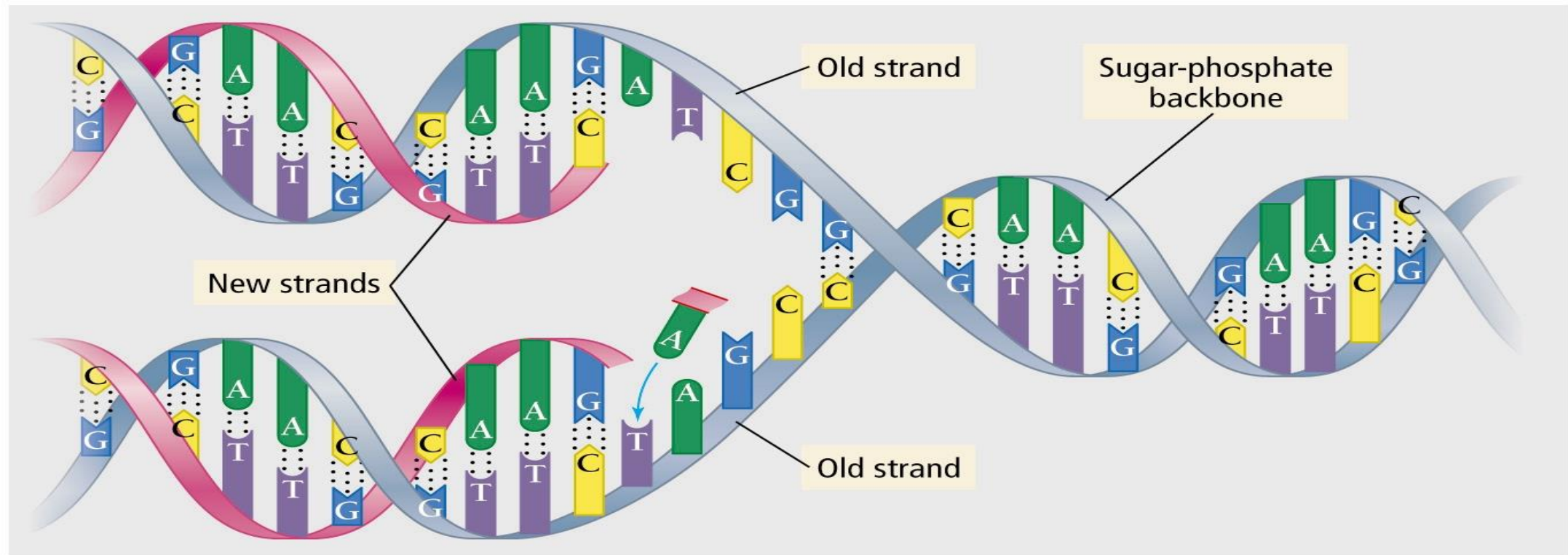


Υδρογονοδεσμοί μεταξύ κυτοσίνης και γουανίνης με απεικόνιση ηλεκτροστατικού δυναμικού

- Η συμπληρωματικότητα των θετικών και αρνητικών δυναμικών των 2 μορίων οδηγεί στις 3 σταθεροποιημένες H-δεσμικές αλληλεπιδράσεις
- Οι απεικονίσεις δείχνουν ότι και οι τρεις ομάδες N–H που είναι υπεύθυνες για τους υδρογονοδεσμούς δημιουργούν μεγάλα «τοπικά» θετικά δυναμικά. Επίσης τα αντίστοιχα N και O δημιουργούν μεγάλα «τοπικά» αρνητικά δυναμικά.
- Κάθε μόριο δημιουργεί ένα συμπληρωματικό μοτίβο θετικών και αρνητικών δυναμικών



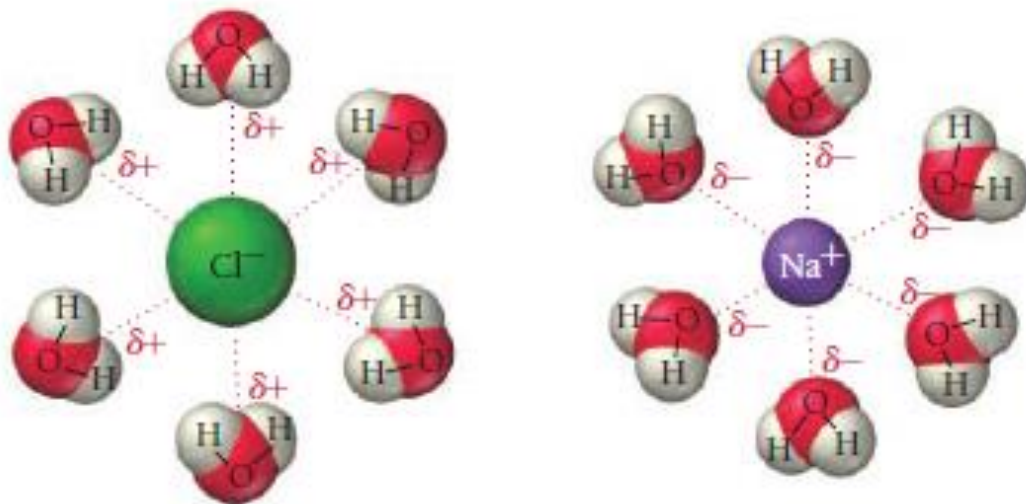
Αντιγραφή DNA



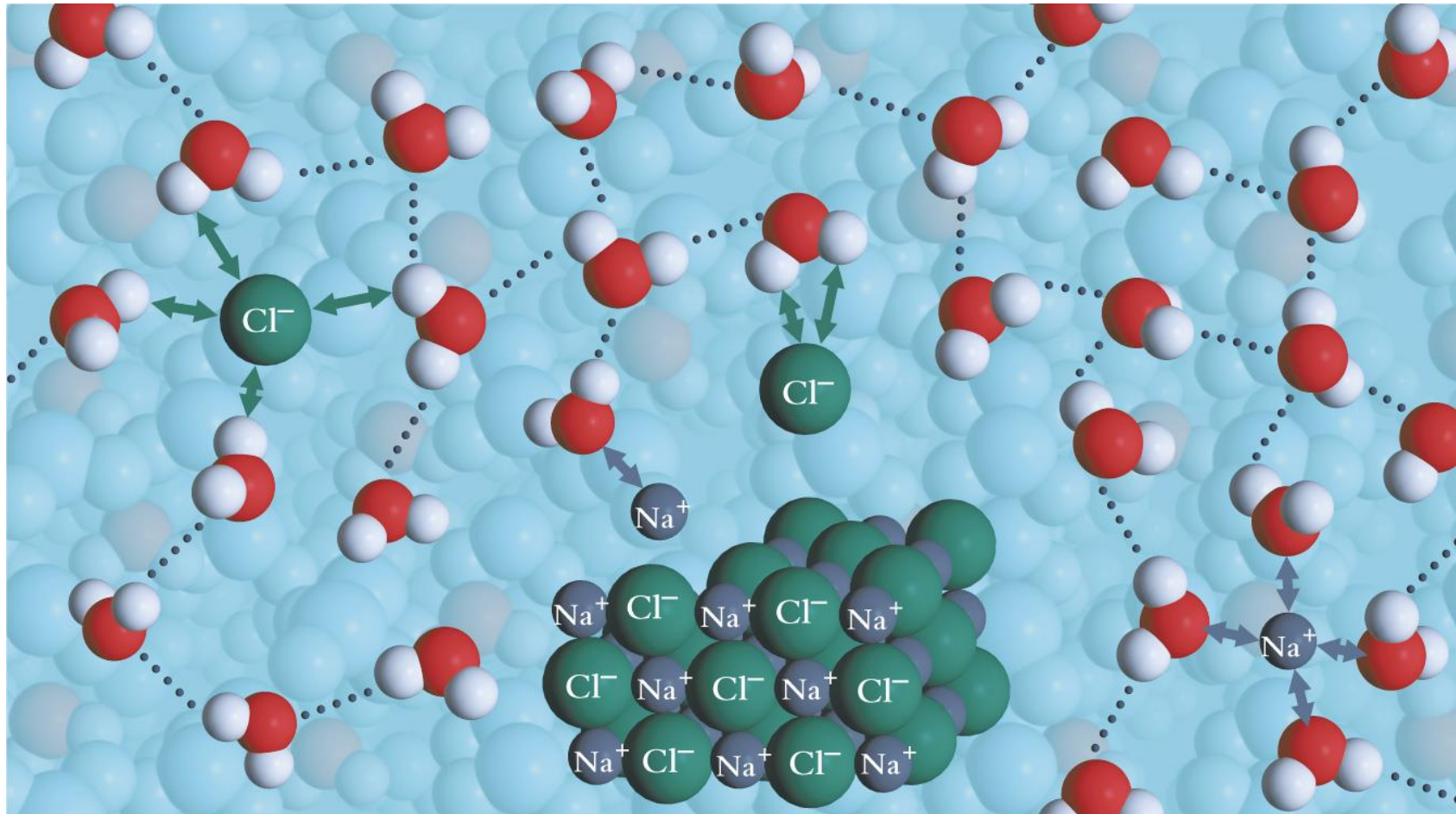
- Όταν ένα κύτταρο πρόκειται να διαιρεθεί, τα ένζυμα ανοίγουν το μόριο DNA μέσω των δεσμών υδρογόνου που ενώνουν τις δύο αλυσίδες του.
- Νέες βάσεις, συμπληρωματικές προς τις βάσεις σε κάθε αλυσίδα, προστίθενται κατά μήκος καθενός από τις αρχικές αλυσίδες, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τις συμπληρωματικές τους.
- Το αποτέλεσμα είναι δύο πανομοιότυπα αντίγραφα του αρχικού DNA

Δυνάμεις Ιόντος-Διπόλου

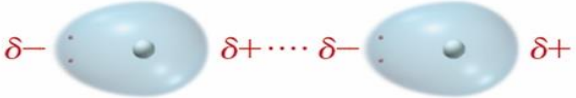

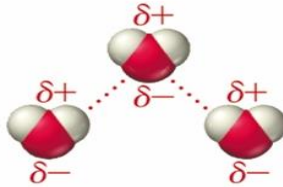
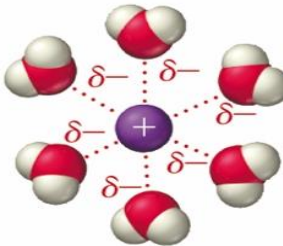
- Η δύναμη ιόντος-διπόλου εμφανίζεται όταν μια ιοντική ένωση αναμιγνύεται με μια πολική ένωση
- Οι δυνάμεις ιόντων-διπόλων είναι οι ισχυρότερες από τους τύπους των διαμοριακών δυνάμεων και είναι υπεύθυνες για την ικανότητα των ιοντικών ουσιών να σχηματίζουν διαλύματα με το νερό



Η αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου βοηθά μια ιοντική κρυσταλλική ένωση να διαλυθεί στο νερό.



Συνοπτική παρουσίαση των διαμοριακών δυνάμεων

TABLE 12.4 ■ Types of Intermolecular Forces			
Type	Present In	Molecular Perspective	Strength
Dispersion*	All molecules and atoms		0.05–20+ kJ/mol
Dipole–dipole	Polar molecules		3–20+ kJ/mol
Hydrogen bonding	Molecules containing H bonded to F, O, or N		10–40 kJ/mol
Ion–dipole	Mixtures of ionic compounds and polar compounds		30–100+ kJ/mol

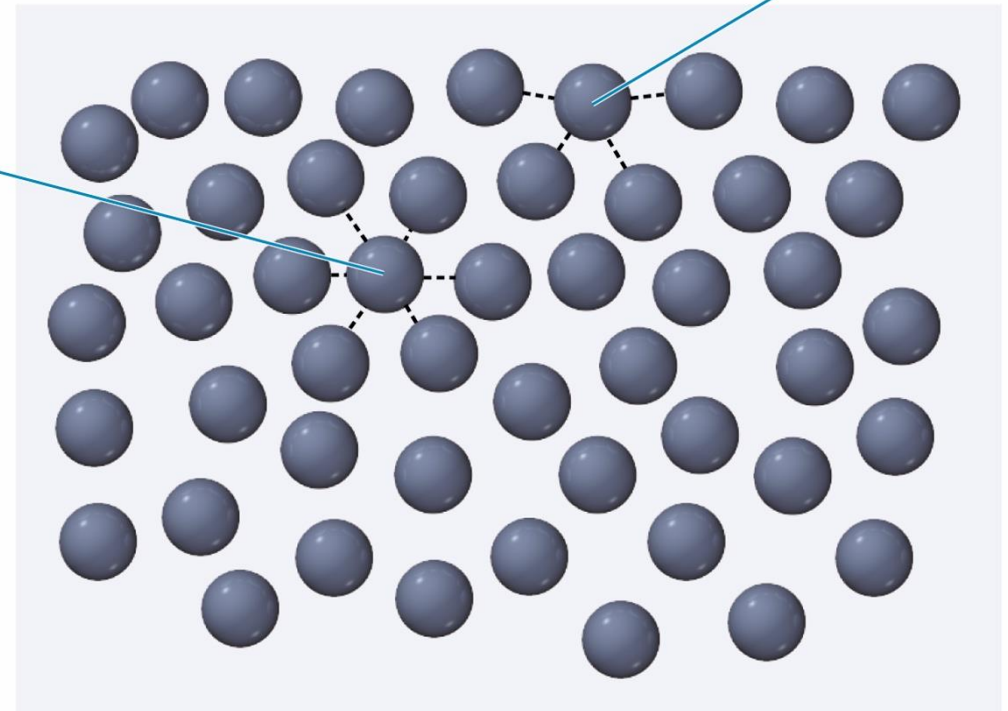
*The dispersion force can become very strong (as strong and even stronger than the others) for molecules of high molar mass.

Επιφανειακή τάση



- Η τάση των υγρών να ελαχιστοποιούν την επιφάνειά τους.
- Ένα μόριο στην επιφάνεια έχει σχετικά λιγότερους γείτονες με τους οποίους μπορεί να αλληλεπιδράσει, και είναι επομένως εγγενώς λιγότερο σταθερό - έχει υψηλότερη δυνητική ενέργεια- από εκείνα που βρίσκονται στο εσωτερικό

Interior molecule interacts with six neighbors.



Surface molecule interacts with only four neighbors.

Ιξώδες

- Η αντίσταση ενός υγρού στη ροή.
- Το ιξώδες μετράται σε μια μονάδα που ονομάζεται poise (P) και ορίζεται ως 1 g/cm.s.
- Το ιξώδες εξαρτάται από το μοριακό σχήμα και τη θερμοκρασία

TABLE 12.5 ■ Viscosity of Several Hydrocarbons at 20 °C

Hydrocarbon	Molar Mass (g/mol)	Formula	Viscosity (cP)
<i>n</i> -Pentane	72.15	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.240
<i>n</i> -Hexane	86.17	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.326
<i>n</i> -Heptane	100.2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.409
<i>n</i> -Octane	114.2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.542
<i>n</i> -Nonane	128.3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0.711

TABLE 12.6 ■ Viscosity of Liquid Water at Several Temperatures

Temperature (°C)	Viscosity (cP)
20	1.002
40	0.653
60	0.467
80	0.355
100	0.282

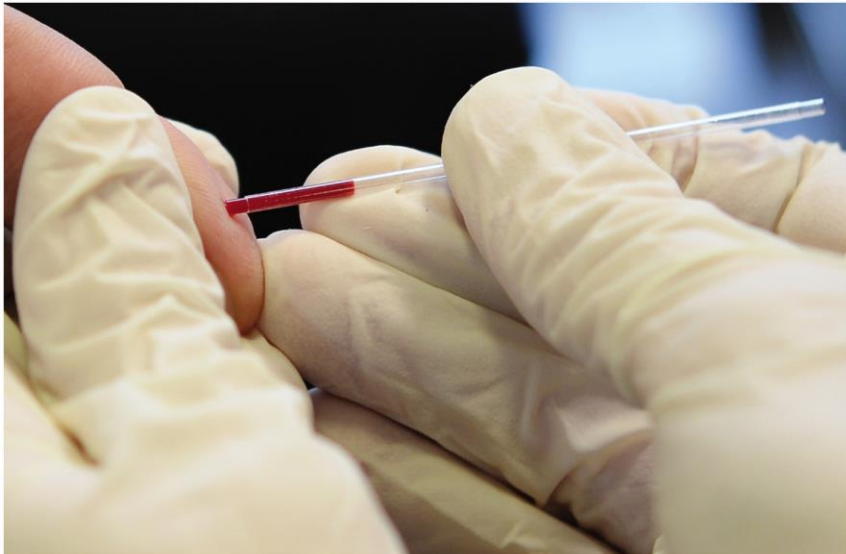
Ιξώδες και λάδι κινητήρα

- Το ιξώδες είναι μια σημαντική ιδιότητα του λαδιού κινητήρα.
- Το λάδι πρέπει να είναι αρκετά παχύρρευστο ώστε να καλύπτει επαρκώς τις επιφάνειες του κινητήρα για να τις λιπαίνει, αλλά και αρκετά λεπτόρρευστο ώστε να αντλείται εύκολα σε όλους τους απαιτούμενους χώρους του κινητήρα.
- Αναφέρεται συνήθως στην κλίμακα SAE -Όσο υψηλότερη είναι η βαθμολογία SAE, τόσο πιο ιξώδες είναι το λιπαντικό.
- Λιπαντικά πολλαπλών προδιαγραφών, όπως το λιπαντικό 10W-40, περιέχουν πολυμερή (μακρά μόρια που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) τα οποία συσπειρώνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά ξετυλίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες.



Τριχοειδής δράση

- Ικανότητα ενός υγρού να ρέει ενάντια στη βαρύτητα σε ένα στενό σωλήνα
- Η τριχοειδής δράση είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο δυνάμεων: της έλξης μεταξύ των μορίων ενός υγρού, που ονομάζονται δυνάμεις συνοχής, και της έλξης μεταξύ αυτών των μορίων και της επιφάνειας του σωλήνα, που ονομάζονται δυνάμεις πρόσκόλλησης.



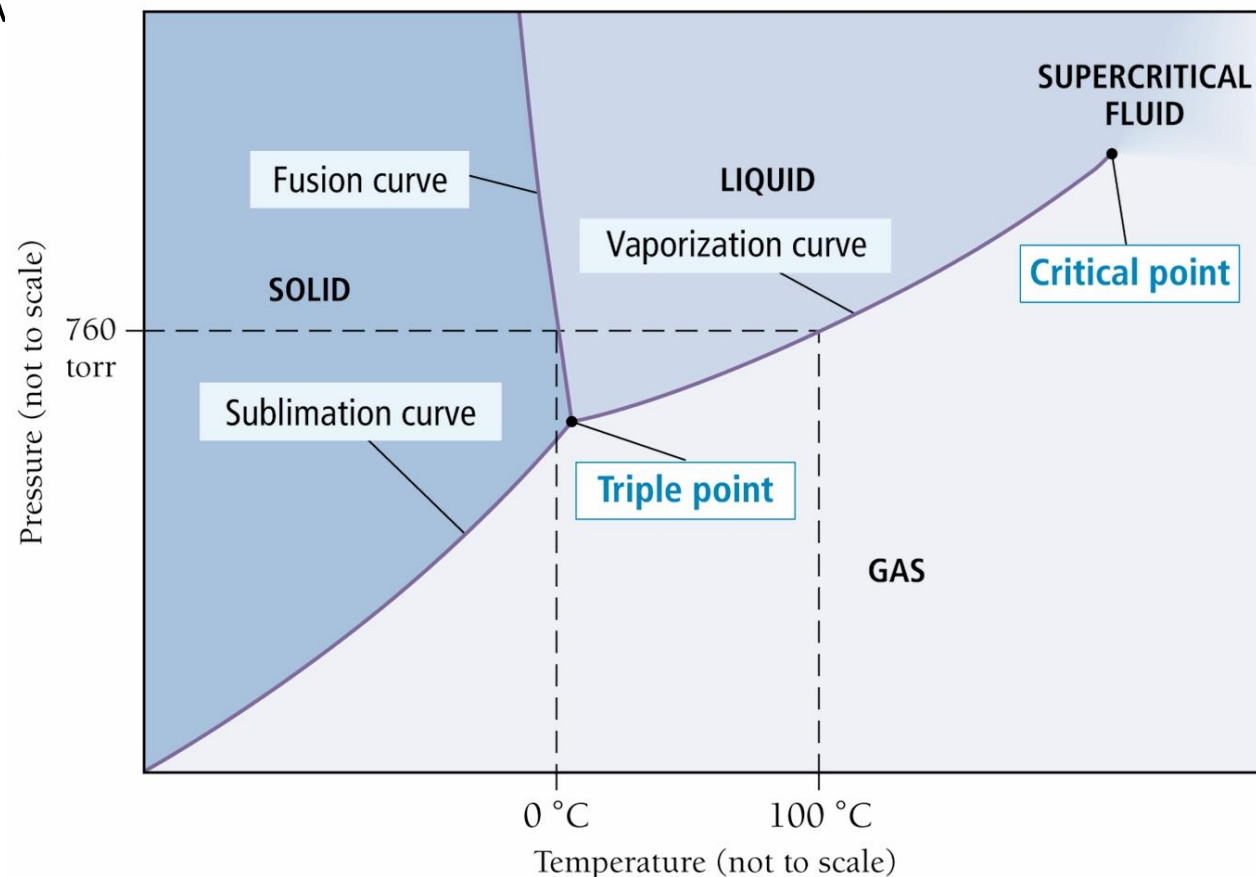
Σχετικά μεγέθη των δυνάμεων συνοχής και πρόσκόλλησης

- Ο μηνίσκος του νερού είναι κοίλος, επειδή οι δυνάμεις πρόσκόλλησης είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνοχής
- Ο μηνίσκος του υδραργύρου είναι κυρτός επειδή οι δυνάμεις συνοχής - λόγω των μεταλλικών δεσμών μεταξύ των ατόμων - είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις πρόσφυσης.



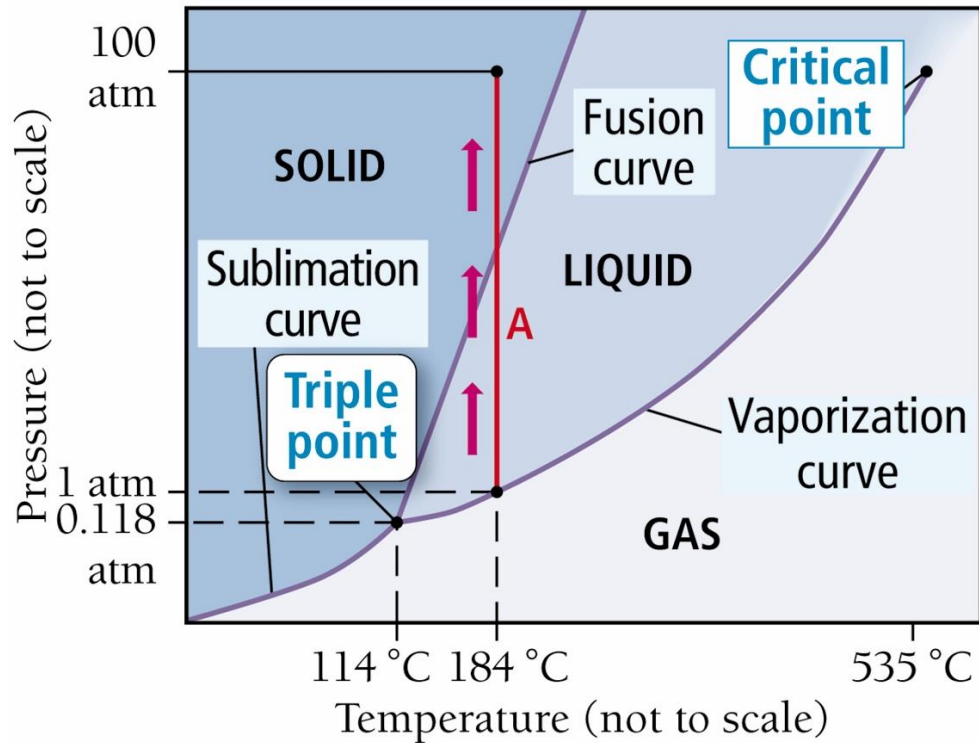
Διαγράμματα φάσεων

- Ένα διάγραμμα φάσης είναι ένας χάρτης της φάσης μιας ουσίας ως συνάρτηση της πίεσης (στον άξονα y) και της θερμοκρασίας (στον άξονα x).
- **Περιοχές.** Κάθε μία από τις τρεις κύριες περιοχές - στερεό, υγρό και αέριο - στο διάγραμμα φάσεων αντιπροσωπεύει συνθήκες όπου η συγκεκριμένη φάση είναι σταθερή.
- **Γραμμές.** Κάθε μία από τις γραμμές (ή καμπύλες) στο διάγραμμα φάσεων αντιπροσωπεύει ένα σύνολο θερμοκρασιών και πιέσεων στις οποίες η ουσία βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων σε κάθε πλευρά της γραμμής.
- **Το τριπλό σημείο** σε ένα διάγραμμα φάσεων αντιπροσωπεύει το μοναδικό σύνολο συνθηκών στις οποίες οι τρεις καταστάσεις είναι εξίσου σταθερές και σε ισορροπία.
- **Το κρίσιμο σημείο** σε ένα διάγραμμα φάσεων αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία και την πίεση πάνω από την οποία υπάρχει ένα υπερκρίσιμο ρευστό.



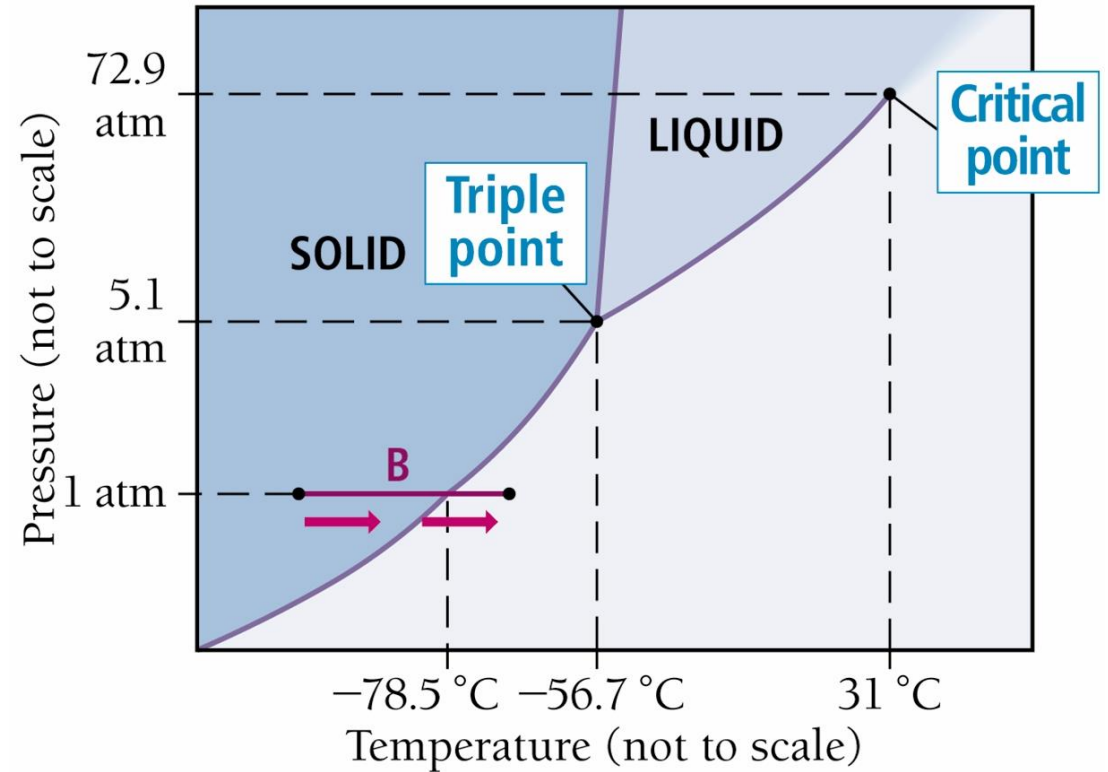
Διαγράμματα φάσεων του ιωδίου και του διοξειδίου του άνθρακα

Iodine



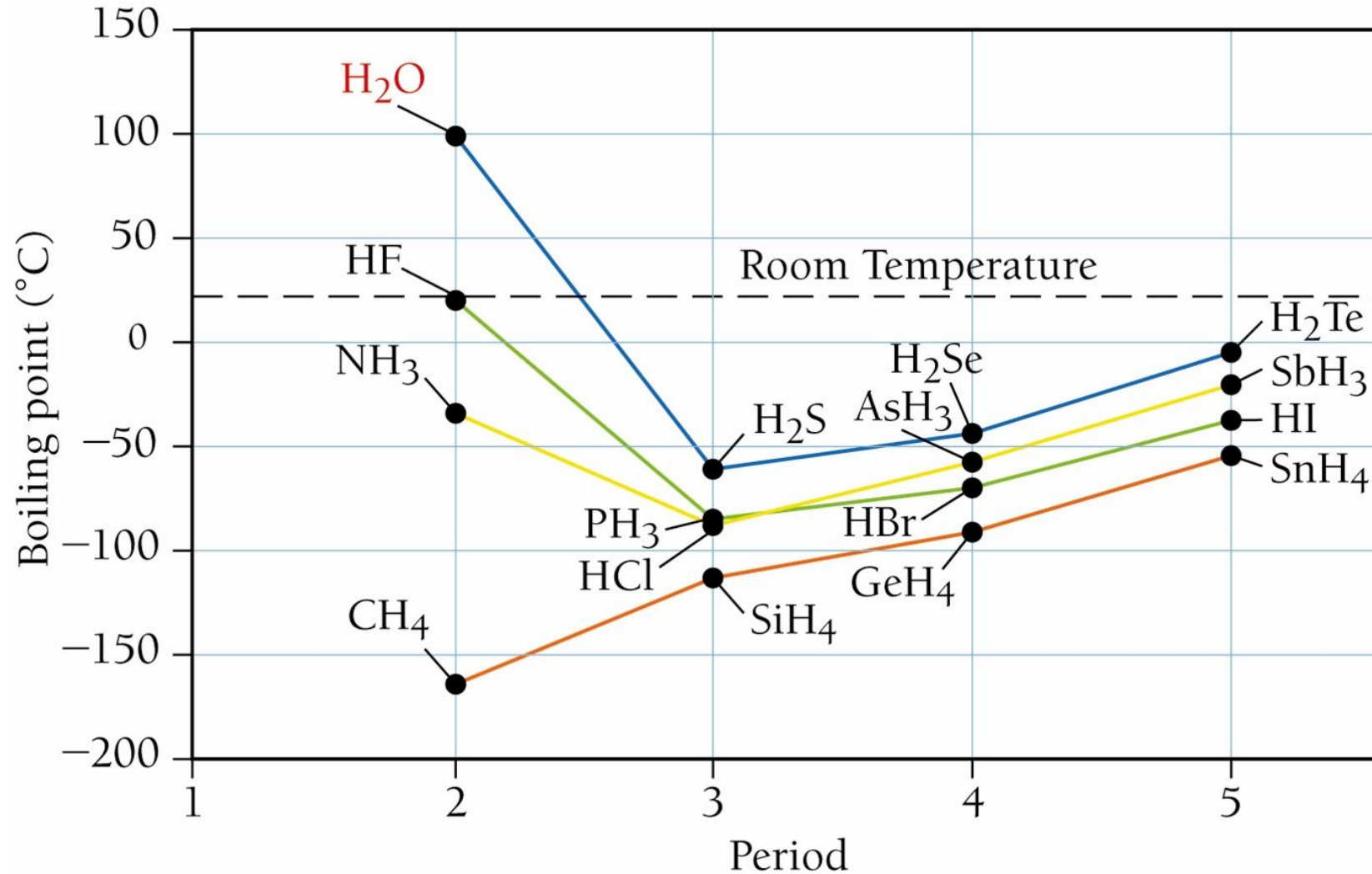
(a)

Carbon Dioxide



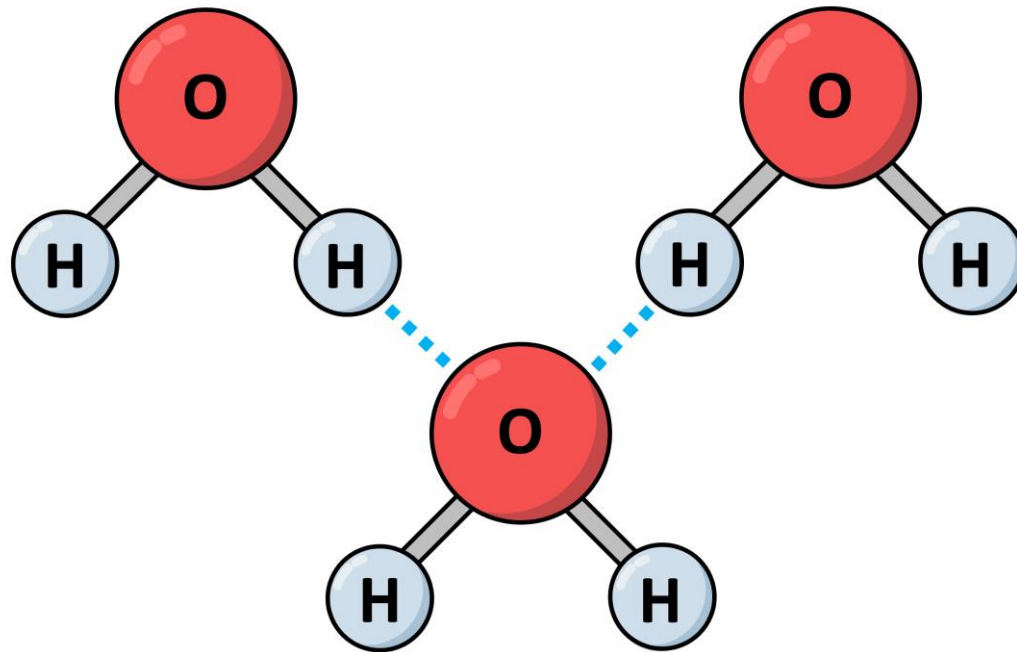
(b)

Σημεία βρασμού των υδριδίων της κύριας ομάδας



Η σπουδαιότητα του H₂O

- Η σπουδαιότητα του νερού στις ζώσες διεργασίες δεν προέρχεται από την ικανότητα του νερού να κάνει υδρογονοδεσμούς με άλλα μόρια νερού αλλά από την ικανότητά του να αλληλεπιδρά με διάφορους τύπους βιολογικών μορίων



Αλληλεπιδράσεις του νερού με το περιβάλλον

- ✓ Νερό
- ✓ Άλατα
- ✓ Πρωτεΐνες
- ✓ Νουκλεϊνικά οξέα
- ✓ Αλλα μικρά και μεγάλα μόρια

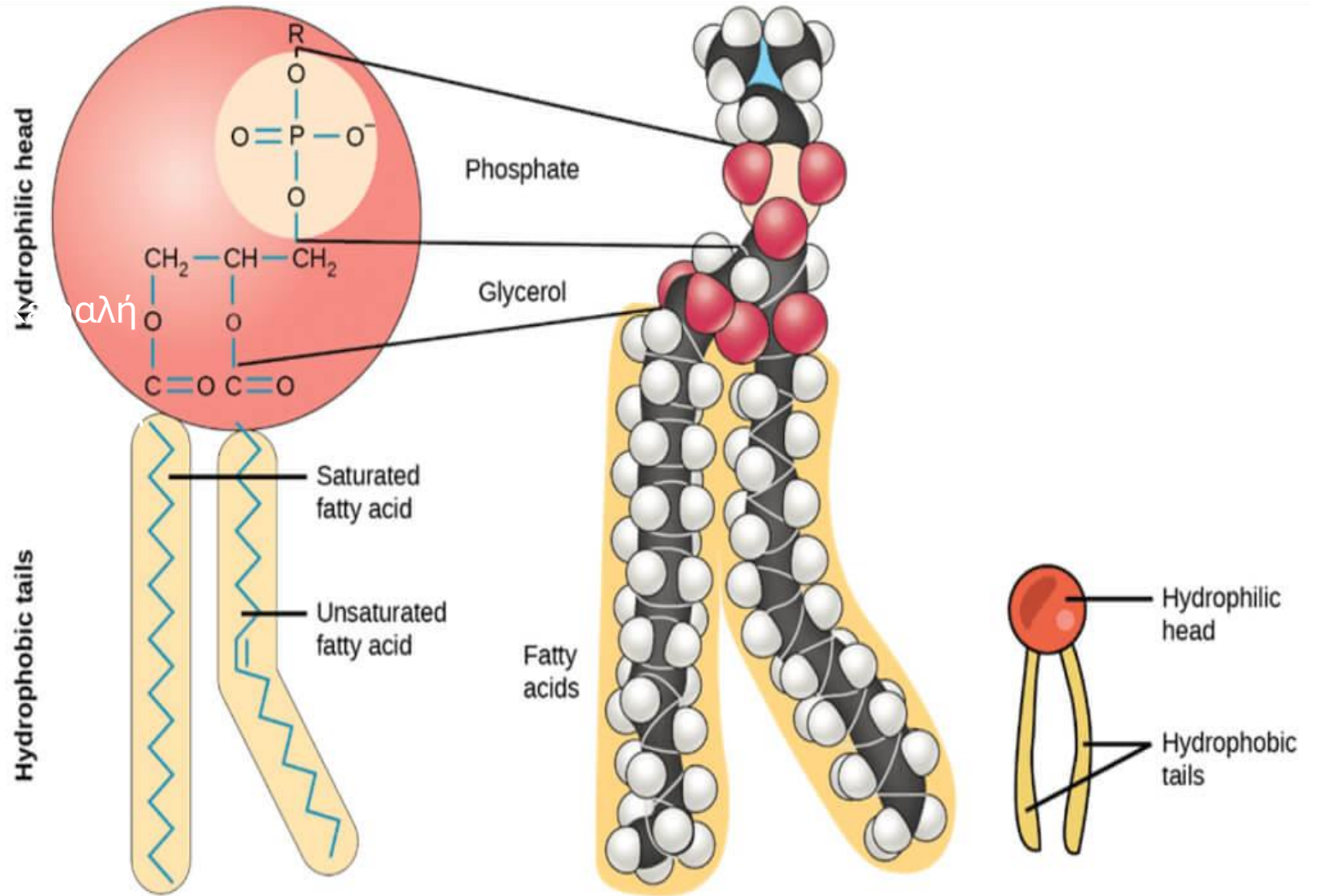
Αλληλεπίδραση H_2O με βιολογικά μόρια

- Τα βιολογικά μόρια διακρίνονται για τα υδρόφιλα και υδρόφοβα μέρη τους. Κατά την αλληλεπίδραση ενός βιολογικού μορίου με το νερό διακρίνουμε τρεις τύπους νερού:
 - α. Το «διατεταγμένο νερό» που περιβάλλει και αλληλεπιδρά ισχυρά με το μόριο
 - β. Την μεγάλη ποσότητα του νερού
 - γ. Το νερό που είναι θαμμένο μέσα στο μόριο.

Φωσφολιπίδια

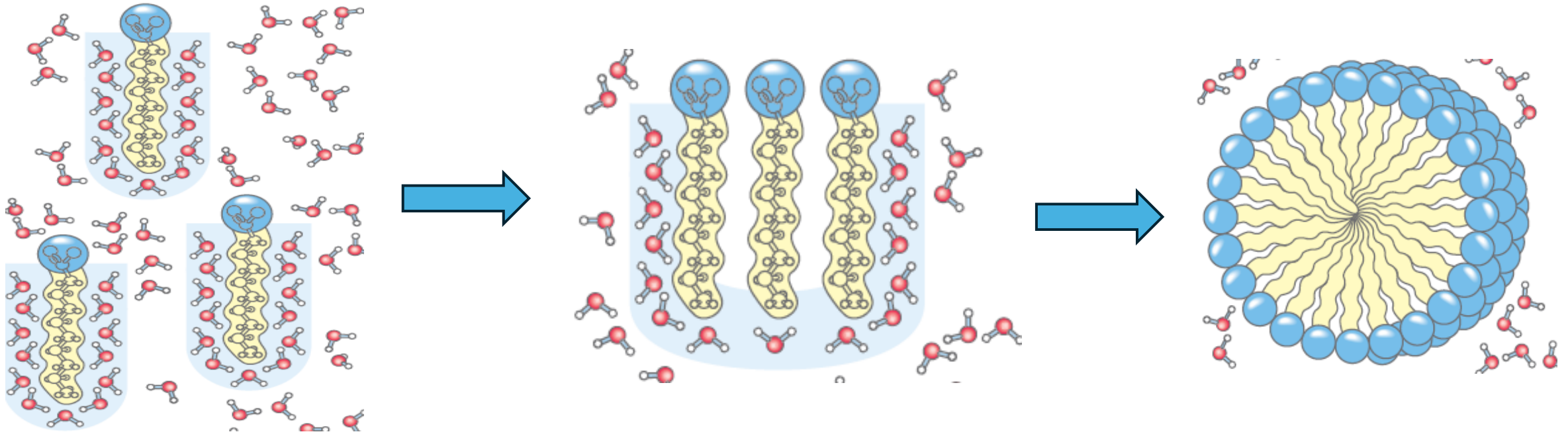
Υδρόφιλη κεφαλή

Υδρόφοβες ουρές

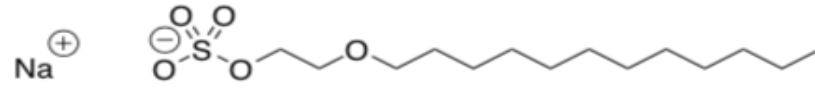


Υδρόφοβη επίδραση

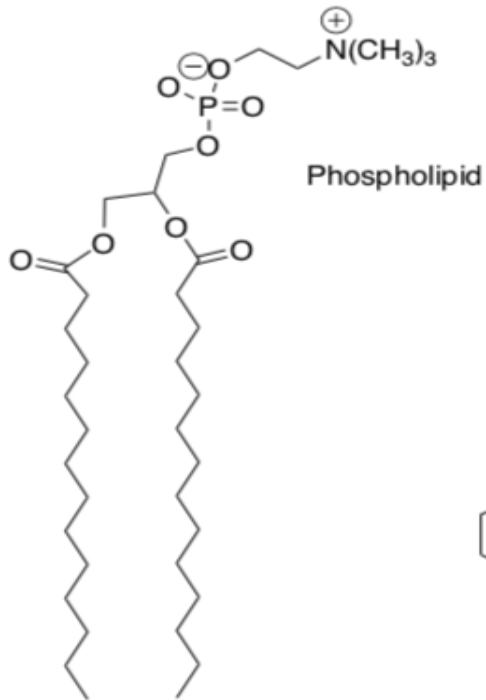
- Οι αμφίπαθες ενώσεις περιέχουν περιοχές που είναι πολικές και περιοχές που είναι μη πολικές
- Οι μη πολικές περιοχές των μορίων συγκεντρώνονται μεταξύ τους για να παρουσιάσουν πιο μικρή υδρόφοβη περιοχή στον υδατικό διαλύτη και οι πολικές περιοχές διατάσσονται έτσι ώστε να μεγιστοποιήσουν την αλληλεπίδρασή τους με τον διαλύτη
- Τα μικκύλια, μπορούν να περιέχουν εκατοντάδες ή χιλιάδες μόρια



Ποια μόρια είναι υδρόφοβα και ποια αμφίφιλα;



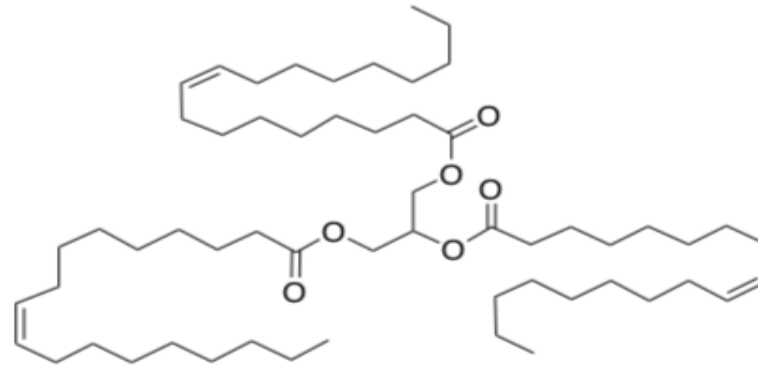
detergent (sodium laureth sulfate)



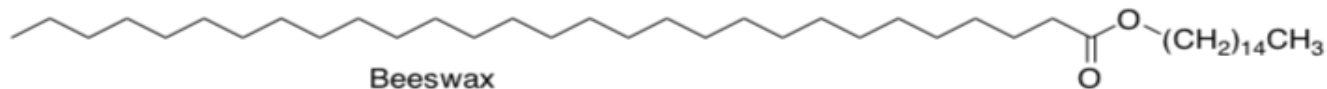
Phospholipid



alpha-pinene (terpene)

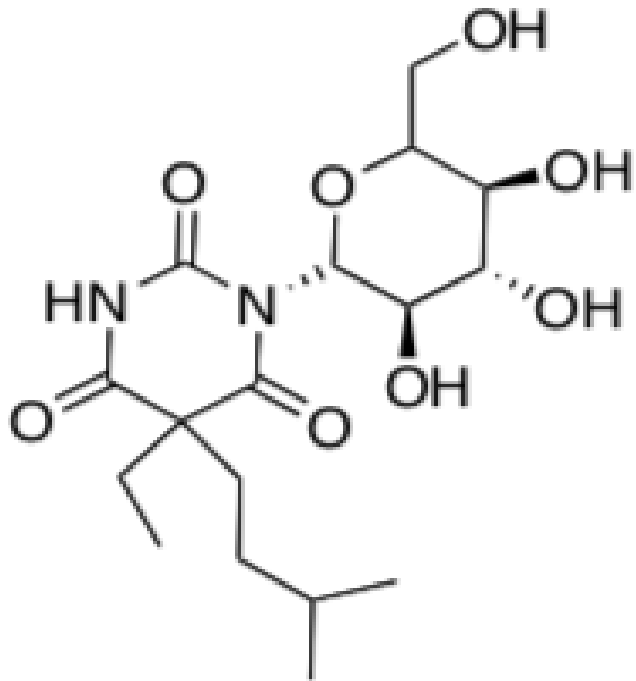


triglyceride



Beeswax

Επίδραση της γλυκοζυλίωσης στην πολικότητα

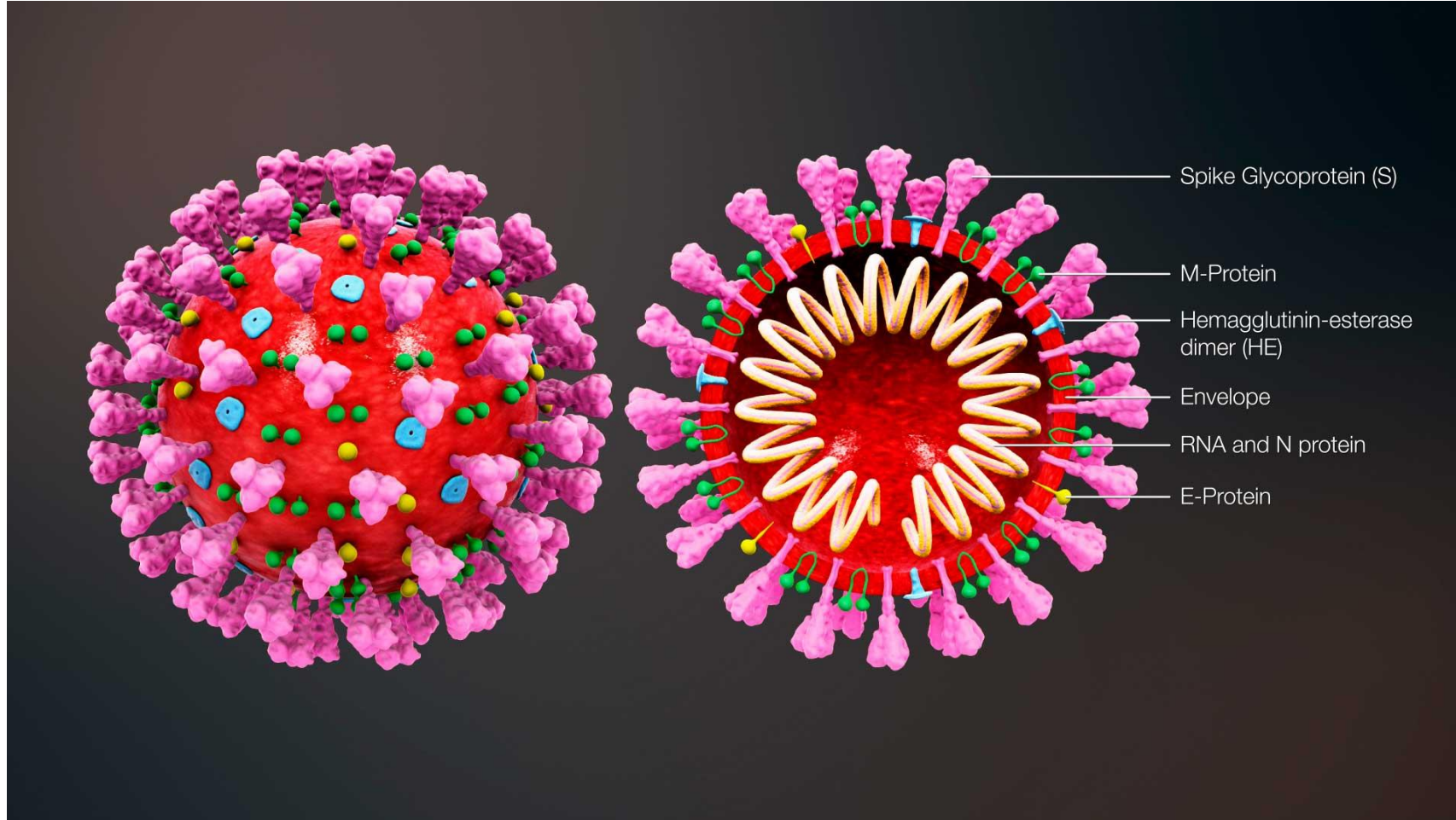


glycosylated amytal

Πολλά φάρμακα ή τοξικές ενώσεις γλυκοζυλιώνονται (προσθήκη γλυκόζης) κατά την διάρκεια του μεταβολισμού στον οργανισμό. Στην εικόνα είναι ένα παράδειγμα βαρβιτουρικού μετά την γλυκοζυλίωση.

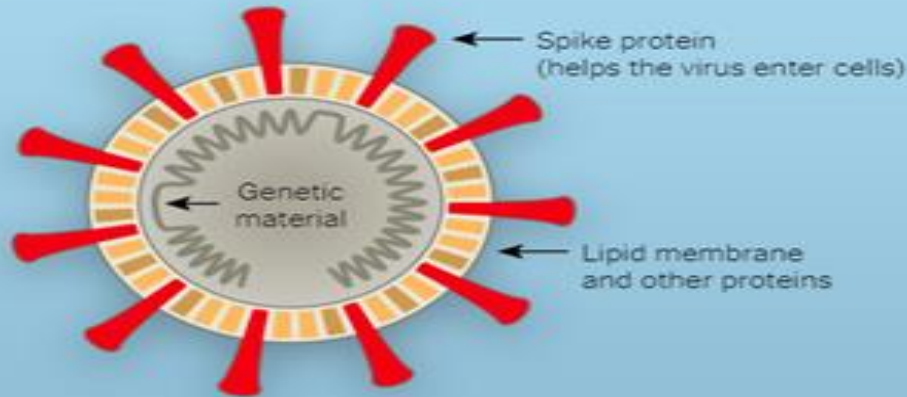
- A. Κυκλώστε το σάκχαρο
- B. Η γλυκοζυλίωση αυξάνει ή ελαττώνει την πολικότητα?

3D δομή του SARS-CoV-2

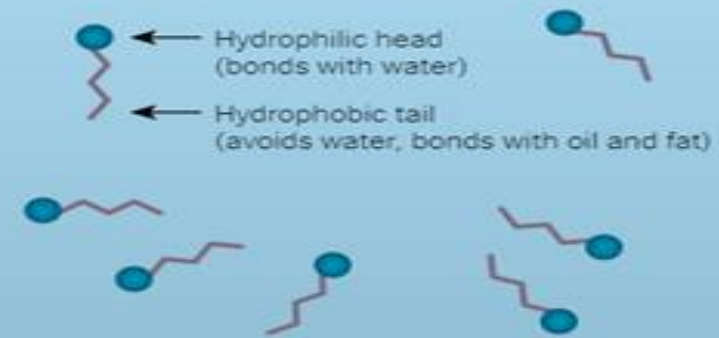


Πως το σαπούνι καταστρέφει τον κορωνοϊό

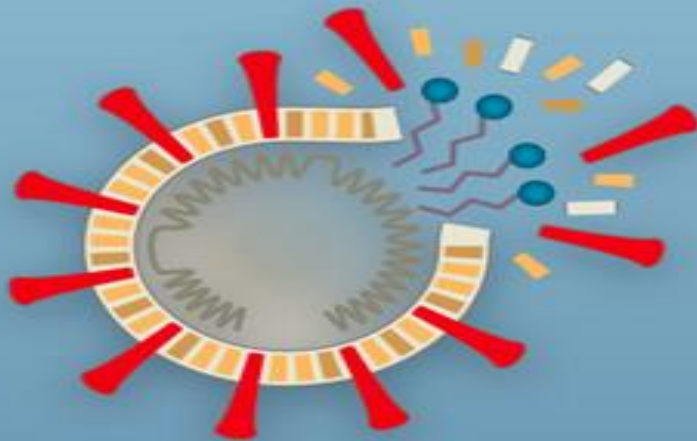
THE CORONAVIRUS has a membrane of oily lipid molecules, which is studded with proteins that help the virus infect cells.



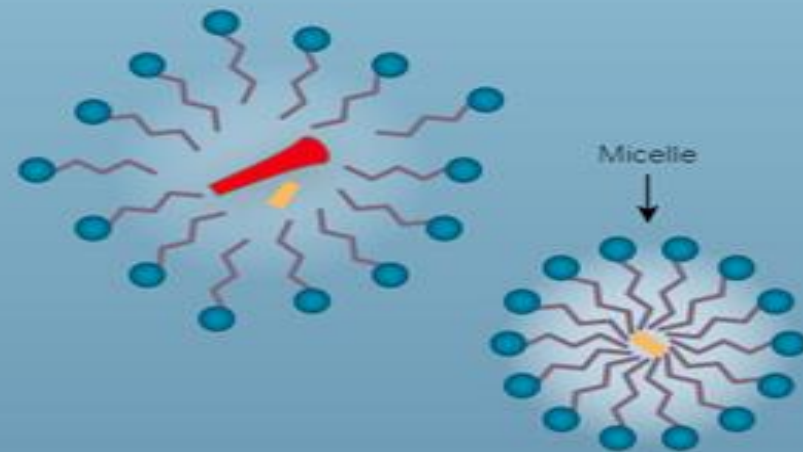
SOAP MOLECULES have a hybrid structure, with a head that bonds to water and a tail that avoids it.



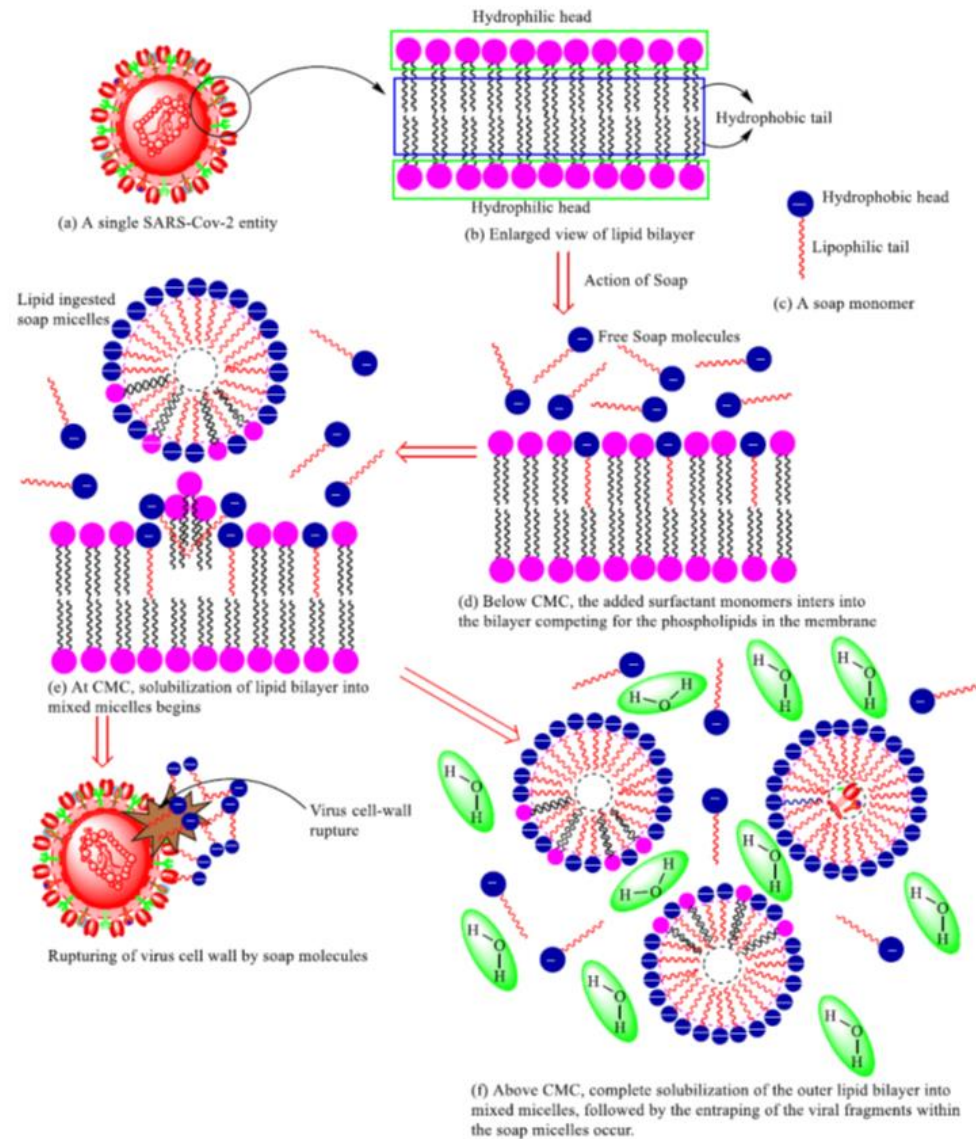
SOAP DESTROYS THE VIRUS when the water-shunning tails of the soap molecules wedge themselves into the lipid membrane and pry it apart.



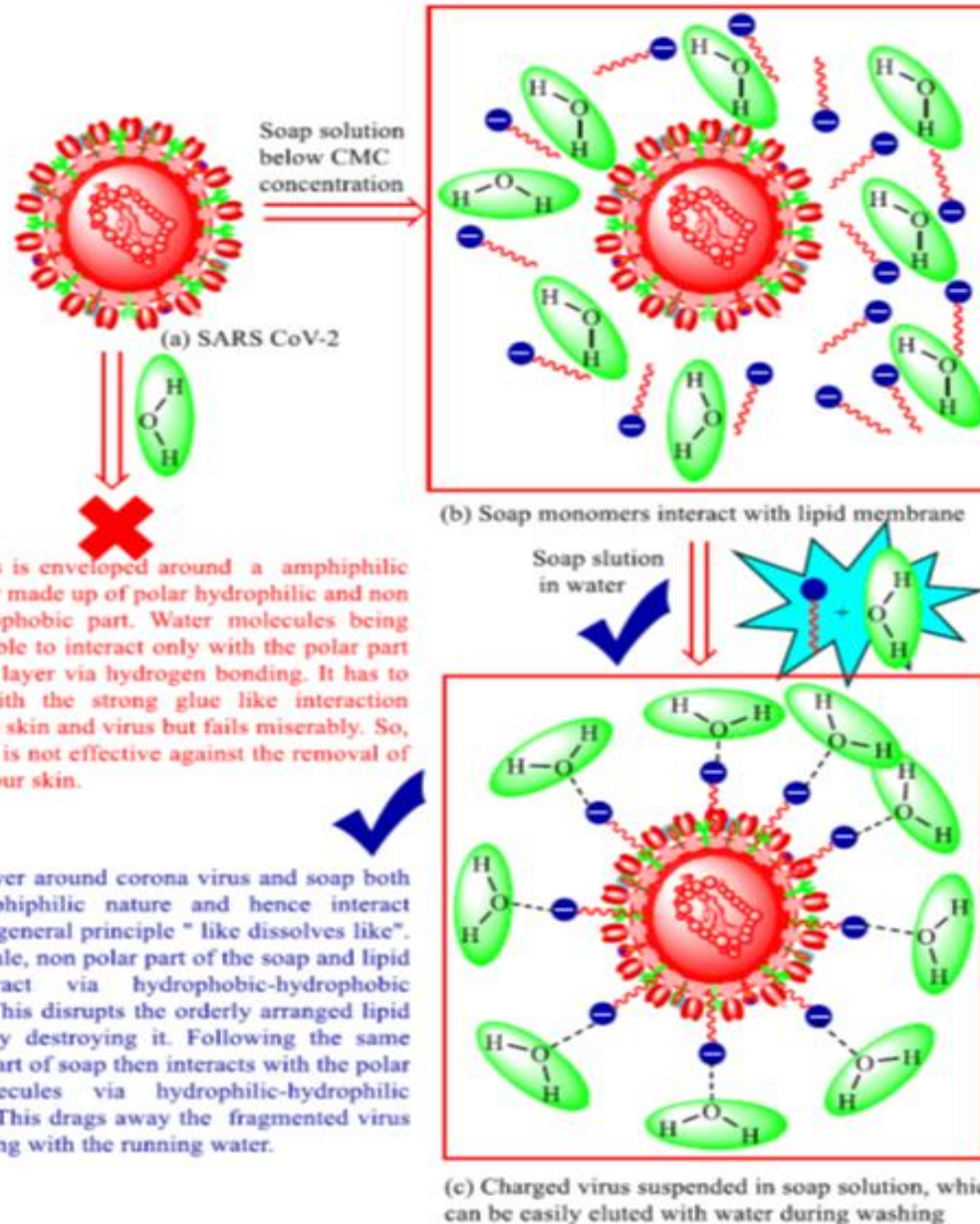
SOAP TRAPS DIRT and fragments of the destroyed virus in tiny bubbles called micelles, which wash away in water.



Μηχανισμός της διάρρηξης της μεμβράνης



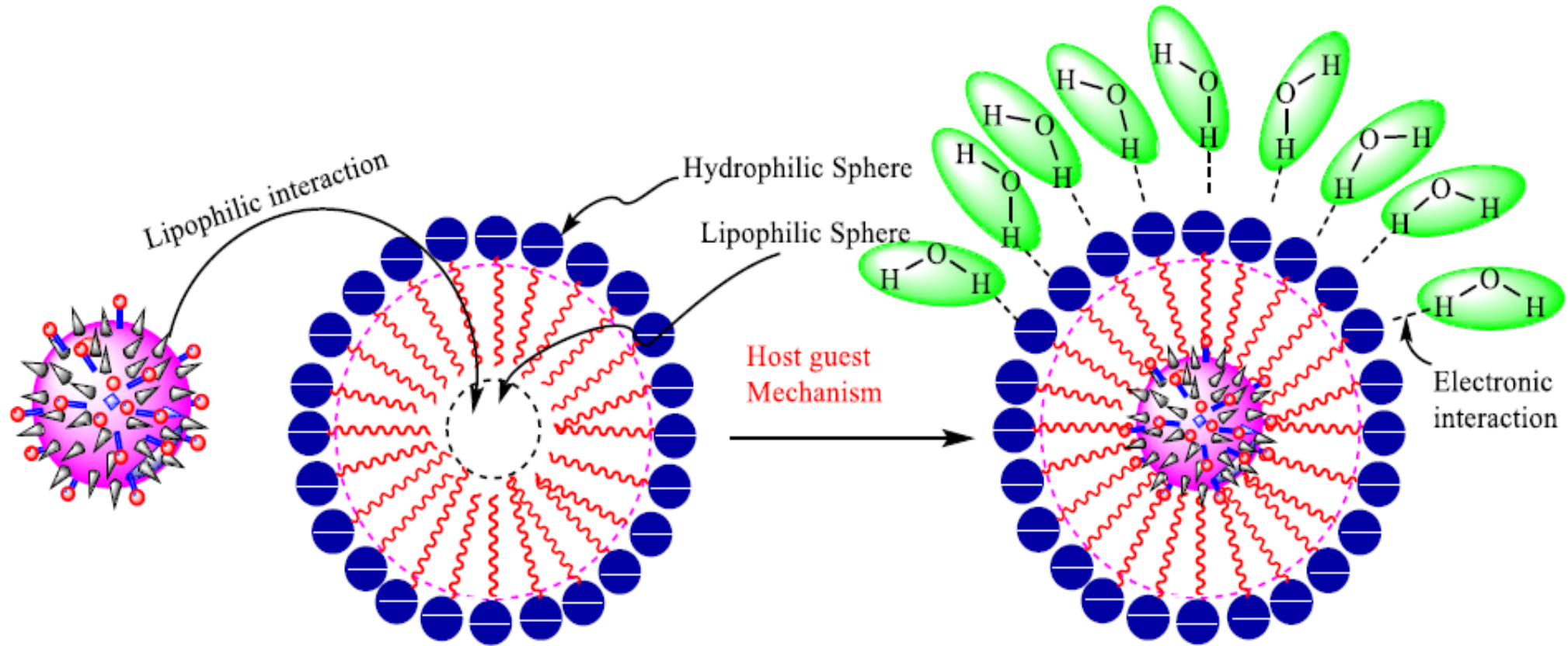
Μηχανισμός έκλουσης



Coronavirus is enveloped around a amphiphilic lipid bilayer made up of polar hydrophilic and non polar hydrophobic part. Water molecules being polar are able to interact only with the polar part of the lipid layer via hydrogen bonding. It has to compete with the strong glue like interaction between the skin and virus but fails miserably. So, water alone is not effective against the removal of virus from our skin.

The lipid layer around corona virus and soap both are of amphiphilic nature and hence interact following a general principle " like dissolves like". As per the rule, non polar part of the soap and lipid layer interact via hydrophobic-hydrophobic interaction. This disrupts the orderly arranged lipid layer thereby destroying it. Following the same rule, polar part of soap then interacts with the polar water molecules via hydrophilic-hydrophilic interaction. This drags away the fragmented virus particles along with the running water.

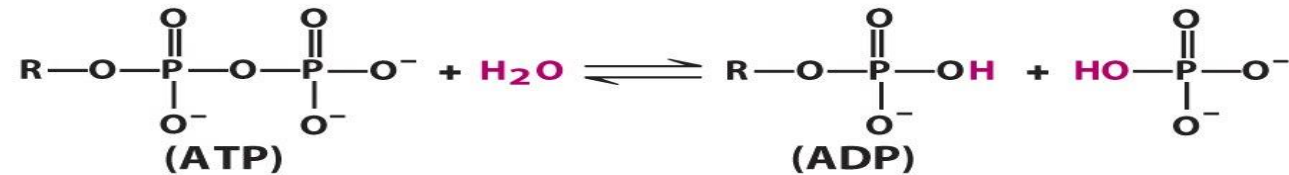
Μηχανισμός ικής παγίδευσης



Το νερό και η πρωτεϊνική δυναμική και λειτουργία

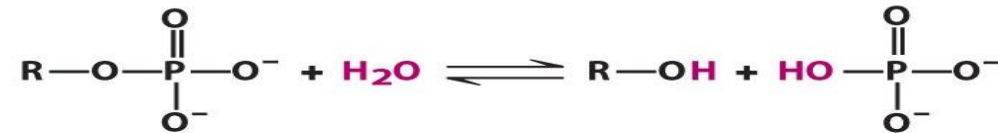
- Το νερό ως **λιπαντικό** (διευκολύνοντας τις αναγκαίες μεταβολές στα υδρογονοδεσμικά σχήματα- διακυμάνσεις στις διαμορφώσεις, ο υδρόφοβος πυρήνας βρίσκει την βέλτιστη κατάσταση πακεταρίσματος, εμποδίζει τον σχηματισμό των μη φυσικών επαφών)
- **Σύζευξη** της κίνησης των πρωτεϊνών και της δυναμικής του νερού (ευελιξία, διακυμάνσεις στην εφυδάτωση, λειτουργία)
- Όμως η **υδρολυτική** του δύναμη και η μεγάλη του νουκλεοφιλία είναι βλαβερή για το κύτταρο (οξειδωση ομάδων)

Το νερό ως αντιδρώσα ουσία σε βιολογικές αντιδράσεις



Phosphoanhydride

(a)



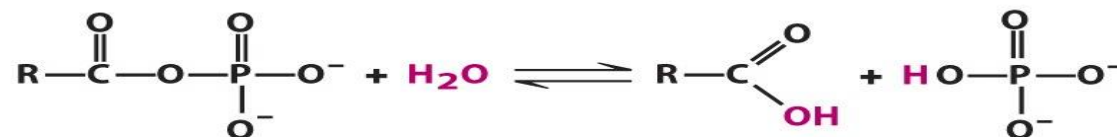
Phosphate ester

(b)



Carboxylate ester

(c)

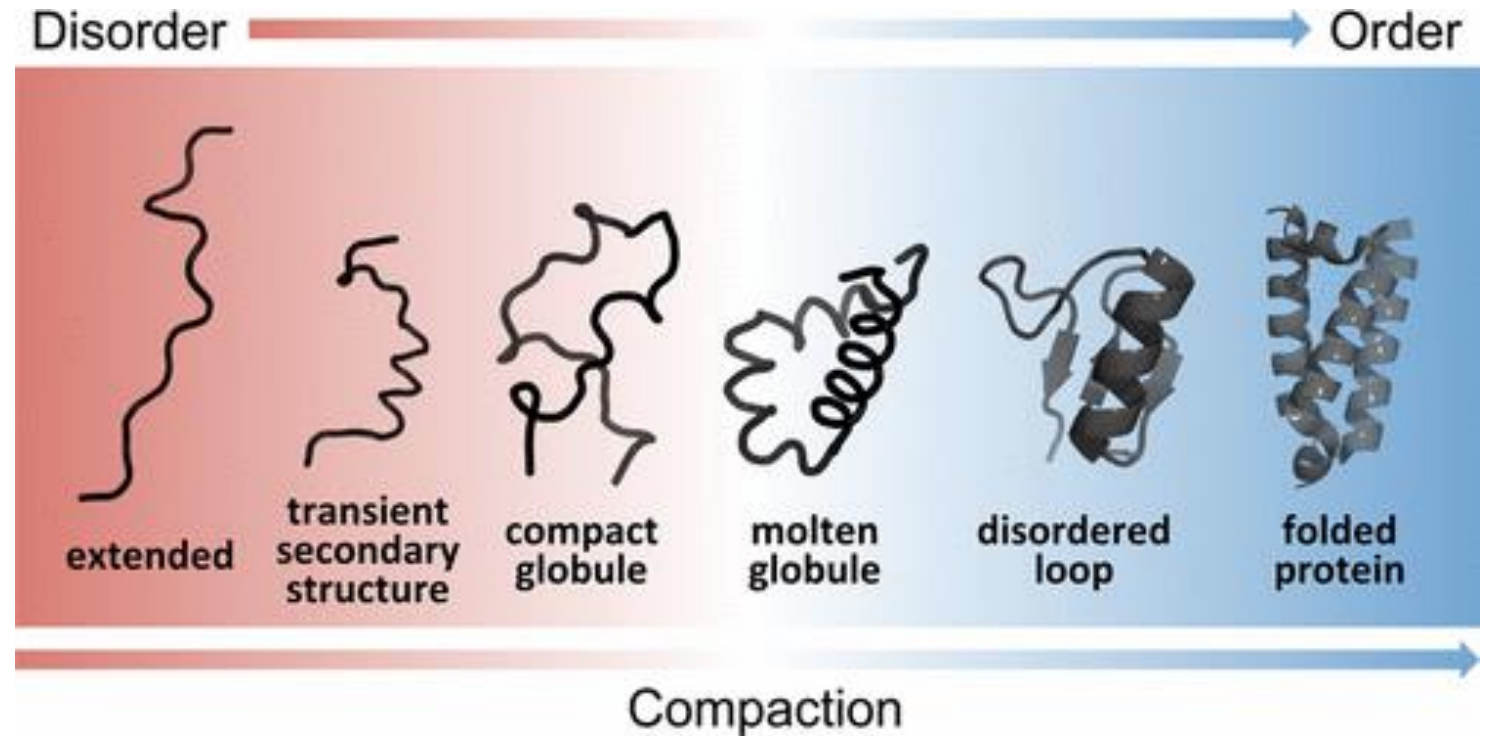


Acyl phosphate

(d)

Σημασία του νερού στη διαμόρφωση μιας πολυπεπτιδικής αλυσίδας

- Τα προσδεμένα μόρια νερού για πολλές πρωτεΐνες είναι σημαντικά για την λειτουργία τους
- Το νερό έχει σημαντικό ρόλο στην «κατηφορική» πορεία των διαμορφώσεων μιας πολυπεπτιδικής αλυσίδας



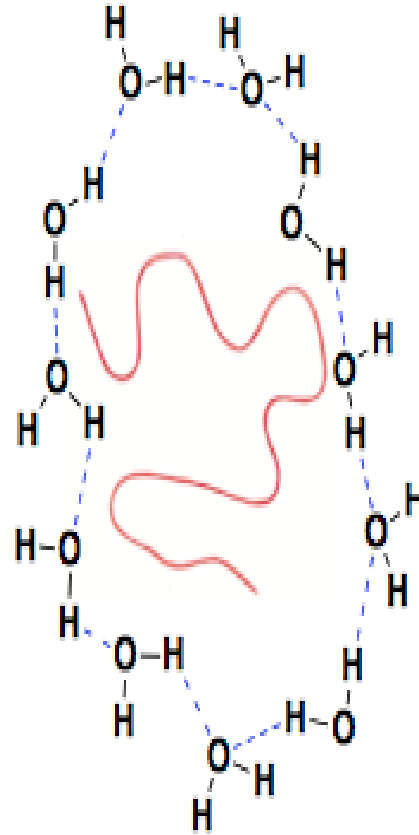
Νερό και αναδίπλωση πρωτεΐνης

Πρώθηση του νερού
Εντροπική (υδρόφοβες ομάδες)
Ενθαλπική (υδρόφιλες)

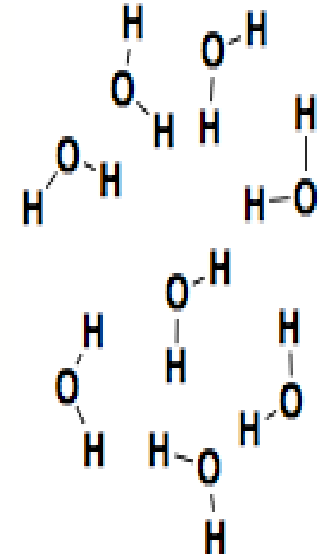
Πρώιμα στάδια αναδίπλωσης

Δομική διερεύνηση,
δημιουργία μακράς απόστασης επαφών

Δημιουργία μικράς απόστασης επαφών,
αποκλεισμός του νερού από το εσωτερικό

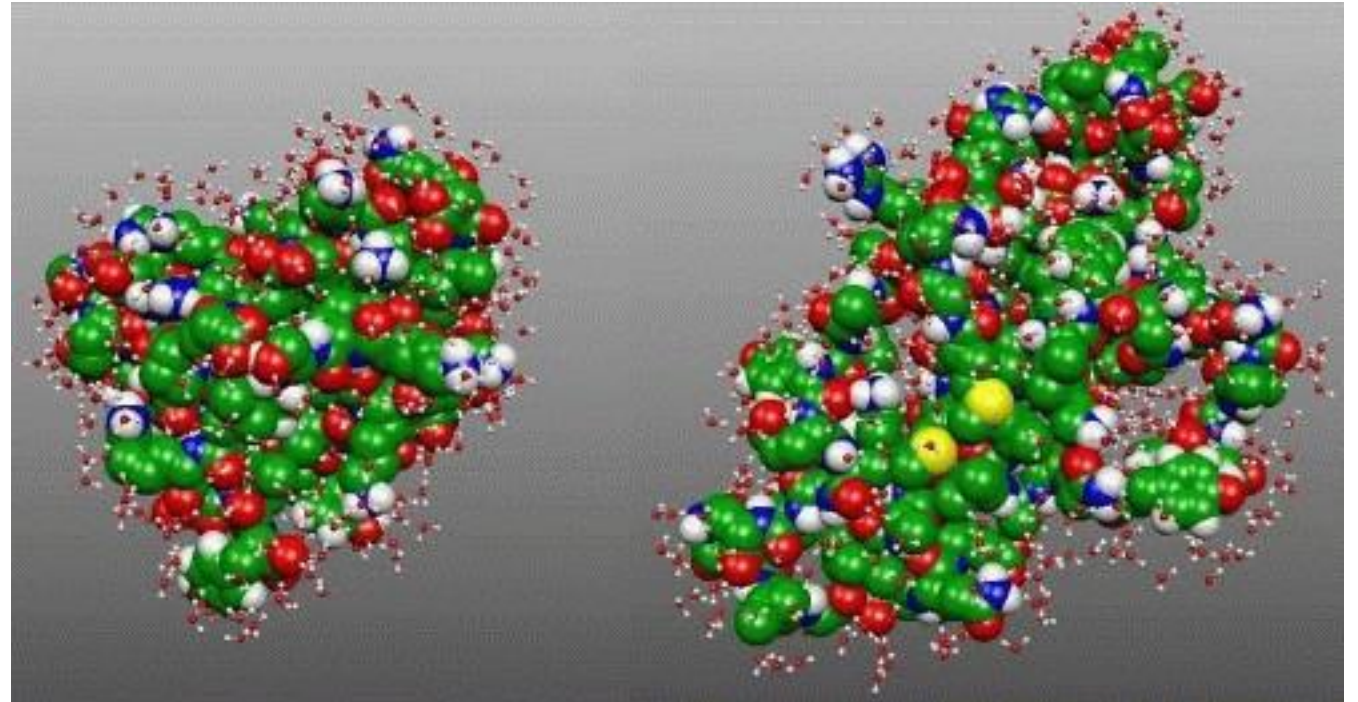


ΔS_{total}
→
+ve or -ve?

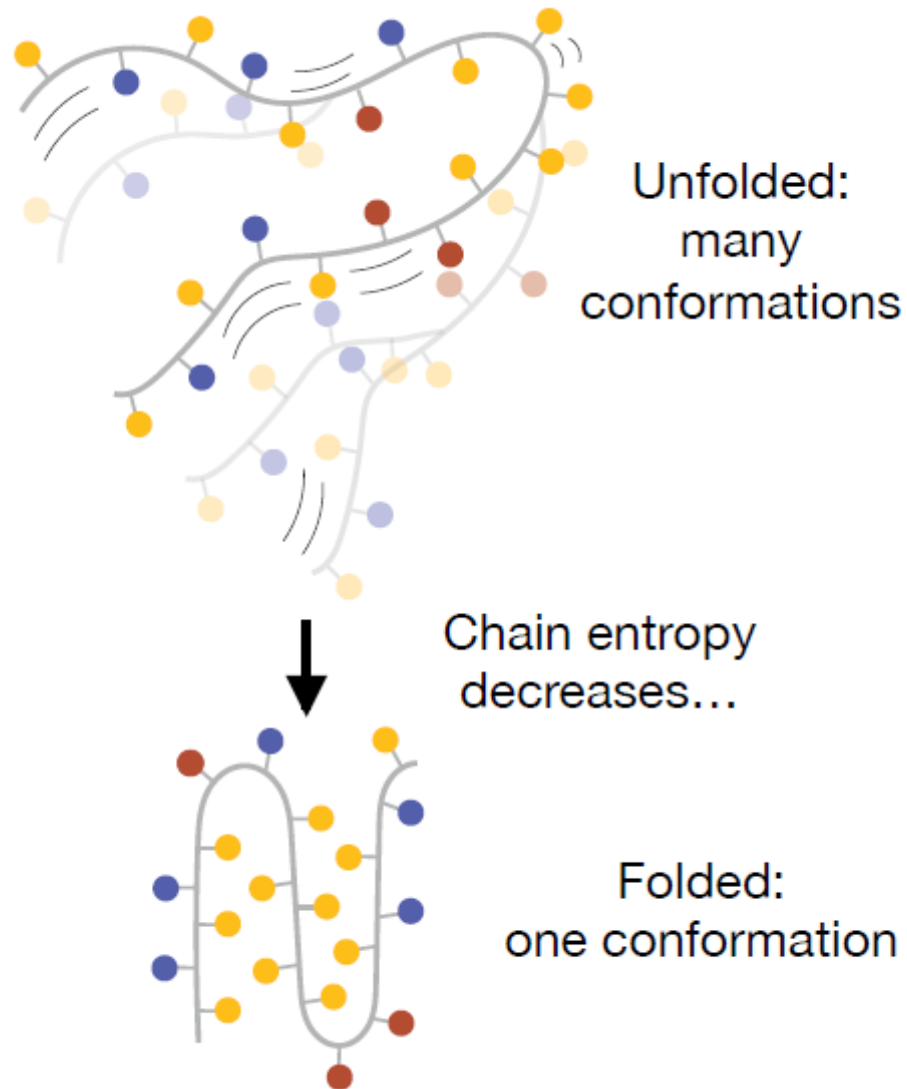


Η «επιτήρηση» του νερού στην αναδίπλωση της πρωτεΐνης

- το νερό *καθοδηγεί την αναδίπλωση* και διευκολύνει το πακετάρισμα των υπερδευτεροταγών δομικών στοιχείων με την μεσολαβηση *μακράς απόστασης αλληλεπιδράσεων* μεταξύ των πολικών ομάδων, δείχνοντας τον ρόλο του στην αναδίπλωση και στην σταθερότητα των πολλαπλών περιοχών της πρωτεΐνης



Από τις πολλές διαμορφώσεις στην μοναδική

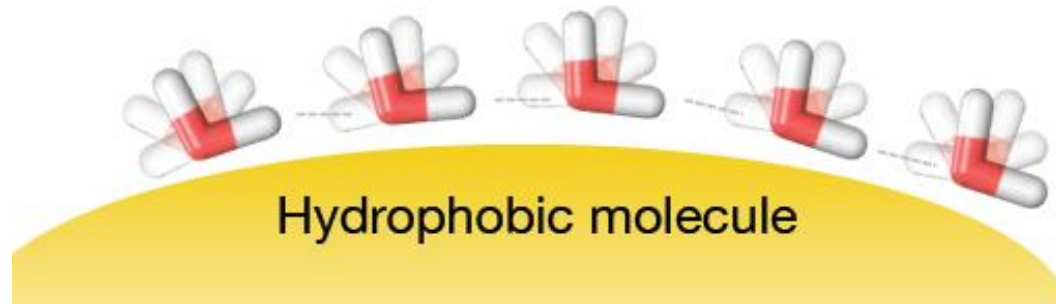


Υψηλή εντροπία-χαμηλή εντροπία

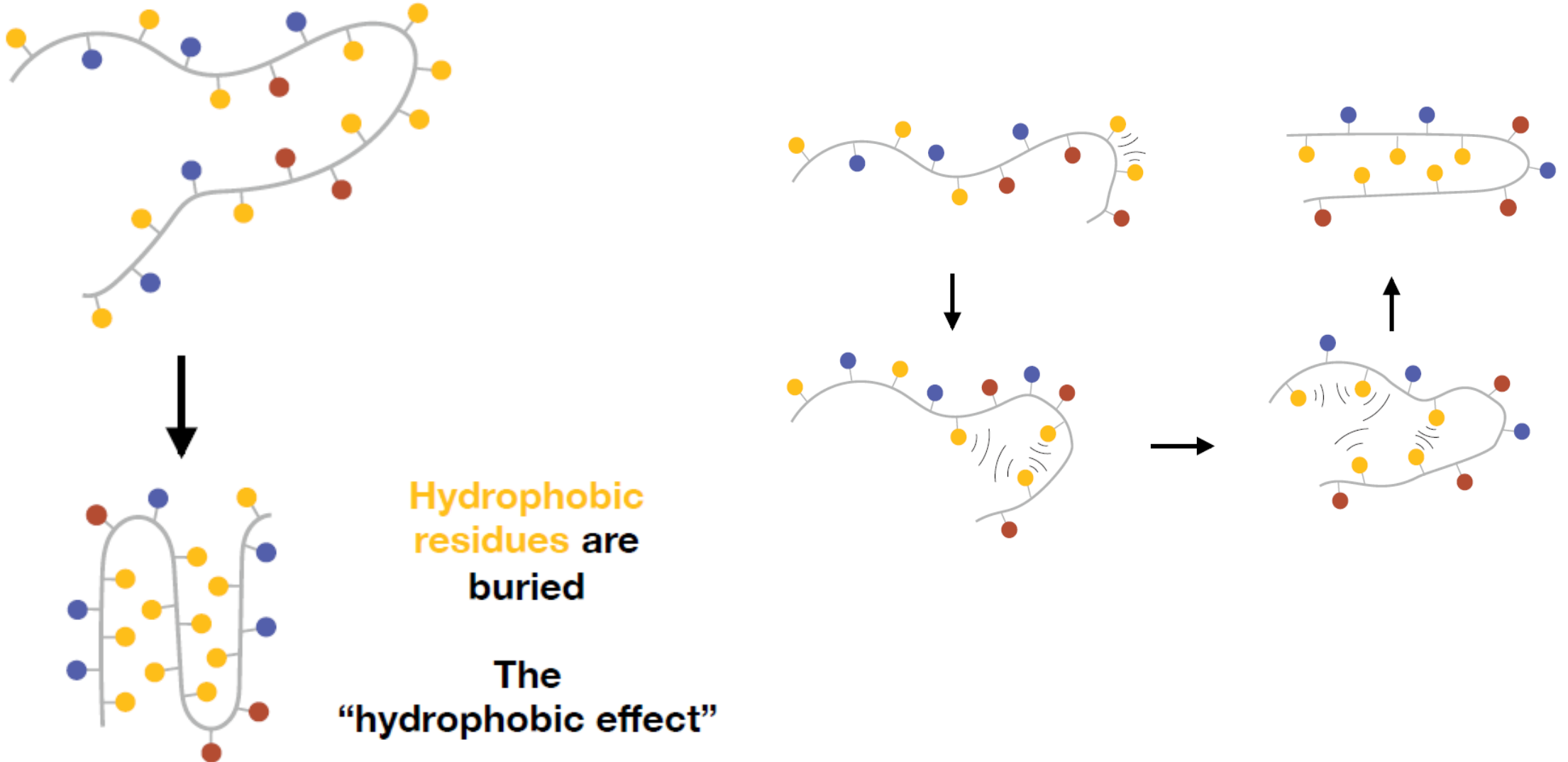
Free rotation of each water:
high entropy



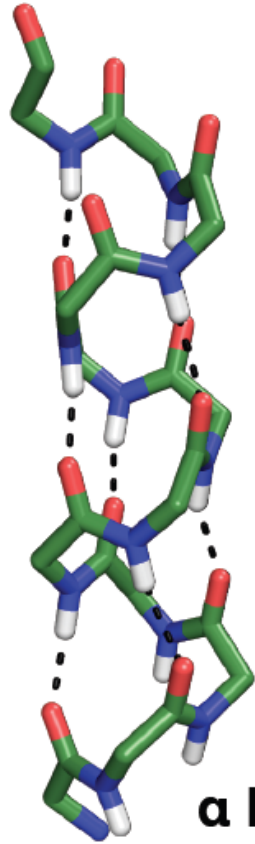
Water at a hydrophobic interface has
constrained rotation and **lower entropy**



Υδρόφοβη αλληλεπίδραση

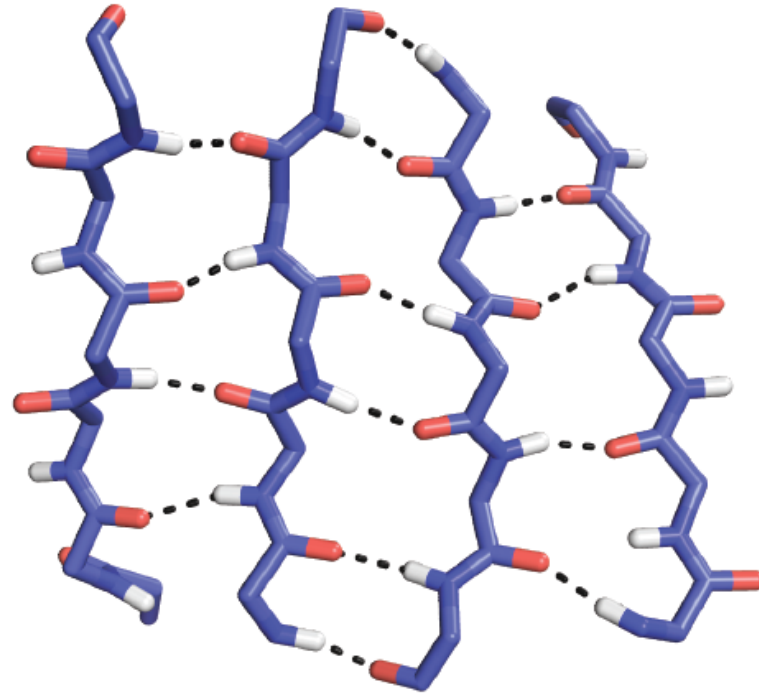


Ενθαλπική δράση



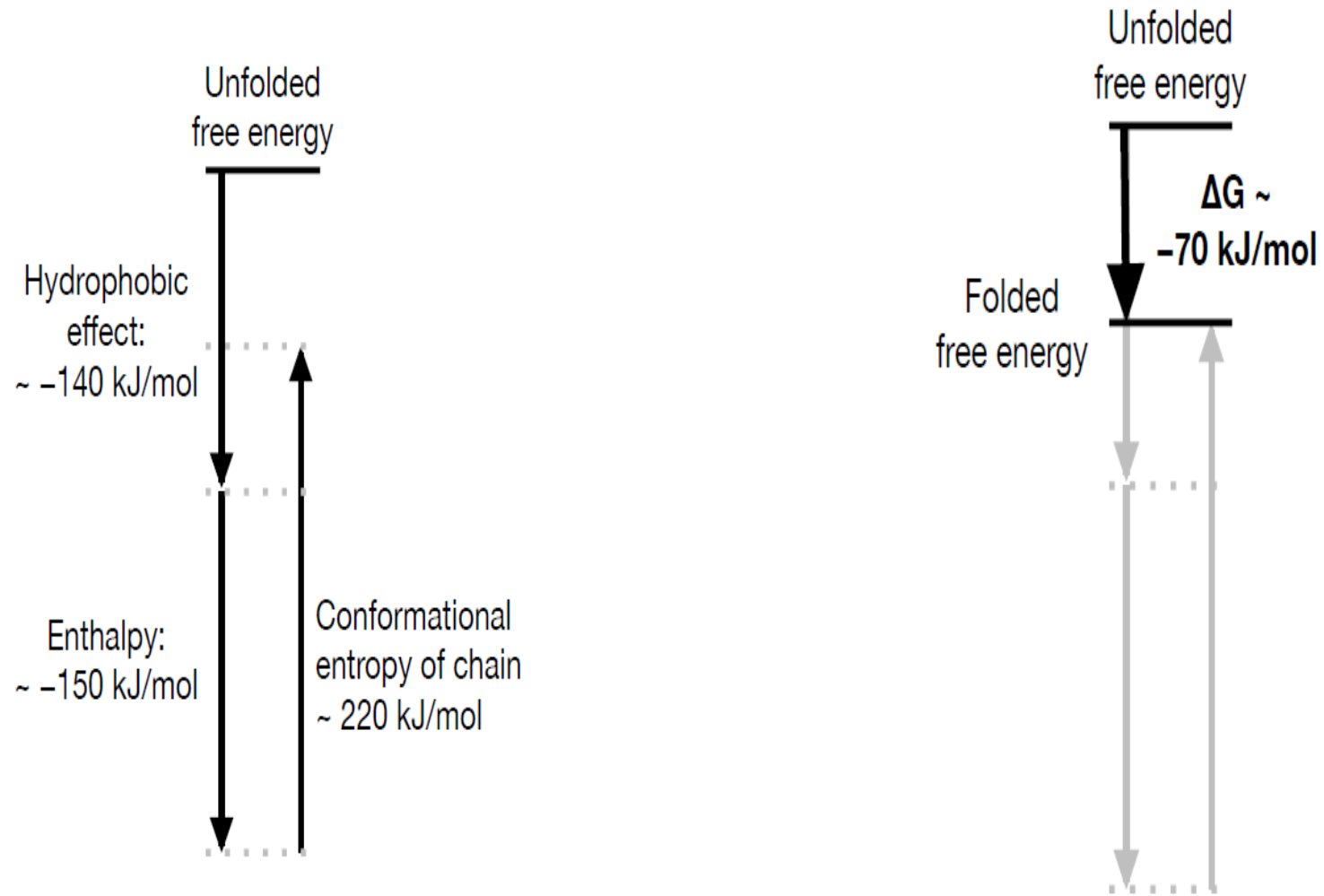
α helix

Enthalpy



β sheet

Η αναδίπλωση της πρωτεΐνης είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή



Στο κυτοσόλιο
υπάρχει
αυξημένος
κίνδυνος
δημιουργίας
συσσωμάτων...

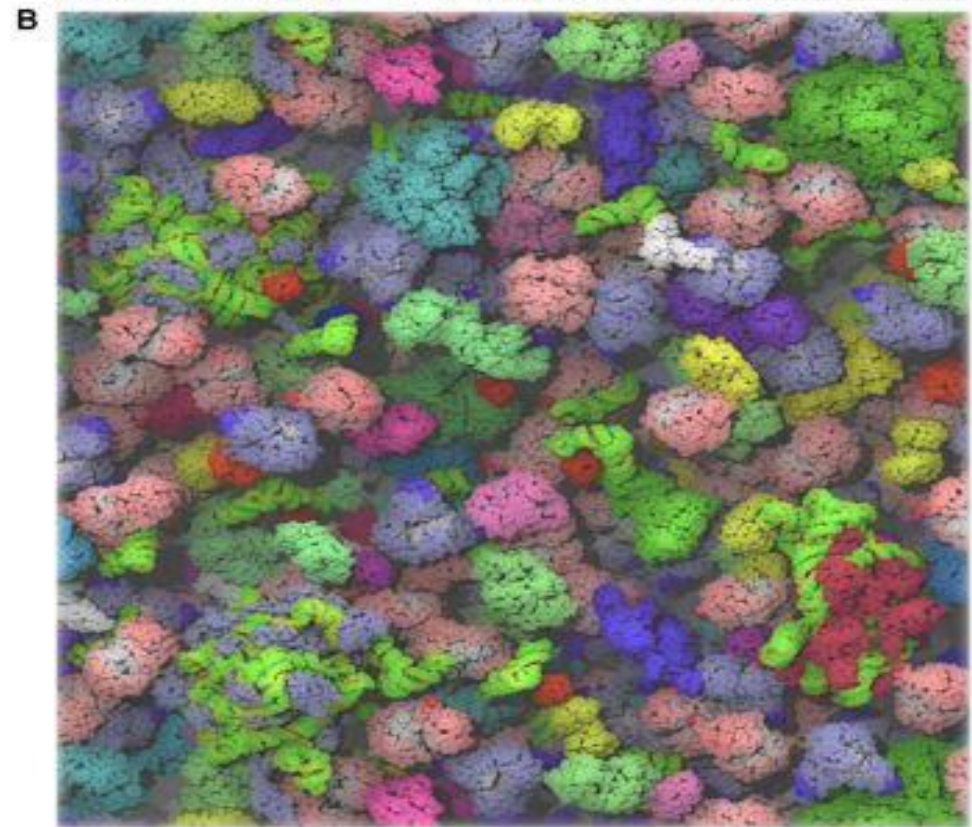
A

	Name	Mw	#
	Adk	24	14
	AhpC	187	7
	Asd	80	4
	Bcp	11	8
	CspC	7	72
	CysK	64	13
	DapA	125	2
	DnaK	41	11
	Efp	20	14
	Eno	91	18
	Fba	78	6
	Frr	21	7
	FtsA	69	22

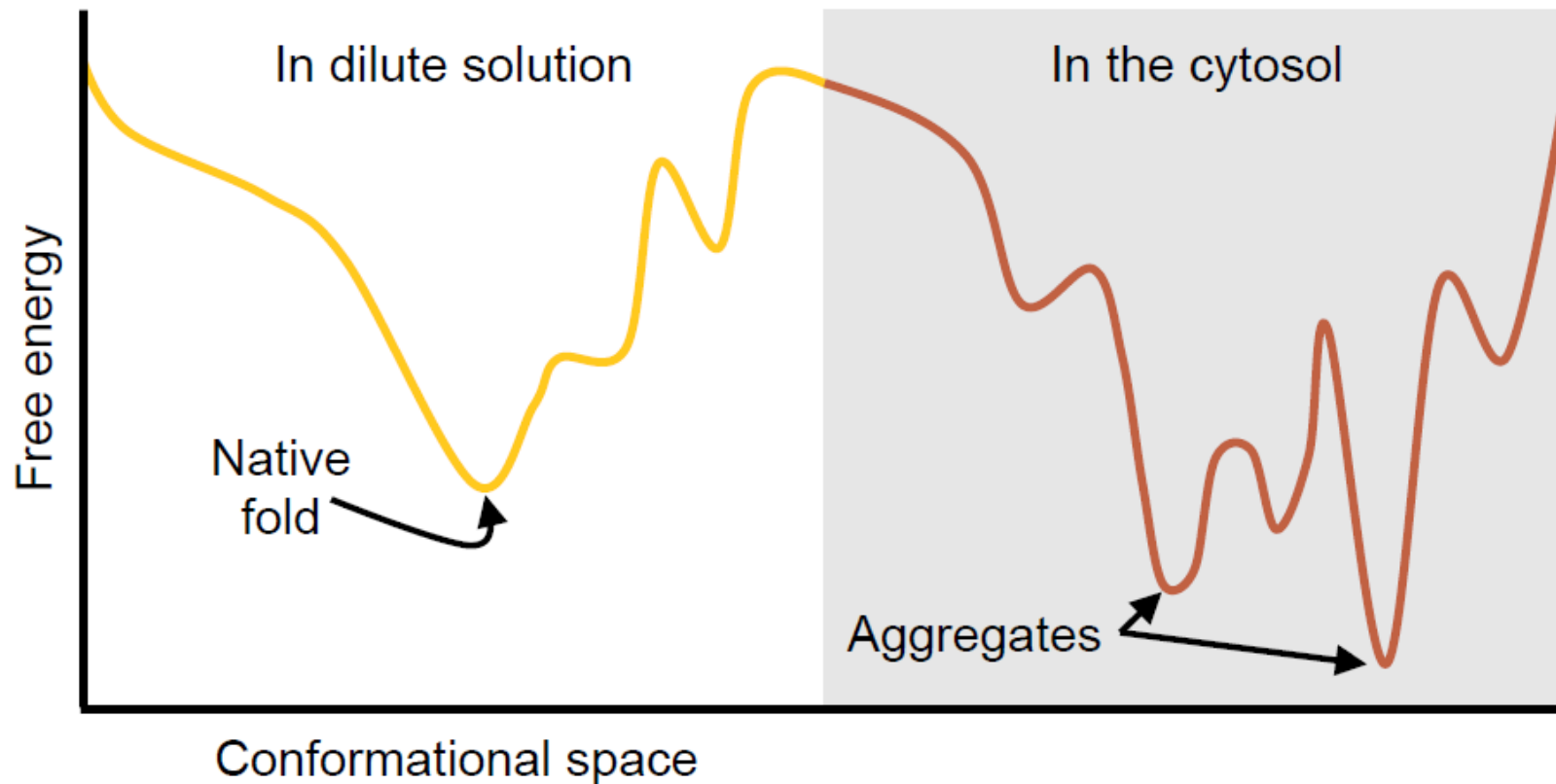
	Name	Mw	#
	GapA	142	10
	GlnA	621	1
	GltD	94	3
	GlyA	91	15
	GpmA	55	4
	Hns	5	7
	Hup	15	12
	IcdA	92	43
	IlyC	54	18
	Mdh	65	13
	MetE	84	213
	Mop	845	2

	Name	Mw	#
	PanB	140	2
	Pgk	41	26
	Pnp	190	3
	Ppa	116	9
	PpiB	18	7
	PurA	94	4
	PurC	42	7
	Pyv	308	3
	RplA	46	3
	Rpo	260	4
	SerC	79	11
	SodA	46	13
	SodB	42	9

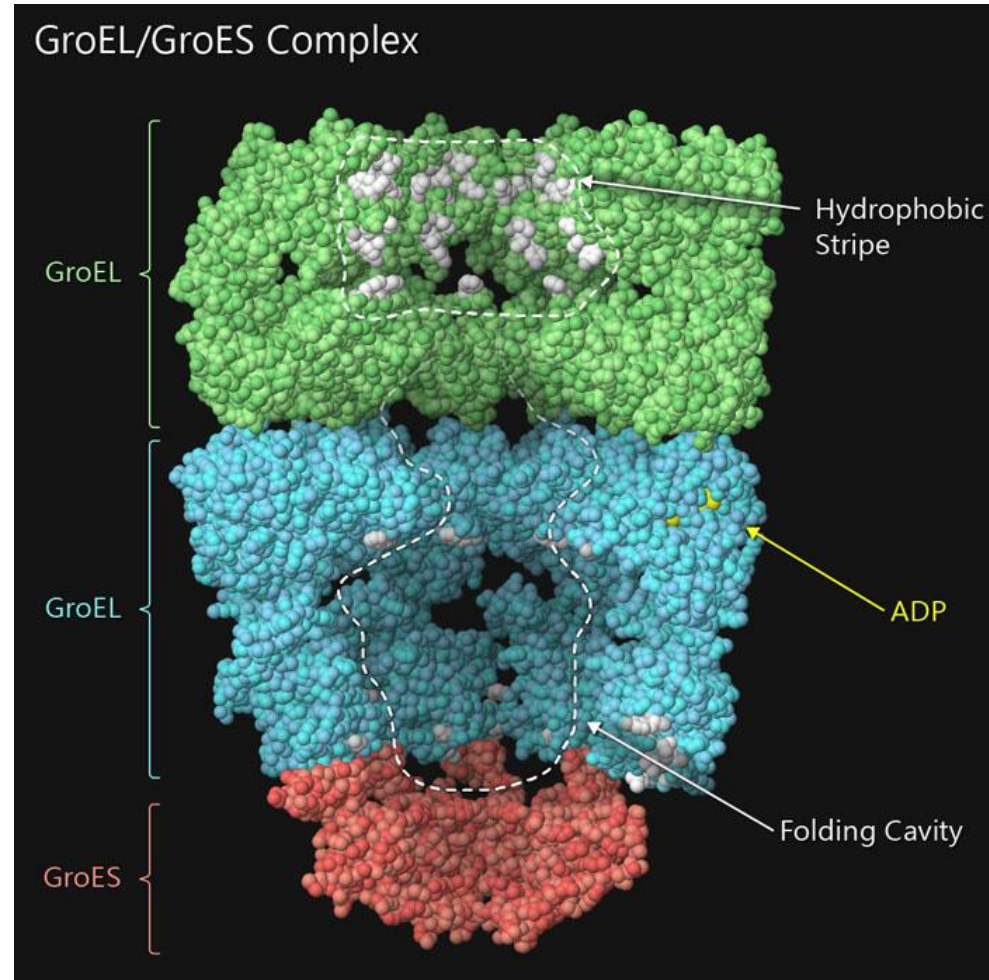
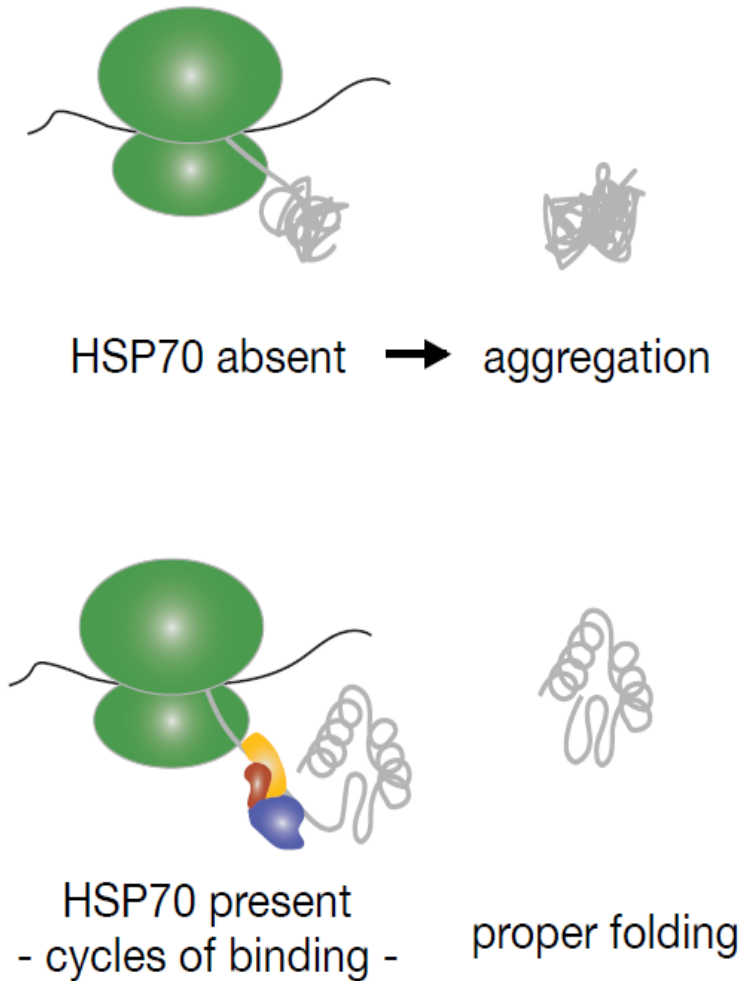
	Name	Mw	#
	Soc	142	4
	Tig	48	9
	TpiA	54	5
	Tsf	61	12
	TufA	84	181
	Upp	45	11
	UspA	31	7
	50S	1,335	10
	30S	788	10
	16S	24	37
	16S	24	37
	16S	25	37
	GFP	26	8



Όμως και τα συσσωματώματα
ευνοούνται θερμοδυναμικά...



Πρωτεΐνες «μοριακοί-συνοδοί» υποβοηθούν την ορθή αναδίπλωση

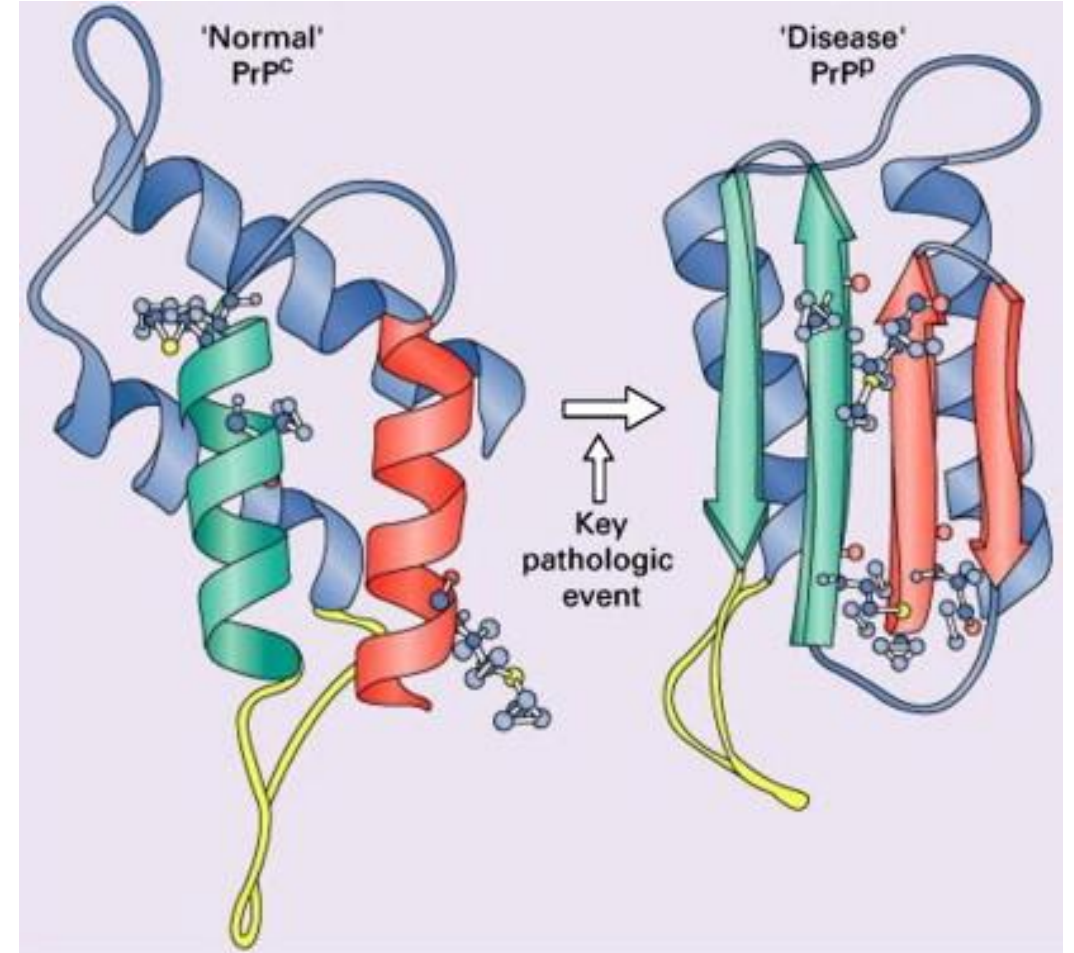


Ο ρόλος του νερού στο σχηματισμό συσσωμάτων

- Η **αφυδάτωση** μπορεί να επηρεάσει την **λεπτή ισορροπία** μεταξύ των εσωτερικών αλληλεπιδράσεων και της αλληλεπίδρασης με τον φλοιό υδάτωσης.
- **Αποσταθεροποίηση** των ασθενών αλληλεπιδράσεων νερού – πρωτεΐνης μπορεί να επηρεάσει την σταθερότητα και ευκαμψία της πρωτεΐνης και έτσι συνεισφέρει στην επιρρέπεια για αλλαγές στην διαμόρφωση
- Πρωτεΐνες που εμπλέκονται στα **νοσήματα** που έχουν σχέση με **διαμόρφωση** έχουν ένα μεγάλο αριθμό υδρογονοδεσμών που δεν προστατεύονται έναντι των αλληλεπιδράσεων του διαλύτη
- Αυτή η επιδιαλυτωμένη περιοχή θεωρείται ότι είναι δομικά πιο ασταθής με συνέπεια να έχει **δυναμικό για συσσωματώματα.**

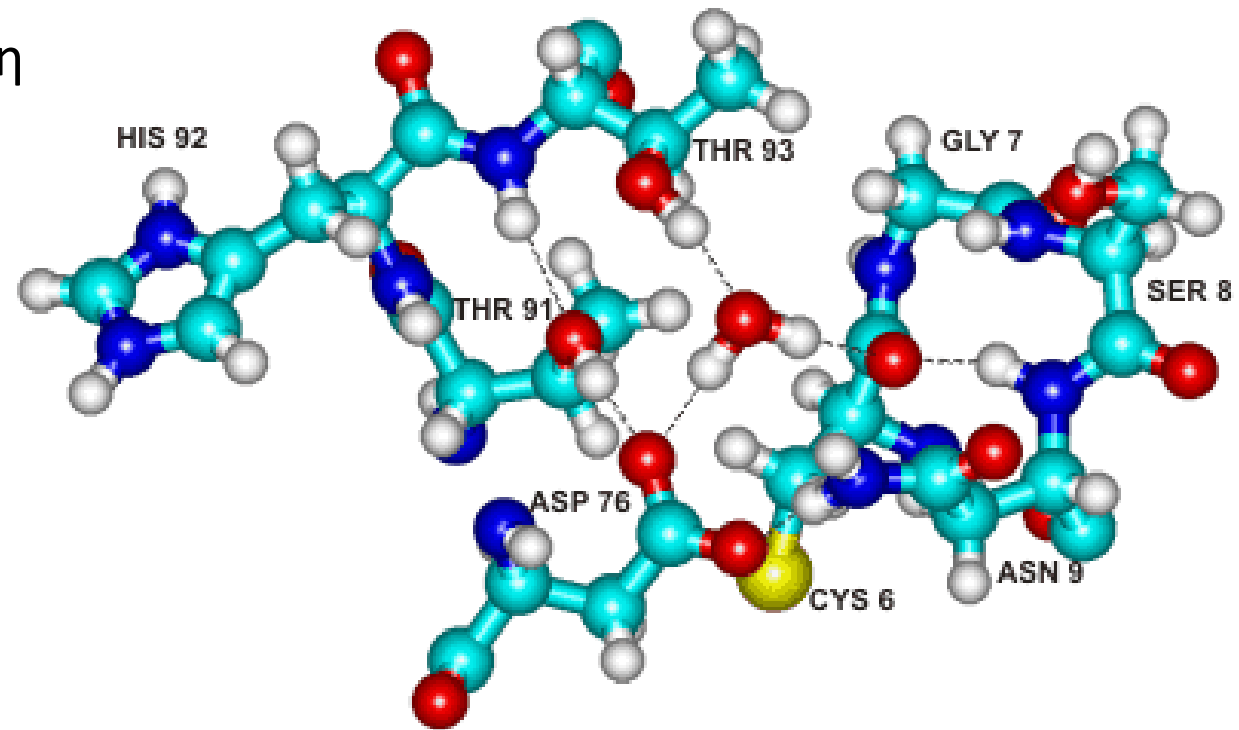
Το νερό και η πρωτεΐνη prion

- Η νόσος Prion προκαλείται από την αλλαγή στην διαμόρφωση της διαλυτής κυτταρικής πρωτεΐνης PrP^C (α-helix) στην αδιάλυτη **ισομορφή PrP^{Sc}** (β-φύλλο)
- Ισορροπία : Διαλυτότητα ↔ σχηματισμός συσσωμαμάτων (ρόλος του νερού?)
- Μεγάλος αριθμός υπο-αφυδατωμένων Η δεσμών (**UDHBs**), Η δεσμοί του σκελετού που δεν προστατεύονται από το νερό πλευρίζοντας υδρόφοβα κατάλοιπα
- Αυτοί είναι οι ασταθείς Η-δεσμοί και οι περιοχές UDHBs είναι δομικά ασταθείς
- Αρα οι «ανωμαλίες» -> μερική αποδιάταξη -> δημιουργία συσσωμαμάτων



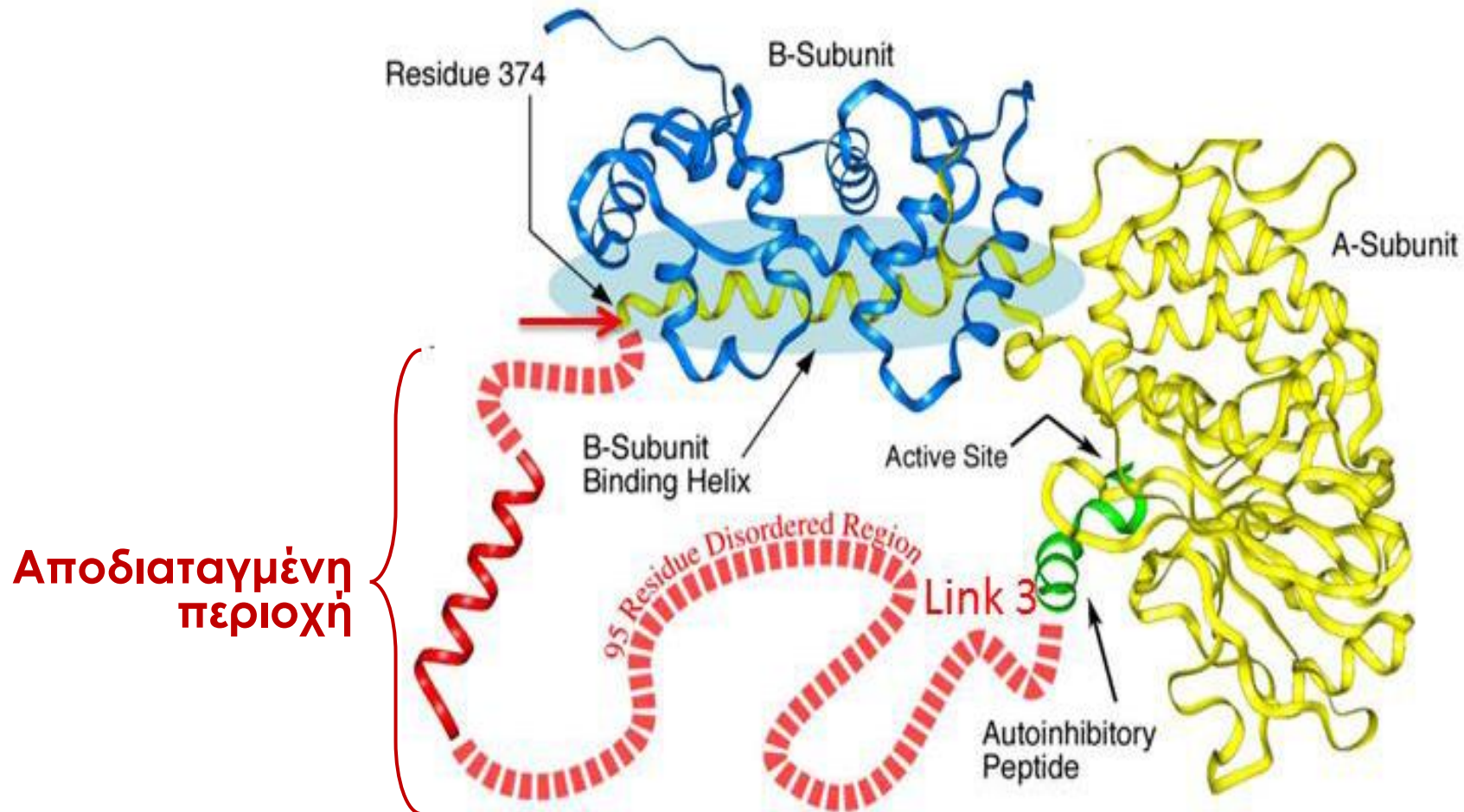
Οι υδρογονοδεσμικές ιδιότητες του νερού έχουν σημαντικές επιδράσεις στη σταθερότητα των πρωτεϊνών

- Είναι ενεργητικά μη ευνοϊκή κατάσταση να μη γίνεται υδρογονοδεσμός επειδή θα άφηνε ένα ή περισσότερα μη ισοσταθμισμένα μερικά ή πλήρη φορτία. Ετσι στην δομή μιας πρωτεΐνης σχεδόν όλοι οι δυνητικά δότες και δέκτες υδρογονοδεσμού συμμετέχουν σε τέτοιες αλληλεπιδράσεις, είτε μεταξύ πολικών ομάδων της ίδιας της πρωτεΐνης ή με μόρια νερού.
- Σε μια πολυπεπτιδική αλυσίδα απροσδιορίστου αλληλουχίας οι πιο κοινές υδρογονοδεσμικές ομάδες είναι οι πεπτιδικές C=O και N-H. Στο εσωτερικό μιας πρωτεΐνης τέτοιες ομάδες δεν μπορούν να κάνουν δεσμούς με το νερό, έτσι τείνουν να υδρογονοσυνδέονται η μία με την άλλη, οδηγώντας στην δευτεροταγή δομή που σταθεροποιεί την αναδιπλωμένη κατάσταση.

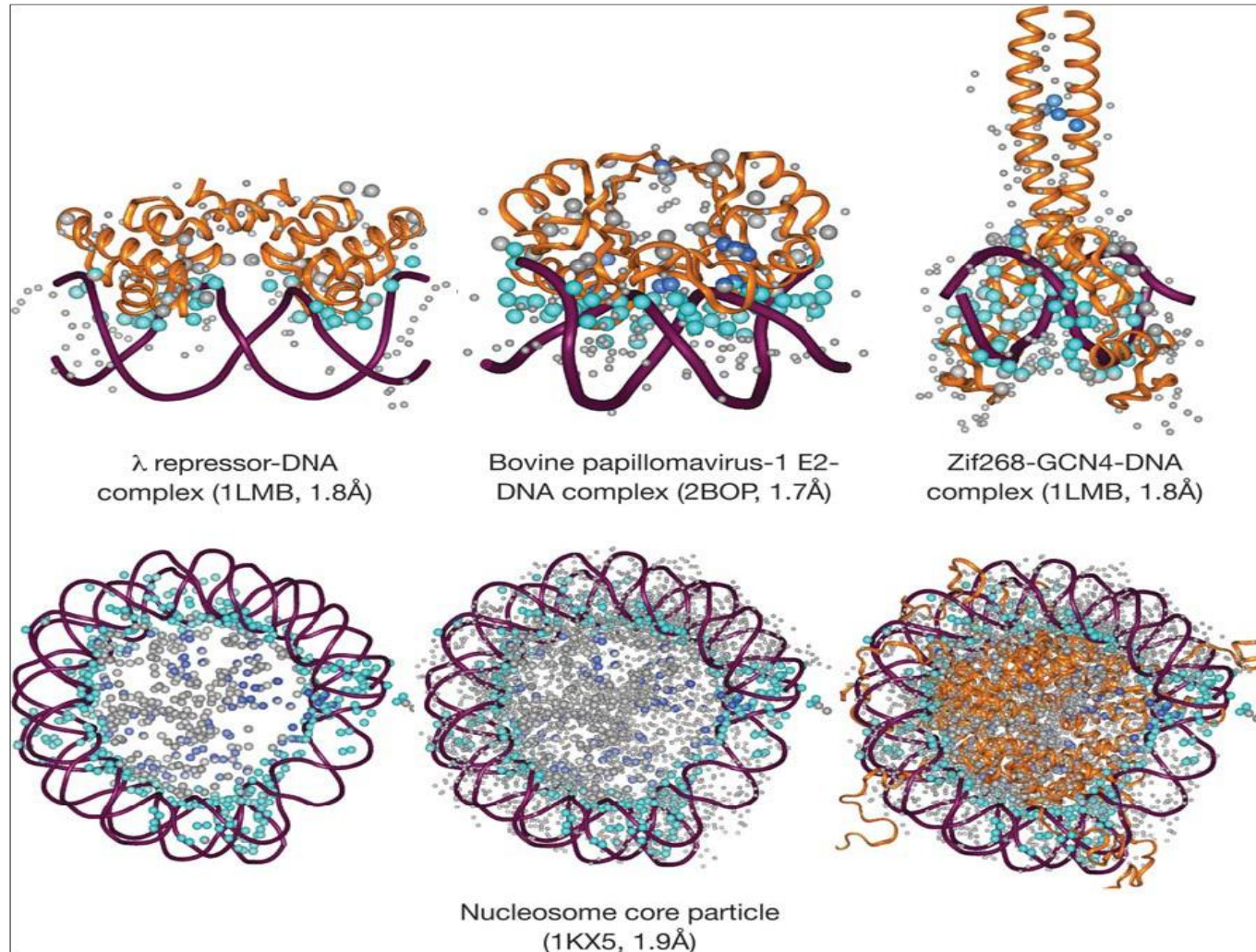


Ενδογενής αποδιάταξη!!! Ρυθμιστικές πρωτεΐνες

Καλσινευρίνη: Ca-εξαρτώμενη φωσφατάση σερίνης/θρεονίνης

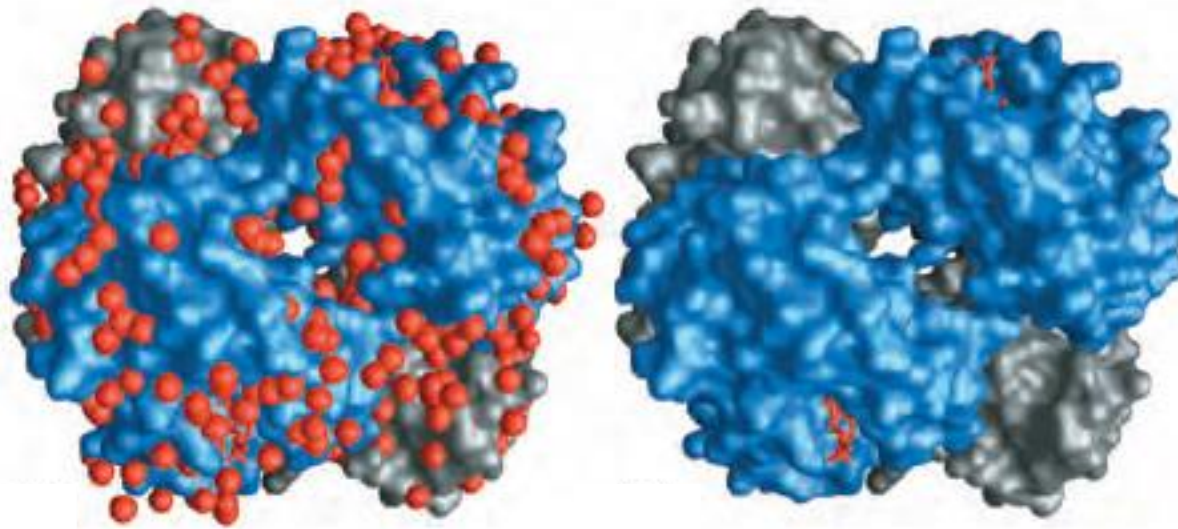


Τα μόρια του νερού ως διαμεσολαβητές στις ένδο και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις



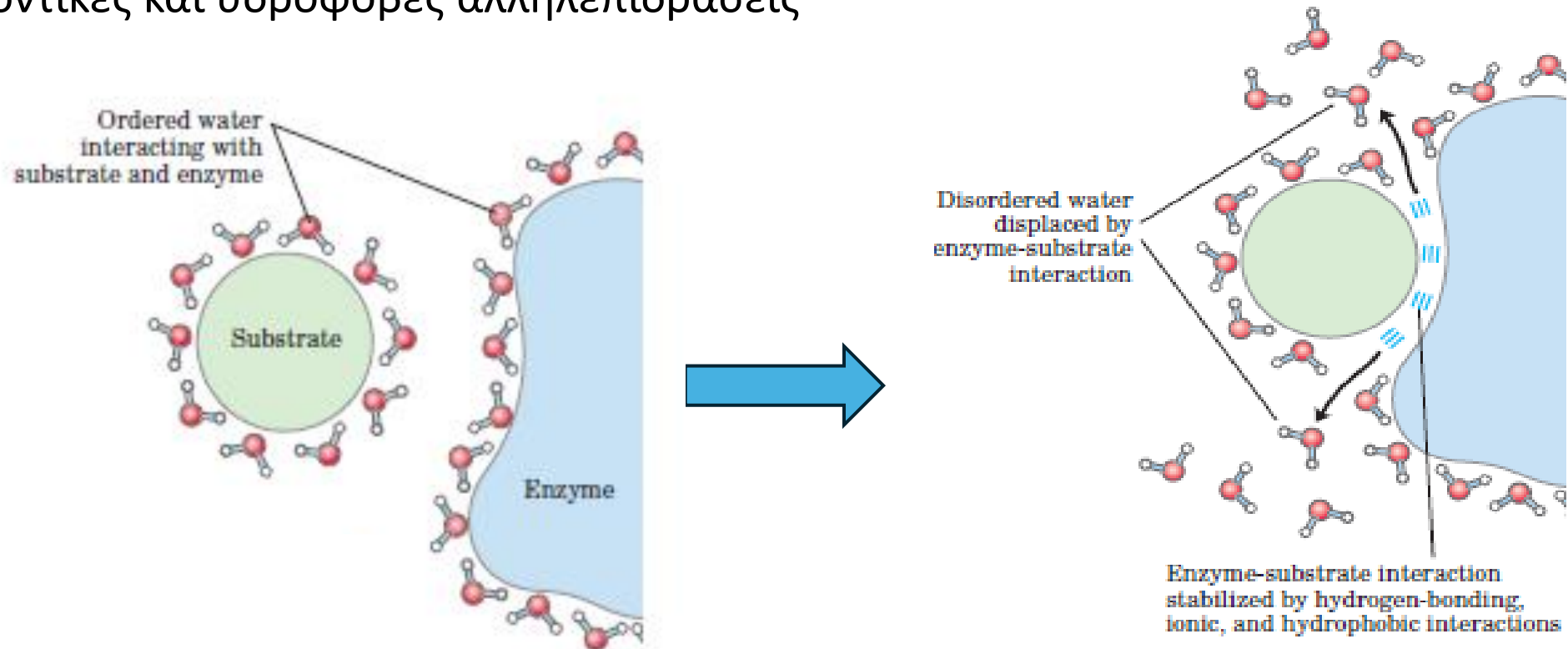
Η δέσμευση του νερού στην αιμοσφαιρίνη

- Τα μόρια νερού είναι ισχυρά προσδεδεμένα με την πρωτεΐνη της αιμοσφαιρίνης σαν να αποτελούν μέρος της κρυσταλλικής δομής της.
- Τα προσδεδεμένα μόρια νερού έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα μόρια νερού στην κύρια μάζα νερού του διαλύματος.
- Τα προσδεδεμένα μόρια νερού είναι απαραίτητα για τη λειτουργία πολλών πρωτεϊνών

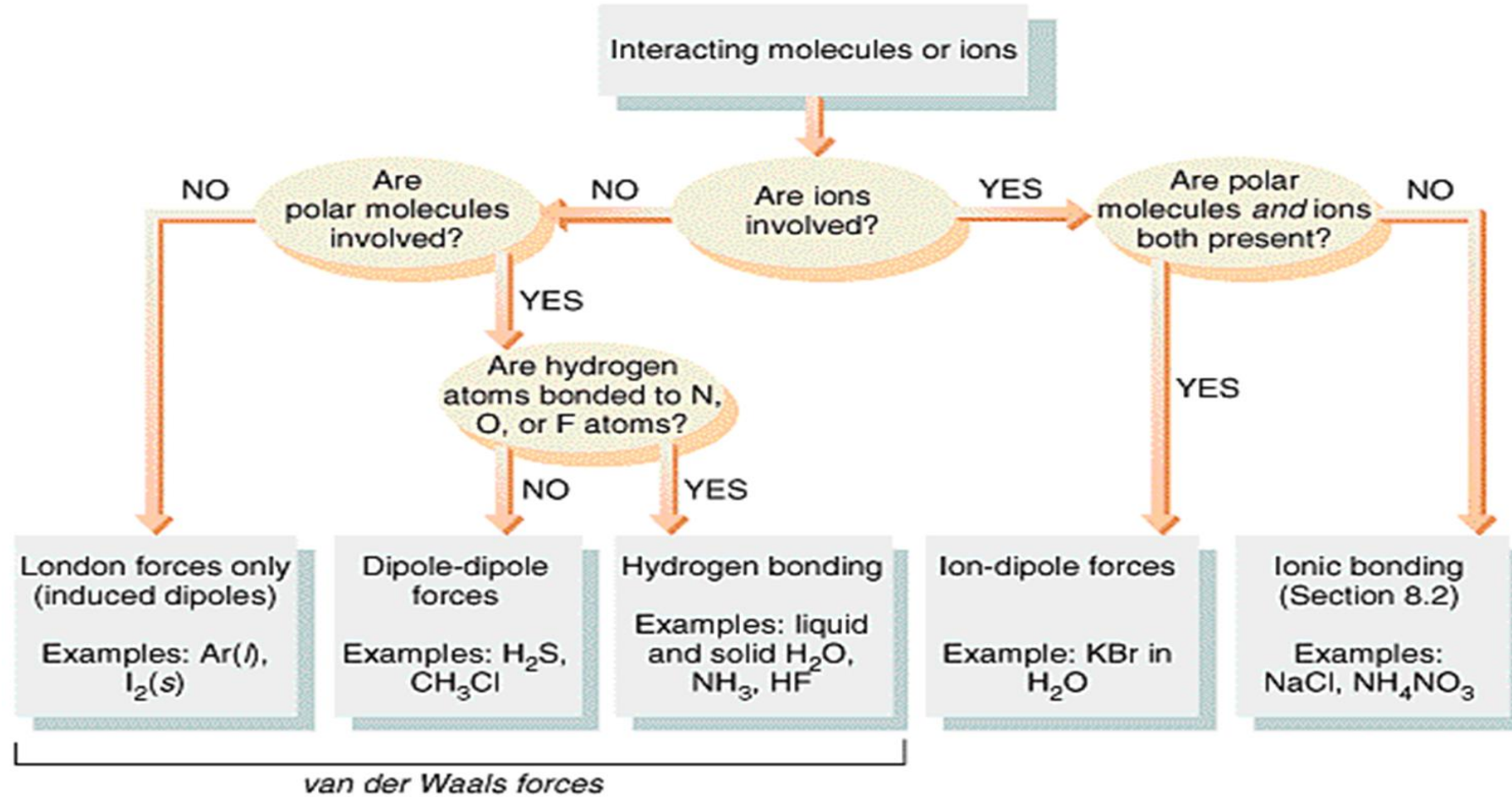


Αλληλεπίδραση ενζύμου-υποστρώματος

- Όσο είναι διαχωρισμένα, τόσο το ένζυμο όσο και το υπόστρωμα εξαναγκάζουν τα γειτονικά μόρια νερού να σχηματίσουν ένα οργανωμένο φλοιό.
- Η πρόσδεση του υποστρώματος με το ένζυμο απελευθερώνει μερικά από τα οργανωμένα μόρια του νερού
- Η αλληλεπίδραση ενζύμου υποστρώματος σταθεροποιείται με δεσμούς υδρογόνου, ιοντικές και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις



Σύνοψη



Εκπαιδευτικοί στόχοι

- Ποια είναι τα είδη διαμοριακών δυνάμεων
- Φυσικές και χημικές ιδιοτητες του νερού
- Πώς να προσδιορίσουμε εάν ένα Μόριο είναι Πολικό
- Δεσμός υδρογόνου
- Γιατί σχηματίζεται ο δεσμός υδρογόνου?
- Σε ποιες δυνάμεις βασίζεται η τριχοειδής δράση?
- Τι είναι η υδρόφοβη επίδραση?
- Αλληλεπιδράσεις του νερού με τα διάφορα βιολογικά μακρομόρια

Προτεινόμενη βιβλιογραφία

1. Αρχές Χημείας-Μοριακή Προσέγγιση. Tro J. Nivaldo.
Κεφάλαια 11.1-11.4, 11.8-11.9
2. Βασικές Αρχές Βιοχημείας (Lehninger). Nelson L. David,
Cox M. Michael. Κεφάλαιο 2 (2.1, 2.4)