

Δρα. Α. Χημιστός

Δρα. Γιώργη -  
Τσοχατζή

Γεωγ. Ε. Μεταμορφώσης

# ΓΕΝΙΚΗ & ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΩΝ



Εκδόσεις ΖΗΤΗ

Β' Έκδοση

Παράδοση

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός του βιβλίου είναι καταρχήν η κάλυψη διδακτικών αναγκών των φοιτητών του Γεωλογικού Τμήματος.

Η επιλογή της ύλης του βιβλίου έγινε με βάση το πρόγραμμα σπουδών του Γεωλογικού Τμήματος· παράλληλα καταβλήθηκε προσπάθεια να δοθούν, από την πλευρά της Ανόργανης Χημείας, χρήσιμες γνώσεις σε πεδία εφαρμογής αλλά και σε θέματα πρόσφατου προβληματισμού, όπως αυτά του περιβάλλοντος.

Η ύλη του βιβλίου κατανέμεται σε δύο μέρη:

### *Μέρος Α' "Γενική Χημεία Γεωλόγων"*

*Δ.Α. Χαριστού – Γ.Ε. Μανουσάκη.*

Στα κείμενα αυτά πραγματεύονται θέματα Γενικής Χημείας και όπου είναι εφικτό, επιχειρείται η χημική προσέγγιση ορισμένων γεωλογικών φαινομένων.

### *Μέρος Β' "Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων"*

*Δ.Α. Χαριστού – Α. Γιούρη-Τσοχατζή*

Στα κείμενα αυτά περιλαμβάνονται αρχικά τρία κεφάλαια τα οποία πραγματεύονται τον καθορισμό της χημικής σύστασης της Γης και την κατανομή των χημικών στοιχείων σ' αυτή ενώ τα υπόλοιπα κεφάλαια αναφέρονται στην προέλευση, την παρασκευή, τις ιδιότητες και ορισμένα χαρακτηριστικά των χημικών στοιχείων και των ενώσεών τους.

Ευχαριστούμε θερμά τον Διευθυντή του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Γεωλογικού Τμήματος του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου κ. Γ. Χριστοφίλη για τη φροντίδα που επέδειξε για την προώθηση των διαδικασιών κρίσης και έγκρισης του βιβλίου ως διδακτικού

Ευχαριστούμε επίσης θερμά και τα μέλη ΔΕΠ του ιδίου Τομέα, την κ. Α. Κασώλη - Φουρναράκη και τους κ. κ. Γ. Τρώντσιο, Α. Τσιραμπίδ, Μ. Βαβελίδη και Α. Γεωργακόπουλο για τις χρήσιμες υποδείξεις τους σε θέματα που άπτονται της ειδικότητάς τους.

Θεωρούμε επίσης υποχρέωσή μας να ευχαριστήσουμε θερμά το τυπογραφείο Ζήτη για την προσπάθεια που κατέβαλε, ώστε, παρά τη μεγάλη πίεση χρόνου και υποχρεώσεων, το βιβλίο να είναι έγκαιρα έτοιμο στην πρώτη του έκδοση και η εκτύπωσή του άριστα.

Θεσσαλονίκη 1990

<i>Δ.Α. Χαριστός</i>	επίκουρος καθηγητής
<i>Α. Γιούρη - Τσοχατζή</i>	επίκουρη καθηγήτρια
<i>Γ.Ε. Μανουσάκης</i>	καθηγητής

<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b>
--------------------

Α ΜΕΡΟΣ  
**ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΩΝ**

<b>A-1 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ</b> .....	3
1.1. Εισαγωγή στη δομή του ατόμου.....	3
1.2. Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου .....	3
Το ηλεκτρόνιο.....	4
Το πρωτόνιο.....	4
Το νετρόνιο.....	4
1.3. Το ατομικό πρότυπο του Bohr.....	6
1.4. Θεωρία του Sommerfeld.....	9
1.5. Εξίσωση του Schrödinger.....	10
1.6. Κβαντικοί αριθμοί.....	10
1.7. Ατομικά τροχιακά.....	12
Ενέργεια ατομικών τροχιακών.....	15
1.8. Βασικές αρχές ηλεκτρονικής διαμόρφωσης των στοιχείων.....	16
Οικοδόμηση του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων.....	17
1.9. Ευσταθείς ηλεκτρονικές διαμορφώσεις.....	18
Διαμόρφωση ευγενών αερίων.....	19
Διαμόρφωση με συμπληρωμένα d ατομικά τροχιακά.....	19
Διαμόρφωση με ημισυμπληρωμένα d ή p τροχιακά.....	20
Διαμόρφωση με συμπληρωμένα s τροχιακά.....	20
 <b>A-2 ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b> .....	 21
2.1. Νόμος της περιοδικότητας.....	21
2.2. Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.....	21
2.3. Χρησιμότητα του περιοδικού πίνακα στη γεωλογία.....	25
2.4. Διάρθρωση του περιοδικού πίνακα σε τομείς.....	27
2.5. Δυναμικό ιονισμού των στοιχείων.....	28
2.6. Ηλεκτροσυγγένεια των στοιχείων.....	30
2.7. Ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.....	31
2.8. Ακτίνες των ιόντων των στοιχείων.....	32
2.9. Μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων.....	33
Φυσικές ιδιότητες.....	33
Χημικές ιδιότητες.....	34
2.10. Πυκνότητα των στοιχείων.....	36
 <b>A-3 ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ</b> .....	 37
3.1. Εισαγωγή στην έννοια του χημικού δεσμού.....	37
3.2. Η δημιουργία του ιοντικού δεσμού.....	38
3.3. Χαρακτηριστικά των ιοντικών ή ετεροπολικών ενώσεων.....	41
3.4. Πόλωση ιόντων.....	42
Πολωτική ικανότητα κατιόντος.....	43
3.5. Δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού.....	44
3.6. Μοριακά τροχιακά.....	45

3.7.	Δεσμικά, αντιδεσμικά και αδεσμικά μοριακά τροχιακά .....	46
3.8.	σ μοριακά τροχιακά .....	47
3.9.	π μοριακά τροχιακά .....	49
3.10.	Πόλωση του ομοιοπολικού δεσμού και διπολική ροπή των μορίων .....	49
	Ιοντικός χαρακτήρας διατομικού ετεροπυρηνικού μορίου .....	52
3.11.	Ισχή του χημικού δεσμού.....	52
	Διάσπαση του ομοιοπολικού δεσμού .....	53
3.12.	Υβριδισμός.....	54
	Συμβολισμός υβριδισμένων τροχιακών.....	55
	Απεικόνιση υβριδισμένων τροχιακών.....	56
3.13.	Γεωμετρία υβριδίων.....	58
3.14.	Ο τετραεδρικός υβριδισμός στα άτομα του άνθρακα, του αζώτου και του οξυγόνου .....	60
3.15.	Ο τετραεδρικός υβριδισμός του πυριτίου .....	61
3.16.	Ημιπολικός δεσμός.....	62
3.17.	Συντονισμός ή μεσομέρεια.....	63
3.18.	Δυνάμεις van der Waals.....	65
3.19.	Συνέπειες της ύπαρξης των δυνάμεων διασποράς.....	66
3.20.	Δεσμός υδρογόνου.....	68
	Ενέργεια και συνέπειες του δεσμού υδρογόνου.....	69
3.21.	Μεταλλικός δεσμός.....	70
	Εξήγηση του μεταλλικού δεσμού με τη θεωρία των "ελευθέρων" ηλεκτρονίων.....	72
3.22.	Γενικά για τους κρυστάλλους.....	74
	Ομοιοπολικοί κρυστάλλοι.....	75
<b>A-4</b>	<b>ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ.....</b>	<b>77</b>
4.1.	Εισαγωγή.....	77
4.2.	Εσωτερική ενέργεια χημικού συστήματος.....	78
4.3.	Ενθαλπία χημικού συστήματος.....	79
4.4.	Νόμος του Hess.....	80
4.5.	Νόμος των Lavoisier - Laplace .....	81
4.6.	Ταχύτητα χημικής αντίδρασης.....	81
4.7.	Επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων στην ταχύτητα της χημικής αντίδρασης.....	83
	Επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα ομογενών αντιδράσεων.....	83
	Επίδραση της συγκέντρωσης στην ταχύτητα ετερογενών αντιδράσεων.....	84
4.8.	Τάξη της αντίδρασης.....	84
4.9.	Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Ενέργεια ενεργοποίησης.....	86
4.10.	Κατάλυση .....	88
4.11.	Σημασία της ταχύτητας της αντίδρασης και του ρόλου των καταλυτών.....	89
4.12.	Χημική ισορροπία.....	90
	Μονόδρομες και αμφίδρομες αντιδράσεις.....	90
	Νόμος της δράσης των μαζών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.....	92
4.13.	Επίδραση της μάζας στη χημική ισορροπία .....	93
4.14.	Επίδραση της θερμοκρασίας στη χημική ισορροπία .....	94
4.15.	Ετερογενής χημική ισορροπία .....	95
4.16.	Ο νόμος της δράσης των μαζών στην ετερογενή ισορροπία.....	97
4.17.	Αρχή του Le Chatelier και σημασία της.....	99

<b>A-5 ΟΞΕΑ, ΒΑΣΕΙΣ, ΑΛΑΤΑ</b> .....	101
5.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	101
Η έννοια του διαλύματος.....	101
Διαλυτότητα.....	101
Ηλεκτρολύτες.....	102
Ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων.....	102
5.2. Τρόποι έκφρασης της σύστασης των διαλυμάτων.....	103
Μοριακότητα κατ' όγκον, M (molarity).....	103
Κανονικότητα, N (normality).....	103
Τυπικότητα, F, (formality).....	103
Μοριακότητα κατά βάρος, m (molality).....	104
Σύσταση επί τοις εκατό, %.....	104
Συγκέντρωση σε γραμμομοριακό κλάσμα, $N_A$ .....	104
5.3. Γενικά για τα οξέα και τις βάσεις.....	105
5.4. Ισχή οξέων και βάσεων.....	106
5.5. Νόμος της αραιώσης ή νόμος του Ostwald.....	108
5.6. Άλλοι ορισμοί για τα οξέα και τις βάσεις.....	109
Οξέα-βάσεις κατά Brønsted-Lowry.....	109
Ξέα-βάσεις κατά Lewis.....	109
5.7. Αυτοδιάσταση και γινόμενο ιόντων του ύδατος.....	110
5.8. Η έννοια του pH.....	111
5.9. Εξουδετέρωση.....	112
5.10. Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία.....	114
Ηλεκτρολυτικοί δείκτες.....	115
5.11. Η σημασία των όρων οξέα και βάσεις στη γεωλογία.....	116
5.12. Ο όξινος και βασικός χαρακτήρας στα μαγματικά πετρώματα.....	117
5.13. Ρυθμιστικά διαλύματα - Ορισμός.....	119
Ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος - οξικού νατρίου.....	119
Ρυθμιστικό διάλυμα υδατικής αμμωνίας - χλωριούχου αμμωνίου.....	120
5.14. Εξίσωση Henderson-Hasselbalch των ρυθμιστικών διαλυμάτων.....	120
5.15. Ρυθμιστικά διαλύματα του ωκεανίου ύδατος.....	121
5.16. Αμφολύτες.....	122
5.17. Υδρόλυση.....	123
Υδρόλυση των αλάτων.....	124
5.18. Σταθερά υδρόλυσης και βαθμός υδρόλυσης των αλάτων.....	125
α. Άλατα προερχόμενα από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις.....	125
β. Άλατα προερχόμενα από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις.....	126
5.19. Υδρόλυση των πυριτικών ορυκτών και πετρωμάτων.....	127
5.20. pH φυσικών υδάτων.....	128
5.21. Γινόμενο διαλυτότητας.....	130
Επίδραση κοινού ιόντος - εξαλάτωση.....	133
5.22. Η σημασία του γινομένου διαλυτότητας στη καθίζηση των υδροξειδίων των μετάλλων.....	134
5.23. Ενεργότητα - ιονική ισχή.....	135
<b>A-6 ΟΞΕΙΔΩΣΗ - ΑΝΑΓΩΓΗ</b> .....	138
6.1. Εισαγωγικές έννοιες.....	138
Αριθμός οξειδωσης.....	139
6.2. Ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία.....	141
Δυναμικό ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου.....	141
6.3. Πρότυπο ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο υδρογόνου.....	142

6.4.	Κανονικό δυναμικό ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου.....	143
	Παραδείγματα.....	144
6.5.	Γαλβανικά στοιχεία.....	146
	Στοιχείο του Daniel.....	146
6.6.	Κανονικό δυναμικό στοιχείου.....	148
	Σημασία του κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου.....	149
6.7.	Ηλεκτρόδια ή ημιστοιχεία οξειδοαναγωγής (redox).....	149
6.8.	Σημασία του δυναμικού οξειδοαναγωγής στη γεωλογία.....	152
	Δυναμικό περιβάλλοντος.....	152
6.9.	Οριακές τιμές Eh του φυσικού ύδατος.....	154
6.10.	Σημασία του Eh. Διαγράμματα Eh - pH.....	155
	Διαγράμματα Eh - pH.....	156
<b>A-7</b>	<b>ΣΥΜΠΛΟΚΑ</b> .....	158
7.1.	Γενικές έννοιες και ορισμοί.....	158
7.2.	Θεωρία Wemer.....	160
7.3.	Φύση του δεσμού στα σύμπλοκα. Γενικά για τη θεωρία σθένους - δεσμού.....	161
7.4.	Ηλεκτρονική διαμόρφωση των ενώσεων συναρμογής.....	162
	Σύμπλοκα Fe(0).....	162
	Σύμπλοκα Fe(II).....	163
	Σύμπλοκα Fe(III).....	163
7.5.	Κατηγορίες συμπλόκων.....	164
7.6.	Θερμοδυναμική σταθερότητα των συμπλόκων.....	165
7.7.	Στερεοχημική δομή των συμπλόκων.....	166
7.8.	Ισομέρεια στις σύμπλοκες ενώσεις.....	168
	Γεωμετρική ισομέρεια.....	168
	Ισομέρεια δομής.....	169
7.9.	Θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών.....	170
7.10.	Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.....	170
7.11.	Χρώμα των ενώσεων των μεταβατικών στοιχείων.....	174
	Παράδειγμα θεικού χαλκού.....	175
	Περίπτωση θεικού ψευδαργύρου.....	175

## B ΜΕΡΟΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΓΕΩΛΟΓΩΝ

<b>B-1 Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΓΗΣ.....</b>	<b>3</b>
1.1. Γενικά .....	3
1.2. Μέση πυκνότητα της Γης.....	3
1.3. Οι σεισμικές ενδείξεις.....	4
1.4. Ενδείξεις από τους μετεωρίτες.....	5
1.5. Αδράνεια περιστροφής της Γης.....	6
1.6. Ο φλοιός της Γης.....	8
1.7. Ο μανδύας της Γης.....	10
1.8. Ο πυρήνας της Γης.....	11
<b>B-2 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....</b>	<b>12</b>
2.1. Η κατανομή των στοιχείων στο φλοιό της Γης.....	12
2.2. Κατανομή των χημικών στοιχείων στην υδρόσφαιρα.....	17
Η υδρόσφαιρα πηγή χημικών ουσιών.....	17
2.3. Μηχανισμοί συσσώρευσης των χημικών ουσιών στην υδρόσφαιρα.....	18
Μηχανικός μηχανισμός συσσώρευσης.....	18
Χημικός μηχανισμός συσσώρευσης.....	19
Βιολογικός μηχανισμός συσσώρευσης.....	19
Ιδιόμορφη συσσώρευση ανοργάνων υλικών στον πυθμένα των θαλασσών.....	19
2.4. Χημικές ουσίες στην υφαλοκρηπίδα.....	20
2.5. Χημικές ουσίες στις ηπειρωτικές κατωφέρειες.....	20
2.6. Χημικές ουσίες στον πυθμένα των ωκεανών.....	21
2.7. Χημικές ουσίες διαλυμένες στο θαλάσσιο ύδωρ.....	21
2.8. Η γεωχημική ταξινόμηση των χημικών στοιχείων.....	22
Φυσικοχημικά κριτήρια για τη γεωχημική ταξινόμηση των στοιχείων.....	23
2.9. Ο ρόλος της ζώσας ύλης στην κατανομή των χημικών στοιχείων στο φλοιό της Γης.....	25
2.10. Χημική (διοχημική) δράση της ζώσας ύλης, με γεωλογικό ενδιαφέρον.....	26
Δημιουργία ιζημάτων καθορισμένης χημικής σύστασης.....	27
Βιογενής αποσύνθεση ορυκτών και πετρωμάτων.....	27
Μεταβολή του Eh και του pH.....	27
2.11. Τα διόφιλα στοιχεία.....	27
2.12. Η συμβολή της διαστημικής γεωλογικής έρευνας.....	29
<b>B-3 ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ.....</b>	<b>31</b>
3.1. Ισοτοπική αναλογία.....	31
3.2. Διεργασίες που προκαλούν μεταβολή στην ισοτοπική αναλογία.....	32
Διαχωρισμός ισοτόπων με ιοντοανταλλαγή.....	32
Διαχωρισμός ισοτόπων με διάχυση.....	33
Ο ρόλος της κλασματικής κρυστάλλωσης και της ανακρυστάλλωσης στο διαχωρισμό ισοτόπων.....	33
3.3. Τα ισότοπα του άνθρακα. Η ισοτοπική αναλογία $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ και η σημασία της.....	33
Ο ραδιόανθρακας.....	35



3.4. Τα ισότοπα του μολύβδου και η σημασία τους.....	36
3.5. Τα ισότοπα του σιδήρου. Η ισοτοπική αναλογία $^{54}\text{Fe}$ και η σημασία της.....	37
3.6. Τα ισότοπα του ρουβιδίου και του στρόντιου και η σημασία τους.....	37
Ρουβίδιο, $^{87}\text{Rb}$ .....	37
Στρόντιο, $^{88}\text{Sr}$ .....	37
Στρόντιο-90.....	38
3.7. Σύσταση και ισοτοπική αναλογία στο διαστρικό χώρο.....	39
Σύσταση των διαστρικών νεφών.....	39
Ισοτοπική αναλογία των στοιχείων στα διαστρικά νέφη.....	39
<b>B-4 ΥΔΡΟΓΟΝΟ</b> .....	41
4.1. Γενικά.....	41
4.2. Ισότοπα του υδρογόνου.....	41
4.3. Συμπεριφορά του υδρογόνου.....	43
Φυσική συμπεριφορά του υδρογόνου.....	43
Χημική συμπεριφορά του υδρογόνου.....	43
4.4. Είδη υδρογονιδίων.....	43
Ομοιοπολικά υδρογονίδια.....	43
Αλατοειδή υδρογονίδια.....	44
4.5. Σχηματισμός εφυδατωμένου πρωτονίου.....	44
4.6. Ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο.....	45
4.7. Υδρογόνο εν τω γεννάσθαι.....	46
4.8. Παρασκευές υδρογόνου.....	47
4.9. Αποθήκευση και χρήσεις του υδρογόνου.....	48
Στοιχείο καύσης με υδρογόνο.....	48
Υδρογονοκίνηση.....	49
<b>B-5 ΟΞΥΓΟΝΟ</b> .....	51
5.1. Γενικά.....	51
5.2. Φυσική και χημική συμπεριφορά του οξυγόνου.....	51
5.3. Μεταλλικά ή ιοντικά οξείδια.....	53
5.4. Ομοιοπολικά οξείδια.....	53
5.5. Εξήγηση του οξεογόνου χαρακτήρα των οξειδίων.....	55
5.6. Ταξινόμηση των οξειδίων.....	56
Κανονικά οξείδια.....	56
Υποξείδια.....	56
Υπεροξείδια.....	56
Σουπεροξείδια.....	57
Μικτά οξείδια.....	57
Μη στοιχειομετρικά οξείδια.....	57
5.7. Παραγωγή του οξυγόνου.....	57
5.8. Σημασία του οξυγόνου.....	58
5.9. Το όζον.....	58
<b>B-6 ΥΔΩΡ</b> .....	60
6.1. Γενικά.....	60
6.2. Φυσική συμπεριφορά του ύδατος.....	60
6.3. Το ύδωρ ως διαλύτης, γενικά. Ενέργεια εφυδάτωσης και ενέργεια πλέγματος.....	64
Μηχανισμός της διάλυσης άλατος στο ύδωρ.....	65

6.4.	Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα.....	66
6.5.	Επίδραση της θερμοότητας στη διαλυτότητα των αλάτων.....	68
6.6.	Χημική συμπεριφορά του ύδατος.....	70
	Θερμική διάσπαση του ύδατος.....	70
	Οξειδωτική και αναγωγική δράση του ύδατος.....	70
6.7.	Φυσικοχημική συμπεριφορά του ύδατος.....	72
	Διαλύματα αερίων στο ύδωρ.....	72
	Διαλύματα μη πτητικών ουσιών στο ύδωρ.....	73
	Ωσμωτική πίεση.....	74
6.8.	Τα μόρια του ύδατος ως δομικές μονάδες.....	75
6.11.	Βαρύ ύδωρ.....	77
<b>B-7 ΦΥΣΙΚΟ ΝΕΡΟ.....</b>		<b>78</b>
7.1.	Γενικά.....	78
7.2.	Προμήθεια νερού για αστικές και βιομηχανικές ανάγκες.....	79
7.3.	Ξένες ουσίες στο φυσικό νερό και προδιαγραφές για το πόσιμο νερό.....	80
7.4.	Σκληρότητα του νερού.....	82
7.5.	Κλίμακες σκληρότητας.....	83
7.6.	Διεργασίες στο φυσικό νερό που προορίζεται ως πόσιμο.....	85
	Γενικά.....	85
	Προκατεργασία για τον καθαρισμό του νερού.....	85
7.7.	Μηχανικός καθαρισμός του νερού.....	86
7.8.	Χημικός καθαρισμός του νερού.....	87
7.9.	Αποσκλήρυνση.....	87
	α. Αποσκλήρυνση με χημικά αντιδραστήρια.....	87
	β. Αποσκλήρυνση με ιοντοανταλλαγή.....	88
7.10.	Αφαλάτωση (απιονισμός).....	89
	Αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.....	90
	α. Ακαριαιία εξάτμιση.....	91
	β. Αντίστροφη ώσμωση.....	92
7.11.	Προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού.....	93
7.12.	Μεταλλικό νερό - Ιαματικές πηγές.....	94
	Μεταλλικό νερό.....	94
	Ιαματικές πηγές.....	94
7.13.	Γενικά για τη ρύπανση του νερού.....	95
7.14.	Ρύπανση του νερού με ανόργανα συστατικά.....	96
	Υδράργυρος.....	96
	Μόλυβδος.....	96
	Ραδιενεργά υλικά.....	97
	Λιπάσματα.....	97
7.15.	Ρύπανση του νερού με οργανικά συστατικά.....	98
	Απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο.....	98
	Οργανικές ενώσεις τεχνητής προέλευσης.....	99
	Απορρυπαντικά.....	99
	Γεωργικά φάρμακα.....	99
7.16.	Ρύπανση του νερού με αργό πετρέλαιο και λιπαντικά.....	100
7.17.	Θερμική μόλυνση του νερού.....	101
7.18.	Βιολογικός καθαρισμός λυμάτων.....	101
7.19.	Απολύμανση του νερού.....	101
<b>B-8 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....</b>		<b>103</b>
8.1.	Σύσταση της ατμόσφαιρας.....	103

8.2.	Ο ρόλος του όζοντος στην ατμόσφαιρα.....	104
8.3.	Ρύπανση της ατμόσφαιρας.....	106
	Διοξείδιο του άνθρακα.....	106
	Μονοξείδιο του άνθρακα.....	107
	Υδρογονάνθρακες.....	108
	Smog-Φωτοχημική ρύπανση.....	109
	Οξείδια αζώτου.....	110
	Διοξείδιο του θείου.....	111
8.4.	Η καταστροφή των μαρμάρινων μνημείων.....	112
<b>B-9</b>	<b>ΠΥΡΙΤΙΟ</b> .....	114
9.1.	Γενικά.....	114
9.2.	Παρασκευή του πυριτίου.....	114
9.3.	Χημική συμπεριφορά του πυριτίου.....	115
9.4.	Δομή των πυριτικών ενώσεων.....	116
	Ορθοπυριτικά ανιόντα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .....	116
	Ανιόντα τύπου $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .....	117
	Κυκλικά ανιόντα του τύπου $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ , $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ και $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ .....	117
	Γραμμικά ανιόντα του τύπου $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ και $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ .....	118
	Δυδιάστατα φυλλόμορφα ανιόντα του τύπου $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ .....	119
9.5.	Διοξείδιο του πυριτίου.....	119
9.6.	Πυριτικά οξέα και τα άλατά τους.....	122
	Silica gel.....	122
9.7.	Τα πυριτικά ορυκτά.....	123
9.8.	Τα πυριτικά ορυκτά σαν πρώτες ύλες.....	124
	9.8.1. Υάλουργία.....	124
	Είδη γυαλιού.....	125
	9.8.2. Κεραμική.....	126
	Πυρίμαχα υλικά.....	126
	Όξινα πυρίμαχα υλικά.....	126
	Βασικά πυρίμαχα υλικά.....	127
	Ουδέτερα πυρίμαχα υλικά.....	127
	9.8.3. Τσιμέντο.....	127
9.9.	Σιλάνια-Σιλικόνες.....	128
	Σιλικόνες.....	129
	Χρήσεις και προϊόντα σιλικονών.....	130
<b>B-10</b>	<b>ΑΡΓΙΛΙΟ</b> .....	131
10.1.	Γενικά.....	131
10.2.	Μεταλλεύματα αλουμινίου.....	131
10.3.	Ισότοπα του αργιλίου.....	132
10.4.	Αλουμίνα.....	132
10.5.	Πολύτιμοι λίθοι.....	133
	Χαρακτηριστικά πολύτιμων λίθων.....	133
	Εξήγηση του χρώματος των πολύτιμων λίθων.....	134
10.6.	Παραγωγή του αλουμινίου.....	137
10.7.	Χημική συμπεριφορά του αργιλίου.....	138
10.8.	Σύμπλοκα του αργιλίου.....	139
	Σύνθεση φυλλοπυριτικών ενώσεων.....	139
	Ένυδρα σύμπλοκα του αργιλίου.....	140
10.9.	Χρήσεις του αλουμινίου.....	141

Χρώματα του αλουμινίου.....	141
Τσιμέντο αλουμίνας.....	142
10.10. Ανίχνευση αργιλίου.....	142
<b>B-11 ΣΙΔΗΡΟΣ.....</b>	<b>144</b>
11.1. Γενικά.....	144
Ισότοπα του σιδήρου.....	144
11.2. Μορφές σιδήρου.....	145
11.3. Χημική συμπεριφορά του σιδήρου.....	145
11.4. Μεταλλεύματα του σιδήρου.....	146
11.5. Μεταλλουργία του σιδήρου.....	147
Περιγραφή της υψικαμίνου.....	148
Χημικές μετατροπές στην υψικάμινο.....	149
11.6. Χυτοσίδηρος.....	150
Είδη χυτοσιδήρου.....	150
Η επίδραση του φωσφόρου και του θείου στις ιδιότητες του χυτοσί- δηρου.....	151
11.7. Χάλυβας.....	151
11.8. Ειδικόι χάλυβες.....	153
11.9. μαλακός σίδηρος.....	153
11.10. Ο σίδηρος in vino.....	153
11.11. Ανίχνευση του σιδήρου.....	154
<b>B-12 ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....</b>	<b>155</b>
12. 1. Γενικά.....	155
Μορφές του άνθρακα.....	155
12.2. Χημική συμπεριφορά του άνθρακα.....	155
12.3. Αδάμας.....	156
Δομή του αδάμαντα.....	156
Ιδιότητες του αδάμαντα.....	157
12.4. Κατηγορίες αδαμάντων.....	157
12.5. Προέλευση και χρήσεις αδαμάντων.....	158
12.6. Γραφίτης.....	159
Δομή του γραφίτη.....	159
Ιδιότητες του γραφίτη.....	160
Προέλευση, παρασκευή και χρήσεις του γραφίτη.....	160
12.7. Ορυκτοί άνθρακες ή γαιάνθρακες.....	161
Κριτήρια αξιολόγησης των ορυκτών ανθράκων.....	162
Θερμογόνα δύναμη.....	162
Πηκτικά συστατικά.....	163
12.8. Οξειδία του άνθρακα.....	163
Μονοξείδιο του άνθρακα.....	163
Διοξείδιο του άνθρακα και ανθρακικό οξύ.....	164
<b>B-13 ΑΛΚΑΛΙΑ Ή ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΑ.....</b>	<b>165</b>
13.1. Γενικά.....	165
13.2. Προέλευση των αλκαλιμετάλλων.....	166
13.3. Κατανομή και βιολογική σημασία των αλκαλιμετάλλων.....	167
13.4. Παραγωγή αλκαλιμετάλλων.....	168
13.5. Χημική συμπεριφορά αλκαλιμετάλλων.....	168
13.6. Προσδιορισμός των αλκαλιμετάλλων – Φλογοφωτομετρία.....	169

<b>B-14 ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΓΑΙΕΣ Ή ΓΑΙΑΛΚΑΛΙΑ</b> .....	170
14.1. Γενικά.....	170
14.2. Προέλευση.....	171
14.3. Χημική συμπεριφορά του θηρυλλίου, του μαγνησίου και των ενώσεών τους.....	173
14.4. Ανίχνευση αλκαλικών γαιών.....	175
<b>B-15 ΟΜΑΔΕΣ 13 έως 18</b> .....	176
15.1. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 13 (ή IIIA) ομάδας.....	176
15.2. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 14 (ή IVA) ομάδας.....	178
15.2.1 Προέλευση και παρασκευή των στοιχείων της 14 (ή IVA) ομάδας.....	179
Μέθοδοι παρασκευής.....	180
15.3. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 15 (ή VA) ομάδας.....	181
Άζωτο, Φωσφόρος, Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο.....	181
15.3.1 Προέλευση – Παρασκευές.....	182
Παραγωγή αζώτου.....	183
15.3.2. Ενώσεις του αζώτου.....	184
15.4. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 16 (ή VIA) ομάδας.....	185
Οξυγόνο, Θείο, Σελήνιο, Τελούριο, Πολόνιο.....	186
15.4.1. Προέλευση και εξαγωγή του θείου.....	187
15.4.1. Μορφές και συμπεριφορά του στοιχειακού θείου.....	188
15.4.2. Μορφές σελήνιου και τελλούριου.....	190
15.4.3. Ενώσεις του θείου.....	190
15.5. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 17 (ή VIIA) ομάδας.....	192
(Αλογόνα) Φθόριο, Χλώριο, Βρώμιο, Ιώδιο, Ασάτιο.....	192
15.5.1. Προέλευση.....	193
15.5.2. Ιδιότητες των υδρογονιδίων των αλογόνων.....	194
15.6. Γενικά χαρακτηριστικά των στοιχείων της 18 (ή VIIIA) ομάδας.....	194
(Αδρανή ή Ευγενή αέρια).....	194
Ήλιο, Νέο, Αργό, Κρυπτό, Ξένο, Ραδόνιο.....	194
15.6.1. Προέλευση – Ιδιότητες.....	195
<b>B-16 ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ</b> .....	198
16.1. Γενικά για τα μεταβατικά στοιχεία.....	198
16.1.1. Τα μεταβατικά στοιχεία in vivo.....	199
16.2. Ομάδα 11 (ή IB).....	199
Χαλκός, Άργυρος, Χρυσός.....	199
Γενικά για τα στοιχεία της 11 (ή IB) ομάδας.....	199
16.3. Ομάδα 12 (ή IIB).....	201
Ψευδάργυρος, Κάδμιο, Υδράργυρος.....	201
Γενικά για τα στοιχεία της 12 (ή IIB) ομάδας.....	201
16.4. Ομάδα 3 (ή IIIB).....	202
Σκάνδιο, Ύττιο, Λανθάνιο, Ακτίνιο.....	203
(Ακτινίδες, Λανθανίδες).....	203
Γενικά για τα στοιχεία της 3 (ή IIIB) ομάδας.....	203
16.4.1. Γενικά για τις λανθανίδες.....	204
16.4.2. Γενικά για τις ακτινίδες.....	207
16.5. Ομάδα 4 (ή IVB) ομάδα.....	207
Τιτάνιο, Ζιρκόνιο, Άφνιο, Στοιχείο 104.....	207
Γενικά για τα στοιχεία της 4 (ή IVB) ομάδας.....	207

16.6.	Ομάδα 5 (ή VB).....	209
	Βανάδιο, Νιόβιο, Ταντάλιο, Στοιχείο 105.....	209
	Γενικά για τα στοιχεία της 5 (ή VB).....	209
16.7.	Ομάδα 6 (ή VIB).....	210
	Χρόμιο, Μολυβδαίνιο, Βολφράμιο.....	210
	Γενικά για τα στοιχεία της 6 (ή VIB) ομάδας.....	210
16.8.	Ομάδα 7 (ή VIIB).....	211
	Μαγγάνιο, Τεχνητό, Ρήνιο.....	211
	Γενικά για τα στοιχεία της 7 (ή VIIB) ομάδας.....	211
16.9.	Ομάδες 8, 9 και 10 (ή η τρίστηλη ομάδα VIII).....	212
	Σίδηρος, Κοβάλτιο, Νικέλιο, Ρουθήνιο, Ρόδιο, Παλλάδιο, Όσμιο, Ιρίδιο, Λευκόχρυσος.....	212
	16.9.1. Γενικά για τα μέταλλα των ομάδων 8, 9 και 10 (ή τα μέταλλα της ομάδας VIII).....	212
	16.9.2. Γενικά για το σίδηρο, το κοβάλτιο και το νικέλιο.....	213
	16.9.3. Γενικά για τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου ή τα πλατι- νοειδή.....	214
16.10.	Τα οξειδία των μεταβατικών μετάλλων.....	216
	Γενικά.....	216
	Οξειδία με δομή σπινελίου ή σπινέλιοι.....	217
	Ευρετήριο ονομάτων.....	221
	Ευρετήριο όρων.....	223

*A' ΜΕΡΟΣ*

**Γενική Χημεία**

**Γεωλόγων**

**Δημ. Α. Χαριστός**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος  
Χημείας  
Σχολής Θετικών Επιστημών  
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου  
Θεσσαλονίκης

**Γεωρ. Εμ. Μανουσάκης**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας  
Σχολής Θετικών Επιστημών  
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου  
Θεσσαλονίκης

## A-1 ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ

### 1.1. Εισαγωγή στη δομή του ατόμου

Η άποψη ότι η ύλη αποτελείται από μεγάλο αριθμό πολύ μικρών, μη ορατών, σωματιδίων που ονομάζονται **άτομα**, διατυπώθηκε ήδη στους κλασσικούς χρόνους από το Λεύκιππο και το Δημόκριτο. Η άποψη όμως αυτή απετέλεσε φιλοσοφική θεωρία και δε συνοδεύτηκε από προσπάθεια να συσχετισθεί με παρατηρήσεις φυσικών φαινομένων. Ο Αριστοτέλης, που εισήγαγε την παρατήρηση και την επιστημονική ανάλυση, δεν υιοθέτησε αυτές τις απόψεις και αντιπρότεινε ότι η ύλη είναι συνεχής.

Η απαρχή της επιστημονικής έρευνας της δομής του ατόμου έγινε από τους φυσικούς φιλοσόφους της Αναγέννησης και των μετέπειτα χρόνων όπως ο G. Galileo, ο I. Newton, ο R. Boyle κ.ά. Σημαντικά θεωρητικά και πειραματικά στηρίγματα για τη μελέτη της δομής του ατόμου προέκυψαν από τη μακροχρόνια ερευνητική δραστηριότητα του M. Lomonosov και του A.L. Lavoisier, ενώ πιο συγκεκριμένες απόψεις επί της δομής του ατόμου παρουσίασε ο J. Dalton.

Οι εργασίες των J.L. Gay-Lussac, A. Avogadro και S. Cannizzaro συνετέλεσαν στον προσδιορισμό των ατομικών βαρών των διαφόρων στοιχείων με χημικές μεθόδους, αυτό δε ήταν ένα μεγάλο επίτευγμα της εφαρμογής επιστημονικών μεθόδων ανάλυσης και μελέτης.

Κατά τον Lavoisier **χημικά στοιχεία** είναι ουσίες που δεν μπορούν να χωρισθούν σε πιο απλές ούτε να παραχθούν από άλλες απλούστερες ενώ ο W. Prout διετύπωσε την υπόθεση πως όλα τα στοιχεία είναι διαφορετικές συμπυκνώσεις του ατόμου του υδρογόνου.

Σταθμό στη μελέτη της δομής του ατόμου αλλά και αφετηρία για τη βαθύτερη διεύδυση στο χώρο αυτό απετέλεσε η ανακάλυψη της περιοδικότητας των χημικών (D. Mendeleev 1869) και των φυσικών (L. Meyer 1870) ιδιοτήτων των στοιχείων.

### 1.2. Θεμελιώδη συστατικά του ατόμου

Τα θεμελιώδη συστατικά του ατόμου, αυτά δηλαδή που ενδιαφέρουν την κλασσική χημεία είναι: το **ηλεκτρόνιο**, το **πρωτόνιο**, και το **νετρόνιο**.



### Το ηλεκτρόνιο

Ο J. Plücker (1859) κατά τη μελέτη των καθοδικών ακτίνων εντόπισε την ύπαρξη αρνητικά φορτισμένου σωματιδίου-συστατικού της ακτινοβολίας-του **ηλεκτρονίου** (electron).

Το ηλεκτρόνιο συμβολίζεται με  $e$  ή  $e^-$  ή  $\beta^-$  και έχει στοιχειώδες φορτίο  $-1$  ( $= 4.8 \cdot 10^{-10}$  ΗΣΜ φορτίου). Σύμφωνα με τις κλασσικές απόψεις θεωρείται σωματίδιο με μάζα ίση προς το  $\frac{1}{1836}$  της μάζας του πρωτονίου. *Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στο ουδέτερο άτομο είναι ίσος προς τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα.*

Το πλήθος των ηλεκτρονίων και ο τρόπος διευθέτησης αυτών γύρω από τον πυρήνα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα της χημικής συμπεριφοράς και ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων του στοιχείου.

### Το πρωτόνιο

Το **πρωτόνιο** (proton) ανακαλύφθηκε σαν το κυριότερο συστατικό των διαλυτικών ακτίνων σε σωλήνες υψηλού κενού που περιείχαν υδρογόνο. Αποδείχθηκε ότι αυτές οι διαλυτικές ακτίνες αποτελούνται από άτομα υδρογόνου από τα οποία έγινε απόσπαση ηλεκτρονίου, δηλαδή οι διαλυτικές ακτίνες είναι **πρωτόνια**.

Το πρωτόνιο συμβολίζεται με  $p$  ή  $p^+$  ή  ${}^1_1p$  και έχει στοιχειώδες φορτίο  $+1$  και μάζα περίπου  $1^*$ . **Ο αριθμός των πρωτονίων, δηλαδή ο ατομικός αριθμός του στοιχείου συμβολίζεται με το  $Z$  προσδιορίζει τη θέση του στοιχείου στο περιοδικό πίνακα και αποτελεί την "ταυτότητα" του στοιχείου.** Οποιαδήποτε μεταβολή του αριθμού των πρωτονίων του πυρήνα συνεπάγεται μεταβολή στη φύση του στοιχείου (μεταστοιχείωση).

### Το νετρόνιο

Την ύπαρξη του νετρονίου στον πυρήνα του ατόμου προέβλεψε ο E. Rutherford σαν το προϊόν της εξουδετέρωσης ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου. Πειραματικά την ύπαρξη του νετρονίου επιβεβαίωσε ο Chadwick το 1932 ο οποίος βρήκε ότι το **νετρόνιο** (neutron) είναι σωματίδιο με μάζα περίπου 1, ελάχιστα μεγαλύτερη από τη μάζα του πρωτονίου, και φορτίο μηδέν.

Το νετρόνιο συμβολίζεται με  $n$  ή  ${}^1_0n$ .

*Τα πρωτόνια και τα νετρόνια δεν αποτελούν ξεχωριστή οντότητα αλλά εναλλάσσουν την ιδιότητά τους ταχύτατα ( $n = p^+ + e^-$ ) και συνήθως*

---

\* Σε μονάδες amu (atomic mass unit = μονάδα ατομικής μάζας,  $1 \text{ amu} = \frac{1}{12}$  του ισότοπου  ${}^{12}_6\text{C}$ ).

χαρακτηρίζονται ενιαία με τον όρο **νουκλεόνια** (nucleons). Ο αριθμός των νουκλεονίων, δηλαδή το σύνολο των πρωτονίων και των νετρονίων ενός στοιχείου, καλείται **μαζικός αριθμός ή αριθμός μάζας** και συμβολίζεται με το  $A$ . Ο ατομικός και ο μαζικός αριθμός του στοιχείου συμβολίζονται με αριθμητικούς δείκτες που αναγράφονται ο πρώτος κάτω αριστερά του χημικού συμβόλου του στοιχείου και ο δεύτερος επάνω αριστερά. Έτσι π.χ. για το στοιχείο  $X$  του οποίου ο ατομικός αριθμός είναι  $Z$  και ο μαζικός του αριθμός είναι  $A$  ο πληρέστερος συμβολισμός του θα είναι  ${}^A_ZX$ . Ο αριθμός των νετρονίων, που είναι προφανώς η διαφορά  $A - Z$ , αναγράφεται άνω δεξιά του συμβόλου του στοιχείου και χρησιμοποιείται σε πολύ λίγες περιπτώσεις.

Η μελέτη των ραδιενεργών ουσιών οδήγησε στο συμπέρασμα ότι *κάθε στοιχείο μπορεί να εμφανισθεί με τη μορφή διαφόρων ατομικών ειδών τα οποία χαρακτηρίζονται ενιαία με τον όρο **νουκλίδια** (nuclides). Τα ατομικά αυτά είδη (νουκλίδια) έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, δηλαδή τον ίδιο ατομικό αριθμό αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων και ονομάζονται **ισότοπα νουκλίδια** ή απλώς **ισότοπα** (isotopes).*

Το στοιχείο υδρογόνο, για παράδειγμα, έχει τρία ισότοπα: το κοινό υδρογόνο  ${}^1_1\text{H}$  του οποίου ο πυρήνας αποτελείται από ένα πρωτόνιο, το **δευτέριο**  ${}^2_1\text{H}$  ή  ${}^2_1\text{D}$  του οποίου ο πυρήνας περιλαμβάνει ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο και το **τρύτιο**  ${}^3_1\text{H}$  ή  ${}^3_1\text{T}$  του οποίου ο πυρήνας περιλαμβάνει ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια.

Το στοιχείο ήλιο,  $\text{He}$ , είναι γνωστό ότι έχει τρία ισότοπα: το  ${}^3_2\text{He}$  ή ήλιο-3, το  ${}^4_2\text{He}$  ή ήλιο-4 και το  ${}^6_2\text{He}$  ή ήλιο-6.

Το φυσικό χλώριο αποτελείται κατά 75,58% από το ισότοπο  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  και κατά 24,4% από το ισότοπο  ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ . Σαν συνέπεια αυτής της αναλογίας προκύπτει μέση τιμή ατομικού βάρους 35,457.

Τα ισότοπα νουκλίδια έχουν προφανώς τις ίδιες χημικές και φυσικές ιδιότητες. Εμφανίζουν μεταξύ τους μικρές μόνο ποσοτικές διαφορές στις ιδιότητες εκείνες που εξαρτώνται από τη μάζα τους. *Τα νουκλίδια τα οποία έχουν τον ίδιο μαζικό αριθμό αλλά διαφορετικό ατομικό αριθμό καλούνται **ισοβαρή** (isobars). Ισοβαρή είναι π.χ. το βηρύλλιο-10,  ${}^{10}_4\text{Be}$  και το βόριο-10,  ${}^{10}_5\text{B}$ .*

*Τα νουκλίδια τα οποία έχουν τον ίδιο αριθμό νετρονίων αλλά διαφορετικό ατομικό αριθμό καλούνται **ισότονα** (isotones). Ισότονα είναι π.χ. το δευτέριο με το ήλιο-3, το τρύτιο με το ήλιο-4 κλπ.*

Ο αριθμός των νετρονίων σε σχέση με τον αριθμό των πρωτονίων προσδιορίζει τη σταθερότητα του πυρήνα. Σε μια ομάδα ισωτόπων πιο σταθεροί είναι οι πυρήνες που ο λόγος νετρονίων : πρωτονίων ( $n : p$ ) έχει ορισμένη τιμή. Η τιμή αυτή του λόγου  $n:p$  είναι περίπου η μονάδα για τα

ελαφρότερα στοιχεία και φθάνει την τιμή 1,6 περίπου στα βαρύτερα. Στις περιπτώσεις όπου ο λόγος  $n:p$  έχει τιμή μεγαλύτερη ή μικρότερη οι πυρήνες των στοιχείων είναι κατά κανόνα ασταθείς τα δε νουκλίδια ονομάζονται **ραδιενεργά ισότοπα** (radioactive isotopes) ή **ραδιοϊσότοπα**.

Το ηλεκτρόνιο, το πρωτόνιο και το νετρόνιο είναι συστατικά των ατόμων όλων των στοιχείων, εκτός του ατόμου του κοινού υδρογόνου  ${}^1\text{H}$  το οποίο στερείται νετρονίου.

Ο Ε. Rutherford μετά από μακρόχρονη ερευνητική προσπάθεια (1903-1912) απέδειξε ότι η μάζα του ατόμου, δηλαδή τα πρωτόνια και τα νετρόνια, είναι συγκεντρωμένη στον πυρήνα ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε εξαιρετικά μεγάλο χώρο\*. Ο τρόπος διευθέτησης των θεμελιωδών συστατικών στο άτομο παρομοιάζεται με το ηλιακό σύστημα όπου τη θέση του ηλίου κατέχει ο πυρήνας του ατόμου και την θέση των πλανητών τα ηλεκτρόνια (πλανητοηλεκτρόνια). Η τροχιά των ηλεκτρονίων, όπως και η τροχιά των πλανητών, είναι καθορισμένη.

### 1.3. Το ατομικό πρότυπο του Bohr

Το επόμενο βήμα στη μελέτη της ατομικής δομής ήταν η διερεύνηση του τρόπου διευθέτησης των ηλεκτρονίων.

Η ανάλυση του φάσματος του ατομικού υδρογόνου έδειξε ότι το φάσμα δεν είναι συνεχές αλλά αποτελείται από ομάδες χαρακτηριστικών γραμμών (γραμμικό φάσμα). Οι συχνότητες των γραμμών αυτών είναι καθορισμένες και μπορούν να μετρηθούν.

Ο Ν. Bohr (1913) για να εξηγήσει την εμφάνιση των γραμμών στο φάσμα του ατόμου του υδρογόνου και μάλιστα σε περιορισμένο αριθμό συχνοτήτων, εισήγαγε νέα θεωρία επεκτείνοντας την κβαντική θεωρία του φωτός (Max Planck 1900) στη μελέτη της δομής του ατόμου. Οι απόψεις του Ν. Bohr αναφορικά με τη διαμόρφωση του ηλεκτρονικού περιβλήματος του ατόμου (**ατομικό πρότυπο του Bohr**) είναι οι εξής:

- i. Τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές τροχιές. Υπάρχουν ορισμένες μόνο επιτρεπτές τροχιές οι οποίες πληρούν τις κβαντικές απαιτήσεις για να κινούνται τα ηλεκτρόνια.
- ii. Η ενέργεια ηλεκτρονίου που κινείται σε ορισμένη κυκλική τροχιά είναι σταθερή (σε αντίθεση με την κλασσική ηλεκτρομαγνητική θεωρία). Οι κυκλικές τροχιές ορισμένης ενέργειας ορίζουν τη στιβάδα (shell). Είναι

---

\* Η διάμετρος του ατόμου είναι της τάξης  $10^{-8}$  cm ενώ του πυρήνα  $10^{-13}$  cm δηλαδή 100.000 φορές μικρότερη.

προφανές ότι τα ηλεκτρόνια που κινούνται στην ίδια στιβάδα έχουν και την ίδια ενέργεια.

- iii. Ηλεκτρόνιο που κινείται σε ορισμένη τροχιά δεν εκπέμπει ακτινοβολία. Ακτινοβολία εκπέμπεται μόνο όταν ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από τροχιά υψηλότερης ενέργειας (μεγαλύτερης ακτίνας) σε άλλη χαμηλότερης ενέργειας (μικρότερης ακτίνας). Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση

$$\Delta E = h\nu \quad (1.1)$$

όπου  $\Delta E$  είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο τροχιών,  $h$  είναι η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Έτσι η εμφάνιση των γραμμών του φάσματος μπορεί να συνδεθεί με τις τιμές ενέργειας που έχει το ηλεκτρόνιο κινούμενο σε διαφορετικές στιβάδες καθορισμένης ενέργειας.

Ο Bohr μπόρεσε να υπολογίσει τις πιθανές τιμές ενέργειας  $E_n$  του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου με βάση τη σχέση:

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad (1.2)$$

όπου  $R$  είναι η σταθερά του Rydberg,  $c$  η ταχύτητα του φωτός,  $h$  η σταθερά του Planck και  $n$  μια παράμετρος που καλείται **κύριος κβαντικός αριθμός** και παίρνει τις τιμές  $n=1, 2, 3, 4, 5 \dots$ . Το αρνητικό σημείο προκύπτει επειδή σαν τιμή ενέργειας μηδέν θεωρείται η κατάσταση όπου το ηλεκτρόνιο δεν υφίσταται την επίδραση του πυρήνα. Η σχέση (1.2) βρρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή διαγράμματος που δίνει τις τιμές ενέργειας των στιβάδων (σχ. 1.1). Για το χαρακτηρισμό των στιβάδων χρησιμοποιούνται επίσης τα κεφαλαία γράμματα K, L, M, N, O, P, Q τα οποία αντιστοιχούν σε τιμές του  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ .

Το μοναδικό ηλεκτρόνιο στο άτομο του υδρογόνου βρίσκεται κανονικά στην στιβάδα K. Η θέση αυτή αποτελεί τη **θεμελιώδη κατάσταση** που είναι και η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Όταν το σύστημα απορροφά ενέργεια, το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και μεταπηδά σε ανώτερη στάθμη ενέργειας π.χ. στην στιβάδα L ή M (ποτέ σε ενδιάμεσες θέσεις). Επανερχόμενο στη συνέχεια σε χαμηλότερη στιβάδα εκπέμπει ακτινοβολία της οποίας η συχνότητα είναι ορισμένη (σχέση 1.2).

Ο Bohr απέδειξε ότι οι γραμμές που παρατηρούνται στην ορατή περιοχή του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου, οι γραμμές Balmer (σχ. 1.1), οφείλονται σε μεταπτώσεις διηγερμένων ηλεκτρονίων, στην στιβάδα L. Ο Lyman ανακάλυψε στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος μια ομάδα γραμμών την οποία απέδωσε σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση (στιβάδα K). Επίσης άλλες ομάδες γραμμών εντοπίστηκαν στην

του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου και των υδρογονοειδών\* αδυνατεί όμως να εξηγήσει τη **λεπτή υφή** του φάσματος, δηλαδή την ανάλυση κάθε φασματικής γραμμής του κανονικού φάσματος σε ένα αριθμό λεπτοτέρων γραμμών.

Ο A. Sommerfeld (1916) γενικεύοντας τη θεωρία του N. Bohr κατέληξε στην άποψη ότι *το ηλεκτρόνιο που κινείται σε μια ορισμένη κυκλική τροχιά, στο ατομικό πρότυπο του Bohr, μπορεί επίσης να κινείται –εκτός από την κυκλική– και σε ένα αριθμό ελλειπτικών τροχιών με παραπλήσια ενέργεια προς αυτήν της κυκλικής τροχιάς.* Η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου από μια ελλειπτική τροχιά σε άλλη είναι η αιτία του διαχωρισμού των γραμμών του φάσματος του ατόμου του υδρογόνου σε λεπτότερες γραμμές, όταν χρησιμοποιείται φασματική συσκευή μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας.

Το σύνολο των τροχιών –η κυκλική και οι ελλειπτικές τροχιές– με την ίδια ενέργεια και προφανώς με το ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό αποτελούν τη στιβάδα του ατομικού αυτού προτύπου. Κάθε μία από τις τροχιές χαρακτηρίζεται σαν υποστιβάδα. Ο συνολικός αριθμός των υποστιβάδων και των ηλεκτρονίων κάθε στιβάδας εξαρτάται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού.

## 1.5. Εξίσωση του Schrödinger

Οι απόψεις των Rutherford, Bohr και Sommerfeld για τη δομή του ατόμου και τη συμπεριφορά των πλανητοηλεκτρονίων δεν είναι σήμερα απόλυτα ικανοποιητικές. Το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο σαν κινούμενο σωματίδιο αλλά, σύμφωνα με τη **θεωρία των υλοκυμάτων** του de Broglie (1924), *το ηλεκτρόνιο έχει σωματιδιακή και κυματική φύση.*

Το κινούμενο ηλεκτρόνιο παράγει τα υλοκύματα το μήκος κύματος των οποίων δίνεται από τη σχέση

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.3)$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των υλοκυμάτων,  $m$  η μάζα του ηλεκτρονίου,  $v$  η ταχύτητά του και  $h$  η σταθερά του Planck.

Με βάση την υλοκυματική θεωρία του de Broglie, ο Schrödinger ανέπτυξε μια γενικότερη θεωρία γνωστή ως **κυματομηχανική**. Την κυματομηχανική

---

\* Υδρογονοειδή είναι τα διηγερούμενα ιόντα των ελαφρών στοιχείων από τα οποία έχουν αποσπασθεί όλα τα ηλεκτρόνια πλην ενός όπως π.χ. τα ιόντα  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ ,  $\text{Na}^{10+}$  τα οποία διαθέτουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο όπως και το άτομο του υδρογόνου.

θεωρία επεξέτεινε ο Heisenberg και την ονόμασε **κβαντομηχανική**.

Οι θεωρίες αυτές παραδέχονται ότι το φορτίο του ηλεκτρονίου δεν είναι συγκεντρωμένο στη μάζα του αλλά εκτείνεται στο γύρω της μάζας χώρο και σχηματίζει αυτό που είναι γνωστό ως **ηλεκτρονικό νέφος**. Η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους σε κάθε σημείο γύρω από τη μάζα του ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του τετραγώνου μιας κυματικής συνάρτησης γνωστής ως **συνάρτηση ψ**.

Η τιμή της συνάρτησης ψ δίνεται από τη γνωστή **εξίσωση Schrödinger**.

Στο σύστημα των καρτεσιανών συντεταγμένων (άξονες x, y, z) η εξίσωση Schrödinger έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (U - E_p) \psi = 0 \quad (1.4)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου, h η σταθερά του Planck, U η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου και E<sub>p</sub> η δυναμική του ενέργεια. Η διαφορά U - E<sub>p</sub> είναι η κινητική ενέργεια, E<sub>k</sub>, του ηλεκτρονίου.

## 1.6. Κβαντικοί αριθμοί

Όπως προκύπτει από την εξίσωση Schrödinger, οι τιμές της κυματικής συνάρτησης ψ εξαρτώνται από τιμή της ενέργειας U του ηλεκτρονίου. Επομένως δίνοντας διάφορες τιμές στην ενέργεια, προκύπτουν αντίστοιχες τιμές του ψ. Αφού όμως η τιμή του τετραγώνου της κυματικής συνάρτησης είναι το μέτρο της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους σ' ένα ορισμένο σημείο στο χώρο, είναι επόμενο ότι η τιμή ψ<sup>2</sup> θα καθορίζει και το μέγεθος και το σχήμα και τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους.

Για να προκύψει όμως ηλεκτρονικό νέφος με παραδεκτό (πραγματικό) μέγεθος, σχήμα και προσανατολισμό πρέπει να δοθούν οι σωστές τιμές ενέργειας στην εξίσωση Schrödinger. Οι πραγματικές (φυσικές) τιμές ενέργειας των ηλεκτρονίων δίνονται από τους επιτρεπούς συνδυασμούς των κβαντικών αριθμών.

Η φυσική σημασία, ο συμβολισμός και οι τιμές των τεσσάρων κβαντικών αριθμών δίνονται συνοπτικά παρακάτω.

Ο **κύριος κβαντικός αριθμός** συμβολίζεται με το n και παίρνει τις ακέραιες τιμές n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... .

Σύμφωνα με τις απόψεις του Bohr, ο n προσδιορίζει το ενεργειακό επίπεδο των ηλεκτρονίων δηλαδή την ολική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε μια

ορισμένη στιβάδα. Με βάση τη σχέση (1.2), για τιμές του  $n \geq 8$  η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου καθίσταται σχεδόν μηδενική και συνεπώς το ηλεκτρόνιο δεν υφίσταται την (ελκτική) επίδραση του πυρήνα, δηλαδή έχει αποσπασθεί από το ηλεκτρονικό περίβλημα του ατόμου.

Σύμφωνα με τις απόψεις της κυματομηχανικής ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονικού νέφους. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $n$  τόσο το ηλεκτρονικό νέφος είναι μεγαλύτερο.

**Ο δευτερεύων ή αξιμουθιακός κβαντικός αριθμός σχετίζεται με την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου**, συμβολίζεται με το  $l$  και μπορεί να πάρει τις τιμές  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$  όπου  $n$  ο κύριος κβαντικός αριθμός. Η μεγαλύτερη τιμή που μπορεί να πάρει ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι μία μονάδα πιο κάτω από την τιμή του  $n$ , δηλαδή  $l = n-1$ .

Σύμφωνα με τις απόψεις της κυματομηχανικής, κάθε τιμή του αξιμουθιακού ή δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί σε ορισμένη υποστιβάδα δηλαδή σε ορισμένο σχήμα ηλεκτρονικού νέφους ανεξάρτητα από την τιμή του κυρίου κβαντικού αριθμού. Έτσι η τιμή  $l = 0$  αντιστοιχεί σε  $s$  ηλεκτρονικά νέφη ( $s$  ατομικά τροχιακά), η τιμή  $l = 1$  αντιστοιχεί σε  $p$  ηλεκτρονικά νέφη ( $p$  ατομικά τροχιακά), η τιμή  $l = 2$  αντιστοιχεί σε  $d$  ηλεκτρονικά νέφη ( $d$  ατομικά τροχιακά) κ.λπ.

**Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός** συμβολίζεται με  $m_l$  και έχει άμεση σχέση με τον προσανατολισμό του επιπέδου κάθε ηλεκτρονικής τροχιάς ή τον προσανατολισμό κάθε ηλεκτρονικού νέφους στο χώρο. Το άνυσμα δηλαδή της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου –μέγεθος που προκύπτει από την περιφορά του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα– σχηματίζει με το άνυσμα της έντασης του εξωτερικού πεδίου ορισμένες μόνο γωνίες.

Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο αριθμός  $m_l$  είναι όλες οι τιμές του  $l$ , θετικές και αρνητικές και το μηδέν δηλαδή το σύνολο των τιμών του μαγνητικού κβαντικού αριθμού είναι  $2l + 1$ . Έτσι π.χ. για τιμή του  $l = 2$  ο  $m_l$  παίρνει τις τιμές  $+2, +1, 0, -1, -2$ .

**Ο κβαντικός αριθμός του spin,  $m_s$** . Επειδή το ηλεκτρόνιο κινείται και γύρω από τον άξονά του –spin ηλεκτρονίου– από την περιστροφή αυτή δημιουργείται μαγνητική ροπή. Η φορά της μαγνητικής ροπής εξαρτάται μόνον από τη φορά της περιστροφής του ηλεκτρονίου, δηλαδή από το αν το spin είναι δεξιόστροφο ή αριστερόστροφο (σχ. 1.2). Επομένως οι τιμές που μπορεί να πάρει ο  $m_s$  είναι μόνο δύο. Οι τιμές αυτές αναγκαστικά είναι  $+1/2$  και  $-1/2$ , επειδή πρέπει να είναι ίσες και αντίθετες και να διαφέρουν κατά μονάδα. Παρατηρείται ότι οι τιμές του  $m_s$  είναι ανεξάρτητες από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

### Σχήμα 1.2. Σπιν ηλεκτρονίων

Κατά το σχηματισμό ενός ζεύγος ηλεκτρονίων, τα δύο ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν τιμές  $m_s +1/2$  το ένα και  $-1/2$  το άλλο δηλαδή να έχουν αντιπαράλληλο spin\*.

## 1.7. Ατομικά τροχιακά

Τα τρία χαρακτηριστικά του ηλεκτρονικού νέφους (μέγεθος, σχήμα, προσανατολισμός), εξαρτώνται από την πυκνότητά του στα διάφορα σημεία του χώρου. Δηλαδή θα εξαρτώνται από την τιμή που θα έχει το τετράγωνο της κυματικής συνάρτησης  $\psi$  σε ορισμένα σημεία του χώρου. Τα σημεία αυτά του χώρου συνήθως καθορίζονται με βάση τους άξονες  $x, y, z$  του συστήματος των καρτεσιανών συντεταγμένων.

Όπως ήδη είναι γνωστό η τιμή της  $\psi$ , άρα και η  $\psi^2$ , εξαρτάται από την τιμή της ενέργειας  $U$ , που δίνεται στην εξίσωση Schrödinger. Επομένως, οι παραδεκτές τιμές της  $\psi$ , αυτές δηλαδή που πραγματικά περιγράφουν το ηλεκτρικό νέφος, θα είναι αυτές που προκύπτουν όταν δοθούν σωστές, ανταποκρινόμενες στην πραγματικότητα, τιμές ενέργειας.

Κάθε παραδεκτή λύση της εξίσωσης Schrödinger αντιπροσωπεύει ένα καθορισμένο είδος ηλεκτρονικού νέφους το οποίο ονομάζεται **ατομικό τροχιακό**. Αντί των λέξεων "ατομικό τροχιακό" χρησιμοποιείται επίσης ο συμβολισμός ΑΟ από τα αρχικά των λέξεων Atomic Orbital.

Θα πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι τα τροχιακά είναι ενεργειακές καταστάσεις. Τα τροχιακά μπορούν να υπάρχουν και χωρίς ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα αναφέρεται το ατομικό πρότυπο του Bohr του ατόμου του υδρογόνου, στο οποίο υπάρχουν όλες οι στιβάδες K, L, M, N... παρόλο που σχεδόν όλες είναι κενές από ηλεκτρόνια και το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου βρίσκεται σε μια απ' αυτές.

---

\* Η κατάσταση αυτή περικλείει υψηλότερη ενέργεια από άλλη όπου τα δύο ηλεκτρόνια είναι μονήρη (δηλαδή καθένα σε διαφορετική "θέση") και με παράλληλο spin. Γιαυτό και όταν υπάρχουν κενές "θέσεις" της ίδιας ενέργειας τα ηλεκτρόνια τείνουν να καταστούν μονήρη.



Επειδή οι κυματικές συναρτήσεις σχετίζονται απ' ευθείας με την πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο "κάπου" στο χώρο έπεται ότι αν κάποιος ήθελε να οριοθετήσει ένα χώρο στον οποίο υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο θα κατέληγε σε ένα τρισδιάστατο γεωμετρικό σχήμα το οποίο είναι το ατομικό τροχιακό. Το τροχιακό είναι ένας μαθηματικά καθορισμένος "χώρος" στον οποίο υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο.

Η οριζική επιφάνεια για ένα  $s$  ΑΟ είναι σφαίρα. Οι κυματικές συναρτήσεις για τα  $ps$  ΑΟ δείχνουν ότι, σ' αυτές, δεν υπάρχει γωνιακή εξάρτηση. Αυτό σημαίνει ότι τα  $s$  ΑΟ είναι σφαιρικής συμμετρίας.

Τα  $p$  ΑΟ έχουν σχήμα "αλτήρα" και κατευθύνονται κατά μήκος των καρτεσιανών συντεταγμένων δηλαδή των αξόνων  $x$ ,  $y$  και  $z$ . Τα σημεία  $+$  και  $-$  που φαίνονται στο σχήμα 1.3 δεν έχουν καμμία σχέση με τα φορτία αλλά με τη συμμετρία της κυματοσυνάρτησης. Η κυματοσυνάρτηση  $\psi$  δηλαδή λαμβάνει θετικές και αρνητικές τιμές το  $\psi^2$  όμως το οποίο αποτελεί μέτρο της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους είναι πάντα θετικό.

Τα  $d$  ΑΟ εμφανίζουν ποικιλία προσανατολισμών. Το  $dz^2$  ΑΟ κατευθύνεται κατά μήκος του  $z$  άξονα. Κάθε λοβός έχει συμμετρία  $+$  ενώ ο δακτύλιος γύρω από το κέντρο έχει συμμετρία  $-$ . Το  $dx^2-y^2$  ΑΟ αποτελείται από τέσσερες λοβούς που κατευθύνονται κατά μήκος των αξόνων  $x$  και  $y$ . Το  $d_{xy}$  ΑΟ βρίσκεται στο επίπεδο  $xy$  και οι τέσσερες λοβοί του διχοτομούν τις γωνίες των αξόνων  $x$  και  $y$ . Ανάλογα ισχύουν για τα τροχιακά  $d_{xz}$  και  $d_{yz}$  στα οποία οι άξονες των λοβών βρίσκονται στα επίπεδα  $xz$  και  $yz$  αντίστοιχα οι δε λοβοί διχοτομούν τις γωνίες που σχηματίζουν οι άξονες  $x$ ,  $z$  και  $y$ ,  $z$ , αντίστοιχα.

### Ενέργεια ατομικών τροχιακών

Είναι ήδη γνωστό ότι τα τροχιακά χαρακτηρίζονται από τις ενέργειές τους ή πιο σωστά αυτά τα ίδια είναι ενεργειακές καταστάσεις. Η τιμή της ενέργειας κάθε ατομικού τροχιακού έχει μεγάλη σημασία για τη χημεία, γιατί με βάση την τιμή αυτή μπορεί να προβλεφθεί η ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου συνέπεια της οποίας είναι η χημική του συμπεριφορά.

Κατά κανόνα όσο πιο μεγάλη τιμή έχει ο κύριος κβαντικός αριθμός (όσο πιο μακριά είναι το τροχιακό από τον πυρήνα) τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ενέργεια του τροχιακού. Για παράδειγμα τα  $2s$  ατομικά τροχιακά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια απ' ό,τι έχουν τα  $1s$  τροχιακά. Επίσης τα  $3p$  τροχιακά έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα  $2p$  ή  $2s$ . Προκειμένου όμως για τροχιακά που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό η ενέργειά τους αυξάνει όσο

αυξάνει η τιμή του δευτερεύοντα κβαντικού αριθμού. Δηλαδή η ενέργεια των τροχιακών αυξάνει κατά τη σειρά s, p, d, f.

Οι κανόνες αυτοί ισχύουν για τα ελαφρότερα στοιχεία, μέχρι περίπου το στοιχείο αργό (ατομικός αριθμός 18). Από κει και πέρα δεν μπορούν να εφαρμοσθούν οι παραπάνω κανόνες.

Υπάρχουν όμως εμπειρικά διαγράμματα με τα οποία μπορεί να γίνει πρόβλεψη της σχετικής ενέργειας των ατομικών τροχιακών. Ένα τέτοιο διάγραμμα ενεργειακής μεταβολής των ΑΟ δίνεται στο σχήμα 1.4. Οι αριθμοί μέσα στους κύκλους αντιπροσωπεύουν τις τιμές του κύριου κβαντικού αριθμού, τα s, p, d, f, ... τα αντίστοιχα τροχιακά, τα δε βέλη δείχνουν την προοδευτική μεταβολή της ενέργειας:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \dots$$

Οι ανωμαλίες που εμφανίζονται στη σειρά αύξησης της ενέργειας των διαφόρων ΑΟ οφείλονται κυρίως στο διαφορετικό ποσοστό προστασίας που προσφέρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων, από την επίδραση του θετικά φορτισμένου πυρήνα, στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων.

## 1.8. Βασικές αρχές ηλεκτρονικής διαμόρφωσης των στοιχείων

Όπως συμβαίνει με όλα τα “φυσικά” συστήματα, έτσι και στην περίπτωση των χημικών συστημάτων ή και των μεμονωμένων ατόμων ισχύει η εξής γενική αρχή: Ένα ατομικό σύστημα είναι τόσο πιο σταθερό όσο πιο μικρό είναι το ποσό της ενέργειας που περικλείει.

Τα άτομα ακολουθώντας τη γενική αυτή αρχή έχουν την τάση να αποκτήσουν τη μικρότερη δυνατή ενέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη ευστάθεια. Η μεγαλύτερη αυτή ευστάθεια στα άτομα αποκτάται με την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων σε τροχιακά με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια. Η αρχή αυτή είναι γνωστή σαν **αρχή δόμησης** (aufbau principle) του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων. Δηλαδή, τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε διαθέσιμα τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια. Ποιο τροχιακό είναι διαθέσιμο για να δεχτεί ηλεκτρόνια καθορίζεται από την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

Κατά την **απαγορευτική αρχή του Pauli** σ' ένα άτομο στοιχείου δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια τα οποία να έχουν και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς ίδιους. Συνέπεια της αρχής αυτής είναι ότι ένα τροχιακό δεν μπορεί να συμπεριλάβει περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια. Διότι αν μπορούσε ένα οποιοδήποτε τροχιακό να “δεχτεί”, να συμπεριλάβει, και τρίτο ηλεκτρόνιο τότε εκτός των τριών κβαντικών αριθμών που είναι

ίδιοι για ορισμένο τροχιακό, ο τέταρτος κβαντικός αριθμός του τρίτου ηλεκτρονίου θα είχε τιμή  $+1/2$  ή  $-1/2$ . Μια όμως από τις τιμές αυτές θα ήταν αναγκαστικά η ίδια με την τιμή του τέταρτου κβαντικού αριθμού του ενός από τα δύο υπάρχοντα στο τροχιακό ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια δεν θα ίσχυε η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Ο **κανόνας του Hund** λέει ότι τα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να καταλάβουν, όσο είναι επιτρεπτό, τροχιακά στα οποία το spin των ηλεκτρονίων που διευθετούνται σ' αυτά να είναι παράλληλο, της αυτής φοράς.

### Οικοδόμηση του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων

Η οικοδόμηση του ηλεκτρονικού περιβλήματος των ατόμων μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του διαγράμματος της ενεργειακής μεταβολής των ΑΟ (σχ. 1.4), της απαγορευτικής αρχής του Pauli και του κανόνα του Hund. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένο ΑΟ δίνεται με το συμβολισμό  $nAO^x$  όπου  $n$  είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, ΑΟ είναι το ατομικό τροχιακό δηλαδή  $s, p, d, f, \dots$  και  $x$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων δηλαδή  $x=0, 1$  ή  $2$ . Είναι γνωστό ότι κάθε ατομικό τροχιακό είναι χωρητικότητας δύο ηλεκτρονίων.

Η ηλεκτρονική διαμόρφωση των δέκα πρώτων στοιχείων δίνεται στον πίνακα 1.2. Τα ΑΟ παριστάνονται σχηματικά με παύλες ή με μικρούς

**Πίνακας 1.2.** Το ηλεκτρονικό περίβλημα των δέκα πρώτων στοιχείων

Στοιχείο		Κατανομή των ηλεκτρονίων					Όπως γράφεται	
Ατομικός αριθμός $Z$	Ονομασία	Σύμβολο	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>		2p <sub>z</sub>
1	Υδρογόνο	H	≠					1s <sup>1</sup>
2	Ήλιο	He	≠					1s <sup>2</sup>
3	Λίθιο	Li	≠	≠				1s <sup>2</sup> , 2s <sup>1</sup>
4	Βηρύλλιο	Be	≠	≠				1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup>
5	Βόριο	B	≠	≠	≠			1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>1</sup>
6	Άνθρακας	C	≠	≠	≠	≠		1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>2</sup>
7	Άζωτο	N	≠	≠	≠	≠	≠	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>3</sup>
8	Οξυγόνο	O	≠	≠	≠	≠	≠	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>4</sup>
9	Φθόριο	F	≠	≠	≠	≠	≠	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>5</sup>
10	Νέο	Ne	≠	≠	≠	≠	≠	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup>

κύκλους (ή με τετράγωνα) κάθε βέλος αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόνιο, η φορά του βέλους δηλώνει το spin και η τοποθέτηση των βελών αντίθετα εκφράζει το αντιπαράλληλο spin του ζεύγους των ηλεκτρονίων.

## 1.9. Ευσταθείς ηλεκτρονικές διαμορφώσεις

Ο τρόπος διεύθεσης των ηλεκτρονίων στα διάφορα ΑΟ είναι γνωστός σαν *ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου*. Από τις διάφορες δυνατές ηλεκτρονικές διαμορφώσεις που προκύπτουν με βάση την αρχή δόμησης, την αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund, οι πιο σταθερές χαρακτηρίζονται ως *ευσταθείς ηλεκτρονικές διαμορφώσεις* και είναι οι ακόλουθες:

### Διαμόρφωση ευγενών αερίων

Χαρακτηριστικό της διαμόρφωσης της ευγενών αερίων (εκτός από το στοιχείο ήλιο) είναι ότι τα s και p ΑΟ της εξωτερικής στιβάδας είναι συμπληρωμένα με οκτώ ηλεκτρόνια. Επίσης συμπληρωμένα είναι και τα ΑΟ όλων των στιβάδων με ενέργεια μικρότερη από την εξωτερική (σχ. 1.4). Τα δύο ηλεκτρόνια του ευγενούς ηλίου είναι διευθετημένα στο 1s ΑΟ.

Τυπικά παραδείγματα ατόμων που αποκτούν την ευσταθή ηλεκτρονική

**Σχ. 1.4.** Εμπειρικό διάγραμμα που δείχνει πως μεταβάλλεται η ενέργεια στα διάφορα ατομικά τροχιακά.

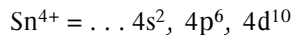
διαμόρφωση των ευγενών αερίων είναι τα αλκάλια (Li, Na, K, Rb, Cs) που έχουν την τάση να αποβάλλουν το μοναδικό τους  $ns^1$  ηλεκτρόνιο ώστε να αποκτήσουν την ηλεκτρονική διαμόρφωση του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου και τα αλογόνα (F, Cl, Br, I) που προσλαμβάνουν ένα ηλεκτρόνιο και αποκτούν την ηλεκτρονική διαμόρφωση του αμέσως επομένου (στον περιοδικό πίνακα) ευγενούς αερίου (πίνακας 1.3).

**Πίνακας 1.3.** Ευσταθείς ηλεκτρονικές διαμορφώσεις των αλογόνων και των αλκαλιμετάλλων

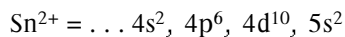
Αλογόνα	Διαμόρφωση στιβάδας σθένους ευγενούς αερίου	Αλκαλιμέταλλα
$F + e = F^-$	$2s^2, 2p^6$ (Ne)	$Na^+ = Na - e$
$Cl + e = Cl^-$	$3s^2, 3p^6$ (Ar)	$K^+ = K - e$
$Br + e = Br^-$	$4s^2, 4p^6$ (Kr)	$Rb^+ = Rb - e$
$I + e = I^-$	$5s^2, 5p^6$ (Xe)	$Cs^+ = Cs - e$

#### Διαμόρφωση με συμπληρωμένα d ατομικά τροχιακά

Η ευσταθής αυτή ηλεκτρονική διαμόρφωση χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη συμπληρωμένων d ΑΟ ( $d^{10}$ ) ενώ στα s και p ΑΟ της αμέσως επόμενης στιβάδας (με κύριο κβαντικό αριθμό κατά μονάδα μεγαλύτερο) δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια. Παράδειγμα της περίπτωσης αυτής είναι το ιόν του  $Sn^{4+}$  με τη διαμόρφωση:

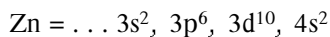


που είναι πιο σταθερή από τη διαμόρφωση του ιόντος  $Sn^{2+}$

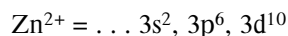


Οι ενώσεις του τετρασθενούς κασσιτέρου είναι σταθερότερες του δισθενούς.

Το ίδιο συμβαίνει και με άλλα στοιχεία όπως π.χ. τον Zn που έχει την ηλεκτρονική διαμόρφωση:



Τα στοιχεία αυτά έχουν την τάση να αποβάλλουν τα δύο ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας και να αποκτούν την ευσταθή ηλεκτρονική διαμόρφωση των συμπληρωμένων d τροχιακών ( $d^{10}$ ).

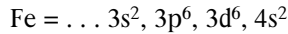


Για το λόγο αυτό το σθένος που επικρατεί στα στοιχεία Zn, Cd, Hg είναι το +2.

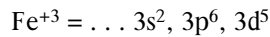
### Διαμόρφωση με ημισυμπληρωμένα d ή p τροχιακά

Η διαμόρφωση αυτή εμφανίζεται στα στοιχεία που έχουν 5 ηλεκτρόνια στα d ή 3 ηλεκτρόνια στα p ατομικά τροχιακά, ενώ στα τροχιακά με μεγαλύτερο κβαντικό αριθμό δεν υπάρχει κανένα ηλεκτρόνιο.

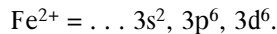
Κλασικό παράδειγμα της περίπτωσης αυτής είναι ο σίδηρος με την ηλεκτρονική διαμόρφωση:



Όπως είναι γνωστό οι ενώσεις του τρισθενούς σιδήρου είναι σταθερότερες των ενώσεων του δισθενούς σιδήρου. Αυτό δικαιολογείται απόλυτα από την ηλεκτρονική διαμόρφωση του σιδήρου. Όταν το άτομο του σιδήρου αποβάλλει τα δύο s και το ένα d ηλεκτρόνιο αποκτά την ηλεκτρονική διαμόρφωση:



η οποία είναι πιο σταθερή από τη διαμόρφωση που αποκτά όταν αποβάλλει μόνον τα δύο ηλεκτρόνια:



### Διαμόρφωση με συμπληρωμένα s τροχιακά

Εκτός από το στοιχείο ήλιο,  $\text{He} = 1s^2$ , υπάρχουν και άλλα στοιχεία, με διαμόρφωση  $ns^2$ , όπως το βηρύλλιο,  $\text{Be} = 1s^2, 2s^2$ , το οποίο δύσκολα καταστρέφει την αρκετά σταθερή ηλεκτρονική του διαμόρφωση.

Η τάση που έχουν τα διάφορα στοιχεία να αποκτήσουν όσο είναι δυνατόν ευσταθέστερη ηλεκτρονική διαμόρφωση, δίνοντας ή και παίρνοντας ηλεκτρόνια, οδηγεί, κατά μια άποψη, στη δημιουργία χημικών ενώσεων. Επομένως, αυτό που παλαιότερα ήταν γνωστό σαν χημική συγγένεια μπορεί να οριστεί σαν η τάση των στοιχείων να αποκτήσουν ευσταθή ηλεκτρονική διαμόρφωση.

*B' ΜΕΡΟΣ*

**Ανόργανη  
Χημεία  
Γεωλόγων**

**Δημ. Α. Χαριστός**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος  
Χημείας  
Σχολής Θετικών Επιστημών  
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου  
Θεσσαλονίκης

**Αικ. Γιούρη - Τσοχατζή**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος  
Χημείας  
Σχολής Θετικών Επιστημών  
Αριστοτελείου Πανεπιστημίου  
Θεσσαλονίκης

## B-1 Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΓΗΣ

### 1.1. Γενικά

Ο καθορισμός της χημικής σύστασης της Γης και κυρίως του εσωτερικού αυτής, φαίνεται κατ' αρχήν ότι είναι δύσκολη αν όχι αδύνατη υπόθεση.

Υπάρχουν ωστόσο τέσσερις παράγοντες, στους οποίους είναι δυνατό να στηριχθούν προσπάθειες, για να δοθεί απάντηση σ' αυτό το πρόβλημα. Οι παράγοντες αυτοί είναι:

- η πυκνότητα της Γης
- η ταχύτητα μετάδοσης των σεισμικών κυμάτων
- η σύσταση των μετεωριτών και
- η αδράνεια περιστροφής της Γης.

Με βάση τους παράγοντες αυτούς είναι δυνατή η δημιουργία ενός πιθανού μοντέλου της χημικής σύστασης της Γης και της κατανομής των στοιχείων.

### 1.2. Μέση πυκνότητα της Γης

Η τιμή της επιτάχυνσης βαρύτητας στο επίπεδο της θάλασσας, στην επιφάνεια της Γης, είναι περίπου  $980 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$ . Το δεδομένο αυτό σε σχέση με το μέγεθος της ακτίνας της Γης (6356,9 km στους Πόλους, 6378,4 km στον Ισημερινό και 6371 km ως μέση τιμή) δίνουν ως μέση πυκνότητα της Γης την τιμή  $5,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Είναι επίσης γνωστό ότι τα περισσότερα ορυκτά και πετρώματα\* στην επιφάνεια της Γης έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,0

---

\* Ορυκτά (minerals) είναι τα ομογενή φυσικά συστατικά από τα οποία αποτελείται ο στερεός φλοιός της Γης. Η χημική σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες των ορυκτών είναι καθορισμένες.

Πετρώματα (rocks) είναι οι καθορισμένης σύστασης ορυκτολογικές συγκεντρώσεις που συνιστούν το στερεό φλοιό της Γης. Τα πετρώματα αποτελούνται από διάφορα ορυκτά. Υπάρχουν όμως και πετρώματα, τα μονόμικτα, τα οποία αποτελούνται από ένα μόνο ορυκτό όπως π.χ. το μάρμαρο, η γύψος κ.ά. Τα ορυκτά που αποτελούν ένα πέτρωμα χαρακτηρίζονται από γεωλογική ενότητα (ως προς το σχήμα, την έκταση και τη γένεση.)



έως  $3,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Με βάση τα δεδομένα αυτά μπορεί να προταθούν δύο απόψεις για τη σύσταση του εσωτερικού της Γης: ή ότι τα υλικά που αποτελούν το εσωτερικό της Γης είναι εντελώς διαφορετικά από χημική άποψη, από αυτά που αποτελούν τα πετρώματα στην επιφάνεια της Γης ή ότι οι υψηλές πιέσεις που επικρατούν έχουν προκαλέσει μεγάλη αύξηση της πυκνότητας των υλικών στο εσωτερικό της Γης.

### 1.3. Οι σεισμικές ενδείξεις

Πολλές από τις γνώσεις μας που αναφέρονται στη φύση των διαφόρων στρωμάτων της Γης, προέρχονται από τη μελέτη των σεισμικών καταγραφών. Ένας σεισμός αναπαριστά, κατά προσέγγιση, μια σημειακή πηγή μηχανικής ενέργειας κοντά στην επιφάνεια της Γης. Αυτή η μηχανική ενέργεια μεταδίδεται με ελαστικά κύματα και μπορεί να εντοπισθεί από παρατηρητές σε διάφορα σημεία της επιφάνειας της Γης. Υπάρχουν δύο είδη εσωτερικών σεισμικών κυμάτων με τα οποία μεταδίδεται η σεισμική ενέργεια: τα επιμήκη ή P κύματα και τα εγκάρσια ή S κύματα. Προσεκτικές μετρήσεις των χρόνων\* που χρειάζονται τα σεισμικά κύματα για να καλύψουν την απόσταση δύο σημείων στην επιφάνεια της Γης, διερχόμενα από το εσωτερικό της Γης, παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις ελαστικές ιδιότητες των πετρωμάτων διαμέσου των οποίων τα κύματα διέρχονται, επειδή τα κύματα αυτά μπορούν να διαθλώνται ή να ανακλώνται κατά την πρόσκρουσή τους σε μέτωπα μεταβολής της πυκνότητας.

Από τη μελέτη των σεισμικών καταγραφών διαπιστώθηκε ότι τα επιμήκη κύματα υφίστανται ισχυρή επιβράδυνση ή ακόμη ότι εμποδίζεται η διάδοση τους διαμέσου του πυρήνα της Γης. Πράγματι τέτοια απότομη μεταβολή παρατηρήθηκε σε βάθος 2900 km, η μεταβολή δε αυτή προσδιορίζει τα όρια για τη διαίρεση της Γης στον **πυρήνα** και τον **μανδύα**. Τα εγκάρσια κύματα δεν διέρχονται διαμέσου του πυρήνα, αυτή δε είναι η κύρια αιτία που θεμελιώθηκε η άποψη ότι ο πυρήνας της Γης είναι σε ρευστή κατάσταση. Ορισμένες μικρές χρονικές διακυμάνσεις στη διάρκεια περιστροφής της Γης, ερμηνεύονται κατά κανόνα σαν αποτέλεσμα μεγάλων μετατοπίσεων του ρευστού στον πυρήνα της Γης με συνέπεια ανάλογες μεταβολές στην ενέργεια περιστροφής της Γης. Το συμπέρασμα της ύπαρξης ρευστού πυρήνα της Γης ενισχύεται από τη μελέτη των παλιροροιακών φαινομένων και από μετρήσεις των παγκοσμίων μεταβολών του γήινου μαγνητικού πεδίου.

\* Η μέση φαινόμενη ταχύτητα διάδοσης των κυμάτων αυτών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των πετρωμάτων από τα οποία διέρχονται. Για τα επιμήκη κύματα η μέση φαινόμενη ταχύτητα κυμαίνεται από  $8$  έως  $13 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  και για τα εγκάρσια από  $4,5$  έως  $8,5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Από τις μετρήσεις της ταχύτητας διάδοσης των σεισμικών κυμάτων κατασκευάστηκε μοντέλο της Γης, που συνδυάζει την πυκνότητα, τη βαρύτητα και την πίεση που υπολογίστηκαν στο κέντρο της Γης.

#### 1.4. Ενδείξεις από τους μετεωρίτες

Σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση των διαφόρων στρωμάτων της Γης προέρχονται από τη μελέτη της σύστασης των μετεωριτών. Οι τροχιές των πλανητών του ηλιακού συστήματος είναι λίγο-πολύ κανονικά κατανοημένες γύρω από τον Ήλιο. Μια τροχιά, συγκεκριμένα αυτή που είναι μεταξύ του Άρη και του Δία, είναι τώρα κενή και αυτή η τροχιά περιλαμβάνει ένα ιδιαίτερα μεγάλο αριθμό αστεροειδών. Πιστεύεται ότι οι αστεροειδείς αυτοί και πιθανώς και οι μετεωρίτες που φθάνουν στην επιφάνεια της Γης, σχηματίστηκαν από το κομμάτιασμα ενός μοναδικού πλανήτη που ονομάστηκε Φαέθων και που κάποτε κατείχε αυτή την τροχιά. Εάν τώρα γίνει ένα βήμα παραπάνω και υποθεθεί ότι όλοι οι πλανήτες του ηλιακού μας συστήματος έγιναν από παρόμοια συστατικά, αν και σε διαφορετικές βέβαια αναλογίες, ώστε να προκύψουν διαφορετικές πυκνότητες των πλανητών, αυτό δίνει μια δικαιολογία για την εξέταση της σύστασης των μετεωριτών με την ελπίδα ότι θα ριχθεί φως στη σύσταση του εσωτερικού της Γης.

Οι γνώσεις μας για τους μετεωρίτες βασίζονται στα στοιχεία που έδωσαν οι "ευρεθέντες" μετεωρίτες δηλαδή αυτοί που συλλέχτηκαν χωρίς να γίνει ορατή η πτώση τους και οι "πίπτοντες" δηλαδή αυτοί που έγινε ορατή η πτώση τους και κατόπιν συλλέχτηκαν.

Έχουν προταθεί πολλοί τύποι ταξινόμησης των μετεωριτών, συνήθως όμως η ταξινόμηση βασίζεται στην ορυκτολογική τους σύσταση και στη δομή τους. Κατά τους Mason και Keil, οι μετεωρίτες κατατάσσονται σε τέσσερις μεγάλες ομάδες, κάθε δε ομάδα χωρίζεται σε υποομάδες. Οι ομάδες είναι οι εξής:

**Σιδηρίτες** (εξαεδρίτες, οκταεδρίτες, αταξίτες)

**Σιδηρόλιθοι** (παλλασίτες, μεσοσιδηρίτες)

**Αερόλιθοι ή λίθοι** (χονδρίτες, αχονδρίτες)

**Τεκτίτες**

Η μέση χημική σύσταση των μετεωριτών δίνεται στον πίνακα 1.1. Οι **σιδηρίτες** αποτελούνται από κράμα σιδήρου - νικελίου με περιεκτικότητα περίπου 90% σε σίδηρο και 8,5% σε νικέλιο.

Οι **παλλασίτες** αποτελούνται κυρίως από μεταλλικό σίδηρο, από ολιβίνη και από τα πυριτικά άλατα του σιδήρου και του μαγνησίου. Οι **μεσοσιδηρίτες** χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση δύο άλλων κοινών ορυκτών: του

πυρόξενου και του άστριου.

Οι **χονδρίτες** αποτελούνται από ολιβίνη και πυρόξενο ή μόνο από πυρόξενο, ενώ οι αχονδρίτες μοιάζουν με τα γήινα πυριγενή πετρώματα.

Οι μετεωρίτες επομένως αποτελούνται από δύο εντελώς διαφορετικά συστατικά: από μεταλλικό σίδηρο ή ακριβέστερα, από κράμα σιδήρου - νικελίου και από πυριτικά άλατα ασβεστίου, μαγνησίου και κυρίως σιδήρου.

Με εξαίρεση τα ελαφρότερα στοιχεία διαπιστώθηκε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ της αναλογίας των διαφόρων στοιχείων στους μετεωρίτες και της αναλογίας των στοιχείων αυτών στο ηλιακό σύστημα, όπως προέκυψε από την εξέταση του φάσματος της ακτινοβολίας που εκπέμπουν οι αστέρες.

## 1.5. Αδράνεια περιστροφής της Γης

Οι τιμές της αδράνειας περιστροφής της Γης έχουν προκύψει από αστρονομικές παρατηρήσεις. Με βάση τις τιμές αυτές προτάθηκαν ορισμένα μοντέλα της σύστασης και της κατανομής των στοιχείων της Γης, όμως μόνο τα μοντέλα που έχουν ταυτόχρονα τη σωστή μέση πυκνότητα  $5,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  και επίσης τη σωστή ροπή αδράνειας  $81,04 \cdot 10^{43} \text{ g}\cdot\text{cm}^2$  θεωρούνται λογικά. Από αυτή την προσέγγιση προκύπτει για παράδειγμα, ότι η πυκνότητα της Γης δε μπορεί να μεταβάλλεται κανονικά από το κέντρο της Γης προς την επιφάνεια, αλλά θα πρέπει σε ορισμένες αποστάσεις να παρουσιάζει απότομη ελάττωση. Επιπλέον με την πρόσθετη παρατήρηση ότι οι μετεωρίτες είναι δύο διαφορετικών τύπων, δηλαδή αυτοί που περιέχουν σε μεγάλη ποσότητα μεταλλικό σίδηρο και αυτοί που αποτελούνται από πυριτικά άλατα μαγνησίου και σιδήρου, έχει προταθεί ένα συγκεκριμένο μοντέλο της Γης. Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει ένα πυρήνα από μεταλλικό σίδηρο, που περιβάλλεται από μία στιβάδα στην οποία επικρατούν τα πυριτικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου.

Αυτή η γενική εικόνα για τη δομή και τη σύσταση της Γης γίνεται γενικά αποδεκτή σήμερα, μολονότι οι λεπτομέρειες του μοντέλου αυτού επεξεργάζονται ακόμη.

Στο μοντέλο που γίνεται αποδεκτό σήμερα, η Γη χωρίζεται σε τρεις **στιβάδες (γεώσφαιρες)** που είναι ο **φλοιός** (crust), ο **μανδύας** (mantle) και ο **πυρήνας** (core).

## 1.6. Ο φλοιός της Γης

Ο φλοιός της Γης περιλαμβάνει τα εξωτερικά στρώματα της γήινης σφαίρας και αποτελείται από τη **λιθόσφαιρα** που την αποτελούν οι ήπειροι και γενικά η στερεά μάζα, την **υδρόσφαιρα** που την αποτελούν οι θάλασσες (γενικότερη έννοια) και οι ωκεανοί και την **ατμόσφαιρα**.

Το επάνω μέρος του φλοιού αποτελείται από ιζηματογενή πετρώματα, κατόπιν βρίσκεται ένα στρώμα γρανιτοειδούς σύστασης και το κατώτερο μέρος του φλοιού αποτελείται από βασαλτικά πετρώματα. Από αντανάκλασεις των σεισμικών κυμάτων προέκυψε ότι ο φλοιός έχει πάχος περίπου 35 km σε ηπειρωτικές περιοχές, το πάχος στους ωκεανούς κυμαίνεται μεταξύ 10-13 km, ενώ κάτω από τα όρη υπολογίζεται ότι φθάνει περίπου στα 60 km.

Η μέση πυκνότητα των πετρωμάτων του φλοιού είναι περίπου  $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ενώ του πάνω μέρους του μανδύα  $3,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Έτσι οι ήπειροι "αναδύονται" πάνω από τους ωκεανούς επειδή κάθονται σε παχύτερα στρώματα από ελαφρά πετρώματα που επιπλέουν σε πυκνότερο υπόστρωμα. Επίσης οι οροσειρές διατηρούν το ύψος τους σταθερό επειδή οι "ρίζες" τους, δηλαδή η συνέχεια των ορέων κάτω από την επιφάνεια της Γης, είναι μεγάλου πάχους και μικρής πυκνότητας. Έτσι εξηγείται γιατί οι αποκλίσεις λόγω βαρύτητας του νήματος της στάθμης είναι μικρότερες κοντά στις υψηλότερες οροσειρές παρά στις χαμηλότερες.

Η εμπειρία από μεγάλο αριθμό αναλύσεων και η γνώση των κρυσταλλοχημικών νόμων έδειξαν ότι, ο φλοιός σε ποσοστό πάνω από 90% αποτελείται κυρίως από ενώσεις του πυριτίου και του αργιλίου. Για το λόγο αυτό το ανώτερο μέρος του φλοιού ονομάζεται **ζώνη Sial** από τα επικρατέστερα στοιχεία που είναι το πυρίτιο και το αργίλιο. Στη ζώνη **Sial** επικρατούν τα όξινα αργιλοπυριτικά ορυκτά (καλιούχοι άστριοι και όξινα πλαγιόκλαστα) και ο χαλαζίας. Το κατώτερο τμήμα του φλοιού ονομάζεται **ζώνη Sima** από τα στοιχεία πυρίτιο και μαγνήσιο, επειδή σε μεγαλύτερη αναλογία βρίσκονται οι πυριτικές ενώσεις του μαγνησίου και του σιδήρου (κεροσίτλη, πυρόξενος) καθώς και βασικά πλαγιόκλαστα.

Ο φλοιός στις ηπειρωτικές περιοχές της Γης αποτελείται από ιζηματογενή

και μεταμορφωμένα πετρώματα, πυριγενείς διεισδύσεις και ηφαιστειακά υλικά σε διάφορες αναλογίες και σχήματα.

Το λιωμένο υλικό των ηφαιστίων, η **λάβδα**, που αποτίθεται στην επιφάνεια του φλοιού, είναι κατά το μέγιστο μέρος βασάλτης. Οι βασάλτες είναι οι πιο διαδεδομένες ηφαιστιακές λάβες και παρουσιάζουν μια αξιοσημείωτη ομοιομορφία στη χημική σύσταση. Στον πίνακα 1.2 δίνεται συγκριτικά η χημική σύσταση γήινων και σεληνιακών βασαλτών.

**Πίνακας 1.2.** Χημική σύσταση γήινων και σεληνιακών βασαλτών (% σε βάρος)

Από το αρχικό βασαλτικό τήγμα, που δημιουργείται από τη μερική τήξη του υποστρώματος, μόνο ένα μέρος διαφεύγει ως βασάλτης προς την επιφάνεια της Γης. Μεγάλες μάζες βασαλτικού τήγματος συσσωρεύονται μέσα στον φλοιό κάτω από την επιφάνεια της Γης. Οι μάζες αυτές χάνοντας θερμότητα κρυσταλλώνονται βαθμιαία και αποθέτουν σύνθετα προϊόντα που αποτελούν τα συστατικά των πλουτωνιτών, πετρωμάτων δηλαδή που σχηματίζονται στα βαθύτερα σημεία του φλοιού.

## 1.7. Ο μανδύας της Γης

Ο **μανδύας** είναι η γεώσφαιρα με τον μεγαλύτερο όγκο και τη μεγαλύτερη

μάζα, επεκτείνεται δε σε ακτίνα από 3471 km έως πάνω από 6000 km από το κέντρο της Γης. Η πυκνότητα του μεταβάλλεται από  $5,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  στα 3471 km, σε  $3,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  στα 6000 km, σε μέση δε τιμή πυκνότητας λαμβάνεται η τιμή  $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Περισσότερα μας είναι γνωστά για την χημική σύσταση και τα υλικά που αποτελούν τον πυρήνα και το περίβλημα της Γης παρά όσα ξέρουμε για τα υλικά της ενδιάμεσης γεωσφαιρας, δηλαδή για τον μανδύα. Ένα από τα μεγαλύτερα γεωφυσικά και γεωχημικά προβλήματα είναι το πρόβλημα της σύστασης του πάνω μέρους του μανδύα δηλαδή αυτό που είναι στην περιοχή μεταξύ 35 και 1000 km.

Ο F. Birch πρώτος απέδειξε ότι η περιοχή αυτή δε μπορεί να είναι χημικά ομογενής αλλά μεταξύ 300 km και 900 km η σύσταση αλλάζει βαθμιαία και πρότεινε την άποψη ότι κοντά στην επιφάνεια αποτελείται από πέτρωμα γρανάτη-πυρόξενου ενώ βαθύτερα η σύστασή του μεταβάλλεται σε πέτρωμα ολιβίνη-πυρόξενου.

Μέχρι βάθος 400 km επικρατούν τα οξειδία  $\text{MgO}$  και  $\text{SiO}_2$  κυρίως με τη μορφή ολιβίνη και πυρόξενου, ενώ σε βαθύτερα στρώματα τα ορυκτά αυτά μπορούν να υποστούν πολυμορφικές μετατροπές σε νέες πυκνότερες δομές με διαδοχικά αυξανόμενες πυκνότητες, όπως σπινέλλιον, ιλμενίτη κ.λπ. Οι πολυμορφικές αυτές μετατροπές θα πρέπει να σταματούν γύρω στα 1000 km και οφείλονται στο ότι τα πυριτικά στις υψηλές πιέσεις που επικρατούν στο μανδύα γίνονται ασταθή και πιθανόν διασπώνται σε απλά οξειδία.

Η μελέτη των διαγραμμάτων φάσης των πυριτικών έδωσε πολύ χρήσιμες πληροφορίες. Πολύ σημαντικές μελέτες σχετικά με την διαδικασία κρυστάλλωσης των πυριτικών τμημάτων έγιναν στο Εργαστήριο Γεωφυσικής Carnegie Institution of Washington. Από τις μελέτες που έγιναν σ' αυτό το πεδίο έγινε γνωστό ότι, το τελευταίο μέρος του ρευστού ενός πυριτικού τμήματος που κρυσταλλώνεται κλασματικά θα εμπλουτισθεί σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{FeO}$  σε συνδυασμό με  $\text{MgO}$  και σε  $\text{Na}_2\text{O}$  σε συνδυασμό με  $\text{CaO}$ . Τα πτητικά συστατικά όπως το  $\text{H}_2\text{O}$ , το  $\text{CO}_2$  καθώς και οι ενώσεις του θείου θα συγκεντρωθούν σε προηγούμενο κλάσμα.

Πετρώματα για τα οποία είναι βέβαιο ότι προέρχονται από τμήματα που κρυσταλλώθηκαν σε βάθος είναι οι κιμπερλίτες της Αφρικής. Τα πετρώματα αυτά φέρουν τις φλέβες των διαμαντιών και προέρχονται από βάθος 150 έως 200 km. Τα διαμάντια προήλθαν από την αλλοτροπική μετατροπή του γραφίτη κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας και της υψηλής πίεσης στα βάθη αυτά.

Επειδή τα αφθονότερα στοιχεία του άνω μέρους του μανδύα είναι το πυρίτιο και το μαγνήσιο, η ζώνη αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο **ζώνη Sima**.

Το κάτω μέρος του μανδύα μεταξύ 1000 και 2900 km, είναι πιο ομοιογε-

νές και πιθανόν αποτελείται από ένα μίγμα  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$  ιλμενιτικής δομής και  $(\text{Mg, Fe})\text{O}$  (περίκλαστο) και εξ αιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας σε σίδηρο η ζώνη αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο, ζώνη **Sifema** ή **Fesima**.

## 1.8. Ο πυρήνας της Γης

Από χημική άποψη η κατάσταση στον πυρήνα εμφανίζεται απλούστερη. Ο **πυρήνας**, κατά πάσα πιθανότητα, αποτελείται από σίδηρο και νικέλιο σε μεταλλική κατάσταση και με τη μορφή κράματος. Ο πυρήνας αποτελείται από το εξωτερικό μέρος που βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση και από το εσωτερικό μέρος που σύμφωνα με σαφείς ενδείξεις είναι σε στερεή κατάσταση. Η θερμοκρασία του εξωτερικού μέρους του πυρήνα εκτιμάται μεταξύ 2000 και 9000°K. Τα δεδομένα που υπάρχουν για το στερεό μέρος του πυρήνα είναι τα πιο φτωγά αλλά πιστεύεται ότι αποτελείται από σίδηρο (Fe) και νικέλιο (Ni). Στη σύσταση αυτή οφείλει και το όνομα **ζώνη Nife**.

Μεταξύ του εξωτερικού και του εσωτερικού μέρους του πυρήνα και σε βάθος από 4980 km έως 5120 km, παρεμβάλλεται ένα ενδιάμεσο στρώμα που αποτελείται από θειούχο σίδηρο FeS (τροϊίλιτη).

Η πυκνότητα του πυρήνα είναι  $17,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  στο κέντρο,  $16,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  στα 1000 km, για να μειωθεί σε  $11,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  στα 2000 km. Μεγάλη επίσης πτώση παρουσιάζει η πυκνότητα στα όρια μεταξύ του πυρήνα και του μανδύα (3471 km από τον πυρήνα) όπου από  $9,43$  γίνεται  $5,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ως μέση πυκνότητα του πυρήνα λαμβάνεται η τιμή  $10,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ .