



ΤΕΧΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΤΟΜΟΣ Α΄

ΕΙΣΑΓΩΓΗ



1954

ΙΔΡΥΜΑ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ
ΧΡΥΣΟΥΝ ΜΕΤΑΛΛΙΟΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ

- 1.— *Μαθηματικά Α', Β'*
- 2.— *Φυσική*
- 3.— *Χημεία*
- 4.— *Μηχανική*
- 5.— *Μηχανουργική Τεχνολογία Α', Β'*
- 6.— *Ηλεκτρολογία Α', Β', Γ'*
- 7.— *Ραδιοτεχνία Α', Β'*
- 8.— *Είσαγωγή στην Τεχνική τῆς Τηλεφωνίας*
- 9.— *Κινητήριοι Μηχαναὶ Α', Β'*
- 10.— *Στοιχεῖα Μηχανῶν*
- 11.— *Ύλικά*
- 12.— *Γενική Δομικὴ Α', Β', Γ'.*
- 13.— *Οἰκοδομικὴ*
- 14.— *Ύδραυλικά Ἔργα*
- 15.— *Συγκοινωνιακὰ Ἔργα*
- 16.— *Τοπογραφία*
- 17.— *Οἰκοδομικαὶ Σχεδιάσεις*
- 18.— *Σχεδιάσεις Τεχνικῶν Ἔργων*
- 19.— *Ὁργάνωσις — Διοικήσις Ἔργων*
- 20.— *Τεχνικὸν Σχέδιον*

Ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης, ἰδρυτὴς καὶ χορηγὸς τοῦ « Ἰδρύματος Εὐγενίδου » προεῖδεν ἐνωρίτατα καὶ ἐσχημάτισεν τὴν βαθεῖαν πεποίθησιν ὅτι ἀναγκαῖον παράγοντα διὰ τὴν πρόοδον τοῦ ἔθνους θὰ ἀπετέλει ἡ ἀριτία κατάρτισις τῶν τεχνικῶν μας ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἡθικὴν ἀγωγὴν αὐτῶν.

Τὴν πεποίθησίν του αὐτὴν τὴν μετέτρεψεν εἰς γενναϊόφρονα πράξιν εὐεργεσίας, ὅταν ἐκληροδότησε σεβαστὸν ποσὸν διὰ τὴν σύστασιν Ἰδρύματος ποῦ θὰ εἶχε σκοπὸν νὰ συμβάλῃ εἰς τὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν τῶν νέων τῆς Ἑλλάδος.

Διὰ τοῦ Β. Διατάγματος τῆς 10ης Φεβρουαρίου 1956, συνεστήθη τὸ Ἰδρυμα Εὐγενίδου καὶ κατὰ τὴν ἐπιθυμίαν τοῦ διαθέτου ἐτέθη ὑπὸ τὴν διοίκησιν τῆς ἀδελφῆς του Κυρίας Μαγ. Σίμου. Ἀπὸ τὴν στιγμὴν ἐκείνην ἤρχισαν πραγματοποιούμενοι οἱ σκοποὶ ποῦ ὥραματίσθη ὁ Εὐγένιος Εὐγενίδης καὶ συγχρόνως ἡ πλήρωσις μιᾶς ἀπὸ τὰς βασικωτέρας ἀνάγκας τοῦ ἔθνικοῦ μας βίου.

* * *

Κατὰ τὴν κλιμάκωσιν τῶν σκοπῶν του, τὸ Ἰδρυμα προέταξε τὴν ἐκδοσιν τεχνικῶν βιβλίων τόσον διὰ λόγους θεωρητικὸς ὅσον καὶ πρακτικούς. Ἐκρίθη, πράγματι, ὅτι ἀπετέλει πρωταρχικὴν ἀνάγκην ὁ ἐφοδιασμὸς τῶν μαθητῶν μὲ σειρὰς βιβλίων, αἱ ὁποῖαι θὰ ἔθετον ὀρθὰ θεμέλια εἰς τὴν παιδείαν των καὶ αἱ ὁποῖαι θὰ ἀπετέλουν συγχρόνως πολύτιμον βιβλιοθήκην διὰ κάθε τεχνικόν.

Τὸ ὅλον ἔργον ἤρχισε μὲ τὴν ὑποστήριξιν τοῦ Ὑπουργείου Βιομηχανίας, τότε ἀρμοδίου διὰ τὴν τεχνικὴν ἐκπαίδευσιν, καὶ συνεχίζεται ἤδη μὲ τὴν ἐγκρίσιν καὶ τὴν συνεργασίαν τοῦ Ὑπουργείου Ἐθνικῆς Παιδείας, βάσει τοῦ Νομοθετικοῦ Διατάγματος 3970/1959.

Αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος διηρέθησαν εἰς δύο βασικὰς σειρὰς αἱ ὁποῖαι φέρουν ἀντιστοιχῶς τοὺς τίτλους :

« Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνίτη » καὶ « Βιβλιοθήκη τοῦ Τεχνικοῦ ».

Καὶ ἡ μὲν πρώτη περιλαμβάνει τὰ βιβλία τῶν Σχολῶν Τεχνι-

τῶν ἢ δὲ δευτέρᾳ τὰ βιβλία τοῦ ἐπομένου κύκλου τῆς Τεχνικῆς Ἐκπαιδεύσεως. Ἀμφότεραι αἱ σειραὶ θὰ ἐμπλουτισθοῦν καὶ μὲ βιβλία εὐρύτερου τεχνικοῦ ἐνδιαφέροντος χρήσιμα κατὰ τὴν ἀσκησιν τοῦ ἐπαγγέλματος.

* * *

Οἱ συγγραφεῖς καὶ ἡ Ἐπιτροπὴ Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος κατέβαλον κάθε προσπάθειαν ὥστε τὰ βιβλία νὰ εἶναι ἐπιστημονικῶς ἀρτια ἄλλὰ καὶ προσηρμοσμένα εἰς τὰς ἀνάγκας καὶ τὰς δυνατότητας τῶν μαθητῶν. Δι' αὐτὸ καὶ τὰ βιβλία αὐτὰ ἔχουν γραφῇ εἰς ἀπλὴν γλῶσσαν καὶ ἀνάλογον πρὸς τὴν στάθμην τῆς ἐκπαιδεύσεως δι' ἣν προορίζεται ἐκάστη σειρὰ τῶν βιβλίων. Ἡ τιμὴ τῶν βιβλίων ὠρίσθη τόσον χαμηλὴ, ὥστε νὰ εἶναι προσιτὰ καὶ εἰς τοὺς πλέον ἀπόρους μαθητάς.

Οὕτω προσφέρονται εἰς τὸ εὐρὺ κοινὸν τῶν καθηγητῶν καὶ τῶν μαθητῶν τῆς τεχνικῆς μας παιδείας αἱ ἐκδόσεις τοῦ Ἰδρύματος, τῶν ὁποίων ἡ συμβολὴ εἰς τὴν πραγματοποίησιν τοῦ σκοποῦ τοῦ Εὐγενίου Εὐγενίδου ἐλπίζεται νὰ εἶναι μεγάλη.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Ἀλέξανδρος Ι. Παπᾶς, Ὁμ. Καθηγητὴς ΕΜΠ, Πρόεδρος
Χρυσόστομος Φ. Καβουνίδης, Διπλ.-Μηχ.-Ἡλ. ΕΜΠ, Ἀντιπρόεδρος
Μιχαὴλ Γ. Ἀγγελόπουλος, Τακτικὸς Καθηγητὴς ΕΜΠ
Θεόδωρος Α. Κουζέλης, Διπλ. Μηχ.-Ἡλ.-Ἐπιθ. Ἐπαγγ. Ἐκπ. Ὑπ. Παιδείας
Ἐπιστημ. Σύμβουλος, Γ. Ροῦσσος Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ
Σύμβουλος ἐπὶ τῶν ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος, Κ. Α. Μανάφης Δρ. Φιλ.
Γραμματεὺς, Δ. Π. Μεγαρίτης

Διατελέσαντα μέλη ἢ σύμβουλοι τῆς Ἐπιτροπῆς

Γεώργιος Κακριδὴς † (1955 - 1959) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Ἀγγελος Καλογεράς † (1957 - 1970) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Δημήτριος Νιάνιαν (1957 - 1965) Καθηγητὴς ΕΜΠ, Μιχαὴλ Σπετσιέρης (1956 - 1959), Νικόλαος Βασιώτης (1960 - 1967)

Ι Δ Ρ Υ Μ Α Ε Υ Γ Ε Ν Ι Δ Ο Υ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΤΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.

ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΤΟΜΟΣ Α΄

ΑΘΗΝΑΙ
1972



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ἡ πρόσφατος ἀλματώδης ἀνάπτυξις τῆς τεχνολογίας εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀνοδὸν τῆς στάθμης τῆς Τεχνικῆς Ἐκπαιδεύσεως καὶ τὴν προέκτασιν τῆς εἰς πλείστους τομεῖς. Βασικὸν τμῆμα τῆς Ἐκπαιδεύσεως αὐτῆς ἀποτελεῖ ἡ Χημεία.

Ἡ συμβολὴ τῆς Χημείας εἰς τὴν διαμόρφωσιν καὶ ἀνάπτυξιν τῶν ἐπὶ μέρους κλάδων τῶν Τεχνικῶν Ἐπιστημῶν εἶναι λίαν ἀξιόλογος. Καθημερινῶς ἡ Χημικὴ Βιομηχανία θέτει εἰς τὴν διάθεσιν τῆς Τεχνικῆς νέα ὑλικά, μὲ βελτιωμένας ἰδιότητες, τὰ ὅποια παρέχουν δυνατότητας περαιτέρω τεχνολογικῶν ἐφαρμογῶν. Ἡ πλήρης ὁμως κατανόησις τῶν ἰδιοτήτων τῶν ὑλικῶν αὐτῶν καὶ ἡ καλυτέρα ἀξιοποίησις των προϋποθέτουν διὰ τὸν τεχνικὸν γνώσεις Χημείας. Χωρὶς αὐτάς π.χ. εἶναι ἀδύνατον νὰ κατανοήσῃ ὁ τεχνικός, διατὶ εἰδικῶς τὸ νάυλον παρουσιάζει μεγάλην ἀντοχήν, ἢ διατὶ ὀργανικαὶ ἐνώσεις καὶ ἄμορφα σώματα παρουσιάζουν ἡλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα.

Ἡ ἀνάγκη ἀκριβῶς τῆς Χημείας εἰς τὸν χώρον τῆς μεταγυμνασιακῆς καὶ προπανεπιστημιακῆς Ἐκπαιδεύσεως, ὅπου ἐντάσσεται καὶ ἡ Ἀνωτέρα Τεχνικὴ Ἐκπαίδευσις, ὡδήγησεν εἰς τὴν καθιέρωσιν τοῦ μαθήματος τῆς «ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ».

Ὁ ὅρος «ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ», ὡς οὗτος χρησιμοποιεῖται σήμερον διεθνῶς, περιλαμβάνει τὰς βασικὰς γνώσεις ἐπὶ τοῦ συνόλου τῆς Χημείας, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ πᾶσαν περαιτέρω τεχνολογικὴν εἰδίκευσιν.

Μία ἐπομένως σύγχρονος «ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» πρέπει νὰ περιλαμβάνη συμπεπικνωμένην Φυσικοχημείαν, Ἀνόργανον καὶ Ὄργανικὴν Χημείαν.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω προϋποθέσεων ἡ παρούσα ἔκδοσις «ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ» τῆς «Τεχνικῆς Βιβλιοθήκης» ἀποτελεῖται ἀπὸ τρία μέρη: Τὸ πρῶτον, ὑπὸ τὸν τίτλον «Εἰσαγῶγη» περιλαμβάνει τοὺς Νόμους, Θεωρίας καὶ Θεμελιώδεις ἐννοίας τῆς Χημείας, ἐνῶ τὸ δεύτερον ὑπὸ τὸν τίτλον «ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ» καὶ τὸ τρίτον ὑπὸ τὸν τίτλον «ΟΡΓΑΝΙΚΗ» ἀναφέρονται εἰς τὴν περιγραφικὴν Ἀνόργανον καὶ Ὄργανικὴν Χημείαν ἀντιστοίχως.

Ἡ ἀνάπτυξις καὶ τῶν τριῶν μερῶν ἐγένετο κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε, πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἐπαγγελματικῶν σχολῶν, τὸ βιβλίον νὰ δύνανται νὰ χρησιμοποιήσουν καὶ οἱ σπουδασταὶ τῶν σχολῶν Τεχνικῶν Βοηθῶν Ἐργοδηγῶν - Χημικῶν· πρὸς τοῦτο ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν συγγραφὴν καὶ τὸ ἀναλυτικὸν πρόγραμμα διδασκίας ὕλης τοῦ μαθήματος τῆς Χημείας τῶν σχολῶν αὐτῶν.

Ὁ συγγραφεὺς εὐχαριστεῖ θερμῶς τὴν Ἐπιτροπὴν Ἐκδόσεων τοῦ Ἰδρύματος ὡς καὶ τὸ Τμῆμα Ἐκδόσεων διὰ τὰς καταβληθείσας προσπάθειάς διὰ τὴν ἀρτιωτέραν ἐμφάνισιν τοῦ βιβλίου.

Ὁ συγγραφεὺς



ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κ Ε Φ. 1 Φυσικά καὶ χημικά φαινόμενα

Παράγρ.	Σελίς
1 - 1 Ἀντικείμενον τῆς χημείας	1
1 - 2 Ὑλὴ καὶ ἐνέργεια	1
1 - 3 Διατήρησις μάζης - ἐνέργειας	2
1 - 4 Φυσικά καὶ Χημικά φαινόμενα	2
1 - 5 Ἰδιότητες τῶν σωμάτων	3

Κ Ε Φ. 2 Σύντασις τῆς ὕλης. Μίγματα - Χημικαὶ ἐνώσεις - Στοιχεῖα

2 - 1 Καθωρισμένα σώματα. Μίγματα	4
2 - 2 Διαχωρισμός τῶν μιγμάτων εἰς τὰ συστατικά των	5
2 - 3 Χημικαὶ ἐνώσεις. Στοιχεῖα	14
2 - 4 Ἀμέταλλα. Μέταλλα. Ἐπαμφοτερίζοντα στοιχεῖα	16
2 - 5 Κατανομή τῶν στοιχείων εἰς τὴν φύσιν	17

Κ Ε Φ. 3 Νόμοι τῆς Χημείας

3 - 1 Γενικά	19
3 - 2 Νόμος τῆς διατηρήσεως τῆς μάζης (Lavoisier 1775)	20
3 - 3 Νόμος τῶν σταθερῶν λόγων (Proust 1802)	22
3 - 4 Νόμος τῶν ἀπλῶν πολλαπλασίων (Dalton 1803)	24
3 - 5 Νόμος τῶν ὄγκων κατὰ τοὺς ὁποίους ἐνοῦνται τὰ ἀέρια σώματα (Gay - Lussac 1808)	25
3 - 6 Νόμος τῶν ἀναλόγων ἀριθμῶν ἢ ἰσοδυνάμων βαρῶν Richter (1791-1802)	26
3 - 7 Ἴσοδύναμα βάρη. Χημικὰ ἰσοδύναμα τῶν στοιχείων	27

Κ Ε Φ. 4 Ἀτομικὴ καὶ Μοριακὴ θεωρία

4 - 1 Ἡ ἀσυνέχεια τῆς ὕλης. Ἀτομικὴ θεωρία τῶν ἀρχαίων Ἑλλήνων	31
4 - 2 Ἄτομα καὶ μόρια	33
4 - 3 Ἀτομικὰ καὶ μοριακὰ βάρη (ἀτομικὰ καὶ μοριακὰ μᾶζαι)	34
4 - 4 Γραμμομόριον, γραμμοάτομον, γραμμοῖσοδύναμον	36
4 - 5 Ἀπόλυτα βάρη τῶν ἀτόμων καὶ μορίων	37
4 - 6 Ὑπόθεσις Avogadro. Μοριακὸς ὄγκος τῶν ἀερίων	38
4 - 7 Προσδιορισμὸς μοριακῶν βαρῶν	40
4 - 8 Προσδιορισμὸς ἀτομικῶν βαρῶν	42

Κ Ε Φ. 5 Κατάταξις τών στοιχείων. Περιοδικόν σύστημα

5 - 1	Ἀρχικαὶ κατάταξεις τών στοιχείων	46
5 - 2	Περιοδικόν σύστημα τών στοιχείων	47
5 - 3	Περιοδικότης τών ιδιοτήτων τών στοιχείων	52
5 - 4	Ἀτέλεια τοῦ περιοδικοῦ συστήματος	55

Κ Ε Φ. 6 Σύγχρονος ἀτομικὴ θεωρία (δομὴ τοῦ ἀτόμου)

6 - 1	Γενικά	58
6 - 2	Ὑπόθεσις Prout.....	59
6 - 3	Τὰ διάφορα ἀτομικὰ πρότυπα	60
6 - 4	Κατασκευὴ τοῦ πυρῆνος τών ἀτόμων	65

Κ Ε Φ. 7 Αἱ τρεῖς φυσικαὶ καταστάσεις τῆς ὕλης

7 - 1	Γενικά	67
7 - 2	Ἰδιότητες τών ἀερίων. Νόμοι τών ἀερίων	67
7 - 3	Καταστατικὴ ἐξίσωσις τών ἀερίων	71
7 - 4	Νόμος τών μερικῶν πιέσεων τοῦ Dalton.....	71
7 - 5	Διάχυσις. Διαπύδυσις τών ἀερίων	72
7 - 6	Ἡ κινητικὴ θεωρία τών ἀερίων	73
7 - 7	Ὑγρὰ κατάστασις	73
7 - 8	Στερεὰ κατάστασις	75
7 - 9	Ἀλλοτροπία. Πολυμορφισμός. Ἰσομορφισμός	79

Κ Ε Φ. 8 Διαλύματα

8 - 1	Γενικά περὶ τών διαλυμάτων	80
8 - 2	Ἐκφρασις τῆς περιεκτικότητος τῆς διαλυτότητος. Παράγοντες ἐπι- ρεάζοντες τὴν διαλυτότητα	81
8 - 3	Ἰδιότητες τών διαλυμάτων	84
8 - 4	Τάσις τών ἀτμών. Νόμος τοῦ Raoult.....	84
8 - 5	Ζεσεοσκοπία καὶ κρυσκοπία. Προσδιορισμός τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐν διαλύσει σωμάτων	85
8 - 6	Ὡσμωτικὴ πίεσις	86
8 - 7	Προσδιορισμός μοριακοῦ βάρους ἐκ τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως	89
8 - 8	Κολλοειδῆ	89

**Κ Ε Φ. 9 Σύμβολα τών στοιχείων. Χημικοὶ τύποι.
Χημικαὶ ἐξισώσεις**

9 - 1	Σύμβολα τών στοιχείων	92
9 - 2	Χημικοὶ τύποι	93
9 - 3	Χημικαὶ ἐξισώσεις	95
9 - 4	Θερμοχημικαὶ ἐξισώσεις	95

**Κ Ε Φ. 10 Εύρεσις εμπειρικοῦ καὶ μοριακοῦ τύπου.
Ὑπολογισμὸς τῶν χημικῶν ἐξισώσεων**

10 - 1	Εύρεσις τῶν χημικῶν τύπων	97
10 - 2	Ὑπολογισμὸς χημικῶν ἐξισώσεων	99

**Κ Ε Φ. 11 Χημικὴ ἀντίδρασις. Ταχύτης ἀντιδράσεως
καὶ παράγοντες ἐπηρεάζοντες αὐτήν**

11 - 1	Ἡ χημικὴ ἀντίδρασις	101
11 - 2	Ταχύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως	102
11 - 3	Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως	104

**Κ Ε Φ. 12 Χημικαὶ ἰσορροπίαι. Νόμοι τῶν χημικῶν
ἰσορροπιῶν**

12 - 1	Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις. Χημικὴ ἰσορροπία	113
12 - 2	Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν	115

Κ Ε Φ. 13 Χημικὴ συγγένεια. Σθένος. Χημικοὶ δεσμοὶ

13 - 1	Χημικὴ συγγένεια	119
13 - 2	Σθένος	119
13 - 3	Ρίζαι	121
13 - 4	Ἡλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους	122
13 - 5	Τὰ διάφορα εἶδη τῶν χημικῶν δεσμῶν	124

**Κ Ε Φ. 14 Θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως.
Ἡλεκτρόλυσις. Νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως**

14 - 1	Γενικὰ περὶ μεταλλικῶν ἀγωγῶν καὶ ἠλεκτρολυτῶν	134
14 - 2	Θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius	135
14 - 3	Ἡλεκτρόλυσις. Νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως	137
14 - 4	Μηχανισμὸς τῆς ἠλεκτρολύσεως	139

**Κ Ε Φ. 15 Ὁξέα - Βάσεις - Ἀλατα. Ἰδιότητες τῶν
ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων**

15 - 1	Ὁξέα καὶ βάσεις	140
15 - 2	Γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων	141
15 - 3	Ἀλατα	142
15 - 4	Κανονικά, ὀξίνα, βασικά ἄλατα	144
15 - 5	Διπλᾶ ἄλατα. Μικτὰ ἄλατα	144
15 - 6	Σύμπλοκα ἰόντα. Σύμπλοκα ἄλατα	145

15 - 7	Γενίκευσις τῶν ἀντιλήψεων περὶ ὀξέων καὶ βάσεων	146
15 - 8	Γραμμοῖσοδύναμον ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων	148
15 - 9	Κανονικὰ διαλύματα	150
15 - 10	Ἰσχύς τῶν ὀξέων καὶ βάσεων. Βαθμὸς ἰονισμοῦ (ἢ διαστάσεως). Σταθερὰ ἰόνισμοῦ ἢ διαστάσεως	151
15 - 11	Ἐπίδρασις κοινοῦ ἰόντος	155
15 - 12	Γινόμενον διαλυτότητος	156
15 - 13	Διάστασις τοῦ ὕδατος pH	157
15 - 14	Ρυθμιστικὰ διαλύματα	160
15 - 15	Δεῖκται	161
15 - 16	Ὑδρόλυσις	161

Κ Ε Φ. 16 Ὄξειδωσις - Ἀναγωγή

16 - 1	Γενικὰ περὶ ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς	165
16 - 2	Ἀριθμὸς ὀξειδώσεως ἢ ἀριθμὸς σθένους	167
16 - 3	Τὰ κυριώτερα ὀξειδωτικὰ καὶ ἀναγωγικὰ μέσα. Παραδείγματα ὀξειδοαναγωγικῶν ἀντιδράσεων	169
16 - 4	Δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς	170
	Εὐρετήριον	172

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 1

ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

1.1 Ἀντικείμενον τῆς Χημείας.

Ἀντικείμενον τῆς Χημείας εἶναι ἡ μελέτη τῶν διαφορῶν μορφῶν τῆς ὕλης, καὶ κυρίως τῶν μεταβολῶν, τῶν ιδιοτήτων καὶ ἐφαρμογῶν αὐτῶν.

Ἐπὶ μακρὸν ἡ Χημεία ἦτο καθαρῶς περιγραφικὴ, ἀπέκτησε δὲ ἐπιστημονικὴν βάσιν ἀπὸ τὴν ἐποχὴν κατὰ τὴν ὁποίαν διευτυπώθησαν οἱ θεμελιώδεις Νόμοι τῆς, γνωστοὶ ὡς Νόμοι τῆς Χημείας, βάσει τῶν ὁποίων συντελοῦνται αἱ μεταβολαὶ τῆς ὕλης (Κεφάλ. 3).

Κατὰ τοὺς τελευταίους δύο αἰῶνας, ἡ ἀλματώδης πρόοδος τῆς Χημείας ὠδήγησεν εἰς τὴν διαμόρφωσιν καὶ εὐρεῖαν ἀνάπτυξιν τῶν ἐπὶ μέρους κλάδων αὐτῆς εἰς ἰδιαιτέρας ἐπιστήμας, ὡς ἡ Ἀνόργανος Χημεία, ἡ Ὄργανικὴ Χημεία, ἡ Φυσικοχημεία, ἡ Βιοχημεία κ.ἄ.

Εἰς τὴν πρόοδον τῆς Χημείας συνέβαλον καὶ συμβάλλουν καὶ ἄλλαι φυσικαὶ ἐπιστῆμαι καὶ κυρίως ἡ Φυσικὴ καὶ τὰ Μαθηματικά. Ἀντιστοίχως ἡ ἀνάπτυξις τῆς Χημείας συνέβαλεν εἰς τὴν πρόοδον ἄλλων ἐπιστημῶν ὡς ἡ Ἱατρικὴ, ἡ Φαρμακευτικὴ, ἡ Γεωλογία κ.ἄ.

1.2 Ὑλὴ καὶ ἐνέργεια.

Ταυτοχρόνως πρὸς τὰς μεταβολὰς τῆς ὕλης ἡ Χημεία ἐνδιαφέρεται καὶ διὰ τὰς μεταβολὰς τῆς ἐνεργείας καὶ μάλιστα διὰ τὰς μεταξὺ ὕλης καὶ ἐνεργείας σχέσεις. Ἡ μελέτη τῆς ὕλης πραγματοποιεῖται διὰ τῆς σπουδῆς τῶν βασικῶν ιδιοτήτων τῆς, ὡς εἶναι ἡ μᾶζα, τὸ ἡλεκτρικὸν φορτίον καὶ αἱ μαγνητικαὶ ιδιότητες. Ἐκάστη τῶν ιδιοτήτων αὐτῶν τῆς ὕλης συνδέεται μὲ μίαν δύναμιν. Οὕτως ἡ μᾶζα συνδέεται μετὰ τῆς δυνάμεως βαρύτητος, τὸ ἡλεκτρικὸν φορτίον μετὰ τῶν ἡλεκτροστατικῶν δυνάμεων καὶ αἱ μαγνητικαὶ ιδιότητες μετὰ τῶν μαγνητικῶν δυνάμεων.

Ἡ ἐνέργεια ἄφ' ἐτέρου μελετᾶται συνήθως ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς κινήτικης ἐνεργείας (ἐνέργεια προερχομένη ἀπὸ κίνησιν), τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας (ἐνέργεια λόγῳ θέσεως) καὶ τῆς ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας.

Ὑλὴ. Ὡς ὕλην χαρακτηρίζομεν πᾶν ὅτι ἔχει ὄγκον καὶ μᾶζαν, ὡς μᾶζαν δὲ τὴν ιδιότητα ἐκείνην τῆς ὕλης, ἡ ὁποία καθορίζει τὴν ἀντί-

στασιν που προβάλλουν τὰ ὑλικά σώματα εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς κινητικῆς καταστάσεώς των. Ὁ Newton, ὡς γνωστόν, ἔδωσε ποσοτικὴν ἔκφρασιν εἰς τὴν ἔννοιαν τῆς μάζης, ἀποδείξας ὅτι ἡ δύναμις ἡ ἐφαρμοζομένη ἐπὶ ἐνὸς σώματος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἐπιτάχυνσιν, τὴν ὁποίαν τοῦτο ἀποκτᾷ. Εἰς τὴν σχέσιν δὲ αὐτὴν, $F = m\gamma$, μεταξὺ δυνάμεως καὶ ἐπιταχύνσεως, ἡ μᾶζα m ἀποτελεῖ τὴν σταθερὰν ἀναλογίας. Τοιοῦτοτρόπως ἡ μᾶζα εἶναι ἰδιότης τῆς ὕλης ἀποτελοῦσα τὸ μέτρον τῆς ποσότητος αὐτῆς.

Ἐνέργεια. Ὡς ἐνέργειαν χαρακτηρίζομεν τὴν ἰκανότητα παραγωγῆς ἔργου. Αἱ κυριώτεραι μορφαὶ ἐνεργείας εἶναι ἡ θερμότης, ἡ μηχανικὴ ἐνέργεια, ἡ ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια, ἡ φωτεινὴ ἐνέργεια, ἡ ἡχητικὴ ἐνέργεια, ἡ χημικὴ ἐνέργεια.

Οἰαδήποτε μορφή ἐνεργείας δύναται νὰ ἀναχθῇ εἴτε εἰς κινητικὴν ἐνέργειαν, ἡ ὁποία ὀφείλεται, ὡς ἀνεφέρθη, εἰς κίνησιν μαζῶν, εἴτε εἰς δυναμικὴν ἐνέργειαν, ἡ ὁποία ὀφείλεται εἰς τὰς σχετικὰς θέσεις τῶν μαζῶν ἢ καὶ εἰς ἀμφοτέρας.

Εἰδικῶς ἡ *χημικὴ ἐνέργεια*, ἡ ὁποία καὶ παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον διὰ τὴν Χημείαν, εἶναι ἡ ἐνέργεια ἡ περικλειομένη ὑπὸ τῶν σωμάτων, ἡ ὁποία καὶ ἐμφανίζεται ὑπὸ διαφόρους μορφὰς κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολάς.

1.3 Διατήρησις μάζης - ἐνεργείας.

Ὅπως θὰ γνωρίσωμεν λεπτομερῶς, ὅλα τὰ πειράματα ἀποδεικνύουν ὅτι κατὰ τὰς συνήθεις μεταβολὰς τῆς ὕλης ἡ συνολικὴ μᾶζα τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς τὰς μεταβολὰς αὐτάς, παραμένει ἀμετάβλητος. Ἡ γενίκευσις δὲ τῆς παρατηρήσεως αὐτῆς ἀποτελεῖ τὸν νόμον διατηρήσεως τῆς μάζης.

Ἀφ' ἑτέρου, ἡ πειραματικὴ μελέτη τῶν μεταβολῶν τῶν διαφόρων μορφῶν ἐνεργείας εἰς ἀλλήλας ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι εἰς ὅλας τὰς συνήθεις μεταβολὰς οὔτε δημιουργεῖται οὔτε καταστρέφεται ἐνέργεια. Ἡ γενίκευσις δὲ τῆς παρατηρήσεως αὐτῆς ἀποτελεῖ τὸν νόμον διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας. Οἱ δύο αὐτοὶ νόμοι ἀποτελοῦν τοὺς βασικοὺς νόμους τῆς Χημείας καὶ τῆς Φυσικῆς.

1.4 Φυσικά καὶ Χημικά φαινόμενα.

Τὰς μεταβολὰς, τὰς ὁποίας ὑφίστανται τὰ ὑλικά σώματα, ὀνομάζομεν γενικῶς *φαινόμενα*. Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν φαινομένων,

ἡ ὁποία, ὡς ἀνεφέρθη, ἀποτελεῖ ἀντικείμενον τῆς Χημείας, ὁδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι δυνάμεθα νὰ τὰ κατατάξωμεν εἰς δύο κατηγορίας: Εἰς τὰ φυσικὰ καὶ τὰ χημικὰ φαινόμενα.

Φυσικὰ φαινόμενα ὀνομάζονται τὰ φαινόμενα ἐκεῖνα κατὰ τὰ ὁποῖα δὲν μεταβάλλεται ἡ σύστασις τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτά.

Χημικὰ φαινόμενα ὀνομάζονται τὰ φαινόμενα ἐκεῖνα κατὰ τὰ ὁποῖα ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς συστάσεως τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτά.

Κατὰ τὰ φυσικὰ φαινόμενα τὰ μόρια τῶν σωμάτων παραμένουν ἀμετάβλητα καὶ μεταβάλλεται μόνον ἡ ἐνέργειά των. Ἀντιθέτως κατὰ τὰ χημικὰ φαινόμενα τὰ μόρια τῶν μετεχόντων εἰς αὐτὰ σωμάτων μεταβάλλονται, μὲ ἀποτέλεσμα νὰ δημιουργοῦνται νέα σώματα μὲ τελείως διαφόρους ἰδιότητες.

Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ μαγνήτισις τοῦ σιδήρου, ἡ θέρμανσις μίγματος ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου εἰς 1000° C, ἡ ἐξάτμισις τοῦ ὕδατος ἢ ἡ συμπίκνωσις τῶν ἀτμῶν του πρὸς ὑγρὸν ὕδωρ κ.ἄ. εἶναι φαινόμενα, τὰ ὁποῖα γίνονται, χωρὶς νὰ μεταβάλλεται ἡ σύστασις τοῦ σιδήρου, τοῦ ὕδρογόνου, τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ ὕδατος ἀντιστοίχως καὶ ὡς ἐκ τούτου εἶναι φαινόμενα φυσικά.

Ἀντιθέτως ἡ σκωρίασις τοῦ σιδήρου, ἡ μετατροπὴ μίγματος ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου εἰς ὕδωρ, ἡ καύσις τοῦ ἀνθρακος, ἡ ἀποσύνθεσις τῶν τροφίμων, ἡ μετατροπὴ ἀζώτου, ὀξυγόνου καὶ ὕδατος εἰς νιτρικὸν ὀξύ, εἶναι φαινόμενα κατὰ τὰ ὁποῖα λαμβάνει χώραν μεταβολὴ τῆς συστάσεως τῶν ἀρχικῶν σωμάτων καὶ δημιουργία νέων σωμάτων, ὡς ἐκ τούτου δὲ εἶναι φαινόμενα χημικά.

1.5 Ἰδιότητες τῶν σωμάτων.

Τὰ χαρακτηριστικὰ γνωρίσματα, διὰ τῶν ὁποίων δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν τὰ σώματα μεταξύ των, ὀνομάζονται *ἰδιότητες* αὐτῶν. Αἱ ἰδιότητες τῶν σωμάτων διακρίνονται εἰς φυσικὰς καὶ χημικάς.

Αἱ *φυσικαὶ ἰδιότητες* (π.χ. πυκνότης, σκληρότης, θερμικὴ καὶ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης κ.ἄ.) χαρακτηρίζουν τὸ σῶμα εἰς τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν μελετᾶται.

Αἱ *χημικαὶ ἰδιότητες* ἐκφράζουν τὴν ἰκανότητα τοῦ σώματος νὰ μεταβάλλεται (ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἐνεργείας ἢ δι' ἀντιδράσεως μὲ ἄλλα σώματα) εἰς νέα σώματα μὲ διαφορετικὰς ἰδιότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 2

ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΙΓΜΑΤΑ — ΧΗΜΙΚΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ — ΣΤΟΙΧΕΙΑ

2.1 Καθωρισμένα σώματα. Μίγματα.

Τὰ διάφορα ὕλικά σώματα, ἀναλόγως τοῦ τρόπου κατασκευῆς των, διακρίνονται εἰς καθωρισμένα σώματα καὶ εἰς μίγματα.

Καθωρισμένα σώματα ὀνομάζομεν τὰ σώματα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα ἔχουν πάντοτε, ἀνεξαρτήτως τοῦ τρόπου παρασκευῆς των, τὴν αὐτὴν κατὰ βάρος σύστασιν. Τὰ καθωρισμένα σώματα εἶναι ὁμογενῆ, δηλαδὴ ἔχουν τὴν αὐτὴν σύστασιν καθ' ὅλην τὴν ἑκτασιν τῆς μάζης των.

Μίγματα ὀνομάζομεν τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ ἔχουν μεταβλητὴν κατὰ βάρος σύστασιν, ἀναλόγως τοῦ τρόπου παρασκευῆς των.

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ καθωρισμένα σώματα, τὰ μίγματα δύνανται νὰ εἶναι ἑτερογενῆ (ὅταν ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερα τοῦ ἑνὸς διακεκριμένα ὁμογενῆ μέρη, τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται *φάσεις* τοῦ ἑτερογενοῦς σώματος), ἢ ὁμογενῆ. Τὰ ὁμογενῆ μίγματα ὀνομάζονται καὶ *διαλύματα*.

Ἐπὶ παραδείγματι τὸ πέτρωμα γρανίτης ἀποτελεῖται ἀπὸ λευκοὺς κρυστάλλους ἀστρίου, τεφρόχρους κόκκους διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ μαῦρα φυλλίδια μαρμαρυγίου. Ἐὰν λάβωμεν μικρὸν δεῖγμα γρανίτου, διὰ συνεχοῦς κατατμήσεώς του εἶναι δυνατὸν νὰ διαχωρίσωμεν ἐξ αὐτοῦ κρυστάλλους ἀστρίου, κόκκους διοξειδίου τοῦ πυριτίου καὶ φυλλίδια μαρμαρυγίου. Τὸ πέτρωμα δηλαδὴ γρανίτης, τὸ ὁποῖον μακροσκοπικῶς παρέχει τὴν ἐντύπωσιν ἑνὸς συμπαγοῦς συσσωματώματος δὲν παρουσιάζει τὰς ἰδίας ιδιότητας εἰς ὅλα τὰ σημεῖα τῆς μάζης του καὶ ὥς ἐκ τούτου ἀποτελεῖ παράδειγμα ἑτερογενοῦς σώματος.

Ἀντιθέτως τὸ διαυγὲς ὕδωρ τῆς θαλάσσης ἢ μιᾶς πηγῆς εἰς ὅσον μικρὰ ποσὰ καὶ ἂν ληφθῇ, ἐμφανίζει πάντοτε τὰς αὐτὰς ιδιότητας. Παρὰ ταῦτα, γνωρίζομεν καλῶς, ὅτι τόσον τὸ ὕδωρ τῆς θαλάσσης ὅσον καὶ τὸ ὕδωρ τῶν πηγῶν περιέχουν πλὴν τοῦ καθαροῦ ὕδατος καὶ διάφορα ἅλατα ἐν διαλύσει καθὼς καὶ ἀέρια. Κατὰ συνέπειαν εἶναι

μίγμα, τὸ ὁποῖον ὁμῶς παρουσιάζει τὰς αὐτὰς ἰδιότητες καθ' ὅλην τὴν ἑκτασιν τῆς μάζης του, δηλαδὴ μίγμα *ὁμογενές*.

Πρέπει βεβαίως νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἔννοια τῆς ὁμογενείας καὶ ἑτερογενείας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν δυνατότητα παρατηρήσεως τῆς ὁμογενοῦς ἢ μὴ κατασκευῆς. Ὡς ὅριον τῆς ὁμογενείας δηλαδὴ θεωροῦμεν τὸν μικρότερον ὄγκον, ὃ ὁποῖος εἶναι δυνατόν νὰ διακριθῇ πειραματικῶς καὶ ὃ ὁποῖος εἶναι τῆς τάξεως τῶν $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

Μίγματα δυνατόν νὰ ὑπάρχουν καὶ εἰς τὰς τρεῖς φυσικὰς καταστάσεις, ὡς ἐκ τούτου ὑπάρχουν μίγματα στερεά, ὑγρὰ καὶ ἀέρια.

2.2 Διαχωρισμός τῶν μιγμάτων εἰς τὰ συστατικά τῶν.

Τὰ μίγματα, τόσον τὰ ἑτερογενῆ ὅσον καὶ τὰ ὁμογενῆ, ἐφ' ὅσον διατηροῦν τὰ ἰδιότητες τῶν διακεκριμένων συστατικῶν τῶν, δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν εἰς αὐτὰ τόσον διὰ φυσικῶν ὅσον καὶ διὰ χημικῶν μεθόδων. Αἱ ἐκάστοτε χρησιμοποιούμεναι πρὸς τοῦτο μέθοδοι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὰς ἰδιότητας τῶν ἐπὶ μέρους συστατικῶν τοῦ μίγματος. Περισσότερον ἀπλᾶί εἶναι αἱ φυσικαὶ μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι καὶ χρησιμοποιοῦνται συνηθέστερον.

Α. Διαχωρισμός ἑτερογενῶν μιγμάτων.

Αἱ κυριώτεραι μέθοδοι, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἑτερογενῶν μιγμάτων, εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

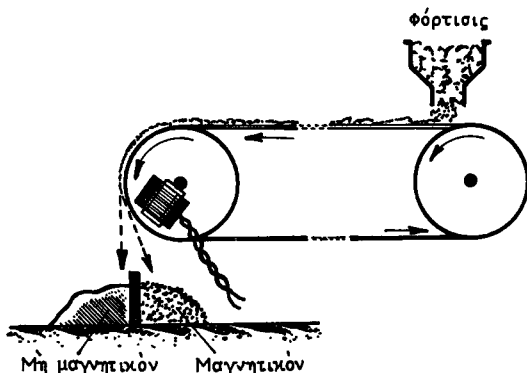
α) Διαχωρισμός μίγματος στερεῶν.

1) *Διαλογή*. Εἰς πλείστας περιπτώσεις τὰ στερεὰ τὰ ἀποτελοῦντα τὸ μίγμα διαφέρουν σημαντικῶς μεταξύ τῶν, ὡς πρὸς ὠρισμένας φυσικὰς ἰδιότητας, π.χ. τὸ χρῶμα, τὴν σκληρότητα, τὸ κρυσταλλικὸν σχῆμα κ.ἄ. Τὸ γεγονός αὐτὸ ἐπιτρέπει τὸν εὐκόλον διαχωρισμὸν τῶν δι' ἀπλῆς διαλογῆς εἴτε διὰ τῆς χειρὸς, ἐὰν τὸ μέγεθος τῶν διακεκριμένων στερεῶν τὸ ἐπιτρέπη (ὡς π.χ. ὁ διαχωρισμὸς τῶν ἀνθράκων ἀπὸ τὰς γαιώδεις προσμίξεις εἰς τὰ ἀνθρακωρυχεῖα), ἢ διὰ λαβίδος, ἐὰν τὸ μέγεθος τῶν διακεκριμένων στερεῶν εἶναι μικρόν. (Ὡς γνωστόν, διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ὁ Pasteur ἐπέτυχεν τὸν διαχωρισμὸν τῶν κρυστάλλων τοῦ δεξιοστρόφου καὶ ἀριστεροστρόφου τρυγικοῦ ὀξέος).

2) *Μαγνητικὸς διαχωρισμός*. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφαρμόζεται εἰς ὅσας περιπτώσεις ἐν ἀπὸ τὰ στερεὰ συστατικά τοῦ μίγματος ἔχει μα-

γνητικὰς ιδιότητος. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ π.χ. δυνάμεθα εὐχερῶς μὲ τὴν βοήθειαν μαγνήτου νὰ διαχωρίσωμεν μίγμα ρινισμάτων σιδήρου καὶ θείου. Ἡ ἰδίᾳ μέθοδος χρησιμοποιεῖται καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν πρὸς διαχωρισμὸν μαγνητικῶν ὀρυκτῶν ἀπὸ μὴ μαγνητικὰς προσμίξεις.

Πρὸς τοῦτο τὸ κονιοποιηθὲν μέταλλευμα φέρεται ἐπὶ μεταφορικῆς ταινίας, εἰς τὸ ἄκρον τῆς ὁποίας ὑπάρχει ἡλεκτρομαγνήτης, ὁ ὁποῖος ἔλκει τὰ μαγνητικὰ ὀρυκτὰ (σχ. 2·2 α). Διὰ τοῦ τρόπου



Σχ. 2·2 α.

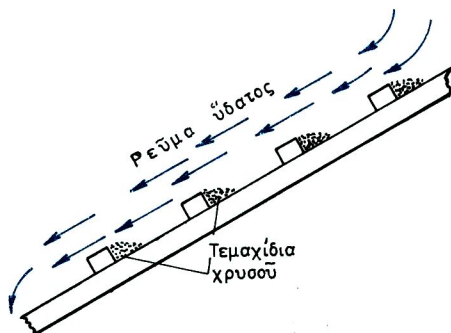
Μαγνητικὸς διαχωρισμὸς.

αὐτοῦ π.χ. διαχωρίζεται ὁ κασσιτερίτης (ὀρυκτὸν τοῦ κασσιτέρου μὴ μαγνητικόν) ἀπὸ τὸν βολφραμίτην (ὀρυκτὸν τοῦ βολφραμίου μαγνητικόν), μετὰ τοῦ ὁποίου συχνὰ συνυπάρχει.

3) *Ἐκπλυσίς.* Κατὰ τὴν ἐκπλυσιν μίγματος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ στερεὰ συστατικὰ διαφορετικῆς πυκνότητος, διὰ ταχέος ρεύματος ὕδατος, τὰ βαρύτερα στερεὰ ἀποτίθενται πρῶτα, μὴ μεταφερόμενα ἐπὶ μακρὸν ὑπὸ τοῦ ρεύματος τοῦ ὕδατος. Ἀντιθέτως τὰ ἐλαφρότερα στερεὰ παρασύρονται ἐπὶ μακρὸν καὶ ἔτσι ἀποχωρίζονται ἀπὸ τὰ βαρύτερα. Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἀποχωρίζονται οἱ κόκκοι χρυσοῦ ἀπὸ τὰς χρυσοφόρους χαλαζιακὰς ἄμμους (σχ. 2·2 β).

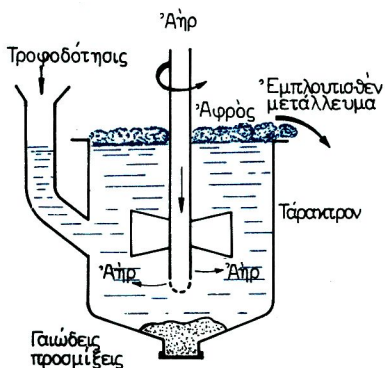
4) *Ἐπίπλευσις.* Ἡ μέθοδος αὕτη (ἀνάλογος τῆς προηγουμένης) στηρίζεται εἰς τὴν διαφορὰν τῆς πυκνότητος τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος καὶ εἶναι ἀπὸ τὰς σημαντικωτέρας ἐν χρήσει διὰ τὸν ἐμπλουτισμὸν τῶν μεταλλευμάτων. Πρὸς τοῦτο ἐντὸς μεγάλου δοχείου πλή-

ρους μίγματος ὕδατος καὶ ἄλλου ὑγροῦ (εἰδικοῦ ἐλαίου, διαλύματος ἁλτος κ.ἄ.) ἀναδεύεται ζωηρῶς τὸ κονιοποιηθὲν ἀκάθαρτον μετάλλευμα, ἐνῶ ταυτοχρόνως εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου διαβιβάζεται ἁήρ (σχ. 2·2 γ). Κατὰ τὴν ἀνατάραξιν ὠρισμένοι κόκκοι τοῦ στερεοῦ, περιβαλλόμενοι ὑπὸ τοῦ ὑγροῦ τοῦ προστεθέντος εἰς τὸ ὕδωρ, δὲν διαβρέχονται ἀπὸ τὸ ὕδωρ. Οἱ κόκκοι αὗτοι παρασύρονται ἀπὸ τὰς φυσαλλίδας τοῦ ἀέρος, συσσωρεύονται εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ δοχείου ὑπὸ μορφήν ἀφροῦ καὶ ἀπομάκρυνονται μηχανικῶς, ἀποτελοῦν δὲ τὸ ἐμπλουτισθὲν μετάλλευμα. Οἱ κόκκοι τοῦ στερεοῦ οἱ διαβρεχόμενοι ὑπὸ τοῦ ὕδατος ἐξ ἄλλου καθιζάνουν εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου. Ἡ χρῆσις τῆς μεθόδου αὐτῆς ἔχει γενικευθῇ διὰ τῆς μελέτης καὶ χρησιμοποιοῦσας καταλλήλων πρὸς τοῦτο ὑγρῶν.



Σχ. 2·2 β.

Διαχωρισμός δι' ἐκπλύσεως.

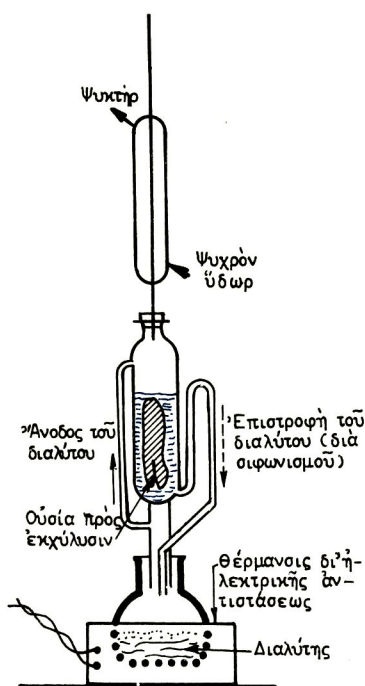


Σχ. 2·2 γ.

Διαχωρισμός δι' ἐπιπλεύσεως.

εἰς καθαρὰν κατάστασιν δι' ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου. Τόσον εἰς τὸ ἐργαστήριον ὅσον καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν ἡ ἐκλεκτικὴ αὐτὴ διάλυσις - ἐκχύλισις πραγματοποιεῖται ἐντὸς καταλλήλων συσκευῶν, τῶν ἐκχυλιστήρων (σχ. 2·2 δ). Εἰς τὰς συσκευὰς αὐτάς, διὰ τὴν πλήρη

5) Ἐκλεκτικὴ διάλυσις ἢ ἐκχύλισις. Ἐάν ἐν ἀπὸ τὰ συστατικά τοῦ μίγματος διαλύεται εἰς ὠρισμένον διαλύτην, εἰς τὸν ὅποιον τὰ ἄλλα συστατικά εἶναι ἀδιάλυτα, εἶναι δυνατὸς ὁ διαχωρισμός τοῦ συστατικοῦ αὐτοῦ δι' ἀνατάραξιν τοῦ μίγματος μετὰ τοῦ διαλύτου. Τὸ διαλυθὲν συστατικὸν λαμβάνεται ἐν συνεχείᾳ



Σχ. 2 · 2 δ.

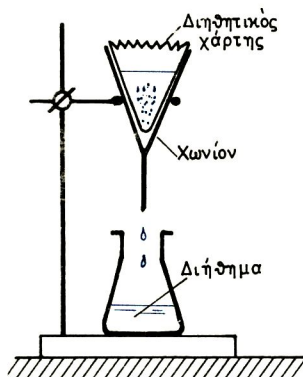
Ἐργαστηριακὴ συσκευή ἐκχύλισεως.

παραλαβὴν τοῦ διαλυομένου στερεοῦ λαμβάνει χώραν ἐπανειλημμένη ἀνακύκλωση τοῦ διαλύτου.

6) *Τήξις*. Σώματα με χαμηλὸν σχετικῶς σημείον τήξεως δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν ἀπὸ ἄλλα δύστηκτα, με τὰ ὅποια συναποτελοῦν μίγμα, διὰ θερμάνσεως μέχρι τήξεως. Παράδειγμα αὐτοῦ τοῦ διαχωρισμοῦ εἶναι ἡ ἐξαγωγή τοῦ θείου ἐκ τῶν θειοχωμάτων διὰ τήξεως.

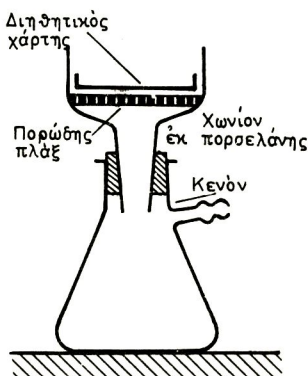
β) *Διαχωρισμὸς μίγματος στερεοῦ - ὑγροῦ*.

1) *Διήθησις*. Ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται πολὺ. Ὡς μέσον διαχωρισμοῦ τοῦ στερεοῦ ἀπὸ τὸ ὑγρὸν χρησιμοποιεῖται διηθητικὸς χάρτης με πόρους καταλλήλου διαμέτρου ἐκαστοτε ἀναλόγως πρὸς τὰς διαστάσεις τῶν κόκκων τοῦ ἐν διασπορᾷ εἰς τὸ ὑγρὸν στερεοῦ (σχ. 2 · 2 ε). Συχνά,



Σχ. 2 · 2 ε.

Ἀπλὴ διήθησις.

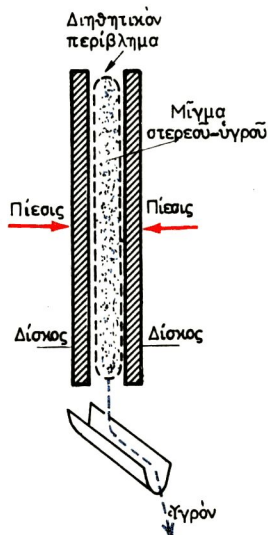


Σχ. 2 · 2 στ.

Διήθησις ὑπὸ κενόν.

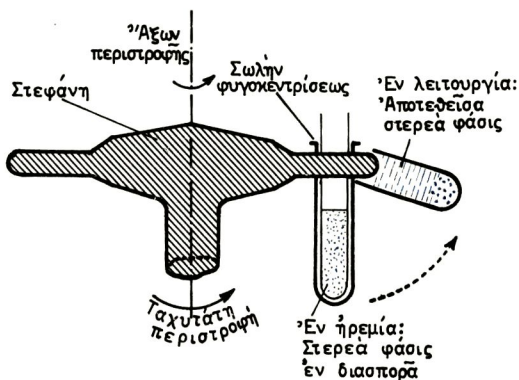
διὰ νὰ ἐπιταχυνθῇ ἡ διήθησις, δημιουργεῖται μὲ τὴν βοήθειαν ἀντλίας κενὸν ἐντὸς τοῦ δοχείου, τὸ ὁποῖον δέχεται τὸ διηθούμενον ὑγρὸν (διήθησις ὑπὸ κενόν) (σχ. 2·2 στ).

Εἰς τὴν βιομηχανίαν διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν ὑγρῶν, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν μῖγμα μετὰ στερεῶν, χρησιμοποιοῦνται *φιλτρόπρεσσαι*. Μία φιλτρόπρεσσα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀριθμὸν εἰδικῶν φίλτρων ἐξ ὑφάσματος, εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῶν ὁποίων τοποθετεῖται τὸ πρὸς διαχωρισμὸν μῖγμα. Τὰ φίλτρα συμπιέζονται μετὰξὺ δύο μεταλλικῶν πλακῶν καὶ τὸ ὑγρὸν ἐκδιώκεται ἀπὸ τὸ μῖγμα καὶ ρεεῖ μέσω τοῦ ἡθμοῦ (σχ. 2·2 ζ). Ὡρισμένοι βιομηχανικαὶ φιλτρόπρεσσαι εἶναι μῆκους πολλῶν μέτρων καὶ κατέχουν ὄγκον ἀρκετῶν κυβικῶν μέτρων.



Σχ. 2·2 ζ.

Στοιχείον φιλτρόπρεσσας.



Σχ. 2·2 η.

Ἐργαστηριακὴ φυγοκεντρικὴ συσκευή.

2) *Φυγοκεντρίσις*. Ἡ ἐναπόθεσις στερεῶν εὐρισκομένων ἐν διασπορᾷ ἐντὸς ὑγρῶν ἐπιταχύνεται σημαντικῶς διὰ τῆς φυγοκεντρίσεως τοῦ μίγματος φερομένου ἐντὸς καταλλήλων σωλήνων εἰς μηχανὰς φυγοκεντρίσεως (σχ. 2·2 η). Σήμερον εἰς τὰ ἐργαστήρια χρησιμοποιοῦνται τόσον μικραὶ χειροκίνητοι μηχαναὶ φυγοκεντρίσεως ὅσον καὶ ἡλεκτρικαί, πολλῶν χιλιάδων στροφῶν ἀνὰ λεπτόν.

γ) *Διαχωρισμὸς μίγματος δύο ὑγρῶν*.

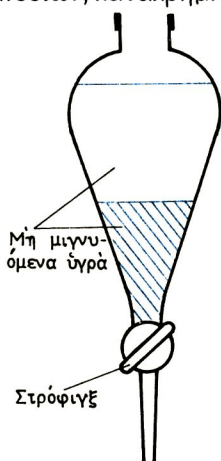
1) *Μέσω διαχωριστικῆς χοάνης*. Ἐὰν μῖγμα δύο ὑγρῶν ἀφεθῇ νὰ ἡρεμήσῃ ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης, τὸ ὑγρὸν μὲ τὴν μεγαλυτέ-

ραν πυκνότητα συγκεντροῦται εἰς τὸν πυθμένα τῆς χοάνης καὶ δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ διὰ τῆς στρόφιγγος (σχ. 2 · 2 θ).

2) *Διὰ φυγοκεντρίσεως.* Ἡ μέθοδος τῆς φυγοκεντρίσεως ἐφαρμόζεται καὶ διὰ τὸν διαχωρισμὸν μίγματος δύο ὑγρῶν, εἰς ὅσας περιπτώσεις τὰ δύο ὑγρά ἔχουν παραπλησίως πυκνότητος (π.χ. γαλακτώματα ἢ αἰωρήματα). Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ π.χ. ἀποχωρίζεται τὸ βούτυρον ἐκ τοῦ γάλακτος.

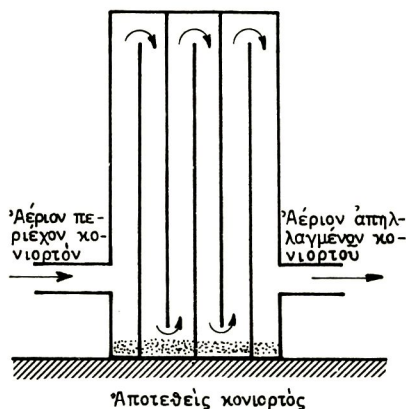
δ) *Διαχωρισμὸς μίγματος στερεοῦ - ἀερίου.*

Παράδειγμα σύνηθες διαχωρισμοῦ αὐτοῦ τοῦ εἶδους εἶναι ἡ ἀποκονιόρτωςις τῶν βιομηχανικῶν ἀερίων, δηλαδὴ ἡ ἀπομάκρυνσις ἐξ αὐτῶν τοῦ κονιορτοῦ ἢ καπνοῦ, τὸν ὁποῖον μεταφέρουν, πρὶν ἢ χρησιμοποιοῦν εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Ἡ μέθοδος αὐτὴ συνίσταται εἰς τὴν διαβίβασιν τοῦ ἀκαθάρτου ἀερίου μέσω θάλαμων ἀποκονιόρτώσεως, οἱ ὁποῖοι ἀποτελοῦνται ἀπὸ διαδρόμους φέροντας ἐμπόδια (σχ. 2 · 2 ι). Τὰ σωματίδια τοῦ κονιορτοῦ προσκρούουν ἐπὶ τῶν ἐμποδίων, κατακρημνίζονται καὶ τοιουτοτρόπως ἀπομακρύνονται ἀπὸ τὰ ἀέρια.



Σχ. 2 · 2 θ.

Διαχωριστικὴ χοάνη.



Σχ. 2 · 2 ι.

Θάλαμος ἀποκονιόρτώσεως.

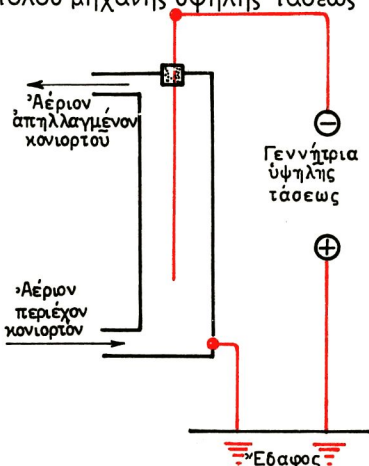
Σήμερον χρησιμοποιεῖται διαρκῶς καὶ περισσότερον ἡ μέθοδος ἀποκονιόρτώσεως δι' ἡλεκτροστατικῆς καθιζήσεως. Πρὸς τοῦτο τὸ πρὸς κάθαρσιν ἀέριον κυκλοφορεῖ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν μεταλλικῶν σωλήνων, κατὰ τὸν ἄξονα τῶν ὁποίων εἶναι τοποθετημένα σύρματα -

άγωγοι ήνωμένα μετά τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου μηχανῆς ὑψηλῆς τάσεως (σχ. 2.2 ια). Μεταξὺ ἐκάστου σύρματος καὶ τοῦ σωλῆνος διατηρεῖται μεγάλη διαφορά δυναμικοῦ (21 000 ἕως 50 000 V). Τὰ σωματίδια τοῦ κοινιορτοῦ ἔλκονται ἀπὸ τὸ σύρμα ἢ τὸν σωλῆνα καὶ κατακρημνίζονται.

Β. Διαχωρισμός ὁμογενῶν μιγμάτων.

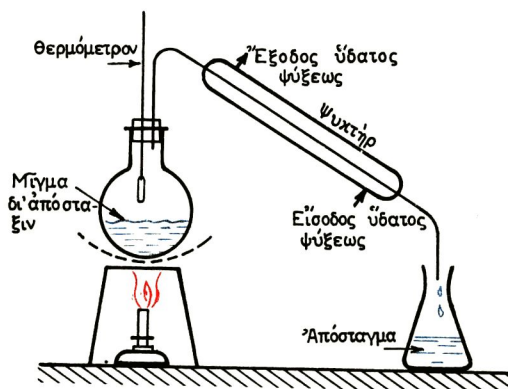
α) Διαχωρισμός τῶν συστατικῶν τῶν διαλυμάτων.

1) Ἀπόσταξις. Ὁ διαχωρισμός ἐνὸς ὑγροῦ ἀπὸ τὰ ἐν διαλύσει εἰς αὐτὸ εὐρισκόμενα στερεὰ δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ διὰ τῆς χρησιμοποιοῦσας συσκευῆς ἀπλῆς ἀποστάξεως. Πρὸς τοῦτο τὸ διάλυμα φέρεται ἐντὸς τῆς φιάλης τῆς συσκευῆς καὶ θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, ὃ ὁποῖος καὶ διατηρεῖται ἐν συνεχείᾳ. Οἱ παραγόμενοι ἄτμοι διαβιβάζονται μέσω



Σχ. 2.2 ια.

Διάγραμμα μεθόδου ἀποκωνιορτώσεως δι' ἡλεκτροστατικής καθιζήσεως.



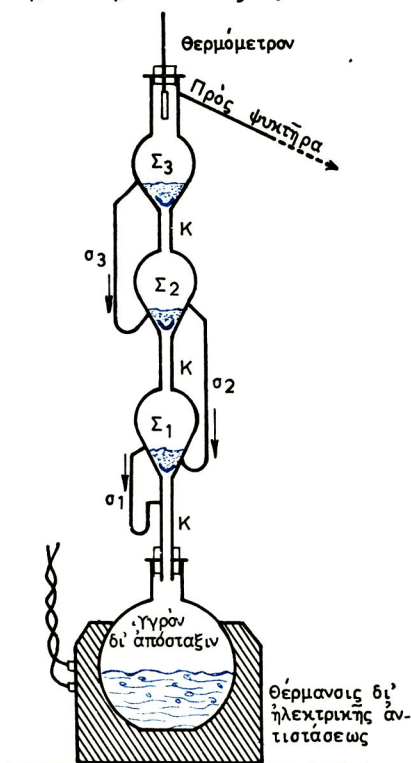
Σχ. 2.2 ιβ.

Συσκευή ἀπλῆς ἀποστάξεως.

τοῦ ψυκτῆρος, ὅπου καὶ συμπυκνοῦνται (σχ. 2.2 ιβ). Μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀποστάξεως αἱ ἐν διαλύσει οὐσίαι παραμένουν εἰς τὴν φιάλην

τῆς συσκευῆς (ὑπόλειμμα ἀποστάξεως), ἐνῶ τὸ ἀποχωρισθὲν ὑγρὸν ἀποτελεῖ τὸ ἀπόσταγμα.

2) *Κλασματικὴ ἀπόσταξις*. Ἡ ἀνωτέρω περιγραφεῖσα μέθοδος τῆς ἀπλῆς ἀποστάξεως δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ ἐπιτυχῶς εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ πρὸς διαχωρισμὸν ὑγρὸν ἀποτελεῖται ἀπὸ μῖγμα περισσοτέρων ὑγρῶν, ὅπως π.χ. τὸ βιομηχανικὸν οἶνόπνευμα (ἀλκοόλη - ὕδωρ), τὸ ὄξος (ὕδωρ - ὀξείκον ὄξύ), τὸ ἀκάθαρτον πετρέλαιον κ.ἄ. Διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν μιγμάτων αὐτῶν χρησιμοποιεῖται ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις. Κατ' αὐτὴν ἀποχωρίζονται εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ὡς διακεκριμένα κλάσματα ἀποστάξεως τὰ διάφορα συστατικὰ τοῦ μίγματος. Διὰ τὸν πληρέστερον δὲ διαχωρισμὸν τῶν ἐπὶ μέρους κλασμάτων, ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις πραγματοποιεῖται μὲ τὴν βοήθειαν ἀποστακτικῶν στηλῶν (σχ. 2·2 ιγ).



Σχ. 2·2 ιγ.

Συσκευὴ κλασματικῆς ἀποστάξεως μετὰ στήλης: Σ_1 , Σ_2 , Σ_3 σφαῖραι συγκοινωνοῦσαι μεταξύ των διὰ τοῦ κεντρικοῦ σωλήνος K, καὶ σ_1 , σ_2 , σ_3 σωλῆνες σιφωνισμού μεταξύ τῶν σφαιρῶν.

τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται διὰ θερμάνσεως καὶ ἐν συνεχείᾳ ψύχεται. Οἱ πρῶτοι κρύσταλλοι, οἱ ὅποιοι ἀποχωρίζονται κατὰ τὴν ψύξιν, ἀποτελοῦνται κυρίως ἀπὸ τὸ πλέον δυσδιάλυτον συστατικὸν τοῦ μίγματος. Μὲ ἐπανειλημμένα ἀνακρυσταλλώσεις καθίσταται δυνατὸς

3) *Κλασματικὴ κρυστάλλωσις*. Ἡ μέθοδος αὕτῃ ἐφαρμόζεται κυρίως διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν ἐν διαλύσει σωμάτων, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν διάφορον διαλυτότητα εἰς τὸ διαλυτικὸν μέσον, ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται διαλελυμένα. Πρὸς τοῦτο

ὁ ἀποχωρισμὸς εἰς καθαρὰν κατάστασιν τῶν εἰς τὸ διάλυμα εὐρισκομένων στερεῶν.

Παράδειγμα διαχωρισμοῦ διὰ κλασματικῆς κρυσταλλώσεως ἀποτελεῖ ὁ ἀποχωρισμὸς εἰς καθαρὰν κατάστασιν τῶν χλωριούχων, βρωμιούχων καὶ ἰωδιούχων ἀλάτων, τὰ ὅποια εὐρίσκονται ἐν διαλύσει εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ.

4) *Χρωματογραφία*. Ἡ μέθοδος αὕτη ἀνακαλυφθεῖσα τὸ 1900 ἐβελτιώθη καὶ χρησιμοποιεῖται ἀπὸ τοῦ 1930. Εἶναι μία τεχνικὴ διαχωρισμοῦ, ἥ ὅποια στηρίζεται εἰς τὴν διαβίβασιν ἐνὸς ὁμογενοῦς ὑγροῦ μίγματος διὰ μέσου πορώδους ὑλικοῦ. Εἰς τὸ πορώδες αὐτὸ ὑλικὸν τὰ διάφορα συστατικά τοῦ μίγματος μετατοπίζονται μὲ διαφορετικὰ ταχύτητας.

Συνήθως χρησιμοποιοῦνται χρωματογραφικαὶ στήλαι ἀποτελούμεναι ἀπὸ σωλῆνας πλήρεις σωμάτων μὲ ροφητικὰς ἰκανότητας (ὡς π.χ. ἡ ἄλουμίνα, ὁ καολίνη, ὁ τάλκης κ.ἄ.), τὰ ὅποια εἶναι καταλλήλως κατειργασμένα. Ἡ ἐξέλιξις τῆς μεθόδου ὠδήγησεν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν ὡς μέσου διαχωρισμοῦ εἰδικοῦ διηθητικοῦ χαρτοῦ (χρωματογραφία ἐπὶ χαρτοῦ).

Ἡ χρωματογραφία εἶναι σημαντικωτάτη μέθοδος καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα προκειμένου περὶ διαχωρισμοῦ οὐσιῶν εὐρισκομένων εἰς τὸ μίγμα εἰς πάρα πολὺ μικρὰ ποσὰ (κλάσματα τοῦ χιλιοστογράμμου), ὅπως π.χ. διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ὁρμονῶν κ.ἄ.

β) Διαχωρισμὸς ἀερίων.

1) *Ύγροποιήσις*. Εἶναι ἡ πλέον σημαντικὴ μέθοδος διὰ τὸν διαχωρισμὸν καὶ κάθαρσιν τῶν ἀερίων. Στηρίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ περισσότερα τῶν ἀερίων ὑγροποιοῦνται εἰς διαφορετικὰς θερμοκρασίας. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν συνθετικὴν παρασκευὴν τῆς ἀμμωνίας (κατὰ τὴν μέθοδον Haber) ἡ σχηματιζομένη ἀμμωνία ἀποχωρίζεται ἀπὸ τὸ μὴ ἀντιδρᾶσαν μίγμα ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου διὰ ψύξεως, ὁπότε ἡ μὲν ἀμμωνία ὑγροποιεῖται, ἐνῶ τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἄζωτον παραμένουν ἀέρια.

2) *Ἐκχύλισις δι' ὑγροῦ*. Ἡ μέθοδος στηρίζεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἐπὶ μέρους ἀέρια συστατικά ἐνὸς μίγματος ἔχουν διάφορον διαλυτότητα εἰς ἓν ὑγρὸν. Π.χ. κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ὑδρογόνου ἐκ τῆς διαβίβάσεως ὕδρατμῶν μέσω διαπύρων ἀνθράκων, τὸ λαμβανόμενον

ὕδρογονον περιέχει καὶ τὸ ταυτοχρόνως σχηματιζόμενον διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Ὁ διαχωρισμὸς τῶν δύο ἀερίων γίνεται μὲ ἔκπλυσιν δι' ὕδατος, εἰς τὸ ὁποῖον τὸ μὲν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἶναι σχετικῶς εὐδιάλυτον, τὸ δὲ ὕδρογονον ἐλάχιστα διαλυτόν.

3) *Χημικαὶ μέθοδοι.* Εἰς πλείστας περιπτώσεις τὰ συστατικὰ ἀερίων μιγμάτων ἀποχωρίζονται μὲ χημικὰς μεθόδους. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται κατάλληλα ἀντιδραστήρια, τὰ ὁποῖα ἀντιδρῶν ἐκλεκτικῶς μὲ ἐν ἡ περισσότερα συστατικὰ τοῦ μίγματος πρὸς σχηματισμὸν μὴ πτητικῶν προϊόντων. Ἐπὶ παραδείγματι, οἱ ἄτμοι τῶν ὀξέων ἀποχωρίζονται ἀπὸ μίγματα μὲ οὐδέτερα ἀέρια ὡς τὸ ὕδρογονον, τὸ μονοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, τὸ ἄζωτον κ.ἄ. διὰ κατεργασίας τοῦ ἀερίου μίγματος μετὰ διαλύματος καυστικού ἀλκάλειος.

Ἡ πλέον συνήθης πάντως περίπτωσις διαχωρισμοῦ ἀερίων εἶναι ἡ ξήρανσις τῶν λαμβανομένων ἐργαστηριακῶς ἢ βιομηχανικῶς ἀερίων, δηλαδὴ ἡ ἀπομάκρυνσις ἀπὸ αὐτὰ τῶν ὑδρατμῶν, τοὺς ὁποίους παρασύρουν. Πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦνται ὡς μέσα ξηράσεως διάφορα ἀφυδατικά σώματα (π.χ. πυκνὸν θειικὸν ὄξύ, χλωριοῦχον ἀσβέστιον, ἄσβεστος, πεντοξείδιον φωσφόρου κ.ἄ.) ἢ ἀντιδρῶντα μετὰ τοῦ πρὸς ξήρανσιν ἀερίου.

2 · 3 Χημικαὶ ἐνώσεις. Στοιχεῖα.

Τὰ καθωρισμένα σώματα (παράγρ. 2 · 1) ἀναλόγως τοῦ τρόπου κατασκευῆς των ὡς καὶ τῆς συμπεριφορᾶς των κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις διακρίνονται εἰς *χημικὰς ἐνώσεις* (ἢ ἀπλῶς ἐνώσεις) καὶ εἰς *στοιχεῖα*.

Χημικαὶ ἐνώσεις ἢ ἀπλῶς ἐνώσεις ὀνομάζονται τὰ καθωρισμένα σώματα, τὰ ὁποῖα κατὰ τὰς συνήθεις χημικὰς ἀντιδράσεις δύνανται νὰ διασπασθοῦν εἰς ἄλλα ἀπλούστερα καθωρισμένα σώματα. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ ὕδωρ εἶναι χημικὴ ἔνωσις, καθ' ὅσον δύναται νὰ διασπασθῇ εἰς δύο ἄλλα ἀπλούστερα καθωρισμένα σώματα, τὸ ὕδρογονον καὶ τὸ ὀξυγονον.

Διὰ τῆς συνεχοῦς διασπάσεως τῶν χημικῶν ἐνώσεων εἰς διαρκῶς ἀπλουστέρας καταλήγομεν τελικῶς εἰς ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀπλῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα δὲν δύνανται νὰ διασπασθοῦν περαιτέρω εἰς ἀπλούστερα σώματα διὰ τῶν συνήθων φυσικῶν ἢ χημικῶν μεθόδων. Τὰ

ἀπλᾶ αὐτὰ σώματα τὰ ὀνομάζομεν *στοιχεῖα*. Τὰ στοιχεῖα συνεπῶς εἶναι τὰ βασικὰ συστατικὰ ὄλων τῶν μορφῶν τῆς ὕλης.

Ἐάν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μας τὴν μοριακὴν καὶ ἀτομικὴν συγκρότησιν τῆς ὕλης, δυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν ὡς ἀκολουθῶς τὰ καθωρισμένα σώματα, τὰς χημικὰς ἐνώσεις καὶ τὰ στοιχεῖα:

Καθωρισμένα σώματα ὀνομάζονται τὰ σώματα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ τὸ αὐτὸ εἶδος μορίων.

Χημικαὶ ἐνώσεις ὀνομάζονται τὰ καθωρισμένα σώματα, τῶν ὁποίων τὰ μόρια ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερα τοῦ ἐνὸς διαφορετικὰ ἄτομα.

Στοιχεῖα ὀνομάζονται τὰ καθωρισμένα σώματα, τῶν ὁποίων τὰ μόρια ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓν εἶδος ἀτόμων.

Ἡ ἀνακάλυψις τῶν ἰσοτόπων τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἄτομα διαφορετικοῦ ἀτομικοῦ βάρους, ὠδήγησε τὸν Rutherford εἰς τὴν συμπλήρωσιν τοῦ ὀρισμοῦ τοῦ στοιχείου. Συμφώνως πρὸς τὸν ὀρισμὸν αὐτοῦ *στοιχεῖον εἶναι σῶμα ἀποτελούμενον ἀπὸ ἄτομα τοῦ ἰδίου πυρηνικοῦ φορτίου.*

Σήμερον εἰς τὸν ὅρον στοιχεῖον ἀποδίδεται εὐρυτάτῃ ἔννοια περιλαμβάνουσα τὰ ἀπλᾶ σώματα, τὰ ὁποῖα δὲν δύνανται νὰ διασπασθοῦν περαιτέρω εἰς ἀπλούστερα ὡς ἀποτελούμενα ἀπὸ ὁμοία ἄτομα. Εἰς τὴν πραγματικότητά ὁμως ὑπάρχει διαφορὰ μεταξὺ τοῦ ὅρου ἀπλοῦν σῶμα καὶ στοιχεῖον, διότι εἶναι δυνατόν δι' ἓν καὶ τὸ αὐτὸ στοιχεῖον νὰ ὑπάρξουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς διαφορετικὰ ἀπλᾶ σώματα, τελείως διάφορα μεταξὺ τῶν ἄν καὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ τὸ αὐτὸ εἶδος ἀτόμων. Ἐπὶ παραδείγματι ὁ ἀδάμας καὶ ὁ γραφίτης εἶναι δύο τελείως διαφορετικὰ ἀπλᾶ σώματα τοῦ ἰδίου στοιχείου, τοῦ ἄνθρακος. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ὁ κίτρινος καὶ ὁ ἐρυθρὸς φωσφόρος εἶναι δύο τελείως διάφορα ἀπλᾶ σώματα τοῦ ἰδίου στοιχείου, τοῦ φωσφόρου. Γενικῶς δὲ αἱ διάφοροι ἀλλοτροπικαὶ μορφαὶ τῶν στοιχείων ἀποτελοῦν διακεκριμένα ἀπλᾶ σώματα τοῦ ἰδίου στοιχείου. Κατὰ συνέπειαν τὸ στοιχεῖον ἀποτελεῖ τὸ ἀμετάβλητον συστατικὸν παντὸς ἀπλοῦ σώματος, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων μεταφέρεται ἀπὸ τοῦ ἐνὸς χημικοῦ εἶδους εἰς τὸ ἄλλο.

Πέραν αὐτῶν τὸ κάθε στοιχεῖον ἔχει ὠρισμένας ἀτομικὰς ιδιότητας (π.χ. ἀτομικὸς ἀριθμὸς, ἀτομικὸν φάσμα, ραδιενεργοὶ ιδιότητες κ.ἄ.), αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται εἰς ὅλα τὰ ἀπλᾶ σώματα καὶ τὰς χη-

μικὰς ἐνώσεις τοῦ στοιχείου ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τῆς δομῆς, εἰς τὴν ὁποῖαν συμμετέχει τοῦτο.

2·4 Ἀμέταλλα. Μέταλλα. Ἐπαμφοτερίζοντα στοιχεῖα.

Μὲ βάσιν τὰς φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητάς των τὰ στοιχεῖα διακρίνονται εἰς δύο μεγάλας κατηγορίας: εἰς τὰ ἀμέταλλα καὶ εἰς τὰ μέταλλα.

Τὰ ἀμέταλλα ἀπαντοῦν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν καὶ εἰς τὰς τρεῖς φυσικὰς καταστάσεις (ἀέρια, ὑγρὰ καὶ στερεά), δὲν ἔχουν μεταλλικὴν λάμψιν, ὅταν εὐρίσκωνται εἰς στερεὰν κατάστασιν, δὲν εἶναι ἑλατὰ καὶ ὀλκιμα, ἔχουν γενικῶς μικρὰς πυκνότητος καὶ εἶναι κακοὶ ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ. Ἐνούμενα μετὰ τοῦ ὁξυγόνου σχηματίζουν ὀξειδία ὄξινα.

Τὰ μέταλλα ἄφ' ἑτέρου εἶναι ὅλα (πλὴν τοῦ ὕδραργύρου) στερεὰ εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν, εἶναι ἑλατὰ καὶ ὀλκιμα, παρουσιάζουν εἰς στερεὰν κατάστασιν χαρακτηριστικὴν λάμψιν καλουμένην μεταλλικὴν, εἶναι καλοὶ ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ, τὰ περισσότερα δὲ ἀπὸ αὐτὰ ἔχουν ὑψηλὰς πυκνότητος καὶ ὑψηλὰ σημεῖα τήξεως καὶ ζέσεως. Ἐνούμενα μετὰ τοῦ ὁξυγόνου σχηματίζουν κατὰ κανόνα ὀξειδία βασικά (ἐξαιρέσιν ἀποτελοῦν τὰ ὀξειδία τῶν ἀνωτέρων σθενῶν ὠρισμένων μετάλλων, ὡς τοῦ χρωμίου, μαγγανίου, βαναδίου κ.ἄ., τὰ ὁποῖα εἶναι ὄξινα).

Πρέπει πάντως νὰ τονισθῇ ὅτι σαφὴς διάκρισις μεταξὺ μετάλλων καὶ ἀμετάλλων δὲν δύναται νὰ γίνῃ, καθ' ὅσον παρατηροῦνται ἐξαιρέσεις τῶν προαναφερθεισῶν γενικῶν ιδιοτήτων τόσοις εἰς τὰ μέταλλα, ὅσον καὶ εἰς τὰ ἀμέταλλα. Ἐπὶ παραδείγματι τὰ μέταλλα τῶν ἁλκαλίων ἔχουν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ἄλλα μέταλλα, χαμηλὰ σημεῖα τήξεως καὶ μικρὰς πυκνότητος (π.χ. τὸ λίθιον, τὸ νάτριον, καὶ τὸ κάλιον εἶναι ἑλαφρότερα τοῦ ὕδατος). Ἀφ' ἑτέρου ὁ ἄνθραξ, ἂν καὶ εἶναι σαφῶς ἀμέταλλον στοιχεῖον, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ γραφίτου εἶναι καλὸς ἀγωγὸς τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ.

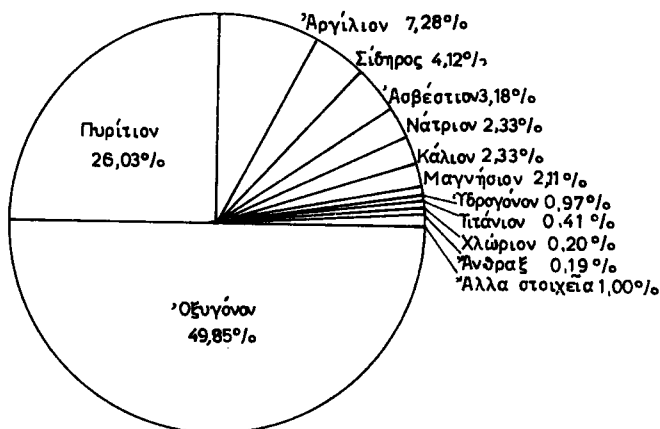
Ἐκτὸς ὅμως ἀπὸ αὐτὰς τὰς διαφοράς, ὠρισμένα στοιχεῖα ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν ἐμφανίζουν ιδιότητας τόσοις τῶν μετάλλων ὅσον καὶ τῶν ἀμετάλλων. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ ἀρσενικὸν καὶ τὸ ἀντιμόνιον κατὰ τὰς πλείστας μὲν φυσικὰς ιδιότητάς των ὁμοιάζουν πρὸς

τὰ μέταλλα, κατὰ δὲ τὰς χημικὰς συμπεριφέρονται ὡς ἀμέταλλα. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ὀνομάζονται *ἐπαμφοτερίζοντα στοιχεῖα*.

2.5 Κατανομή των στοιχείων εις την φύσιν.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν μέχρι σήμερον γνωστῶν στοιχείων ἀνέρχεται εἰς 104. Ἀπὸ τὰ στοιχεῖα αὐτὰ τὰ 88 ἀνευρέθησαν εἰς τὴν φύσιν, ἐνῶ τὰ ὑπόλοιπα 16 παρεσκευάσθησαν συνθετικῶς κατὰ τὰ τελευταῖα τριᾶκοντα ἔτη.

Τὸ ποσοστὸν, εἰς τὸ ὁποῖον τὰ διάφορα στοιχεῖα ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν, ποικίλλει πάρα πολύ. Οὕτως ἀπὸ τὰ 88 στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ἀπαντοῦν εἰς τὴν φύσιν, 12 μόνον ἀποτελοῦν τὸ 99 % κατὰ βάρους τοῦ στερεοῦ φλοιοῦ τῆς γῆς συμπεριλαμβανομένων τῶν θαλασσῶν καὶ τῆς ἀτμοσφαίρας, ἐνῶ ἀπὸ τὰ δώδεκα αὐτὰ στοιχεῖα δύο μόνον, τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ πυρίτιον ἀντιπροσωπεύουν περισσότερον τῶν τριῶν τετάρτων τοῦ ὡς ἄνω ποσοστοῦ.



Σχ. 2.5.

Ἀναλογία τῶν κυριωτέρων στοιχείων εἰς τὸν στερεὸν φλοιὸν τῆς γῆς, συμπεριλαμβανομένων τῶν θαλασσῶν καὶ τῆς ἀτμοσφαίρας.

Ἀνάλογος πρὸς τὴν σύστασιν τῆς γῆς εἶναι καὶ ἡ σύστασις τῶν ἄλλων γνωστῶν οὐρανίων σωμάτων. Εἰδικῶς ὁ ἥλιος ἀποτελεῖται κατὰ βᾶσιν ἀπὸ ὕδρογόνον. Οὕτω τὸ 55 % τοῦ βάρους τοῦ ἐσωτερικοῦ τμήματος αὐτοῦ καὶ τὸ 35 % τοῦ βάρους τοῦ ἐξωτερικοῦ ἀκτινοβολοῦντος φλοιοῦ τοῦ ἀποτελεῖται ἀπὸ ὕδρογόνον. Τὸ ὑπόλοιπον τῆς

μάξης του ἀποτελεῖται ἀπὸ σίδηρον, τιτάνιον, χρώμιον, κοβάλτιον, νάτριον, μαγγάνιον κ.ἄ.

Οἱ ζῶντες ὀργανισμοὶ (ζωικοὶ καὶ φυτικοὶ) ἀποτελοῦνται κατὰ βάσιν ἀπὸ ὀξυγόνον, ὕδρογόνον καὶ ἄνθρακα καὶ ἀπὸ μικρότερα ποσὰ ἄλλων στοιχείων, ὡς τὸ ἄζωτον, θεῖον, φωσφόρος, χλώριον, κ.ἄ. Οὕτω π.χ. τὸ ἀνθρώπινον σῶμα ἀποτελεῖται 60% ἀπὸ ὀξυγόνον, 20% ἄνθρακα, 10% ὕδρογόνον καὶ εἰς μικροτέρας ἀναλογίας ἀπὸ ἀσβέστιον, φωσφόρον, θεῖον, κάλιον, νάτριον, μαγνήσιον. Ἐκτὸς ἀπὸ τὰ στοιχεῖα αὐτὰ εἰς τὸ ἀνθρώπινον σῶμα ἀπαντοῦν καὶ ὠρισμένα ἄλλα κατ' ἐλάχιστα ποσὰ ὡς τὸ ἰώδιον, χλώριον, φθόριον, λίθιον, ἄρσενικόν, πυρίτιον, μαγγάνιον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 3

ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

3·1 Γενικά.

Ὅπως ὅλαι αἱ φυσικαὶ ἐπιστῆμαι, οὕτω καὶ ἡ Χημεία διεμορφώθη εἰς πραγματικὴν ἐπιστήμην ἀπὸ τῆς ἐποχῆς κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ σύνολον τῶν πειραματικῶν δεδομένων (τὰ ὁποῖα συνεκεντρώθησαν διὰ μέσου τῶν αἰώνων) ἐπέτρεψε τὸν καθορισμὸν τῶν θεμελιωδῶν νόμων τῆς Χημείας. Βάσει τῶν νόμων αὐτῶν συντελοῦνται αἱ χημικαὶ μεταβολαί, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀποτελοῦν τὸ ἀντικείμενον τῆς Χημείας.

Κατὰ τρόπον γενικόν, εἰς τὴν Χημείαν καὶ τὰς ἄλλας φυσικὰς ἐπιστήμας ὁ νόμος ἀποτελεῖ τὴν συνοπτικὴν ἔκφρασιν μεγάλου ἀριθμοῦ πειραματικῶν δεδομένων, δηλαδὴ μίαν γενικότητα, ἡ ὁποία στηρίζεται ἐξ ὁλοκλήρου ἐπὶ πειραματικῶν δεδομένων καὶ ἡ ὁποία ἐκφράζεται, εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων, ἀπὸ μίαν ἀπλὴν μαθηματικὴν σχέσιν. Κατὰ συνέπειαν ἡ ὀρθότης τοῦ νόμου εὐρίσκεται πάντοτε ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων (δηλαδὴ τῆς πειραματικῆς ἀκριβείας).

Ἡ θεμελίωσις τῶν νόμων τῆς Χημείας ὠδήγησεν ἐν συνεχείᾳ εἰς τὴν διατύπωσιν ἀρχικῶς διαφόρων *ὑποθέσεων* καὶ ἐν συνεχείᾳ *θεωριῶν*. Σκοπὸς αὐτῶν ἦτο ἡ ἐρμηνεία τῆς συμπεριφορᾶς τῶν σωμάτων κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολάς, ὥς καθορίζουν οἱ νόμοι.

Ἐν ἀντιθέσει δηλαδὴ πρὸς τὸν νόμον, ἡ θεωρία ἀποτελεῖ εἶδος ἐπιστημονικοῦ συμπεράσματος ἢ ἐπιστημονικῆς ὑποθέσεως, ἡ ὁποία διατυπώται, διὰ νὰ ἐρμηνευθοῦν τὰ πειραματικὰ δεδομένα, τὰ ὁποῖα περιγράφει ὁ νόμος.

Ἡ ὑπόθεσις αὕτη, δηλαδὴ ἡ θεωρία, εἶναι ἀποδεκτὴ ἐφ' ὅσον ἱκανοποιεῖ πλήρως τὰ γνωστὰ πειραματικὰ δεδομένα καὶ τὰ διαρκῶς ἀνακαλυπτόμενα νέα. Ἐὰν μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου ἀνακαλυφθοῦν νέα δεδομένα, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται εἰς ἀντίθεσιν πρὸς τὴν διατυπωθεῖσαν θεωρίαν, αὕτη πρέπει ἢ νὰ συμπληρωθῇ ἢ νὰ ἀντικατασταθῇ ἀπὸ νέαν, ἡ ὁποία νὰ ἐρμηνεύη καὶ τὰ νεώτερα δεδομένα.

Πράγματι ἡ ἱστορία τῶν ἐπιστημῶν διδάσκει ὅτι διάφοροι θεωρίαι, αἱ ὁποῖαι κατὰ καιροὺς ἦσαν πλήρως ἀποδεκταί, ἀπεδείχθησαν

μέ την πάροδον τοῦ χρόνου ἐσφαλμένα, ὅπως π.χ. εἰς τὴν Χημείαν ἢ *φλογιστικὴ θεωρία*, ἢ ὅποια ἐπεκράτει εἰς τὴν σκέψιν τῶν χημικῶν κατὰ τὴν πρὸ τοῦ Lavoisier περίοδον.

Σήμερον ὁ ὅρος *θεωρία* ἔχει ἀποκτήσει εἰς τὴν Χημείαν καὶ τὰς ἄλλας φυσικὰς ἐπιστήμας πολὺ εὐρύτερον περιεχόμενον, περιλαμβάνων εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις, ὡς π.χ. ἡ *σύγχρονος Ἀτομικὴ Θεωρία*, τὸ σύνολον τῶν θεωρητικῶν καὶ πειραματικῶν γνώσεών μας ἐπὶ τῆς ὅλης ἐπιστημονικῆς περιοχῆς, εἰς τὴν ὅποιαν ἀναφέρεται.

3 · 2 Νόμος διατηρήσεως τῆς μάζης (Lavoisier 1775).

Πρὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Lavoisier οἱ χημικοὶ οὐδέποτε εἰς τὰ πειράματά των ἡσυχολοῦντο μὲ τὸν καθορισμὸν ποσοτικῶν σχέσεων μεταξὺ τῶν σωμάτων, τὰ ὅποια ἐλάμβανον μέρος εἰς αὐτά.

Πρῶτος ὁ Lavoisier εἰσήγαγε τὸν ζυγὸν εἰς τὰς χημικὰς ἐρεῦνας του, ἰδίως τὰς σχετικὰς πρὸς τὰ φαινόμενα τῆς καύσεως. Διὰ τοῦ ζυγοῦ κατέδειξεν ὅτι τὰ καιόμενα σώματα καθίστανται βαρύτερα, ἐπεὶδὴ συνενεοῦνται μὲ ἓν ἀέριον, τὸ ὅποιον ὑπάρχει εἰς τὸν ἀέρα, τὸ ὀξυγόνον.

Μεταξὺ τῶν κλασσικῶν πειραμάτων τοῦ Lavoisier ὑπῆρξε τὸ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ μεταλλικοῦ ὕδραργύρου. Διὰ θερμάνσεως ὕδραργύρου μὲ ὀξυγόνον ἐντὸς καταλλήλου συσκευῆς ἐλάμβανεν ἐρυθρὸν ὀξείδιον τοῦ ὕδραργύρου. Ἐν συνεχείᾳ δι' ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας προεκάλει τὴν διάσπασιν τοῦ ὀξειδίου τοῦ ὕδραργύρου εἰς τὰ συστατικά του, δηλαδὴ ὀξυγόνον καὶ μεταλλικὸν ὕδραργυρον. Ἀπέδειξε δὲ ὅτι τὸ συνολικὸν βάρος τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ ὕδραργύρου, τὰ ὅποια προέρχονται ἀπὸ τὴν διάσπασιν, εἶναι ἴσον πρὸς τὸ βάρος τοῦ διασπασθέντος ὀξειδίου τοῦ ὕδραργύρου.

Τὰ συμπεράσματα τῶν συστηματικῶν πειραμάτων τοῦ Lavoisier ὠδήγησαν εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ νόμου *διατηρήσεως τῆς μάζης* (ἢ τῆς ἀφθαρσίας τῆς ὕλης) συμφώνως πρὸς τὸν ὅποιον:

Τὸ σύνολον τῆς μάζης ἑνὸς συστήματος σωμάτων, τὸ ὅποιον λαμβάνει μέρος εἰς μίαν χημικὴν μεταβολήν, παραμένει ἀμετάβλητον, ἢ ἄλλως ὅτι: εἰς πᾶσαν χημικὴν ἀντίδρασιν τὸ βάρος τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἴσον πρὸς τὸ βάρος τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

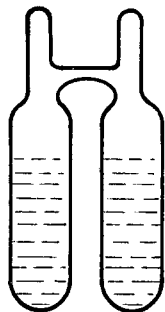
Ὁ νόμος τοῦ Lavoisier ἐπεβεβαιώθη βραδύτερον καὶ δι' ἀκρι-

βεστέρων πειραμάτων ἀπὸ τὸν Stass (1860-1861) καὶ τὸν Landolt (1889-1896).

Τὰ πειράματα τοῦ Stass συνίσταντο εἰς τὴν παρασκευὴν ἰωδιούχου ἀργύρου ἀπὸ ἰώδιον καὶ μεταλλικὸν ἄργυρον. Εἰς ὅλα δὲ τὰ πειράματά του ἡ διαφορὰ βάρους μεταξὺ ἰωδιούχου ἀργύρου καὶ τῶν συστατικῶν αὐτοῦ ἦτο μικροτέρα τοῦ 0,002 %.

Ὁ Landolt ἀφ' ἑτέρου, διὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν πειραμάτων του ἐχρησιμοποίησεν ὑάλινον σωλῆνα μὲ δύο σκέλη (σχ. 3·2), ἐντὸς τῶν ὁποίων ἔθετεν κεχωρισμένως σώματα δυνάμενα νὰ ἀντιδράσουν μεταξὺ των, ὡς π.χ. διάλυμα ὀξέος καὶ διάλυμα βάσεως, ἢ διάλυμα χλωριούχου νατρίου καὶ διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου κ.ἄ. Ἐν συνεχείᾳ ἐξύγιζεν τὸν σωλῆνα ἀφοῦ προηγουμένως εἶχε συντήξει τὰ δύο ἄκρα αὐτοῦ. Δι' ἀναταράξεως τοῦ σωλῆνος ἤρχοντο εἰς ἐπαφὴν τὰ ἐντὸς αὐτοῦ εὐρίσκόμενα σώματα καὶ ἐλάμβανε χώραν ἡ χημικὴ μεταξὺ αὐτῶν ἀντίδρασις. Μετὰ πάροδον χρονικοῦ διαστήματος, κατὰ τὸ ὅποιον ὁ σωλὴν ἐπανέκτα τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, ἐξυγίζετο ἕκ νέου. Ὁ Landolt ἐξετέλεσεν κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δεκαπέντε διαφορετικὰς ἀντιδράσεις, εἰς τὰς ὁποίας τὸ βάρος τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἦτο περίπου 300 g. Αἱ διαφοραὶ βάρους, τὰς ὁποίας διεπίστωσεν, ἦσαν τῆς τάξεως τοῦ $3 \cdot 10^{-5}$ g, δηλαδὴ ἴσαι, περίπου, πρὸς τὸ ἐν δεκάκις ἑκατομμυριοστὸν τοῦ βάρους τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων. Αἱ διαφοραὶ αὗται εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν ὁρίων τῆς πειραματικῆς ἀκριβείας.

Ἐὰν βεβαίως λάβωμεν ὑπ' ὄψιν μας τὴν σχέσιν μεταξὺ μάζης καὶ ἐνεργείας τοῦ Einstein, συμφώνως πρὸς τὴν ὁποίαν ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνεργείας ἐνὸς σώματος συνοδεύεται καὶ ἀπὸ μεταβολὴν τῆς μάζης του, θὰ πρέπει καὶ κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολὰς νὰ ἔχωμεν μεταβολὴν τῆς μάζης τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, ἐφ' ὅσον, ὡς γνωστόν, κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολὰς λαμβάνει χώραν πάντοτε μεταβολὴ τῆς ἐνεργείας. Πρακτικῶς ὁμως ἡ μεταβολὴ αὕτη τῆς μάζης εἶναι τόσον μικρά, ὥστε δὲν δύναται νὰ μετρηθῇ καὶ ἀπὸ τοὺς πλέον εὐαισθητοὺς ζυγούς. Πράγματι ἡ μεταβολὴ τῆς μάζης Δm , ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς μεταβολὴν

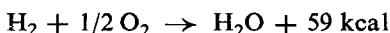


Σχ. 3·2.
Σωλὴν τοῦ
Landolt.

ἐνεργείας Δw κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς ἀντιδράσεως, εἶναι συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν τοῦ Einstein ἴση πρὸς:

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{c^2}$$

ὅπου c εἶναι ἡ ταχύτης τοῦ φωτὸς εἰς τὸ κενὸν ($3 \cdot 10^{10}$ cm/sec). Ἐπὶ παραδείγματι διὰ μίαν ἐξωθερμικὴν ἀντίδρασιν ὡς ἡ σύνθεσις τοῦ ὕδατος, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐλευθεροῦνται 59 kcal ἀνὰ γραμμομόριον συντιθεμένου ὕδατος (18 g)



ὑπολογίζομεν εἰς τὸ σύστημα CGS, βάσει τῆς σχέσεως Einstein:

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{c^2} = \frac{59\,000 \times 4,18 \cdot 10^7}{9 \times 10^{20}} = 3 \cdot 10^{-9} \text{g}$$

ὅτι ἡ ἐπερχομένη μεταβολὴ τῆς μάζης εἶναι ἴση πρὸς τρία δισεκατομμυριοστὰ τοῦ γραμμαρίου.

3 · 3 Νόμος τῶν σταθερῶν λόγων (Proust 1802).

Ὡς ἀνεφέρθη, αἱ χημικαὶ ἐνώσεις διακρίνονται ἀπὸ τὰ μίγματα ἐκ τοῦ ὅτι ἔχουν, ἀνεξαρτήτως τοῦ ἐκάστοτε τρόπου παρασκευῆς των, τὴν αὐτὴν κατὰ βάρος σύστασιν. Τοῦτο καθορίζεται ἀπὸ τὸν *νόμον τῶν σταθερῶν λόγων*, τὸν ὁποῖον διετύπωσεν ὁ Proust καὶ συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον:

Ὁ λόγος τῶν βαρῶν, μετὰ τῶν ὁποίων δύο ἢ περισσότερα στοιχεῖα ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν μιᾶς καθωρισμένης χημικῆς ἐνώσεως, εἶναι πάντοτε σταθερός.

Ὁ Proust ἐσυνέχισε τὰ πειράματα τοῦ Lavoisier ἐπὶ τῆς παρασκευῆς ἐρυθροῦ ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου διὰ θερμάνσεως μεταλλικοῦ ὑδραργύρου εἰς ὀξυγόνον, προκειμένου νὰ καθορίσῃ τὴν ἀναλογίαν βάρους ὑδραργύρου - ὀξυγόνου κατὰ τὴν παρασκευὴν διαφορετικῶν ἐκάστοτε ποσοτήτων ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου. Οὕτω διεπίστωσεν ὅτι κατὰ τὴν πλήρη μετατροπὴν εἰς ὀξείδιον 10 g, 20 g καὶ 40 g μεταλλικοῦ ὑδραργύρου, αὐτὰ συννεοῦντο μετὰ 0,8 g, 1,6 g καὶ 3,2 g ὀξυγόνου, ἀντιστοίχως, καὶ ὅτι, ἐὰν ἔν ἀπὸ τὰ δύο πρὸς ἑνώσιν συστατικὰ εὕρισκετο εἰς περισσεῖαν, τότε μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδρά-

σεως ἡ περίσσεια αὐτὴ διετηρεῖτο ἀνέπαφος. Οὕτως ἐπὶ θερμάνσεως 40 g μεταλλικοῦ ὕδραργύρου μὲ 1,6 g ὀξυγόνου μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως ἀνευρίσκοντο 20 g μεταλλικοῦ ὕδραργύρου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν δηλαδὴ τῶν πειραμάτων τοῦ Proust ὁ λόγος τῶν βαρῶν ὕδραργύρου - ὀξυγόνου, τὰ ὁποῖα συνενθίνοντο πρὸς ἔρυθρον ὀξειδίου τοῦ ὕδραργύρου ἦτο σταθερὸς καὶ ἴσος πρὸς 25/2 :

$$\frac{10}{0,8} = \frac{20}{1,6} = \frac{40}{3,2} = \frac{25}{2}$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον, ἐὰν ἐκθέσωμεν εἰς τὸ ἡλιακὸν φῶς μίγμα χλωρίου καὶ ὕδρογόνου, λαμβάνει χώραν μετ' ἐκρήξεως ἀντίδρασις σχηματισμοῦ ὕδροχλωρίου, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ ὕδρογόνου καὶ χλωρίου ὑπὸ ἀναλογίαν βάρους 1 : 35,5. Οἶαδὴποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀναλογία ὕδρογόνου - χλωρίου εἰς τὸ ἀρχικὸν μίγμα τῶν ἀερίων καὶ ἀνεξαρτήτως τῆς μικρᾶς ἢ μεγάλης περισσεύας, ὑπὸ τὴν ὁποίαν εὐρίσκεται τὸ ἓν ἢ τὸ ἄλλο ἀέριον, δὲν λαμβάνεται ποτὲ ὕδροχλωριον πλουσιώτερον εἰς ὕδρογόνον ἢ χλωριον. Πάντοτε τὸ λαμβανόμενον ὕδροχλωριον ἀποτελεῖται ἀπὸ ὕδρογόνου καὶ χλωρίου ὑπὸ ἀναλογίαν βάρους 1 : 35,5. Εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα καταλήγομεν καὶ ἐὰν διὰ τὴν παρασκευὴν μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως χρησιμοποιήσωμεν διαφορετικὸν ἐκάστοτε τρόπον. Ἐπὶ παραδειγματι ὠρισμένον βάρος μεταλλικοῦ χαλκοῦ δύναται νὰ μετατραπῇ εἰς ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ δι' ἐνὸς ἐκ τῶν ἀκολουθῶν τρόπων: α) διὰ θερμάνσεως εἰς ἀτμόσφαιραν ὀξυγόνου, β) διὰ διαλύσεως τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ εἰς νιτρικὸν ὀξύ, καταβυθίσεως τοῦ χαλκοῦ ὡς ὕδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ (διὰ προσθήκης εἰς τὸ προκῦπτον διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ χαλκοῦ, ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου) καὶ ἐν συνεχείᾳ πυρώσεως τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ χαλκοῦ πρὸς ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, γ) διὰ θερμάνσεως τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ εἰς ἀτμόσφαιραν χλωρίου, διαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου χλωριούχου χαλκοῦ εἰς τὸ ὕδωρ, καταβυθίσεως τοῦ χαλκοῦ ὡς ἀνθρακικοῦ χαλκοῦ, μὲ προσθήκην ἀνθρακικοῦ νατρίου, καὶ ἐν συνεχείᾳ ἰσχυρᾶς θερμάνσεως πρὸς ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Εἰς ἐκάστην τῶν προηγουμένων μεθόδων παρασκευῆς ἀπὸ ἓν γραμμάριον μεταλλικοῦ χαλκοῦ σχηματίζονται πάντοτε 1,2517 g ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ, δηλαδὴ ἡ ἀναλογία βάρους χαλκοῦ - ὀξυγόνου εἰς τὸ ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ εἶναι σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 1 : 0,2517. Ἡ ὀρθότης τοῦ νόμου τοῦ Proust

κατεδείχθη δι' ἀκριβεστέρων πειραμάτων ὑπὸ τῶν Stass (1860-1865) καὶ Richards (1909).

3·4 Νόμος τῶν ἀπλῶν πολλαπλασίων (Dalton 1803).

Ὁ Dalton ἐφήρμοσε τὸν νόμον τοῦ Proust εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δύο στοιχεῖα συνενοῦνται μεταξύ των πρὸς σχηματισμὸν περισσοτέρων τῆς μιᾶς διαφορετικῶν χημικῶν ἐνώσεων. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν πειραμάτων του τὸν ὠδήγησαν εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ νόμου τῶν ἀπλῶν πολλαπλασίων, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον:

Ὅταν δύο στοιχεῖα ἐνοῦνται μεταξύ των πρὸς σχηματισμὸν περισσοτέρων τῆς μιᾶς ἐνώσεων, τὰ βάρη τοῦ ἐνὸς στοιχείου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται μὲ τὸ αὐτὸ βάρος τοῦ ἄλλου εἰς τὰς ἐν λόγω ἐνώσεις, εἶναι ἀπλᾶ πολλαπλάσια μεταξύ των.

Ὁ Dalton ὑπελόγισε τὸ ποσὸν τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ ὀξυγόνου, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὰ πέντε διαφορετικὰ ὀξείδια τοῦ ἀζώτου, καὶ ἐν συνεχείᾳ ὑπελόγισε τὸ βάρος τοῦ ὀξυγόνου, τὸ ὁποῖον ἐνοῦται μὲ 100 g ἀζώτου εἰς ἕκαστον τῶν ὀξειδίων. Εὔρε δὲ τὰ κατωτέρω ἀποτελέσματα:

Ὁξείδιον ἀζώτου	Ἀζωτον %	Ὁξυγόνον %	Βάρος ὀξυγόνου ἡνωμένου μετὰ 100 g ἀζώτου
Ὑποξείδιον	63,63	36,37	57,15 g ἢ $1 \times 57,15$
Μονοξείδιον	46,66	52,34	114,28 g $2 \times 57,15$
Τριοξείδιον	36,84	63,16	171,42 g $3 \times 57,15$
Τετροξείδιον	30,43	69,57	228,56 g $4 \times 57,15$
Πεντοξείδιον	25,92	74,08	285,71 g $5 \times 57,15$

Ἀπὸ τὰ προηγούμενα ἀποτελέσματα διεπίστωσεν ὅτι τὰ βάρη τοῦ ὀξυγόνου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται εἰς τὰ ὀξείδια τοῦ ἀζώτου μὲ τὸ αὐτὸ βάρος ἀζώτου, εἶναι πολλαπλάσια μεταξύ των.

Μετὰ τὸν Dalton πειράματα διὰ τὴν ἀπόδειξιν τῆς ὀρθότητος τοῦ νόμου τῶν ἀπλῶν πολλαπλασίων διεξήγαγον οἱ Berzelius (1811) καὶ Stass (1849). Οὕτως ὁ Stass ἀπέδειξεν ὅτι τὰ δύο ὀξείδια τοῦ ἀνθρακος ἀκολουθοῦν τὸν νόμον τοῦ Dalton. Πρὸς τοῦτο προσδιώρισε τὰ βάρη τοῦ ὀξυγόνου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται μὲ ὠρισμένον ἀριθμὸν μερῶν βάρους ἀνθρακος (π.χ. μὲ 12 μέρη βάρους ἀνθρακος):

	ἄνθραξ	ὀξυγόνον
Μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος	12	$16 = 1 \times 16$
Διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος	12	$32 = 2 \times 16$

Τὰ βάρη δηλαδή τοῦ ὀξυγόνου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται μὲ ὠρισμένον βάρος ἄνθρακος, εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν ἀναλογίαν 1:2 (ἀντὶ τῆς ἀκεραίας αὐτῆς σχέσεως ὁ Stass εὔρεν 1:1,99995, διαφορά, ἡ ὁποία εὐρίσκεται ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων).

3.5 Νόμος τών ὄγκων κατὰ τοὺς ὁποίους ἐνοῦνται τὰ ἀέρια σώματα (Gay - Lussac 1808).

Ὁ νόμος αὐτὸς ἀναφέρεται εἰς τὴν σχέσιν τῶν ὄγκων, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ διάφορα ἀέρια δύνανται νὰ ἀντιδράσουν μεταξύ των πρὸς σχηματισμὸν καθωρισμένης χημικῆς ἐνώσεως.

Τὸ 1781 ὁ Cavendish ἀνεκάλυψεν ὅτι κατὰ τὴν ἔνωσιν τοῦ ὕδρογόνου μὲ τὸ ὀξυγόνον πρὸς σχηματισμὸν ὕδατος οἱ συντιθέμενοι ὄγκοι ὕδρογόνου - ὀξυγόνου εὐρίσκονται ὑπὸ ἀναλογίαν 2:1. Τοῦτο ἐπεβεβαίωσαν ἀργότερον (1805) οἱ Humboldt καὶ Gay - Lussac, οἱ ὁποῖοι ἐπεξέτειναν τὰ πειράματά των καὶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις ἀντιδράσεως μεταξύ ἀερίων. Κατέληξαν δὲ εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ὑφίσταται ἀπλή ἀναλογία μεταξύ τῶν ὄγκων τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων. Τὰ δεδομένα αὐτὰ ὠδήγησαν τὸν Gay - Lussac εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἀπλή ἀναλογία μεταξύ τῶν ὄγκων ἀντιδρώντων χημικῶς ἀερίων εἶναι φαινόμενον γενικῆς μορφῆς, τὸ ὁποῖον καὶ διετύπωσεν κατὰ τὸν ἀκόλουθον νόμον:

Ὅταν δύο ἀέρια σώματα ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν χημικῆς ἐνώσεως, οἱ ὄγκοι των εὐρίσκονται ὑπὸ ἀπλῇ ἀναλογίαν. Ἐὰν δὲ καὶ τὰ προῖόντα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀέρια, τότε καὶ οἱ ὄγκοι αὐτῶν εὐρίσκονται εἰς σχέσιν ἀπλῇ πρὸς τοὺς ὄγκους τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων.

Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς συνθέσεως ὕδροχλωρίου οἱ ὄγκοι τοῦ ὕδρογόνου καὶ τοῦ χλωρίου εὐρίσκονται ὑπὸ ἀναλογίαν 1:1, ὁ δὲ ὄγκος τοῦ σχηματιζομένου ὕδροχλωρίου ὑπὸ ἀναλογίαν 2:1 τόσον πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ ὕδρογόνου ὅσον καὶ πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ χλωρίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας οἱ ὄγκοι τοῦ ὕδρογόνου καὶ ἀζώτου εὐρίσκονται ὑπὸ ἀναλογίαν 3:1, ὁ δὲ ὄγκος τῆς σχηματιζομένης ἀμμωνίας ὑπὸ ἀναλογίαν 2:3 πρὸς τὸ ὕδρογόνον καὶ 2:1 πρὸς τὸ ἀζώτον.

3 · 6 Νόμος τῶν ἀναλόγων ἀριθμῶν ἢ τῶν ἰσοδυνάμων βαρῶν (Richter 1791 - 1802).

Συνεχίζων τὴν μελέτην τῶν βαρῶν, ὑπὸ τὰ ὁποῖα συνεννοῦνται τὰ διάφορα στοιχεῖα πρὸς σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων, ὁ Richter κατέληξεν μεταξύ τοῦ 1791 καὶ 1802 εἰς σειρὰν ἀξιολόγων παρατηρήσεων ἐπὶ τῆς σχέσεως τῶν βαρῶν διαφόρων βάσεων, τὰ ὁποῖα ἐξουδετεροῦν τὸ αὐτὸ βάρος ὀξέος. Ἐπίσης καὶ ἐπὶ τῆς σχέσεως τῶν βαρῶν, ὑπὸ τὰ ὁποῖα τὰ διάφορα μέταλλα ὑποκαθίστανται τὸ ἐν ἄπὸ τὸ ἄλλο εἰς τὰ διάφορα ἑλατά των.

Ἡ γενίκευσις τῶν παρατηρήσεων αὐτῶν ὠδήγησε τὸν Richter εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ νόμου τῶν ἀναλόγων ἀριθμῶν ἢ τῶν ἰσοδυνάμων βαρῶν, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον: *Τὰ βάρη, ὑπὸ τὰ ὁποῖα δύο στοιχεῖα ἐνοῦνται μεταξύ των πρὸς σχηματισμὸν χημικῆς ἐνώσεως, εἶναι ἴσα ἢ πολλαπλάσια τῶν βαρῶν, ὑπὸ τὰ ὁποῖα τὰ δύο στοιχεῖα ἐνοῦνται μὲ τὸ αὐτὸ βάρος τρίτου στοιχείου.*

Συμφώνως δηλαδὴ πρὸς τὸν νόμον αὐτόν, ἐὰν α καὶ β εἶναι τὰ βάρη, ὑπὸ τὰ ὁποῖα τὰ δύο στοιχεῖα Α καὶ Β ἐνοῦνται μὲ τὸ αὐτὸ βάρος τρίτου στοιχείου Γ, τότε τὰ βάρη, ὑπὸ τὰ ὁποῖα τὰ δύο στοιχεῖα ἐνοῦνται μεταξύ των, θὰ εὑρίσκωνται εἰς ἀναλογίαν $\alpha : \beta$ ἢ $\nu \cdot \alpha : \mu \cdot \beta$.

*Ἐστω π.χ. τὰ στοιχεῖα ὀξυγόνον, θεῖον καὶ ἄνθραξ. Τὸ ὀξυγόνον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἄνθρακος πρὸς σχηματισμὸν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος ὑπὸ ἀναλογίαν: 6 μέρη βάρους ἄνθρακος πρὸς 16 μέρη βάρους ὀξυγόνου. Ταυτοχρόνως τὸ θεῖον ἐνοῦται μετὰ τοῦ ἄνθρακος πρὸς σχηματισμὸν διθειούχου ἄνθρακος ὑπὸ ἀναλογίαν: 6 μέρη βάρους ἄνθρακος πρὸς 32 μέρη βάρους θείου. Ἡ ἀναλογία δηλαδὴ ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὸ θεῖον καὶ τὸ ὀξυγόνον ἐνοῦνται μετὰ τῶν αὐτῶν μερῶν βάρους ἄνθρακος (6) εἶναι 32:16. Κατὰ συνέπειαν, συμφώνως πρὸς τὸν ἀνωτέρω νόμον, εἰς ὅλας τὰς ἐνώσεις, τὰ ὁποῖας εἶναι δυνατόν νὰ σχηματίσῃ τὸ θεῖον μετὰ τοῦ ὀξυγόνου, ὁ λόγος τοῦ βάρους τοῦ θείου πρὸς τὸ βάρος τοῦ ὀξυγόνου θὰ εἶναι $\mu \cdot 32 : \nu \cdot 16$. Πράγματι, εἰς μὲν τὸ διοξείδιον τοῦ θείου ἡ ἀναλογία βάρους θείου - ὀξυγόνου εἶναι 32:32 ἢ 32:2 $\times$ 16 ($\mu = 1, \nu = 2$), εἰς δὲ τὸ τριοξείδιον 32:48 ἢ 32:3 $\times$ 16 ($\mu = 1, \nu = 3$). Γενικεύοντες τὸν νόμον τοῦ Richter εἶναι δυνατόν εἰς κάθε στοιχείον Α, Β, Γ... νὰ καθορίσωμεν ἓνα ἀριθμὸν $\alpha, \beta, \gamma \dots$, ὥστε τὰ βάρη τῶν στοιχείων Α, Β, Γ, ..., τὰ ὁποῖα εὑρίσκονται ἡνωμένα εἰς μίαν καθ

σμένην ένωσιν, νά ἔχουν σχέσιν μεταξύ των ὡς οἱ ἀριθμοὶ $\lambda \cdot \alpha$, $\mu \cdot \beta$, $\nu \cdot \gamma$, ..., ὅπου τὰ λ , μ , ν εἶναι ἀκέραιοι ἀριθμοὶ κατὰ κανόνα μικροί. Οἱ ἀριθμοὶ α , β , γ , ὀνομάζονται *ἀνάλογοι ἀριθμοὶ* τῶν στοιχείων A , B , Γ , ..., καθ' ὅσον ἐκφράζουν τήν ἀναλογίαν (ἢ πολλαπλασίαν αὐτῆς), ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα ἐνοῦνται μεταξύ των.

Ἡ σημασία τοῦ νόμου τῶν ἀναλόγων ἀριθμῶν εἶναι παρά πολὺ μεγάλη, διότι αὐτὸς ἀπετέλεσεν τὴν βάσιν τοῦ καθορισμοῦ τῶν ἰσοδυνάμων βαρῶν καὶ τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων τῶν στοιχείων.

3.7 Ίσοδύναμα βάρη. Χημικά ισοδύναμα τών στοιχείων.

Ὡς βάσις διὰ τὸν καθορισμὸν τῶν ἰσοδυνάμων τῶν στοιχείων ἐλήφθη τὸ ὀξυγόνον, λόγω τῆς ιδιότητός του νὰ ἐνοῦται μὲ ὅλα τὰ στοιχεῖα. Κατ' ἀρχὰς ὁ Berzelius προέτεινεν ὡς βάσιν τὸ $O = 100$. Ἀργότερον ἐγένετο ἀποδεκτὴ ἡ τιμὴ $O = 8$, διότι αὕτη δίδει διὰ τὸ ὕδρογόνον, τὸ ὁποῖον εἶναι τὸ ἐλαφρότερον τῶν στοιχείων, τὴν τιμὴν $H = 1$. Ἐὰν δηλαδὴ θεωρήσωμεν τὰς ἐνώσεις τῶν διαφόρων στοιχείων μὲ τὸ ὀξυγόνον καὶ ὑπολογίσωμεν τὰ μέρη βάρους ἑνὸς ἐκάστου ἀπὸ τὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται πάντοτε μὲ 8 μέρη βάρους ὀξυγόνου (τὰ ὁποῖα ἐλήφθησαν ὡς βάσις συγκρίσεως), τότε συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Richter τὰ βάρη αὐτὰ τῶν στοιχείων θὰ ἀντιπροσωπεύουν τὴν ἀναλογίαν (ἢ πολλαπλασίαν αὐτῆς), ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ στοιχεῖα αὐτὰ θὰ ἐνοῦνται μεταξύ των.

Οὕτω τὰ 8 γραμμάρια ὀξυγόνου ἐνοῦνται:

Εἰς τὸ ὕδωρ	μὲ	1,008	γραμμάρια ὕδρογόνου
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ νατρίου	»	22,997	» νατρίου
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ ψευδαργύρου	»	32,69	» ψευδαργύρου
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ μαγνησίου	»	12,16	» μαγνησίου
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ ἀργιλίου	»	8,99	» ἀργιλίου
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ ὕδραργύρου	»	100,305	» ὕδραργύρου
Εἰς τὸ διοξείδιον τοῦ θείου	»	8	» θείου
Εἰς τὸ διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος	»	3	» ἀνθρακος
Εἰς τὸ ὀξεῖδιον τοῦ χαλκοῦ	»	31,7	» χαλκοῦ

κ.ο.κ.

Τὰ ἀνωτέρω βάρη τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἐκφράζουν τὴν ἀναλογίαν βάρους, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ στοιχεῖα ἐνοῦνται μεταξύ των, ὀνομάζονται *ἰσοδύναμα βάρη* τῶν στοιχείων.

Ὁ ἀριθμός, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τὰ μέρη βάρους τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται ἢ ἀντικαθιστοῦν 8 μέρη βάρους ὀξυγόνου, ὀνομάζεται *χημικὸν ἰσοδύναμον* τοῦ στοιχείου.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει τὸ συμπέρασμα ὅτι: *ὅταν δύο στοιχεῖα ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν χημικῆς ἐνώσεως, ὁ λόγος τῶν βαρῶν των εἶναι ἴσος ἢ πολλαπλάσιος τοῦ λόγου τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων των.*

Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων τῶν στοιχείων ἔχει μεγάλην σημασίαν τόσον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν, ὅσον καὶ διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς συνθέσεως τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Πρέπει ἐπίσης νὰ τονισθῇ ὅτι ἐνῶ τὰ ἀτομικὰ καὶ μοριακὰ βάρη εἶναι ἔννοιαι, αἱ ὁποῖαι εἰσῆχθησαν ὑπὸ τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, τὰ ἰσοδύναμα βάρη βασίζονται ἐπὶ πειραματικῶν δεδομένων. Ἐπὶ πλέον πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι, ἐνῶ κάθε στοιχεῖον ἔχει ἓν ἀτομικὸν καὶ ἓν μοριακὸν βάρος (ἐκτὸς τῶν ἁλλοτροπικῶν μορφῶν), πλεῖστα στοιχεῖα ἔχουν εἰς τὰς διαφόρους ἐνώσεις των περισσότερα τοῦ ἐνὸς χημικὰ ἰσοδύναμα (ἀναλόγως τοῦ βαθμοῦ ὀξειδώσεως αὐτῶν).

Μεταξὺ τοῦ ἀτομικοῦ βάρους ἐνὸς στοιχείου, τοῦ χημικοῦ ἰσοδυνάμου καὶ τοῦ σθένους του ἰσχύει ἡσχέσις:

$$\text{Ἀτομικὸν βάρος} = \text{Χημικὸν ἰσοδύναμον} \times \text{Σθένος}$$

Ὡς θὰ γνωρίσωμεν δὲ περαιτέρω, ἡσχέσις αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων.

Αἱ συνθετέστερον χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι πρὸς προσδιορισμὸν τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

1) *Ἐπίδρασις μετάλλων ἐπὶ διαλυμάτων ὀξέων ἢ βάσεων.* Προκειμένου περὶ τῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα διαλύονται εἰς τὰ διαλύματα τῶν ὀξέων (πλὴν τῶν ὀξειδωτικῶν ὡς π.χ. τὸ νιτρικὸν ὀξύ) ἡ τῶν ἀλκάλων, μὲ ταυτόχρονον ἐκλυσιν ὑδρογόνου, τὸ ἰσοδύναμον τοῦ μετάλλου δύναται νὰ εὑρεθῇ ἐὰν ὑπολογίσωμεν τὰ μέρη βάρους τοῦ μετάλλου, τὰ ὁποῖα ἐλευθερώνουν 1,008 μέρη βάρους ὑδρογόνου, ἐφ' ὅσον, ὡς γνωστόν, τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 1,008. Ἡ μέθοδος αὕτη παρέχει λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

2) *Μετατροπὴ εἰς ὀξείδιον.* Ἡ μέθοδος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μετάλλων, τὰ ὁποῖα δὲν διαλύονται εἰς τὰ ὀξέα. Κατ' αὐτὴν ζυγίζεται ὠρισμένη ποσότης τοῦ μετάλλου, ἡ ὁποῖα μετατρέπεται εἰς ὀξείδιον, τὸ ὁποῖον ἐπίσης ζυγίζεται. Ἐὰν τώρα ὑπολογίσωμεν τὰ μέρη βάρους τοῦ μετάλλου, τὰ ὁποῖα εἰς τὸ ὀξείδιον εἰ

ἢνωμένα με 8 μέρη βάρους ὀξυγόνου, εὐρίσκομεν τὸ ἰσοδύναμόν του. Εἰς ὥρισμένας περιπτώσεις πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ὀξειδίου τὸ μέταλλον θερμαίνεται εἰς τὸν ἀέρα ἢ τὸ ὀξυγόνον. Συνήθως ὁμως εἶναι προτιμότερον νὰ μετατραπῇ τὸ μέταλλον εἰς τὸ νιτρικὸν ἄλας του ἢ εἰς τὸ ὕδροξείδιόν του, τὰ ὁποῖα πυρούμενα ἐν συνεχείᾳ μετατρέπονται πρὸς ὀξείδια. Εἶναι ἐπίσης δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ ἡ ἀντίστροφος ἐργασία, δηλαδή νὰ διασπασθῇ ὥρισμένον βάρος ὀξειδίου τοῦ μετάλλου καὶ ἀπὸ τὴν ἀναλογίαν βάρους ὀξυγόνου καὶ μετάλλου νὰ ὑπολογισθῇ τὸ χημικὸν ἰσοδύναμόν του.

3) *Ἀντικατάστασις.* Ὅσάκις ἐν μέταλλον ἀντικαθιστᾷ ἄλλο εἰς διάλυμα ἐνώσεως αὐτοῦ, ἡ ἀντικατάστασις γίνεται πάντοτε κατὰ βάρη ἰσοδύναμα. Κατὰ συνέπειαν, ἐὰν εἶναι γνωστὸν τὸ ἰσοδύναμον τοῦ ἐνὸς ἀπὸ τὰ δύο μέταλλα, εἶναι δυνατός ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ χημικοῦ ἰσοδυναμοῦ τοῦ ἄλλου. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν προστεθῇ μεταλλικὸς σίδηρος ἢ ψευδάργυρος εἰς διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου ἢ θεικοῦ χαλκοῦ ἀποχωρίζεται μεταλλικὸς ἄργυρος ἢ χαλκός. Κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν αὐτὴν ὥρισμένον βάρος μεταλλικοῦ σιδήρου ἢ ψευδαργύρου ἀντικαθιστᾷ ἰσοδύναμον βάρος ἀργύρου ἢ χαλκοῦ. Συνεπῶς, ἐὰν εἶναι γνωστὸν τὸ ἰσοδύναμον τοῦ σιδήρου ἢ ψευδαργύρου, εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ἰσοδύναμον τοῦ ἀργύρου ἢ τοῦ χαλκοῦ.

4) *Ἡλεκτρόλυσις.* Ὡς θὰ γνωρίσωμεν περαιτέρω, τὸ 1832 ὁ Faraday ἀπέδειξεν ὅτι δοθεῖσα ποσότης ἡλεκτρισμοῦ ἀποθέτει κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ποσὰ ἀπὸ διάφορα στοιχεῖα ἀνάλογα πρὸς τὰ χημικὰ ἰσοδύναμα τῶν στοιχείων αὐτῶν. Ἐξ αὐτοῦ ἐπεταὶ ὅτι, ἐὰν ὥρισμένη ποσότης ἡλεκτρισμοῦ ἐλευθερώνη 1,008 g ὕδρογόνου (π.χ. κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν ὀξυνισθέντος ὕδατος), ἡ ἰδία ποσότης ἡλεκτρισμοῦ θὰ ἐλευθερώνη ἰσοδύναμον παντὸς ἄλλου στοιχείου.

5) *Διὰ μετατροπῆς εἰς ἄλλην ἔνωσιν.* Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν μία ἔνωσις ἐνὸς μετάλλου με στοιχεῖον γνωστοῦ χημικοῦ ἰσοδυναμοῦ μετατρέπεται εἰς ἄλλην ἔνωσιν τοῦ μετάλλου με ἄλλο στοιχεῖον γνωστοῦ ἐπίσης χημικοῦ ἰσοδυναμοῦ. Ἀπὸ τὴν μετατροπὴν αὐτὴν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ τὸ ἰσοδύναμον τοῦ μετάλλου, δοθέντος ὅτι τὰ στοιχεῖα γνωστοῦ ἰσοδυναμοῦ ἐνοῦνται καὶ εἰς τὰς δύο ἐνώσεις με τὸ μέταλλον κατὰ βάρη ἰσοδύναμα. Π.χ. εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ βαρίου διὰ διαλύσεως ὀξειδίου τοῦ

βαρίου εις ύδροχλωρικόν ὀξύ πρὸς σχηματισμὸν χλωριούχου βαρίου, ἀπὸ τὰ χημικὰ ἰσοδύναμα τοῦ ὀξυγόνου καὶ χλωρίου.

Προκειμένου περὶ ἀμετάλλων στοιχείων ὁ προσδιορισμὸς τῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων των εἶναι περισσότερον δύσκολος, καθ' ὅσον τὰ περισσότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι ἀέρια. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται αἱ ἀκόλουθοι μέθοδοι:

α) Μετατροπὴ τοῦ ἀμετάλλου στοιχείου εἰς ὕδρογονοῦχον ἔνωσίν του.

β) Μετατροπὴ αὐτοῦ εἰς τὸ ὀξειδίου ἢ τὴν χλωριοῦχον ἔνωσίν του.

γ) Μετατροπὴ ἐνώσεως αὐτοῦ μὲ στοιχεῖα γνωστῶν χημικῶν ἰσοδυνάμων εἰς ἄλλην ἔνωσιν μὲ στοιχεῖα γνωστῶν ἐπίσης χημικῶν ἰσοδυνάμων.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 4

ΑΤΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

4 · 1 Ἡ ἀσυνέχεια τῆς ὕλης. Ἀτομικὴ θεωρία τῶν ἀρχαίων Ἑλλήνων.

Τὸ πρόβλημα τῆς κατασκευῆς τῆς ὕλης, ἰδιαιτέρως δὲ τὸ κατὰ πόσον αὐτὴ εἶναι συνεχῆς (κατὰ πόσον δηλαδὴ δύναται νὰ διαιρηταὶ διαρκῶς εἰς μικρότερα μέρη) ἢ ἀσυνεχῆς, ἀποτελουμένη ἀπὸ μικρότατα τεμαχίδια μὴ περαιτέρω διαιρετά, ἀπησχόλησε τὸν ἄνθρωπον ἀπὸ παλαιοτάτης ἐποχῆς ἀναγομένης πρὸ 25 αἰώνων περίπου.

Ἐκ πρώτης ὄψεως, βάσει τῶν γεγονότων τὰ ὁποῖα ὑποπίπτουν εἰς τὰς αἰσθήσεις μας, θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν τὴν συνεχεῖ κατασκευὴν τῆς ὕλης. Παρὰ ταῦτα ὅμως ἀπὸ παλαιοτάτης ἤδη ἐποχῆς ἐπεκράτησεν ἡ ἀντίληψις ὅτι ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἀπὸ μικρότατα τεμαχίδια μὴ δυνάμενα νὰ τμηθοῦν περαιτέρω. Ἡ ἀντίληψις αὕτη ἀναπτυχθεῖσα ὑπὸ τῶν Λευκίππου (500 π.Χ.), Δημοκρίτου (450 π.Χ.), Ἐπικούρου κ.ἄ. ἀπετέλεσεν τὴν *ἀτομικὴν θεωρίαν* τῶν ἀρχαίων Ἑλλήνων, κατὰ τὴν ὁποίαν:

«Ὅλα τὰ σώματα (στερεά, ὑγρὰ καὶ ἀέρια) ἀποτελοῦνται ἀπὸ μικρότατα σωματίδια, τὰ *ἄτομα*, εὐρισκόμενα εἰς ἀπόστασιν μεταξὺ τῶν (*ὄντα ἐν οὐκ ὄντι*). Τὰ *ἄτομα* εἶναι ὅλα ἀπλῆς μορφῆς, τὰ δὲ ἄτομα τοῦ αὐτοῦ εἶδους εἶναι ἀπολύτως ὅμοια. Ἄπαξ καὶ ἤρχισαν κινούμενα τὰ ἄτομα, συνεχίζουν νὰ κινοῦνται βάσει φυσικοῦ νόμου. Ἡ ποικιλία τῆς φύσεως ἀποκαλύπτει καὶ τὴν ποικιλίαν τῶν ἀτομικῶν μορφῶν καὶ τὴν ποικιλίαν τῶν τρόπων, διὰ τῶν ὁποίων τὰ ἄτομα δύνανται νὰ συνενωθοῦν μεταξὺ τῶν».

Αἱ ἀντιλήψεις βεβαίως αὗται περὶ τῆς ἀσυνεχοῦς δομῆς τῆς ὕλης ἐστεροῦντο πάσης πειραματικῆς ἀποδείξεως. Τὰς ἀπόψεις ἐν τούτοις αὐτὰς τῶν ἀρχαίων Ἑλλήνων τὰς ἀνευρίσκομεν μετὰ πάροδον πολλῶν αἰώνων ἰδίᾳ τὴν ἐποχὴν τῆς ἀναπτύξεως τῆς πειραματικῆς μεθόδου (17ος καὶ 18ος αἶων) εἰς ὠρισμένους ἐρευνητάς.

Οὕτως ὁ Νεύτων (1675) διετύπωσεν τὴν ἄποψιν ὅτι αἱ χημικαὶ μεταβολαὶ προέρχονται ἀπὸ τὸν ἀποχωρισμὸν καὶ τὴν ἐκ νέου ὑπὸ διαφορετικὸν τρόπον ἐπανασύνδεσιν μονίμων σωματίων.

Αἱ πρῶται πάντως πειραματικαὶ ἀποδείξεις περὶ τῆς ἀσυνεχείας

τῆς ὕλης ὀφείλονται εἰς τὸν Daniel Bernouilli, ὅστις καὶ διετύπωσεν τὸ 1730 τὴν *κινητικὴν θεωρίαν τῶν ἀερίων* προκειμένου νὰ ἐρμηνεύσῃ τοὺς νόμους τῶν Boyle - Mariotte. Συμφώνως πρὸς αὐτὴν, τὰ ἀέρια ἀποτελοῦνται ἀπὸ ὁμοία σωμάτια εὐρισκόμενα εἰς συνεχῆ κίνησιν ἄνευ ἔλξεων μεταξὺ τῶν ἐξ ἀποστάσεως καὶ αἱ κρούσεις τῶν σωματίων αὐτῶν ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου περιέχεται τὸ ἀέριον, προκαλοῦν τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου.

Ἡ πλήρης ὁμως ἀνάπτυξις τῆς ἀτομικῆς θεωρίας ἤρχισεν εἰς τὴν πραγματικότητα μετὰ τὴν θεμελίωσιν τῶν νόμων τῆς Χημείας καὶ ὀφείλεται εἰς τὸν John Dalton (1803). Αὐτὸς διετύπωσε τὴν ἄποψιν ὅτι ἡ παραδοχὴ τῆς ἀτομικῆς συγκροτήσεως τῆς ὕλης θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐρμηνεύσῃ τοὺς νόμους τῆς Χημείας καὶ γενικῶς τὰ φαινόμενα, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν χώραν κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολὰς.

Τὰ συμπεράσματα τοῦ Dalton, τὰ ὁποῖα καὶ ἀποτελοῦν τὴν βάσιν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, δύνανται νὰ συνοψισθοῦν ὡς ἑξῆς:

1) *Ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἀπὸ μικρότατα σωμάτια, τὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα δὲν διασπῶνται κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολὰς.*

2) *Τὰ ἄτομα τοῦ ἰδίου στοιχείου εἶναι ὅμοια μεταξὺ τῶν καθ' ὅλας τὰς ιδιότητάς των συμπεριλαμβανομένου καὶ τοῦ βάρους των.*

3) *Τὰ ἄτομα τῶν διαφόρων στοιχείων ἔχουν διαφορετικὰς ιδιότητες καὶ διαφορετικὸν βᾶρος.*

4) *Αἱ διάφοροι χημικαὶ ἐνώσεις σχηματίζονται διὰ τῆς συνενώσεως τῶν ἀτόμων τῶν διαφόρων στοιχείων κατὰ ἀπλᾶς ἀριθμητικὰς ἀναλογίας ἥτοι 1 : 1, 1 : 2, 2 : 3 κ.ο.κ.*

Ἡ ἀτομικὴ θεωρία τοῦ Dalton διακρίνεται ἀπὸ τὰς μέχρι τῆς ἐποχῆς ἐκείνης ἀντιλήψεις περὶ κατασκευῆς τῆς ὕλης κατὰ τὸ ὅτι αὐτὴ ἀναφέρεται εἰς συγκεκριμένα πειραματικὰ δεδομένα, εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῶν ὁποίων καὶ ἀποβλέπει· δηλαδὴ εἰς τοὺς θεμελιώδεις νόμους τῆς Χημείας καὶ κυρίως εἰς ἐκείνους, οἱ ὁποῖοι ἀναφέρονται εἰς τὰς κατὰ βᾶρος σχέσεις τῶν σωμάτων κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις.

Οὕτως ἡ ἐρμηνεία, τὴν ὁποίαν παρέχει ἡ ἀτομικὴ θεωρία τοῦ Dalton εἰς τοὺς προαναφερθέντας νόμους τῆς Χημείας, εἶναι ἐν συντομίᾳ ἡ ἑξῆς:

Νόμος τοῦ Lavoisier. Ἐφ' ὅσον ἡ ἀτομικὴ θεωρία παραδέχεται ὅτι τὰ ἄτομα εἶναι ἀφθαρτα, ἔπεται ὅτι ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα λαμβάνουν μέρος εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν, θὰ εἶναι

Ίσος προς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων, τὰ ὅποια μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως θὰ ἀνευρίσκωνται εἰς τὰ προϊόντα αὐτῆς. Κατὰ τὰς χημικὰς δηλαδὴ ἀντιδράσεις τὰ ἄτομα δύνανται νὰ μεταβάλλουν τρόπον διατάξεως, ἐνῶ ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς αὐτῶν καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ συνολικὴ μᾶζα των παραμένει ἀμετάβλητος.

Νόμος τοῦ Proust. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀτομικὴν θεωρίαν, αἱ διάφοροι χημικαὶ ἐνώσεις σχηματίζονται διὰ τῆς συνενώσεως τῶν ἀτόμων ὑπὸ ἀπλᾶς ἀριθμητικὰς ἀναλογίας. Οὕτω π.χ. τὸ ὕδροχλωριον σχηματίζεται διὰ τῆς συνενώσεως ἐνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου μὲν ἐν ἄτομον χλωρίου. Δοθέντος δὲ ὅτι συμφώνως πρὸς τὴν ἀτομικὴν θεωρίαν τὰ ἄτομα τοῦ ἰδίου στοιχείου εἶναι ἀπολύτως ὅμοια καὶ κατὰ τὸ βάρος των, ἔπεται ὅτι κάθε μόριον ὕδροχλωρίου, τὸ ὅποιον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἐν ἄτομον ὕδρογόνου καὶ ἐν ἄτομον χλωρίου, θὰ ἔχη ἀνεξαρτήτως προελεύσεως τῶν ἀτόμων του τὴν αὐτὴν πάντοτε κατὰ βάρος σύστασιν.

Νόμος τοῦ Dalton. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ἐφ' ὅσον ἡ ἀτομικὴ θεωρία παραδέχεται ὅτι τὰ ἄτομα τῶν στοιχείων εἶναι ἀδιαιρέτα καὶ τὸ βάρος αὐτῶν καθωρισμένον, ἔχομεν τὴν ἐξῆς ἐρμηνείαν: Ἐὰν ἐν στοιχείῳ Α δύνανται νὰ σχηματίσῃ μὲ ἄλλο στοιχείον Β περισσοτέρας τῆς μιᾶς διαφορετικὰς ἐνώσεις, ἔπεται ὅτι εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτὰς ἐν ἄτομον τοῦ στοιχείου Α θὰ ἐνοῦται μὲ ἀκέραιον ἀριθμὸν ἀτόμων τοῦ στοιχείου Β. Κατὰ συνέπειαν τὰ βάρη τοῦ στοιχείου Β, τὰ ὅποια εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτὰς ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ αὐτὸ βάρος τοῦ στοιχείου Α, θὰ εἶναι πολλαπλάσια.

4.2 Ἄτομα καὶ μόρια.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ Dalton ἀρχικῶς δὲν ἠδυνήθη νὰ διακρίνῃ τὴν διαφορὰν μεταξὺ ἀτόμων καὶ μορίων, ἐπεὶ δὲ δὲν ἐφαντάσθη ὅτι εἶναι δυνατὴ ἡ συνένωσις μεταξὺ ὁμοίων ἀτόμων. Λίαν συντόμως πάντως μετὰ τὴν διατύπωσιν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἐπέτρεψαν τὴν διάκρισιν τῶν μικροτάτων σωμάτων, ἀπὸ τὰ ὅποια ἀποτελεῖται ἡ ὕλη, εἰς ἄτομα καὶ μόρια.

Ἄτομα εἶναι τὰ μικρότατα σώματα, τὰ ὅποια εἶναι δυνατόν νὰ λάβουν μέρος εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, καὶ *μόρια* τὰ μικρότατα σώματα, τὰ ὅποια δύνανται νὰ ὑπάρξουν εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, ἐνῶ ἐξακολουθοῦν νὰ διατηροῦν τὰς ιδιότητας τοῦ σώματος.

Συνήθως τὰ μόρια τῶν στοιχείων, ὑπὸ συνήθη θερμοκρασίαν ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερα τοῦ ἑνὸς ἄτομα. Οὕτω τὸ ὕδρογόνον, ὀξυγόνον, χλώριον, ἄζωτον κ.λπ. ἔχουν μόρια ἀποτελούμενα ἀπὸ δύο ἄτομα. Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον στοιχείων εἶναι μεγαλύτερος· τὸ μόριον τοῦ φωσφόρου π.χ. ἀποτελεῖται ἀπὸ τέσσαρα ἄτομα. Πλείστα ἀφ' ἐτέρου στοιχεῖα ὑπὸ διαφόρους συνθήκας θερμοκρασίας, πίεσεως, ἔχουν μόρια μὲ διαφορετικὸν ἐκάστοτε ἀριθμὸν ἀτόμων. Οὕτω π.χ. τὸ θεῖον σχηματίζει μόρια μὲ δύο, τέσσαρα, ἕξ καὶ ὀκτὼ ἄτομα θεῖου. Ἐξαιρέσιν ἀποτελοῦν τὰ εὐγενῆ ἄερια, τῶν ὁποίων τὰ μόρια ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓν ἄτομον. Μονοατομικὰ μόρια ἀπαντῶνται ἐπίσης εἰς τοὺς ἀτμοὺς τῶν μετάλλων, ἐνῶ εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας κατὰ τρόπον γενικὸν τὰ μόρια τῶν στοιχείων τείνουν νὰ γίνουν μονοατομικά.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ μόριον τῶν στοιχείων, ὀνομάζεται *ἀτομικότης* αὐτῶν.

4.3 Ἀτομικὰ καὶ μοριακὰ βάρη (ἀτομικαὶ καὶ μοριακαὶ μᾶζαι).

Μετὰ τὴν διατύπωσιν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας ὑπὸ τοῦ Dalton, τὸ πρόβλημα, τὸ ὁποῖον προέκυψεν καὶ τὸ ὁποῖον ἀπησχόλησεν ἐπὶ μακρὸν τοὺς χημικοὺς, ὑπῆρξεν ὁ ὑπολογισμὸς τῶν βαρῶν τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων, δηλαδὴ τῶν ἀτομικῶν ἐνώσεων, ὡς ἀρχικῶς ὠνόμαζεν τὰ μόρια ὁ Dalton. Λόγω τοῦ μικροῦ μεγέθους τῶν ἐν λόγω σωματίων (π.χ. τὸ ἄτομον τοῦ ὕδρογόνου ζυγίζει μόλις $1,66 \cdot 10^{-24}$ g) ἦτο ἀδύνατος ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀπολύτου βάρους των. Ἐξ ἄλλου, ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον ἐνδιαφέρει περισσότερο τοὺς χημικοὺς δὲν εἶναι τόσον τὰ ἀπόλυτα βάρη τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων ὅσον τὰ σχετικὰ βάρη αὐτῶν, δηλαδὴ τὰ βάρη τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ βάρος τοῦ ἀτόμου ἑνὸς στοιχείου, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ὡς μονάς.

Ἀρχικῶς καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ 19ου αἰῶνος ὡς βάσις συγκρίσεως ἐχρησιμοποιήθη τὸ ὕδρογόνον, διότι τὸ ἄτομον αὐτοῦ εἶναι ἐλαφρότερον ἀπὸ τὰ ἄτομα ὅλων τῶν ἄλλων στοιχείων. Μὲ βάσιν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὕδρογόνου ἴσον πρὸς τὴν μονάδα, τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὀξυγόνου ἦτο ἴσον πρὸς 15,88. Ἀργότερον (1904) ἡ Διεθνὴς Ἐπιτροπὴ Ἀτομικῶν Βαρῶν προέτεινεν ὡς βάσιν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τὸ φυσικὸν ὀξυγόνον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐδόθη

ἡ τιμὴ ἀτομικοῦ βάρους 16 (βάσει τῆς τιμῆς αὐτῆς τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὕδρογόνου ἰσοῦται πρὸς 1,0081). Ἡ οὕτω δημιουργηθεῖσα κλίμαξ ἀτομικῶν βαρῶν (μὲ βάσιν τὸ φυσικὸν ὀξυγόνον) ὠνομάσθη *χημικὴ κλίμαξ ἀτομικῶν βαρῶν*.

Κατὰ τὸν 19ον αἰῶνα ἐπιστεύετο ὅτι ὅλα τὰ ἅτομα δοθέντος στοιχείου ἔχουν τὴν ἰδίαν μᾶζαν. Μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν ὅμως τῆς ραδιενεργείας καὶ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ φασματογράφου μάζης διεπιστώθη ὅτι διὰ τὰ περισσότερα στοιχεῖα ἡ ἀντίληψις αὐτὴ δὲν εἶναι ὀρθή. Πράγματι τὰ φυσικὰ στοιχεῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερα διαφορετικῆς μάζης ἅτομα, τὰ *ισότοπα* (περὶ τῶν ὁποίων θὰ ἀναφέρωμεν λεπτομερῶς περαιτέρω). Οὕτω σήμερον εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ φυσικὸν ὀξυγόνον ἀποτελεῖται ἀπὸ τρία διαφορετικὰ ἅτομα ἀτομικοῦ βάρους 16, 17 καὶ 18 καὶ ὑπὸ ἀναλογίαν 99,76%, 0,04% καὶ 0,2% ἀντιστοίχως. Τὸ γεγονὸς αὐτὸ ἔχει βεβαίως μεγάλην σημασίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν, καθ' ὅσον διαπιστοῦται ὅτι ἡ ληφθεῖσα βάσις (τὸ φυσικὸν ὀξυγόνον) εἶναι ἐν μέσον βάρος, τοῦ ὁποίου ἡ σταθερότης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἀπολύτως σταθεράν ἀναλογίαν τῶν τριῶν ἰσοτόπων τοῦ ὀξυγόνου εἰς ὅλα τὰ εἶδη αὐτοῦ, ἐλευθέρου ἢ ἠνωμένου, δηλαδὴ ἀνεξαρτήτως τῆς προελεύσεώς του. Πρόσφατοι ὅμως μετρήσεις (διὰ τοῦ φασματογράφου μάζης) ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ἀναλογία τῶν τριῶν ἰσοτόπων εἰς τὸ ὀξυγόνον ποικίλλει ἐλαφρῶς ἀναλόγως τῆς προελεύσεώς του. Οὕτως ἐὰν εἰς τὸ ὀξυγόνον τὸ λαμβανόμενον ἀπὸ τὸ θαλάσσιον ὕδωρ δοθῇ ἀτομικὸν βάρος 16, τότε τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὀξυγόνου τοῦ ἀέρος ἰσοῦται πρὸς 16,00012, τὸ δὲ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ὀξυγόνου, τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ἀπὸ τὴν διάσπασιν ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, ἰσοῦται πρὸς 16,00015. Ἀφ' ἑτέρου εἰς τὴν πυρηνικὴν φυσικὴν ἔχει ἰδιαιτέραν σημασίαν ἡ ἀκριβὴς μέτρησις τῶν σχετικῶν μαζῶν τῶν ἰσοτόπων. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἀπεφασίσθη ὅπως τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν διακεκριμένων ἰσοτόπων τῶν στοιχείων ἐκφράζονται μὲ βάσιν τὸ ἐλαφρότερον ἰσότοπον τοῦ ὀξυγόνου, τὸ ὁποῖον εὑρίσκεται καὶ εἰς μεγαλυτέραν ἀναλογίαν. Τὸ ἀτομικὸν δὲ βάρος αὐτοῦ ἐθεωρήθη ἴσον πρὸς 16,000. Ἐπειδὴ τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν ἰσοτόπων μετροῦνται διὰ φυσικῶν μεθόδων (π.χ. φασματογράφου μάζης), ἡ νέα αὐτὴ κλίμαξ ἀτομικῶν βαρῶν μὲ βάσιν τὸ ἰσότοπον τοῦ ὀξυγόνου ^{16}O ὠνομάσθη *φυσικὴ κλίμαξ ἀτομικῶν*

βαρών. Μεταξύ των ατομικών βαρών της φυσικής και χημικής κλίμακος ισχύει η σχέση:

α. β. φυσικής κλίμακος = $1,000278 \cdot$ (α. β. χημικής κλίμακος).

Διά νά αντιμετωπισθοῦν ὁμως αἱ δυσχέρειαι, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἀπὸ τὴν χρησιμοποίησιν εἰς τὴν χημικὴν κλίμακα ατομικῶν βαρῶν μὴ σταθερᾶς βάσεως συγκρίσεως, καὶ διὰ νά καθορισθῇ μία ἐνιαία κλίμαξ ατομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν τόσον διὰ τὰ στοιχεῖα τὰ ἀπαντῶντα εἰς τὴν φύσιν (τὰ ὁποῖα εἶναι μίγματα ἰσοτόπων) ὅσον καὶ διὰ τὰ διακεκριμένα ἰσότοπα τῶν ἐγένετο ἀπὸ τοῦ 1961 ἀποδεκτὴ νέα ἐνιαία κλίμαξ ατομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν. Ἡ νέα αὕτῃ κλίμαξ ἔχει ὡς βάσιν τὸ ἐλαφρότερον ἰσότοπον τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον ὑπάρχει καὶ εἰς μεγαλυτέραν ἀναλογίαν, εἰς τὸ ὁποῖον ἐδόθη ἡ τιμὴ ατομικοῦ βάρους 12 (^{12}C).

Βάσει δηλαδὴ τῆς νέας κλίμακος ὡς μονὰς διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν ατομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν λαμβάνεται τὸ $1/12$ τοῦ βάρους τοῦ ατόμου τοῦ ἰσοτόπου τοῦ ἀνθρακος ^{12}C . Ἡ μονὰς αὕτῃ ὀνομάζεται καὶ *μονὰς ατομικῆς μάζης*. Κατὰ συνέπειαν:

Ἀτομικὸν βάρος (ἢ *ατομικὴ μᾶζα*) στοιχείου ὀνομάζεται ὁ ἀριθμός, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει πόσας φορὰς τὸ ἄτομον τοῦ στοιχείου εἶναι βαρύτερον τοῦ $1/12$ τοῦ βάρους τοῦ ατόμου τοῦ ἐλαφροτέρου ἰσοτόπου τοῦ ἀνθρακος (^{12}C), καὶ κατ' ἀναλογίαν:

Μοριακὸν βάρος (ἢ *μοριακὴ μᾶζα*) στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως καλεῖται ὁ ἀριθμός, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει πόσας φορὰς τὸ μόριον τοῦ στοιχείου ἢ τῆς χημικῆς ἐνώσεως εἶναι βαρύτερον τοῦ $1/12$ τοῦ βάρους τοῦ ατόμου τοῦ ἐλαφροτέρου ἰσοτόπου τοῦ ἀνθρακος (^{12}C).

4.4 Γραμμοάτομον, γραμμομόριον, γραμμοῖσοδύναμον.

Ἐπειδὴ κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τὰ στοιχεῖα καὶ αἱ χημικαὶ ἐνώσεις μετέχουν κατὰ πολλαπλάσιον ἀριθμὸν τῶν ατόμων καὶ τῶν μορίων των ὑπὸ ἰσοδυνάμους ἀναλογίας, εἶναι πρακτικὸν ὁ ὑπολογισμὸς τῶν βαρῶν των κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις νά γίνεται εἰς μονάδας, αἱ ὁποῖαι ἔχουν σχέσιν πρὸς τὰ ατομικὰ καὶ μοριακὰ βάρη. Μονάδες αὐτοῦ τοῦ εἶδους εἶναι τὸ γραμμοάτομον, τὸ γραμμομόριον καὶ τὸ γραμμοῖσοδύναμον, εἶναι δέ:

Γραμμοάτομον στοιχείου, ποσότης τοῦ στοιχείου εἰς γραμμάρια ἴση πρὸς τὸν ἀριθμὸν, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τὸ ατομικὸν βάρος τοῦ στοι-

χείου. *Γραμμομόριον* στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως, ποσότης τοῦ στοιχείου ἢ τῆς χημικῆς ἐνώσεως εἰς γραμμάρια ἴσης πρὸς τὸν ἀριθμόν, ὃ ὁποῖος ἐκφράζει τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ στοιχείου ἢ τῆς ἐνώσεως. *Γραμμοῖσοδύναμον* στοιχείου, ποσότης τοῦ στοιχείου εἰς γραμμάρια ἴση πρὸς τὸν ἀριθμόν, ὃ ὁποῖος ἐκφράζει τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ στοιχείου. Οὕτω τὸ γραμμοάτομον τοῦ ὕδρογόνου εἶναι 1,008 g, τὸ γραμμοάτομον τοῦ ἀζώτου 14 g, τὸ γραμμομόριον τοῦ ὀξυγόνου 32 g, τὸ γραμμομόριον τοῦ ὕδατος 18 g, τὸ γραμμοῖσοδύναμον τοῦ ὀξυγόνου 8 g κ.ο.κ.

4.5 Ἀπόλυτα βάρη τῶν ἀτόμων καὶ μορίων.

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν συνάγεται ὅτι, ἐὰν ζυγίσωμεν ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων διαφόρων στοιχείων ἢ μορίων διαφόρων στοιχείων ἢ χημικῶν ἐνώσεων, τὰ βάρη, τὰ ὁποῖα θὰ εὗρωμεν, θὰ ἔχουν σχέσιν μεταξύ των ὁμοίαν πρὸς τὴν σχέσιν, τὴν ὁποῖαν ἔχουν τὰ ἀτομικὰ ἢ μοριακὰ βάρη των. Ἐὰν π.χ. ζυγίσωμεν ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ὀξυγόνου καὶ μορίων ὕδατος, τὰ βάρη, τὰ ὁποῖα θὰ εὗρωμεν, θὰ ἔχουν σχέσιν ἴσην πρὸς τὴν σχέσιν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ ὀξυγόνου πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ ὕδατος, δηλαδὴ 16/18. Ἐὰν, ἀντιστρόφως, λάβωμεν ποσότητος ἀπὸ τὰ στοιχεῖα ἢ τὰς χημικὰς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι νὰ ἔχουν σχέσιν ἴσην πρὸς ἐκείνην τῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν αὐτῶν, ἔπεται ὅτι εἰς τὰς ποσότητας αὐτὰς θὰ περιέχεται ἴσος ἀριθμὸς ἀτόμων ἢ μορίων ἀντιστοίχως. Δηλαδή, ἐὰν λάβωμεν 16 g ὀξυγόνου καὶ 18 g ὕδατος, εἰς τὰς ποσότητας αὐτὰς θὰ περιέχεται ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς ἀτόμων ὀξυγόνου καὶ μορίων ὕδατος ἀντιστοίχως.

Κατὰ συνέπειαν τὸ γραμμοάτομον παντὸς στοιχείου καὶ τὸ γραμμομόριον παντὸς στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως περιέχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἢ μορίων ἀντιστοίχως.

Πειραματικῶς ὑπελογίσθη ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸ γραμμοάτομον παντὸς στοιχείου ἢ ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸ γραμμομόριον παντὸς στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως, εἶναι $6,023 \cdot 10^{23}$ ἄτομα ἢ μόρια ἀντιστοίχως. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς ὀνομάζεται *ἀριθμὸς τοῦ Avogadro* ἢ *σταθερὰ τοῦ Loschmidt*. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι τὸ ἀπόλυτον βάρος τοῦ ἀτόμου στοιχείου τινὸς καὶ τοῦ μορίου στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως

θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ γραμμοάτομον ἢ γραμμομόριον ἀντιστοίχως διὰ τοῦ ἀριθμοῦ $6,023 \cdot 10^{23}$.

Οὕτω τὸ βάρος τοῦ ατόμου τοῦ ἀνθρακος (^{12}C) θὰ εἶναι ἴσον πρὸς $12 \text{ g} : 6,023 \cdot 10^{23} = 1,992 \cdot 10^{-23} \text{ g}$, τὸ δὲ βάρος τοῦ $1/12$ τοῦ ατόμου τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον καὶ λαμβάνεται ὡς μονὰς διὰ τὸν ὑπολογισμόν τῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν, θὰ ἰσοῦται πρὸς: $1,992 \cdot 10^{-23} \text{ g} : 12 = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Διὰ πολλαπλασιασμοῦ δὲ τῶν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν βαρῶν ἐπὶ τὸ $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ εὐρίσκομεν τὰ ἀπόλυτα βάρη τῶν ατόμων καὶ μορίων.

Οὕτω τὸ βάρος τοῦ ατόμου τοῦ ὕδρογόνου θὰ εἶναι:

$$1,008 \times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

τοῦ μορίου τοῦ ὀξυγόνου:

$$32 \times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 53,12 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

τοῦ μορίου τοῦ ὕδατος:

$$18 \times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 29,88 \cdot 10^{-24} \text{ g κ.ο.κ.}$$

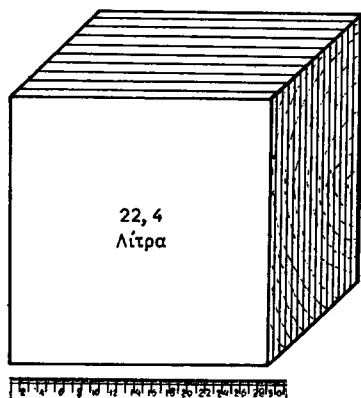
Mole. Ἐκτὸς τοῦ γραμμοατόμου, γραμμομορίου καὶ γραμμοισοδυνάμου, αἱ ποσότητες τῶν στοιχείων καὶ χημικῶν ἐνώσεων ἐκφράζονται συνηθέστερον εἰς moles. Ὁ ὅρος αὐτὸς mole ἐκφράζει ἀριθμὸν ατόμων, μορίων ἢ οἰωνδήποτε ἄλλων σωματίων (π.χ. ἰόντων, ἡλεκτρονίων) ἴσον πρὸς τὸν ἀριθμὸν $6,023 \cdot 10^{23}$. Εἰς τὴν πραγματικότητα δηλαδὴ τὸ mole ἀντιπροσωπεύει τὴν αὐτὴν ποσότητα στοιχείου ἢ ἐνώσεως, τὴν ὁποῖαν ἀντιπροσωπεύει καὶ τὸ γραμμομόριον. Εἰς τὴν περίπτωσιν βεβαίως τῶν στοιχείων πρέπει νὰ καθορίζεται ἐὰν τὸ mole ἀναφέρεται εἰς μόρια ἢ ἄτομα τοῦ στοιχείου. Οὕτως 1 mole μορίων ὀξυγόνου εἶναι 32 g, ἐνῶ 1 mole ατόμων ὀξυγόνου εἶναι 16 g. Ὡς ἀνεφέρθη, ὁ ὅρος mole εἶναι γενικώτερος τοῦ γραμμομορίου καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' οἰωνδήποτε εἶδος σωματίων. Ὁ ὅρος αὐτὸς προέρχεται ἀπὸ τὴν λατινικὴν λέξιν *moles*, ἡ ὁποία σημαίνει σωρὸν λίθων τοποθετημένων διὰ τὴν κατασκευὴν λιμενοβραχίονος.

4.6 Ὑπόθεσις Avogadro. Μοριακὸς ὄγκος τῶν ἀερίων.

Μετὰ τὸν καθορισμὸν τῶν μοριακῶν καὶ ἀτομικῶν βαρῶν, ἐτέθη τὸ πρόβλημα τοῦ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ των. Τοῦτο κατέστη δυνατόν χάρις εἰς τὴν ὑπόθεσιν, τὴν ὁποῖαν τὸ 1811 διετύπωσεν ὁ Ἰταλὸς Φυσικὸς Avogadro πρὸς ἐξήγησιν τοῦ Νόμου Gay - Lussac

ἐπὶ τῶν ὄγκων, ὑπὸ τοὺς ὁποίους ἐνοῦνται τὰ ἀέρια. Συμφώνως πρὸς τὴν ὑπόθεσιν τοῦ Avogadro ἴσοι ὄγκοι ἀερίων ἢ ἀτμῶν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πίεσεως περιέχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων.

Ἐκ τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς ἐξάγεται ἀντιστρόφως ὅτι ἴσος ἀριθμὸς μορίων ἀερίων ἢ ἀτμῶν εὕρισκομένων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πίεσεως θὰ πρέπει νὰ κατέχη τὸν αὐτὸν ὄγκον. Ἐπειδὴ δέ, ὡς ἀνεπτύχθη ἀνωτέρω, τὸ γραμμομόριον παντὸς στοιχείου ἢ ἐνώσεως περιέχει τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων μὲ τὸ γραμμομόριον οἰουδήποτε ἄλλου στοιχείου ἢ ἐνώσεως, ἔπεται ὅτι τὸ γραμμομόριον οἰουδήποτε ἀερίου θὰ κατέχη ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πίεσεως τὸν αὐτὸν ὄγκον μετὰ τοῦ γραμμομορίου οἰουδήποτε ἄλλου ἀερίου.



Σχ. 4·6.

Κύβος ὄγκου 22,4 l. Ἐκάστη πλευρὰ αὐτοῦ εἶναι ἴση πρὸς 28,19 cm.

Ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας (0° C καὶ 1 Atm) ὁ ὄγκος ὁ κατεχόμενος ὑπὸ ἐνὸς γραμμομορίου οἰουδήποτε ἀερίου ἰσοῦται πρὸς 22,415 l (σχ. 4·6). Ὁ ὄγκος αὐτὸς ὀνομάζεται *γραμμομοριακὸς ὄγκος* ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ὁ ὄγκος ὁ κατεχόμενος ὑπὸ ἐνὸς γραμμοατόμου ἀερίου στοιχείου ὀνομάζεται *ἀτομικὸς ὄγκος* καὶ εἶναι ἴσος πρὸς τὸ πηλίκον τοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου διὰ τῆς ἀτομικότητος τοῦ στοιχείου (δηλαδή τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα συγκροτοῦν τὸ μόριόν του), δηλαδή θὰ εἶναι 11,2 l διὰ τὰ διατομικὰ ἀέρια, ὡς π.χ. τὸ ὕδρογόνον, τὸ ἄζωτον, τὸ ὀξυγόνον κ.ἄ., ἐνῶ διὰ τὰ εὐγενῆ ἀέρια, τὰ ὁποῖα εἶναι μονοατομικά, θὰ εἶναι 22,4 l.

Ἡ χρησιμοποίησις πάντως τῆς ὑποθέσεως Avogadro διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν μοριακῶν καὶ ἀτομικῶν βαρῶν ὀφείλεται εἰς τὸν Cannizzaro (1858), ὁ ὁποῖος ἀπέδειξεν ὅτι:

1) Τὸ μοριακὸν βάρος στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς πυκνότητος τοῦ στοιχείου ἢ τῆς ἐνώσεως εἰς ἀέριον κατάστασιν. Αὐτὸ στηρίζεται εἰς τὴν ὑπόθεσιν Avogadro συμ-

φώνως πρὸς τὴν ὁποίαν τὰ μοριακὰ βάρη δύο ἀερίων ἔχουν λόγον ἴσον πρὸς τὸν λόγον, τὸν ὁποῖον ἔχουν τὰ βάρη ἴσων ὄγκων ἐκ τῶν ἀερίων αὐτῶν, μετρηθέντων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πιέσεως, καὶ

2) ἐὰν εἶναι γνωστὸν τὸ μοριακὸν βάρος στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως, εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ μόριον τοῦ στοιχείου ἢ τῆς ἐνώσεως, βάσει τῆς ἀρχῆς ὅτι τὸ γραμμοάτομον ἐνὸς στοιχείου εἶναι τὸ μικρότερον βάρος ἐκ τοῦ στοιχείου, τὸ ὁποῖον ὑπάρχει εἰς γραμμομόριον ἐνώσεώς του.

Αἱ κυριώτεραι μέθοδοι προσδιορισμοῦ μοριακῶν καὶ ἀτομικῶν βαρῶν δίδονται κατωτέρω.

4.7 Προσδιορισμὸς μοριακῶν βαρῶν.

Α. Προσδιορισμὸς τῶν μοριακῶν βαρῶν ἀερίων (ἢ στερεῶν καὶ ὑγρῶν δυναμένων νὰ ἐξαερωθοῦν) ἐκ τῆς σχετικῆς πυκνότητος αὐτῶν.

Σχετικὴ πυκνότης ἀερίου (συνήθως ὡς πρὸς ὑδρογόνον ἢ ὡς πρὸς τὸν ἀέρα) καλεῖται τὸ πηλίκον τῆς μάζης δοθέντος ὄγκου τοῦ ἀερίου, πρὸς τὴν μάζαν ἴσου ὄγκου ὑδρογόνου (ἢ ἀέρος) λαμβανομένου ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πιέσεως. Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐκ τῆς σχετικῆς πυκνότητος δύναται νὰ γίνη ὡς ἀκολούθως:

α) *Ἐκ τῆς σχετικῆς πυκνότητος ὡς πρὸς ὑδρογόνον.* Ἐφ' ὅσον, συμφώνως πρὸς τὴν ὑπόθεσιν Avogadro, ἴσοι ὄγκοι ἀερίων ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν περιέχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων, ἔπεται ὅτι ὁ λόγος τῶν βαρῶν ἴσων ὄγκων ἐνὸς ἀερίου καὶ ὑδρογόνου, δηλαδή ἡ σχετικὴ πυκνότης τοῦ ἀερίου ὡς πρὸς τὸ ὑδρογόνον, θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸν λόγον τοῦ βάρους τοῦ μορίου τοῦ ἀερίου πρὸς τὸ βάρος τοῦ μορίου τοῦ ὑδρογόνου καὶ κατὰ συνέπειαν τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀερίου πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ ὑδρογόνου.

*Ἡτοι:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Σχετικὴ πυκνότης ἀερίου} \\ \text{ὡς πρὸς ὑδρογόνον} \end{array} \right) = \frac{\text{Μοριακὸν βάρος ἀερίου}}{\text{Μοριακὸν βάρος ὑδρογόνου}}$$

Ὡς ἐκ τούτου:

$$(\text{Μοριακὸν βάρος ἀερίου}) = 2,016 \cdot (\text{Σχετικὴν πυκνότητα ἀερίου ὡς πρὸς ὑδρογόνον})$$

Ὁ ὑπολογισμὸς δηλαδή τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ ἀερίου ἀνάγεται εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σχετικῆς πυκνότητος αὐτοῦ ὡς πρὸς ὑδρογόνον.

β) Ἐκ τῆς σχετικῆς πυκνότητος ὡς πρὸς τὸν ἀέρα. Ἐστω ὅτι M καὶ M_1 εἶναι τὰ γραμμομόρια δύο ἀερίων ἢ ἀτμῶν, τῶν ὁποίων αἱ σχετικαὶ πυκνότητες ὡς πρὸς τὸν ἀέρα εἶναι ρ καὶ ρ_1 ἀντιστοίχως. Ἐὰν V εἶναι ὁ μοριακὸς ὄγκος τῶν ἀερίων (δηλαδή ὁ κατεχόμενος ὑπὸ τῶν M καὶ M_1) καὶ ρ_0 ἡ πυκνότης τοῦ ἀέρος ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας, τότε τὰ M καὶ M_1 θὰ εἶναι:

$$M = V \cdot \rho \cdot \rho_0 \quad \text{καὶ} \quad M_1 = V \cdot \rho_1 \cdot \rho_0$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{M}{M_1} = \frac{V \cdot \rho \cdot \rho_0}{V \cdot \rho_1 \cdot \rho_0} = \frac{\rho}{\rho_1}$$

Δηλαδή τὰ μοριακὰ βάρη τῶν δύο ἀερίων εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰς σχετικὰς ὡς πρὸς τὸν ἀέρα πυκνότητας αὐτῶν. Ἐὰν ἐν ἐκ τῶν δύο ἀερίων εἶναι τὸ ὀξυγόνον, διὰ τὸ ὁποῖον τὸ $M_1 = 32$ καὶ $\rho_1 = 1,105$, τότε τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ M θὰ εἶναι ἴσον πρὸς:

$$M = \rho \cdot \frac{32}{1,105} = \rho \cdot 28,96$$

Κατὰ συνέπειαν τὸ μοριακὸν βάρος ἀερίου (ἢ ἀτμοῦ) ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τῆς σχετικῆς πυκνότητος αὐτοῦ ὡς πρὸς τὸν ἀέρα ἐπὶ τὸ 28,96.

Ἡ σχετικὴ πυκνότης ὡς πρὸς τὸν ἀέρα προσδιορίζεται προκειμένου μὲν περὶ ἀερίων διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Regnault, προκειμένου δὲ περὶ ὑγρῶν καὶ στερεῶν δυναμένων νὰ ἐξαερωθοῦν διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Meyer.

Β. Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐκ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου.

Ὡς ἀνεφέρθη, ὁ μοριακὸς ὄγκος τῶν ἀερίων ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας εἶναι ἴσος πρὸς 22,415 l. Κατὰ συνέπειαν τὸ μοριακὸν βάρος ἀερίου θὰ εἶναι ἀριθμητικῶς ἴσον πρὸς τὸ βάρος εἰς γραμμάρια 22,415 l αὐτοῦ μετρηθέντων ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας.

Εἰς τὴν πρᾶξιν πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους ζυγίζεται ὠρισμένος ὄγκος τοῦ ἀερίου εἰς μίαν θερμοκρασίαν T (ἀπολύτων βαθμῶν) καὶ πίεσιν P Atm. Ἐν συνεχείᾳ ἀνάγεται ὁ ἐν λόγω ὄγκος ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας ($T = 273$, $P = 1$). Ἡδη, ἐφ' ὅσον γνω-

ρίζομεν τὸ βάρος ὠρισμένου ὄγκου τοῦ ἀερίου ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας, εἶναι εὐκόλον νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ βάρος 22,415 / αὐτοῦ ὑπὸ κανονικᾶς ἐπίσης συνθήκας. Τὸ βάρος τοῦτο εἰς γραμμάρια εἶναι ἀριθμητικῶς ἴσον πρὸς τὸ μοριακὸν βάρος τοῦ ἀερίου.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσων μεθόδων προσδιορισμοῦ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ἐν ἀερίῳ καταστάσει εὕρισκομένων σωμάτων, τὰ μοριακὰ βάρη στερεῶν καὶ ὑγρῶν σωμάτων προσδιορίζονται συνήθως διὰ μεθόδων στηριζομένων ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τῶν διαλυμάτων (ζεσεοσκοπικῶς, κρυοσκοπικῶς καὶ ἐκ τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως). Αἱ μέθοδοι αὗται ἀναφέρονται περαιτέρω εἰς τὸ περὶ διαλυμάτων κεφάλαιον.

4 · 8 Προσδιορισμὸς ἀτομικῶν βαρῶν.

Α. Προσδιορισμὸς τοῦ ἀτομικοῦ βάρους ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους πτητικῶν ἐνώσεων τοῦ στοιχείου (μέθοδος Cannizaro).

Ὡς ἀνεφέρθη, πρῶτος ὁ Cannizaro (1858) ἔδειξεν ὅτι εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς μοριακῶν καὶ ἀτομικῶν βαρῶν βάσει τῆς ὑποθέσεως Avogadro. Πρὸς τοῦτο βάσει τῆς μεθόδου Cannizaro, σχηματίζεται ἀριθμὸς ἐνώσεων τοῦ στοιχείου, τοῦ ὁποίου ζητεῖται τὸ ἀτομικὸν βάρος, κατὰ προτίμησιν ἐνώσεων ἀερίων ἢ στερεῶν καὶ ὑγρῶν δυνάμενων νὰ ἐξαερωθῶν. Τῶν ἐνώσεων αὐτῶν προσδιορίζονται ἐν ἀερίῳ καταστάσει τὰ μοριακὰ βάρη κατὰ τὰ γνωστά. Ἐν συνεχείᾳ ὑπολογίζονται διὰ χημικῆς ἀναλύσεως τὰ βάρη τοῦ στοιχείου τὰ περιεχόμενα εἰς τὸ γραμμομόριον ἐκάστης τῶν ἐνώσεων του. Τὰ βάρη αὐτὰ θὰ πρέπει νὰ εἶναι πολλαπλάσια ἐνὸς μικροτέρου βάρους, τὸ ὁποῖον θὰ εἶναι τὸ γραμμοάτομον τοῦ στοιχείου. Ἐστὼ ἐπὶ παραδείγματι ὅτι ζητεῖται τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἀνθρακος. Πρὸς τοῦτο προσδιορίζεται τὸ μοριακὸν βάρος ἀριθμοῦ πτητικῶν ἐνώσεων τοῦ ἀνθρακος καὶ ἐν συνεχείᾳ δι' ἀναλύσεως εὐρίσκεται τὸ βάρος τοῦ ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ γραμμομόριον ἐκάστης τῶν ἐνώσεων αὐτῶν. Ὡς φαίνεται εἰς τὸν Πίνακα 4 · 8, τὸ μικρότερον ποσὸν ἀνθρακος, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς τὸ γραμμομόριον τῶν ἀνωτέρω ἐνώσεων εἶναι 12 g. Ὅλα δὲ τὰ ἄλλα εἶναι πολλαπλάσια αὐτοῦ. Κατὰ συνέπειαν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἀνθρακος θὰ εἶναι ἴσον πρὸς 12.

Π Ι Ν Α Κ 4·8.

Πτητική ἔνωση ἄνθρακος	Μοριακὸν βάρος	Ἀναλογία ἄνθρακος εἰς τὸ γραμμομόριον
Μονοξείδιον ἄνθρακος	28	12
Διοξείδιον ἄνθρακος	44	12
Μεθάνιον	16	12
Αἰθυλένιον	28	$24 = 2 \times 12$
Προπυλένιον	42	$36 = 3 \times 12$
Θειοῦχος ἄνθραξ	76	12

Β. Προσδιορισμὸς τοῦ ατομικοῦ βάρους στοιχείου ἐκ τοῦ χημικοῦ ἰσοδυνάμου αὐτοῦ καὶ τοῦ σθένους του.

Τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ στοιχείου καὶ τὸ σθένος του συνδέονται (παράγρ. 3·7) μετὰ τοῦ ατομικοῦ βάρους τοῦ στοιχείου διὰ τῆς σχέσεως:

Ἀτομικὸν βάρος = χημικὸν ἰσοδύναμον · σθένος.

Δοθέντος ὅτι τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον δύναται νὰ ὑπολογισθῇ διὰ χημικῆς ἀναλύσεως μετὰ μεγίστης ἀκριβείας, τὸ δὲ σθένος εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς, διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς τὸ ατομικὸν βάρος προσδιορίζεται μετ' ἀκριβείας.

Γ. Προσδιορισμὸς τοῦ ατομικοῦ βάρους στοιχείου ἐκ τῆς εἰδικῆς θερμότητος αὐτοῦ εἰς στερεὰν κατάστασιν.

Οἱ P. Dulong καὶ A. Petit (1819) κατὰ τὴν μελέτην τῶν εἰδικῶν θερμότητων τῶν στοιχείων, εἰς στερεὰν κατάστασιν, κατέληξαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ γινόμενον τοῦ ατομικοῦ βάρους τοῦ στοιχείου ἐπὶ τὴν εἰδικὴν θερμότητα αὐτοῦ εἰς στερεὰν κατάστασιν (ἀτομικὴ θερμότης τοῦ στοιχείου) ἰσοῦται περίπου πρὸς 6,4.

Κατὰ συνέπειαν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογίσωμε τὸ ατομικὸν βάρος τοῦ στοιχείου διαιροῦντες τὴν ἀτομικὴν θερμότητα (6,4) διὰ τῆς εἰδικῆς θερμότητος αὐτοῦ.

Ἡ ἀτομικὴ θερμότης ἐκφράζει τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται, διὰ νὰ ὑψωθῇ κατὰ ἓνα βαθμὸν ἡ θερμοκρασία ἐνὸς γραμμοατόμου στοιχείου τινὸς εἰς στερεὰν κατάστασιν. (Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ γινόμενον τοῦ μοριακοῦ βάρους στοιχείου ἢ χημικῆς ἐνώσεως ἐπὶ τὴν εἰδικὴν θερμότητα αὐτῶν καλεῖται *μοριακὴ θερ-*

μότης, καὶ ἐκφράζει τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ νὰ ὑψωθῇ κατὰ ἓνα βαθμὸν ἡ θερμοκρασία ἐνὸς γραμμομορίου τοῦ στοιχείου ἢ τῆς ἐνώσεως εἰς στερεὰν κατάστασιν). Ἡ ἀτομικὴ ὅμως θερμότης δὲν ἔχει σταθερὰν τιμὴν, ἀλλὰ μεταβάλλεται μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Διὰ τὰ περισσότερα πάντως στερεά, ἡ ἀτομικὴ θερμότης μετρηθεῖσα μεταξὺ 0°C καὶ 100°C κυμαίνεται μεταξὺ τῶν τιμῶν 6 καὶ 6,5. Αὐτὸς δὲ εἶναι ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον τὰ διὰ τῆς ὥς ἂν μεθόδου προσδιοριζόμενα ἀτομικὰ βάρη δὲν εἶναι ἀκριβῆ. Ἐὰν ὅμως εἶναι γνωστὸν τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ στοιχείου, τότε τὸ ἀκριβὲς ἀτομικὸν βάρος αὐτοῦ θὰ εἶναι τὸ ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ χημικοῦ ἰσοδυναμου, τὸ ὁποῖον πλησιάζει τὴν τιμὴν τοῦ ὑπολογισθέντος ἀτομικοῦ βάρους. Οὕτω π.χ. τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ ἀργιλίου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ μετ' ἀκριβείας καὶ εἶναι ἴσον πρὸς 8,99. Ἐξ ἄλλου διὰ τῆς μεθόδου Dulong - Petit εὐρίσκομεν ὡς ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἀργιλίου τὴν τιμὴν 28. Κατὰ συνέπειαν τὸ ἀκριβὲς ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἀργιλίου θὰ εἶναι τὸ τριπλάσιον τοῦ χημικοῦ ἰσοδυναμου, τὸ ὁποῖον πλησιάζει τὴν εὐρεθεῖσαν τιμὴν 28, ἥτοι ἴσον πρὸς $8,99 \times 3 = 26,97$.

Δ. Προσδιορισμὸς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν διὰ τοῦ φασματογράφου μάζης.

Ὁ J. J. Thomson (1907) ἀνεκάλυψε μέθοδον, διὰ τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ λόγου τοῦ φορτίου ἰονισμένων ἀτόμων ἢ μορίων πρὸς τὴν μάζαν αὐτῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἀποκλίσεως, τὴν ὁποίαν ὑφίστανται τὰ ἐν λόγῳ ἰόντα κατὰ τὴν διέλευσίν των μέσω ἡλεκτρικοῦ πεδίου. Ἡ πρὸς τοῦτο χρησιμοποιοῦμένη συσκευή ὀνομάζεται φασματογράφος μάζης, ἡ δὲ λειτουργία του στηρίζεται εἰς τὴν ὑπαρξίν ἰόντων εἰς ἀέριον κατάστασιν.

Γενικῶς τὰ ἅτομα ὄλων τῶν στοιχείων, ἀκόμη καὶ τῶν πλέων σταθερῶν, ὅπως ἐκεῖνα τῶν εὐγενῶν ἀερίων, εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματίσουν θετικὰ ἰόντα διὰ σχηματισμοῦ ἡλεκτρικῶν ἐκκενώσεων μέσω τῆς μάζης τῶν ἐν λόγῳ στοιχείων εἰς ἀέριον κατάστασιν καὶ ὑπὸ ἡλεκττωμένην πίεσιν.

Κατὰ τὴν διέλευσιν τῶν οὕτω σχηματιζομένων ἰόντων μέσω ἡλεκτρικοῦ πεδίου ἡ ἀπόκλισίς των καθορίζεται ἐκ τοῦ λόγου τοῦ

φορτίου αὐτῶν πρὸς τὴν μάζαν των, ἥτοι $\frac{ne}{m}$ (ὅπου n τὸ σθένος τοῦ ἰόντος, e τὸ στοιχειῶδες φορτίον καὶ m ἡ μάζα αὐτοῦ). Προφανῶς δύο ἰόντα τοῦ ἰδίου φορτίου ἀλλὰ διαφορετικῆς μάζης θὰ ὑποστοῦν διαφορετικὰ ἀποκλίσεις. Τὸ αὐτὸ βεβαίως θὰ συμβῇ καὶ διὰ δύο ἰόντα, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν αὐτὴν μάζαν ἀλλὰ διαφορετικὸν φορτίον. Τοιοῦτοτρόπως ὑπολογίζοντες τὰς σχετικὰς ἀποκλίσεις τῶν ἰόντων εὐρίσκομεν σχετικὰς τιμὰς τοῦ λόγου $\frac{ne}{m}$ διὰ τὰ διάφορα ἰόντα. Κατὰ συνέπειαν ὁ λόγος τῶν ἀποκλίσεων δύο ἰόντων τοῦ ἰδίου φορτίου καὶ διαφορετικῶν μαζῶν m_1 καὶ m_2 θὰ εἶναι ἴσος πρὸς $\frac{m_1}{m_2}$, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἑνὸς ἀτόμου, ἐὰν γνωρίζωμεν τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἄλλου.

Ὁ φασματογράφος μάζης ἐτελειοποιήθη κυρίως ὑπὸ τοῦ Aston. Σύγχρονοι δὲ φασματογράφοι μάζης ἐπιτρέπουν διαχωρισμὸν ἰόντων, τῶν ὁποίων οἱ λόγοι $\frac{ne}{m}$ διαφέρουν ὀλιγότερον τοῦ 1 : 10 000. Κατὰ συνέπειαν εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων μετὰ μεγίστης ἀκριβείας.

Ὡς ἀνεφέρθη, διὰ τοῦ φασματογράφου μάζης κατέστη δυνατὴ ἡ διαπίστωσις τῆς υπάρξεως τῶν ἰσοτόπων τῶν στοιχείων καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῶν ἀτομικῶν βαρῶν αὐτῶν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 5

ΚΑΤΑΤΑΞΙΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ - ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ ΣΥΣΤΗΜΑ

5·1 Ἀρχικαὶ κατατάξεις τῶν στοιχείων.

Ἡ ταξινόμησις τῶν στοιχείων ὑπῆρξεν ἐπὶ πολὺν χρόνον ἀντικείμενον πλείστων προσπαθειῶν. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν ὀφείλεται εἰς τὸν Lavoisier, ὁ ὁποῖος τὸ 1789 κατέταξε τὰ στοιχεῖα εἰς μέταλλα καὶ ἀμέταλλα βάσει τῆς ιδιότητος τῶν μὲν νὰ παρέχουν βασικά ὀξειδια (μέταλλα) τῶν δὲ ὄξινα (ἀμέταλλα). Ἡ κατατάξις βεβαίως αὐτῇ τοῦ Lavoisier ἦτο περιωρισμένη, δοθέντος ὅτι τὴν ἐποχὴν ἐκείνην ἦσαν γνωστὰ 30 μόνον στοιχεῖα.

Ἡ ἐπέκτασις τοῦ διαχωρισμοῦ εἰς μέταλλα καὶ ἀμέταλλα διὰ τὸ σύνολον τῶν στοιχείων, μεταγενεστέρως, ἐστηρίχθη κυρίως ἐπὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων αὐτῶν. Οὕτω κατὰ τρόπον γενικόν, τὰ μέταλλα παρουσιάζουν εἰς στερεὰν κατάστασιν μεταλλικὴν λάμψιν, εἶναι εἰς ὑγρὰν ἢ στερεὰν κατάστασιν καλοὶ ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ καὶ ἔχουν (ἐκτὸς ὀλίγων ἐξαιρέσεων) ὑψηλὰ σημεῖα τήξεως καὶ μεγάλας πυκνότητας. Ἀντιθέτως τὰ ἀμέταλλα στεροῦνται μεταλλικῆς λάμπews, εἶναι κακοὶ ἀγωγοὶ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ καὶ ἔχουν μικρὰς πυκνότητας. Ὅπως δὲ ποτε ὅμως τόσον βάσει τῶν φυσικῶν ὅσον καὶ τῶν χημικῶν ιδιοτήτων των ἡ διάκρισις τῶν στοιχείων εἰς μέταλλα καὶ ἀμέταλλα δὲν εἶναι ἀπόλυτος, καθ' ὅσον ὑπάρχουν πλεῖστοι ὅσοι ἐξαιρέσεις. Οὕτω π.χ. ὁ ἄνθραξ, καίτοι σαφῶς ἀμέταλλον στοιχεῖον εἶναι, ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ γραφίτου, καλὸς ἀγωγὸς τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ. Τὰ μέταλλα τῶν ἀлкаλίων, λίθιον, νάτριον, κάλιον εἶναι ἐλαφρότερα τοῦ ὕδατος καὶ ἔχουν χαμηλὰ σημεῖα τήξεως. Ὄρισμένα ἄλλα στοιχεῖα κατέχουν εἰς σημαντικὸν βαθμὸν ιδιότητας τόσον μετάλλων ὅσον καὶ ἀμετάλλων· οὕτω π.χ. τὸ ἀρσενικόν, τὸ ἀντιμόνιον καὶ τὸ βισμούθιον κατὰ μὲν τὰς φυσικὰς ιδιότητάς των ὁμοιάζουν περισσότερον πρὸς τὰ μέταλλα (εἶναι στερεά, σκληρά, μεταλλικῆς λάμπews καὶ ὑψηλῶν σημείων τήξεως), ἐνῶ ὁ χημικὸς χαρακτήρ των εἶναι σαφῶς ἀμέταλλος. Διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν τὰ ὡς ἄνω στοιχεῖα ὀνομάζονται καὶ *μεταλλοειδῆ*.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰς χημικὰς ἰδιότητες, ἐνῶ τὰ μέταλλα σχηματίζουν βασικά ὀξείδια καὶ τὰ ἀμέταλλα ὄξιν, τὰ ἀνώτερα ὀξείδια τῶν μετάλλων ὡς π.χ. τοῦ χρωμίου (CrO_3), μαγγανίου (Mn_2O_7), βολφραμίου, βανναδίου κ.ἄ. εἶναι ἰσχυρῶς ὄξιν καὶ σχηματίζουν μὲ τὰς βάσεις σταθερὰ ἅλατα. Ἐκτὸς αὐτοῦ τὰ ὀξείδια ὠρισμένων μετάλλων, ὡς τοῦ ψευδαργύρου (ZnO), ἀργιλίου (Al_2O_3) κ.ἄ. συμπεριφέρονται παρουσίᾳ μὲν ὀξέων ὡς βασικά, παρουσίᾳ δὲ βάσεων ὡς ὄξιν, διὰ τοῦτο δὲ καὶ χαρακτηρίζονται ὡς *ἐπαμφοτερίζοντα*.

5.2 Περιοδικόν σύστημα τῶν στοιχείων.

Αἱ προσπάθειαι μιᾶς συστηματικώτερας ταξινομήσεως τῶν στοιχείων ἤρχισαν κυρίως μετὰ τὸν ὑπολογισμόν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν αὐτῶν. Αἱ σπουδαιότεραι ἀπὸ τὰς προσπάθειας αὐτὰς ἀπέβλεπον εἰς τὴν συσχέτισιν τῶν χημικῶν καὶ φυσικῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων μὲ τὰ ἀτομικὰ βάρη, εἶχαν δὲ ἀφορμὴν τὴν ἀνακάλυψιν διαφόρων νόμων (ὅπως ὁ νόμος τῶν Dulong καὶ Petit), οἱ ὅποιοι ἐδείκνυν ὅτι φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν στοιχείων εὐρίσκονται εἰς σχέσιν μὲ τὰ ἀτομικὰ βάρη των. Οὕτως ἀπὸ τοῦ 1817 ὁ Dobereiner παρατήρησεν ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ καταρτισθοῦν πλείσται τριάδες στοιχείων, αἱ ὅποιαι περιλαμβάνουν στοιχεῖα ἀναλόγων χημικῶν ἰδιοτήτων καὶ τῶν ὁποίων τὰ ἀτομικὰ βάρη ἔχουν τὴν ἐξῆς σχέσιν: τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ μεσαίου ἐξ αὐτῶν ἰσοῦται πρὸς τὸ ἡμιάθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν δύο ἄλλων, δηλαδὴ τὰ ἀτομικὰ βάρη τῶν τριῶν στοιχείων διαφέρουν κατὰ σταθερὸν ἀριθμόν, ὡς π.χ. εἰς τὰ στοιχεῖα λίθιον, νάτριον, κάλιον:

Ἀτομ. Βάρος

Λίθιον	6,9	
Νάτριον	23	ἢ $(6,9 + 39,1) : 2 = 23$
Κάλιον	39,1	

Ἀναλόγους τριάδας ἀποτελοῦν τὰ στοιχεῖα χλώριον - βρώμιον - ἰώδιον, βάριον - στρόντιον - ἄσβεστιον, θεῖον - σελήνιον - τελούριον, σίδηρος - κοβάλτιον - νικέλιον κ.ἄ.

Κατὰ τὸ 1857 οἱ Dumas καὶ Leussen ἐμελέτησαν τὴν περίπτωσιν εἴκοσι περίπου τριάδων στοιχείων καὶ παρατήρησαν ὅτι ἐκτὸς ἀπὸ τὸ ἀτομικὸν βάρος καὶ αἱ χημικαὶ ἰδιότητες τοῦ ἐνδιαμέσου στοι-

χείου τῆς τριάδος εἶναι ἐνδιάμεσοι τῶν χημικῶν ιδιοτήτων τῶν δύο ἄλλων στοιχείων.

Πέντε ἔτη βραδύτερον (1862) ὁ Beguyer de Chamcourtois ἔδωσε τὴν πρώτην γενικὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων μετὰ βάσιν τὸ ἀτομικὸν βάρος των. Ὁ Beguyer de Chamcourtois ἀνέγραψε τὰ στοιχεῖα ἐπὶ κυλινδρικής ἑλικος κατὰ τρόπον, ὥστε στοιχεῖα μετὰ ἀναλόγους φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητας νὰ εὐρίσκωνται τοποθετημένα ἐπὶ τῆς αὐτῆς γενετέρας τῆς ἑλικος (ἑλιξ τοῦ Chamcourtois). Ἀναμφισβητήτως εἰς τὴν προαναφερθεῖσαν κατάταξιν τοῦ Chamcourtois ἐμφανίζεται διὰ πρώτην φορὰν ἡ ἔννοια τῆς περιοδικότητος τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων. Ἐν τούτοις ἡ πρώτη αὕτη προσπάθεια κατατάξεως δὲν ἐκίνησε τὸ ἐνδιαφέρον τῶν χημικῶν τῆς ἐποχῆς ἐκείνης καὶ συντόμως ἐλησμονήθη.

Ἡ πλέον σημαντικὴ προσπάθεια κατατάξεως τῶν στοιχείων, ἡ ὁποία καὶ ἀπετέλεσε τὸν πρόδρομον τοῦ σημερινοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ὀφείλεται εἰς τὸν Newlands, ὁ ὁποῖος τὸ 1863-1866 προέτεινε τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων κατ' αὖξον ἀτομικὸν βάρος. Ὁ ἴδιος διεπίστωσεν ἐπίσης ὅτι, ὅσον αὐξάνεται τὸ ἀτομικὸν βάρος, αἱ ιδιότητες τῶν στοιχείων εἶναι διαφορετικαὶ εἰς τὰ πρῶτα ἑπτὰ στοιχεῖα, ἐνῶ ἀπὸ τοῦ ὀγδόου στοιχείου (τὴν ἐποχὴν ἐκείνην τὰ στοιχεῖα τῶν εὐγενῶν ἀερίων δὲν ἦσαν γνωστά) αἱ ιδιότητες ἐπαναλαμβάνονται κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, δηλαδή: τὸ ὀγδοὸν στοιχεῖον ἔχει τὰς αὐτὰς ιδιότητας μετὰ τὸ πρῶτον, τὸ ἕνατον μετὰ τὸ δεύτερον, τὸ δέκατον μετὰ τὸ τρίτον κ.ο.κ. Τὴν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἐμφανιζομένην περιοδικὴν μεταβολὴν τῶν ιδιοτήτων ἀνὰ ὀκτῶ στοιχεῖα ὠνόμασεν ὁ Newlands *Νόμον τῶν ὀκτάδων*. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ὁ Newlands ἠδυνήθη νὰ κατατάξῃ τὰ 17 πρῶτα στοιχεῖα. Ἀπὸ τοῦ 17ου ὁμως στοιχείου καὶ μετέπειτα αἱ ἀνωμαλῖαι, τὰς ὁποίας εἶχε νὰ ἀντιμετωπίσῃ, δὲν τοῦ ἐπέτρεψαν τὴν ὁλοκλήρωσιν τῆς κατατάξεώς του.

Ἡ κατάταξις πάντως τοῦ συνόλου τῶν στοιχείων βάσει τοῦ ἀτομικοῦ βάρους των καὶ ἡ διαπίστωσις ὅτι αἱ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητές των εἶναι περιοδικὴ συνάρτησις αὐτοῦ, ὀφείλεται κυρίως εἰς τὰς ἐργασίας τοῦ Ρώσου Dimitri Ivanovitch Mendeleeff (1869) καὶ τοῦ Γερμανοῦ Lothar Mayer (1870). Αἱ ἐργασίαι των ὠδήγησαν εἰς τὸν πίνακα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος διὰ τὸ σύνολον τῶν στοιχείων. Ὁ πίναξ αὗτός, μετὰ μικρὰς μόνον ἀλλαγὰς καὶ προσθήκας, εἶναι ὁ ἴδιος μετὰ τὸν πίνακα, ὁ ὁποῖος χρησιμοποιεῖται καὶ σήμερον.

Τὸ ἀρχικόν περιοδικόν σύστημα, τὸ ὁποῖον παρουσίασεν ὁ Mendeleeff, εἶναι τὸ ἀναγραφόμενον εἰς τὸν Πίνακα 5·2·1.

Π Ι Ν Α Κ 5·2·1.

Περιοδικόν σύστημα κατὰ Mendeleeff

Σειρά	ὁμ. I RH R ₂ O	ὁμ. II RH ₂ RO	ὁμ. III RH ₃ R ₂ O ₃	ὁμ. IV RH ₄ RO ₂	ὁμ. V RH ₅ R ₂ O ₅	ὁμ. VI RH ₆ RO ₃	ὁμ. VII RH R ₂ O ₇	ὁμὰς VIII RO ₄
1	H							
2	Li	Gl	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni Cu
5	(Cu)	Zn	—	—	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	;Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd Ag
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	;Di	;Ce	—	—	—	
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	;Er	;La	Ta	W	—	Os Tr Pt Au
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12	—	—	—	Th	—	U	—	

Εἰς τὸν Πίνακα 5·2·2 περιλαμβάνεται ἡ κατάταξις τῶν στοιχείων κατ' αὐξὸν ἀτομικὸν βάρος, ὡς αὕτη συνεπληρώθη μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν ἀγνώστων κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ Mendeleeff στοιχείων. Βάσει ταύτης τὰ στοιχεῖα κατατάσσονται εἰς καθετοὺς στήλας, αἱ ὁποῖαι ὀνομάζονται *οἰκογένειαι* ἢ *ὁμάδες*, καὶ εἰς ὀριζοντίας σειράς, αἱ ὁποῖαι ὀνομάζονται *περίοδοι*. Αἱ ὁμάδες εἶναι ὀκτὼ περιλαμβάνουσai στοιχεῖα μὲ ἀναλόγους ιδιότητες. Ἐκάστη ὁμὰς διακρίνεται εἰς τὴν *κυρίαν ὁμάδα* καὶ εἰς τὴν *δευτερεύουσαν*. Τὰ στοιχεῖα τῆς κυρίας ὁμάδος ὁμοιάζουν μετὰ τῶν, καθὼς ἐπίσης ὁμοιάζουν μετὰ τῶν καὶ τὰ στοιχεῖα τῆς δευτερευούσης ὁμάδος, ἐνῶ μετὰ τῶν στοιχείων κυρίας καὶ δευτερευούσης ὁμάδος ὑπάρχει ἀναλογία σθένους.

Αἱ τρεῖς πρῶται ὁμάδες (I - III) περιλαμβάνουν κυρίως μέταλλα, ἐνῶ αἱ τέσσαρες ἐπόμεναι (IV - VII) περιλαμβάνουν κυρίως ἀμέταλλα. Ἡ ὀγδὴ ὁμὰς (VIII) περιλαμβάνει τρεῖς τριάδας στοιχείων, τὰ ὁποῖα εἶναι μέταλλα μὲ ἀναλόγους ιδιότητας.

Ἐκτὸς τῶν προαναφερθεισῶν ὀκτὼ ὁμάδων ὑπάρχει καὶ μία μη-δενικὴ ὁμὰς, ἡ ὁποῖα περιλαμβάνει τὰ στοιχεῖα τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Ἡ ὁμὰς αὕτῃ προσετέθη εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν ἐν λόγῳ στοιχείων (1894).

Αἱ περίοδοι ἄφ' ἑτέρου εἶναι ἑπτὰ. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν περιλαμβάνει δύο στοιχεῖα (λίαν μικρὰ περίοδος), ἡ δευτέρα καὶ ἡ τρίτη περιλαμβάνουν ἀπὸ ὀκτῶ στοιχεῖα (μικραὶ περίοδοι), ἡ τετάρτη, πέμπτη, ἕκτη περιλαμβάνουν ἀπὸ δεκαοκτῶ στοιχεῖα (μεγάλαι περίοδοι) καὶ ἡ ἑβδόμη δεκαπέντε.

Εἰς τὴν ἕκτην καὶ ἑβδόμην περίοδον ἐμφανίζονται ἀνωμαλῖαι εἰς τὴν κατ' αὔξον ἀτομικὸν βάρους κατάταξιν τῶν στοιχείων. Οὕτω μετὰ τὸ δεύτερον στοιχεῖον τῆς ἕκτης περιόδου, τὸ βάριον, ἀκολουθοῦν δεκαπέντε στοιχεῖα (τὰ στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν), τὰ ὅποια, ἂν καὶ ἔχουν συνεχῶς αὔξον ἀτομικὸν βάρους, ἔχουν ἐντελῶς ἀναλόγους ιδιότητος καὶ ὡς ἐκ τούτου θὰ πρέπει νὰ τοποθετηθοῦν εἰς τὴν ἰδίαν (τὴν τρίτην) ὁμάδα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἐπειδὴ τοῦτο εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατον, τὰ στοιχεῖα τῶν σπανίων γαιῶν τοποθετοῦνται εἰς τὸ κάτω μέρος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ὡς παράρτημα τῆς τρίτης ὁμάδος. Ἐκ τοῦ πρώτου δὲ στοιχείου αὐτῆς, τοῦ λανθανίου, ἡ σειρά τῶν σπανίων γαιῶν ὀνομάζεται καὶ *σειρὰ τοῦ λανθανίου* ἢ *λανθανίδαι*.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον εἰς τὴν ἑβδόμην περίοδον καὶ μετὰ τὸ δεύτερον στοιχεῖον αὐτῆς, τὸ ράδιον, ἀκολουθεῖ σειρά δεκαπέντε στοιχείων, τὰ ὅποια ἔχουν συνεχῶς αὔξον ἀτομικὸν βάρους καὶ ἐντελῶς ἀναλόγους ιδιότητος. Θὰ ἔπρεπε συνεπῶς καὶ τὰ στοιχεῖα αὐτὰ νὰ τοποθετηθοῦν εἰς τὴν αὐτὴν ὁμάδα (τὴν τρίτην) τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Ἐκ τοῦ πρώτου στοιχείου αὐτῆς τοῦ ἄκτινίου, ἡ σειρά τῶν στοιχείων αὐτῶν ὀνομάζεται *σειρὰ τοῦ ἄκτινίου* (*ἄκτινίδαι*), τοποθετεῖται δὲ καὶ αὕτῃ εἰς τὸ κάτω μέρος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ὡς παράρτημα τῆς τρίτης ἐπίσης ὁμάδος.

Εἰς τὴν σειράν τοῦ ἄκτινίου περιλαμβάνονται καὶ τὰ ἑνδεκα τεχνητῶς παρασκευασθέντα κατὰ τὰ τελευταῖα εἴκοσι πέντε ἔτη στοιχεῖα: ποσειδώνιον, πλουτώνιον, ἀμερίκιον, κιοῦριον, μπερκέλιον, καλιφόρνιον, ἄϊνσταϊνιον, φέρμιον, μεντελέβιον, νομπέλιον καὶ λωρένσιον.

5.3 Περιοδικότης τῶν ιδιοτήτων τῶν στοιχείων.

A. Ἡλεκτροχημικὸς χαρακτήρ τῶν στοιχείων.

Μεταβαίνοντες ἐκ τῆς πρώτης ὁμάδος πρὸς τὴν ἑβδόμην (εἰς ὅλας τὰς περιόδους), τὰ στοιχεῖα παρουσιάζουν προοδευτικὴν μεταβολὴν ἀπὸ ἰσχυρῶς ἠλεκτροθετικὸν χαρακτήρα (τῶν ἀλκαλίων τῆς πρώτης ὁμάδος) πρὸς ἰσχυρῶς ἠλεκτραρνητικὸν (τῶν ἀλογόνων τῆς ἑβδόμης ὁμάδος). Εἰς τὸ μέσον τοῦ περιοδικοῦ συστήματος τὰ στοιχεῖα τῆς τετάρτης ὁμάδος παρουσιάζουν εἰς ἐλάχιστον βαθμὸν τὸν ἠλεκτροθετικὸν ἢ ἠλεκτραρνητικὸν χαρακτήρα. Ἀφ' ἐτέρου ἐντὸς ἐκάστης ὁμάδος ἐκ τοῦ πρώτου πρὸς τὸ τελευταῖον στοιχεῖον παρουσιάζεται κανονικὴ μεταβολὴ τοῦ ἠλεκτροθετικοῦ καὶ ἠλεκτραρνητικοῦ χαρακτήρος ἀντιστοίχως. Οὕτως εἰς τὴν πρώτην ὁμάδα, τῶν ἀλκαλίων, ὁ ἠλεκτροθετικὸς χαρακτήρ αὐξάνεται ἐκ τοῦ λιθίου πρὸς τὸ καίσιον, ἐνῶ εἰς τὴν ἑβδόμην ὁμάδα, τῶν ἀλογόνων, ὁ ἠλεκτραρνητικὸς χαρακτήρ μειοῦται ἐκ τοῦ φθορίου πρὸς τὸ ἰώδιον.

B. Περιοδικότης τοῦ σθένους.

Ὡς παρατήρησεν ὁ Mendeleeff, τὸ σθένος τῶν στοιχείων ὡς πρὸς τὸ ὀξυγόνον (ἠλεκτροθετικὸν σθένος) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν ἀριθμὸν τῆς ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει τὸ στοιχεῖον. Δηλαδή τὸ σθένος τοῦτο μεταβάλλεται ἀπὸ τῆς τιμῆς 1 (διὰ τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης ὁμάδος) εἰς τὴν τιμὴν 7 (διὰ τὰ στοιχεῖα τῆς ἑβδόμης ὁμάδος). Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα φαίνεται ἡ μεταβολὴ αὕτη εἰς τὰ ὀξείδια τῶν στοιχείων τῆς τρίτης περιόδου τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

ΟΜΑΣ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ὡς πρὸς ὀξυγόνον	1	2	3	4	5	6	7
Ὁξείδια	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇

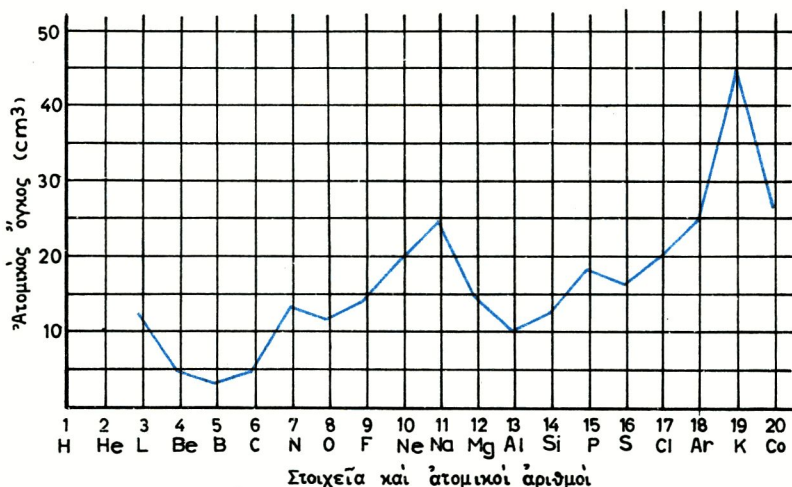
Τὸ σθένος ὡς πρὸς ὕδρογόνον (ἠλεκτραρνητικὸν σθένος) δὲν μεταβάλλεται κανονικῶς καθ' ὅλην τὴν περίοδον, ἀλλὰ αὐξάνεται ἀπὸ τῆς τιμῆς 1 τῆς πρώτης ὁμάδος (τῶν ἀλκαλίων) μέχρι τῆς τιμῆς 4 εἰς τὴν τετάρτην ὁμάδα (τοῦ ἀνθρακος) καὶ ἐν συνεχείᾳ μειοῦται μέχρι τῆς τιμῆς 1 εἰς τὴν ἑβδόμην ὁμάδα (τῶν ἀλογόνων). Εἰς τὸν

κατωτέρω πίνακα φαίνεται ἡ μεταβολή αὐτὴ εἰς τὰς ὑδρογονούχους ἐνώσεις τῶν στοιχείων τῆς πρώτης περιόδου.

ΟΜΑΣ	I	II	III	IV	V	VI	VII
Σθένος ὡς πρὸς ὑδρογόνον	1	2	3	4	3	2	1
ῥΥδρογονοῦχοι ἐνώσεις	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF

Γ. Περιοδικότης τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων.

Αἱ φυσικαὶ ιδιότητες τῶν στοιχείων παρουσιάζουν, ἀνάλογον πρὸς τὰς χημικὰς ιδιότητες, περιοδικότητα συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ βάρους. Ἐπὶ παραδειγματι ἡ καμπύλη, ἡ ὁποία παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου τῶν στοιχείων εἰς στερεὰν κατάστασιν



Σχ. 5·3.

Καμπύλη μεταβολῆς τοῦ ἀτομικοῦ ὄγκου τῶν εἴκοσι πρώτων στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ.

(δηλαδή τοῦ ὄγκου, ὁ ὁποῖος κατέχεται ἀπὸ 1 γραμμοάτομον τοῦ στοιχείου εἰς στερεὰν κατάστασιν) συναρτήσει τοῦ ἀτομικοῦ βάρους, εἶναι ἀσυνεχὴς παρουσιάζουσα περιοδικῶς μέγιστα καὶ ἐλάχιστα (σχ. 5·3).

Εἰς τὰ μέγιστα τῆς καμπύλης ἀντιστοιχοῦν τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων, εἰς δὲ τὰ ἐλάχιστα τὰ στοιχεῖα μετὰ τὴν μικροτέραν χημικὴν δραστηριότητα. Τὰ ἀνερχόμενα τμήματα τῆς καμπύλης κατέχονται ἀπὸ τὰ ἠλεκτραρνητικὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα εἶναι ἀμέταλλα χαμηλοῦ σημείου τήξεως καὶ εἶναι ὑπὸ τὰς συνθήκας συνθήκας ὑγρὰ ἢ ἀέρια. Τὰ κατερχόμενα ἀφ' ἐτέρου τμήματα τῆς καμπύλης κατέχονται ἀπὸ τὰ μέταλλα, τὰ ὁποῖα ἔχουν ὑψηλὰ σημεῖα τήξεως.

Ἀνάλογον περιοδικὴν μεταβολὴν παρουσιάζουν καὶ ἄλλαι φυσικαὶ ἰδιότητες τῶν στοιχείων, ὡς τὸ εἰδικὸν βάρος, ἡ σκληρότης, ἡ ἀγωγιμότης, τὰ σημεῖα τήξεως, τὰ σημεῖα ζέσεως, ἡ πτητικότης κ.ἄ.

Ἡ περιοδικότης τῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων, ὡς ἐκδηλοῦνται κατὰ τὴν ταξινόμησιν των κατ' αὐξὸν ἀτομικὸν βάρος, ὠδήγησε τὸν Mendeleeff ἀφ' ἐνὸς μὲν εἰς τὴν διόρθωσιν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν πλείστων στοιχείων, ἀφ' ἐτέρου δὲ εἰς τὴν πρόβλεψιν ἀγνώστων τὴν ἐποχὴν ἐκείνην στοιχείων καὶ εἰς τὴν περιγραφὴν τῶν κυριωτέρων ἰδιοτήτων αὐτῶν.

Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἱριδίου εἶχε καθορισθῇ τότε ἴσον πρὸς 76. Εἰς τὸ περιοδικὸν ὅμως σύστημα τοῦ Mendeleeff δὲν ὑπῆρχε θέσις διὰ στοιχείου μετὰ αὐτὸ τὸ ἀτομικὸν βάρος. Ὁ Mendeleeff ἐδέχθη ὅτι τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἱριδίου πρέπει νὰ εἶναι 114 τοποθετήσας τὸ στοιχεῖον τοῦτο εἰς τὴν τρίτην ὁμάδα. Ἡ διόρθωσις αὕτη τοῦ Mendeleeff ἀπεδείχθη ὀρθή, ὅταν ἀργότερον ὁ Bunsen ὑπελόγισε μετ' ἀκριβείας τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ ἱριδίου καὶ εὔρεν τοῦτο ἴσον πρὸς 112.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ βηρύλλιον ἀνεφέρετο ὡς τρισθενὲς μετὰ ἀτομικὸν βάρος 13,5. Ὁ Mendeleeff, προκειμένου νὰ κατατάξῃ τὸ βηρύλλιον μετὰ τῶν ὁμοίων πρὸς αὐτὸ στοιχείων τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν εἰς τὴν δευτέραν ὁμάδα, ἐδέχθη ὅτι τὸ βηρύλλιον πρέπει νὰ εἶναι δισθενὲς ἀτομικοῦ βαρὸς 9. Ἡ διόρθωσις αὕτη ἀπεδείχθη ἐπίσης ὀρθή, ὅτε μεταγενεστέρως ὑπελογίσθη μετ' ἀκριβείας τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ βηρυλλίου. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ὁ Mendeleeff διώρθωσε τὰ ἀτομικὰ βάρη τοῦ οὐρανίου καὶ τοῦ χρυσοῦ.

Ἐξ ἄλλου, κατὰ τὴν κατάστροφωσιν τοῦ περιοδικοῦ συστήματός του ὁ Mendeleeff, προκειμένου νὰ τοποθετήσῃ τὰ γνωστὰ τὴν ἐποχὴν ἐκείνην στοιχεῖα εἰς τὰς καταλλήλους, μετὰ κοινὰς ἰδιοτήτας, ὁμάδας ἄφησεν ἐνδιαμέσως πλείστας κενὰς θέσεις παραδεχθεὶς ὅτι πρέπει νὰ

ἀνήκουν εἰς στοιχεῖα ἀγνωστα τὴν ἐποχὴν ἐκείνην. Οὕτως ἀφησεν μίαν κενὴν θέσιν εἰς τὴν τρίτην ὁμάδα μεταξύ τοῦ ἀσβεστίου καὶ τιτανίου καὶ δύο κενὰς θέσεις μεταξύ τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἀρσενικοῦ εἰς τὴν τρίτην ἐπίσης καὶ τετάρτην ὁμάδα τῆς ἐπομένης περιόδου. Διὰ προσεκτικῆς δὲ μελέτης τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα περιβάλλουν τὰς κενὰς αὐτὰς θέσεις, ὁ Mendeleeff προέβλεψε μὲ σημαντικὴν ἀκρίβειαν τὰς ιδιότητες τῶν στοιχείων τῶν ἀντιστοιχοῦντων εἰς τὰς προαναφερθείσας κενὰς θέσεις, τὰ ὁποῖα καὶ ὠνόμασεν ἑκα-βόριον, ἑκα-ἀργίλιον καὶ ἑκα-πυρίτιον ἀντιστοίχως.

(Ἡ λέξις ἑκα - σημαίνει εἰς τὴν σανσκριτικὴν γλῶσσαν 1 καὶ ὑποδηλοῖ ἐν προκειμένῳ τὸν ἀριθμὸν τῆς θέσεως μετὰ τὸ στοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου ἐχρησιμοποιήθη τὸ ὄνομα. Δηλαδή τὸ ἑκα-βόριον σημαίνει ὅτι τὸ στοιχεῖον αὐτὸ ἀνήκει εἰς τὴν πρώτην κάτωθεν τοῦ βορίου θέσιν).

Ὀλίγα ἔτη βραδύτερον τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ἀνεκαλύφθησαν φασματοσκοπικῶς καὶ ὠνομάσθησαν ἀντιστοίχως σκάνδιον (Nilson 1879), γάλλιον (Lecoq καὶ Boisbaudran 1875) καὶ γερμάνιον (Winkler 1886). Ἡ μελέτη τῶν στοιχείων αὐτῶν ἀπέδειξεν ὅτι αἱ ιδιότητες των εἶναι πρακτικῶς αἱ αὐταί, μὲ ἐκείνας τὰς ὁποῖας εἶχε προβλέψει ὁ Mendeleeff.

5·4 Ἀτέλειαι τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Τὸ περιοδικὸν σύστημα τῶν στοιχείων ὑπὸ τὴν μορφήν, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἐμφανίζεται σήμερον μετὰ τὴν συμπλήρωσίν του δι' ὅλων τῶν στοιχείων, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ κατάταξις αὐτῶν γίνεται κατ' αὐξὸν ἀτομικὸν βάρος, παρουσιάζει ὠρισμένας ἀνωμαλίας. Οὕτω τὸ στοιχεῖον κάλιον, καίτοι ἔχει μικρότερον ἀτομικὸν βάρος (39,06) τοῦ ἀργοῦ (39,944), ἔπεται αὐτοῦ εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα, διότι ἄλλως θὰ ἔπρεπε τὸ μὲν κάλιον νὰ εὑρίσκεται εἰς τὴν ὁμάδα τῶν εὐγενῶν αερίων, τὸ δὲ ἀργὸν εἰς τὴν ὁμάδα τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ τελούριον, καίτοι ἔχει μεγαλύτερον ἀτομικὸν βάρος (127,61), προηγεῖται τοῦ ἰωδίου (126,92), προκειμένου τὸ μὲν σελήνιον νὰ τοποθετηθῇ εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ ὀξυγόνου - θείου (δηλαδή τὴν ἑκτὴν ὁμάδα), τὸ δὲ ἰώδιον εἰς τὴν ὁμάδα τῶν ἀλογόνων (δηλαδή τὴν ἑβδόμην ὁμάδα). Ἐπίσης αἱ χημικαὶ ιδιότητες τοῦ κοβαλτίου (58,94) ἐπιβάλλουν ὅπως τοῦτο εὑρίσκεται μεταξύ τοῦ σι-

δήρου καὶ τοῦ νικελίου, καίτοι τὸ ἀτομικὸν βάρος αὐτοῦ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ νικελίου (58,69). Τέλος τὸ θόριον (232,12) προηγεῖται τοῦ πρωτακτινίου, καίτοι τὸ τελευταῖον ἔχει μικρότερον ἀτομικὸν βάρος (231).

Αἱ ἀνωτέρω ἀνωμαλίας, ὡς καὶ ὠρισμέναι ἄλλαι, εὔρον ἐξήγησιν κατόπιν τῆς διαπιστώσεως, ἡ ὁποία ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Ἑλλήτου χημικοῦ Moseley, ὅτι ὡς βασικὴ ιδιότης διὰ τὴν κατάταξιν τῶν στοιχείων πρέπει νὰ ληφθῇ ὅχι τὸ ἀτομικὸν βάρος, ἀλλὰ ὁ ἀτομικὸς ἀριθμός, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τὸν ἀριθμὸν τῶν περὶ τὸν πυρῆνα ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου ἢ τὸν ἀριθμὸν τῶν πρωτονίων τοῦ πυρῆνος του. Δηλαδή αἱ ιδιότητες τῶν στοιχείων εἶναι περιοδικὴ συνάρτησις τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ αὐτῶν.

Τὸ 1913 ὁ Moseley ἀνεκάλυψεν ὅτι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς ἑνὸς στοιχείου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἀπὸ τὴν συχνότητα μιᾶς τῶν γραμμῶν φάσματος ἀκτίνων X τοῦ στοιχείου. Ὡς γνωστόν, κάθε στοιχεῖον βομβαρδιζόμενον ἀπὸ καθοδικὰς ἀκτίνας ἐντὸς σωλῆνος ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, ἐκπέμπει ἀκτίνας X καθωρισμένου μήκους κύματος, χαρακτηριστικὰς τοῦ στοιχείου. Ὁ Moseley διεχώρησε τὰς ἀκτίνας εἰς φάσμα διὰ σκεδάσεως μέσῳ κρυστάλλου σιδηροκυανιοῦχου καλίου καὶ προσδιώρισεν τὸ μήκος κύματος τῶν γραμμῶν τοῦ φάσματος. Οὕτως εὔρεν ὅτι τὰ φάσματα ἀκτίνων X τῶν στοιχείων παρέχουν δύο ζωηρὰς γραμμὰς διὰ κάθε στοιχεῖον, συνοδευόμενας ὑπὸ ἀριθμοῦ ἀσθενῶν γραμμῶν. Ἐκ τῶν δύο ἰσχυρῶν γραμμῶν ἡ μία (α-γραμμὴ) εἶναι ἐντονωτέρα τῆς ἄλλης (β-γραμμῆς). Ὁ Moseley προσδιώρισεν τὰς συχνότητας ν τῶν α-γραμμῶν δι' ἓνα ἀριθμὸν στοιχείων καὶ διὰ συγκρίσεως τῶν εὑρεθεῖσων συχνότητων διετύπωσεν τὸν ἀκόλουθον τύπον:

$$\sqrt{\nu} = \alpha (Z - \beta)$$

(ὅπου α καὶ β σταθεραὶ τῆς φασματικῆς γραμμῆς καὶ Z ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου).

Ὁ τύπος αὐτὸς ἔδωκε τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῶν ἀτομικῶν ἀριθμῶν τῶν στοιχείων καὶ ὡς ἐκ τούτου τῆς θέσεως αὐτῶν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα δι' ἀπ' εὐθείας πειραματικῶν μετρήσεων. Τοιοῦτοτρόπως διεπιστώθη ὅτι ὀρθῶς τὸ ἄργον τοποθετεῖται πρὸ τοῦ καλίου, καθ' ὅσον ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς αὐτοῦ εἶναι 18, ἐνῶ τοῦ καλίου εἶναι 19. Ἐπίσης τὸ τελοῦριον (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 52) τοποθετεῖται

ὀρθῶς πρὸ τοῦ ἰωδίου (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 53), τὸ κοβάλτιον (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 27) πρὸ τοῦ νικελίου (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 28) καὶ τὸ θόριον (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 90) πρὸ τοῦ πρωτακτινίου (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ 91).

Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ἀτομικῶν ἀριθμῶν τῶν στοιχείων ἐπέτρεψε καὶ τὸν καθορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑπαρχόντων στοιχείων γνωστῶν καὶ ἀγνώστων. Οὕτως, ἐφ' ὅσον εὐρέθη ὅτι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ ὕδρογόνου εἶναι 1 τοῦ δὲ οὐρανίου 92, ἐπεταὶ ὅτι μεταξὺ τοῦ ὕδρογόνου καὶ τοῦ οὐρανίου πρέπει νὰ ὑπάρχουν συνολικῶς 90 στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα, ὥς ἀνεφέρθη, ἔχουν ἤδη ἀνακαλυφθῇ ὅλα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 6

ΣΥΓΧΡΟΝΟΣ ΑΤΟΜΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ (ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΟΥ)

6 · 1 Γενικά.

Κατὰ τὸ μεγαλύτερον χρονικὸν διάστημα τοῦ 19ου αἰῶνος οἱ ἐπιστήμονες ἐπίστευον ὅτι τὰ ἄτομα εἶναι σωμάτια σκληρά, συμπαγῇ μὴ δυνάμενα νὰ διασπασθοῦν εἰς ἀπλούστερα. Περὶ τὸ τέλος ὁμως τοῦ 19ου αἰῶνος πλείστα πειραματικὰ δεδομένα διέφευσαν τὴν ἀντίληψιν αὐτήν.

Μεταξὺ τῶν σημαντικωτέρων ἀνακαλύψεων, αἱ ὁποῖαι ἐπεβεβαίωσαν τὴν ὑπαρξιν τῶν ἀτόμων καὶ ὠδήγησαν εἰς τὸν καθωρισμὸν τοῦ τρόπου κατασκευῆς των, εἶναι ἡ ἀνακάλυψις τοῦ ἡλεκτρονίου (καθοδικῶν ἀκτίνων), τῶν διαυλικῶν ἀκτίνων, τῶν ἀκτίνων X, ἡ μελέτη τῶν φασμάτων τοῦ ὕδρογόνου, ἡ ἀνακάλυψις τῶν φαινομένων ραδιενεργείας καὶ τῶν ἀκτινοβολιῶν α , β καὶ ἀκτίνων γ , τῶν ἐκπεμπομένων ἀπὸ τὰ ραδιενεργὰ στοιχεῖα κ.ἄ.

Τὸ πρῶτον συμπέρασμα, εἰς τὸ ὁποῖον ὠδήγησαν κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ παρόντος αἰῶνος αἱ προαναφερθεῖσαι ἀνακαλύψεις, ὑπῆρξε τὸ ὅτι ἡ ὕλη ὑπὸ οἵανδήποτε μορφήν αὐτῆς εἶναι κατεσκευασμένη ἀπὸ στοιχειώδη σωμάτια, τὰ ἡλεκτρόνια, πρωτόνια καὶ νετρόνια. Τὰ στοιχειώδη δηλαδὴ αὐτὰ σωμάτια ἀποτελοῦν τὰ συστατικά, ἀπὸ τὰ ὁποῖα εἶναι κατεσκευασμένα τὰ ἄτομα τῶν στοιχείων.

Ἐκ τῶν σωματίων αὐτῶν:

Τὸ *ἡλεκτρόνιον* ἔχει φορτίον ἀρνητικὸν ($-e$), ἴσον πρὸς $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb καὶ ἔχει μᾶζαν, ἐν ἡρεμίᾳ, ἴσην πρὸς $9,108 \cdot 10^{-29}$ g.

Τὸ *πρωτόνιον* ἔχει φορτίον θετικὸν ($+e$) ἴσον πρὸς $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb καὶ μᾶζαν ἴσην πρὸς $1,672 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδὴ 1836, 1φορὰς μεγαλυτέραν τῆς μάζης τοῦ ἡλεκτρονίου.

Τὸ *νετρόνιον* εἶναι ἄνευ φορτίου σωμάτιον μάζης ἴσης πρὸς $1,674 \cdot 10^{-24}$ g, δηλαδὴ 1836,6 φορὰς μεγαλυτέραν τῆς μάζης τοῦ ἡλεκτρονίου.

Τὸ ἐπόμενον βῆμα μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῶν ὡς ἄνω στοιχειωδῶν σωματίων, συστατικῶν τῶν ἀτόμων, ὑπῆρξεν ὁ καθορισμὸς τοῦ

τρόπου, με τὸν ὁποῖον τὰ σωμάτια αὐτὰ συγκροτοῦν τὰ ἄτομα. Διὰ διαφόρων πειραματικῶν δεδομένων διεπιστώθη ὅτι τὰ ἄτομα ἀποτελοῦνται γενικῶς ἀπὸ ἓνα θετικῶς φορτισμένον πυρῆνα, γύρω ἀπὸ τὸν ὁποῖον περιστρέφονται τὰ ἠλεκτρόνια, κατέστη δὲ δυνατόν νὰ καθορισθοῦν αἱ σχετικαὶ διαστάσεις τῶν ἀτόμων καὶ τῶν πυρήνων αὐτῶν.

Οὕτως εὐρέθη ὅτι ἡ διάμετρος τῶν ἀτόμων τῶν διαφόρων στοιχείων κυμαίνεται μεταξὺ $1 \text{ \AA}$ καὶ $2 \text{ \AA}$ (δηλαδή μεταξὺ $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ καὶ $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$), ἐνῶ ἡ διάμετρος τῶν πυρήνων τῶν ἀτόμων εἶναι μικροτέρα τῶν 10^{-12} cm . Δηλαδή ἡ διάμετρος τοῦ πυρήνος εἶναι περίπου 10 000 φορές μικροτέρα τῆς διαμέτρου τοῦ ἀτόμου καὶ ὡς ἐκ τούτου ὁ ὄγκος τοῦ πυρήνος θὰ εἶναι $(10\,000)^3 = 10^{12}$ φορές μικρότερος τοῦ ὄγκου τοῦ ἀτόμου. Δοθέντος δὲ ὅτι ἡ μάζα τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι περίπου 1836 φορές μικροτέρα τῆς μάζης τοῦ πρωτονίου καὶ νετρονίου, ἔπεται ὅτι τὸ σύνολον τῆς μάζης τοῦ ἀτόμου εὐρίσκεται εἰς τὸν πυρῆνα του καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ πυκνότης τοῦ πυρήνος εἶναι 10^{12} φορές περίπου μεγαλύτερα τῆς πυκνότητος τοῦ ἀτόμου.

Τὸ ὅλον πρόβλημα πάντως τοῦ καθορισμοῦ τῆς δομῆς τοῦ ἀτόμου ἀνάγεται εἰς τὸν τρόπον τῆς διατάξεως τῶν ἠλεκτρονίων γύρω ἀπὸ τὸν πυρῆνα καὶ εἰς τὸν τρόπον τῆς κατασκευῆς τοῦ πυρήνος.

6.2 Ύποθεσις Prout.

Ἡ πρώτη ὑπόθεσις διὰ τὸν τρόπον κατασκευῆς τῶν στοιχείων ὀφείλεται εἰς τὸν William Prout (1815), ὁ ὁποῖος μετὰ τὴν διατύπωσιν τῆς ἀτομικῆς θεωρίας ἀπὸ τὸν Dalton καὶ τὸν ὑπολογισμόν τῶν ἀτομικῶν βαρῶν μετὰ βάσιν τὸ ὕδρογόνον, παρατήρησεν ὅτι τὰ εὑρεθέντα ἀτομικὰ βάρη πλείστων στοιχείων ἦσαν σχεδὸν ἀκέραιοι ἀριθμοί. Ἡ παρατήρησις αὕτη τὸν ὠδήγησεν εἰς τὴν σκέψιν ὅτι ὅλα τὰ στοιχεῖα εἶναι συγκροτήματα ἐνὸς καὶ τοῦ αὐτοῦ ἀπλοῦ ὕλικου, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ εἶναι τὸ ἄτομον τοῦ ὕδρογόνου. Ἡ ὑπόθεσις τοῦ Prout ἠμφεσβητήθη συντόμως ἀπὸ τὸν Stass, ὁ ὁποῖος προσδιορίσας μετ' ἀκριβείας τὰ ἀτομικὰ βάρη πλείστων στοιχείων εὗρεν ὅτι τὰ περισσότερα ἐξ αὐτῶν εἶναι δεκαδικοὶ ἀριθμοί.

Βραδύτερον ὁμως διεπιστώθη ὑπὸ τοῦ Aston, μετὰ τὴν βοήθειαν τοῦ φασματογράφου μάζης, ὅτι τὰ στοιχεῖα μετὰ δεκαδικὰ ἀτομικὰ βάρη εἶναι μίγματα ἰσοτόπων, τῶν ὁποίων τὰ βάρη εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ βάρους τοῦ πρωτονίου. Τοῦτο βεβαίως ἀπετέλεσε,

ἐν τινι μέτρῳ, δικαίωσιν τοῦ Prout, ὑπὸ τὸ νόημα ὅτι αὐτὸς διείδε τὴν ἀνάγκην ὑπάρξεως βασικῆς σχέσεως μεταξύ τῶν ατόμων τῶν διαφόρων στοιχείων, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὸν τρόπον κατασκευῆς των, γεγονός, τὸ ὁποῖον εἶναι σύμφωνον πρὸς τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις περὶ κατασκευῆς τῶν ατόμων.

6.3 Τὰ διάφορα ατομικὰ πρότυπα.

Αἱ πρῶται ἀπόψεις αἱ διατυπωθεῖσαι ἀπὸ τὴν ἀρχὴν τοῦ παρόντος αἰῶνος περὶ τοῦ τρόπου συγκροτήσεως τῶν ατόμων, ὀφείλονται εἰς τὸν J. Thomson (1900) καὶ τὸν J. Perrin (1901).

Κατὰ τὸ πρότυπον τοῦ Thomson τὰ ἄτομα θεωροῦνται ὡς σφαῖραι περιέχουσai πρωτόνια καὶ ἠλεκτρόνια (δηλαδὴ θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ φορτία), σκεδαζόμενα ἀμοιβαίως ἐντὸς τῆς σφαίρας. Κατὰ τὸ πρότυπον τοῦ Perrin, τὰ ἄτομα θεωροῦνται ὡς κατεσκευασμένα ἀπὸ μίαν ἢ περισσοτέρας θετικῶς φορτισμένας μάζας (πρωτόνια), αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν ἐν εἶδος θετικῶς φορτισμένων ἡλίων, καὶ ἀπὸ ἐν πλῆθος ἀρνητικῶς φορτισμένων σωματίων (ἠλεκτρονίων), τὰ ὁποῖα ὡς μικροὶ πλανῆται ἔλκονται ἀμοιβαίως μετὰ τῶν θετικῶν ἡλίων. Τὸ σύνολον βεβαίως τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν φορτίων εἶναι ἴσον, με ἀποτέλεσμα τὸ ἄτομον νὰ εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον.

Σαφεστέραν ἀντίληψιν περὶ τοῦ τρόπου κατασκευῆς τῶν ατόμων διετύπωσεν τὸ 1911 ὁ Rutherford κατόπιν σειρᾶς πειραμάτων συνισταμένων εἰς τὸν βομβαρδισμόν λεπτῶν φύλλων χρυσοῦ (10^{-4} cm) διὰ σωματίων α. Τὰ συμπεράσματα, εἰς τὰ ὁποῖα κατέληξεν, εἶναι ὅτι τὸ ἄτομον ἀποτελεῖται ἀπὸ πυρῆνα περιέχοντα πρωτόνια, γύρω δὲ ἀπὸ τὸν πυρῆνα περιστρέφεται νέφος ἠλεκτρονίων ἱκανοῦ ἀριθμοῦ, ὥστε τὸ ἄτομον νὰ εἶναι ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον. Διὰ τῶν προαναφερθέντων δὲ πειραμάτων τοῦ ὁ Rutherford ἐπέτυχεν νὰ καθορίσῃ ὅτι ἡ μὲν διάμετρος τῶν ατόμων εἶναι τῆς τάξεως τῶν 10^{-8} cm τῶν δὲ πυρήνων τῶν ατόμων 10^{-12} cm.

Ὀλίγον βραδύτερον (1913) ὁ N. Bohr στηριχθεὶς εἰς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τὰ ἔχοντα σχέσιν μετὰ τὰ φάσματα τοῦ ὕδρογόνου καὶ διὰ τῆς ἐφαρμογῆς τῆς θεωρίας τῶν Κβάντα, ἡ ὁποῖα πρὸ ὀλίγων ἐτῶν εἶχε διατυπωθῇ ὑπὸ τοῦ M. Planck, διετύπωσεν ατομικὸν πρότυπον διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὕδρογόνου, τὸ ὁποῖον παρέχει ἀκριβεστέραν ἀντίληψιν, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐνεργειακὴν κατάστασιν τῶν ἠλε-

κτρονίων, τὰ ὁποῖα περιστρέφονται γύρω ἀπὸ τὸν πυρῆνα. Συμφώνως πρὸς τὸ πρότυπον τοῦ Bohr:

1) Τὰ ἠλεκτρόνια περιστρέφονται ἐπὶ κυκλικῶν τροχιῶν, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς καὶ ἡ ἀπόστασις ἀπὸ τὸν πυρῆνα εἶναι χαρακτηριστικά διὰ κάθε στοιχείου.

2) Ἡ ἐνέργεια, τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰ ἠλεκτρόνια ἐπὶ ἐκάστης τῶν τροχιῶν αὐτῶν, εἶναι σταθερὰ καὶ

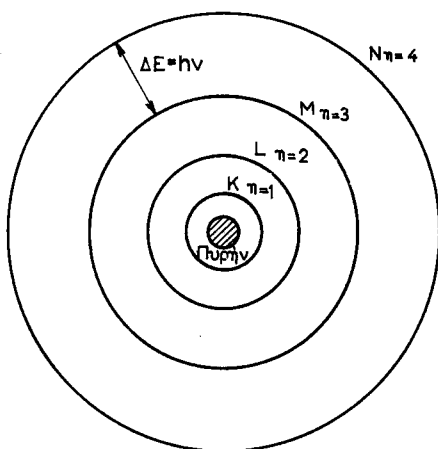
3) τὸ ἄτομον ἀκτινοβολεῖ μόνον ὅταν ἐν ἠλεκτρόνιον αὐτοῦ μεταπίπτῃ ἀπὸ μιᾶς τροχιάς εἰς ἄλλην διαφορετικῆς ἀκτίνος. Εἰς τὴν περίπτωσιν δὲ αὐτὴν ἡ συχνότης ν τῆς ὑπὸ τοῦ ἀτόμου ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας παρέχεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

ὅπου h εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ Planck καὶ ΔE ἡ διαφορὰ ἐνεργείας τῶν δύο τροχιῶν. Ὁ Bohr ὑπελόγισεν ἐπίσης ὅτι αἱ δυνατόι τιμαὶ ἐνεργείας, τὰς ὁποίας δύναται νὰ λάβῃ τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ἀτόμου τοῦ ὕδρογόνου καὶ αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς δυνατὰς περὶ τὸν πυρῆνα τροχιάς, παρέχονται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$E_n = - \frac{Rch}{n^2},$$

ὅπου R εἶναι σταθερὰ γνωστή ὡς σταθερὰ Rydberg, c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός, h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck καὶ n ἁκέρατος ἀριθμὸς, ὁ ὁποῖος ὀνομάζεται κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς καὶ δύναται νὰ ἔχῃ τὰς τιμὰς 1, 2, 3, 4, 5... Αἱ στάθμαι ἐνεργείας (δηλαδὴ αἱ τροχιαί), αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς τιμὰς τοῦ $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ χαρακτηρίζονται ὑπὸ τῶν γραμμάτων K, L, M, N, O ... ἀντιστοίχως, ἡ δὲ ἀρίθμησης ἄρχεται ἀπὸ τὴν πλησιεστέραν πρὸς τὸν πυρῆνα τροχίαν (σχ. 6 · 3 α).



«Ατομον Bohr

Σχ. 6 · 3 α.

Διάγραμμα ἀτόμου τοῦ Bohr.

Τὸ προαναφερθὲν ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr μετὰ τὰς προβλεπομένης κυκλικᾶς περὶ τὸν πυρῆνα τροχιάς, διεπιστώθη ὅτι δὲν ἀποτελεῖ παρὰ μόνον μίαν πρώτην προσέγγισιν τῆς πραγματικῆς συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων. Αἱ περαιτέρω προσπάθειαι διὰ τὴν μελέτην τοῦ προβλήματος τῆς ἀτομικῆς δομῆς ὠδήγησαν εἰς τὴν δημιουργίαν μιᾶς νέας μηχανικῆς, τῆς *Κυματομηχανικῆς* ἢ *Κβαντομηχανικῆς*, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται μετὰ ἐπιτυχίαν διὰ τὴν μελέτην τῶν φαινομένων τῶν σχετικῶν μετὰ τὰ μικρότατα σωματίδια, ἀπὸ τὰ ὁποῖα εἶναι κατεσκευασμένη ἡ ὕλη.

Βάσει τῆς μηχανικῆς αὐτῆς εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τὰ περιστρεφόμενα γύρω ἀπὸ τὸν πυρῆνα δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἀποδώσωμεν μίαν καθωρισμένην τροχίαν, οὔτε νὰ περιγράψωμεν τὴν κίνησίν των διὰ καθορισμοῦ τῆς ταχύτητος καὶ τῆς θέσεώς των ἀνὰ πᾶσαν στιγμὴν. Δυνάμεθα μόνον νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν πιθανότητα τῆς παρουσίας τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς δεδομένον σημεῖον τοῦ χώρου τοῦ ατόμου. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς πιθανότητος αὐτῆς διὰ τὰ ἠλεκτρόνια ἑνὸς ατόμου ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ πρότυπον, τὸ ὁποῖον ἀνταποκρίνεται περισσότερον εἰς τὴν δομὴν τοῦ ατόμου, θὰ πρέπει νὰ ἀποτελῇται ἀπὸ θετικὸν πυρῆνα περιβαλλόμενον ὑπὸ ἠλεκτρονικοῦ νέφους. Ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρονικοῦ νέφους εἰς ἓν ὠρισμένον σημεῖον ἀντιπροσωπεύει τὴν πιθανότητα παρουσίας ἠλεκτρονίων εἰς τὸ θεωρούμενον σημεῖον. Πρέπει πάντως νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ὑπὸ τῆς Κβαντομηχανικῆς ἀντικατάστασις τῆς ἐννοίας τῆς κυκλικῆς τροχιάς τοῦ ἠλεκτρονίου γύρω ἀπὸ τὸν πυρῆνα, μετὰ τὴν πιθανότητα παρουσίας τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸν ὥρον τοῦ ατόμου, δὲν εὐρίσκεται εἰς πλήρη ἀντίθεσιν πρὸς τὸ ἀτομικὸν πρότυπον τοῦ Bohr. Πράγματι ἡ ὑπὸ τῆς Κβαντομηχανικῆς ὑπολογιζομένη μεγαλυτέρα πιθανότης παρουσίας ἠλεκτρονίων ἀντιστοιχεῖ εἰς τὰς περιοχάς, εἰς τὰς ὁποίας εὐρίσκονται αἱ ὑπὸ τοῦ Bohr καθορισθεῖσαι ἐπιτρεπόμεναι τροχιαί.

Ὅπωςδήποτε μετὰ βάσιν τὴν Κβαντομηχανικὴν εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ δώσωμεν ἱκανοποιητικὴν ἀπάντησιν διὰ τὸν τρόπον, μετὰ τὸν ὁποῖον εἶναι κατανεμημένα τὰ ἠλεκτρόνια, ποὺ ἀποτελοῦν τὸ ἠλεκτρονικὸν νέφος τὸ περιβάλλον τὸν πυρῆνα.

Ἡ κατάστασις ἐκάστου ἠλεκτρονίου περὶ τὸν πυρῆνα καθορίζεται ἀπὸ τέσσαρας ἀριθμούς, οἱ ὁποῖοι ὀνομάζονται *κβαντικοὶ ἀριθμοὶ* καὶ εἶναι: ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς (n), ὁ ἀξιμουθιακὸς κβαντικὸς

ἀριθμὸς (l), ὁ κβαντικὸς μαγνητικὸς ἀριθμὸς (m_l) καὶ ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τοῦ *spin* (m_s).

Ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς n δύναται νὰ λάβῃ ὅλας τὰς ἀκεραίας θετικὰς τιμὰς: 1, 2, 3, 4, 5... (αἱ ὅποια, ὡς ἀνεφέρθη, παρίστανται ἀντιστοιχῶς ὑπὸ τῶν γραμμάτων K, L, M, N, O...) καὶ καθορίζει τὰς περὶ τὸν πυρῆνα στιβάδας, ὅπου ἡ πιθανότης παρουσίας τῶν ἠλεκτρονίων εἶναι μεγίστη. Κατὰ συνέπειαν στιβάς ἠλεκτρονίων εἶναι τὸ σύνολον τῶν ἠλεκτρονίων ἑνὸς ἀτόμου, τὰ ὅποια ἔχουν τὸν ἴδιον κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν n .

Ἡ κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου εἰς τὰς περὶ τὸν πυρῆνα του στιβάδας γίνεται κατὰ τρόπον, ὥστε νὰ πληροῦνται κατ' ἀρχὰς αἱ στιβάδες αἱ πλησιέστεραι πρὸς τὸν πυρῆνα. Ἡ κατάταξις αὐτὴ τῶν ἠλεκτρονίων ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν *θεμελιώδη κατάστασιν τοῦ ἀτόμου* (μὴ διηγεγμένον ἄτομον), ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν ἐλαχίστην ὀλικὴν ἐνέργειαν. Γενικῶς ἡ κατανομή τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου καθορίζεται βάσει τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli, συμφώνως πρὸς τὴν ὁποίαν εἰς ἓν ἄτομον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρξουν δύο ἠλεκτρόνια ἔχοντα καὶ τοὺς τέσσαρας κβαντικοὺς ἀριθμοὺς των ὁμοίους.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δημιουργεῖται εἰς μέγιστος ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων, τὰ ὅποια εἶναι δυνατόν νὰ ὑπάρξουν εἰς ἐκάστην περὶ τὸν πυρῆνα στιβάδα. Ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων, τὰ ὅποια δύναται νὰ περιλάβῃ μία στιβάς μὲ κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν n , εἶναι $2n^2$. Κατὰ συνέπειαν ἡ στιβάς K ($n = 1$) δύναται νὰ περιλάβῃ 2 ἠλεκτρόνια, ἡ στιβάς L ($n = 2$) 8 ἠλεκτρόνια, ἡ στιβάς M ($n = 3$) 18 ἠλεκτρόνια, ἡ στιβάς N ($n = 4$) 32 ἠλεκτρόνια κ.ο.κ.

Πρέπει πάντως νὰ τονισθῇ ὅτι δὲν εἶναι γνωστὰ στοιχεῖα, εἰς τὰ ὅποια νὰ εἶναι συμπεπληρωμένοι αἱ στιβάδες O, P, Q καὶ ὅτι οὐδὲν ἐλεύθερον ἄτομον περιλαμβάνει εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του περισσότερα ἀπὸ 8 ἠλεκτρόνια.

Εἰς τὸν Πίνακα 6 · 3 παρίσταται ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῶν πρώτων 20 στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

Ἐξ αὐτοῦ γίνεται ἀντιληπτὸν ὅτι ἡ περιοδικότης, ἡ ὁποία παρουσιάζεται εἰς τὰς ιδιότητας τῶν στοιχείων (ὅπως εἶναι διατεταγμένα εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα κατ' αὔξοντα ἀτομικὸν ἀριθμὸν), προέρχεται ἀπὸ ἀνάλογον περιοδικότητα, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὴν

κατανομή των ηλεκτρονίων εις τὰς περί τὸν πυρῆνα περιφερειακὰς στιβάδας.

Ὅπως θὰ γνωρίσωμεν περαιτέρω, ὅλαι αἱ ιδιότητες τῶν ατόμων (ἐκτὸς τῶν πυρηνικῶν μεταβολῶν) λαμβάνουν χώραν τῇ μεσολαβήσει τῶν περιφερειακῶν ηλεκτρονίων καὶ κυρίως τῆς ἐξωτάτης στιβάδος. Οὕτω στοιχεῖα μὲ ἀνάλογον ηλεκτρονικὴν δομὴν ἔχουν καὶ ἀναλόγους ιδιότητες.

Π Ι Ν Α Κ Ξ 6.3.

Ἡλεκτρονικὴ δομὴ τῶν εἴκοσι πρώτων στοιχείων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος.

	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ	ΟΜΑΣ
ΠΡΩΤΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	1 ΥΔΡΟΓΟΝΟΝ  H = 1							2 ΗΛΙΟΝ  He = 4
ΔΕΥΤΕΡΑ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	3 ΛΙΘΙΟΝ  Li = 7	4 ΒΗΡΥΛΛΙΟΝ  Be = 9	5 ΒΟΡΙΟΝ  B = 11	6 ΑΝΘΡΑΞ  C = 12	7 ΑΖΩΤΟΝ  N = 14	8 ΟΞΥΓΕΝΟΝ  O = 16	9 ΦΘΟΡΙΟΝ  F = 19	10 ΝΕΟΝ  Ne = 20
ΤΡΙΤΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	11 ΝΑΤΡΙΟΝ  Na = 23	12 ΜΑΓΝΗΣΙΟΝ  Mg = 24	13 ΑΛΓΙΛΙΟΝ  Al = 27	14 ΠΥΡΙΤΙΟΝ  Si = 28	15 ΦΩΣΦΟΡΟΣ  P = 31	16 ΘΕΙΟΝ  S = 32	17 ΧΛΩΡΙΟΝ  Cl = 35,5	18 ΑΡΓΟΝ  Ar = 40
ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	19 ΚΑΛΙΟΝ  K = 39	20 ΣΙΣΕΪΤΙΟΝ  Ca = 40						

Εἰς τὸν Πίνακα 6.3 διαπιστοῦται ὅτι τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης ὁμάδος ἔχουν ὅλα ἐν ηλεκτρόνιον εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα των, τῆς δευτέρας δύο, τῆς τρίτης τρία κ.ο.κ. μέχρι τῆς μηδενικῆς ὁμάδος τῶν εὐγενῶν ἀερίων, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ἐξωτάτη στιβάς εἶναι πλήρης περιλαμβάνουσα ὀκτὼ ηλεκτρόνια.

Κατὰ συνέπειαν, ἐφ' ὅσον ἀπὸ τῆς πρώτης πρὸς τὴν τελευταίαν ὁμάδα τοῦ περιοδικοῦ συστήματος μεταβάλλεται ὁ ἀριθμὸς τῶν ηλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης στιβάδος, ἔπεται ὅτι αἱ ιδιότητες τῶν στοι-

χείων θα μεταβάλλονται από της πρώτης προς την τελευταίαν ομάδα. 'Εφ' ὅσον δὲ τὰ στοιχεῖα τῆς ἰδίας ομάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων εἰς τὴν ἑξωτάτην στιβάδα των, ἔπεται ὅτι τὰ στοιχεῖα αὐτὰ θὰ ἔχουν ἀναλόγους χημικὰς ιδιότητας.

6·4 Κατασκευή τοῦ πυρήνος τῶν ατόμων.

Ἡ μελέτη τῶν φαινομένων ραδιενεργείας καὶ ἐν συνεχείᾳ τὰ πειραματικὰ δεδομένα τὰ σχετικὰ πρὸς τὸν βομβαρδισμόν τῶν πυρήνων τῶν ατόμων διὰ στοιχειωδῶν σωματίων ὠδήγησαν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ πυρῆνες τῶν ατόμων σχηματίζονται διὰ τῆς συνενώσεως πρωτονίων καὶ νετρονίων. Τὰ σωματῖα αὐτά, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸν πυρῆνα, ὀνομάζονται καὶ *νουκλεόνια*. Ὁ ἀριθμὸς τῶν πρωτονίων τοῦ πυρήνος (ὁ ὁποῖος εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν περιφερειακῶν ἠλεκτρονίων) παρίσταται διὰ τοῦ γράμματος *Z* καὶ εἶναι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου. Τὸ σύνολον τῶν σωματίων τοῦ πυρήνος, πρωτονίων καὶ νετρονίων, παρίσταται διὰ τοῦ γράμματος *A* καὶ ὀνομάζεται μαζικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου. Ὁ πυρὴν δηλαδὴ παντὸς στοιχείου χαρακτηρίζεται ὑπὸ τῶν δύο ἀριθμῶν *A* καὶ *Z*. Οὕτω π.χ. διὰ τὸ ὀξυγόνον ἔχομεν $A = 16$ καὶ $Z = 8$, γεγονός τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι ὁ πυρὴν τοῦ ὀξυγόνου ἀποτελεῖται ἀπὸ 8 πρωτόνια καὶ 8 νετρόνια (16-8). Οἱ πυρῆνες τῶν στοιχείων παρίστανται ὡς ἑξῆς: ἀναγράφομεν τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου καὶ ἀριστερὰ αὐτοῦ, κάτω μὲν τὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν, ἄνω δὲ τὸν μαζικὸν ἀριθμὸν. Οὕτω διὰ τὸ προαναφερθὲν παράδειγμα τοῦ ὀξυγόνου ἔχομεν ${}^{16}_8\text{O}$. Ὡς ἀνεφέρθη, μὲ τὴν βοήθειαν τοῦ φασματογράφου μάζης διεπιστώθη ὅτι πλεῖστα στοιχεῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ περισσότερα τοῦ ἑνὸς διαφορετικὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα ἔχουν μὲν τὸν ἴδιον ἀτομικὸν ἀριθμὸν (δηλαδὴ τὸν ἴδιον ἀριθμὸν πρωτονίων) ἀλλὰ διαφορετικὸν μαζικὸν ἀριθμὸν (δηλαδὴ διαφορετικὸν ἀριθμὸν νετρονίων) καὶ κατὰ συνέπειαν διαφορετικὸν ἀτομικὸν βάρος. Ἐπειδὴ τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀτομικὸν ἀριθμὸν, θὰ πρέπει νὰ καταλαμβάνουν τὴν ἰδίαν θέσιν εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα. Διὰ τὸν λόγον δὲ αὐτὸν ὀνομάζονται *ισότοπα*.

Ἐπὶ παραδείγματι τὸ ἀέριον χλώριον, τοῦ ὁποῖου τὸ ἀτομικὸν βάρος εἶναι ἴσον πρὸς 35,45, ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο διαφορετικὰ ἄτομα μὲ ἀτομικὰ βάρη 35 καὶ 37 ὑπὸ ἀναλογίαν 75,4% καὶ 24,6% ἀντιστοί-

χως. Ἡ ἀναλογία αὐτὴ δίδει ὡς μέσην τιμὴν ἀτομικοῦ βάρους διὰ τὸ φυσικὸν χλώριον 35,45.

Γενικῶς κάθε στοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου τὸ ἀτομικὸν βάρος δὲν εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς, ἀποτελεῖται ἀπὸ μῖγμα περισσοτέρων ἰσοτόπων.

Τὰ ἰσότοπα στοιχεῖα παρουσιάζουν διαφορὰς κατὰ τὰς φυσικὰς ιδιότητάς των, αἱ ὁποῖαι ἔχουν σχέσιν πρὸς τὴν διαφορετικὴν μάζαν τοῦ πυρῆνος των (πυκνότης, ταχύτης διαπιδύσεως κ.ἄ.). Τὰ ἰσότοπα, κυρίως τὰ ραδιενεργά, εὐρίσκουν εὐρυτάτας ἐφαρμογὰς εἰς πλείστους ἐπιστημονικοὺς καὶ τεχνικοὺς σκοποὺς, ἰδίᾳ τὴν βιολογίαν, τὴν ἰατρικὴν κ.ἄ.

Πλὴν τῶν ἰσοτόπων εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπάρξουν στοιχεῖα, τῶν ὁποίων τὰ ἅτομα ἔχουν μὲν τὸν ἴδιον μαζικὸν ἀριθμὸν, δηλαδὴ τὸ αὐτὸ ἀτομικὸν βάρος, ἀλλὰ διάφορον ἀτομικὸν ἀριθμὸν. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ ὀνομάζονται *ἰσοβαρῆ*. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ χρώμιον μὲ μαζικὸν ἀριθμὸν 50 εἶναι ἰσοβαρὲς μὲ τὸ τιτάνιον μὲ μαζικὸν ἀριθμὸν 50. Ἐξ αὐτῶν τοῦ μὲν πρώτου ὁ πυρὴν ἔχει 24 πρωτόνια καὶ 26 νετρόνια, τοῦ δὲ δευτέρου 22 πρωτόνια καὶ 28 νετρόνια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 7

ΑΙ ΤΡΕΙΣ ΦΥΣΙΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

7.1 Γενικά.

Ἡ ὕλη, ἀναλόγως πρὸς τὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πίεσεως, ἀπαντᾷ εἰς τὰς τρεῖς φυσικὰς καταστάσεις, τὴν στερεάν, τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν ἀέριον.

Ἡ στερεὰ κατάστασις χαρακτηρίζεται ἀπὸ καθωρισμένον ὄγκον καὶ καθωρισμένον σχῆμα. Δύνανται βεβαίως τὰ στερεὰ νὰ διασταλοῦν ἢ καὶ νὰ μεταβάλλουν τὸ σχῆμα των, ἀλλὰ μόνον ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν δυνάμεων.

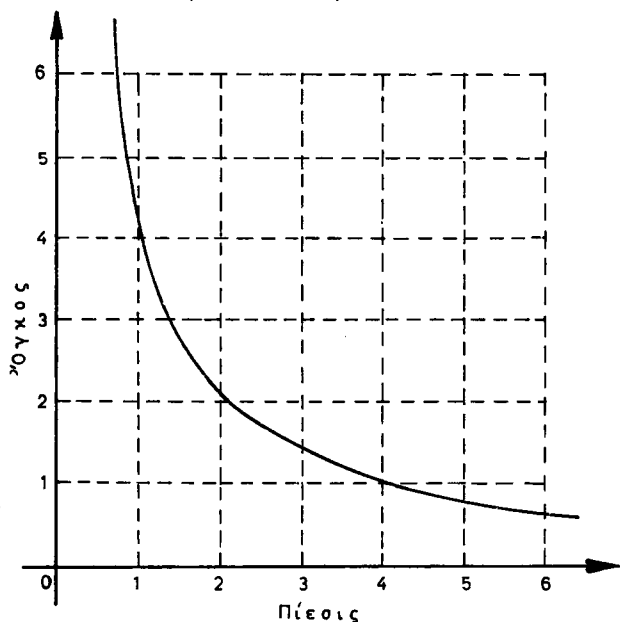
Τὰ ὑγρά εἶναι ρευστὰ μὲ καθωρισμένον ὄγκον ὅχι ὅμως καὶ καθωρισμένον σχῆμα. Συμπιέζονται ἐλάχιστα καὶ μόνον ὅταν ἐξασκηθῇ ἐπ' αὐτῶν ἰσχυρὰ πίεσις. Ἀντιθέτως οὐδεμία δύναμις ἀπαιτεῖται διὰ τὴν μεταβολὴν τοῦ σχήματός των. Ὡς ἐκ τούτου τὸ σχῆμα τῶν ὑγρῶν καθορίζεται ἐκάστοτε ἀπὸ τὸ σχῆμα τοῦ δοχείου, εἰς τὸ ὁποῖον περιέχονται.

Τὰ ἀέρια τέλος εἶναι ρευστὰ χωρὶς καθωρισμένον σχῆμα καὶ ὄγκον. Διαφέρουν ἀπὸ τὰ ὑγρά κατὰ τὸ ὅτι τείνουν πάντοτε νὰ καταλάβουν ὅλον τὸν ὄγκον, ὃ ὁποῖος τοὺς διατίθεται. Τὰ ἀέρια, οἷασδήποτε διαφορὰς καὶ ἐὰν παρουσιάζουν μεταξύ των, τόσοσιν κατὰ τὰς χημικὰς ιδιότητάς των ὅσον καὶ κατὰ τὴν πυκνότητά των, μίγνυνται ὑπὸ οἰανδήποτε ἀναλογίαν (ἐφ' ὅσον βεβαίως δὲν ἀντιδροῦν χημικῶς μεταξύ των) καὶ σχηματίζουν ὁμογενῆ μίγματα.

7.2 Ἰδιότητες τῶν ἀερίων. Νόμοι τῶν ἀερίων.

Γενικῶς ἡ συμπεριφορὰ τῶν ἀερίων εἶναι περισσότερον ἀπλὴ καὶ ὁμοίομορφος ἀπὸ τὴν συμπεριφορὰν τῶν ὑγρῶν καὶ στερεῶν. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ ὑγρά καὶ στερεὰ ὥρισμένοι βασικαὶ ἰδιότητες τῶν ἀερίων εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς χημικῆς φύσεώς των καὶ δύνανται νὰ περιγραφοῦν ἀπὸ νόμους γενικῆς μορφῆς. Οἱ νόμοι αὗτοι εἶναι γνωστοὶ ὡς νόμοι τῶν ἀερίων. Ἡ μεταβολὴ π.χ. τοῦ ὄγκου ὥρισμένης μάζης ἀερίου συναρτῆσει τῆς μεταβολῆς τῆς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας αὐτοῦ καθορίζεται ἀπὸ τοὺς ἀκολουθοῦς νόμους:

α) *Νόμος τοῦ Boyle*. Ὁ Boyle ἐμελέτησε τὴν σχέσιν μεταξὺ τῆς πίεσεως καὶ τοῦ ὅγκου δοθείσης μάζης ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ εὗρεν ὅτι μεταβαλλομένης τῆς πίεσεως ὁ ὅγκος τοῦ ἀερίου μεταβάλλεται κατὰ τρόπον ἀντιστρόφως ἀνάλογον. Ἦτοι, ἐὰν διπλασιασθῇ ἡ πίεσις, ὁ ὅγκος τοῦ ἀερίου ὑποδιπλασιάζεται κ.ο.κ. Ἡ



Σχ. 7·2 α.

Καμπύλη μεταβολῆς τοῦ ὅγκου ἀερίου συναρτήσει τῆς πίεσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν (Νόμος τοῦ Boyle).

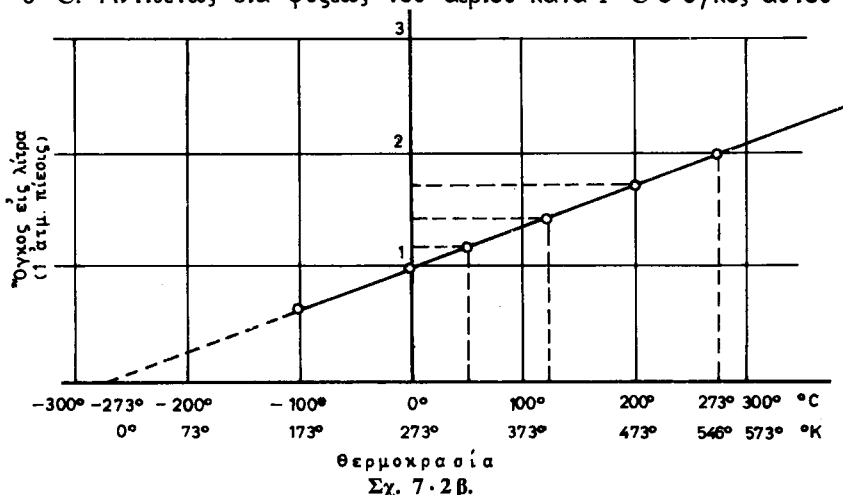
μεταβολὴ αὐτὴ παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 7·2 α, δύναται δὲ νὰ ἐκφρασθῇ ὑπὸ τῆς ἀπλῆς μαθηματικῆς διατυπώσεως:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{ἢ} \quad PV = K_1$$

ὅπου P καὶ V εἶναι ἀντιστοίχως ἡ πίεσις καὶ ὁ ὅγκος δοθείσης μάζης ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ K_1 σταθερά, ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ θεωρουμένου ἀερίου, ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἀπὸ τὰς μονάδας, εἰς τὰς ὁποίας ἐκφράζεται ἡ πίεσις P καὶ ὁ ὅγκος V . Ἡ ἀνωτέρω ἐκφρασις $PV = K_1$ ἀποτελεῖ τὸν νόμον τοῦ Boyle, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς ἀκολούθως: *Τὸ γινόμενον τῆς πιέ-*

σεως ἐπὶ τὸν ὄγκον δοθείσης μάζης αερίου, ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν, εἶναι σταθερόν.

β) Νόμος Gay - Lussac καὶ Charles. Ἡ πειραματικὴ μελέτη τῆς μεταβολῆς τοῦ ὄγκου δοθείσης μάζης αερίου συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἀπέδειξεν ὅτι μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, ὅλα τὰ αέρια διαστέλλονται καὶ συστέλλονται ὁμοιομόρφως καὶ κατὰ τὸν αὐτὸν βαθμὸν. Οὕτω διαπιστοῦται πειραματικῶς ὅτι αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας κατὰ 1°C , ὁ ὄγκος δοθείσης μάζης αερίου αὐξάνεται κατὰ τὸ $1/273$ τοῦ ὄγκου, τὸν ὁποῖον θὰ κατεῖχε εἰς 0°C . Ἀντιθέτως διὰ ψύξεως τοῦ αερίου κατὰ 1°C ὁ ὄγκος αὐτοῦ



Καμπύλη μεταβολῆς τοῦ ὄγκου αερίου συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν 1 ἀτμοσφαίρας (Νόμος Gay - Lussac καὶ Charles).

ἐλαττοῦται κατὰ τὸ $1/273$ τοῦ ὄγκου αὐτοῦ εἰς 0°C . Ἡ μεταβολὴ αὕτη παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 7.2 β καὶ ἐκφράζεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$V_t = V_0 + \frac{1}{273} V_0 \cdot t \quad \eta \quad V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

ὅπου V_0 καὶ V_t εἶναι ἀντιστοίχως οἱ ὄγκοι τῆς δοθείσης μάζης τοῦ αερίου εἰς 0°C καὶ $t^{\circ}\text{C}$.

Ἐκ τοῦ ἀνωτέρω τύπου προκύπτει ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ αερίου μηδενίζεται, ἐὰν ἡ θερμοκρασία του t κατέλθῃ εἰς -273°C . Εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα μᾶς ὡδήγηε καὶ ἡ προέκτασις τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος.

Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ προαναφερθεῖσα θερμοκρασία -273^0 C ὀνομάζεται *ἀπόλυτον μηδέν*.

Διὰ λόγους πρακτικοὺς καθωρίσθη μία θερμομετρικὴ κλίμαξ, ἡ ὁποία ἔχει τοὺς ἰδίους θερμομετρικοὺς βαθμοὺς μὲ τὴν ἑκατονταβάθμιον κλίμακα, τῆς ὁποίας ὁμως τὸ μηδέν ἀντιστοιχεῖ εἰς τοὺς -273^0 C . Ἡ κλίμαξ αὕτῃ λέγεται *ἀπόλυτος θερμομετρικὴ κλίμαξ* ἢ *κλίμαξ Κέλβιν* (Kelvin) καὶ παρίσταται ὡς $T^0 \text{ K}$. Κατὰ συνέπειαν:

$$T^0 \text{ K} = t^0 \text{ C} + 273$$

Ἐὰν ἤδη εἰς τὸν προαναφερθέντα τύπον μεταβολῆς τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας ἀντικαταστήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν $t^0 \text{ C}$ διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, δηλαδὴ διὰ τοῦ $T = t + 273$, θὰ ἔχωμεν:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \frac{T}{273} \quad \text{ἢ} \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{273} = \text{Σταθερὸν}$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{V}{T} = K_2 \quad \text{ἢ} \quad V = K_2 T$$

Καὶ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K_2 ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ θεωρουμένου ἀερίου, ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ ἀπὸ τὰς μονάδας, εἰς τὰς ὁποίας ἐκφράζονται ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία.

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις ($V = K_2 T$) ἀποτελεῖ τὴν ἔκφρασιν τοῦ νόμου Gay - Lussac καὶ Charles, ὁ ὁποῖος δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς ἀκολούθως:

Ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ὁ ὄγκος ὠρισμένης μάζης ἀερίου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἀπόλυτον θερμοκρασίαν αὐτοῦ.

Κατὰ συνέπειαν ἐὰν V_1 καὶ V_2 εἶναι ἀντιστοίχως οἱ ὄγκοι, τοὺς ὁποίους δοθεῖσα μάζα ἀερίου κατέχει ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν εἰς τὰς ἀπολύτους θερμοκρασίας T_1 καὶ T_2 , τότε:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Δηλαδὴ οἱ ὄγκοι, τοὺς ὁποίους κατέχει ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν δοθεῖσα μάζα ἀερίου, εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς ἀπολύτους θερμοκρασίας, εἰς τὰς ὁποίας εὐρίσκεται.

7.3 Καταστατική ἐξίσωσις τῶν ἀερίων.

Ἐκ τῶν νόμων τοῦ Boyle καὶ τῶν Gay-Lussac καὶ Charles προκύπτει ἡσχέσις:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

ἡ ὁποία καθορίζει τὴν ἐξάρτησιν τοῦ ὄγκου δοθείσης μάζης ἀερίου ἀπὸ τὴν μεταβολὴν τόσο τῆς πίεσεως ὅσον καὶ τῆς θερμοκρασίας του. Ἡσχέσις αὕτη δύναται νὰ λάβῃ τὴν μορφήν:

$$PV = K_3 T$$

ὅπου ἡ σταθερὰ K_3 ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὰς μονάδας, εἰς τὰς ὁποίας ἐκφράζονται ἡ πίεσις, ὁ ὄγκος καὶ ἡ θερμοκρασία καὶ ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ θεωρουμένου ἀερίου. Προκειμένου περὶ 1 mole τοῦ ἀερίου, καὶ δοθέντος ὅτι τὸ mole οἶουδήποτε ἀερίου κατέχει ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸν αὐτὸν ὄγκον πρὸς τὸ mole οἶουδήποτε ἄλλου ἀερίου, ἔπεται ὅτι ἡ τιμὴ τῆς K_3 θὰ εἶναι ἡ αὕτη δι' ὅλα τὰ ἀέρια. Ἡ σταθερὰ αὕτη τιμὴ τῆς K_3 παρίσταται ὑπὸ τοῦ συμβόλου R καὶ καλεῖται *σταθερὰ τῶν ἀερίων*. Προφανῶς διὰ ποσότητα ἀερίου n moles ἡ προαναφερθεῖσα ἐξίσωσις λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$P \cdot V = n RT$$

ἡ ὁποία καὶ ὀνομάζεται *καταστατικὴ ἐξίσωσις τῶν ἀερίων*.

Ἐὰν ἐφαρμόσωμεν τὴν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν δι' 1 mole ἀερίου ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας ($P = 1 \text{ Atm.}$ $T = 273^\circ \text{ C}$), ὅπου ὁ ὄγκος εἶναι $V = 22,4 \text{ l}$, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς R :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22,4}{273} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{Atm} \text{ ἀνὰ βαθμὸν καὶ mole.}$$

Εἰς μονάδας C.G.S. ἡ τιμὴ τῆς $R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ erg}$ ἀνὰ βαθμὸν καὶ mole ἢ $1,998 \text{ cal}$ ἀνὰ βαθμὸν καὶ mole.

7.4 Νόμος τῶν μερικῶν πιέσεων τοῦ Dalton.

Ὁ Dalton μελετήσας τὴν πίεσιν, ἡ ὁποία ἐξασκεῖται ὑπὸ μίγματος ἀερίων μὴ ἀντιδρώντων χημικῶς μεταξύ των, κατέληξεν εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ νόμου τῶν μερικῶν πιέσεων, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον ἡ πίεσις P ἡ ἐξασκουμένη ὑπὸ μίγματος ἀερίων ἰσοῦται πρὸς

τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν πιέσεων $P_1, P_2, P_3 \dots$, τὰς ὁποίας θὰ ἐξήσκη κεχωρισμένως ἐν ἑκαστῶν τῶν ἀερίων συστατικῶν τοῦ μίγματος, ἐὰν μόνον τῶν κατεῖχον τὸν ὄγκον τὸν κατεχόμενον ὑπὸ τοῦ μίγματος.

7.5 Διάχυσις. Διαπιδύσεις τῶν ἀερίων.

Μία ἄλλη ἐνδιαφέρουσα ιδιότης τῶν ἀερίων εἶναι ἡ τάσις, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν, νὰ σχηματίζουν ὁμογενῆ μίγματα, ὡσάκις φέρονται εἰς ἐπαφήν. Ἡ ιδιότης αὕτη λέγεται *διάχυσις*. Τὴν ἰδίαν τάσιν παρουσιάζουν τὰ ἀέρια καὶ ὅταν εὐρίσκωνται εἰς ἐπαφήν μέσω πορωδῶν διαφραγμάτων. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν δηλαδὴ αὐτὴν τὰ ἀέρια διερχόμενα μέσω τῶν πόρων τοῦ διαφράγματος σχηματίζουν τελικῶς ὁμογενῆ μίγματα ἐκατέρωθεν αὐτοῦ. Ἡ ιδιότης αὕτη λέγεται *διαπιδύσεις*.

Τὸ φαινόμενον τῆς διαπιδύσεως ἐμελετήθη ἀπὸ τὸν Graham, ὁ ὁποῖος διετύπωσε τὸν ἀκόλουθον νόμον, γνωστὸν ὡς *νόμον διαπιδύσεως τοῦ Graham*:

Αἱ ταχύτητες διαπιδύσεως δύο ἀερίων ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας θερμοκρασίας καὶ πιέσεως, μέσω τοῦ ἰδίου διαφράγματος, εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τῶν τετραγωνικῶν ριζῶν τῶν πυκνοτήτων των. Οὕτως, ἐὰν v_1 καὶ v_2 εἶναι αἱ ταχύτητες διαπιδύσεως δύο ἀερίων (δηλαδὴ ὁ ἀριθμὸς τῶν cm^3 τοῦ ἀερίου, τὰ ὁποῖα διαπιδύουν ἀνὰ δευτερόλεπτον) πυκνότητος D_1 καὶ D_2 ἀντιστοίχως, τότε:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$$

Ἡ διαφορὰ, τὴν ὁποίαν παρουσιάζουν τὰ ἀέρια εἰς τὴν ταχύτητα διαπιδύσεώς των κατὰ τὸν νόμον τοῦ Graham, εὐρίσκει ἐφαρμογὴν εἰς τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἀερίων μιγμάτων, καὶ τὸν διαχωρισμὸν τῶν ἰσοτόπων τῶν στοιχείων, ἐὰν εἶναι ἀέρια ἢ δύνανται νὰ μετατραποῦν εἰς ἀέριους ἐνώσεις. Μὲ τὸν τρόπον αὐτὸν ἐπετεύχθη ὁ διαχωρισμὸς τῶν ἰσοτόπων τοῦ οὐρανίου διὰ μετατροπῆς του εἰς ἀέριον ἐξαφθοριοῦχον οὐράνιον. Ὁ νόμος τοῦ Graham χρησιμεύει ἐπίσης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς σχετικῆς πυκνότητος τῶν ἀερίων καὶ ἐξ αὐτῆς τοῦ μοριακοῦ βάρους των.

7.6 Ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων.

Ἡ ὑπόθεσις Avogadro ἐρμηνεύει μὲν τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἀερίων κατὰ τὴν συνένωσίν των πρὸς σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων, δὲν παρέχει ὅμως ἐρμηνείαν διὰ τὰς φυσικὰς ιδιότητας τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, ὅπως καθορίζονται ἀπὸ τοὺς προαναφερθέντας νόμους τῶν ἀερίων.

Πρὸς ἐρμηνείαν ἀκριβῶς τῶν νόμων αὐτῶν διετυπώθη ἡ κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων, αἱ βασικαὶ ἀρχαὶ τῆς ὁποίας εἶναι αἱ ἀκόλουθοι:

1) Τὰ ἀέρια ἀποτελοῦνται ἀπὸ μικρότατα σωμάτια καλούμενα *μόρια*. Αὐτὰ εὐρίσκονται εἰς μεγάλην ἀπόστασιν μεταξύ των ἐν σχέσει πρὸς τὴν διάμετρόν των, μὲ ἀποτέλεσμα ὁ ὄγκος, ὁ ὁποῖος κατέχεται ἀπὸ τὰ μόρια, νὰ εἶναι πάρα πολὺ μικρὸς ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὄγκον, ὁ ὁποῖος κατέχεται ἀπὸ τὸ ἀέριον. Τὸ γεγονὸς αὐτὸ διαπιστοῦται καὶ ἀπὸ τὴν μεγάλην μείωσιν τοῦ ὄγκου τῶν ἀερίων κατὰ τὴν ὑγροποίησίν των.

2) Τὰ μόρια τῶν ἀερίων εὐρίσκονται εἰς συνεχῇ εὐθύγραμμον κίνησιν συγκρουόμενα διαρκῶς τόσον μεταξύ των ὅσον καὶ ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, τὸ ὁποῖον περιέχει τὸ ἀέριον.

3) Τὰ μόρια θεωροῦνται σφαιρικά καὶ ἰδανικῶς ἔλαστικά. Συνεπῶς κατὰ τὰς κρούσεις των ἡ ἐνέργειά των παραμένει ἀμετάβλητος τόσον κατὰ τὴν μορφήν, ὅσον καὶ κατὰ τὸ ποσὸν της.

4) Ἡ πίεσις, ἡ ὁποία ἐξασκεῖται ἀπὸ τὸ ἀέριον, ἀποτελεῖ τὸ ἄθροισμα τῶν κρούσεων τῶν μορίων τοῦ ἀερίου ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου.

5) Ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀερίου, τόσον μεγαλυτέρα εἶναι καὶ ἡ ταχύτης τῶν μορίων του.

6) Δύο ἀέρια εὐρίσκονται εἰς τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν, ὅταν ἡ μέση κινητικὴ ἐνέργεια τῶν μορίων εἶναι ἡ ἴδια καὶ εἰς τὰ δύο ἀέρια.

7.7 Ὑγρὰ κατάστασις.

Τὰ ὑγρὰ ἀποτελοῦν, ἀπὸ πλευρᾶς κινητικῆς καταστάσεως τῶν μορίων των καὶ δυνάμεων συνοχῆς μεταξύ των, ἐνδιάμεσον κατάστασιν μεταξύ ἀερίων καὶ στερεῶν. Τὰ μόρια τῶν ὑγρῶν εἶναι πολὺ πλησιέστερα μεταξύ των ἀπὸ ὅσον τὰ μόρια τῶν ἀερίων. Ὡς ἐκ τούτου αἱ ἑλκτικαὶ δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων εἶναι πολὺ μεγαλύτεραι εἰς

τὰ ὑγρά, με ἀποτέλεσμα τὰ μόρια τῶν νὰ μὴ δύνανται νὰ κινεῦνται ἀνεξαρτήτως τὸ ἐν τοῦ ἄλλου, ὡς εἰς τὰ ἀέρια.

Τὰ ὑγρά δὲν συμπιέζονται εἰς ὑπολογίσιμον βαθμὸν ἀκόμη καὶ ἐὰν ἐξασκηθοῦν ἐπ' αὐτῶν ὑψηλαὶ πιέσεις, ἐνῶ ὁ ὄγκος τῶν μεταβάλλεται ἐλάχιστα (ἐν σχέσει πρὸς τὰ ἀέρια) μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Γενικῶς τὸ κάθε ὑγρὸν συμπεριφέρεται κατὰ τρόπον διαφορετικόν, με ἀποτέλεσμα νὰ μὴ εἶναι δυνατὴ ἡ γενίκευσις τῶν ιδιοτήτων τῶν ὑγρῶν καὶ ἡ ὑπαγωγή τῶν εἰς γενικοὺς νόμους, κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ἀέρια.

Αἱ κυριώτεραι χαρακτηριστικαὶ φυσικαὶ ιδιότητες τῶν ὑγρῶν εἶναι τὸ *ἰξῶδες*, ἡ *πτητικότητα* καὶ ἡ *ἐπιφανειακὴ τάσις*.

Τὸ *ἰξῶδες* χαρακτηρίζει τὴν σχετικὴν εὐκολίαν ροῆς τοῦ ὑγροῦ.

Ἡ *πτητικότητα* χαρακτηρίζει τὴν εὐκολίαν, με τὴν ὁποίαν τὸ ὑγρὸν δύναται νὰ ἐξατμίζεται. Ἡ τάσις τῶν μορίων τοῦ ὑγροῦ νὰ ἐξατμισθοῦν ἐκ τῆς ἐπιφανείας του ἐκφράζεται ἀπὸ τὴν *τάσιν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ*. Αὕτῃ αὐξάνεται σημαντικῶς μετὰ τῆς θερμοκρασίας, εἰς δὲ τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὑγροῦ ἰσοῦται πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Βάσει τῆς ιδιότητος αὐτῆς τὰ ὑγρά διακρίνονται εἰς πτητικὰ καὶ μὴ πτητικὰ. Τὰ πτητικὰ ὑγρά ἔχουν σχετικῶς μεγάλην τάσιν ἀτμῶν καὶ χαμηλὰ σημεῖα ζέσεως, ὡς π.χ. ὁ αἶθρ, ὁ θειοῦχος ἄνθραξ κ.ἄ. Τὰ μὴ πτητικὰ ὑγρά ἔχουν ὑψηλὰ σημεῖα ζέσεως, ὡς π.χ. ὁ ὑδράργυρος, τὸ θεικὸν ὀξύ κ.ἄ.

Τέλος ἡ *ἐπιφανειακὴ τάσις* ἐκφράζει τὴν ἔλξιν, τὴν ὁποίαν ἐξασκοῦν τὰ λοιπὰ μόρια τοῦ ὑγροῦ ἐπὶ τῶν μορίων τῆς ἐπιφανείας του. Συγκεκριμένως τὰ μόρια τοῦ ὑγροῦ τὰ εὐρισκόμενα κάτω τῆς ἐπιφανείας του ὑφίστανται ἔλξεις ἀπὸ τὰ ἄλλα μόρια τοῦ ὑγροῦ κατὰ τρόπον ὁμοιόμορφον καὶ ἐξ ὅλων τῶν διευθύνσεων. Ἀντιθέτως τὰ μόρια τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ ὑφίστανται ἔλξεις μόνον ἐκ τῆς πλευρᾶς τοῦ ὑγροῦ. Ἡ συνισταμένη δὲ τῶν ἔλξεων αὐτῶν ἔχει κατεύθυνσιν πρὸς τὸ κέντρον μάζης τοῦ ὑγροῦ καὶ ὡς ἐκ τούτου τείνει νὰ φέρῃ τὰ μόρια τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ πρὸς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς μάζης του. Δημιουργεῖται κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ ὑγροῦ ἐν εἶδος ἐλαστικοῦ φιλμ. Ἡ δύναμις αὕτῃ, ἡ ἐξασκουμένη ἐπὶ τῶν μορίων τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ, ὀνομάζεται *ἐπιφανειακὴ τάσις*. Ὅριζεται δὲ ὡς ἡ δύναμις, ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ τὴν διάρρηξιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ κατὰ μονάδα μήκους καὶ ἐκφράζεται εἰς dyn/cm. Ἡ ἐπιφανεια-

κή τάσις τοῦ ὕδατος εἶναι 80 dyn/cm, ἐνῶ τῶν ὑγρῶν μετάλλων εἶναι περίπου 400 dyn/cm. Αὐτὸς εἶναι καὶ ὁ λόγος, διὰ τὸν ὁποῖον, ὅταν μικρὰ ποσότης ὑγροῦ μετάλλου π.χ. ὑδραργύρου ἀφεθῇ ἐπὶ ἐπιπέδου ἐπιφανείας, λαμβάνει τὴν μορφήν μικροῦ σφαιριδίου. Λόγω τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως ἡ ἐπιφάνεια τῶν ἐξωτερικῶν μορίων τοῦ ὑγροῦ, δηλαδή τὸ προαναφερθὲν φιλμ, δύναται νὰ κρατήσῃ ἀντικείμενα ἐπιπλέοντα, τῶν ὁποίων ἡ πυκνότης εἶναι μεγαλυτέρα τῆς πυκνότητος τοῦ ὑγροῦ.

7.8 Στερεὰ κατάστασις.

Τὰ στερεὰ σώματα χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὸ ὅτι ἔχουν καθωρισμένον ὄγκον καὶ καθωρισμένον σχῆμα. Ἡ κίνησις τῶν σωματίων, ἀπὸ τὰ ὁποῖα εἶναι κατεσκευασμένα τὰ στερεὰ (ἄτομα, μόρια ἢ ἰόντα), εἶναι πολὺ περιορισμένη. Τὰ ἐν λόγῳ σωματῖα εὐρίσκονται εἰς συνεχῇ παλμικὴν κίνησιν, εἰς καθωρισμένα κέντρα ἰσορροπίας, χωρὶς νὰ μετατοπίζωνται ἀπὸ τὰς θέσεις των.

Τὰ στερεὰ σώματα εἶναι σχετικῶς ἀσυμπίεστα καὶ ἔχουν κατὰ κανόνα μικρὰν τάσιν ἀτμῶν. Ὁρισμένα ἐξ αὐτῶν, ὡς π.χ. τὸ ἰώδιον, διὰ θερμάνσεως ἐξαχνοῦνται, δηλαδή μεταβαίνουν ἀπ' εὐθείας εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν, χωρὶς νὰ μεσολαβήσῃ τῆξις. Καὶ τὰ στερεὰ πάντως αὐτὰ θερμαινόμενα ὑπὸ κατάλληλον πίεσιν τήκονται. Τὰ ὁμογενῆ στερεὰ σώματα διακρίνονται εἰς *ἄμορφα* καὶ *κρυσταλλικά*.

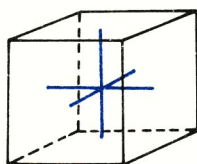
Τὰ ἄμορφα στερεὰ εἶναι σώματα *ἰσότροπα*. Ὡς ἰσότροπα χαρακτηρίζομεν γενικῶς τὰ σώματα, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων εἶναι αἱ ἴδιαι πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις ἐντὸς τῆς μάζης των. Ἰσότροπα ἐπίσης εἶναι τὰ ὑγρά καὶ τὰ ἀέρια.

Χαρακτηριστικὸν γνῶρισμα τῶν ἀμόρφων σωμάτων εἶναι τὸ ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσίν των μεταβάλλεται προοδευτικῶς τὸ ἰξῶδες των, μὲ ἀποτέλεσμα τὰ σώματα αὐτὰ νὰ μὴ παρουσιάζουν καθωρισμένον σημεῖον τήξεως. Παράδειγμα ἀμόρφου σώματος εἶναι ἡ ὕαλος.

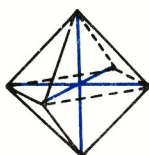
Τὰ κρυσταλλικὰ στερεὰ εἶναι σώματα *ἀνισότροπα*, δηλαδή κατὰ τὰς διαφόρους διευθύνσεις ἐντὸς τῆς μάζης των παρουσιάζουν διαφορὰς εἰς τὴν τιμὴν τῶν φυσικῶν ἰδιοτήτων των. Τὰ σώματα αὐτὰ ἔχουν αὐστηρῶς καθωρισμένον σημεῖον τήξεως, τὸ ὁποῖον μάλιστα ἀποτελεῖ συνθήκῃ μέσον διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς καθαρότητός των.

Τὰ κρυσταλλικὰ σώματα χαρακτηρίζονται ἀπὸ καθωρισμένον

γεωμετρικὸν σχῆμα, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἀπὸ ἐπιπέδους ἐπιφανείας τεμνομένας κατ' εὐθείας ἀκμάς. Ἔχουν δηλαδὴ τὴν μορφήν κυρτῶν πολυέδρων.



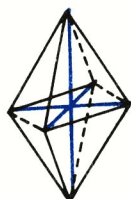
Ἐξάεδρον



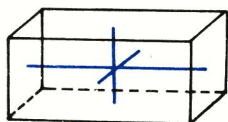
Ὀκτάεδρον



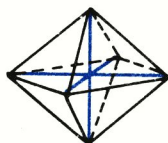
Πρίσμα



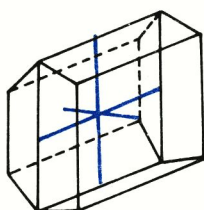
Ἀμφιπυραμὶς



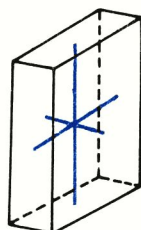
Πρίσμα



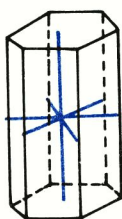
Ἀμφιπυραμὶς



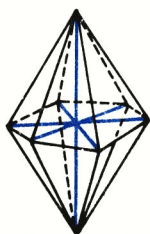
Πινακοειδές



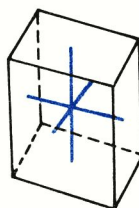
Πινακοειδές



Πρίσμα



Ἀμφιπυραμὶς



Ρομβόεδρον

Σχ. 7·8 α.

Κρυσταλλικά συστήματα.

Ἡ διάκρισις τῶν κρυσταλλικῶν στερεῶν μεταξύ των ὡς πρὸς τὴν γεωμετρικὴν μορφήν των γίνεται βάσει ὠρισμένων στοιχείων συμμετρίας, τὰ ὁποῖα εἶναι οἱ ἄξονες συμμετρίας καὶ οἱ κρυσταλλογραφικοὶ ἄξονες. Βάσει τῶν στοιχείων αὐτῶν τὰ κρυσταλλικά στερεὰ κατατάσσονται εἰς ἑπτὰ διαφορετικὰ κρυσταλλικά συστήματα, τὰ ἀκόλουθα:

1) *Κυβικόν*· με τρεῖς ἴσους ἄξονας τεμνομένους κατὰ γωνίας ὀρθάς.

2) *Τετραγωνικόν*· με τρεῖς ἄξονας, τεμνομένους κατὰ γωνίας ὀρθάς. Ἀπὸ τοὺς ἄξονας οἱ δύο εἶναι ἴσοι μεταξύ των, ὁ δὲ τρίτος ἄνισος (μικρότερος ἢ μεγαλύτερος τῶν ἄλλων δύο).

3) *Ρομβικόν*· με τρεῖς ἄνισους ἄξονας τεμνομένους κατὰ γωνίας ὀρθάς.

4) *Μονοκλινές*· με τρεῖς ἄνισους ἄξονας, ἀπὸ τοὺς ὁποίους οἱ δύο τέμνονται κατὰ γωνίαν ὄχι ὀρθήν, ὁ δὲ τρίτος εἶναι κάθετος ἐπὶ τὸ ἐπίπεδον τῶν δύο ἄλλων.

5) *Τριγωνικόν*· με τρεῖς ἴσους ἄξονας τεμνομένους κατὰ ἴσας γωνίας διαφορετικὰς τῆς ὀρθῆς.

6) *Τρικλινές*· με τρεῖς ἄνισους ἄξονας τεμνομένους κατὰ ἄνισους γωνίας, ἀπὸ τὰς ὁποίας οὐδεμία εἶναι ὀρθή.

7) *Ἐξαγωνικόν*· με τέσσαρας ἄξονας, ἐκ τῶν ὁποίων οἱ τρεῖς εἶναι ἴσοι ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐπιπέδου τεμνόμενοι κατὰ γωνίαν 120° , ὁ δὲ τέταρτος, μικρότερος ἢ μεγαλύτερος τῶν τριῶν ἄλλων, εἶναι κάθετος ἐπ' αὐτῶν.

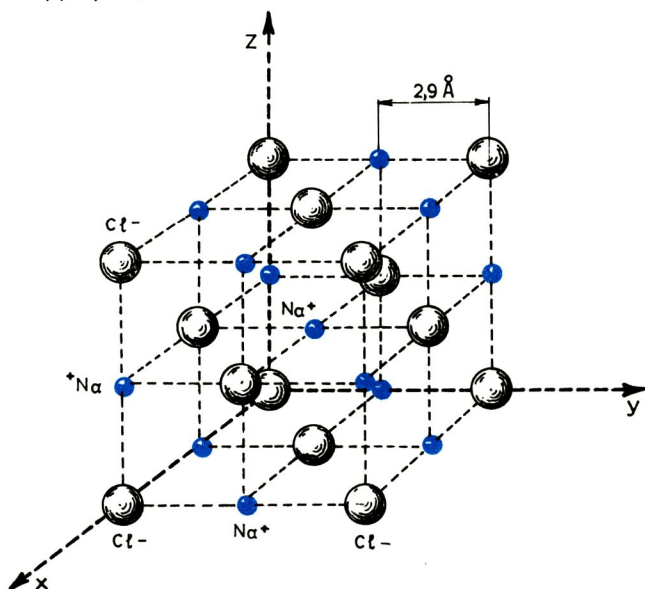
Τὰ ἀντίστοιχα εἰς τὰ συστήματα αὐτὰ γεωμετρικὰ πολύεδρα εἰκονίζονται εἰς τὸ σχῆμα 7·8 α.

Πλὴν τῆς ἐξωτερικῆς μορφῆς τῶν κρυσταλλικῶν στερεῶν ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον, κυρίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς ιδιότητάς των, ἔχει ἡ ἐσωτερικὴ κατασκευὴ των. Δηλαδή ὁ τρόπος διάταξως τῶν σωματίων, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται, τὸ εἶδος αὐτῶν καὶ ἡ φύσις τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων, αἱ ὁποῖαι ἐξασκοῦνται μεταξύ των. Ἡ μελέτη τῶν κρυσταλλικῶν σωμάτων, ἰδίᾳ διὰ τῶν ἀκτίνων Χ, ἀπεκάλυψεν ὅτι τὰ σωματῖα, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται τὰ κρυσταλλικὰ στερεά, εἶναι διατεταγμένα μεταξύ των συμμετρικῶς σχηματίζοντα *χωρόπλεγμα* ἢ ἀπλῶς *πλέγμα*.

Εἰς τὸ σχῆμα 7·8 β παρίσταται τὸ πλέγμα τοῦ χλωριούχου νατρίου. Ἀναλόγως τοῦ εἶδους τῶν σωματίων, ἀπὸ τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται, τὰ στερεά κρυσταλλικὰ σώματα διακρίνονται εἰς τὰς ἀκούθους τέσσαρας κατηγορίας:

1) *Ἰονικῆς κατασκευῆς στερεά*, τῶν ὁποίων τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἰόντα (ιονικὸν πλέγμα). Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν ὅλα τὰ στερεά, τὰ ὁποῖα τηκόμενα εἶναι καλοὶ ἀγωγοὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ, ὅπως αἱ βάσεις καὶ τὰ ἅλατα.

2) Ἀτομικῆς κατασκευῆς στερεά, τῶν ὁποίων τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἄτομα (ἀτομικὸν πλέγμα), ὅπως π.χ. ὁ ἀδάμας, ὁ γραφίτης κ.ἄ.



Σχ. 7·8β.

Κρυσταλλικὸν πλέγμα χλωριούχου νατρίου.

3) Μοριακῆς κατασκευῆς στερεά, τῶν ὁποίων τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖται ἀπὸ μόρια (μοριακὸν πλέγμα), ὅπως π.χ. τὸ θεῖον, ἡ ναφθαλίνη καὶ γενικῶς τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν τῶν ὀργανικῶν σωμάτων.

4) Μεταλλικὰ στερεά, τῶν ὁποίων τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα ἀποτελεῖται ἀπὸ ἄτομα συνδεόμενα διὰ μεταλλικοῦ δεσμοῦ (μεταλλικὸν πλέγμα). Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν ὅλα γενικῶς τὰ μέταλλα.

Εἰδικῶς ἡ φύσις τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων, αἱ ὁποῖαι ἐξασκοῦνται μεταξὺ τῶν σωματίων τῶν προαναφερθεῖσων κατηγοριῶν στερεῶν, καθὼς καὶ αἱ γενικαὶ ιδιότητές των ἀναφέρονται λεπτομερῶς εἰς τὸ Κεφάλαιον περὶ χημικῶν δεσμῶν.

7.9 Ἀλλοτροπία. Πολυμορφισμός. Ἴσομορφισμός.

Πολλά σώματα, τόσον στοιχεῖα ὅσον καὶ χημικαὶ ἐνώσεις, ἀπαντοῦν εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς διαφορετικὰς μορφᾶς, αἱ ὁποῖαι ἔχουν διαφόρους φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες.

Ἀλλοτροπία. Ὀνομάζεται τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον ἐν στοιχείῳ ἀπαντᾷ εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς διαφορετικὰς, τόσον κατὰ τὰς φυσικὰς ὅσον καὶ τὰς χημικὰς ιδιότητας, μορφᾶς ὅπως π.χ. ὁ ἀδάμας καὶ ὁ γραφίτης, ὁ λευκὸς καὶ ὁ ἐρυθρὸς φωσφόρος, τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ ὄζον κ.ἄ. Τὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν ιδιότητα αὐτὴν (δηλ. ὁ ἀνθραξ, ὁ φωσφόρος, τὸ ὀξυγόνον κ.ἄ.), ὀνομάζονται *ἀλλότροπα στοιχεῖα*.

Πολυμορφισμός. Ὀνομάζεται τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον μία χημικὴ ἐνώσις δύναται νὰ ὑπάρξῃ εἰς περισσοτέρας τῆς μιᾶς διαφορετικὰς κρυσταλλικὰς μορφᾶς. Αἱ χημικαὶ αὗται ἐνώσεις ὀνομάζονται *πολύμορφα σώματα*. Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διαφορετικῶν μορφῶν, ὑπὸ τὰς ὁποίας δύναται νὰ ὑπάρξουν, τὰ πολύμορφα σώματα χαρακτηρίζονται ὡς δίμορφα, τρίμορφα κ.ο.κ. Παράδειγμα πολυμόρφου σώματος εἶναι τὸ ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου (κίτρινον καὶ ἐρυθρόν).

Ἴσομορφισμός. Ὀνομάζεται τὸ φαινόμενον, κατὰ τὸ ὁποῖον στοιχεῖα ὁμοίου χημικοῦ χαρακτῆρος παρουσιάζουν τὴν ἱκανότητα νὰ ἀντικαθιστοῦν τὸ ἐν τὸ ἄλλο εἰς τὰς κρυσταλλικὰς ἐνώσεις των. Κατὰ τὸ φαινόμενον δηλαδὴ αὐτὸ δύο διαφορετικὰ κρυσταλλικὰ σώματα συνυπάρχουν εἰς ἐνιαίαν κρυσταλλικὴν μορφήν. Τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν προαναφερθεῖσαν ιδιότητα, ὀνομάζονται *ἰσόμορφα*. Παράδειγμα ἰσομόρφων σωμάτων εἶναι τὰ θεικὰ ἅλατα τοῦ ψευδαργύρου ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) καὶ τοῦ μαγνησίου ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) καὶ αἱ στυπτηρίαι. Ἀπὸ αὐτὰς ἡ περισσότερον γνωστὴ εἶναι ἡ κοινὴ στυπτηρία τοῦ καλίου - ἄργιλιου, ἡ ὁποία εἶναι θεικὸν ἅλας τῶν ἐν λόγω στοιχείων τοῦ τύπου $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Ὁ γενικὸς τύπος τῶν στυπτηριῶν εἶναι $\text{M}_2\text{SO}_4\text{M}_2'(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ὅπου Μ εἶναι πάντοτε μονοσθενὲς μέταλλον καὶ Μ' τρισθενές.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ ὅρος *ἰσόμορφος* χρησιμοποιεῖται ὄχι μόνον διὰ τὰς χημικὰς ἐνώσεις, ἀλλὰ καὶ διὰ τὰ στοιχεῖα των. Οὕτω λέγομεν ὅτι ὁ ψευδάργυρος καὶ τὸ μαγνήσιον εἶναι ἰσόμορφα, διότι σχηματίζουν ἰσομόρφους ἐνώσεις (θεικὰ ἅλατα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 8

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

8·1 Γενικά περὶ τῶν διαλυμάτων.

Διάλυμα ὀνομάζεται κάθε ὁμογενὲς μίγμα, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο ἢ περισσότερα συστατικά.

Ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ διαλύματος ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν μεγαλυτέραν ἀναλογίαν καὶ ἔχει τὴν ἰδίαν φυσικὴν κατάστασιν μὲ τὸ διάλυμα, ὀνομάζεται *διαλύτης* ἢ *διαλυτικὸν μέσον*, ἐνῶ τὰ λοιπὰ συστατικά τοῦ διαλύματος ὀνομάζονται *διαλελυμένα σώματα*.

Ἀναλόγως τῆς φυσικῆς καταστάσεως τοῦ διαλύτου καὶ τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων διακρίνομεν διαλύματα:

- 1) Ἀερίων εἰς ἀέρια.
- 2) Ἀερίων εἰς ὑγρά.
- 3) Ἀερίων εἰς στερεά.
- 4) Ὑγρῶν εἰς ὑγρά.
- 5) Στερεῶν εἰς ὑγρά καὶ
- 6) στερεῶν εἰς στερεά.

Ἀπὸ τὰς ἀνωτέρω κατηγορίας διαλυμάτων, τὸ μεγαλύτερον ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν τὰ διαλύματα τῶν στερεῶν εἰς τὰ ὑγρά καὶ ἐν συνεχείᾳ τὰ διαλύματα τῶν ἀερίων εἰς τὰ ὑγρά καὶ τῶν ὑγρῶν εἰς τὰ ὑγρά.

Τὰ διαλύματα χαρακτηρίζονται ὡς *ἀραιὰ* ἢ *πυκνὰ* ἀναλόγως τοῦ ἐὰν τὸ ἐν διαλύσει σῶμα εὐρίσκεται ἀντιστοίχως εἰς μικρὰν ἢ μεγάλην ἀναλογίαν μάζης ὡς πρὸς τὸν διαλύτην. Ἡ ἀναλογία αὕτη καθορίζει καὶ τὴν περιεκτικότητα ἢ συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος.

Περιεκτικότης ἢ *συγκέντρωσις* ἐνὸς διαλύματος ὀνομάζεται τὸ ποσὸν τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, τὸ ὁποῖον περιέχεται εἰς ὠρισμένην ποσότητα τοῦ διαλύματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων, τὰ ὁποῖα περιέχουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς διαλελυμένα σώματα, ἢ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος δύναται νὰ ἐκφράζεται τόσον διὰ κάθε ἐν ἀπὸ τὰ ἐν διαλύσει σώματα ὅσον καὶ διὰ τὸ σύνολον αὐτῶν.

Τὸ μέγιστον ποσὸν τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, τὸ ὁποῖον εἶναι

δυνατὸν νὰ διαλυθῇ εἰς ὠρισμένην ποσότητα τοῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν ὀνομάζεται *διαλυτότης* τοῦ σώματος εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν. Ἐν διάλυμα λέγεται *κεκορεσμένον* εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ὅταν περιέχῃ τὸ μέγιστον ποσὸν τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, τὸ ὁποῖον εἶναι δυνατὸν νὰ διαλύσῃ ὁ διαλύτης εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν. Ἀντιθέτως τὸ διάλυμα λέγεται, εἰς δοθεῖσαν θερμοκρασίαν, *ἀκόρεστον* ἂν περιέχῃ ἐν διαλύσει ποσότητα τοῦ διαλυμένου σώματος μικροτέραν ἀπὸ ἐκείνην, τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατὸν νὰ διαλύσῃ ὁ διαλύτης εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν. Τὰ διάφορα σώματα, ἀναλόγως τοῦ ἂν ἡ διαλυτότης των εἰς ἐν διαλυτικὸν μέσον εἶναι μικρά ἢ μεγάλη, χαρακτηρίζονται ὡς *δυσδιάλυτα* ἢ *εὐδιάλυτα* ἀντιστοιχῶς εἰς τὸ ἐν λόγῳ διαλυτικὸν μέσον.

Ἐπίσης εἶναι δυνατὸν ἐν διάλυμα νὰ περιέχῃ ποσὸν ἐκ τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας μεγαλύτερον ἐκείνου, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ κεκορεσμένον διάλυμα αὐτοῦ, εἰς τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν. Τὸ διάλυμα τοῦτο καλεῖται *ὑπέρκορον*.

8 · 2 Ἐκφρασις τῆς περιεκτικότητος καὶ τῆς διαλυτότητος. Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν διαλυτότητα.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ἀερίων εἰς ὑγρὰ, κατὰ κανόνα, ἂν τὸ ἀέριον δὲν ἀντιδρᾷ μὲ τὸ ὑγρὸν, ἡ διαλυτότης εἶναι περὶωρισμένη. Ἀντιθέτως, ἂν μεταξὺ τοῦ ἀερίου καὶ τοῦ ὑγροῦ λαμβάνῃ χώραν χημικὴ ἀντίδρασις, ὡς π.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν ἀμμωνίας ἢ ὑδροχλωρίου εἰς τὸ ὕδωρ, ἡ διαλυτότης εἶναι μεγάλη. Γενικῶς ἡ διαλυτότης τῶν ἀερίων εἰς τὰ ὑγρὰ ἐλαττοῦται, ὅταν αὐξάνεται ἡ θερμοκρασία, καὶ αὐξάνεται, ὅταν μεγαλύνῃ ἡ πίεσις.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ὑγρῶν εἰς ὑγρὰ, διακρίνομεν, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν διαλυτότητα αὐτῶν, τὰς ἀκολουθοῦσας περιπτώσεις:

1) Τὰ ὑγρὰ δὲν ἀναμιγνύονται, ὅπως π.χ. τὸ ἔλαιον καὶ τὸ ὕδωρ.

2) Τὰ ὑγρὰ διαλύονται ὑπὸ ὠρισμένην ἀναλογίαν, ὅπως π.χ. ὁ αἰθὴρ καὶ τὸ ὕδωρ καὶ

3) τὰ ὑγρὰ ἀναμιγνύονται ὑπὸ οἵανδήποτε ἀναλογίαν, ὅπως π.χ. τὸ ὕδωρ καὶ ἡ ἄλκοόλη.

Γενικῶς, ὁσάκις τὰ ὑγρὰ παρουσιάζουν περὶωρισμένην διαλυ-

τότητα εντός υγρών, ή διαλυτότης των αυξάνεται με την θερμοκρασίαν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα εις υψηλάς θερμοκρασίας τὰ άνωτέρω υγρά νά καθίστανται άναμίξιμα υπό πᾶσαν άναλογίαν. Ούτω π.χ. τὸ ὕδωρ καί ἡ φαινόλη, ἐνῶ εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν ἐλάχιστα άναμιγνύονται, άποτελοῦντα δύο διακεκριμένας στιβάδας, ἄνω τῶν 68,40 C άναμιγνύονται καθ' οίανδήποτε άναλογίαν.

Εἰς τήν περίπτωσιν τέλος τῶν διαλυμάτων στερεῶν εις ὑγρά, ἡ διαλυτότης αυξάνεται με τήν θερμοκρασίαν, ὁσάκις ἡ διάλυσις συνοδεύεται με άπορρόφησιν θερμότητος. Ἀντιθέτως μειοῦται με τήν θερμοκρασίαν, ἐάν ἡ διάλυσις συνοδεύεται με ἔκλυσιν θερμότητος. Προκειμένου περί διαλυμάτων στερεῶν εις τὸ ὕδωρ (ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων), ἡ διαλυτότης αυξάνεται με τήν θερμοκρασίαν.

Ἡ περιεκτικότης ἡ συγκέντρωσις τῶν διαλυμάτων ἐκφράζεται διὰ τοῦ βάρους τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εις δοθὲν βάρος ἡ δοθέντα ὄγκον τοῦ διαλύματος κατὰ τοὺς ἀκολουθοῦς συνήθως τρόπους:

1) Εἰς γραμμάρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εις 100 g τοῦ διαλύματος καί καλεῖται *περιεκτικότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατὰ βάρος*. Ἐπὶ παραδείγματι διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 60% κατὰ βάρος σημαίνει ὅτι περιέχει 60 g καθαροῦ θειικοῦ ὀξέος εις τὰ 100 g τοῦ διαλύματος.

2) Εἰς γραμμάρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εις 100 cm³ τοῦ διαλύματος καί καλεῖται *περιεκτικότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατ' ὄγκον*. Ἐπὶ παραδείγματι διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 60% κατ' ὄγκον σημαίνει ὅτι περιέχει 60 g καθαροῦ θειικοῦ ὀξέος εις 100 cm³ τοῦ διαλύματος.

3) Εἰς γραμμομόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εις 1 λίτρον τοῦ διαλύματος καί καλεῖται *μοριακότης κατ' ὄγκον (molarity)*, παρίσταται δὲ διὰ τοῦ M. Οὔτω διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 2 M σημαίνει ὅτι περιέχει 2 γραμμομόρια καθαρῶ θειικοῦ ὀξέος ἀνὰ λίτρον τοῦ διαλύματος. Ὁ τρόπος αὐτὸς εἶναι ὁ χρησιμοποιούμενος συνηθέστερον διὰ τήν ἔκφρασιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν διαλυμάτων, ἀναφέρεται συνήθως καί ὡς *μοριακὴ συγκέντρωσις*.

4) Εἰς γραμμομόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εις 1000 g τοῦ διαλύτου καί καλεῖται *μοριακότης κατὰ βάρος (molality)*, παρίσταται δὲ διὰ τοῦ m. Ἐπὶ παραδείγματι εις διάλυμα θειικοῦ ὀξέος 2 m, θὰ εἶναι 2 γραμμομόρια θειικοῦ ὀξέος διαλελυμένα εις 1000 g ὕδατος.

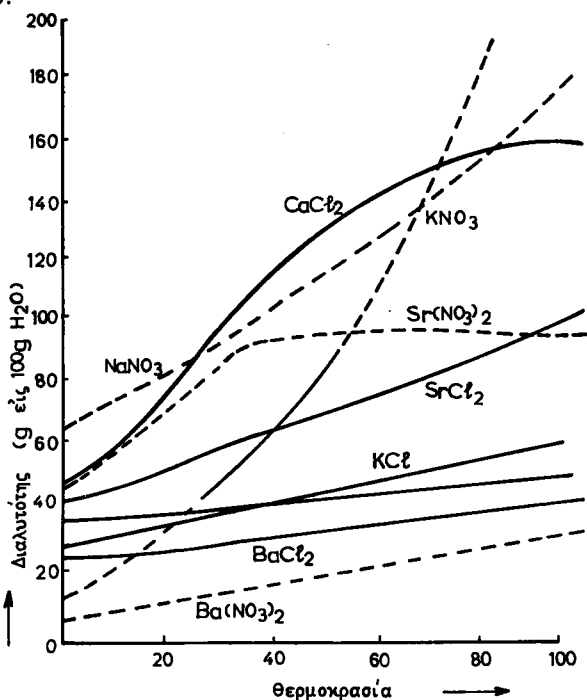
Κατὰ τρόπον ἀνάλογον, ἡ διαλυτότης ἐνὸς σώματος εις ἕνα διαλύτην καί εις ὠρισμένην θερμοκρασίαν ἐκφράζεται διὰ τοῦ βάρους τοῦ

ἐν διαλύσει σώματος εἰς δοθὲν βάρος ἢ δοθέντα ὄγκον τοῦ διαλύτου εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν. Συνήθως ἐκφράζεται κατὰ τοὺς ἀκολουθού-
θους τρόπους:

1) Εἰς γραμμάρια τοῦ διαλυομένου σώματος εἰς 100 g τοῦ δια-
λύτου καὶ καλεῖται *διαλυτότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατὰ βάρος*.

2) Εἰς γραμμάρια τοῦ διαλυομένου σώματος εἰς 100 cm³ τοῦ
διαλύτου καὶ καλεῖται *διαλυτότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατ' ὄγκον*.

3) Εἰς γραμμομόρια τοῦ διαλυομένου σώματος εἰς 1 λίτρον τοῦ
διαλύτου.



Σχ. 8·2.
Καμπύλαι διαλυτότητος.

Ἡ διαλυτότης τῶν σωμάτων, συναρτῆσει τῆς θερμοκρασίας, παρίσταται διὰ τῶν καμπυλῶν διαλυτότητος (σχ. 8·2).

Αἱ συνηθέστερον χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι διαχωρισμοῦ τῶν
συστατικῶν τοῦ διαλύματος εἶναι ἡ ἐξάτμισις, ἡ ἀπόσταξις καὶ ἡ
κρυστάλλωσις (παράγρ. 2·2).

8.3 Ἰδιότητες τῶν διαλυμάτων.

Αἱ ἰδιότητες τῶν μὴ ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων εἶναι δυνατόν νὰ καταταγοῦν εἰς δύο κατηγορίας:

1) Εἰς τὰς ἰδιότητας ἐκείνας, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν μορίων τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων, ὅπως π.χ. ἡ πυκνότης, ἡ εἰδικὴ θερμότης, ἡ ἐπιφανειακὴ τάσις, τὸ ἰξῶδες κ.ἄ.

2) Εἰς τὰς ἰδιότητας ἐκείνας, τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς φύσεως τῶν μορίων τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων. Αἱ ἀνωτέρω ἰδιότητες ἐξαρτῶνται ἐκάστοτε ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων τοῦ ἐν διαλύσει σώματος εἰς ὠρισμένον ὄγκον τοῦ διαλύτου. Ἡ τιμὴ, ὡς ἐκ τούτου, ἐκάστης ἰδιότητος τῆς κατηγορίας αὐτῆς εἶναι ἡ ἰδίᾳ δι' ὅλα τὰ διαλύματα τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως εἰς τὸν αὐτὸν βεβαίως διαλύτην. Εἶναι ἐπομένως δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ τιμὴ τῆς ἰδιότητος, ἐὰν εἶναι γνωστὴ μόνον ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος. Ἀντιστρόφως, εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος ἐκ τῆς τιμῆς μιᾶς ἰδιότητος τοῦ τῆς κατηγορίας αὐτῆς. Τέλος εἶναι δυνατόν, ἐὰν γνωρίζωμεν τὴν τιμὴν μιᾶς ἰδιότητος τοῦ διαλύματος, νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν μιᾶς ἄλλης ἰδιότητος τῆς ἰδίας κατηγορίας. Αἱ ἰδιότητες αὗται ὀνομάζονται *προσθετικαὶ ἰδιότητες* τῶν διαλυμάτων. Αἱ σπουδαιότεραι εἶναι ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν, ἡ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως, ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως καὶ ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις.

8.4 Τάσις τῶν ἀτμῶν. Νόμος τοῦ Raoult.

Κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς τὸ ὕδωρ μιᾶς στερεᾶς οὐσίας (τῆς ὁποίας, ὡς γνωστόν, ἡ τάσις ἀτμῶν εἶναι ἀμελητέα) τὸ διάλυμα, τὸ ὁποῖον προκύπτει, παρουσιάζει μικροτέραν τάσιν ἀτμῶν ἀπὸ ἐκείνην τοῦ ὕδατος εἰς τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ δὲν λαμβάνει χώραν μόνον προκειμένου περὶ ὕδατικῶν διαλυμάτων, ἀλλὰ εἶναι γενικόν. Δηλαδή κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς ἓνα διαλύτην μιᾶς οἰασδήποτε οὐσίας μὲ ἀμελητέαν τάσιν ἀτμῶν λαμβάνει χώραν μείωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύματος ἐν σχέσει πρὸς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Ἡ μείωσις τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν, συναρτῆσει τῆς συγκεντρώσεως τοῦ προκύπτοντος διαλύματος, καθορίζεται ὑπὸ τοῦ *νόμου τοῦ Raoult*, συμφώνως πρὸς τὸν ὁποῖον:

‘Ο λόγος της τάσεως των ατμών του διαλύματος προς την τάσιν των ατμών του καθαρού διαλύτου, εις την ιδίαν θερμοκρασίαν, είναι ἴσος πρὸς τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ διαλύτου εἰς τὸ διάλυμα, δηλαδή:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N}{n + N}$$

ὅπου P καὶ P_0 ἡ τάσις τῶν ατμῶν τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ διαλύτου ἀντιστοίχως καὶ n , N τὰ γραμμομόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος καὶ τοῦ διαλύτου ἀντιστοίχως τὰ περιεχόμενα εἰς τὸ διάλυμα.

8.5 Ζεσεοσκοπία καὶ κρυοσκοπία. Προσδιορισμός τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐν διαλύσει σωμάτων.

‘Η προαναφερθεῖσα ταπείνωσις τῆς τάσεως τῶν ατμῶν εἰς ἓνα διαλύτην, ἡ ὁποία προκύπτει κατὰ τὴν διάλυσιν στερεῶν ἢ γενικῶς σωμάτων με ἀμελητέαν τάσιν ατμῶν, ἔχει τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα: Τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύματος ἐν σχέσει πρὸς τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου καὶ τὴν ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως τοῦ διαλύματος ἐν σχέσει πρὸς τὸ σημεῖον πήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Καὶ αἱ δύο μεταβολαὶ ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν μοριακὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος, ἐφ’ ὅσον πρὶκειται περὶ προσθετικῆς ιδιότητος. Δηλαδή διαλύματα τῆς ἰδίας μοριακῆς συγκεντρώσεως εἰς τὸν αὐτὸν διαλύτην προκαλοῦν τὴν ἰδίαν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως καὶ τὴν ἰδίαν ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως.

‘Η ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως καὶ ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται κατὰ τὴν διάλυσιν 1 mole οἰουδήποτε σώματος εἰς 1000 g τοῦ αὐτοῦ διαλύτου, καλοῦνται ἀντιστοίχως *μοριακὴ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως* καὶ *μοριακὴ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως* τοῦ διαλύτου. Διὰ τὸ ὕδωρ αἱ τιμαὶ αὗται εἶναι + 0,52° C καὶ — 1,86° C ἀντιστοίχως.

‘Η ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως $\Delta\theta$, ἡ ὁποία προκαλεῖται κατὰ τὴν διάλυσιν εἰς m_1 γραμμάρια διαλύτου ποσότητος m γραμμαρίων ἐκ τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, συνδέεται μετὰ τὸ μοριακὸν βάρος αὐτοῦ M διὰ τῆς σχέσεως:

$$M = K \frac{m}{m_1 \cdot \Delta\theta}$$

ὅπου K εἶναι σταθερά. ‘Ο ἴδιος τύπος συνδέει τὸ μοριακὸν βάρος τῆς

ἐν διαλύσει οὐσίας μὲ τὴν ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως $\Delta\theta$ κατὰ τὴν διάλυσιν m γραμμαρίων τῆς οὐσίας εἰς m_1 γραμμάρια διαλύτου. Κατὰ συνέπειαν ἐκ τῶν σχέσεων αὐτῶν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ τὸ μοριακὸν βάρος τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων. Προϋποτίθεται βεβαίως ὅτι κατὰ τὴν διάλυσιν τὰ σώματα αὐτὰ δὲν ἀλλάσσουν μοριακὴν κατάστασιν.

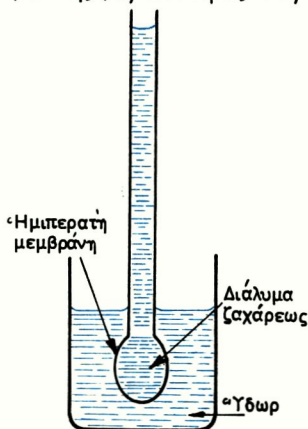
Ἐὰν διὰ τὸν ὡς ἄνω προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ βάρους μετρηθῇ ἡ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως, ἡ μέθοδος καλεῖται *ζεσεοσκοπία*, ἐνῶ ἐὰν μετρηθῇ ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως, ἡ μέθοδος καλεῖται *κρυοσκοπία*.

8 · 6 Ὡσμωτικὴ πίεσις.

Κατὰ τὴν διάλυσιν ἐνὸς σώματος εἰς τὸ ὕδωρ (ἢ οἶονδήποτε ἄλλον διαλύτην) λαμβάνει χώραν τόσον διάχυσις τῶν μορίων τοῦ διαλυομένου σώματος διὰ μέσου τῶν μορίων τοῦ ὕδατος ὅσον καὶ τῶν μορίων τοῦ ὕδατος διὰ μέσου τῶν μορίων τοῦ διαλυομένου σώματος, μέχρις ὅτου σχηματισθῇ ὁμογενὲς διάλυμα. Τὴν διάχυσιν τῶν μορίων τοῦ διαλυομένου σώματος δυνάμεθα νὰ παρατηρήσωμεν, ἐὰν τὰ μόριά του εἶναι ἐγχρωμα, ὡς π.χ. τοῦ ἰωδίου, τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου κ.ἄ. Ἀντιθέτως ἡ διάχυσις τῶν μορίων τοῦ ὕδατος δὲν γίνεται ἀμέσως ἀντιληπτή, ἐπεὶδὴ αὐτὰ εἶναι ἄχρωα. Δυνάμεθα ὁμως νὰ τὴν παρατηρήσωμεν ἐμμέσως διὰ τοῦ ἀκολουθοῦντος πειράματος.

Εἰς τὸ ἄκρον σωλῆνος προσδένεται σάκκος ἐκ περγαμνῆς, ὁ ὁποῖος καὶ πληροῦται ὑπὸ πυκνοῦ διαλύματος ζαχάρους. Ἐν συνεχείᾳ ὁ σάκκος βυθίζεται πλήρως ἐντὸς ὕδατος (σχ. 8 · 6). Ἡ περγαμνὴ εἶναι ἡμιπερατὴ μεμβράνη, ἡ ὁποία ἐπιτρέπει τὴν δίοδον τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, ὅχι ὁμως καὶ τὴν δίοδον τῶν μορίων τῆς ζαχάρους. Ἐπεὶδὴ ἡ συγκέντρωσις τῶν μορίων τοῦ ὕδατος ἐκτὸς τοῦ σάκκου εἶναι μεγαλυτέρα ἀπὸ ἐκείνην ἐντὸς τοῦ σάκκου, τὸ ὕδωρ διέρχεται διὰ μέσου τῶν πόρων τοῦ σάκκου εἰς τὸ ἐσωτερικὸν αὐτοῦ πρὸς ἐξίσωσιν τῆς διαφορᾶς τῆς συγκεντρώσεως. Ἀποτέλεσμα τῆς κινήσεως αὐτῆς τῶν μορίων τοῦ ὕδατος εἶναι ἡ αὔξησις τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύματος ἐντὸς τοῦ σάκκου καὶ ἡ ἀνύψωσις τῆς στήλης τοῦ διαλύματος εἰς τὸν σωλῆνα, εἰς τὸν ὁποῖον εἶναι προσηρμοσμένος ὁ σάκκος. Ἡ διάχυσις αὐτὴ τῶν μορίων τοῦ ὕδατος λαμβάνει χώραν ὅχι μόνον μεταξὺ καθαροῦ ὕδατος καὶ διαλύματος ἀλλὰ καὶ μεταξὺ δύο διαλυ-

μάτων διαφορετικῆς συγκεντρώσεως καὶ βεβαίως ἀπὸ τὸ διάλυμα τῆς μικροτέρας συγκεντρώσεως πρὸς τὸ διάλυμα τῆς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τῆς διαχύσεως τῶν μορίων τοῦ ὕδατος (ἢ γενικῶς τοῦ διαλύτου) μέσω ἡμιπερατῆς μεμβράνης ἀπὸ τὸ διάλυμα τῆς μικροτέρας συγκεντρώσεως πρὸς τὸ διάλυμα τῆς μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως ὀνομάζεται *ὥσμωσις*. Ἐὰν βεβαίως τὰ διὰ τῆς ἡμιπερατῆς μεμβράνης διαχωριζόμενα διαλύματα εἶναι τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως, τότε ἡ διάχυσις εἶναι ἡ ἰδία καὶ πρὸς τὰς δύο κατευθύνσεις ἐκατέρωθεν τῆς ἡμιπερατῆς μεμβράνης (δηλαδὴ πρακτικῶς δὲν λαμβάνει χώραν ὥσμωσις). Τὰ διαλύματα αὐτὰ ὀνομάζονται *ισοτονικά*.



Σχ. 8·6.

Πειραματικὴ διάταξις ἐπιδείξεως τῆς ὥσμωτικῆς πίεσεως.

Ἡ ὥσμωσις μεταξὺ δύο διαλυμάτων διαφορετικῆς συγκεντρώσεως συνεχίζεται, μέχρις ὅτου αἱ συγκεντρώσεις αὐτῶν ἐκατέρωθεν τῆς μεμβράνης ἐξισωθοῦν. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ λαμβάνει χώραν ἀποκατάστασις ἰσορροπίας, δηλαδὴ ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς μορίων τοῦ διαλύτου διέρχεται διὰ τῆς ἡμιπερατῆς μεμβράνης, εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, καὶ ἀπὸ τὰς δύο κατευθύνσεις. Ἡ ἰσορροπία αὕτη δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ, ἐὰν εἰς τὸ προαναφερθὲν πείραμα ἡ στάθμη τοῦ ὑγροῦ ἐντὸς τοῦ σωλῆνος μὲ τὸν σάκκον ἀνέλθῃ εἰς τόσον ὕψος, ὥστε ἡ ὑδροστατικὴ πίεσις, ἡ ὁποία θὰ προκληθῇ, νὰ αὐξήσῃ ἐπαρκῶς τὴν τάσιν τῶν μορίων τοῦ διαλύτου ἐντὸς τοῦ σάκκου νὰ ἐγκαταλείψουν τὸ διάλυμα διερχόμενα μέσω τῶν πόρων τοῦ σάκκου πρὸς τὴν περιοχὴν τοῦ διαλύματος τῆς μικροτέρας συγκεντρώσεως καὶ νὰ ἀντισταθμίσουν οὕτω τὸ φαινόμενον τῆς ὥσμώσεως ἐκ τῆς ἀντιθέτου κατευθύνσεως.

Ἐὰν ἐπὶ ἐνὸς διαλύματος, τὸ ὁποῖον διαχωρίζεται ἀπὸ τὸν καθαρόν διαλύτην δι' ἡμιπερατῆς μεμβράνης, ἐφαρμοσθῇ πίεσις ἱκανὴ νὰ ἐμποδίσῃ τὸ φαινόμενον τῆς ὥσμώσεως, χωρὶς νὰ αὐξηθῇ ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, ἡ πίεσις αὕτη ὀνομάζεται *ὥσμωτικὴ πίεσις*.

Δηλαδή: ὥσμωτικὴ πίεσις διαλύματος διαχωριζομένου δι' ἡμι-

περατής μεμβράνης ἐκ τοῦ καθαροῦ διαλύτου, ὀνομάζεται ἡ πίεσις ἡ ὁποία πρέπει νὰ ἐξασκηθῇ ἐξωτερικῶς ἐπὶ τοῦ διαλύματος διὰ νὰ ἐμποδισθῇ ἡ ὥσμωσις ἄνευ αὐξήσεως τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύματος. Προφανῶς τὰ ἰσοτονικὰ διαλύματα παρουσιάζουν τὴν ἴδιαν ὥσμωτικὴν πίεσιν.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἰδανικῶς ἡμιπερατὰς μεμβράνας εἶναι δύσκολον νὰ ἔχωμεν. Ἡ προαναφερθεῖσα περγαμινὴ καὶ αἱ ἀντίστοιχοι ζωικαὶ μεμβράναι μετὰ πάροδον χρόνου καθίστανται διαπεραταὶ καὶ ὑπὸ τῶν μορίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας. Ἰκανοποιητικῆς ἀντοχῆς μεμβράνη δύναται νὰ ληφθῇ δι' ἐναποθέσεως σιδηροκυανιοῦχου χαλκοῦ εἰς τοὺς πόρους πορώδους δοχείου. Πρὸς τοῦτο ἐντὸς πορώδους δοχείου τοποθετεῖται διάλυμα 4% σιδηροκυανιοῦχου καλίου καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸ δοχεῖον ἐμβαπτίζεται ἐντὸς διαλύματος 5% θειικοῦ χαλκοῦ. Ἐὰν τοποθετηθῇ μία ἀνοδος εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου καὶ μία κάθοδος εἰς τὸ διάλυμα τοῦ χαλκοῦ, τότε ἐναποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς ὁ σιδηροκυανιοῦχος χαλκὸς εἰς τοὺς πόρους τοῦ δοχείου. Ἡ οὕτω λαμβανομένη μεμβράνη εἶναι ἀδιαπέρατος ὑπὸ πλείστων ἐν διαλύσει σωμάτων καὶ ἀντέχει εἰς μεγάλας πιέσεις.

Ἡ ὥσμωτικὴ πίεσις τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων καὶ ἐφ' ὅσον τὰ ἐν διαλύσει σώματα δὲν μεταβάλλουν μοριακὴν κατάστασιν, εἶναι ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀνάλογος τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος:

$$\pi = K_1 C \quad \text{ἢ} \quad \pi V = n K_1$$

ὅπου π εἶναι ἡ ὥσμωτικὴ πίεσις, C ἡ μοριακὴ συγκέντρωσις (γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον), V ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, n τὰ γραμμομόρια τοῦ ἐν διαλύσει σώματος καὶ K_1 σταθερά.

Ὑπὸ σταθερὰν συγκέντρωσιν ἐξ ἄλλου, ἡ ὥσμωτικὴ πίεσις εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, δηλαδή:

$$\pi = K_2 T$$

Αἱ ἀνωτέρω δύο σχέσεις δύνανται νὰ περιληφθοῦν εἰς μίαν ἑκφρασιν:

$$\pi V = n R T$$

εἰς τὴν ὁποίαν ἡ σταθερὰ R ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν μὲ τὴν σταθερὰν R τῆς ἐξισώσεως τῶν ἀερίων.

Τò γεγονός αὐτò δεικνύει ὅτι μεταξύ τῶν ἀέριων καὶ τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων ὑπάρχει ἀναλογία, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὄγκου, τῆς θερμοκρασίας καὶ συγκεντρώσεως ἐπὶ τῆς πίεσεως. Ἡ ἀναλογία αὐτὴ ἐγενικεύθη ὑπὸ τοῦ Van't Hoff ὡς ἀκολουθῶς:

Ἡ ὡσμωτικὴ πίεσις ἀραιοῦ διαλύματος εἶναι ἴση πρὸς τὴν πίεσιν, τὴν ὁποίαν θὰ ἐξήσκει τὸ ἐν διαλύσει σῶμα, ἐὰν τοῦτο εὑρίσκετο εἰς ἀέριον κατὰστασιν καὶ κατεῖχεν ὄγκον, ὑπὸ τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν, ἴσον πρὸς τὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν ὑπόθεσιν Avogadro, ἴσοι ὄγκοι διαλυμάτων τῆς ἰδίας ὡσμωτικῆς πίεσεως, εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν, περιέχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν μορίων. Ἐπομένως 22,4 l διαλύματος θερμοκρασίας 0° C περιέχοντος 1 γραμμομόριον τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, θὰ ἐξασκῇ πίεσιν ἴσην πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν.

8·7 Προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους ἐκ τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως.

Ἐὰν εἰς τὸν προαναφερθέντα τύπον $pV = nRT$ ἀντικατασταθῇ τὸ n , δηλαδὴ ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τοῦ ἐν διαλύσει σώματος, διὰ τοῦ ἴσου πρὸς αὐτὸ m/M , δηλαδὴ τῆς μάζης τοῦ ἐν διαλύσει σώματος διὰ τοῦ μοριακοῦ βάρους, θὰ ἔχωμεν ὅτι:

$$M = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{p}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους σωμάτων ἐν διαλύσει, ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος καὶ τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεώς του. Πρέπει τέλος νὰ τονισθῇ ὅτι, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς κρυσκοπίας καὶ ζεσεσκοπίας, ἡ μέθοδος αὐτὴ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ μόνον, ἐὰν τὸ ἐν διαλύσει σῶμα δὲν μεταβάλλῃ μοριακὴν κατὰστασιν.

8·8 Κολλοειδῆ.

Ἡ ὀνομασία *κολλοειδῆς* προέρχεται ἀπὸ τὴν λέξιν κόλλα καὶ ὀφείλεται εἰς τὸν Graham (1861). Αὐτὸς τὴν ἐχρησιμοποίησε προκειμένου νὰ χαρακτηρίσῃ σώματα, τὰ ὁποῖα εὑρισκόμενα ἐν διαλύματι δὲν δύνανται νὰ διέλθουν διὰ τῶν πόρων ζωικῶν μεμβρανῶν.

Ἡ μελέτη τῆς ιδιότητος αὐτῆς ὠδήγησεν συντόμως εἰς τὴν δια-

πίστωσιν ὅτι ἡ κολλοειδὴς κατάσταση εἶναι γενικὴ ιδιότης τῆς ὕλης καὶ ὄχι χαρακτηριστικὴ ὠρισμένων μόνον σωμάτων. Ὅλα δηλαδή τὰ σώματα, ἀνεξαρτήτως τῆς κρυσταλλικῆς ἢ ἀμόρφου φύσεώς των, εἶναι δυνατόν ὑπὸ ὠρισμένης προϋποθέσεως νὰ σχηματίσουν κολλοειδῆ διαλύματα.

Κατὰ τρόπον γενικὸν ὡς κολλοειδῆ χαρακτηρίζομεν σήμερον ὅλα τὰ συστήματα διασπορᾶς, ἐντὸς οἵουδήποτε μέσου (ἀερίου, ὕγρου ἢ στερεοῦ), σωμάτων τῶν ὁποίων τὰ ἐν διασπορᾷ τεμαχίδια εἶναι μεγέθους ἀπὸ 10^{-7} cm ἕως 10^{-4} cm.

Ἀναλόγως δὲ τῆς φυσικῆς καταστάσεως τοῦ μέσου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἔχει λάβει χώραν ἡ διασπορά, τὰ κολλοειδῆ συστήματα διακρίνονται εἰς *ἀερολύματα*, *ὕδρολύματα* καὶ *στερεολύματα*.

Παράδειγμα ἀερολύματος εἶναι ὁ καπνός, ὁ ὁποῖος, ὡς γνωστόν, προέρχεται ἀπὸ τὴν διασπορὰν ἐντὸς τοῦ ἀέρος αἰθάλης καὶ τέφρας. Τὰ ὕδρολύματα εἶναι περισσότερον συνήθη καὶ προέρχονται ἀπὸ τὴν διασπορὰν στερεῶν, ὑγρῶν (γαλακτώματα) ἢ ἀερίων σωμάτων (π.χ. ἀφρός) ἐντὸς ὑγρῶν.

Τὰ ἐν διασπορᾷ τεμαχίδια τοῦ κολλοειδοῦς συστήματος εἶναι δυνατόν νὰ εἶναι εἴτε συσσωματώματα μορίων, καλούμενα *μικκύλα*, εἴτε μικροκρύσταλλοι εἴτε μεμονωμένα μεγαλομόρια διαστάσεων ἱκανῶν, ὥστε νὰ δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς κολλοειδῆ. Ἀναλόγως τοῦ ἐὰν τὰ ἐν διασπορᾷ τεμαχίδια παρουσιάζουν ἢ ὄχι τὴν ιδιότητα νὰ προσροφοῦν μόρια ἀπὸ τὰ μέσα τῆς διασπορᾶς, τὰ κολλοειδῆ ὀνομάζονται *λυόφιλα* ἢ *λυόφοβα* ἀντιστοίχως. Λυόφιλα (ἢ *ὕδρόφιλα* ἐφ' ὅσον τὸ μέσον διασπορᾶς εἶναι τὸ ὕδωρ) ὀνομάζονται τὰ κολλοειδῆ, τὰ ὁποῖα ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ προσροφοῦν μόρια ἀπὸ τὸ μέσον διασπορᾶς, με ἀποτέλεσμα νὰ αὐξάνουν τὸ ἰξῶδες τοῦ συστήματος διογκούμενα. Ἀντιθέτως *λυόφοβα* (ἢ *ὕδρόφοβα* ἐφ' ὅσον τὸ μέσον διασπορᾶς εἶναι τὸ ὕδωρ) ὀνομάζονται τὰ κολλοειδῆ, τῶν ὁποίων τὰ ἐν διασπορᾷ τεμαχίδια δὲν παρουσιάζουν τάσιν προσροφήσεως μορίων ἀπὸ τὸ μέσον τῆς διασπορᾶς.

Χαρακτηριστικὴ ιδιότης τῶν κολλοειδῶν εἶναι ὅτι τὰ ἐν διασπορᾷ τεμαχίδια δὲν καθιζάνουν, ἀλλὰ παραμένουν σταθερὰ ἐν αἰωρήσει ἐντὸς τοῦ μέσου διασπορᾶς. Αὐτὸ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ ὡς ἄνω τεμαχίδια εἶναι ἠλεκτρικῶς φορτισμένα ὁμωνύμως, με ἀποτέλεσμα

νά άπωθοῦνται άμοιβαίως καί νά έμποδίζεται ή συσσωμάτωσίς των πρὸς μεγαλύτερα καί βαρύτερα τεμαχίδια.

Ἡ συσσωμάτωσις καί καθίζησις τῶν τεμαχιδίων τῶν κολλοειδῶν ὀνομάζεται *κροκίδωσις* ἢ *θρόμβωσις* αὐτῶν. Ἡ κροκίδωσις έπι-τυγχάνεται μέ διαφόρους μεθόδους, αἱ ὁποῖαι άποβλέπουν εἰς τήν έξουδετέρωσιν τοῦ ηλεκτρικοῦ φορτίου τῶν τεμαχιδίων.

Ἐφ' ὅσον τά τεμαχίδια τῶν κολλοειδῶν φέρουν τὸ αὐτὸ φορτίον, κατὰ τήν διαβίβασιν ηλεκτρικοῦ ρεύματος μέσω τοῦ κολλοειδοῦς συστήματος, τά τεμαχίδια αὐτοῦ ὀδεύουν ὅλα εἰς τὸν ἴδιον πόλον. Τὸ φαινόμενον ὀνομάζεται *ήλεκτροφόρησις*.

Ἡ τεχνολογική ἀλλά καί ή βιολογική σημασία τῶν κολλοειδῶν εἶναι πάρα πολὺ μεγάλη. Ἐπὶ παραδειγματι πλείστα ὅσαι χημικαὶ κατεργασίαι, ὅπως ή έπεξεργασία τῶν δερμάτων, ή βαφή ὑφασμάτων, ή πήξις τῶν κονιαμάτων κ.ά., ὀφείλονται εἰς τήν κροκίδωσιν κολλοειδῶν συστημάτων.

Ἀφ' έτέρου πλείστα βιολογικά φαινόμενα συνδέονται μέ κολλοειδῆ συστήματα. Ὡς γνωστὸν δέ τὰ κύτταρα (ζωικά καί φυτικά) περιέχουν κολλοειδῆ, εἰς τήν βαθμιαίαν κροκίδωσιν τῶν ὁποίων ὀφείλεται ή γήρανσις τῶν κυττάρων.

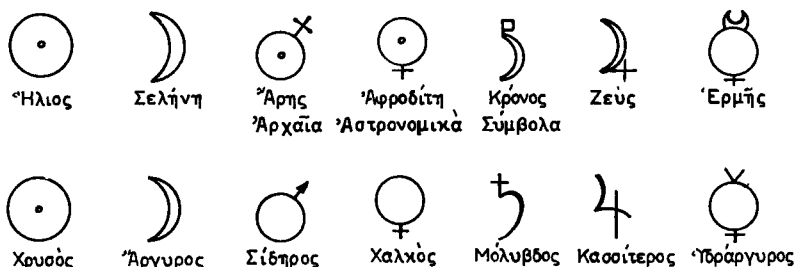
Τέλος σημαντική εἶναι καί ή σημασία τῶν κολλοειδῶν συστημάτων εἰς τήν γεωργίαν, καθ' ὅσον τὸ εὐφορον ἢ τὸ άγονον τῶν έδαφῶν έξαρτᾶται ἐν πολλοῖς ἀπὸ τήν παρουσίαν εἰς αὐτά κολλοειδῶν, τὰ ὁποῖα συγκρατοῦν ὕδωρ καί τὸ παρέχουν εἰς τὰ φυτὰ κατὰ τὰς περιόδους ξηρασίας.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 9

ΣΥΜΒΟΛΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ. ΧΗΜΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΧΗΜΙΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

9 · 1 Σύμβολα τῶν στοιχείων.

Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τῶν ἀλχημιστῶν ἀπεδόθησαν διάφορα σύμβολα εἰς τὰ γνωστὰ τότε χημικὰ στοιχεῖα. Πρὸς τοῦτο ἐχρησιμοποιοῦντο γενικῶς διάφορα ἀστρονομικὰ σύμβολα τῶν ἀρχαίων Αἰγυπτίων καὶ Ἑλλήνων. Οὕτω π.χ. ὁ χρυσὸς παρίστατο διὰ τοῦ συμβόλου τοῦ ἡλίου, ὁ ἄργυρος διὰ τοῦ συμβόλου τῆς σελήνης, ὁ σίδηρος διὰ τοῦ συμβόλου τοῦ Ἄρεως κ.ο.κ. (σχ. 9 · 1 α). Βραδύτερον ὁ Dalton



Σχ. 9 · 1 α.

Συμβολικὴ παράστασις τῶν στοιχείων κατὰ τὸν 16ον καὶ 17ον αἰῶνα.

Ὁξυγόνον	○	Ἀζωτον	Ⓜ	Χαλκός	☉	Νάτριον	Ⓢ
Ἵδρωγόνον	⊙	Θεῖον	⊖	Ἵδράργυρος	☿	Κάλιον	Ⓟ
Ἀνθραξ	●	Ἀργυρος	☿	Μόλυβδος	♄	Χρυσός	☼

Σχ. 9 · 1 β.

Σύμβολα τῶν στοιχείων χρησιμοποιηθέντα ὑπὸ τοῦ Dalton.

ἐχρησιμοποίησε διὰ τὸν συμβολισμόν τῶν στοιχείων κύκλους μὲ ἰδιαιτέρα χαρακτηριστικὰ δι' ἓν ἕκαστον στοιχεῖον (σχ. 9 · 1 β). Ὁ συμβολισμὸς ὅμως αὐτὸς τοῦ Dalton ἦτο δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῇ μόνον διὰ τὰς ἀπλουστεράς ἐνώσεις. Ὁ συμβολισμὸς, τὸν ὁποῖον χρησιμοποιοῦμεν σήμερον καὶ ὁ ὁποῖος συνίσταται εἰς τὸ ἀρχικὸν γράμμα

τῆς λατινικῆς ὀνομασίας τῶν στοιχείων, ὀφείλεται εἰς τὸν Berzelius. Ὅταν ὑπάρχουν περισσότερα τοῦ ἑνὸς στοιχεῖα, τῶν ὁποίων τὸ ὄνομα ἀρχίζει ἀπὸ τὸ ἴδιον γράμμα, χρησιμοποιεῖται ἐκτὸς ἀπὸ τὸ ἀρχικὸν γράμμα καὶ ἓν τῶν ἐπομένων γραμμάτων τῆς ὀνομασίας τοῦ στοιχείου. Οὕτω π.χ. διὰ τοῦ N παρίσταται τὸ ἄζωτον, διὰ τοῦ Ni τὸ νικέλιον, διὰ τοῦ Ne τὸ νέον, διὰ τοῦ Na τὸ νάτριον, διὰ τοῦ Nd τὸ νεοδύμιον, διὰ τοῦ Nb τὸ νιόβιον, διὰ τοῦ Np τὸ ποσειδώνιον καὶ διὰ τοῦ No τὸ νομπέλιον.

Συμφώνως πρὸς τὸν συμβολισμόν αὐτὸν τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου δὲν ἔχει μόνον ποιοτικὴν ἔννοιαν ἀλλὰ καὶ ποσοτικὴν. Τὸ σύμβολον δηλαδὴ ἐκάστου στοιχείου, ἐκτὸς τοῦ ὀνόματος αὐτοῦ, παριστᾷ ἓν ἄτομον ἐκ τοῦ στοιχείου καὶ τόσα μέρη βάρους ἔξ αὐτοῦ, ὅσον εἶναι τὸ ἀτομικὸν βάρος του.

9.2 Χημικοὶ τύποι.

Κατ' ἀνάλογον πρὸς τὰ στοιχεῖα τρόπον συμβολίζονται καὶ αἱ χημικαὶ ἐνώσεις διὰ τῶν χημικῶν τύπων. Αὐτοὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ τὰ σύμβολα τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα συμμετέχουν εἰς τὴν κατασκευὴν τῆς ἐνώσεως. Τὰ σύμβολα συνοδεύουν ἀριθμοὶ - δείκται ἐκφράζοντες τὴν ἀναλογίαν ἀτόμων, ὑπὸ τὴν ὁποίαν τὰ ἐν λόγω στοιχεῖα συμμετέχουν εἰς τὴν κατασκευὴν τῆς ἐνώσεως. Οὕτω π.χ. ὁ τύπος τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος HNO_3 δηλοῖ ὅτι τὸ μόριον τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν ἄτομον ὕδρογόνου, ἓν ἄτομον ἄζωτου καὶ τρία ἄτομα ὀξυγόνου. Ὁ τύπος τοῦ χλωριούχου ἁσβεστίου CaCl_2 δηλοῖ ὅτι τὸ στερεὸν χλωριούχον ἁσβέστιον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἁσβέστιον καὶ χλωρίου ὑπὸ ἀναλογίαν ἑνὸς ἰόντος ἁσβεστίου (Ca^{++}) πρὸς δύο ἰόντα χλωρίου (Cl^-).

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω, ὁ τύπος μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως ἐκφράζει τόσα μέρη βάρους ἐκ τῆς ἐνώσεως, ὅσον εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν ὅλων τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ὁ τύπος περιλαμβάνει.

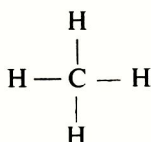
Τοὺς τύπους τῶν χημικῶν ἐνώσεων διακρίνομεν εἰς ἐμπειρικοὺς, μοριακοὺς, συντακτικοὺς, στερεοχημικοὺς καὶ ἠλεκτρονικοὺς.

Ἡ ἐμπειρικὸς ὀνομάζεται ὁ τύπος, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει μόνον τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὴν ἔνωσιν καὶ τὴν ἀναλογίαν, ὑπὸ τὴν ὁποίαν συμμετέχουν εἰς τὴν κατασκευὴν τῆς ἐνώσεως. Π.χ. ὁ ἐμπειρικὸς τύπος τῶν κεκορεσμένων ὕδρογονανθράκων εἶναι $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$

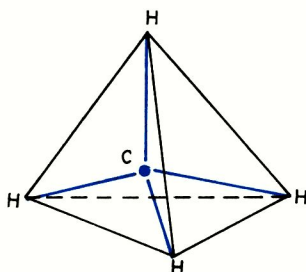
καὶ ἐκφράζει ὅτι οἱ κεκορεσμένοι ὑδρογονάνθρακες ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀνθρακαὶ ὑδρογόνου ὑπὸ ἀναλογίαν n ἀτόμων ἀνθρακος πρὸς $2n + 2$ ἄτομα ὑδρογόνου.

Μοριακὸς ὀνομάζεται ὁ τύπος, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει ὄχι μόνον τὸ εἶδος καὶ τὴν ἀναλογίαν τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα συμμετέχουν εἰς τὴν κατασκευὴν τῆς ἐνώσεως, ἀλλὰ καὶ τὸν ἀκριβῆ ἀριθμὸν αὐτῶν εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως. Π.χ. ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ μεθανίου CH_4 ἐκφράζει ὅτι τὸ μόριον τοῦ μεθανίου ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν ἄτομον ἀνθρακος καὶ τέσσαρα ὑδρογόνου.

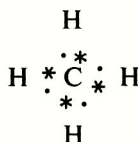
Συντακτικὸς ὀνομάζεται ὁ τύπος, ὁ ὁποῖος πλὴν τῶν ὅσων ἐκφράζουν οἱ προηγούμενοι τύποι, ἐκφράζει καὶ τὸν τρόπον συνδέσεως τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως. Οὕτω π.χ. ὁ συντακτικὸς τύπος τοῦ μεθανίου (σχ. 9 · 2 α) ἐκφράζει ὅτι τὸ ἄτο-



Σχ. 9 · 2 α.



Σχ. 9 · 2 β.



Σχ. 9 · 2 γ.

Τετράεδρον ἀνθρακος - στερεοχημικὸς τύπος τοῦ μεθανίου.

μον τοῦ ἀνθρακος τοῦ μορίου αὐτοῦ εἶναι κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἠνωμένον μὲ κάθε ἓν ἀπὸ τὰ τέσσαρα ἄτομα ὑδρογόνου του.

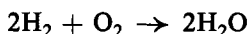
Στερεοχημικὸς ὀνομάζεται ὁ τύπος, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον τὰ ἄτομα τοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως εἶναι διατεταγμένα εἰς τὸν χῶρον τὸν κατεχόμενον ἀπὸ τὸ μόριον αὐτό. Οὕτω π.χ. ὁ στερεοχημικὸς τύπος τοῦ μεθανίου (σχ. 9 · 2 β) ἐκφράζει ὅτι εἰς τὸ μόριον αὐτοῦ τὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα τὸ ἀποτελοῦν, εἶναι διατεταγμένα οὕτως, ὥστε ὁ ἀνθραξ νὰ κατέχη τὸ κέντρον ἑνὸς κανονικοῦ τετραέδρου, τὰ δὲ τέσσαρα ὑδρογόνα τὰς τέσσαρας κορυφὰς αὐτοῦ.

Ἡλεκτρονικὸς ὀνομάζεται ὁ τύπος, ὁ ὁποῖος παριστᾷ τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὁποῖον εἶναι κατανεμημένα μετὰξὺ τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀπαρτίζουν τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως, τὰ ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτε-

ρικήσ στιβάδος αὐτῶν. Οὕτω π.χ. ὁ ἠλεκτρονικός τύπος τοῦ μεθανίου (σχ. 9 · 2 γ) ἐκφράζει ὅτι τὰ τέσσαρα ἠλεκτρόνια τῆς ἐξωτάτης στιβάδος τοῦ ἄνθρακος (*) καὶ τὸ μοναδικὸν ἠλεκτρόνιον (·) κάθε ἀτόμου ὕδρογόνου εὐρίσκονται ἀνὰ ζεύγη (*) μεταξύ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος καὶ κάθε ἀτόμου ὕδρογόνου.

9.3 Χημικαί ἐξισώσεις.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ στοιχεῖα καὶ τὰς χημικὰς ἐνώσεις καὶ αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις παρίστανται διὰ τῶν χημικῶν ἐξισώσεων. Αὗται περιλαμβάνουν τὰ σύμβολα τῶν στοιχείων καὶ τοὺς χημικοὺς τύπους τῶν ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι συμμετέχουν εἰς τὸ φαινόμενον, ποὺ ἀντιπροσωπεύει ἡ χημικὴ ἀντίδρασις. Πρέπει νὰ τονισθῇ ἰδιαιτέρως ὅτι ἡ χημικὴ ἐξίσωσις ἔχει καὶ ποσοτικὴν ἔννοιαν, δηλαδὴ ἀποτελεῖ ἔκφρασιν τοῦ νόμου διατηρήσεως τῆς μάζης καὶ τῶν ἄλλων νόμων, βάσει τῶν ὁποίων συντελοῦνται αἱ χημικαὶ μεταβολαί. Οὕτω τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων καὶ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ἐνώσεων εἰς τὸ ἀριστερὸν σκέλος τῆς χημικῆς ἐξισώσεως, τὸ ὁποῖον συμβολίζει τὰ ἀντιδρῶντα σώματα, εἶναι ἴσον πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν στοιχείων καὶ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ἐνώσεων εἰς τὸ δεξιὸν σκέλος τῆς ἐξισώσεως, τὸ ὁποῖον συμβολίζει τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Ἐπὶ πλέον προκειμένου περὶ ἀντιδράσεων μεταξύ ἀερίων, ἡ χημικὴ ἐξίσωσις παριστᾷ καὶ τὴν ἀναλογίαν τῶν ὀγκων τῶν ἀερίων εἰς τὰ ἀρχικὰ καὶ τελικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω π.χ. ἡ ἀντίδρασις συνθέσεως τοῦ ὕδατος:



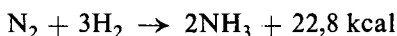
ἐκφράζει ὅτι 2 γραμμομόρια ὕδρογόνου (4 g) ἀντιδρῶν μετ' ἑν γραμμομόριον ὀξυγόνου (32 g) καὶ παρέχουν δύο γραμμομόρια ὕδατος (36 g)· ἐπίσης ὅτι 2 ὀγκοὶ ὕδρογόνου ἐνοῦνται μετ' ἑνα ὀγκον ὀξυγόνου πρὸς σχηματισμὸν 2 ὀγκων ὕδρατμῶν.

9.4 Θερμοχημικαί ἐξισώσεις.

Ὅπως ἀνεφέρθη εἰς τὸ περὶ φυσικῶν καὶ χημικῶν μεταβολῶν Κεφάλαιον, κάθε χημικὸν φαινόμενον, δηλαδὴ κάθε χημικὴ ἀντίδρασις, συνοδεύεται μετ' ἀναβολὴν τῆς ἐνεργείας τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων. Ἡ μεταβολὴ αὕτη εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων ἐκδηλοῦται

ὡς ἔκλυσις ἢ ἀπορρόφησης θερμότητος. Τὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν μὲ ἔκλυσιν θερμότητος, ὀνομάζομεν *ἐξωθέρμους*, ἐνῶ τὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν μὲ ἀπορρόφησην θερμότητος, ὀνομάζομεν *ἐνδοθέρμους*. Μὲ τὸν ὑπολογισμόν τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται ἢ ἀπορροφεῖται κατὰ τὰς χημικὰς μεταβολάς, ἀσχολεῖται εἰδικὸς κλάδος τῆς χημείας, ἡ *Θερμοχημεία*.

Λόγω τῶν ἀνωτέρω ἀναφερθέντων, εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι ἀπαραίτητον αἱ χημικαὶ ἐξισώσεις νὰ περιλαμβάνουν καὶ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνεργείας, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τὴν ὁποίαν συμβολίζουν. Αὐτὸ πραγματοποιεῖται μὲ τὴν ἀναγραφὴν τοῦ ποσοῦ τῆς ἐκλυομένης ἢ ἀπορροφουμένης θερμότητος. Αἱ ἐξισώσεις αὗται ὀνομάζονται *θερμοχημικαί*. Οὕτω π.χ. ἡ θερμοχημικὴ ἐξίσωσις συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας:



ἐκφράζει ὅτι κατὰ τὴν σύνθεσιν δύο γραμμομορίων ἀμμωνίας ἀπὸ ἓν γραμμομόριον ἀζώτου καὶ τρία γραμμομόρια ὕδρογόνου ἐλευθεροῦται ποσὸν θερμότητος ἴσον πρὸς 22,8 kcal.

ΕΥΡΕΣΙΣ ΤΟΥ ΕΜΠΕΙΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

10 · 1 Εύρεσις τῶν χημικῶν τύπων.

Διὰ τὴν εὕρεσιν τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου μιᾶς χημικῆς ἐνώσεως εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν σύστασιν τῆς. Δηλαδή τὸ εἶδος τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα τὴν ἀποτελοῦν, καὶ τὴν κατὰ βάρους ἀναλογίαν των.

Διὰ τὸν καθορισμὸν ὁμῶς τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου πρέπει νὰ εὕρωμεν τὴν ἀναλογίαν τῶν ἀτόμων ὑπὸ τὴν ὁποίαν εἶναι κατεσκευασμένη ἡ ἔνωσις. Πρὸς τοῦτο ἐργαζόμεθα ὡς ἀκολούθως:

Τὴν κατὰ βάρους σύστασιν, ἀνεξαρτήτως τοῦ ἐὰν εἶναι ἐκπεφρασμένη ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν ἢ ὑπὸ οἵανδήποτε ἄλλῃν ἀριθμητικὴν ἀναλογίαν, τὴν μετατρέπομεν εἰς ἀναλογίαν γραμμοατόμων διαιροῦντες τὰ σχετικὰ βάρη τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὴν ἔνωσιν, διὰ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀτομικῶν βαρῶν.

Ἐν συνεχείᾳ μετατρέπομεν τὴν εὑρεθεῖσαν σχέσιν γραμμοατόμων εἰς ἀπλουστέραν διαιροῦντες διὰ τοῦ μικροτέρου ἐκ τῶν μελῶν τῆς. Ἐὰν ἡ προκύπτουσα ἀπλουστέρα σχέσηις ἀτόμων δὲν εἶναι ἀκεραία, τότε τὴν μετατρέπομεν εἰς ἀκεραίαν πολλαπλασιάζοντες ἐπὶ τὸ ἐλάχιστον κοινὸν πολλαπλάσιον, δηλαδή, ἐπὶ τὸν μικρότερον ἀριθμὸν, ὁ ὁποῖος καθιστᾷ τὴν σχέσιν ἀκεραίαν.

Οἱ προκύπτοντες ἀκεραῖοι ἀριθμοὶ θὰ ἀντιπροσωπεύουν τὸν σχετικὸν ἀριθμὸν ἀτόμων ἐκάστου στοιχείου εἰς τὴν ἔνωσιν.

Ἔστω π.χ. ὅτι ζητεῖται ὁ ἐμπειρικός τύπος τοῦ μεθανίου, τοῦ ὁποῖου ἡ ἀνάλυσις παρέχει ὅτι ἀποτελεῖται ἀπὸ 75 % ἄνθρακα καὶ 25 % ὑδρογόνον. Διαιροῦντες τὰ σχετικὰ βάρη τοῦ ἄνθρακος καὶ τοῦ ὑδρογόνου διὰ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν των εὐρίσκομεν τὴν σχέσιν ἄνθρακος καὶ ὑδρογόνου εἰς τὸ μῶριον τοῦ μεθανίου:

$$C = \frac{75}{12} = 6,25 \quad \text{καὶ} \quad H = \frac{25}{1} = 25$$

Ἀκολούθως εὐρίσκομεν τὴν ἀπλουστέραν σχέσιν γραμμοατόμων διαιροῦντες διὰ τοῦ μικροτέρου, δηλαδή διὰ τοῦ 6,25.

$$C = \frac{6,25}{6,25} = 1 \quad \text{καὶ} \quad H = \frac{25}{6,25} = 4$$

Κατὰ συνέπειαν ἡ ἀναλογία ἀτόμων ἄνθρακος, ὑδρογόνου εἰς τὸ μόριον τοῦ μεθανίου εἶναι 1 : 4 καὶ ὥς ἐκ τούτου ὁ ἐμπειρικός τύπος τοῦ μεθανίου θὰ εἶναι $(CH_4)_n$.

Ὡς ἀνεφέρθη, τὴν αὐτὴν ὁδὸν θὰ ἀκολουθήσωμεν καὶ ἐὰν ἡ διδομένη κατὰ βάρος σύστασις δὲν εἶναι ἑκατοστιαία, ἀλλὰ ἐκφράζεται ὑπὸ οἰανδήποτε ἀριθμητικὴν σχέσιν.

Ἔστω π.χ. ὅτι ζητεῖται ὁ ἐμπειρικός τύπος τοῦ ὀξειδίου τοῦ μολύβδου, τὸ ὁποῖον σχηματίζεται διὰ συνενώσεως 93,04 g μολύβδου μὲ 9,60 g ὀξυγόνου. Διαιροῦντες τὰ σχετικὰ βάρη τοῦ μολύβδου καὶ ὀξυγόνου διὰ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν των (207,21 καὶ 16 ἀντιστοίχως) εὐρίσκομεν τὴν σχέσιν γραμμοατόμων μολύβδου καὶ ὀξυγόνου:

$$Pb = \frac{93,04}{207,21} = 0,449 \quad \text{καὶ} \quad O = \frac{9,60}{16} = 0,6$$

Ἀκολουθῶς διαιροῦντες διὰ τοῦ μικροτέρου εὐρίσκομεν τὴν ἀπλουστέραν σχέσιν γραμμοατόμων, δηλαδή:

$$Pb = \frac{0,449}{0,449} = 1 \quad \text{καὶ} \quad O = \frac{0,6}{0,449} = 1,333$$

Ἐπειδὴ ἡ εὑρεθεῖσα σχέσις δὲν εἶναι ἀκεραία, τὴν πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ 3, ὁπότε μετατρέπεται εἰς τὴν ἀπλουστέραν ἀκεραίαν σχέσιν, δηλαδή:

$$Pb = 1 \times 3 = 3 \quad \text{καὶ} \quad O = 1,333 \times 3 \simeq 4$$

Κατὰ συνέπειαν ἡ ἀναλογία ἀτόμων μολύβδου καὶ ὀξυγόνου εἰς τὸ ὀξείδιον τοῦ μολύβδου εἶναι 3 : 4 καὶ ὥς ἐκ τούτου ὁ ἐμπειρικός τύπος του θὰ εἶναι $(Pb_3O_4)_n$.

Διὰ τὸν ὑπολογισμόν τοῦ μοριακοῦ τύπου μιᾶς ἐνώσεως πρέπει πλὴν τῆς ποιοτικῆς καὶ ποσοτικῆς συστάσεως (αἱ ὁποῖαι θὰ ἐπιτρέψουν τὸν καθορισμὸν τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου) νὰ εἶναι γνωστὸν καὶ τὸ μοριακὸν βάρος ἢ νὰ παρέχωνται δεδομένα, ἀπὸ τὰ ὁποῖα νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς του.

Ἐφ' ὅσον εἶναι γνωστὸς ὁ ἐμπειρικός τύπος καὶ τὸ μοριακὸν βάρος, τότε ἄθροίζομεν τὰ ἀτομικὰ βάρη ὅλων τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα περιλαμβάνει ὁ ἐμπειρικός τύπος, καὶ τὸ ἄθροισμα ἐξισοῦται πρὸς τὸ

μοριακὸν βάρος. Ἀπὸ τὴν προκύπτουσιν δὲ ἐξίσωσιν εἶναι δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀγνώστου v τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου, δηλαδὴ τοῦ ἀκριβοῦς ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων εἰς τὸ μόριον τῆς ἐνώσεως.

Ἔστω π.χ. ὅτι ζητεῖται ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τοῦ ὁποίου ὁ ἐμπειρικός τύπος εἶναι $(\text{HO})_v$ καὶ τὸ μοριακὸν βάρος ἴσον πρὸς 34. Βάσει τῶν προαναφερθέντων θὰ πρέπει:

$$v \cdot 1 + v \cdot 16 = 17v = 34 \quad \eta \quad v = \frac{34}{17} = 2$$

ἐπομένως ὁ μοριακὸς τύπος τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου θὰ εἶναι H_2O_2 .

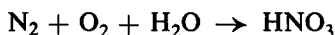
10·2 Ὑπολογισμὸς χημικῶν ἐξισώσεων.

Ὡς ἀνεφέρθη, ἡ χημικὴ ἐξίσωσις παριστᾷ ἐν χημικὸν φαινόμενον. Ἀναφέρει τὰ ἀντιδρῶντα σώματα, στοιχεῖα ἢ χημικὰς ἐνώσεις εἰς τὸ ἀριστερὸν σκέλος αὐτῆς καὶ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως, στοιχεῖα ἢ χημικὰς ἐνώσεις εἰς τὸ δεξιόν. Ταυτοχρόνως ἐκφράζει τὴν ἀναλογίαν τῶν βαρῶν καὶ ὄγκων μεταξὺ τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως.

Διὰ τὴν ἀναγραφὴν συνεπῶς μιᾶς χημικῆς ἐξισώσεως πρέπει ἀπαραιτήτως νὰ γνωρίζωμεν τὰ ἀντιδρῶντα σώματα καὶ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ γραφὴ αὐτῶν εἰς τὰ ἀντίστοιχα σκέλη τῆς χημικῆς ἐξισώσεως πρέπει νὰ συνοδεύεται ἀπὸ καταλλήλους συντελεστάς, ὥστε τὸ σύνολον τῶν ἀτόμων ἐκάστου στοιχείου εἰς τὰ ἀντιδρῶντα σώματα νὰ εἶναι ἴσον πρὸς τὰ ἅτομα τοῦ ἰδίου στοιχείου εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν τῆς ἐξισώσεως διευκολύνει ἡ γνῶσις τῆς φύσεως τῆς ἀντιδράσεως, ἢ ὁποία λαμβάνει χώραν, ὡς π.χ. ὀξειδοαναγωγή, ἐξουδετέρωσις κ.λπ.

Εἶναι βεβαίως δυνατὸς καὶ ὁ ἀλγεβρικός τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν μιᾶς ἀντιδράσεως, ἂν καὶ ὁ τρόπος αὐτὸς δὲν εἶναι πάντοτε ὁ ἀπλούστερος.

Ἔστω π.χ. ὅτι ζητεῖται ὁ ὑπολογισμὸς τῶν συντελεστῶν τῆς ἀντιδράσεως συνθέσεως νιτρικοῦ ὀξέος ἐξ ἀζώτου, ὀξυγόνου καὶ ὕδατος:



Ἔστω ὅτι οἱ συντελεσταὶ τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως εἶναι x , y , z καὶ ω ἀντιστοίχως, δηλαδὴ:



Τότε θὰ πρέπει νὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις, αἱ ὁποῖαι ἐκφράζουν τὴν ἰσότητα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων ἐκάστου στοιχείου εἰς τὸ ἀριστερὸν καὶ δεξιὸν σκέλος τῆς ἐξισώσεως, δηλαδή:

$$\text{Διὰ τὸ ὕδρογόνον} \quad 2z = \omega$$

$$\text{Διὰ τὸ ἄζωτον} \quad 2x = \omega$$

$$\text{Διὰ τὸ ὀξυγόνον} \quad 2y + z = 3\omega$$

Προκύπτει ἐπομένως σύστημα ἐξισώσεων μὲ ἓνα ἄγνωστον ἐπὶ πλεόν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐξισώσεων. Ἐκ τοῦ συστήματος αὐτοῦ εὐρίσκουμεν τὰς τιμὰς τῶν τριῶν ἀγνώστων συναρτήσας τοῦ ἑνός, π.χ. τοῦ ω , ὁπότε θὰ ἔχωμεν:

$$z = x = \frac{\omega}{2} \quad \text{καὶ} \quad y = \frac{5\omega}{4}$$

Ἀκολουθῶς εἰς τὸ ω δίδομεν τὴν μικροτέραν ἀκεραίαν τιμὴν, ἥ ὁποία νὰ καθιστᾷ τὰς τιμὰς καὶ τῶν ὑπολοίπων ἀγνώστων ἀκεραίας. Ἐν προκειμένῳ ἡ τιμὴ αὕτῃ εἶναι $\omega = 4$, ὁπότε θὰ εἶναι $x = z = 2$ καὶ $y = 5$, ἡ δὲ ἐξίσωσις λαμβάνει τὴν μορφήν:



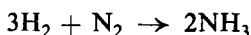
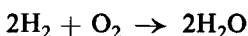
ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 11

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ — ΤΑΧΥΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΗΡΕΑΖΟΝΤΕΣ ΑΥΤΗΝ

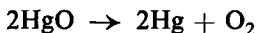
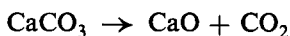
11 · 1 Ἡ χημικὴ ἀντίδρασις.

Ὡς χημικὴν ἀντίδρασιν χαρακτηρίζομεν, ὡς γνωστόν, κάθε χημικὸν φαινόμενον. Κατὰ τρόπον γενικὸν τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις διακρίνομεν εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας κατηγορίας:

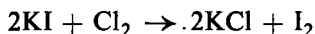
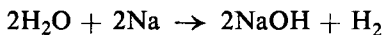
1) *Σύνθεσις*. Περιλαμβάνει ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δύο ἢ περισσότερα στοιχεῖα ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς σώματος, ὡς π.χ. ἡ ἀντίδρασις συνθέσεως ὕδατος ἀπὸ ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου καὶ ἡ ἀντίδρασις συνθέσεως ἀμμωνίας ἀπὸ ὕδρογόνου καὶ ἄζωτου:



2) *Ἀποσύνθεσις*. Περιλαμβάνει τὰς ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας μία χημικὴ ἔνωσις διασπᾶται εἰς ἀπλουστεράς ἐνώσεις ἢ εἰς τὰ στοιχεῖα, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται. Π.χ. ἡ διὰ θερμάνσεως διάσπασις τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξβεστίου εἰς ὀξειδίου τοῦ ὀξβεστίου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ ἡ διάσπασις τοῦ ὀξειδίου τοῦ ὑδραργύρου εἰς ὑδράργυρον καὶ ὀξυγόνο:



3) *Ἀπλὴ ἀντικατάστασις ἢ ὑποκατάστασις*. Περιλαμβάνει ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἐν στοιχείῳ ἀντικαθιστᾷ ἄλλο εἰς τὴν ἐνώσιν του. Π.χ. ἡ ἀντικατάστασις τοῦ ὕδρογόνου τοῦ ὕδατος ἀπὸ μεταλλικὸν νάτριον καὶ ἡ ἀντικατάστασις τοῦ ἰωδίου τοῦ ἰωδιούχου καλίου ἀπὸ χλώριον:



4) *Διπλὴ ἀντικατάστασις*. Περιλαμβάνει ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας λαμβάνει χώραν μεταξὺ δύο χημικῶν ἐνώσεων ἀνταλλαγὴ πε-

ρισσοτέρων του ενός ατόμων ή ριζών, ως π.χ. κατά την επίδρασιν του θειικού οξέος επί χλωριούχου νατρίου:



Τὰς ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ἀναλόγως τοῦ εἶδους τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα συμμετέχουν εἰς αὐτάς, διακρίνομεν:

α) Εἰς *μοριακάς*, ὅταν τὰ ἀντιδρῶντα σώματα εἶναι ὑπὸ μορφήν μορίων καὶ

β) εἰς *ιονικάς*, ὅταν τὰ ἀντιδρῶντα σώματα εἶναι ὑπὸ μορφήν ἰόντων.

Ἀναλόγως τῆς μεταβολῆς τοῦ σθένους τῶν ατόμων, ἐξ ἄλλου, τὰ ὁποῖα συμμετέχουν εἰς τὰς ἀντιδράσεις (εἰς τὰς περιπτώσεις βεβαίως κατὰ τὰς ὁποίας λαμβάνει χώραν αὐτοῦ τοῦ εἶδους ἢ μεταβολῆς), διακρίνομεν τὰς ἀντιδράσεις εἰς *ὀξειδωτικάς* καὶ εἰς *ἀναγωγικάς*.

11.2 Ταχύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως.

Πλεῖσται ἀντιδράσεις, ἰδιαίτερώς τῆς Ἀνοργάνου Χημείας, λαμβάνουν χώραν ταχύτατα, ὥστε εἶναι ἀδύνατον νὰ παρακολουθησώμεν τὴν πορείαν των, ὡς π.χ. ἡ καύσις ἐνὸς ἀερίου, ἡ ἔκρηξις τῆς πυρίτιδος κ.ἄ.

Ὑπάρχουν ἐπίσης ἄλλαι ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν τόσον βραδέως, ὥστε νὰ θεωροῦνται πρακτικῶς ἀπραγματοποίητοι. Ἐκτὸς τῶν δύο αὐτῶν ἀκραίων περιπτώσεων, πολλαὶ ἀντιδράσεις τόσον εἰς τὴν Ἀνόργανον Χημείαν (ὡς π.χ. ἡ σκωρίασις τοῦ σιδήρου, ἡ σύνθεσις ὕδροϊωδίου ἐξ ὕδρογόνου καὶ ἰωδίου) ὥσον καὶ εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν (ὡς π.χ. ἡ ἐστεροποίησις ἀλκοόλης καὶ οξέος ἢ ἡ ὑδρόλυσις τῶν σακχάρων) λαμβάνουν χώραν σχετικῶς βραδέως, δηλαδὴ κατὰ μίαν ταχύτητα, ἢ ὁποῖα εἶναι δυνατὸν νὰ μελετηθῇ.

Ταχύτητα μιᾶς ἀντιδράσεως ὀνομάζομεν τὴν μεταβολὴν τῆς συγκέντρωσεως τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων ἢ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Ἐὰν δηλαδὴ ὑποθέσωμεν ὅτι εἰς δοθεῖσαν στιγμὴν ἢ συγκέντρωσις ἐνὸς τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων εἶναι 2 moles ἀνὰ λίτρον καὶ ὅτι μετὰ παρέλευσιν 1 sec ἡ συγκέντρωσις αὐτὴ μετεβλήθη εἰς 1,8 moles ἀνὰ λίτρον, δηλαδὴ ἡλαττώθη κατὰ 0,2 mole ἀνὰ λίτρον, ἔπεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἴση πρὸς 0,2 mole ἀνὰ sec.

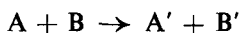
Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως γίνεται συνήθως διὰ φυσικῶν μεθόδων, αἱ ὁποῖαι πλεονεκτοῦν τῆς χημικῆς μεθόδου.

Αἱ φυσικαὶ μέθοδοι στηρίζονται εἰς τὴν μέτρησιν, κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, μιᾶς φυσικῆς ιδιότητος καταλλήλως ἐπιλεγείσης (ὡς π.χ. ἡ πυκνότης, ἡ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, τὸ pH, ἡ ἀπορρόφησης φωτός, ὁ δείκτης διαθλάσεως κ.ἄ.). Ἡ τιμὴ αὐτῆς τῆς φυσικῆς ιδιότητος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Αἱ φυσικαὶ μέθοδοι ἔχουν τὸ πλεονέκτημα ὅτι ἐπιτρέπουν, χωρὶς μεταβολὴν τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος, τὴν συνεχῇ μέτρησιν τῆς ἐν λόγω φυσικῆς ιδιότητος καὶ τὴν καταγραφὴν τῆς τιμῆς της μὲ τὴν βοήθειαν εἰδικῶν ὀργάνων.

Ἡ χημικὴ μέθοδος ἐξ ἄλλου συνίσταται εἰς τὴν λήψιν ἀνὰ ὥρισμα χρόνικα διαστήματα μιᾶς πολὺ μικρᾶς ποσότητος (ἐν σχέσει πρὸς τὸ συνολικὸν ποσὸν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων) καὶ τὸν ἐξ αὐτῆς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἐνὸς ἀπὸ τὰ συστατικὰ τοῦ ἀντιδρώντος μίγματος.

Ἡ γραφικὴ παράστασις τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν, δηλαδὴ τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως ἐνὸς τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, μᾶς παρέχει τὴν *καμπύλην τῆς ἀντιδράσεως*.

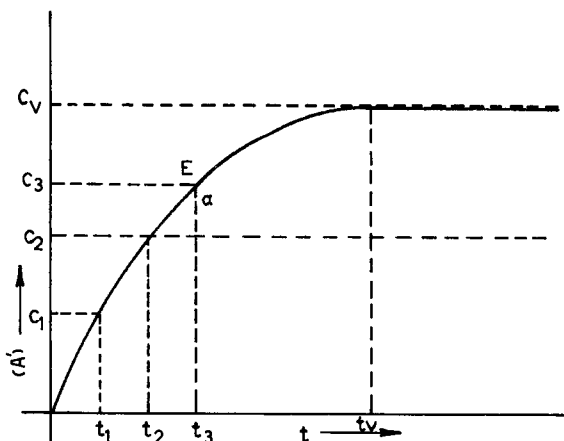
Ἐστω π.χ. ὅτι ἔχομεν τὴν ἀντίδρασιν :



ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν σχετικῶς βραδέως, ὥστε νὰ εἶναι δυνατόν νὰ παρακολουθηθῇ, καὶ ἔστω ὅτι ὑπολογίζομεν τὰς τιμὰς $C_1, C_2, C_3 \dots C_n$ τῆς συγκεντρώσεως ἐνὸς τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, π.χ. τοῦ A' , εἰς τοὺς χρόνους $t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ ἀντιστοιχῶς. Ἡ λαμβανομένη καμπύλη τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ἡ καμπύλη μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως τοῦ A' συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, ἔχει τὴν μορφήν τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 11·2. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς ἐκάστην χρονικὴν στιγμήν, ἔστω π.χ. τὴν t_3 , εἶναι ἴση πρὸς τὴν ἐφαπτομένην τῆς γωνίας α (εφ α). Τὴν γωνίαν α σχηματίζουν ἡ ἐφαπτομένη τῆς καμπύλης εἰς τὸ σημεῖον αὐτῆς E , τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν δοθέντα χρόνον t_3 , καὶ ἡ διὰ τοῦ E παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ χρόνου.

Ὡς φαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος 11·2, ἀρχικῶς (διὰ $t=0$) ἡ

ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγάλη, ἐλαττοῦται δὲ προοδευτικῶς, διὰ νὰ μηδενισθῇ διὰ τὴν τιμὴν C_v , ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς πλήρη μετατροπὴν τοῦ A εἰς A' . Ὁ τρόπος μεταβολῆς τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὸ χρονικὸν διάστημα t_0 ἕως t_v ἐμφαίνεται ἀπὸ τὴν κλίσιν τῆς καμπύλης τῆς ἀντιδράσεως.



Σχ. 11·2.

Καμπύλη παριστῶσα τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως A' συναρτήσει τοῦ χρόνου (καμπύλη τῆς ἀντιδράσεως).

Ὅσον μεγάλη εἶναι ἡ κλίσις τῆς ἐν λόγω καμπύλης, τόσον μεγάλη εἶναι καὶ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως.

11·3 Παράγοντες ἐπηρεάζοντες τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως.

Οἱ παράγοντες, οἱ ὁποῖοι ἐπηρεάζουν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, εἶναι:

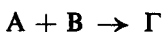
- 1) Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.
- 2) Ἡ θερμοκρασία.
- 3) Αἱ ἀκτινοβολαί.
- 4) Ἡ πίεσις καὶ
- 5) οἱ καταλύτες.

1) *Συγκέντρωσις.* Ἡ ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς μεταξὺ των ἀντιδράσεως, συνοψίζεται ἀπὸ τὸν νόμον ἐπιδράσεως τῆς μάζης, ὁ ὁποῖος διευτυπώθη

από τους Gouldberg και Waag. Συμφώνως προς τον νόμον αυτόν: *η ταχύτης μιᾶς αντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν δρῶσαν μᾶζαν (ἐνεργὸν μᾶζαν) ἐκάστου τῶν αντιδρώντων σωμάτων.*

Ὁ ὅρος *δρῶσα μᾶζα*, ἡ *ἐνεργὸς μᾶζα*, ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως τοῦ σώματος (moles/lit) ὑψωμένης εἰς μίαν ὠρισμένην δύναμιν. Ἡ δύναμις αὕτη ἰσοῦται πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν διακεκριμένων μορίων τοῦ σώματος, τὰ ὅποια μετέχουν εἰς τὴν ἀντίδρασιν.

*Εστω ἐπὶ παραδείγματι ἡ ἀπλῆ ἀντίδρασις:



κατὰ τὴν ὁποίαν ἓν μόριον τοῦ A ἀντιδρᾷ μὲ ἓν μόριον τοῦ B πρὸς σχηματισμὸν τοῦ προϊόντος Γ.

Ἐὰν (A) καὶ (B) εἶναι ἀντιστοίχως αἱ συγκεντρώσεις (ἐκπεφρασμένοι εἰς moles/lit) τῶν A καὶ B, τότε, βάσει τοῦ προαναφερθέντος νόμου, ἡ ταχύτης v τῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ τοῦ A καὶ B θὰ εἶναι :

$$v = K (A) (B)$$

ὅπου K εἶναι σταθερὰ ονομαζομένη *σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως* περιλαμβάνουσα ὅλους τοὺς ἄλλους συντελεστάς, οἱ ὅποιοι ἐπηρεάζουν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, πλὴν τῆς συγκεντρώσεως. Προφανῶς, ἔαν εἰς τὴν ἀνωτέρω ἀντίδρασιν αἱ συγκεντρώσεις τῶν (A) καὶ (B) εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα (δηλ. 1 mole/lit), τότε,

$$v = K$$

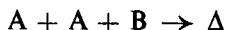
Δηλαδή εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἡ σταθερὰ K τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἰσοῦται ἀριθμητικῶς πρὸς τὴν ταχύτητα, ὑπὸ τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις, ὅταν ἡ συγκέντρωσις ἐκάστου τῶν αντιδρώντων σωμάτων ἰσοῦται πρὸς τὴν μονάδα.

Ἡ προαναφερθεῖσα ἔκφρασις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ($v = K(A)(B)$) λαμβάνει διάφορον μορφήν, ἔαν ὁ ἀριθμὸς τῶν αντιδρώντων μορίων τοῦ A ἢ τοῦ B εἶναι διάφορος, ὡς π.χ. εἰς τὴν ἀντίδρασιν :



εἰς τὴν ὁποίαν δύο μόρια τοῦ A ἀντιδροῦν μὲ ἓν μόριον τοῦ B πρὸς σχηματισμὸν τοῦ Δ.

Ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις δύναται νὰ γραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:



ή όποία δεικνύει ότι ή συγκέντρωσις του A πρέπει νά ύπεισέρχεται δύο φοράς είς τον τύπον της ταχύτητος της αντιδράσεως, δηλαδή:

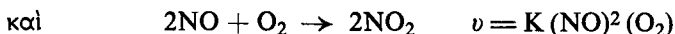
$$v = K (A) (A) (B) \quad \eta \quad v = K (A)^2 (B)$$

Κατά τρόπον ανάλογον, είς την γενικήν περίπτωσιν κατά την όποίαν πρòς σχηματισμόν του προϊόντος της αντιδράσεως, αντιδρούν m μόρια του A με n μόρια του B, ή ταχύτης της αντιδράσεως θα ίσούται πρòς:

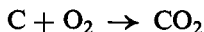
$$v = K (A)^m (B)^n$$

όπου τò (A)^m καί (B)ⁿ αντιστοίχως αντιπροσωπεύουν τὰς ύπό του νόμου τών Gouldberg καί Waag είσαγομένας *δρώσας* ή *ένεργους μάζας* τών σωμάτων A καί B.

Βάσει τών ανωτέρω ή ταχύτης της αντιδράσεως είς την περίπτωσιν της συνθέσεως του ύδροϊωδίου καί είς την περίπτωσιν όξειδώσεως του όξειδίου του άζώτου (NO) θα είναι αντιστοίχως:



Πρέπει νά τονισθί ότι τὰ ανωτέρω αναφερόμενα σχετικώς πρòς την έπίδρασιν της μεταβολής της συγκεντρώσεως τών αντιδρώντων σωμάτων επί της ταχύτητος της αντιδράσεως, δέν ίσχύουν είς την περίπτωσιν κατά την όποίαν μεταξύ τών αντιδρώντων σωμάτων περιλαμβάνονται στερεά σώματα. Δοθέντος ότι τὰ στερεά σώματα αντιδρούν μόνον κατά την επιφάνειαν αυτών, ή ταχύτης αντιδράσεως των έξαρτάται άπό τò μέγεθος της επιφανείας των καί όχι άπό την όλικήν μάζαν των. Ός έκ τούτου, εάν είς μίαν αντίδρασιν ύπάρχουν σώματα στερεά αντιδρώντα με άέρια ή έν διαλύσει σώματα, ή ταχύτης της αντιδράσεως (είς καθωρισμένον βαθμόν κατατμήσεως του στερεού) έξαρτάται μόνον άπό την συγκέντρωσιν του αερίου ή του έν διαλύσει σώματος. Επί παραδείγματι ή ταχύτης της αντιδράσεως καύσεως του άνθρακος:

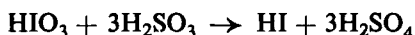


είναι ανάλογος της συγκεντρώσεως μόνον του όξυγόνου, δηλαδή:

$$v = K (O_2)$$

Εἰς τὴν πρᾶξιν κατὰ τὴν μέτρησιν τῆς ταχύτητος διαφόρων ἀντιδράσεων παρατηροῦνται εἰς πλείστας περιπτώσεις ἀποκλίσεις ἐκ τοῦ νόμου ἐπιδράσεως τῆς μάζης. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι αἱ ἀντιδράσεις αὗται λαμβάνουν χώραν κατὰ περισσότερα ἐνδιάμεσα στάδια. Δηλαδή ὁ ὅλος μηχανισμός των δύναται νὰ ὑποδιαιρεθῇ εἰς περισσότερους διαδοχικοὺς ἀπλουστέρους μηχανισμούς. Ὁ νόμος ἐπιδράσεως τῆς μάζης εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἰσχύει δι' ἕνα ἕκαστον τῶν ἀπλουστέρων αὐτῶν μηχανισμῶν, δηλαδή διὰ κάθε μίαν ἀπὸ τὰς ἐπὶ μέρους ἀπλουστέρας ἐνδιαμέσους ἀντιδράσεις, ἀλλὰ ὄχι διὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐν τῷ συνόλῳ της.

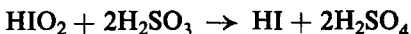
Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ ἀντίδρασις μεταξὺ τοῦ ἰωδικοῦ ὀξέος (HIO_3) καὶ τοῦ θειώδους ὀξέος (H_2SO_3) ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς γενικῆς ἐξίσωσως:



Ἡ μέτρησις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς ἀποδεικνύει ὅτι ἡ ταχύτης δὲν εἶναι ἀνάλογος τῆς τρίτης δυνάμεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ θειώδους ὀξέος, ἀλλὰ τῆς πρώτης δυνάμεως αὐτῆς, γεγονός τὸ ὁποῖον ἐκ πρώτης ὄψεως εἶναι ἀντίθετον πρὸς τὸν νόμον ἐπιδράσεως τῆς μάζης. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν κατὰ δύο στάδια. Κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τὸ ἰωδικὸν ὀξύ (HIO_3) ἀνάγεται βραδέως πρὸς ἰωδιῶδες ὀξύ (HIO_2) κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸ ἰωδιῶδες ὀξύ (HIO_2) ἀντιδρᾷ *ταχύτατα* μὲ τὸ θειῶδες ὀξύ σχηματίζον ὑδροϊώδιον (HI) καὶ θειικὸν ὀξύ:



Εἰς τὴν προκειμένην ἐπομένως περίπτωσιν ἡ παρατηρουμένη ταχύτης ἀντιδράσεως καθορίζεται ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τὴν πρώτην βραδεῖαν ἀντίδρασιν καὶ ὄχι ἀπὸ τὴν δευτέραν, ἡ ὁποία εἶναι πρακτικῶς ἀκαριαία. Βάσει δὲ τοῦ νόμου ἐπιδράσεως τῆς μάζης, εἰς τὴν πρώτην ἀντίδρασιν ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς πρώτης δυνάμεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ θειώδους ὀξέος, ὡς καὶ πειραματικῶς ἀνευρίσκεται.

2) *Θερμοκρασία*. Γενικῶς αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως διπλασιάζεται περίπου ἀνὰ 10°C . Τοῦτο ση-

μαίνει ὅτι ἐὰν ἡ θερμοκρασία, ὑπὸ τὴν ὁποίαν λαμβάνει χώραν μία ἀντίδρασις, αὐξηθῇ κατὰ 200°C , ἡ ταχύτης τῆς γίνεται περίπου 1 000 000 φορές μεγαλύτερα. Δι' αὐτὸν τὸν λόγον συνήθως τὰ πρὸς ἀντίδρασιν σώματα θερμαίνονται. Καὶ εἰς τὴν βιομηχανίαν πολὺ συχνὰ αἱ ἀντιδράσεις πραγματοποιοῦνται εἰς ὑψηλὰς σχετικῶς θερμοκρασίας.

Ἡ τόσον σημαντικὴ ἐπίδρασις τῆς αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι, διὰ τῆς προσφερομένης κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας θερμότητος, λαμβάνει χώραν ἐνεργοποίησις τῶν μορίων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

3) *Ἀκτινοβολίαι*. Πλείστοι χημικαὶ ἀντιδράσεις ἐπηρεάζονται ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ φωτὸς καὶ τῶν διαφόρων ἀκτινοβολιῶν καὶ πραγματοποιοῦνται ταχύτερον. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ μόρια τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἀπορροφοῦν τὴν φωτεινὴν ἐνέργειαν ἢ γενικῶς τὴν ἐνέργειαν τῆς ἀκτινοβολίας καὶ καθίστανται περισσότερον ἐνεργά. Ὡς ἐκ τούτου δὲ εἶναι ἱκανὰ νὰ ἀντιδράσουν μεταξύ των μὲ μεγαλύτεραν ταχύτητα. Ἡ μελέτη τῆς ἐπιδράσεως τοῦ φωτὸς ἐπὶ τῶν χημικῶν ἐνώσεων καὶ τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ὀνομάζεται *φωτοχημεία*.

4) *Πίεσις*. Ἡ μεταβολὴ τῆς πίεσεως ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς ταχύτητος μιᾶς ἀντιδράσεως, μόνον ἐφ' ὅσον αὕτῃ περιλαμβάνει μεταξύ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἀέρια. Κατὰ κανόνα εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ αὐξήσις τῆς πίεσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Πρακτικῶς ἡ αὐξήσις τῆς πίεσεως ἀντιστοιχεῖ, λόγω μειώσεως τοῦ ὅγκου τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων, εἰς αὐξήσιν τῆς συγκεντρώσεως αὐτῶν.

5) *Καταλύται*. Εἰς πλείστας περιπτώσεις ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν παρουσίαν ξένων σωμάτων, εἰς μικρὰ συνήθως ποσά. Τὰ σώματα αὐτὰ μετέχουν κατὰ τινα τρόπον εἰς τὸν μηχανισμόν τῶν ἀντιδράσεων ἐπηρεάζοντα τὴν ταχύτητα αὐτῶν, εἰς τὸ τέλος ὅμως τῆς ἀντιδράσεως ἀνευρίσκονται ἀμετάβλητα τόσον κατὰ τὴν χημικὴν σύστασίν των ὅσον καὶ κατὰ τὴν μᾶζαν των. Τὰ σώματα αὐτὰ ὀνομάζονται *καταλύται*, τὸ δὲ φαινόμενον *κατάλυσις*.

Ἐπὶ παραδείγματι σύρμα λευκοχρύσου προθερμανθὲν δύναται

νά διατηρήσει ἀπεριορίστως καὶ ἄνευ οὐδεμιᾶς μεταβολῆς τὴν καϋσιν τῶν ἀτμῶν αἰθυλικῆς ἢ μεθυλικῆς ἄλκοόλης. Ὁ λευκόχρυσος ὑπὸ μορφὴν λεπτοτάτου διαμερισμοῦ ἢ ὑπὸ μορφὴν σπόγγου ἔχει ἔτι περισσότερον δραστικὰς καταλυτικὰς ιδιότητας. Οὕτω μικρὰ ποσότης σπόγγου λευκοχρύσου προθερμανθέντος δύναται νὰ προκαλέσῃ ἄμεσον ἔνωσησιν, μετ' ἐκρήξεως, μεγάλων ποσοτήτων μίγματος ὕδρογόνου καὶ ὀξυγόνου ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$). Κατὰ τρόπον ἀνάλογον κόκκος ὑπεροξειδίου τοῦ μαγγανίου προστιθέμενος εἰς διάλυμα ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου προκαλεῖ ζωηράν διάσπασίν του πρὸς ὕδωρ καὶ ὀξυγόνον.

Τέλος διάλυμα καλαμοσακχάρου ἀπουσία ὀξέος, πρέπει νὰ θερμανθῇ ἐπὶ μακρὸν μέχρι βρασμοῦ προκειμένου νὰ ὑποστῇ ὑδρόλυσιν, ἐνῶ παρουσία ἐλαχίστης ποσότητος ὀξέος (ἰόντων ὕδρογόνου), ἡ ὑδρόλυσις πραγματοποιεῖται ἐντὸς ὀλίγων λεπτῶν.

Τόσον τὸ ὀξύ εἰς τὸ τελευταῖον τοῦτο παραδείγμα, ὅσον καὶ τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου καὶ ὁ λευκόχρυσος εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα, ἀνευρίσκονται ἀμετάβλητα μετὰ τὸ πέρασ τῶν ἀντιδράσεων, τὰς ὁποίας ἐπετάχουν.

Εἰς ὅλα τὰ προαναφερθέντα παραδείγματα οἱ καταλύται ἐπέφερον αὐξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως καὶ διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ὀνομάζονται *θετικοὶ καταλύται* καὶ τὸ φαινόμενον *θετικὴ κατάλυσις*. Ἀντιθέτως ὑπάρχουν καὶ περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας οἱ καταλύται ἐπιβραδύνουν τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ ὀνομάζονται *ἀρνητικοὶ καταλύται*, τὸ δὲ φαινόμενον τὸ ὁποῖον προκαλοῦν *ἀρνητικὴ κατάλυσις*. Παραδείγματα ἀρνητικῆς καταλύσεως εἶναι ἡ ἐπιβράδυνσις τῆς ὀξειδώσεως τοῦ θειώδους νατρίου εἰς θεικὸν ὑπὸ τοῦ ὀξυγόνου, διὰ τῆς προσθήκης εἰς τὸ διάλυμα τοῦ θειώδους νατρίου μικρᾶς ποσότητος γλυκερίνης, σακχάρου ἢ ἄλκοόλης. Ἐπίσης, ἡ ἐπιβράδυνσις τῆς διαλύσεως τοῦ θειώδους νατρίου εἰς τὸ ὕδωρ, διὰ τῆς προσθήκης μικρῶν ποσοτήτων τετραχλωριούχου κασσιτέρου.

Ἡ μελέτη μεγάλου ἀριθμοῦ καταλυτικῶν ἀντιδράσεων ἀποδεικνύει ὅτι δὲν ὑπάρχουν σώματα, τὰ ὁποῖα νὰ εἶναι δυνατόν νὰ θεωρηθοῦν ὡς κοινοὶ καταλύται δι' ὅλας τὰς ἀντιδράσεις, ἀλλὰ ὅτι τὸ φαινόμενον τῆς καταλύσεως εἶναι πολὺ εἰδικόν.

Οὕτως ὑπάρχουν περιπτώσεις ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι ἐπιταχύνονται ἀπὸ σώματα τελείως διαφορετικά. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ ὀξείδωσις τοῦ διοξειδίου τοῦ θείου πρὸς τριοξείδιον ἐπιτυγχάνεται τόσον

ἀπὸ μεταλλικὸν λευκόχρυσον ὅσον καὶ ἀπὸ πεντοξειδίου τοῦ βαναδίου (V_2O_5), τὰ ὁποῖα εἶναι σώματα τελείως διαφορετικὰ μεταξύ των.

Αἱ καταλυτικαὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται συνήθως εἰς δύο κατηγορίας: εἰς τὰς *ὁμογενεῖς* καὶ τὰς *ἐτερογενεῖς*.

Ὡς *ὁμογενής* χαρακτηρίζεται μιὰ καταλυτικὴ ἀντίδρασις, ἐὰν τόσον ὁ καταλύτης ὅσον καὶ τὸ καταλυόμενον σύστημα εὑρίσκωνται εἰς τὴν ἰδίαν φάσιν, δηλαδὴ εἰς ἐνιαίαν φυσικὴν κατάστασιν. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ ὑδρόλυσις τοῦ σακχάρου εἰς διάλυμα παρουσία ὀξέος εἶναι κατάλυσις ὁμογενής. Ἐπίσης ἡ καταλυτικὴ ἐπίδρασις τῶν ὑδρατμῶν ἐπὶ τῆς ὀξειδώσεως τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος ἀπὸ τὸ ὀξυγόνον πρὸς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Εἰς τὸ πρῶτον παράδειγμα τόσον τὸ διάλυμα τοῦ σακχάρου ὅσον καὶ τὸ ὀξύ περιέχονται εἰς τὴν ἰδίαν ὑγρὰν φάσιν, ἐνῶ εἰς τὸ δεύτερον παράδειγμα, καὶ τὰ τρία σώματα (ὑδρατμοί, μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος καὶ ὀξυγόνον) εὑρίσκονται εἰς ἄερίον κατάστασιν.

Ὡς *ἐτερογενής* χαρακτηρίζεται ἡ καταλυτικὴ ἀντίδρασις, εἰς τὴν ὁποῖαν ὁ καταλύτης καὶ τὸ ὑπ' αὐτοῦ καταλυόμενον σύστημα δὲν εἶναι τῆς ἰδίας φάσεως, δηλαδὴ δὲν εὑρίσκονται εἰς ἐνιαίαν φυσικὴν κατάστασιν. Περίπτωσιν ἐτερογενοῦς καταλύσεως ἀποτελοῦν τὰ προαναφερθέντα παραδείγματα τῆς συνενώσεως τοῦ μίγματος ὑδρογόνου - ὀξυγόνου παρουσία σπόγγου λευκοχρύσου, καὶ τῆς διασπάσεως τοῦ διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ τὸ ὑπεροξείδιον τοῦ μαγγανίου. Τόσον εἰς τὸ ἓν ὅσον καὶ εἰς τὸ ἄλλο παράδειγμα ὁ καταλύτης εὑρίσκεται εἰς διάφορον φυσικὴν κατάστασιν ἀπὸ τὸ καταλυόμενον σύστημα.

Υπάρχουν ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πορείας των ἐπιταχύνονται λόγῳ τοῦ ὅτι ἐν τῶν σχηματιζομένων προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἀποτελεῖ καταλύτην αὐτῆς. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τῆς καταλύσεως ὀνομάζεται *αὐτοκατάλυσις*. Παράδειγμα αὐτοκαταλύσεως ἀποτελεῖ ἡ ἀναγωγή (ἀποχρωματισμός) διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀπὸ ὀξαλικὸν ὀξύ. Κατ' αὐτὴν τὸ ἐκ τῆς ἀναγωγῆς σχηματιζόμενον ἄλας τοῦ δισθενοῦς μαγγανίου ἀποτελεῖ καταλύτην τῆς ἀντιδράσεως.

Τοῦτο γίνεται ἔμφανές ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος ὁ ἀποχρωματισμός τοῦ ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἶναι ἀρχικῶς βραδύτατος. Μὲ τὴν πάροδον ὁμως τοῦ χρόνου,

καί ἐπειδὴ αὐξάνεται ἡ συγκέντρωσις τοῦ καταλυτικῶς δρῶντος δι-
σθενοῦς μαγγανίου, ὁ ἀποχρωματισμὸς καθίσταται ταχύτατος.

Ἡ συστηματικὴ μελέτη τοῦ φαινομένου τῆς καταλύσεως ἀπέ-
δειξεν ὅτι εἰς τὰς περισσοτέρας τῶν περιπτώσεων καταλυτικὰς ιδιό-
τητας παρουσιάζουν ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται εὐκόλως νὰ ὀξει-
δωθοῦν καὶ ἐν συνεχείᾳ νὰ ἀναχθοῦν, μέταλλα ἐν λεπτοτάτῳ διαμε-
ρισμῷ, τὸ ὕδωρ, τὰ ἰόντα ὑδρογόνου καὶ τὰ ἰόντα ὑδροξυλίου.

Τὸ φαινόμενον τῆς καταλύσεως εἶναι ἐπίσης σύνθηες καὶ εἰς τὴν
'Ὁργανικὴν Χημείαν, καὶ πραγματοποιεῖται ἀπὸ τοὺς *βιοχημικοὺς*
καταλύτες (βιοκαταλύτες) ἢ *ἐνζύμα* (φυράματα). Αὗτοι εἶναι πολυπλό-
κου συντάξεως ὀργανικὰ σώματα σχηματιζόμενα ὑπὸ ζώων καὶ φυτῶν,
ἔχουν δὲ τὴν ιδιότητα νὰ μεταβάλλουν τὴν ταχύτητα χημικῶν ἀντι-
δράσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τοὺς ζῶντας ὀργανισμούς.

Τὰ σώματα αὐτὰ διαφέρουν ἀπὸ τοὺς ἀνοργάνους καταλύτες
κατὰ τὸ ὅτι εἶναι ἄδρανῆ εἰς θερμοκρασίας ἀνωτέρας τῶν 50° C, εἰς
πλείστας περιπτώσεις ἐνοῦνται μὲ τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα σχηματίζον-
ται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν, παρουσιάζουν πολὺ μεγαλυτέραν εἰδίκευσιν
καὶ ἀπαιτοῦν διὰ τὴν δρᾶσιν των τὴν παρουσίαν μιᾶς δευτέρας ἐνώ-
σεως, ἡ ὁποία ὀνομάζεται *συμφύραμα* ἢ *συνένζυμον*. Παραδείγματα
φυραματικῶν ἀντιδράσεων ἀποτελοῦν ἡ ὑδρόλυσις τοῦ καλαμοσακ-
χάρου πρὸς γλυκόζην καὶ φρουκτόζην ἀπὸ τὴν *ἱμβερτάσην* καὶ ἡ
ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν πρὸς ὀργανικὰ ὀξέα ἀπὸ τὸ φύραμα *λιπάση*.

Διὰ τὴν ἐρμηνείαν τοῦ φαινομένου τῆς καταλύσεως διετυπώθη-
σαν ὠρισμέναι θεωρίαι, αἱ ὁποῖαι εἰς πολλὰς περιπτώσεις παρέχουν
ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν τῆς δράσεως τῶν καταλυτῶν.

Αἱ θεωρίαι αὗται εἶναι ἡ τοῦ *σχηματισμοῦ ἐνδιαμέσων προϊόν-
των*, ἡ τῶν *ἄλυσωτῶν ἀντιδράσεων* καὶ ἡ τῆς *προσροφήσεως*. Διὰ
τῆς τελευταίας θεωρίας, δηλαδὴ τῆς προσροφήσεως, ἐρμηνεύεται
κατὰ τρόπον γενικὸν ἡ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν στερεῶν σωμάτων καὶ
ἰδίᾳ τῶν ἐν λεπτοτάτῳ διαμερισμῷ ἢ σπογγώδει μορφῇ εὕρισκομένων
μετάλλων. Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτὴν ἡ ἐπιφάνεια τοῦ στε-
ρεοῦ καταλύτου ἔχει δυνάμεις ἑλξεως, μὲ τὰς ὁποῖας προσροφεῖ ἐπ' αὐ-
τῆς τὰ πρὸς ἀντίδρασιν σώματα, συνήθως ἀέρια, μὲ ἀποτέλεσμα ἡ
συγκέντρωσις των ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου νὰ καθίσταται
πᾶρα πολὺ μεγάλη. Ἐφ' ὅσον δέ, ὡς γνωστόν, ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντι-
δράσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀντιδρώντων σωμά-

των, ἔπεται ὅτι ἀποτέλεσμα τῆς προαναφερθείσης προσροφήσεως εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου τῶν μορίων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, θὰ εἶναι ἡ αὐξησης τῆς ταχύτητος τῆς μεταξύ των ἀντιδράσεως.

Ἡ σημασία τῆς καταλύσεως εἶναι πάρα πολὺ μεγάλη εἰς τὴν πραγματοποιήσιν τῶν βιομηχανικῶν ἀντιδράσεων. Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἔχει τὸ φαινόμενον τῆς καταλύσεως εἰς τὰ βιολογικὰ φαινόμενα, δοθέντος ὅτι τὸ σύνολον σχεδὸν τῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τοὺς ζῶντας ὁργανισμούς, εἶναι καταλυτικῆς φύσεως.

Ἰδιαιτέρας ἐπίσης σημασίας εἶναι τὸ γεγονός ὅτι εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι δυνατόν, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν καταλλήλων καταλυτῶν, νὰ κατευθύνωμεν πρὸς διαφόρους κατευθύνσεις τὴν ἀντίδρασιν μεταξύ δύο σωμάτων. Οὕτως ἐκ τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος καὶ τοῦ ὕδρογόνου δυνάμεθα διὰ διαφόρων καταλυτῶν νὰ παρασκευάσωμεν μεθυλικὴν ἀλκοόλην, μεθάνιον, ἢ ἀνωτέρους ὕδρογονάνθρακας.

Κ Ε Φ Α Λ Α Ι Ο Ν 12

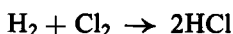
ΧΗΜΙΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ ΝΟΜΟΙ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΩΝ

12 · 1 Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις. Χημικὴ ἰσορροπία.

Μέχρι τοῦδε ἀνεφέρθημεν εἰς χημικὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι ἀνεξαρτήτως τῆς (μικρᾶς ἢ μεγάλης) ταχύτητός των, καταλήγουν τελικῶς εἰς τὴν πλήρη μετατροπὴν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εἰς τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως.

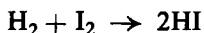
Ὑπάρχει ὅμως καὶ μία κατηγορία χημικῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι σταματοῦν, ὅταν τμῆμα μόνον τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων μετατραπῇ εἰς προϊόντα ἀντιδράσεως.

Ἔστω π.χ. ὅτι ἀναμιγνύονται ἴσοι ὄγκοι ὕδρογόνου καὶ χλωρίου. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ παρουσία ἡλιακοῦ φωτὸς ἀντιδρῶν ζωηρῶς σχηματίζοντα ὕδροχλώριον:



Ἀποτέλεσμα τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ πλήρης μετατροπὴ τοῦ ὕδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὕδροχλώριον. Αὐτὸ εἶναι καὶ τὸ μόνον προϊόν, τὸ ὁποῖον ἀνευρίσκεται ἐντὸς τῆς φιάλης μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐπαναλαμβάνομεν τὸ αὐτὸ πείραμα χρησιμοποιοῦντες μίγμα ἴσων ὀγκῶν ὕδρογόνου καὶ ἀτμῶν ἰωδίου καὶ θερμαίνομεν τὸ μίγμα σταθερῶς εἰς τοὺς 440⁰ C. Παρατηροῦμεν τότε ὅτι σχηματίζεται ὕδρο-ἰώδιον:



Μετὰ τὴν πάροδον ὅμως ὀλίγου χρόνου παύει ὁ σχηματισμὸς ὕδροῖωδίου, ἐνῶ ἐντὸς τῆς φιάλης ἐξακολουθοῦν νὰ ὑπάρχουν ἐλεύθερον ὕδρογόνον καὶ ἀτμοὶ ἰωδίου. Τὸ ὕδρογόνον, τὸ ἰώδιον καὶ τὸ ὕδροῖώδιον, δηλαδή, εὐρίσκονται ἐντὸς τῆς φιάλης ἐν ἰσορροπία, ἡ δὲ σχετικὴ ἀναλογία ἐνὸς ἐκάστου εἰς τὸ μίγμα παραμένει ἀμετάβλητος ἐφ' ὅσον αἱ συνθήκαι τοῦ πειράματος παραμένουν σταθεραί, δηλαδή ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται εἰς τοὺς 440⁰ C. Δυνάμεθα νὰ ἐξη-

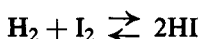
γῆσωμεν τὸ φαινόμενον αὐτό, ἐὰν ἐκτελέσωμεν εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν τὸ ἀντίστροφον πείραμα.

Ἐὰν δηλαδὴ θερμάνωμεν εἰς 440° C ἐντὸς φιάλης ἀέριον ὕδροϊώδιον, διαπιστοῦμεν ὅτι τὸ ὕδροϊώδιον διασπᾶται πρὸς ὕδρογόνον καὶ ἰώδιον μερικῶς, ἀποκαθισταμένης ἰσορροπίας ἀναλόγου πρὸς τὴν προηγουμένην:



Ἡ ἀποκατάστασις δηλαδὴ τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν θέρμανσιν μίγματος ὕδρογόνου καὶ ἰωδίου ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος εἶναι δυνατὴ καὶ ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις, τῆς διασπάσεως τοῦ ὕδροϊωδίου πρὸς ὕδρογόνον καὶ ἰώδιον.

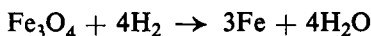
Αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ λάβουν χώραν καὶ κατὰ τὰς δύο κατευθύνσεις ὁδηγοῦσαι εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας, ὀνομάζονται *ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις*. Παρίστανται διὰ δύο ἀντιθέτου κατευθύνσεως βελῶν μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως. Π.χ.



Ἀνάλογον παράδειγμα ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως ἀποτελεῖ ἡ διαβίβασις ὕδρατμῶν ὑπεράνω ἐρυθροπυρουμένου σιδήρου, ὅποτε σχηματίζεται μαγνητικὸν ὀξειδίου τοῦ σιδήρου (Fe_3O_4) καὶ ὕδρογόνον κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:

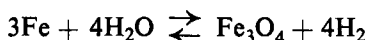


Ταυτοχρόνως ὅμως, ἐὰν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας διαβιβασθῇ ὕδρογόνον ὑπεράνω θερμαινομένου μαγνητικοῦ �ξειδίου τοῦ σιδήρου, σχηματίζεται μεταλλικὸς σίδηρος καὶ ὕδρατμοι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Κατὰ συνέπειαν, ἐὰν θερμανθοῦν ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου σίδηρος καὶ ὕδρατμοι, θὰ συνυπάρχουν καὶ τὰ τέσσαρα σώματα, δηλαδή: μεταλλικὸς σίδηρος, ὕδρατμοι, μαγνητικὸν ὀξειδίου τοῦ σιδήρου καὶ ὕδρογόνον. Ἐντὸς δὲ ὠρισμένου χρονικοῦ διαστήματος, ἐφ' ὅσον αἱ συνθήκαι τοῦ πειράματος παραμένουν σταθεραί, τὸ μίγμα τῶν ἀνωτέρω τεσσάρων συστατικῶν ἀποκτᾷ μίαν καθωρισμένην σύστασιν, ἡ ὁποία δὲν μεταβάλλεται μὲ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὅσα γραμμομόρια ἀπὸ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως σχηματί-

ζονται εις τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, τόσα καὶ ἀντιδρῶν μεταξύ των ἐπανασχηματίζοντα τὰ ἀρχικὰ προϊόντα. Εἰς τὸ σημεῖον δηλαδὴ αὐτὸ ἀποκαθίσταται μία κατὰστασις ἰσορροπίας μεταξύ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία παρίσταται ὑπὸ τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως:



Αἱ ταχύτητες τῶν δύο ἀντιθέτων ἀντιδράσεων (ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ) εἶναι ἴσαι.

Τὰς χημικὰς ἰσορροπίας τὰς διακρίνομεν εἰς *ὁμογενεῖς* καὶ *ἐτερογενεῖς*.

Ὅμογενεῖς ὀνομάζονται αἱ ἰσορροπίαί, εἰς τὰς ὁποίας τὸ σύνολον τῶν συμμετεχόντων σωμάτων ἀποτελοῦν μίαν ἐνιαίαν φάσιν, δηλαδὴ περιλαμβάνονται εἰς ἐνιαίαν φυσικὴν κατὰστασιν. Παράδειγμα ὁμογενοῦς ἰσορροπίας ἀποτελεῖ ἡ σύνθεσις ὕδροϊωδίου ἐξ ὕδρογόνου καὶ ἰωδίου. *Ἐτερογενεῖς* ὀνομάζονται αἱ ἰσορροπίαί, εἰς τὰς ὁποίας τὰ μετέχοντα σώματα ἀποτελοῦν περισσοτέρας τῆς μιᾶς διακεκριμένης φάσεις. Παράδειγμα ἐτερογενοῦς ἰσορροπίας ἀποτελεῖ ἡ προαναφερθεῖσα ἐπίδρασις ὕδρατμῶν ἐπὶ διαπύρου σιδήρου.

12 · 2 Παράγοντες επηρεάζοντες τὴν χημικὴν ἰσορροπία.

Ἡ θέσις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἡ σχετικὴ ποσοτικὴ ἀναλογία τῶν σωμάτων, τὰ ὁποία συμμετέχουν εἰς αὐτήν, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τοὺς ἐξῆς τρεῖς παράγοντας: 1) Τὴν *θερμοκρασίαν*. 2) Τὴν *πίεσιν* καὶ 3) τὴν *συγκέντρωσιν* τῶν σωμάτων, τὰ ὁποία μετέχουν εἰς αὐτήν. Οἱ παράγοντες αὗτοι ὀνομάζονται καὶ *συντελεσταὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας*.

Ὁ τρόπος, κατὰ τὸν ὁποῖον οἱ ὡς ἄνω συντελεσταὶ μεταβαλλόμενοι ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς θέσεως τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, δηλαδὴ ἐπὶ τῆς ποσοτικῆς συστάσεως τῶν μετεχόντων εἰς αὐτήν σωμάτων, καθορίζεται γενικῶς ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τῶν *Le Chatelier - Van't Hoff*.

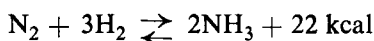
Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτήν:

Κάθε μεταβολὴ ἐνὸς τῶν συντελεστῶν τῆς ἰσορροπίας (θερμοκρασίας, πιέσεως, συγκεντρώσεως) προκαλεῖ ἀλλαγὴν εἰς τὸ σύστημα, ἡ ὁποία τείνει νὰ ἀναιρέσῃ τὴν ἐπιφερομένην μεταβολήν.

Βάσει τῆς ὡς ἄνω ἀρχῆς δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν τὴν ἐπίδρασιν ἐνὸς ἐκάστου τῶν συντελεστῶν ἰσορροπίας ἐπὶ τῆς θέσεώς της.

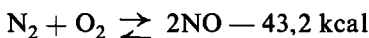
1) *Θερμοκρασία*. Κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας ἡ χημικὴ ἰσορροπία μετατοπίζεται πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν ἀπορροφεῖται θερμότης. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν μείωσιν τῆς θερμοκρασίας ἡ ἰσορροπία μετατοπίζεται πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως, κατὰ τὴν ὁποίαν ἐλευθεροῦται θερμότης. Δηλαδή ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὴν ἐνδόθερμον ἀντίδρασιν, ἐνῶ ταπείνωσις τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὴν ἐξώθερμον.

Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἀποτελεῖ μίαν χημικὴν ἰσορροπίαν, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ σχηματισμὸς τῆς ἀμμωνίας συνοδεύεται μὲ ἐκλυσιν θερμότητος:



Βάσει τῆς προαναφερθείσης ἀρχῆς Le Chatelier - Van't Hoff, ἐὰν αὐξηθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐν ἰσορροπία συστήματος, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας θὰ μετατοπισθῇ πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλαδή θὰ λάβῃ χώραν διάσπασις τῆς ἀμμωνίας πρὸς ὕδρογόνον καὶ ἄζωτον. Τὸ ἀντίθετον βεβαίως θὰ συμβῇ κατὰ τὴν ταπείνωσιν τῆς θερμοκρασίας.

Ἀντιθέτως ἡ ἰσορροπία συνθέσεως ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου ἀπὸ ὀξυγόνου καὶ ἄζωτου, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, εἶναι ἐνδόθερμος:



Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν περαιτέρω αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἐν ἰσορροπία συστήματος θὰ ἔχῃ ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τῆς θέσεως ἰσορροπίας πρὸς τὰ δεξιὰ, δηλαδή θὰ λάβῃ χώραν περαιτέρω σχηματισμὸς ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου.

Ἀντιθέτως, ἐὰν ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐν ἰσορροπία συστήματος κατέλθῃ, ἡ θέσις ἰσορροπίας αὐτοῦ θὰ μετατοπισθῇ πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλαδή θὰ λάβῃ χώραν διάσπασις τοῦ ὀξειδίου τοῦ ἄζωτου πρὸς ἄζωτον καὶ ὀξυγόνον.

2) *Πίεσις*. Ἡ μεταβολὴ τῆς πίεσεως ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας μόνον ὅταν, μεταξὺ τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς τὴν ἰσορροπίαν, περιλαμβάνονται ἀέρια καὶ ἐφ' ὅσον ἡ μετατροπὴ τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων εἰς προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἀντιστρόφως, λαμβάνει χώραν μὲ μεταβολὴν τοῦ ὄγκου.

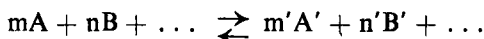
Βάσει τῆς προαναφερθείσης ἀρχῆς Le Chatelier - Van't Hoff,

ή αύξησης της πίεσεως, υπό την όποιαν εύρίσκεται το έν ισορροπία σύστημα, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπισιν της θέσεως ισορροπίας. Ἡ μετατόπισις γίνεται πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς μείωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος. Ἀντιθέτως μείωσις τῆς πίεσεως θὰ ἔχη ως αποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τῆς θέσεως τῆς ισορροπίας πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία ὁδηγεῖ εἰς αὐξησην τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος. Εἰς τὸ προαναφερθὲν παράδειγμα τῆς συνθέσεως τῆς ἀμμωνίας, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν με μείωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος (4 ὄγκοι μίγματος ὕδρογόνου καὶ ἀζώτου παρέχουν 2 ὄγκους ἀμμωνίας), θὰ συμβοῦν τὰ ἑξῆς:

Ἐὰν αὐξηθῇ ἡ πίεσις ἡ ἐξασκουμένη ἐπὶ τοῦ έν ισορροπία συστήματος, θὰ λάβῃ χώραν περαιτέρω σύνθεσις ὕδρογόνου καὶ ἀζώτου πρὸς ἀμμωνίαν. Ἀντιθέτως, ἐὰν ἐλαττωθῇ ἡ ἐπὶ τοῦ έν ισορροπία συστήματος ἐξασκουμένη πίεσις, θὰ λάβῃ χώραν περαιτέρω διάσπασις τῆς ἀμμωνίας πρὸς ἄζωτον καὶ ὕδρογόνον.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμως τοῦ προαναφερθέντος παραδείγματος τῆς συνθέσεως ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου ἀπὸ ἄζωτον καὶ ὀξυγόνον, ἐπειδὴ ἡ ισορροπία λαμβάνει χώραν ἄνευ μεταβολῆς τοῦ ὄγκου τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἐν σχέσει πρὸς τὸν ὄγκον τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων (μῖγμα δύο ὄγκων ἀζώτου καὶ ὀξυγόνου παρέχει δύο ὄγκους ὀξειδίου τοῦ ἀζώτου), ἡ μεταβολὴ τῆς πίεσεως οὐδεμίαν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς θέσεως ισορροπίας τοῦ συστήματος.

3) *Συγκέντρωσις*. Βάσει τῆς ἀρχῆς Le Chatelier - Van't Hoff, ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως ἐνὸς ἢ περισσοτέρων ἐκ τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς τὴν ισορροπίαν, θὰ ἔχη ως αποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τῆς θέσεως ισορροπίας τοῦ συστήματος. Ἡ μετατόπισις θὰ γίνῃ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἐξαφανιζούσης τὰ σώματα, τῶν ὁποίων αὐξάνεται ἡ συγκέντρωσις, ἢ πρὸς τὴν κατεύθυνσιν σχηματισμοῦ τῶν σωμάτων, τῶν ὁποίων μειοῦται ἡ συγκέντρωσις. Ἐστω ἐπὶ παραδείγματι ἡ ισορροπία τῆς γενικῆς μορφῆς:



Βάσει τῶν ἀνωτέρω, αὐξησης τῆς συγκεντρώσεως τοῦ (A) ἢ (B) ἢ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ (A') ἢ (B') θὰ ἔχη ως ἀποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τῆς θέσεως τῆς ισορροπίας πρὸς τὰ δεξιὰ,

δηλαδή πρὸς περαιτέρω σχηματισμὸν τῶν προϊόντων A' καὶ B' .

Ἀντιθέτως μείωσις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ (A) ἢ (B) ἢ αὐξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ (A') ἢ (B') θὰ ἔχῃ ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μετατόπισιν τῆς θέσεως τῆς ἰσορροπίας πρὸς τὰ ἀριστερά, δηλαδή πρὸς περαιτέρω διάσπασιν τῶν προϊόντων A' καὶ B' πρὸς τὰ A καὶ B.

Ἡ ποσοτικὴ σχέσις μεταξὺ τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως τῶν συστατικῶν τῆς ἰσορροπίας καὶ τῆς μετατοπίσεως τῆς θέσεως ἰσορροπίας καθορίζεται διὰ τῆς ἐφαρμογῆς εἰς τὴν ἀνωτέρω ἰσορροπίαν τοῦ προαναφερθέντος νόμου ἐπιδράσεως τῆς μάζης τῶν Gouльд-berg καὶ Waag.

Ἐὰν v_1 καὶ v_2 εἶναι ἀντιστοίχως αἱ ταχύτητες τῶν ἀντιδράσεων τῆς ἰσορροπίας (δηλαδή v_1 τῆς ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ v_2 τῆς ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά) καὶ K_1 , K_2 ἀντιστοίχως αἱ σταθεραὶ τῆς ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν, τότε, ὡς ὀρίζει ὁ νόμος ἐπιδράσεως τῆς μάζης, θὰ πρέπει νὰ εἶναι:

$$v_1 = K_1 (A)^m \cdot (B)^n \dots$$

καὶ

$$v_2 = K_2 (A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots$$

Ἐπειδὴ ὁμως εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας αἱ δύο ἀντίθετοι ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι τὴν συνθέτουν, λαμβάνουν χώραν μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα, ἔπεται ὅτι κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι:

$$v_1 = v_2$$

ἢ

$$K_1 (A)^m \cdot (B)^n \dots = K_2 (A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots$$

ἢ

$$\frac{(A')^{m'} \cdot (B')^{n'} \dots}{(A)^m \cdot (B)^n \dots} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

Ἡ σχέσις αὕτη μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ἀποτελεῖ τὸν *νόμον τῆς χημικῆς ἰσορροπίας*. Ἡ σταθερὰ K ὀνομάζεται *σταθερὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας* καὶ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 13

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ — ΣΘΕΝΟΣ — ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

13.1 Χημική συγγένεια.

Χημική συγγένεια ονομάζεται ή τάσις, τήν ὁποίαν παρουσιάζουν τὰ στοιχεῖα νὰ ἐνοῦνται μεταξύ των πρὸς σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων. Ἡ τάσις αὕτη εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον περισσότερον διαφορετικὸς εἶναι ὁ χημικὸς χαρακτήρ τῶν στοιχείων.

Ἐπὶ παραδείγματι, τὰ ἀλογόνα παρουσιάζουν μεγάλην χημικὴν συγγένειαν πρὸς τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων. Ἀντιθέτως ἡ χημικὴ συγγένεια μεταξύ στοιχείων τῆς ἰδίας ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, ἔχουν ἀνάλογον χημικὸν χαρακτήρα, εἶναι μικρά.

Ἐκδήλωσιν τῆς διαφορετικῆς χημικῆς συγγενείας μεταξύ τῶν στοιχείων ἀποτελεῖ ἡ *χημικὴ ἀντικατάστασις*. Οὕτω π.χ. τὸ χλώριον ἐκδιώκει τὸ ἰώδιον ἀπὸ τὰς ἐνώσεις του μὲ τὰ μέταλλα, λόγῳ μεγαλυτέρας χημικῆς συγγενείας τοῦ χλωρίου πρὸς τὰ μέταλλα.

Σήμερον γνωρίζομεν ὅτι ἡ χημικὴ συγγένεια ὀφείλεται εἰς τὴν ἐκδήλωσιν δυνάμεων ἡλεκτρικῆς φύσεως μεταξύ τῶν ἀτόμων, ἰόντων ἢ μορίων, ἰδίως ὅταν εὑρεθοῦν εἰς μικρὰς ἀποστάσεις μεταξύ των. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ χημικὴ συγγένεια ἐκδηλοῦται κυρίως μεταξύ ἀερίων ἢ ὑγρῶν σωμάτων. Ὡς γνωστόν, τὰ σωμάτια (ἄτομα, ἰόντα ἢ μόρια) αὐτῶν λόγῳ τῆς μεγάλης κινητικῆς ἐνεργείας των εἶναι ἱκανὰ νὰ πλησιάσουν ἀρκετὰ μεταξύ των, γεγονὸς ἀπαραίτητον διὰ τὴν ἐκδήλωσιν τῶν ἐλκτικῶν δυνάμεων, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν τὴν ἔκφρασιν τῆς χημικῆς συγγενείας.

Ἡ ἐκδήλωσις τῆς χημικῆς συγγενείας ὑποβοηθεῖται ἀπὸ τὴν θερμότητα, τὴν πίεσιν, τοὺς καταλύτας καὶ ἀπὸ διαφόρους ἄλλας μορφὰς ἐνεργείας.

13.2 Σθένος.

Σθένος καλεῖται ἡ ἱκανότης τῶν ἀτόμων τῶν στοιχείων νὰ ἐνοῦνται μὲ ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀτόμων ἄλλων στοιχείων πρὸς σχηματισμὸν

χημικῶν ἐνώσεων. Τὸ ὑδρογόνον εἰς τὰς ἐνώσεις του ὑπείσέρχεται πάντοτε κατὰ μεγαλυτέραν ἢ τὸ πολὺ ἴσην ἀναλογίαν ἀτόμων ἐν σχέσει πρὸς τὰ στοιχεῖα, μὲ τὰ ὁποῖα ἐνοῦται, δηλαδὴ παρουσιάζει τὴν μικροτέραν ἐνωτικὴν δύναμιν καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς μονὰς διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς ἀριθμητικῆς τιμῆς τοῦ σθένους τῶν στοιχείων. Ὡς ἐκ τούτου, *σθένος στοιχείου εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου (ἢ ἰσοδυνάμου πρὸς αὐτὸ στοιχείου), μὲ τὰ ὁποῖα ἐνοῦται ἢ τὰ ὁποῖα ἀντικαθιστᾷ ἐν ἄτομον ἐκ τοῦ στοιχείου.* Ἡ τιμὴ, τὴν ὁποίαν δύναται νὰ λάβῃ τὸ σθένος τῶν στοιχείων, εἶναι 0 μέχρις 8. Τὰ στοιχεῖα, ἀναλόγως τῆς τιμῆς τοῦ σθένους των, διακρίνονται εἰς *μονοσθενῆ, δισθενῆ, τρισθενῆ* κ.ο.κ. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι τὰ περισσότερα τῶν στοιχείων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν διαφόρων ἐνώσεων των παρουσιάζουν διάφορον τιμὴν σθένους, δηλαδὴ ἔχουν περισσότερα τοῦ ἐνὸς σθένη. Τὰ στοιχεῖα μὲ μεταβλητὸν σθένος, ὅσakis ἐνοῦνται μὲ τὸ ὑδρογόνον, ἐμφανίζουν τὸ μικρότερον σθένος των, τὸ ὁποῖον καὶ ὀνομάζεται *σθένος ὡς πρὸς ὑδρογόνον ἢ ἀρνητικὸν σθένος.*

Ἀντιθέτως, ὅsakis ἐνοῦνται μὲ τὸ ὀξυγόνον, παρουσιάζουν τὸ μεγαλύτερον σθένος των, τὸ ὁποῖον καὶ ὀνομάζεται *σθένος ὡς πρὸς ὀξυγόνον ἢ θετικὸν σθένος.*

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις τὸ ἄθροισμα τῆς τιμῆς τοῦ σθένους ὡς πρὸς ὑδρογόνον καὶ τῆς τιμῆς τοῦ σθένους ὡς πρὸς ὀξυγόνον παντὸς στοιχείου ἰσοῦται πρὸς 8.

Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ θεῖον ἐνούμενον μὲ τὸ ὑδρογόνον πρὸς ὑδρόθειον (H_2S) ἔχει σθένος ὡς πρὸς ὑδρογόνον 2, ἐνῶ εἰς τὴν ἔνωσίν του μὲ τὸ ὀξυγόνον, δηλαδὴ τὸ τριοξειδίου τοῦ θείου (SO_3), ἔχει σθένος 6. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον τὸ ἄζωτον ἐνούμενον μὲ τὸ ὑδρογόνον πρὸς ἀμμωνίαν (NH_3) ἔχει σθένος 3, ἐνῶ εἰς τὴν ἔνωσίν του μὲ τὸ ὀξυγόνον, δηλαδὴ τὸ πεντοξειδίου τοῦ ἄζωτου (N_2O_5), ἔχει σθένος 5. Καὶ εἰς τὰς δύο προαναφερθεῖσας περιπτώσεις τὸ ἄθροισμα τοῦ σθένους ὡς πρὸς ὑδρογόνον καὶ τοῦ σθένους ὡς πρὸς ὀξυγόνον ἰσοῦται πρὸς 8. Ὅλα τὰ ἀνωτέρω, δηλαδὴ ἡ μεταβολὴ τῆς τιμῆς τοῦ σθένους ἀπὸ 0 ἕως 8 καὶ τὸ ἄθροισμα 8 τοῦ σθένους τῶν στοιχείων ὡς πρὸς ὑδρογόνον καὶ ὡς πρὸς ὀξυγόνον, ἐξηγοῦνται ὑπὸ τῆς ἠλεκτρονικῆς θεωρίας τοῦ σθένους (παράγρ. 13·4).

Κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν χημικῶν ἐνώσεων εἶναι δυνατόν τὰ ἅτομα, τὰ ὁποῖα τὰς ἀποτελοῦν, νὰ ἔχουν κορέσει ἐν ὅλῳ ἢ ἐν μέρει τὰς μονάδας σθένους των.

Εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν αἱ σχηματιζόμεναι ἐνώσεις ὀνομάζονται *κεκορεσμέναι*, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν *ἀκόρεστοι*. Αἱ κεκορεσμέναι δηλαδὴ ἐνώσεις εἶναι ἐκεῖναι, εἰς τὸ μόριον τῶν ὁποίων ὅλα τὰ ἄτομα ἔχουν διαθέσει πρὸς ἑνωσιν μὲ ἄλλα ἄτομα τὸ σύνολον τῶν μονάδων σθένους των. Παραδείγματα κεκορεσμένων ἐνώσεων εἶναι τὸ ὕδωρ (H_2O), τὸ μεθάνιον (CH_4), τὸ φωσφορικὸν ὄξύ (H_3PO_4) κ.ἄ. Ἀντιθέτως αἱ ἀκόρεστοι ἐνώσεις εἶναι ἐκεῖναι, εἰς τὸ μόριον τῶν ὁποίων ἐν ἡ περισσότερα ἄτομα ἔχουν διαθέσει πρὸς ἑνωσιν μὲ ἄλλα ἄτομα μέρους μόνον τῶν μονάδων σθένους των. Παραδείγματα ἀκορέστων ἐνώσεων εἶναι τὸ μονοξείδιον τοῦ ἀνθρακος (CO), τὸ αἰθυλένιον (C_2H_4), τὸ ἀκετυλένιον (C_2H_2), τὸ διοξείδιον τοῦ θείου (SO_2) κ.ἄ.

13 · 3 Ρίζαι.

Εἰς πλείστας περιπτώσεις κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις συμμετέχουν συγκροτήματα ἀτόμων ἀκορέστου χαρακτῆρος, τὰ ὅποια συμπεριφέρονται ὡς ἐν μοναδικὸν ἄτομον καὶ τὰ ὅποια ὀνομάζονται *ρίζαι*. Γενικῶς δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν ὡς *ρίζαν* ὅ,τι ἀπομένει ἀπὸ τὸ μόριον μιᾶς ἐνώσεως, ἐὰν ἀφαιρεθοῦν ἐν ἡ περισσότερα ἄτομα. Λόγω τοῦ ἀκορέστου χαρακτῆρος των αἱ ρίζαι δὲν δύνανται νὰ παραμείνουν ἐπὶ μακρὸν εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, ἀλλὰ τείνουν νὰ κορεσθοῦν καὶ νὰ ἐνωθοῦν μὲ ἄλλας ρίζας ἢ ἄτομα. Αἱ ιδιότητες τῶν ριζῶν εἶναι διάφοροι τῶν ιδιοτήτων τῶν ἀτόμων ἀπὸ τὰ ὅποια ἀποτελοῦνται, καὶ τῶν μορίων, ἀπὸ τὰ ὅποια προήλθον. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὰ ἄτομα αἱ ρίζαι χαρακτηρίζονται ὡς μονοσθενεῖς, δισθενεῖς, τρισθενεῖς κ.ο.κ. ἀναλόγως τοῦ σθένους των.

Αἱ κυριώτεραι ρίζαι εἶναι αἱ κάτωθι:

Μονοσθενεῖς:

Ὑδροξύλιον ($-\text{OH}$), ἀμμώνιον ($-\text{NH}_4$), νιτρικὴ ($-\text{NO}_3$), καρβοξύλιον ($-\text{COOH}$), νιτρώδης ($-\text{NO}_2$), ὑποχλωριώδης ($-\text{ClO}$), χλωρική ($-\text{ClO}_3$) κ.ἄ.

Δισθενεῖς:

Θειώδης ($=\text{SO}_3$), θειική ($=\text{SO}_4$), ἀνθρακική ($=\text{CO}_3$), πυριτική ($=\text{SiO}_3$), ὄξαλική ($=\text{C}_2\text{O}_4$), κ.ἄ.

Τρισθενεῖς:

Φωσφορική ($\equiv\text{PO}_4$), φωσφορώδης ($\equiv\text{PO}_3$), βορική ($\equiv\text{BO}_3$), κ.ἄ.

13. 4 Ἡλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους.

Ὅπως ἀνεφέρθη λεπτομερῶς εἰς τὸ Κεφάλαιον τῆς συγχρόνου ἀτομικῆς θεωρίας, ἡ περιοδικότης τῶν ἰδιοτήτων τῶν στοιχείων ὀφείλεται εἰς ἀνάλογον περιοδικότητα, ἡ ὁποία χαρακτηρίζει τὴν κατανομὴν τῶν ἡλεκτρονίων εἰς τὰς περὶ τὸν πυρῆνα περιφερειακὰς στιβάδας. Ἡ περιοδικότης αὕτη τῆς ἡλεκτρονικῆς δομῆς συνίσταται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἐκάστοτε ἑξωτάτη στιβάς ἡλεκτρονίων δὲν δύναται νὰ περιλάβῃ περισσότερα ἀπὸ ὀκτῶ ἡλεκτρόνια (πλὴν βεβαίως τῆς περιπτώσεως τῆς πρώτης περὶ τὸν πυρῆνα στιβάδος τῆς K, ἡ ὁποία δύναται νὰ περιλάβῃ δύο μόνον ἡλεκτρόνια).

Οὕτω τὰ στοιχεῖα τῆς πρώτης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος περιέχουν ἓν μόνον ἡλεκτρόνιον εἰς τὴν ἑξωτάτην στιβάδα, τὰ στοιχεῖα τῆς δευτέρας ὁμάδος δύο, τῆς τρίτης τρία κ.ο.κ. μέχρι τῆς μηδενικῆς ὁμάδος τῶν εὐγενῶν ἀερίων. Αὐτῶν ἡ ἑξωτάτη στιβάς περιλαμβάνει ὀκτῶ ἡλεκτρόνια, πλὴν βεβαίως τοῦ ἡλίου, τοῦ ὁποίου ἡ ἑξωτάτη στιβάς εἶναι ἡ K μὲ δύο ἡλεκτρόνια. Ἡ ὥς ἄνω συμπλήρωσις τῆς ἑξωτάτης ἡλεκτρονικῆς στιβάδος διὰ ὀκτῶ ἡλεκτρονίων (ἢ διὰ δύο προκειμένου περὶ τῆς στιβάδος K) ἀποτελεῖ τὴν σταθερωτέραν ἡλεκτρονικὴν δομὴν. Εἰς τὸ γεγονός αὐτὸ ὀφείλεται καὶ ἡ χημικὴ ἀδράνεια τῶν στοιχείων τῶν εὐγενῶν ἀερίων.

Ἐπὶ τῆς ἀνωτέρω ἀρχῆς ἐστηρίχθη ἡ ἡλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους, ἡ ὁποία εἰς τὸ ἀρχικὸν στάδιόν της διευτυπώθη ὑπὸ τῶν Ramsay, Kossel καὶ Lewis. Ἡ ἡλεκτρονικὴ θεωρία ἐξηγεῖ κατὰ τρόπον ἱκανοποιητικὸν τὴν συνένωσιν τῶν ἀτόμων πρὸς τὸν σχηματισμὸν χημικῶν ἐνώσεων.

Σκοπὸς δηλαδὴ τῆς ἡλεκτρονικῆς θεωρίας τοῦ σθένους εἶναι ἡ ἐρμηνεία τῆς φύσεως τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ τῶν ἀτόμων ἐντὸς τῶν μορίων, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀποτελοῦν τὴν ἑκφρασιν τῶν χημικῶν δεσμῶν.

Ἐκτὸς ὅμως ἀπὸ τὰ ἀπλᾶ μόρια, εἰς τὰ ὁποῖα αἱ προαναφερθεῖσαι ἑλκτικαὶ δυνάμεις ἐξασκοῦνται μεταξὺ τῶν ἀτόμων των, εἰς πλείστας ἄλλας περιπτώσεις χημικῶν ἐνώσεων καὶ ἰδίᾳ εἰς τὰ στερεὰ σώματα αἱ ἑλκτικαὶ δυνάμεις δυνατόν νὰ ἐξασκοῦνται μεταξὺ ἰόντων ἢ καὶ μορίων. Αἱ ἑλκτικαὶ αὐταὶ δυνάμεις εἶναι ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι ἀποκαθιστοῦν τοὺς χημικοὺς δεσμοὺς μεταξὺ τῶν ἀτόμων, ἰόντων ἢ μορίων κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν χημικῶν ἐνώσεων.

Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι μεταξὺ ἀτόμων, ἰόντων ἢ μορίων λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς χημικοῦ δεσμοῦ, ὅταν αἱ μεταξὺ αὐτῶν ἐξασκούμεναι δυνάμεις εἶναι ἱκαναὶ νὰ ὀδηγήσουν εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνὸς σταθεροῦ καθωρισμένου σώματος.

Αἱ βασικαὶ ἀρχαὶ τῆς ἠλεκτρονικῆς θεωρίας τοῦ σθένους εἶναι αἱ κατωτέρω:

Αἱ ιδιότητες τῶν ἀτόμων, αἱ ὁποῖαι ἐκδηλοῦνται κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, λαμβάνουν χώραν τῇ μεσολαβήσει τῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης στιβάδος των. Ὡς ἐκ τούτου τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ εἶναι τὰ συμμετέχοντα εἰς τὸν σχηματισμὸν τῶν χημικῶν δεσμῶν. Διὰ τὸν λόγον αὐτόν, ἡ ἐξωτάτη στιβάς τοῦ ἀτόμου ὀνομάζεται *στιβάς σθένους*, τὰ δὲ ἠλεκτρόνιά της *ἠλεκτρόνια σθένους*.

Μὲ βάσιν τὸ γεγονός ὅτι ἡ σταθερότης τῶν ἀτόμων τῶν εὐγενῶν ἀερίων ὀφείλεται εἰς τὴν ὕπαρξιν συμπεπληρωμένης ἐξωτάτης στιβάδος, ἡ ἠλεκτρονικὴ θεωρία τοῦ σθένους καθορίζει ὅτι κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν χημικῶν δεσμῶν τὰ ἄτομα, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτούς, τείνουν νὰ ἀποκτήσουν εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα των ἠλεκτρονικὴν δομὴν ἀνάλογον τῆς τῶν εὐγενῶν ἀερίων, δηλαδὴ μὲ ὅκτῳ ἠλεκτρονίῳ. Ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ τὸ ὕδρογόνον, τοῦ ὁποῖου ἡ ἐξωτάτη στιβάς εἶναι ἡ K πληρουμένη διὰ δύο ἠλεκτρονίων.

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἔχουν εἰς οὐδέτεραν κατάστασιν τὰ ἄτομα τῶν στοιχείων εἰς τὴν ἐξωτάτην ἠλεκτρονικὴν στιβάδα των, προκειμένου νὰ ἀποκτήσουν τὴν προαναφερθεῖσαν δομὴν εὐγενοῦς ἀερίου, ἀποβάλλουν, προσλαμβάνουν ἢ συνεισφέρουν ἠλεκτρόνια.

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα τὰ ἄτομα τῶν στοιχείων ἀποβάλλουν, προσλαμβάνουν ἢ συνεισφέρουν, καθορίζει τὴν φύσιν τοῦ ἠλεκτρονικοῦ σθένους τοῦ στοιχείου καὶ τὴν τιμὴν αὐτοῦ.

Ἀναλόγως ἀκριβῶς τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν ἀτόμων των τὰ στοιχεῖα διακρίνονται εἰς τὰς ἀκολουθοῦσας κατηγορίας, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν συμπεριφορὰν των κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν χημικῶν ἐνώσεων:

1) *Εἰς τὰ ἀδρανῆ στοιχεῖα*, τῶν ὁποίων ἡ ἐξωτάτη στιβάς εἶναι συμπεπληρωμένη μὲ ὅκτῳ ἠλεκτρόνιῳ (ἢ μὲ δύο προκειμένου περὶ τῆς στιβάδος K). Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ δὲν παρουσιάζουν τάσιν σχηματισμοῦ χημικῶν δεσμῶν μὲ ἄλλα στοιχεῖα, δηλαδὴ δὲν μετέχουν εἰς χημικὰς

αντιδράσεις. Τὰ δὲ μόριά των ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓν ἄτομον. Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν στοιχείων αὐτῶν ἀνήκουν τὰ εὐγενῆ ἄερια.

2) Εἰς τὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν τὴν τάσιν νὰ ἀποβάλλουν ἠλεκτρόνια. Αὐτὰ ὀνομάζονται *στοιχεῖα ἠλεκτροθετικά*, καθ' ὅσον κατὰ τὴν ἀποβολὴν τῶν ἠλεκτρονίων φορτίζονται θετικῶς, μετατρεπόμενα εἰς θετικά ἰόντα.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν τὰ στοιχεῖα τῶν τριῶν πρώτων ομάδων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος καὶ γενικῶς ὅλα τὰ μέταλλα, δηλαδὴ τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα εἰς τὴν ἐξωτάτην ἠλεκτρονικὴν στιβάδα των περιλαμβάνουν 1 ἕως 3 ἠλεκτρόνια. Τὰ ἀνωτέρω στοιχεῖα εἶναι τόσοι περισσότεροι ἠλεκτροθετικά, ὅσον μικρότεροι εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης στιβάδος των καὶ ὅσον περισσότερον ἀπομεμακρυσμένη ἀπὸ τὸν πυρῆνα εἶναι ἡ στιβὰς αὐτή. Κατὰ συνέπειαν τὰ περισσότερον ἠλεκτροθετικά τῶν στοιχείων εἶναι τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων καὶ μεταξὺ αὐτῶν τὸ ἔχον τὸ μεγαλύτερον ἄτομον, τὸ καίσιον.

3) Εἰς τὰ στοιχεῖα, τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνουν ἠλεκτρόνια καὶ τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται *στοιχεῖα ἠλεκτραρνητικά*, καθ' ὅσον διὰ τῆς προσλήψεως ἠλεκτρονίων φορτίζονται ἀρνητικῶς, μετατρεπόμενα εἰς ἀρνητικά ἰόντα.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν τὰ στοιχεῖα τῶν τελευταίων ομάδων τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, δηλαδὴ τῆς ἐβδόμης, ἑκτῆς καὶ πέμπτης ομάδος, τὰ ὁποῖα περιλαμβάνουν ἑπτὰ, ἕξ καὶ πέντε ἀντιστοιχῶς ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα των. Τὰ ὡς ἂν στοιχεῖα εἶναι τόσοι περισσότεροι ἠλεκτραρνητικά, ὅσον μικρότεροι εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα πρέπει νὰ προσλάβουν διὰ νὰ συμπληρώσουν τὴν ἐξωτάτην στιβάδα των καὶ ὅσον πλησιέστερον πρὸς τὸν πυρῆνα τοῦ ἀτόμου των εὐρίσκεται ἡ στιβὰς αὐτή. Βάσει τῶν ἀνωτέρω τὰ περισσότερον ἠλεκτραρνητικά στοιχεῖα θὰ εἶναι τὰ ἀλογόνα, τὰ ὁποῖα ἔχουν ἑπτὰ ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα των καὶ ἕξ αὐτῶν περισσότερον τὸ ἔχον τὸ μικρότερον ἄτομον τὸ φθόριον.

13.5 Τὰ διάφορα εἶδη τῶν χημικῶν δεσμῶν.

Μετὰ τὴν διατύπωσιν τῆς ἀρχικῆς θεωρίας τοῦ ἠλεκτρονικοῦ σθένους ἡ συστηματικὴ μελέτη τοῦ σχηματισμοῦ τῶν χημικῶν ἐνῶ-

σεων καὶ τῆς φύσεως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ἐπέτρεψε τὸν καθορισμὸν τῶν ἀκολουθῶν τεσσάρων διαφορετικῶν τύπων χημικοῦ δεσμοῦ:

1) Τοῦ ἰονικοῦ ἢ ἑτεροπολικοῦ δεσμοῦ. 2) Τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ. 3) Τοῦ ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ καὶ 4) τοῦ μεταλλικοῦ δεσμοῦ.

Α. Ἰονικὸς ἢ ἑτεροπολικὸς δεσμός. Ἑτεροπολικὸν σθένος.

Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν ἀνήκουν χημικοὶ δεσμοί, τῶν ὁποίων ἡ σταθερότης ὀφείλεται εἰς δυνάμεις ἡλεκτροστατικῆς φύσεως. Οἱ δεσμοὶ αὗτοὶ λαμβάνουν χώραν κυρίως μεταξὺ στοιχείων, τὰ ὁποῖα, ὡς ἀνεφέρθη ἀνωτέρω, ἔχουν τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνουν ἢ νὰ ἀποβάλλουν ἡλεκτρόνια μετατρέπόμενα ἀντιστοίχως εἰς ἀρνητικὰ ἢ θετικὰ ἰόντα. Τὰ οὕτω προκύπτοντα ἰόντα ἔχουν σθένος ἡλεκτρωνητικὸν ἢ ἡλεκτροθετικὸν ἀντιστοίχως ἴσον πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἡλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα προσλαμβάνουν ἢ ἀποβάλλουν. Κατὰ συνέπειαν τὸ ἑτεροπολικὸν σθένος τῶν στοιχείων (ἀρνητικὸν ἢ θετικὸν) καθορίζεται ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἡλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα τὸ ἄτομον τοῦ στοιχείου προσέλαβεν ἢ ἀπέβαλεν προκειμένου νὰ ἀποκτήσῃ τὴν σταθερὰν δομὴν εὐγενοῦς αἰρίου εἰς τὴν στιβάδα σθένους του.

Ὅσakis βεβαίως δύο ἀντιθέτως φορτισμένα ἰόντα εὐρεθοῦν ἐν ἐπαφῇ, ἔλκονται λόγῳ τοῦ ἀντιθέτου φορτίου των διὰ δυνάμεων ἡλεκτροστατικῆς φύσεως (Coulomb). Συγκρατοῦνται δὲ διὰ χημικοῦ δεσμοῦ, ὃ ὁποῖος καλεῖται *ιονικὸς ἢ ἑτεροπολικός*.

Παράδειγμα ἑτεροπολικοῦ δεσμοῦ ἀποτελοῦν τὰ ἅλατα, ὡς π.χ. τὸ χλωριούχον νάτριον (NaCl).

Τὸ ἄτομον τοῦ νατρίου ἔχει εἰς τὴν στιβάδα K δύο ἡλεκτρόνια, εἰς τὴν στιβάδα L ὀκτὼ ἡλεκτρόνια καὶ εἰς τὴν στιβάδα M ἓν ἡλεκτρόνιον (2 - 8 - 1).

Ἀφ' ἑτέρου τὸ ἄτομον τοῦ χλωρίου ἔχει εἰς τὴν στιβάδα K δύο ἡλεκτρόνια, εἰς τὴν L ὀκτὼ ἡλεκτρόνια καὶ εἰς τὴν M ἑπτὰ ἡλεκτρόνια (2 - 8 - 7).

Δι' ἀποβολῆς ἑνὸς ἡλεκτρονίου, τὸ ἄτομον τοῦ νατρίου ἀποκτᾷ τὴν δομὴν (2 - 8), δηλαδὴ ἔχει ὀκτὼ ἡλεκτρόνια εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ εὐγενὲς αἶριον νέον (Ne). Ταυτοχρόνως ἀποκτᾷ ἓν θετικὸν φορτίον (λόγῳ τοῦ ὅτι τὰ πρωτόνια τοῦ πυρῆνος εἶναι κατὰ ἓν περισσότερα ἀπὸ τὰ ἐναπομείναντα περιφερειακὰ ἡλεκτρόνια) καὶ μετατρέπεται εἰς ἰὸν Na^+ .

Τὸ ἄτομον τοῦ χλωρίου ἐξ ἄλλου διὰ προσλήψεως ἑνὸς ἡλε-

κτρονίου αποκτᾷ τὴν δομὴν (2 - 8 - 8), δηλαδή ἔχει ὀκτὼ ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα καὶ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ εὐγενὲς ἀέριον ἀργὸν (Α). Ταυτοχρόνως αποκτᾷ ἐν ἀρνητικὸν φορτίον (λόγω τοῦ ὅτι τὰ περιφερειακὰ ἠλεκτρόνια αὐτοῦ εἶναι κατὰ ἐν περισσότερα τῶν πρωτονίων τοῦ πυρῆνος) καὶ μετατρέπεται εἰς ἰὸν Cl^- .

Ὁ ἀνωτέρω μηχανισμὸς ἀποβολῆς καὶ προσλήψεως ἠλεκτρονίων πραγματοποιεῖται, ὅταν τὰ ἄτομα τοῦ νατρίου καὶ χλωρίου ἔλθουν εἰς ἐπαφὴν. Εὐθύς δὲ ὡς σχηματισθοῦν τὰ ἀντιθέτως φορτισμένα ἰόντα Na^+ καὶ Cl^- , ἔλκονται μεταξύ των καὶ σχηματίζεται οὕτω τὸ χλωριούχον νάτριον (NaCl). Ὡς ἀνεφέρθη, ὁ ἑτεροπολικὸς δεσμὸς ἀπαντᾷ εἰς τὰ ἄλλα ἐν στερεᾷ καταστάσει καθὼς καὶ εἰς τὰ ὑδροξείδια τῶν μετάλλων.

Αἱ ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι σχηματίζονται μὲ ἑτεροπολικὸν δεσμόν, ὀνομάζονται *ἑτεροπολικαὶ ἐνώσεις*. Εἰς τὰς ἐνώσεις αὐτὰς αἱ μεταξύ τῶν ἰόντων ἑλκτικαὶ δυνάμεις ἐξασκοῦνται πρὸς ὅλας τὰς κατευθύνσεις μὲ ἀποτέλεσμα νὰ μὴ ὑφίσταται ἡ ἔννοια τοῦ μορίου. Ὁ χημικὸς τύπος τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, ὅπως π.χ. τοῦ χλωριούχου νατρίου, δὲν ἐκφράζει μόνον, ἀλλὰ τὴν ἀναλογίαν ἀτόμων Na καὶ Cl εἰς τὴν κατασκευὴν τοῦ κρυσταλλικοῦ χλωριούχου νατρίου.

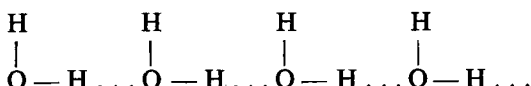
Πλὴν τῆς περιπτώσεως σχηματισμοῦ ἑτεροπολικοῦ δεσμοῦ μεταξύ ἰόντων, εἶναι δυνατὸς ὁ σχηματισμὸς παρομοίου δεσμοῦ μεταξύ ἰόντων καὶ μορίων, καθὼς ἐπίσης καὶ μεταξύ μορίων. Οὕτω πλεῖστα οὐδέτερα μόρια λόγω ἀνομοιομόρφου κατανομῆς τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων τῶν εἶναι δυνατόν νὰ ὑποστοῦν πόλωσιν συμπεριφερόμενα ὡς πραγματικὰ ἠλεκτρικὰ δίπολα.

Τὰ δίπολα αὐτὰ μόρια εἶναι ἱκανὰ νὰ ἐπιδροῦν ἐπὶ ἰόντων καὶ νὰ τὰ ἔλκουν νὰ σχηματίζεται δὲ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δεσμὸς ἑτεροπολικῆς φύσεως. Δεσμοὶ αὐτῆς τῆς μορφῆς ἀπαντῶνται συνήθως εἰς ἔνυδρα σύμπλοκα, ὅπως π.χ. τοῦ σιδήρου $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$, ὅπου τὰ μόρια τοῦ ὕδατος λόγω διπόλου κατασκευῆς των ἔλκονται ἀπὸ τὸ ἰὸν τοῦ σιδήρου. Ἐπίσης καὶ εἰς ἀμμωνιακὰ κ.ἄ. σύμπλοκα, τόσον εἰς στερεὰν κατὰστασιν ὅσον καὶ ἐν διαλύματι.

Ἐτεροπολικῆς φύσεως δεσμοὶ σχηματίζονται ἐπίσης καὶ μεταξύ διπῶλων μορίων. Κατὰ κανόνα οἱ δεσμοὶ αὗτοί εἶναι ἀσθενεῖς καὶ ὀνομάζονται *δεσμοὶ Van der Waals*, διότι πρῶτος ὁ Van der Waals διετύπωσε τὴν ἀντίληψιν ὑπάρξεως ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξύ τῶν

μορίων. Ὑπάρχουν πάντως καὶ περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας οἱ δεσμοὶ μεταξύ διπλόλων μορίων εἶναι πολὺ σταθεροί, ὅπως π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σχηματιζομένης ἐνώσεως μεταξύ χλωρίου καὶ ἀργιλίου καὶ ἀμμωνίας ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$), ἡ ὁποία ἀποστάζει εἰς τοὺς 400°C ἄνευ διασπάσεως.

Μία ἄλλη περίπτωση σχηματισμοῦ ἑτεροπολικῆς φύσεως δεσμοῦ εἶναι ὁ δεσμὸς ὕδρογόνου. Εἰς πλείστας περιπτώσεις μεταξύ τῶν μορίων ὑγρῶν σωμάτων (ὡς π.χ. τὸ ὕδωρ, τὸ ὕδροφθόριον καὶ αἱ ἀλκοόλαι) λαμβάνουν χώραν συνενώσεις πολὺ σταθεραί, αἱ ὁποῖαι δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξηγηθοῦν μὲ τὴν παραδοχὴν δεσμῶν Van der Waals. Ἀποτέλεσμα τῶν συνενώσεων αὐτῶν εἶναι τὰ ἐν λόγω ὑγρά νὰ παρουσιάζουν ἀνωμάλους ιδιότητας, ὡς π.χ. ὑψηλὰ σημεῖα ζέσεως. Ἡ συστηματικὴ μελέτη τῶν ὡς ἄνω ὑγρῶν ἀπέδειξεν ὅτι αἱ προαναφερθεῖσαι σταθεραὶ συνενώσεις μεταξύ τῶν μορίων λαμβάνουν χώραν διὰ χημικοῦ δεσμοῦ μεταξύ ἐνὸς ἀτόμου ὕδρογόνου τοῦ ἐνὸς μορίου καὶ ἐνὸς ἰσχυρῶς ἠλεκτραρνητικοῦ ἀτόμου τοῦ ἄλλου μορίου (κατὰ σειρὰν φθορίου, ὀξυγόνου, ἀζώτου). Οὕτω π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὕδατος ἡ συνένωσις τῶν μορίων λαμβάνει χώραν κατὰ τὸ σχῆμα:



Οἱ προαναφερθέντες δεσμοὶ ὀνομάζονται *δεσμοὶ ὕδρογόνου* καὶ παρίστανται μὲ τρεῖς στιγμάς (. . .).

Οἱ δεσμοὶ ὕδρογόνου ἔχουν εἰς πλείστας περιπτώσεις μεγίστην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῶν ιδιοτήτων τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα τοὺς περιέχουν. Οὕτω π.χ. ἡ μεγάλη ἀντοχὴ τοῦ νάυλον ὀφείλεται εἰς τὸν σχηματισμὸν πολλαπλῶν δεσμῶν ὕδρογόνου μεταξύ τῶν μορίων τοῦ πολυμεροῦς (πολυαμίδης), τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὸ νάυλον. Πλείσται ἐπίσης ιδιότητες τῶν πρωτεϊνῶν ἐρμηνεύονται ἀπὸ τὴν ὑπαρξιν δεσμῶν ὕδρογόνου εἰς τὸ μόριόν των.

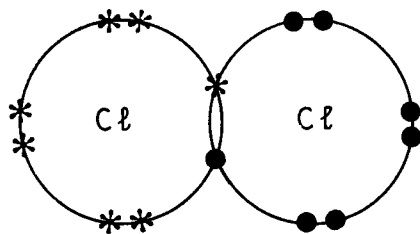
Β. Ὁμοιοπολικὸς δεσμός. Ὁμοιοπολικὸν σθένος.

Ὑπάρχουν περιπτώσεις σχηματισμοῦ μορίων, κατὰ τὰς ὁποίας δὲν εἶναι δυνατὸν τὰ συνενούμενα ἄτομα νὰ ἀποκτήσουν τὴν δομὴν εὐγενοῦς ἀερίου διὰ τῆς ἀποβολῆς καὶ προσλήψεως ἠλεκτρονίων. Χαρακτηριστικὸν παράδειγμα τῆς περιπτώσεως αὐτῆς ἀποτελεῖ ἡ συν-

ένωσις ατόμων τοῦ ἰδίου στοιχείου πρὸς σχηματισμὸν μορίων, εἰς τὰ ὁποῖα καὶ τὰ δύο ἅτομα ἔχουν τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων. Πρὸς ἔρμηνειαν τοῦ σχηματισμοῦ τῶν χημικῶν δεσμῶν εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς διευτυπώθη ὑπὸ τῶν Lewis - Langmuir ἡ θεωρία τοῦ ὁμοιοπολικοῦ σθένους καὶ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ.

Βάσει τῆς θεωρίας αὐτῆς ἅτομα στοιχείων (ὅμοια ἢ καὶ διαφορετικά) εἶναι δυνατὸν νὰ ἐνωθοῦν μεταξύ των με ἀμοιβαίαν συνεισφορὰν ἐνὸς ἢ καὶ περισσοτέρων ἠλεκτρονίων, ὁπότε σχηματίζονται ἀντιστοίχως ἐν ἡ περισσότερα κοινὰ ζεύγη ἠλεκτρονίων καὶ διὰ τὰ δύο ἅτομα.

Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀμοιβαία συνεισφορὰ ἠλεκτρονίων πραγματοποιεῖται κατὰ τρόπον, ὥστε καὶ τὰ δύο συνενούμενα ἅτομα διὰ κοινῶν ζευγῶν ἠλεκτρονίων νὰ ἀποκτοῦν τὴν δομὴν εὐγενεοῦς ἀερίου.



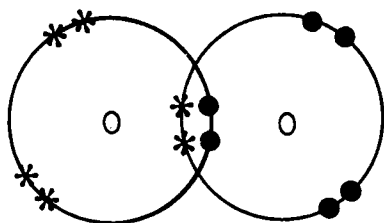
Μόριον Cl_2
Σχ. 13 · 5 α.
Μόριον χλωρίου.

Παραδείγματα ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν ἀποτελοῦν τὰ μόρια τοῦ χλωρίου, τοῦ ὀξυγόνου, τοῦ ἀζώτου καὶ τοῦ μεθανίου.

Οὕτως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μορίου τοῦ χλωρίου (Cl_2), τὸ ἄτομον τοῦ ὁποίου, ὡς γνωστόν, φέρει εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του ἑπτὰ ἠλεκτρόνια, ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς σχηματίζεται

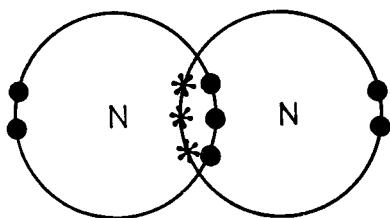
με ἀμοιβαίαν συνεισφορὰν ἐνὸς ἠλεκτρονίου καὶ ἀπὸ τὰ δύο ἅτομα χλωρίου. Δημιουργεῖται τοιοῦτοτρόπως ἐν κοινὸν καὶ διὰ τὰ δύο ἅτομα ζεῦγος ἠλεκτρονίων, διὰ τοῦ ὁποίου συμπληροῦται ἡ ἐξωτάτη στιβάς ἠλεκτρονίων τῶν ατόμων χλωρίου με ὀκτὼ ἠλεκτρόνια (σχ. 13 · 5 α). Κατὰ τρόπον ἀνάλογον εἰς τὸ μόριον τοῦ ὀξυγόνου, τὸ ἄτομον τοῦ ὁποίου, ὡς γνωστόν, φέρει εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του ἑξ ἠλεκτρόνια, ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς σχηματίζεται με ἀμοιβαίαν συνεισφορὰν δύο ἠλεκτρονίων καὶ ἀπὸ τὰ δύο ἅτομα ὀξυγόνου, με ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν δύο κοινῶν ζευγῶν ἠλεκτρονίων καὶ τὴν συμπλήρωσιν τῆς ἐξωτάτης στιβάδος καὶ τῶν δύο ατόμων ὀξυγόνου με ὀκτὼ ἠλεκτρόνια (σχ. 13 · 5 β). Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μορίου τοῦ ἀζώτου ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς σχηματίζεται με ἀμοιβαίαν συνεισφορὰν τριῶν

ἡλεκτρονίων καὶ σχηματισμοῦ τριῶν ζευγῶν ἡλεκτρονίων (σχ. 13. 5 γ). Τέλος τὸ μόριον τοῦ μεθανίου περιλαμβάνει τέσσερας ὁμοιοπο-

Μόριον O_2

Σχ. 13. 5 β.

Μόριον ὀξυγόνου.



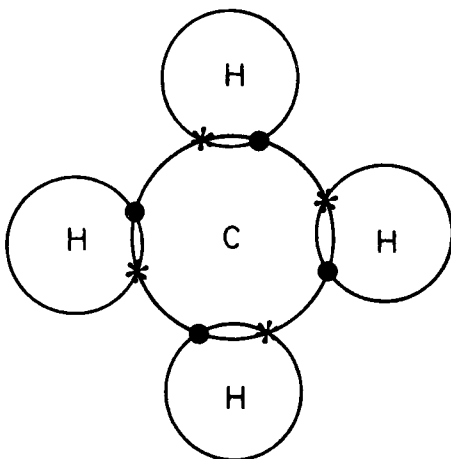
Μόριον N

Σχ. 13. 5 γ.

Μόριον ἀζώτου.

λικούς δεσμούς μεταξύ ἄνθρακος καὶ ἑνὸς ἐκάστου τῶν τεσσάρων ἀτόμων ὕδρογόνου αὐτοῦ (σχ. 13. 5 δ). Οἱ δεσμοὶ αὗτοί προέρχονται

ἀπὸ τὴν ἀμοιβαίαν συνεισφοράν τῶν ἡλεκτρονίων τῶν τεσσάρων ἀτόμων ὕδρογόνου καὶ τῶν τεσσάρων ἡλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης στιβάδος τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἡλεκτρονίων τῆς ἐξωτάτης στιβάδος, τὰ ὁποῖα συνεισφέρει τὸ ἄτομον πρὸς σχηματισμὸν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν, καθορίζει καὶ τὸ ὁμοιοπολικὸν σθένος τοῦ ἀτόμου. Οὕτως εἰς τὴν ἀνωτέρω περίπτωσιν τοῦ μεθανίου τὸ μὲν ὁμοιοπολικὸν σθένος τοῦ ἄνθρακος εἶναι τέσσερα, τοῦ δὲ ὕδρογόνου ἓν.

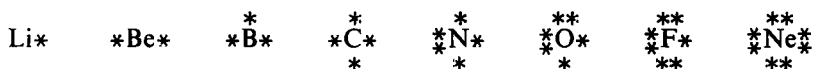
Μόριον CH_4

Σχ. 13. 5 δ.

Μόριον μεθανίου.

Ἡ ἐρμηνεία τοῦ σχηματισμοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἀρχῆς τοῦ Pauli, συμφώνως πρὸς τὴν ὁποίαν, ἐὰν ἓν ἄτομον

φέρη εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του 1 ἕως 4 ἠλεκτρόνια, τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ ἔχουν spin παράλληλα. Ὡς ἐκ τούτου ἀπωθοῦνται μεταξύ των παραμένοντα μονήρη καὶ ὄχι κατὰ ζεύγη. Ἀντιθέτως, ἐὰν τὸ ἄτομον φέρη εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του περισσότερα ἀπὸ τέσσαρα ἠλεκτρόνια, τότε τὰ spin τῶν μετὰ τὸ τέταρτον ἠλεκτρονίων (δηλαδὴ τοῦ πέμπτου, ἕκτου, ἑβδόμου καὶ ὀγδόου) εἶναι ἀντιπαράλληλα πρὸς τὸ spin τῶν τεσσάρων πρώτων ἠλεκτρονίων, μὲ τὰ ὁποῖα συνεπεία ἔλξεως θὰ σχηματίσουν ζεύγη. Βάσει τῆς ἀρχῆς αὐτῆς ἡ ἠλεκτρονικὴ δομὴ τῆς ἐξωτάτης στιβάδος τῶν στοιχείων τῆς δευτέρας περιόδου τοῦ περιοδικοῦ συστήματος θὰ εἶναι:



Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα παραμένουν μονήρη, καθορίζει καὶ τὸν ἀριθμὸν τῶν ὁμοιοπολικῶν δεσμῶν, τοὺς ὁποῖους δύναται νὰ σχηματίσῃ τὸ ἄτομον. Δηλαδὴ ὁ ἀριθμὸς τῶν μονήρων ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου καθορίζει καὶ τὸ ὁμοιοπολικὸν σθένος αὐτοῦ. Ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς βάσει τῶν ἀνωτέρω πραγματοποιεῖται μὲ τὴν σύζευξιν δύο μονήρων ἠλεκτρονίων ἀντιθέτου spin, τὰ ὁποῖα ἀνήκουν εἰς δύο ἄτομα τοῦ ἰδίου ἢ διαφορετικοῦ στοιχείου.

Ἡ σύζευξις πραγματοποιεῖται ἐπειδὴ ἐκ τῆς ἀντιθέτου περιστροφῆς τῶν ἠλεκτρονίων μὲ διαφορετικὸν spin δημιουργοῦνται περὶ αὐτὰ μαγνητικὰ πεδία ἀντιθέτου φορᾶς. Κατὰ συνέπειαν, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν ἑτεροπολικὸν δεσμόν, ὁ ὁποῖος εἶναι ἠλεκτροστατικῆς φύσεως, ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμὸς εἶναι ἠλεκτρομαγνητικῆς φύσεως. Παρὰ τὴν ἀνωτέρω διαφορὰν μεταξύ τῶν δύο δεσμῶν, ἑτεροπολικοῦ καὶ ὁμοιοπολικοῦ, ὑπάρχουν πλείεσαι περιπτώσεις χημικοῦ δεσμοῦ ἐνδιαμέσου χαρακτηῖρος. Οὕτω συχνὰ κατὰ τὸν σχηματισμὸν ἑνὸς ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ τὸ κοινὸν ζεῦγος ἠλεκτρονίων, τὸ ὁποῖον συνδέει τὰ δύο ἄτομα, εἶναι δυνατόν νὰ ἀνήκῃ περισσότερον εἰς τὸ ἓν ἐκ τῶν δύο ἀτόμων ἀπὸ ὅσον εἰς τὸ ἄλλο. Τοῦτο συμβαίνει, ὅταν ἡ τάσις τῶν δύο συννενομένων ἀτόμων νὰ προσλαμβάνουν ἠλεκτρόνια εἶναι διαφορετικὴ. Τότε τὸ πλεόν ἠλεκτραρνητικὸν ἀπὸ τὰ δύο στοιχεῖα θὰ ἔλκῃ περισσότερον καὶ θὰ κρατῇ πλησιέστερον πρὸς αὐτὸ τὸ κοινὸν ζεῦγος ἠλεκτρονίων. Διὰ τοῦ τρόπου πάντως αὐτοῦ δημιουργεῖται μία ἀσυμμετρία εἰς τὴν κατανομὴν τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων μεταξύ τῶν δύο

ἀτόμων, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν πόλωσιν τοῦ ὁμοιοπολικοῦ δεσμοῦ. Ἡ πόλωσις αὐτὴ τοῦ δεσμοῦ συντελεῖ εἰς τὸ νὰ φέρῃ τὸ μὲν ἐν ἐκ τῶν δύο συνενουμένων ἀτόμων θετικὸν φορτίον, τὸ δὲ ἄλλο ἀρνητικόν.

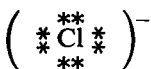
Γ. Ἡμιπολικὸς δεσμός.

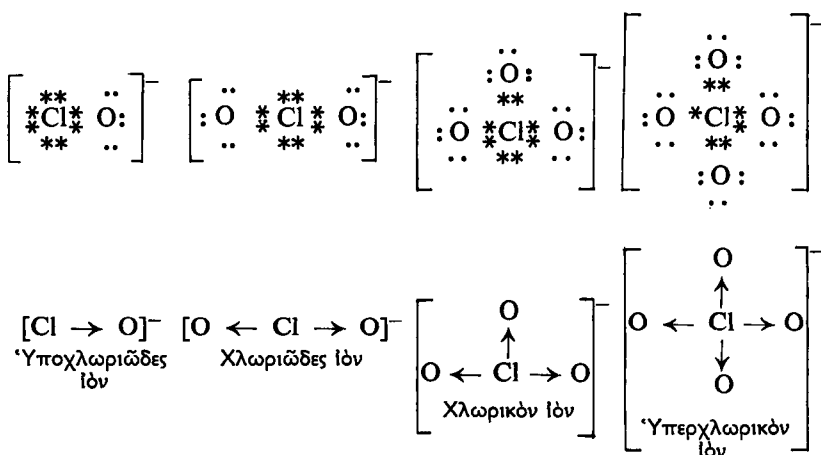
Εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι δυνατόν κατὰ τὴν συνένωσιν δύο ἀτόμων μὲ κοινὸν ζεύγος ἠλεκτρονίων, τὸ κοινὸν τοῦτο ζεύγος ἠλεκτρονίων νὰ προσφέρεται ἀπὸ ἐν μόνον ἄτομον. Συνένωσις αὐτοῦ τοῦ εἶδους δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ μεταξύ ἑνὸς ἀτόμου, τὸ ὁποῖον διαθέτει ἐν ἡ περισσότερα ζεύγη ἠλεκτρονίων, ὡς π.χ. τὸ ἄζωτον καὶ τὸ φθόριον, καὶ ἑνὸς ἀτόμου, τὸ ὁποῖον ἔχει εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του κενὴν θέσιν διὰ νὰ δεχθῇ ἐν ζεύγος ἠλεκτρονίων, ὅπως π.χ. τὸ ὀξυγόνον (τὸ ὁποῖον ἔχει μόνον ἑξ ἠλεκτρόνια εἰς τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του).

Ὁ σχηματιζόμενος κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν δεσμός ὀνομάζεται *ἡμιπολικὸς δεσμός*.

Παράδειγμα ἡμιπολικῶν δεσμῶν ἀποτελοῦν οἱ δεσμοὶ μεταξύ ὀξυγόνου - χλωρίου εἰς τὰ ἀνιόντα τῶν ὀξυγονούχων ὀξέων καὶ ἀλάτων τῶν ἀλογόνων, ὡς π.χ. τὸ ὑποχλωριῶδες (ClO^-), χλωριῶδες (ClO_2^-), χλωρικόν (ClO_3^-) καὶ ὑπερχλωρικόν (ClO_4^-) ἰόν.

Εἰς τὰ ἀνιόντα τῶν ὀξέων αὐτῶν τὸ ἰόν τοῦ χλωρίου, Cl^- , τὸ ὁποῖον ἔχει συμπεπληρωμένην τὴν στιβάδα σθένους του μὲ τέσσαρα ζεύγη ἠλεκτρονίων, ἐνοῦται διαδοχικῶς μὲ ἓνα, δύο, τρία, καὶ τέσσαρα ἄτομα ὀξυγόνου διὰ τῆς προσφορᾶς τῶν ζευγῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα διαθέτει. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἕκαστον ἄτομον ὀξυγόνου συμπληροῖ τὴν ἐξωτάτην στιβάδα του μὲ ὀκτῶ ἠλεκτρόνια, χωρὶς τὸ ἴδιον νὰ συνεισφέρει. Ὁ ἡμιπολικὸς δεσμός, ἀντὶ τῆς συνήθους γραμμῆς, διὰ τῆς ὁποίας παρίσταται ὁ ὁμοιοπολικὸς δεσμός εἰς τοὺς συντακτικοὺς τύπους τῶν ἐνώσεων, συμβολίζεται μὲ βέλος ($\rightarrow$) μὲ κατεύθυνσιν πρὸς τὸ ἄτομον, τὸ ὁποῖον δέχεται τὸ ζεύγος ἠλεκτρονίων. Οὕτως οἱ ἠλεκτρονικοὶ καὶ συντακτικοὶ τύποι τῶν ὀξυγονούχων ἐνώσεων τοῦ χλωρίου θὰ εἶναι:





‘Ημιπολικοί δεσμοί λαμβάνουν επίσης χώραν μεταξύ όξυγόνου και θείου εις τὰ όξυγονούχα όξέα του θείου, εις τὰς όξυαλογονούχους ενώσεις του θείου, εις πλείστα σύμπλοκα Ιόντα μεταξύ του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών αυτού, καθώς επίσης και εις πλείστας άλλας περιπτώσεις.

Δ. Μεταλλικός δεσμός.

Εις τὸ Κεφάλαιον περὶ κατατάξεως τῶν στοιχείων ἀνεφέρθη ὅτι ἡ ἀρχικὴ διάκρισις τῶν στοιχείων εἰς ἀμέταλλα καὶ μέταλλα στηρίζεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ μέταλλα παρουσιάζουν σειράν χαρακτηριστικῶν φυσικῶν ιδιοτήτων, ὡς ἡ θερμικὴ καὶ ἡλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, ἡ μεταλλικὴ λάμψις, τὸ ἔλατὸν καὶ ὀλκιμον. Τὸ σύνολον τῶν ιδιοτήτων αὐτῶν ἐκφράζει τὸν μεταλλικὸν χαρακτήρα, ὁ ὁποῖος εἶναι συνδεδεμένος καὶ μὲ τὸν ἡλεκτροθετικὸν χαρακτήρα τῶν μετάλλων. Προφανῶς αἱ ἰδιάζουσαι αὐταὶ ιδιότητες τῶν μετάλλων ὀφείλονται εἰς τὴν φύσιν τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ μεταξύ τῶν ατόμων τῶν μετάλλων εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα των.

‘Η φύσις τοῦ δεσμοῦ αὐτοῦ, ὁ ὁποῖος καλεῖται *μεταλλικός δεσμός*, ἀπετέλεσεν ἀντικείμενον μελέτης ἀπὸ τῶν ἀρχῶν τοῦ αἰῶνος. ‘Η ἐρμηνεία του στηρίζεται ἐπὶ τῆς θεωρίας τῶν ἐλευθέρων ἡλεκτρονίων, ἡ ὁποία τὸ πρῶτον διευτυπώθη ὑπὸ τοῦ Drude (1900) καὶ ἐπεξετάθη κατόπιν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν ἀρχῶν τῆς Κβαντομηχανικῆς.

Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῶν ἐλευθέρων ἡλεκτρονίων, εἰς τὰς

κρυσταλλικὸν πλέγμα τῶν μετάλλων ὑπάρχουν ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια ὑπὸ μορφήν ἠλεκτρονικοῦ νέφους. Τὸ ἠλεκτρονικὸν αὐτὸ νέφος διαχέεται ἐλευθέρως ἐντὸς τοῦ πλέγματος, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπὸ θετικῶς φορτισμένα μεταλλικὰ ἰόντα. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ ἠλεκτρονικὸν νέφος, εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου εἰς τὸ πλέγμα ἐπὶ τὸ σθένος αὐτῶν. Δυνάμεθα ὥς ἐκ τούτου νὰ θεωρήσωμεν ὅτι ὁ κρυστάλλος τοῦ μετάλλου ἀποτελεῖ ἐν γιγαντιαῖον μόριον καὶ ὅτι τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια ἀνήκουν ἀπὸ κοινοῦ εἰς τὸ σύνολον τῶν ἀτόμων τοῦ μετάλλου, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸν κρυστάλλον. Οἱ μεταλλικοὶ δεσμοὶ δέ, οἱ ὁποῖοι ἐξασφαλίζουν τὴν σταθερότητα τῆς κατασκευῆς τοῦ μεταλλικοῦ στερεοῦ, ὀφείλονται εἰς ἐλκτικὰς δυνάμεις ἐξασκουμένας μεταξύ τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων καὶ τῶν θετικῶν μεταλλικῶν ἰόντων τοῦ πλέγματος.

Ὡς ἀνεφέρθη, ἡ ἐξέλιξις τῆς ἀρχικῆς θεωρίας τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων τοῦ Drude ἐπετεύχθη χάρις εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τῶν ἀρχῶν τῆς Κβαντομηχανικῆς, ὠδήγησε δὲ εἰς τὴν *θεωρίαν τῶν ζωνῶν*. Διὰ τῆς θεωρίας αὐτῆς ἐρμηνεύονται λίαν ἱκανοποιητικῶς τόσον αἱ ιδιότητες τῶν μετάλλων ὅσον καὶ ἄλλων μὴ μεταλλικῶν κρυσταλλικῶν σωμάτων.

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΙΣ — ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

14 · 1 Γενικά περί τῶν μεταλλικῶν ἀγωγῶν καὶ ἠλεκτρολυτῶν.

Τοὺς ἀγωγούς τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος διακρίνομεν εἰς δύο με-
γάλας κατηγορίας:

- 1) Εἰς τοὺς μεταλλικούς ἀγωγούς ἢ ἠλεκτρονικούς ἀγωγούς ἢ
ἀγωγούς πρώτης τάξεως καὶ
- 2) εἰς τοὺς ἠλεκτρολύτας ἢ ἠλεκτρολυτικούς ἀγωγούς ἢ ἀγω-
γούς δευτέρας τάξεως.

Αἱ ἀνωτέρω δύο κατηγορίαι διαφέρουν μεταξύ των τόσο κατὰ
τὴν φύσιν τῶν φορέων τοῦ ρεύματος ὅσον καὶ κατὰ τὴν ἐπίδρασιν
αὐτοῦ ἐπὶ τῆς συστάσεώς των.

A. Μεταλλικοὶ ἀγωγοί.

Ἡ ἀγωγιμότης τῶν μεταλλικῶν ἀγωγῶν ὀφείλεται εἰς τὴν
ὑπαρξιν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων. Οἱ φορεῖς δηλαδὴ τοῦ ρεύματος εἶναι
ἠλεκτρόνια. Οἱ ἀγωγοὶ αὐτοὶ κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ρεύματος διὰ μέσου
τῆς μάξης των οὐδεμίαν ὑφίστανται ἀλλοίωσιν, ἐφ' ὅσον βεβαίως δὲν
θερμαίνονται ἀπὸ τὸ ρεῦμα ἀρκετά, ὥστε νὰ ὀξειδωθοῦν ἀπὸ τὴν
ἀτμόσφαιραν.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν μεταλλικῶν ἀγωγῶν ἀνήκουν κατ' ἀρ-
χὴν ὅλα τὰ μέταλλα καὶ κράματα. Πλὴν αὐτῶν ἀνήκουν ἐπίσης καὶ
διάφοροι ἐνώσεις, ὡς π.χ. ὁ γαληνίτης, καθὼς ἐπίσης καὶ ὠρισμένα
ἀμέταλλα, ὅπως ὁ ἄνθραξ ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ γραφίτου.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀγωγῶν πρώτης τάξεως πρέπει νὰ
ἀναφέρωμεν καὶ τοὺς ἡμιαγωγούς. Οὗτω σημαντικὸς ἀριθμὸς σωμά-
των ὡς, στοιχεῖα, χημικαὶ ἐνώσεις (ὀξειδία, θειοῦχοι, σεληνιοῦχοι,
τελλουριοῦχοι κ.ἄ.), συστήματα στοιχείων καὶ ἀνοργάνων ἐνώσεων,
ὀργανικαὶ ἐνώσεις κ.ἄ. παρουσιάζουν ἠλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα, ἢ
ὁποῖα ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀγωγιμότητα τῶν μετάλλων αὐξάνεται
σημαντικῶς μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἀγωγιμότης τῶν σωμάτων
αὐτῶν, τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται *ἡμιαγωγοί*, ὀφείλεται κυρίως εἰς ἀτε-

λείας τῆς κρυσταλλικῆς δομῆς των καὶ ἰδίᾳ εἰς τὴν παρουσίαν ξένων προσμίξεων εἰς πάρα πολὺ μικρὰν ἀναλογίαν. Οἱ κυριώτεροι τῶν ἡμιαγωγῶν, οἱ ὅποιοι καὶ εὐρίσκουν μεγάλην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν τεχνολογίαν τῶν ἠλεκτρονικῶν, εἶναι τὸ γερμάνιον καὶ τὸ πυρίτιον.

Β. Ἡλεκτρολυτικοὶ ἄγωγοί.

Ἡ ἀγωγιμότης τῶν ἠλεκτρολυτικῶν ἀγωγῶν ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν *iónτων*, δηλαδὴ θετικῶς καὶ ἀρνητικῶς φορτισμένων ἀτόμων ἢ ριζῶν. Ἀντιθέτως πρὸς τοὺς μεταλλικοὺς ἀγωγούς κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος οἱ ἠλεκτρολυτικοὶ ἄγωγοι ὑφίστανται διάσπασιν. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ καλεῖται *ἠλεκτρόλυσις* καὶ θὰ τὸ μελετήσωμεν περαιτέρω.

Εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἠλεκτρολυτικῶν ἀγωγῶν ἀνήκουν ὅλοι γενικῶς οἱ εἰς ὑγρὰν κατάστασιν ἀγωγοί, πλὴν τῶν τετηγμένων μετάλλων καὶ κραμάτων.

Οἱ ἠλεκτρολυτικοὶ ἀγωγοὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ διαλύματα ὀξέων, βάσεων ἢ ἀλάτων ἢ ἀπὸ τήγματα βάσεων καὶ ἀλάτων (τὰ ὑγρά καθαρὰ ὀξέα ὡς ὁμοιοπολικά ἐνώσεις δὲν εἶναι ἠλεκτρολύται).

Ἡ ἀγωγιμότης τῶν ἠλεκτρολυτῶν αὐξάνεται μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Αὐτὸ συμβαίνει λόγῳ αὐξήσεως τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν *iónτων* καὶ ἐπομένως αὐξήσεως τῆς ταχύτητος κινήσεώς των.

14·2 Θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius.

Ἡ ἐρμηνεία τοῦ φαινομένου τῆς ἀγωγιμότητος τῶν ἠλεκτρολυτῶν ὀφείλεται εἰς τὸν Σουηδὸν Χημικὸν Svante Arrhenius (1887). Ὁ Arrhenius διετύπωσε τὴν ἄποψιν ὅτι, διὰ νὰ εἶναι εἰς θέσιν οἱ ἠλεκτρολύται νὰ ἄγουν τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, θὰ πρέπει ἄτομα ἢ μόρια τῶν ἐν διαλύσει σωμάτων νὰ εἶναι καθ' ἓνα οἷονδῆποτε τρόπον ἠλεκτρικῶς φορτισμένα.

Ἡ ἀγωγιμότης δηλαδὴ τῶν ἠλεκτρολυτῶν πρέπει νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν ἐντὸς αὐτῶν *iónτων*, τὰ ὅποια εἶναι ἄτομα ἢ ρίζαι ἠλεκτρικῶς φορτισμένα. Τὰ *iónτα* σχηματίζονται κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν ὀξέων, βάσεων ἢ ἀλάτων συνεπείᾳ τῆς διαστάσεως εἰς μικρὸν ἢ μέγα βαθμὸν τῶν ἐνώσεων αὐτῶν, ὑπὸ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἢ κατὰ τὴν τῆξιν τῶν ἰονικῆς κατασκευῆς στερεῶν, δηλαδὴ τῶν βάσεων καὶ ἀλάτων, συνεπείᾳ τῆς καταστροφῆς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματός των.

Κατὰ τρόπον γενικόν, δυνάμεθα νὰ συνοψίσωμεν ὡς κατωτέρω τὰς βασικὰς σκέψεις τοῦ Arrhenius, αἱ ὁποῖαι καὶ ἀποτελοῦν τὴν *θεωρίαν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως* ἢ *ιονικὴν θεωρίαν*.

Κατὰ τὴν διάλυσιν ὠρισμένων σωμάτων λαμβάνει χώραν *ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις*. Κατ' αὐτὴν τὰ μόρια τοῦ διαλυομένου σώματος δίστανται πρὸς δύο ἀντιθέτως φορτισμένα τμήματα, τὰ ὁποῖα καλοῦνται *ίοντα*.

Ἐκ τῶν ἰόντων αὐτῶν, τὰ θετικῶς φορτισμένα ὀνομάζονται *κατιόντα*, τὰ δὲ ἀρνητικῶς φορτισμένα *ἀνιόντα*.

Εἰς τὸ προκύπτον διάλυμα ὁ ἀριθμὸς τῶν θετικῶν φορτίων τῶν κατιόντων εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀρνητικῶν φορτίων τῶν ἀνιόντων. Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἠλεκτρολυτικὴ διάστασις ἐν διαλύματι εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὑπάρξεως ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Βάσει τῶν ἀπόψεων αὐτῶν, ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ ἀγωγοῦ ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι, κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν διαφορᾶς δυναμικοῦ μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων ἐμβαπτισμένων ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὰ ἐκ τῶν προτέρων ὑπάρχοντα εἰς τὸ διάλυμα ἰόντα κινοῦνται πρὸς τοὺς ἀντιθέτως φορτισμένους πόλους. Ἀπόδειξιν τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι τὰ διαλύματα τῶν ἠλεκτρολυτῶν δὲν ἀκολουθοῦν τοὺς νόμους, οἱ ὁποῖοι διέπουν τὴν μεταβολὴν τῶν προσθετικῶν ἰδιοτήτων (τάσις ἀτμῶν, ὡσμωτικὴ πίεσις, ἀνύψωσις σημείου ζέσεως, ταπείνωσις σημείου πήξεως). Οἱ νόμοι αὗτοι ἀνεφέρθησαν εἰς τὸ περὶ διαλυμάτων Κεφάλαιον καὶ ἀφοροῦν εἰς τὰ πραγματικὰ διαλύματα, δηλαδὴ εἰς τὰ διαλύματα, ὅπου δὲν λαμβάνει χώραν μεταβολὴ τῆς μοριακῆς καταστάσεως τῆς διαλυομένης οὐσίας.

Οὕτως εἰς τὰ ἠλεκτρολυτικὰ διαλύματα ἡ παρατηρουμένη ταπείνωσις τῆς τάσεως ἀτμῶν καὶ ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως τοῦ διαλύτου, καθὼς ἐπίσης ἡ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διαλύτου, εἶναι μεγαλύτεραι ἀπὸ ἐκείνας, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ μὴ ἠλεκτρολυτικὰ διαλύματα τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως. Κατὰ τρόπον ἀνάλογον καὶ ἡ ὡσμωτικὴ πίεσις τῶν ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων εἶναι πάντοτε μεγαλύτερα τῆς ὡσμωτικῆς πίεσεως μὴ ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως. Ὡς ἀνεφέρθη ὅμως, αἱ τιμαὶ τῶν ἰδιοτήτων αὐτῶν εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς φύσεως τοῦ διαλυομένου σώματος καὶ ἐξαρτῶνται ἀποκλειστικῶς (εἰς τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν) ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἐν διαλύσει εὑρισκομένων μορίων. Ὡς ἐκ

τούτου, αἱ διαφοραὶ τῶν τιμῶν τῶν ιδιοτήτων αὐτῶν, αἱ ὁποῖαι παρατηροῦνται εἰς τὰ ἠλεκτρολυτικὰ διαλύματα, θὰ πρέπει νὰ ὀφείλωνται εἰς τὴν ὑπαρξιν ἐντὸς τῶν ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων μεγαλυτέρου ἀριθμοῦ σωματίων (προερχομένων ἐκ τοῦ ἐν διαλύσει σώματος) ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν τῶν σωματίων, τὰ ὁποῖα περιέχει μὴ ἠλεκτρολυτικὸν διάλυμα τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως. Τὸ γεγονός αὐτὸ δύναται νὰ συμβῇ μόνον μὲ τὴν διάστασιν τῶν μορίων τοῦ διαλυομένου σώματος εἰς περισσότερα σωματῖα.

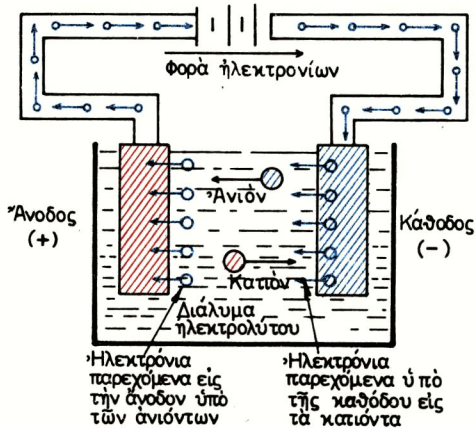
14.3 Ἡλεκτρόλυσις. Νόμοι τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἡλεκτρόλυσις καλεῖται ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν διαβίβασιν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος μέσω διαλύματος ἢ τήγματος ἠλεκτρολύτου.

Ὡς ἀνεφέρθη, κατ' αὐτὴν τὰ θετικῶς φορτισμένα ἰόντα (κατιόντα) ὁδεύουν πρὸς τὸ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον (κάθodon), τὰ δὲ ἀρνητικῶς φορτισμένα ἰόντα (ἀνιόντα) ὁδεύουν πρὸς τὸ θετικὸν ἠλεκτρόδιον (ἄνοδον), ὅπου καὶ ἐκφορτίζονται (σχ. 14.3). Τὰ προκύπτοντα ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα ἄτομα ἢ ρίζαι συνειννοῦνται πρὸς μόρια ἢ ἀντιδρῶν τόσον μὲ τὸ ὕδωρ ὅσον καὶ μὲ τὴν ὕλην τῶν ἠλεκτροδίων. Ἀποτέλεσμα τῆς ὡς ἄνω ἀντιδράσεως εἶναι ὁ σχηματισμὸς δευτερευόντων προϊόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἐκ τῆς συστηματικῆς μελέτης τῶν φαινομένων τῆς ἠλεκτρολύσεως ὁ Faraday κατέληξεν εἰς τὰ ἀκόλουθα συμπεράσματα, τὰ ὁποῖα καὶ ἀποτελοῦν τοὺς νόμους τῆς ἠλεκτρολύσεως.

1) Τὰ ποσὰ τῶν σωμάτων, τὰ ὁποῖα κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἐλευθερῶνονται εἰς τὴν ἄνοδον καὶ τὴν κάθodon, εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὴν



Σχ. 14.3.

Μηχανισμὸς τῆς ἠλεκτρολύσεως.

ποσότητα τοῦ ἡλεκτρισμοῦ, ἡ ὁποία διέρχεται διὰ τοῦ ηλεκτρολύτου.

Ὁ νόμος αὐτὸς εἶναι γνωστὸς ὡς πρῶτος νόμος τῆς ηλεκτρολύσεως τοῦ Faraday.

2) Κατὰ τὴν διαβίβασιν τῆς αὐτῆς ποσότητος ἡλεκτρισμοῦ μέσω διαφορετικῶν ηλεκτρολυτῶν, τὰ βάρη τῶν διαφόρων σωμάτων, τὰ ὁποῖα ἐλευθερώνονται εἰς τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον, εἶναι ἰσοδύναμα. Δηλαδή εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ γραμμοῖσοδύναμά των.

Ὁ νόμος αὐτὸς εἶναι γνωστὸς ὡς δεύτερος νόμος τῆς ηλεκτρολύσεως τοῦ Faraday. Βάσει τοῦ δευτέρου νόμου, ἐὰν ποσότης ἡλεκτρισμοῦ 1 Cb (δηλαδή ρεῦμα 1 A ἐπὶ 1 sec) διέλθῃ μέσω διαφόρων ηλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων, π.χ. νιτρικοῦ ἀργύρου, θειικοῦ χαλκοῦ καὶ ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξέος, τὰ ποσὰ τοῦ ἀργύρου, χαλκοῦ καὶ ὕδρογόνου ἀντιστοίχως, τὰ ὁποῖα θὰ ἐλευθερωθοῦν ἀπὸ τὰ προαναφερθέντα διαλύματα καὶ τὰ ὁποῖα εἶναι ἴσα πρὸς 0,00118 g Ag, 0,00032935 g Cu καὶ 0,000010446 g H₂, θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ γραμμοῖσοδύναμα τῶν στοιχείων αὐτῶν.

Τὰ ποσὰ αὐτὰ τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα ἐλευθερώνονται ἀπὸ 1 Cb ὀνομάζονται *ηλεκτροχημικὰ ἰσοδύναμα*. Κατὰ συνέπειαν βάσει τοῦ προαναφερθέντος νόμου, τὰ *ηλεκτροχημικὰ ἰσοδύναμα* τῶν στοιχείων εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰ *χημικὰ ἰσοδύναμα* αὐτῶν.

Ἀπὸ τὰ ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἐὰν τὸ γραμμοῖσοδύναμον παντὸς στοιχείου διαιρεθῇ διὰ τοῦ ηλεκτροχημικοῦ ἰσοδυναμοῦ του, θὰ προκύψῃ σταθερὸς ἀριθμὸς. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς ἐκφράζει τὰ Cb, τὰ ὁποῖα ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἐλευθέρωσιν κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἑνὸς γραμμοῖσοδυναμοῦ τοῦ στοιχείου. Πράγματι εἰς τὴν προαναφερθεῖσαν περίπτωσιν τοῦ ἀργύρου, χαλκοῦ καὶ ὕδρογόνου, τῶν ὁποίων τὰ γραμμοῖσοδύναμα εἶναι 107,88 g - 31,78 g, καὶ 1,0078 g ἀντιστοίχως, θὰ ἔχωμεν:

Ag	107,88	:	0,00118	=	96495
Cu	31,78	:	0,00032935	=	96494
H	1,0078	:	0,000010446	=	96496

Ἡ ποσότης αὐτὴ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ (ἴση περίπου πρὸς 96500 Cb), ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται διὰ τὴν ἐλευθέρωσιν κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν ἑνὸς γραμμοῖσοδυναμοῦ οἰουδήποτε στοιχείου, ὀνομάζεται *Faraday (F)* καὶ ἀποτελεῖ σημαντικὴν μονάδα ποσότητος ἡλεκτρισμοῦ (1 F = = 96 500 Cb).

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμοῖσοδυνάμων (n) ηλεκτρολύτου, τὰ ὁποῖα διασπῶνται κατὰ τὴν δίοδον ρεύματος μέσω αὐτοῦ, παρέχεται ἀπὸ τὸν τύπον:

$$n = \frac{I \cdot t}{F}$$

ὅπου I ἡ ἔντασις τοῦ διερχομένου ρεύματος εἰς A , t ὁ χρόνος διόδου τοῦ ρεύματος εἰς sec καὶ F ἡ μονὰς Faraday (96 500 Cb).

14.4 Μηχανισμός της ηλεκτρολύσεως.

Ὁ χαρακτήρ τῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν τῶν ἰόντων εἰς τὴν κάθοδον καὶ τὴν ἀνοδον εἶναι ἀναγωγὴ καὶ ὀξειδωσις ἀντιστοίχως. Δηλαδή κατὰ τὴν ἐκφόρτισίν των εἰς τὴν κάθοδον τὰ κατιόντα ὑφίστανται μείωσιν τοῦ θετικοῦ σθένους των, δηλαδή ἀνάγονται. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ἐκφόρτισίν των εἰς τὴν ἀνοδον τὰ ἀνιόντα ὑφίστανται μείωσιν τοῦ ἀρνητικοῦ σθένους των, δηλαδή ὀξειδοῦνται. Ἐπομένως κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν λαμβάνει χώραν εἰς μὲν τὴν κάθοδον ἀναγωγὴ τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος, εἰς δὲ τὴν ἀνοδον ὀξειδωσις αὐτῶν.

Πρέπει νὰ τονισθῇ ὅτι κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν, ἐὰν εἰς τὸ ηλεκτρολυτικὸν διάλυμα περιέχωνται περισσότερα τοῦ ἑνὸς διαφορετικὰ κατιόντα καὶ ἀνιόντα, ὑπὸ ὥρισμένης συνθήκης δὲν λαμβάνει χώραν ταυτόχρονος ἀναγωγὴ ὅλων τῶν κατιόντων τοῦ διαλύματος καὶ ὀξειδωσις ὅλων τῶν ἀνιόντων αὐτοῦ. Τὸ ποῖαι ἐκ τῶν δυνατῶν αὐτῶν ἀντιδράσεων ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς εὐνοοῦνται καὶ λαμβάνουν κυρίως χώραν εἰς ἐκάστην συγκεκριμένην περίπτωσιν ηλεκτρολύσεως, καθορίζεται ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας. Κυριώτεροι αὐτῶν εἶναι τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς τῶν ἰόντων (περὶ τοῦ ὁποίου θὰ ἀναφέρωμεν περαιτέρω εἰς τὸ περὶ ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς Κεφάλαιον), ἡ σχετικὴ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος κ.ἄ.

Μόνον ἡ γνώσις τῶν εἰδικῶν συνθηκῶν, ὑπὸ τὰς ὁποίας λαμβάνει χώραν ἡ ηλεκτρόλυσις, ἐπιτρέπει τὸν καθορισμὸν τῶν ἀντιδράσεων, ποὺ κυρίως πραγματοποιοῦνται κατ' αὐτήν.

ΟΞΕΑ — ΒΑΣΕΙΣ — ΑΛΑΤΑ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

15 · 1 Όξεα καὶ βάσεις.

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὰ περὶ ἡλεκτρολυτικῶν ἀγωγῶν, τὰ σώματα, τῶν ὁποίων τὰ διαλύματα ἄγουν τὸ ἡλεκτρικὸν ρεῦμα, διακρίνονται εἰς τρεῖς κατηγορίας· τὰ *ὀξέα*, τὰς *βάσεις* καὶ τὰ *ἅλατα*.

Ἀρχικῶς τὰ ὀξέα, ἐχαρακτηρίσθησαν ὡς κατηγορία ἐνώσεων. Ἀφορμὴ ὑπῆρξαν αἱ κοιναὶ χαρακτηριστικαὶ ιδιότητες αὐτῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι αἱ κάτωθι:

— Ἔχουν ὀξινον γεῦσιν.

— Διαλύουν τὰ δραστικώτερα τῶν μετάλλων, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἐλευθερώνουν ὕδρογόνον.

— Μεταβάλλουν τὸ χρῶμα τῶν δεικτῶν, ὅπως π.χ. ἐρυθραίνουν τὸ κυανοῦν βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου.

— Ἀντιδρῶν μὲ τὰς βάσεις καὶ μὲ πλεῖστα βασικὰ ὀξειδία καὶ σχηματίζουν ἅλατα.

— Κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τῶν διαλυμάτων των ἐλευθερώνουν πάντοτε ἀέριον ὕδρογόνον εἰς τὴν κάθodon.

Τὸ σύνολον τῶν ιδιοτήτων αὐτῶν ἀποτελεῖ τὸν *ὀξινον χαρακτήρα*.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον ὡς βάσεις ἐχαρακτηρίσθησαν ἀρχικῶς τὰ σώματα μὲ τὰς κατωτέρω κοινὰς χαρακτηριστικὰς ιδιότητες:

— Ἔχουν σαπωνοειδῆ γεῦσιν.

— Ἀντιδρῶν μὲ τὰ ὀξέα καὶ μὲ πλεῖστα ὀξινὰ ὀξειδία καὶ σχηματίζουν ἅλατα.

— Μεταβάλλουν τὸ χρῶμα τῶν δεικτῶν, ὅπως π.χ. καθιστοῦν κυανοῦν τὸ ἐρυθρὸν βάμμα τοῦ ἡλιοτροπίου.

— Κατὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν τῶν διαλυμάτων ἢ τῶν τηγμάτων των ἐλευθερώνουν πάντοτε ἀέριον ὀξυγόνον εἰς τὴν ἀνodon.

Αἱ κοιναὶ αὗται ιδιότητες τῶν βάσεων ἀποτελοῦν τὸν *βασικὸν χαρακτήρα*.

Ἀργότερον ἡ διατύπωσις τῆς θεωρίας ἡλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius κατέστησεν δυνατόν γενικὸν ὄρισμόν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων. Βάσει τῶν ἀντιλήψεων τῆς θεωρίας αὐτῆς:

Ὁξέα ὀνομάζονται γενικῶς, τὰ σώματα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα ἐν διαλύματι παρέχουν ἰόντα ὑδρογόνου. Δηλαδή τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των ὑδρογόνον δυνάμενον ἐν διαλύματι νὰ λάβῃ τὴν μορφήν ἰόντος.

Βάσει τοῦ ὁρισμοῦ αὐτοῦ αἱ κοιναὶ ιδιότητες τῶν ὀξέων, δηλαδή ὁ ἀνωτέρω ἀναφερθεὶς *ὀξινος χαρακτήρ*, ὀφείλονται εἰς τὸ κατιόν ὑδρογόνον (H^+).

Βάσεις ὀνομάζονται τὰ σώματα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα ἐν διαλύματι ἢ ἐν τήγματι παρέχουν ἰόντα ὑδροξυλίου (OH^-). Δηλαδή τὰ σώματα, τὰ ὁποῖα περιέχουν ὑδροξυλίον δυνάμενον ἐν τήγματι ἢ ἐν διαλύματι νὰ λάβῃ τὴν μορφήν τοῦ ἰόντος. Βάσει τοῦ ὁρισμοῦ αὐτοῦ αἱ κοιναὶ ιδιότητες τῶν βάσεων, δηλαδή ὁ ἀνωτέρω ἀναφερθεὶς *βασικὸς χαρακτήρ*, ὀφείλονται εἰς τὸ ἀνιόν ὑδροξυλίον (OH^-).

Ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀτόμων ὑδρογόνου, τὰ ὁποῖα περιέχουν εἰς τὸ μόριόν των καὶ τὰ ὁποῖα δύνανται ἐν διαλύματι νὰ λάβουν τὴν μορφήν τοῦ ἰόντος, τὰ ὀξέα διακρίνονται εἰς *μονοπρωτικά* ἢ *μονοβασικά*, ὡς π.χ. τὸ HCl , HNO_3 , τὸ CH_3COOH κ.ἄ., εἰς *διπρωτικά* ἢ *διβασικά*, ὡς π.χ. τὸ H_2SO_4 , H_2CO_3 κ.ἄ., εἰς *τριπρωτικά* ἢ *τριβασικά*, ὡς π.χ. τὸ H_3PO_4 , εἰς *τετραπρωτικά* ἢ *τετραβασικά* καὶ γενικῶς εἰς *πολυπρωτικά* ἢ *πολυβασικά* ὀξέα.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον, ἀναλόγως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑδροξυλίων, τὰ ὁποῖα περιέχουν καὶ παρέχουν ἐν τήγματι ἢ διαλύματι ὑπὸ μορφήν ἰόντων, αἱ βάσεις διακρίνονται εἰς *μονοῦδροξυλικὰς* ἢ *μονοξίνους*, ὡς π.χ. τὸ KOH , $NaOH$, εἰς *διῦδροξυλικὰς* ἢ *δισοξίνους*, ὡς π.χ. τὸ $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ κ.ο.κ.

15.2 Γενικαί μέθοδοι παρασκευῆς τών ὀξέων καὶ τών βάσεων.

Αἱ κοιναὶ μέθοδοι παρασκευῆς ὀξέων εἶναι αἱ κάτωθι:

α) Ἐπίδρασις τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῶν ὀξίνων ὀξειδίων. Ὁξίνα ὀξείδια εἶναι τὰ ὀξείδια τῶν ἀμετάλλων στοιχείων. Ἐπεὶδὴ τὰ ὀξείδια αὐτὰ δύνανται νὰ προέλθουν ἀπὸ τὰ ὀξέα δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος, ὀνομάζονται *ἀνυδρίται τῶν ὀξέων*. Π.χ. τὰ SO_2 , SO_3 , CO_2 εἶναι ἀντιστοίχως ἀνυδρίται τοῦ θειώδους ὀξέος ($H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3$),

τοῦ θειικοῦ ὀξέος ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$) καὶ τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$).

β) Ἀπ' εὐθείας ἔνωσης τοῦ ὕδρογόνου μὲ ὠρισμένα ἐκ τῶν ἀμετάλλων στοιχείων, ὡς π.χ. τὰ ἀλογόνα ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$).

γ) Ἐπίδρασις ἐνὸς μὴ πτητικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ ἁλατος τοῦ πρὸς παρασκευὴν ὀξέος. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ π.χ. παρασκευάζονται τὸ ὕδροφθόριον, τὸ ὕδροχλώριον καὶ τὸ νιτρικὸν ὀξύ, δι' ἐπίδράσεως πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος ἐπὶ φθοριούχου ἀσβεστίου ($\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$), χλωριούχου νατρίου ($2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$) καὶ νιτρικοῦ νατρίου ($2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$) ἀντιστοίχως.

Αἱ κοιναὶ μέθοδοι παρασκευῆς τῶν βάσεων εἶναι αἱ κάτωθι:

α') Ἐπίδρασις ὕδατος ἐπὶ βασικῶν ὀξειδίων. Βασικὰ ὀξείδια εἶναι τὰ ὀξείδια τῶν μετάλλων. Ἐπειδὴ δὲ τὰ ὀξείδια αὐτὰ δύνανται νὰ προέλθουν ἀπὸ τὰς βάσεις δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος, ὀνομάζονται ἀνυδρίται βάσεων. Π.χ. τὰ Na_2O , K_2O , MgO εἶναι ἀνυδρίται τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου ($\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$), τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου ($\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$) καὶ τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ μαγνησίου ($\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$) ἀντιστοίχως.

β') Ἐπίδρασις ὕδατος ἐπὶ τῶν πλέον ἠλεκτροθετικῶν μετάλλων, ὡς π.χ. τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων ($2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2$).

γ') Διπλῇ διάσπασις μεταξὺ βάσεως καὶ ἁλατος τοῦ μετάλλου, τοῦ ὁποίου τὸ ὕδροξείδιον θέλομεν νὰ παρασκευάσωμεν. Ἐπὶ παραδείγματι τὰ ὕδροξείδια τῶν ἀλκαλίων (νατρίου, καλίου) δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν δι' ἐπίδράσεως ὕδροξειδίου τοῦ ἀσβεστίου ἐπὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου ἢ καλίου ἀντιστοίχως ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$).

15.3 Ἄλατα.

Ἡ τρίτη κατηγορία ἐνώσεων, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἠλεκτρολύται τὸσον ἐν διαλύματι ὅσον καὶ ἐν τήγματι, εἶναι τὰ ἅλατα. Αὐτὰ ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἀνιὸν καὶ κατιόν. Τὸ ἀνιὸν δύναται νὰ εἶναι ἰὸν στοιχείου ἠλεκτραρνητικοῦ ἢ ρίζα ἠλεκτραρνητικῆ. Τὸ κατιόν δύναται νὰ εἶναι ἰὸν στοιχείου ἠλεκτροθετικοῦ ἢ ρίζα ἠλεκτροθετικῆ.

Τὰ ἅλατα εἶναι σώματα στερεά, κρυσταλλικὰ καὶ παρουσιάζουν κατὰ κανόνα ὑψηλὰ σημεία τήξεως. Πλείστα ἅλατα κατὰ τὴν κρυ-

στάλλωσιν των από ύδατικά διαλύματα σχηματίζουν διὰ προσλήψεως μορίων ύδατος, ένυδρα κρυσταλλικά, όπως π.χ. ό θειικός χαλκός ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Αί κοιναι μέθοδοι παρασκευής των άλάτων είναι αί κάτωθι:

α) Έπίδρασις όξέος επί βάσεως. Κατ' αὐτήν τὸ H^+ τοῦ όξέος, εἰς τὸ όποῖον, ὡς άνεφέρθη, όφείλεται ὁ όξινος χαρακτήρ, καί τὸ OH^- τῆς βάσεως, εἰς τὸ όποῖον όφείλεται ὁ βασικός χαρακτήρ, ένοῦνται έξουδετερούμενα άμοιβαίως πρὸς άδιάστατον ύδωρ.

Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἢ ὡς άνω άντίδρασις όνομάζεται *έξουδετέρωσις*.

β) Έπίδρασις μετάλλου επί όξέος. Τά πλείστα των μετάλλων άντιδρῶν με τὰ πυκνά ἢ άραιά διαλύματα των όξέων καί παρέχουν άλατα. Π.χ. ὁ ψευδάργυρος διαλύεται εἰς τὸ θεικὸν όξύ παρέχων θειικὸν ψευδάργυρον ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$).

γ) Έπίδρασις όξέος επί άνθρακικοῦ άλατος. Τά περισσότερα όξέα διασποῦν εύκόλως τὰ άνθρακικά άλατα καί σχηματίζουν τὰ άλατά των. Π.χ. είναι δυνατόν νά παρασκευασθοῦν χλωριόυχα, θειικά, νιτρικά κ.ά. άλατα μετάλλων δι' επίδράσεως ύδροχλωρικοῦ, θειικοῦ ἢ νιτρικοῦ όξέος επί των άνθρακικῶν άλάτων των μετάλλων:



δ) Ένωσις όξινου όξειδίου με βασικὸν όξειδion. Τά όξειδια πλείστων μετάλλων άντιδρῶν με όξειδια των άμετάλλων καί παρέχουν άλατα. Π.χ. τὸ όξειδιον τοῦ άσβεστίου άντιδρᾷ με τὸ διοξειδιον τοῦ άνθρακος παρέχον άνθρακικὸν άσβέστιον ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$).

ε) Άπ' εύθείας ένωσις μετάλλου με άμέταλλον. Τά μέταλλα, υπό καταλήλους συνθήκας θερμοκρασίας, άντιδρῶν με τὰ άμέταλλα καί παρέχουν άλατα. Οὕτω τὰ άλκάλια άντιδρῶν έν ψυχρῷ με τὰ άλογόνα παρέχοντα άλογονοῦχα άλατα ($2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$).

Άναλόγους άντιδράσεις παρέχουν καί τὰ όλιγώτερον δραστικά μέταλλα, άλλά εἰς ύψηλοτέρας θερμοκρασίας.

στ) Διπλῇ άντικατάστασις. Εἰς πλείστας περιπτώσεις δυσδιάλυτα άλατα (π.χ. AgCl) δύνανται νά παρασκευασθοῦν διὰ τῆς προσθήκης διαλύματος περιέχοντος τὸ άνιον τοῦ άλατος εἰς διάλυμα, τὸ όποῖον περιέχει τὸ κατιόν αὐτοῦ. Οὕτως ὁ AgCl παρασκευάζεται διὰ προσθήκης διαλύματος HCl ἢ NaCl εἰς διάλυμα άλατος τοῦ άργύρου: ($\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$).

15.4 Κανονικά, όξινα, βασικά άλατα.

Άναλόγως του βαθμού εξουδετερώσεως των πολυπρωτικών όξεων από βάσιν και των πολυοξίνων βάσεων από όξύ διακρίνομεν τὰ άλατα εις τὰς ακόλουθους κατηγορίας:

1) Τὰ κανονικά ή οὐδέτερα. Αὐτὰ προέρχονται ἐκ τῶν πολυπρωτικῶν όξεων διά πλήρους εξουδετερώσεώς των από βάσιν. Δηλαδή, πλήρους αντικαταστάσεως τῶν ύδρογόνων του όξέος από μέταλλον ή ήλεκτροθετικήν ρίζαν, ὡς π.χ. τὸ Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και Na_3PO_4 .

2) Τὰ όξινα (μονόξινα, δισόξινα κ.ο.κ.) Αὐτὰ προέρχονται ἐκ μερικῆς εξουδετερώσεως του όξέος από βάσιν. Δηλαδή μερικῆς αντικαταστάσεως τῶν ύδρογόνων του όξέος από μέταλλον ή ήλεκτροθετικήν ρίζαν, ὡς τὸ όξινον άνθρακικόν νάτριον (NaHCO_3), τὸ δισόξινον φωσφορικόν νάτριον (NaH_2PO_4) κ.ο.κ.

3) Τὰ βασικά (μονοβασικά, διβασικά κ.ο.κ.) Προέρχονται διά μερικῆς εξουδετερώσεως τῶν πολυυδροξυλικῶν βάσεων από όξύ. Δηλαδή μερικῆς αντικαταστάσεως τῶν ύδροξυλίων τῆς βάσεως από άμέταλλον στοιχείον ή ρίζαν ήλεκτραρνητικήν, ὡς τὸ μονοβασικόν νιτρικόν βισμούθιον ($\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$) και τὸ διβασικόν νιτρικόν βισμούθιον ($\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$).

15.5 Διπλά άλατα. Μικτὰ άλατα.

Εἰς πλείστας περιπτώσεις ἐκ διαλύματος, τὸ όποῖον περιέχει δύο διαφορετικά άλατα, εἶναι δυνατόν νά συμβῇ συγκρυστάλλωσις ὑπὸ ὠρισμένην ἀναλογίαν. Κατ' αὐτὴν σχηματίζονται άλατα, τὰ όποῖα ὀνομάζονται διπλά άλατα. Οὕτω κατὰ τὴν κρυστάλλωσιν του θαλασσίου ὕδατος μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν περισσοτέρων δυσδιαλύτων αλάτων αὐτοῦ (θεικόν άσβέστιον, χλωριούχον νάτριον) λαμβάνονται κρύσταλλοι καρναλλίτου. Αὐτὸς εἶναι διπλοῦν άλας προερχόμενον από τὴν συγκρυστάλλωσιν του χλωριούχου καλίου και χλωριούχου μαγνησίου του θαλασσίου ὕδατος ὑπὸ ἀναλογίαν $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Εἶναι ἐπίσης δυνατόν εις περιπτώσεις πολυπρωτικῶν όξεων νά λάβῃ χώραν αντικατάστασις τῶν ύδρογόνων του όξέος από διαφορετικά κατιόντα μετάλλων ή ήλεκτροθετικὰς ρίζας.

Τὰ οὕτω σχηματιζόμενα άλατα ὀνομάζονται μικτὰ άλατα. Π.χ.

δι' αντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος ἀπὸ κάλιον καὶ νάτριον προκύπτει τὸ μικτὸν ἅλας ἀνθρακικὸν καλιονάτριον (KNaCO_3).

Ἐπίσης δι' αντικαταστάσεως τῶν ὑδρογόνων τῶν καρβοξυλίων τοῦ τρυγικοῦ ὀξέος (HOOCCHOHCHOHCOOH) ἀπὸ κάλιον καὶ νάτριον προκύπτει τὸ μικτὸν ἅλας τρυγικὸν καλιονάτριον:



Μικτὰ ἅλατα δυνατὸν νὰ προέλθουν καὶ ἐκ τῶν πολυυδροξυλικῶν βάσεων δι' αντικαταστάσεως τῶν ὑδροξυλίων τῆς βάσεως ἀπὸ διαφορετικὰ ἀνιόντα ἀμετάλλων ἢ ἡλεκτραρνητικὰς ρίζας.

15 · 6 Σύμπλοκα ιόντα. Σύμπλοκα ἅλατα.

Μέχρι τοῦδε ἀνεφέρθημεν εἰς ἀπλᾶ ἰόντα, δηλαδὴ εἰς ἰόντα, τὰ ὅποια ἀποτελοῦνται ἀπὸ μεμονωμένως φορτισμένα ἄτομα. Πλὴν ὁμως τῶν ἀπλῶν αὐτῶν ἰόντων ὑπάρχουν ἐπίσης ἰόντα, τὰ ὅποια καλοῦνται *σύμπλοκα ἰόντα*. Αὐτὰ ἀποτελοῦνται ἀπὸ συγκροτήματα ἀτόμων, μορίων ἢ ριζῶν, ὡς π.χ. τὸ σιδηροκυανιοῦχον ἰὸν $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ τὸ χλωριολευκοχρυσικὸν ἰὸν $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, τὸ ἐναμμώνιον ἰὸν τοῦ χαλκοῦ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ κ.ἄ.

Τὰ ἅλατα, τὰ ὅποια περιλαμβάνουν σύμπλοκα ἰόντα, ὡς τὸ σιδηροκυανιοῦχον κάλιον $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, τὸ χλωριολευκοχρυσικὸν κάλιον $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ καὶ ὁ ἐναμμώνιος θειικὸς χαλκὸς $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, ὀνομάζονται *σύμπλοκα ἅλατα*.

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἀνωτέρω, τὰ σύμπλοκα ἰόντα ἀποτελοῦνται ἀπὸ ἓν κεντρικὸν ἄτομον (τὸ ὅποιον εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις εἶναι *κατιόν*) ἠνωμένον μὲ ὠρισμένον ἀριθμὸν ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων ἢ οὐδετέρων μορίων (ὡς π.χ. NH_3 , H_2O), τὰ ὅποια ὀνομάζονται *ὑποκαταστάται*. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ὑποκαταστατῶν, οἱ ὅποιοι εἶναι ἠνωμένοι μὲ τὸ κεντρικὸν ἄτομον τοῦ συμπλόκου ἰόντος, ὀνομάζεται *ἀριθμὸς μοριακῆς συντάξεως* αὐτοῦ. Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς διὰ τὰ περισσότερα τῶν συμπλόκων ἰόντων ἔχει τὴν τιμὴν 4 ἢ 6 (ὡς εἰς τὸ ἐναμμώνιον σύμπλοκον τοῦ χαλκοῦ καὶ τὸ σιδηροκυανιοῦχον σύμπλοκον ἀντιστοίχως), σπανιώτερον δὲ τὴν τιμὴν 2, 3, 5, 8 ἢ 12.

Προφανῶς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν συμπλόκων ἰόντων τὸ σθένος των θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τοῦ σθένους τοῦ κεν-

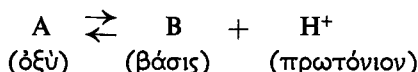
τρικού ατόμου και των υποκαταστατών αυτού. 'Επί παραδείγματι το σθένος του έναμμωνίου συμπλόκου του χαλκού $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ είναι $2+$, καθ' όσον το μέν σθένος του χαλκού είναι $2+$, των δέ υποκαταστατών μηδέν (λόγω του ότι πρόκειται περί ουδετέρων μορίων). 'Αφ' ετέρου το σθένος του σιδηροκυανιούχου ιόντος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ είναι $4-$, καθ' όσον το μέν σθένος του σιδήρου είναι $2+$, το δέ άθροισμα των σθενών των 6CN^- είναι $6-$. 'Αποτέλεσμα το τελικόν άθροισμα των σθενών του κεντρικού ατόμου και των υποκαταστατών να είναι $4-$.

15.7 Γενίκευσις των αντιλήψεων περί όξέων και βάσεων.

Μέχρι τούδε και βάσει των αντιλήψεων περί ηλεκτρολυτικής διαστάσεως, έχαρακτηρίσαμεν ως όξέα τας ενώσεις, αί όποίαι έν διαλύματι εις το ύδωρ παρέχουν ιόντα υδρογόνου. 'Ως βάσεις δέ έχαρακτηρίσαμεν τας ενώσεις εκείνας, αί όποίαι παρέχουν ιόντα υδροξυλίου. Παρ' όλον ότι ό όρισμός αυτός είναι γενικός προκειμένου περί ύδατικών διαλυμάτων, είναι προφανές ότι δέν είναι δυνατόν να έχη πάντοτε εφαρμογήν εις μη ύδατικά διαλύματα. 'Επί παραδείγματι κατά την διάλυσιν αιθυλικού καλίου ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$) εις άλκοόλην λαμβάνεται διάλυμα, το όποϊον έχει ισχυρώς άλκαλικάς ιδιότητας, καίτοι δέν περιέχει ιόντα OH^- , αλλά ιόντα $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Τά ιόντα αυτά ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) σχηματίζονται έπίσης και κατά την διάλυσιν NH_3 εις άλκοόλην. 'Ως έκ τούτου εις τά άλκοολικά διαλύματα ό βασικός χαρακτήρ καθορίζεται υπό των ιόντων $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ και όχι υπό των ιόντων OH^- . 'Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται και εις άλλους διαλύτες, π.χ. αί ισχυραί βασικαί ιδιότητες των διαλυμάτων των άμιδιών των μετάλλων (π.χ. του νατραμιδίου NH_2Na) εις την ύγρην άμμωνίαν όφείλονται εις το ιόν NH_2^- .

Προκειμένου περί των όξέων ή μελέτη τής πραγματικής φύσεως των ιόντων υδρογόνου, τά όποία παρέχουν όλα άνεξαίρετως τά όξέα, απέδειξεν ότι δέν άπαντούν έλεύθερα έν διαλύματι, αλλά ήνωμένα με τά μόρια του διαλύτου. Ούτως εις το ύδωρ εύρίσκονται υπό την μορφήν των ιόντων όξωνίου H_3O^+ , εις την άλκοόλην υπό την μορφήν των ιόντων $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ κ.ο.κ.

Τά γεγονός αυτό ώδήγησε τους Brönsted και Lowry (1923) εις την διατύπωσιν μιᾶς νέας θεωρίας περί όξέων και βάσεων. Βάσει αυτής ό όξινος και βασικός χαρακτήρ άποδίδονται όχι εις μίαν χημικήν ένωσιν αλλά εις μίαν αντίδρασιν τής μορφής:

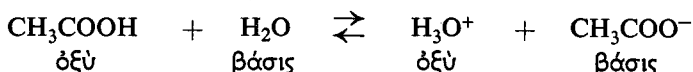


Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ διαλυτικοῦ μέσου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου λαμβάνει χώραν. Βάσει τῆς θεωρίας αὐτῆς ἐπίσης τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις ὑπάρχουν ταυτοχρόνως εἰς μίαν ἀντίδρασιν, διαφέρουν δὲ μετὰξὺ των κατὰ ἓν πρωτόνιον. Τὸ γεγονὸς αὐτὸ ὁδηγεῖ εἰς τὸν ἀκόλουθον γενικῆς μορφῆς ὅρισμὸν ὀξέων καὶ βάσεων:

Ὅξὺ εἶναι κάθε σῶμα, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τὴν τάσιν νὰ παρέχῃ πρωτόνιον.

Βάσις εἶναι κάθε σῶμα, τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνῃ πρωτόνιον.

Βεβαίως οἱ ἀνωτέρω ὅρισμοὶ ἐπιφέρουν βασικὴν μεταβολὴν εἰς τὰς μέχρι τοῦδε ἀντιλήψεις μας περὶ ὀξέων καὶ βάσεων. Οὕτω κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος εἰς τὸ ὕδωρ ἔχομεν:



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν τὸ CH_3COOH προσφέρει ἓν πρωτόνιον καὶ ὥς ἐκ τούτου εἶναι ὀξύ, ἐνῶ τὸ ὕδωρ, τὸ ὁποῖον προσλαμβάνει τὸ πρωτόνιον αὐτό, εἶναι βάση.

Ἀφ' ἑτέρου τὸ ἰὸν τοῦ ὀξωνίου, H_3O^+ , εἶναι ὀξύ, διότι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ παρέχει ἓν πρωτόνιον. Τὸ ἰὸν πάλιν CH_3COO^- εἶναι βάση, διότι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν προσλαμβάνει ἓν πρωτόνιον.

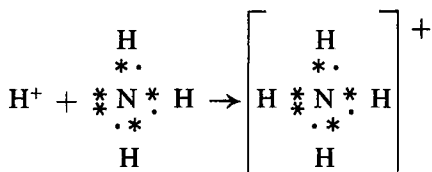
Ἀνάλογα βεβαίως ἰσχύουν προκειμένου καὶ περὶ μὴ ὕδατικῶν διαλυμάτων. Π.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν ἀμμωνίας εἰς ἀλκοόλην ἔχομεν:



Εἰς τὴν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντίδρασιν ἡ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ εἶναι ὀξύ, διότι παρέχει ἓν πρωτόνιον, ἡ δὲ NH_3 εἶναι βάση, διότι προσλαμβάνει ἓν πρωτόνιον. Ἀφ' ἑτέρου κατὰ τὴν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ ἀντίδρασιν τὸ NH_4^+ εἶναι ὀξύ, διότι παρέχει ἓν πρωτόνιον, τὸ δὲ ἰὸν $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ εἶναι βάση, διότι προσλαμβάνει ἓν πρωτόνιον.

Ἐκτὸς τοῦ προαναφερθέντος ὁρισμοῦ τῶν ὀξέων καὶ βάσεων (δόται καὶ δέκται πρωτονίων) διευτυπώθη καὶ ἄλλος εὐρύτερος ὁρι-

σμός. Συμφώνως πρὸς αὐτὸν ὡς ὀξὺ θεωρεῖται κάθε σῶμα, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τὴν τάσιν νὰ προσλαμβάνῃ ζευγὸς ἡλεκτρονίων καὶ ὡς βάσις κάθε σῶμα, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τὴν τάσιν νὰ παρέχῃ ζευγὸς ἡλεκτρονίων. Ὁ ὡς ἄνω ὁρισμὸς ὀφείλεται εἰς τὸν Lewis. Βάσει αὐτοῦ εἰς τὴν ἀντίδρασιν:



τὸ H^+ εἶναι ὀξύ, διότι προσλαμβάνει ἓν ζευγὸς ἡλεκτρονίων ἀπὸ τὴν NH_3 , ἡ ὁποία βεβαίως, ὡς προσφέρουσα ζευγὸς ἡλεκτρονίων, εἶναι βάση.

15 · 8 Γραμμοῖσοδύναμον ὀξέων, βάσεων καὶ ἀλάτων.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸ γραμμοῖσοδύναμον στοιχείου, τὸ ὁποῖον, ὡς γνωστόν, ἰσοῦται μὲ τὸ πηλίκον τοῦ γραμμοατόμου τοῦ στοιχείου διὰ τοῦ σθένους του, οὕτω καὶ τὸ γραμμοῖσοδύναμον ἰόντος θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ πηλίκον τοῦ γραμμοῖόντος διὰ τοῦ σθένους αὐτοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι τὸ γραμμοῖσοδύναμον τῶν ἰόντων Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} καὶ PO_4^{--} θὰ εἶναι ἀντιστοίχως:

$$\frac{\text{γραμμοῖδον } \text{Cl}^-}{1}, \frac{\text{γραμμοῖδον } \text{NO}_3^-}{1}, \frac{\text{γραμμοῖδον } \text{SO}_4^{--}}{2}, \frac{\text{γραμμοῖδον } \text{PO}_4^{--}}{3}$$

Ἐφ' ὅσον τὸ γραμμοῖδον παντὸς στοιχείου ἢ ρίζης περιέχει $6,023 \cdot 10^{23}$ ἰόντα (ὅσα δηλαδὴ ἄτομα περιέχει τὸ γραμμοάτομον παντὸς στοιχείου ἢ ὅσα μόρια περιέχει τὸ γραμμομόριον παντὸς στοιχείου), ἔπεται ὅτι ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς στοιχειωδῶν φορτίων, τὰ ὁποῖα περιλαμβάνει τὸ γραμμοῖδον, θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ $6,023 \cdot 10^{23}$ ἐπὶ τὸ σθένος τοῦ ἰόντος. Οὕτως ὁ συνολικὸς ἀριθμὸς φορτίων τοῦ γραμμοῖόντος Cl^- θὰ εἶναι $6,023 \cdot 10^{23}$. Ὁμοίως τοῦ NO_3^- $6,023 \cdot 10^{23}$, τοῦ SO_4^{--} $2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ καὶ τοῦ PO_4^{--} $3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$. Κατὰ συνέπειαν, ἔαν διαιρέσωμεν τὸ γραμμοῖδον οἷου-δήποτε ἰόντος (στοιχειακοῦ ἢ μὴ) διὰ τοῦ σθένους του, τότε ἡ λαμβανομένη ποσότης, δηλαδὴ τὸ γραμμοῖσοδύναμόν του, θὰ περιλαμβάνῃ συνολικῶς $6,023 \cdot 10^{23}$ θετικὰ (προκειμένου περὶ κατιόντος) ἢ ἀρνητικὰ (προκειμένου περὶ ἀνιόντος) φορτία.

Βάσει τών άνωτέρω δυνάμεθα νά όρίσωμεν τό γραμμοϊσοδύναμον ίόντος ός άκολουθώσ:

Γραμμοϊσοδύναμον ίόντος = Ποσότης τοῦ ίόντος περιλαμβάνουσα $6,023 \cdot 10^{23}$ φορτία.

Τά ισοδύναμα βάρη τών όξέων και τών βάσεων πρέπει νά καθορίζονται βάσει τοῦ ποσοῦ τών ίόντων ύδρογόνου και ύδροξυλίου άντιστοιχώσ, τά όποία δύνανται νά δώσουν έν διαλύματι.

Κατά συνέπειαν τό γραμμοϊσοδύναμον όξέος θά είναι ποσότης τοῦ όξέος δυναμένη νά δώση έν διαλύματι έν γραμμοϊσοδύναμον ίόντων ύδρογόνου, δηλαδή έν γραμμοϊόν ύδρογόνου. Ός έκ τούτου θά ίσοῦται μέ τό πηλίκον τοῦ mole τοῦ όξέος διά τοῦ αριθμοῦ τών γραμμοϊόντων ύδρογόνου, τά όποία δύναται νά δώση έν mole τοῦ όξέος. Όττω τό γραμμοϊσοδύναμον τοῦ HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ θά είναι άντιστοιχώσ:

$$\frac{\text{mole HCl}}{1} = 36,5 \text{ g} \quad \frac{\text{mole H}_2\text{SO}_4}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}$$

και
$$\frac{\text{mole H}_3\text{PO}_4}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ g}$$

Κατά τρόπον άνάλογον, τό γραμμοϊσοδύναμον βάσεως θά είναι ποσότης τής βάσεως δυναμένη νά δώση έν τήγματι ή έν διαλύματι έν γραμμοϊσοδύναμον ίόντων ύδροξυλίου, δηλαδή έν γραμμοϊόν ύδροξυλίου. Ός έκ τούτου θά ίσοῦται μέ τό πηλίκον τοῦ mole τής βάσεως διά τοῦ αριθμοῦ τών γραμμοϊόντων ύδροξυλίου, τά όποία δύναται νά δώση έν mole τής βάσεως. Όττω τό γραμμοϊσοδύναμον τοῦ KOH και Ba(OH)₂ θά είναι άντιστοιχώσ:

$$\frac{\text{mole KOH}}{1} = 56 \text{ g} \quad \frac{\text{mole Ba(OH)}_2}{2} = \frac{171,36}{2} = 85,68 \text{ g}$$

Τό γραμμοϊσοδύναμον τών άλάτων πρέπει νά καθορίζεται βάσει τοῦ ποσοῦ τοῦ κατιόντος ή άνιόντος, τό όποϊον δύναται νά δώσουν έν τήγματι ή έν διαλύματι. Ός έκ τούτου τό γραμμοϊσοδύναμον άλατος θά είναι ποσότης τοῦ άλατος δυναμένη νά δώση έν τήγματι ή διαλύματι έν γραμμοϊσοδύναμον τοῦ κατιόντος ή τοῦ άνιόντος αὔτου. Θά ίσοῦται δέ πρὸς τό πηλίκον τοῦ mole τοῦ άλατος διά τοῦ αριθμοῦ τών γραμμοϊσοδυνάμων τοῦ κατιόντος ή τοῦ άνιόντος εἰς έν mole τοῦ άλατος. Όττω τό γραμμοϊσοδύναμον τοῦ NaCl, Na₂CO₃, Na₃PO₄, Al₂(SO₄)₃ θά είναι άντιστοιχώσ:

$$\frac{\text{mole NaCl}}{1} = 58,5 \text{ g} \qquad \frac{\text{mole Na}_2\text{CO}_3}{2} = 41,5 \text{ g}$$

$$\frac{\text{mole Na}_3\text{PO}_4}{3} = 54,7 \text{ g} \qquad \frac{\text{mole Al}_2(\text{SO}_4)_3}{6} = 57 \text{ g}$$

15.9 Κανονικά διαλύματα.

Ή περιεκτικότητα των διαλυμάτων των ηλεκτρολυτών εκφράζεται συνήθως εις γραμμοϊσοδύναμα του ηλεκτρολύτου ανά λίτρον διαλύματός του. Ή έκφρασις αυτή της περιεκτικότητας των διαλυμάτων ονομάζεται *κανονικότης* και παρίσταται με τὸ γράμμα N (ἐκ τοῦ Normale).

Οὕτω διάλυμα περιέχον 1 γραμμοϊσοδύναμον ηλεκτρολύτου ανά λίτρον διαλύματος ονομάζεται *κανονικὸν διάλυμα* αὐτοῦ καὶ παρίσταται με τὸ N.

Ἀντιστοίχως διάλυμα οἰουδήποτε ηλεκτρολύτου, κανονικότητος π.χ. 2 N ἢ 0,3 N ἢ 0,01 N, θὰ περιέχῃ ἀντιστοίχως 2 ἢ 0,3 ἢ 0,01 γραμμοϊσοδύναμα τοῦ ηλεκτρολύτου ανά λίτρον διαλύματος αὐτοῦ.

Δοθέντος ὅτι τὸ γραμμοϊσοδύναμον παντὸς ἰόντος περιέχει τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φορτίων με τὸ γραμμοϊσοδύναμον οἰουδήποτε ἄλλου ἰόντος, ἐπεται ὅτι διαλύματα τῆς ἰδίας κανονικότητος θὰ περιέχουν εἰς ἴσους ὄγκους τὸν αὐτὸν ἀριθμὸν φορτίων. Τὸ γεγονός αὐτὸ διευκολύνει πάρα πολὺ τοὺς ποσοτικούς προσδιορισμοὺς τῶν ἀντιδράσεων μεταξὺ τῶν ηλεκτρολυτῶν, αἱ ὁποῖαι, ὡς γνωστὸν, εἶναι ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως φορτίων. Οὕτω π.χ. ὠρισμένος ὄγκος διαλύματος ὀξέος θὰ ἐξουδετεροῦται πλήρως ἀπὸ τὸν αὐτὸν ὄγκον βάσεως τῆς ἰδίας κανονικότητος πρὸς τὸ διάλυμα τοῦ ὀξέος.

Τὸ αὐτὸ βεβαίως ἰσχύει καὶ προκειμένου περὶ ἀντιδράσεων μεταξὺ διαλυμάτων ἀλάτων. Ὁρισμένος δηλαδὴ ὄγκος διαλύματος ἁλατος, π.χ. AgNO_3 , θὰ ἀντιδρᾷ πλήρως με ἴσον ὄγκον διαλύματος ἄλλου ἁλατος, π.χ. NaCl τῆς ἰδίας κανονικότητος. Π.χ. $0,5 \text{ cm}^3$ διαλύματος AgNO_3 0,1 N ἀπαιτοῦν $0,5 \text{ cm}^3$, οἰουδήποτε διαλύματος χλωριούχου ἁλατος κανονικότητος 0,1 N (π.χ. NaCl , KCl , BaCl_2 κ.ο.κ.) διὰ τὴν πλήρη καταβύθισιν τοῦ ἀργύρου ὡς ἀδιαλύτου AgCl .

Εἰς τὰς περιπτώσεις ἀλάτων, τὰ ὁποῖα ἐν διαλύματι παρέχουν περισσότερα ἀπὸ δύο διαφορετικὰ ἰόντα, καὶ προκειμένου νὰ καθορί-

σωμεν την κανονικότητα του διαλύματός των, θά πρέπει να όρίζωμεν έκαστοτε τὸ ἰόν, εἰς τὸ ὁποῖον ἀναφέρεται αὐτή. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν 1 mole ἐναμμωνίου φωσφορικοῦ νατρίου ($\text{Na}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$) μετὰ πλήρη διάστασιν αὐτοῦ, τὸ προκύπτον διάλυμα εἶναι 1N ὡς πρὸς τὸ ἰόν NH_4^+ , 2N ὡς πρὸς τὸ Na^+ καὶ 3N ὡς πρὸς τὸ ἰόν PO_4^{--}

Κατὰ τὴν ἀραιώσιν τῶν διαλυμάτων τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς κανονικότητος, ἡ ὁποία ὑπολογίζεται βάσει τῆς σχέσεως:

$$(\text{ὄγκος διαλύματος}) \cdot (\text{κανονικότης}) = (\text{ὄγκος διαλύμ.}) \cdot (\text{κανονικότης})$$

(πρὸ τῆς ἀραιώσεως) (μετὰ τὴν ἀραιώσιν)

15 · 10 Ίσχυς των οξέων και βάσεων. Βαθμός ιονισμού (ή διαστάσεως). Σταθερὰ ιονισμού ἢ διαστάσεις.

Τόσον περισσότερον ἰσχυρὸν χαρακτηρίζεται ἐν ὀξύ ὅσον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματός του καὶ τῆς θερμοκρασίας ἐμφανίζει ἐντονώτερον τὸν ὀξινον χαρακτήρα. Ὁ ὀξινος χαρακτήρ, ὡς ἀνεφέρθη, ὀφείλεται εἰς τὰ ἰόντα ὕδρογόνου τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς διαστάσεως τοῦ ὀξέος. Ἐπεταὶ λοιπὸν ὅτι τόσον περισσότερον ἰσχυρὸν εἶναι ἐν ὀξύ, ὅσον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας συγκεντρώσεως καὶ θερμοκρασίας παρέχει μεγαλυτέραν συγκέντρωσιν ἰόντων ὕδρογόνου. Ἐπὶ παραδειγματι, ἐὰν συγκρίνωμεν διάλυμα HCl καὶ διάλυμα CH_3COOH τῆς ἰδίας συγκεντρώσεως, π.χ. 1 M, θά διαπιστώσωμεν ὅτι, ἐνῶ τὸ HCl ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἔχει ἐν διαλύματι τὸ σύνολον τῶν ἀτόμων ὕδρογόνου τοῦ ὑπὸ μορφὴν ἰόντων H^+ , εἰς τὸ CH_3COOH μόλις τὸ 5 % τῶν ἀτόμων ὕδρογόνου τοῦ καρβοξυλίου τοῦ εὑρίσκεται ὑπὸ μορφὴν ἰόντος. Ὡς ἐκ τούτου λέγομεν ὅτι τὸ ὕδροχλωρικὸν ὀξύ εἶναι ἰσχυρὸν ὀξύ διιστάμενον πλήρως πρὸς ἰόντα ὕδρογόνου κατὰ τὴν διάλυσιν του. Ἀντιθέτως τὸ ὀξεικὸν ὀξύ εἶναι ἀσθενὲς ὀξύ, καθ' ὅσον μικρὸν μόνον ποσοστὸν τοῦ γραμμομορίου του ὑφίσταται ἐν διαλύματι διάστασιν πρὸς ἰόντα ὕδρογόνου. Προφανῶς δὲ ἐν ὀξύ θά εἶναι τόσον περισσότερον ἀσθενές, ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ ποσοστὸν τοῦ γραμμομορίου του, τὸ ὁποῖον ἐν διαλύματι δίσταται πρὸς ἰόντα ὕδρογόνου.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον καθορίζεται καὶ ἡ ἰσχύς τῶν βάσεων. Τόσον περισσότερον δηλαδὴ ἰσχυρά θά εἶναι μία βάσις, ὅσον μεγαλύτερον ποσοστὸν τοῦ mole αὐτῆς δίσταται ἐν διαλύματι πρὸς ἰόντα.

Τὰ ὑδροξείδια τῶν μετάλλων εἶναι ἰσχυραὶ βάσεις διιστάμεναι πλήρως πρὸς ἰόντα OH^- , ἐνῶ ἡ NH_3 , αἱ ἀμῖναι κ.ἄ. εἶναι βάσεις ἀσθενεῖς. Πρὸς ἔκφρασιν καὶ σύγκρισιν τῆς ἰσχύος τῶν ὀξέων καὶ βάσεων χρησιμοποιοῦμεν τὸν βαθμὸν διαστάσεως ἢ ἰονισμοῦ. Ὀνομάζεται δὲ *βαθμὸς διαστάσεως ἢ βαθμὸς ἰονισμοῦ* ὀξέος ἢ βάσεως τὸ κλάσμα τοῦ *moles* τοῦ ὀξέος ἢ τῆς βάσεως, τὸ ὁποῖον ἐν διαλύματι εὐρίσκεται ὑπὸ μορφήν ἰόντων.

Ὁ βαθμὸς διαστάσεως ἢ ἰονισμοῦ παρίσταται διὰ τοῦ α καὶ ἔχει τιμὴν, ἡ ὁποία κυμαίνεται μεταξὺ μηδέν καὶ ἑνὸς ($0 < \alpha < 1$). Τὸ α δηλαδὴ θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ κλάσμα $\alpha = \frac{m_1}{m}$, ὅπου m_1 εἶναι τὰ *moles* τοῦ ὀξέος ἢ τῆς βάσεως, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται ἐν διαλύματι ὑπὸ μορφήν ἰόντων, καὶ m τὸ σύνολον τῶν *moles* τοῦ ὀξέος ἢ τῆς βάσεως. Προφανῶς ἡ τιμὴ $\alpha = 1$ ἀντιστοιχεῖ εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας, οἱ ὁποῖοι διίστανται πλήρως. Γενικῶς ὡς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας θεωροῦμεν ἐκείνους, τῶν ὁποίων ὁ βαθμὸς διαστάσεως εἶναι μεγαλύτερος τοῦ 0,6 ($\alpha > 0,6$), δηλαδὴ τοὺς διισταμένους εἰς ποσοστὸν μεγαλύτερον τοῦ 60 %. Τοὺς ἠλεκτρολύτας, οἱ ὁποῖοι ἔχουν βαθμὸν διαστάσεως περιλαμβανόμενον μεταξὺ 0,1 καὶ 0,6 χαρακτηρίζομεν ὡς ἠλεκτρολύτας μέσης ἰσχύος. Ἐκείνους δὲ οἱ ὁποῖοι ἔχουν βαθμὸν διαστάσεως μικρότερον τοῦ 0,1 ($\alpha < 0,1$), δηλαδὴ τοὺς ὑφισταμένους διάστασιν εἰς ποσοστὸν μικρότερον τοῦ 10 %, τοὺς χαρακτηρίζομεν ὡς ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύτας.

Ὁ βαθμὸς διαστάσεως ἑνὸς ἠλεκτρολύτου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματός του καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν του. Οὕτως αὐξησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως. Ἀντιθέτως ἡ ἀραίωσις τοῦ διαλύματος προκαλεῖ αὐξησιν αὐτοῦ. Ἀφ' ἐτέρου αὐξησις τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα αὐξησιν τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω ἢ διάστασις τῶν ἀσθενῶν ὀξέων καὶ βάσεων παρίσταται ὑπὸ τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων:



Ἡ ἐφαρμογὴ, εἰς τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς, τοῦ νόμου τῆς χημικῆς ἰσορροπίας μᾶς ἐπιτρέπει νὰ καταλήξωμεν εἰς ποσοτικὰς σχέσεις. Αἱ

σχέσεις αὐταὶ συνδέουν τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος ἀσθενοῦς ἡλεκτρολύτου καὶ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως αὐτοῦ.

Ἐστω π.χ. τὸ ὀξεῖκόν ὀξύ (CH_3COOH), τὸ ὁποῖον εἶναι ἀσθενὲς ὀξύ. Κατὰ τὴν διάλυσίν του εἰς τὸ ὕδωρ λαμβάνει χώραν διάσπασις, ἡ ὁποία παρίσταται ἀπὸ τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:



Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ νόμου ἐπιδράσεως τῆς μάξης εἰς τὴν ἰσορροπίαν αὐτὴν ἐπιβάλλει τὰ ἑξῆς: Τὴν στιγμὴν κατὰ τὴν ὁποίαν ἔχει ἀποκατασταθῇ ἰσορροπία μεταξὺ τῶν ἀδιαστάτων μορίων καὶ τῶν ἐν διαστάσει ἰόντων, τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ἡλεκτρολύτου εἰς τὸ διάλυμα (ἐκπεφρασμένων εἰς γραμμοῖοντα ἀνὰ λίτρον) πρὸς τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ διαλύματος (ἐκπεφρασμένων εἰς moles ἀνὰ λίτρον διαλύματος) εἶναι δι' ὠρισμένην θερμοκρασίαν σταθερόν.

Οὕτως εἰς τὴν προαναφερθεῖσαν περίπτωσιν τῆς διαστάσεως τοῦ CH_3COOH , ἐὰν (H_3O^+), (CH_3COO^-), (CH_3COOH) καὶ (H_2O) εἶναι ἀντιστοιχῶς αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων ὕδρογόνου, ὀξεικῶν ἰόντων, ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ὕδατος, τότε θὰ ἔχωμεν:

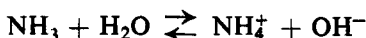
$$K = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH}) (\text{H}_2\text{O})}$$

Προκειμένου περὶ ἀραιῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος εἶναι πρακτικῶς σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 55,5 moles/lit. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀνωτέρω σχέσις δύναται νὰ ἀναγραφῇ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$K_a = K \cdot 55,8 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Ἡ σταθερὰ K_a ὀνομάζεται *σταθερὰ διαστάσεως* ἢ *σταθερὰ ἰονισμοῦ* τοῦ ὀξέος καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Κατὰ συνέπειαν ἡ σταθερὰ K_a ἐνὸς ἀσθενοῦς ὀξέος ἐκφράζει τὸ πηλίκον τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὀξέος διὰ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀδιαστάτων μορίων του.

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον προκειμένου περὶ ἀσθενοῦς βάσεως, ὡς π.χ. ἡ NH_3 , ἡ ἰσορροπία, ἡ ὁποία παρίσταται τὴν διάστασιν αὐτῆς:



παρέχει

$$K_{\beta} = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)}$$

όπου K_{β} είναι ή σταθερά διαστάσεως ή ιονισμού τής βάσεως. Αύτή εξαρτάται από την θερμοκρασίαν και εκφράζει τὸ πηλίκον τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τής βάσεως διὰ τής συγκεντρώσεως τῶν ἀδιαστάτων μορίων της.

Αἱ σταθεραὶ K_{α} καὶ K_{β} εἶναι δυνατόν νὰ ἐκφραστοῦν συναρτήσῃ τής ἀρχικῆς συγκεντρώσεως C τοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως α αὐτοῦ.

Οὕτως, ἐὰν C εἶναι ή ἀρχική συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ α ὁ βαθμὸς διαστάσεώς του, τότε εἰς τὴν ἀπλουστέραν περίπτωσιν τοῦ ὁξέος HA , ὡς π.χ. τὸ CH_3COOH , αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων καὶ ἀδιαστάτων μορίων κατὰ τὴν ἀποκατάστασιν τής ἰσορροπίας θὰ εἶναι :

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = C\alpha, (\text{CH}_3\text{COO}^-) = C\alpha \quad \text{καὶ} \quad (\text{CH}_3\text{COOH}) = C(1 - \alpha)$$

Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν ἀντίστοιχον σχέσιν τὴν ἐκφράζουσαν τὴν τιμὴν τής K_{α} τοῦ CH_3COOH εὐρίσκομεν :

$$K_{\alpha} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον, ἐὰν C εἶναι ή ἀρχική συγκέντρωσις διαλύματος ἀσθενοῦς βάσεως καὶ α ὁ βαθμὸς διαστάσεως αὐτῆς, θὰ ἔχωμεν :

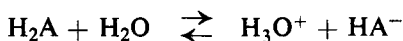
$$K_{\beta} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Ἡ ἀνωτέρω ἐκφρασις τοῦ νόμου ἐπιδράσεως τής μάξης εἶναι γνωστὴ ὡς *Νόμος ἀραιώσεως τοῦ Ostwald*. Καθορίζει δὲ τὴν μεταβολὴν τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως ἀσθενοῦς ἠλεκτρολύτου συναρτήσῃ τής συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος αὐτοῦ.

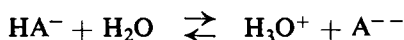
Ἐκ τής σχέσεως αὐτῆς προκύπτει, ὡς ἀνεφέρθη ἤδη, ὅτι, ὅταν αὐξάνεται ή συγκέντρωσις διαλύματος ἀσθενοῦς ἠλεκτρολύτου, μειοῦται ὁ βαθμὸς διαστάσεώς του, δηλαδὴ περιορίζεται ή διάστασις του.

Εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν διαλυμάτων πολυπρωτικῶν ὁξέων ή

πολυοξίνων βάσεων, ή διάστασις αὐτῶν κατὰ τήν διάλυσίν των λαμβάνει χώραν κατὰ στάδια. Οὕτω κατὰ τήν διάλυσιν ἐντὸς ὕδατος ἐνὸς διπρωτικοῦ ὀξέος, π.χ. τοῦ H_2A , λαμβάνει χώραν διάστασις αὐτοῦ κατὰ δύο στάδια ὡς ἀκολούθως:



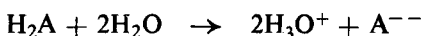
καὶ



Εἰς ἐκάστην τῶν ἀνωτέρω ἰσορροπιῶν ἀντιστοιχεῖ καὶ μία σταθερά διαστάσεως:

$$K_1 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{HA}^-)}{(\text{H}_2\text{A})} \quad \text{καὶ} \quad K_2 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{A}^{--})}{(\text{HA}^-)}$$

Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν τιμῶν τῶν ὡς ἀνω σταθερῶν διαστάσεως K_1 καὶ K_2 ἀποδεικνύει ὅτι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K_2 εἶναι κατὰ κανόνα πολὺ μικροτέρα τῆς τιμῆς τῆς K_1 . Αὐτὸ σημαίνει ὅτι ἡ διάστασις τοῦ διπρωτικοῦ ὀξέος λαμβάνει χώραν κυρίως κατὰ τήν πρώτην ἰσορροπίαν. Ἡ ὀλική διάστασις τοῦ διπρωτικοῦ ὀξέος H_2A , ἡ ὁποία προέρχεται ἀπὸ τήν ἄθροισιν τῶν δύο ἐπὶ μέρους ἰσορροπιῶν, θὰ εἶναι:



Ἡ σταθερά τῆς ἰσορροπίας αὐτῆς K_a , ἡ ὁποία εἶναι καὶ ἡ σταθερά διαστάσεως τοῦ ὀξέος, ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τῶν ἐπὶ μέρους σταθερῶν K_1 καὶ K_2 :

$$K_a = K_1 \cdot K_2 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2 (\text{A}^{--})}{(\text{H}_2\text{A})}$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον κατὰ τήν διάλυσιν εἰς τὸ ὕδωρ τριπρωτικοῦ ὀξέος θὰ λάβῃ χώραν διάστασις κατὰ τρία στάδια μὲ τρεῖς διακεκριμένας σταθερὰς διαστάσεως, μίαν δι' ἕκαστον στάδιον. Ἡ σταθερά K_a τοῦ ὀξέος θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τῶν τριῶν ἐπὶ μέρους σταθερῶν διαστάσεως.

15 · 11 'Επίδρασις κοινού ιόντος.

Ἐν ἐνδιαφέρον φαινόμενον λαμβάνει χώραν, ὅταν εἰς διάλυμα ἀσθενοῦς ἠλεκτρολύτου προστεθῇ ἄλλος ἠλεκτρολύτης περιέχων κοινὸν ἰόν. Π.χ. κατὰ τήν προσθήκην χλωριούχου ἀμμωνίου (NH_4^+Cl^-) εἰς διάλυμα ἀμμωνίας ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$),

όπου το προστιθέμενον άλας έχει το ιόν του NH_4^+ κοινόν με το διάλυμα της άμμωνίας. 'Η προσθήκη αυτή έχει σημαντική επίδρασιν επί του βαθμού διαστάσεως του άσθενούς ηλεκτρολύτου, ιδίως όταν ή προστιθεμένη εις αυτόν συγκέντρωσις κοινού ιόντος είναι πολύ μεγάλη. Ούτω π.χ. συμβαίνει εις τας περιπτώσεις κατά τας όποιας το κοινόν ιόν προέρχεται από την προσθήκην ισχυρού όξέος, βάσεως ή άλατος, τά όποια δίστανται πλήρως.

'Η επίδρασις του κοινού ιόντος επί της διαστάσεως του άσθενούς ηλεκτρολύτου καθορίζεται από την σχέσιν, ή όποία έκφράζει την σταθεράν διαστάσεως αυτού.

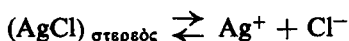
Βάσει της σχέσεως αυτής ή μεταβολή της συγκεντρώσεως ενός από τά ιόντα, τά όποια μετέχουν εις αυτήν (διά της προσθήκης του κοινού ιόντος), θα έχει ως άποτέλεσμα νά μεταβληθ ή συγκέντρωσις του άλλου ιόντος του άσθενούς ηλεκτρολύτου καθώς και ή συγκέντρωσις των άδιαστάτων μορίων αυτού. 'Η μεταβολή θα γίνη κατά τρόπον, ώστε ή τιμή του κλάσματος, το όποϊον έκφράζει την σταθεράν διαστάσεως, νά παραμείνη άμετάβλητος.

Κατά κανόνα βεβαίως ή προσθήκη του κοινού ιόντος έχει ως άποτέλεσμα τόν περιορισμόν του βαθμού διαστάσεως του άσθενούς ηλεκτρολύτου και μάλιστα τόσον περισσότερον, όσον μεγαλυτέρα είναι ή συγκέντρωσις του προστιθέμενου κοινού ιόντος.

Με την προσθήκην κοινού ιόντος δυνάμεθα νά μεταβάλλωμεν την συγκέντρωσιν των χαρακτηριστικών ιόντων άσθενούς ηλεκτρολύτου. 'Επί παραδείγματι με την προσθήκην ισχυρού όξέος, π.χ. HCl , εις διάλυμα H_2S ή διάλυμα H_3PO_4 δυνάμεθα νά μεταβάλλωμεν την συγκέντρωσιν των ιόντων S^{--} και PO_4^{--} αντίστοίχως λόγω της επίδρασεως του κοινού ιόντος H^+ .

15 · 12 Γινόμενον διαλυτότητος.

Άς θεωρήσωμεν την περίπτωση διαλύσεως εις το ύδωρ ενός δυσδιαλύτου άλατος, ως π.χ. ο χλωριούχος άργυρος (AgCl). 'Εφ' όσον, ως γνωστόν, όλα τά άλατα ως έτεροπολικαί ένώσεις κατά την διάλυσίν των εις το ύδωρ δίστανται πλήρως, έπεται ότι, όταν το διάλυμα καταστή κεκορεσμένον παρουσία στερεού άλατος, θα άποκατασταθ ή ίσορροπία μεταξύ του στερεού άλατος (AgCl) και των ιόντων (Ag^+ και Cl^-) εις το διάλυμα:



Κατ' αὐτὴν ὅσα ἰόντα Ag^+ καὶ Cl^- ἐγκαταλείπουν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα τοῦ AgCl μεταφερόμενα εἰς τὸ διάλυμα, ἄλλα τόσα ἰόντα Ag^+ καὶ Cl^- τοῦ διαλύματος ἐναποτίθενται εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ νόμου ἐπιδράσεως τῆς μάζης εἰς τὴν προαναφερθεῖσαν ἰσορροπίαν παρέχει:

$$K = \frac{(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{AgCl})_{\text{στερ.}}}$$

ὅπου (Ag^+) καὶ (Cl^-) αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων ἀργύρου καὶ χλωρίου τοῦ διαλύματος (ἐκπεφρασμένοι εἰς γραμμοῖόντα ἀνὰ λίτρον), καὶ $(\text{AgCl})_{\text{στερ.}}$ ἡ συγκέντρωσις τοῦ στερεοῦ ὁλτος. Ἡ τελευταία αὕτῃ ὅμως δύναται νὰ θεωρηθῇ σταθερὰ μὲ ἀποτέλεσμα ἡ ἀνωτέρω σχέσις νὰ λάβῃ τὴν μορφήν:

$$K_{\text{SP}} = K (\text{AgCl})_{\text{στερ.}} = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-)$$

Ἀπὸ αὐτὴν συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων κεκορεσμένου διαλύματος ἡλεκτρολύτου εἶναι σταθερόν.

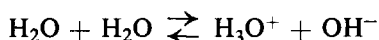
Ἡ σταθερὰ K_{SP} ὀνομάζεται σταθερὰ τοῦ γινομένου διαλυτότητος τοῦ ἡλεκτρολύτου καὶ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν.

Προφανῶς ἡ γνῶσις τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τοῦ γινομένου διαλυτότητος εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμόν τῆς διαλυτότητος τοῦ ἡλεκτρολύτου εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν. Καὶ ἀντιστρόφως, ἐὰν γνωρίζωμεν τὴν διαλυτότητα ἡλεκτρολύτου εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν σταθεράν τοῦ γινομένου διαλυτότητος αὐτοῦ εἰς τὴν ἐν λόγῳ θερμοκρασίαν.

15 · 13 Διάστασις τοῦ ὕδατος. pH.

Ὡς γνωστόν, τὸ ὕδωρ εἶναι ἔνωσης ὁμοιοπολική, δηλαδὴ οἱ χημικοὶ δεσμοὶ μεταξὺ τοῦ ὀξυγόνου καὶ τῶν δύο ὕδρογόνων εἶναι δεσμοὶ ὁμοιοπολικοί. Τὸ γεγονός αὐτὸ θὰ πρέπει κατ' ἀρχὴν νὰ ἀποκλείῃ διάστασιν τοῦ ὕδατος πρὸς ἰόντα. Παρὰ ταῦτα ὅμως καὶ τὸ πλεόν καθαρὸν ὕδωρ παρουσιάζει μικρὰν ἡλεκτρικὴν ἀγωγιμότητα. Αὕτῃ δὲν δύναται παρὰ νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξίν ἰόντων προερχομένων

ἐκ τῆς διαστάσεως τοῦ ὕδατος εἰς πάρα πολὺ μικρὸν βαθμὸν, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



ἢ ἀπλούστερον $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Διὰ τὴν διάστασιν αὐτὴν βεβαίως θὰ ἰσχύη, κατὰ τὰ γνωστά, ἡ σχέσις:

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{OH}^-)}{(\text{H}_2\text{O})}$$

ὅπου (H^+) ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου καὶ (OH^-) ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδροξυλίου ἐκπεφρασμένοι εἰς γραμμοῖοντα ἀνὰ λίτρον καὶ (H_2O) ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ ὕδατος ἐκπεφρασμένη εἰς moles ἀνὰ λίτρον. Λόγω δὲ τοῦ πάρα πολὺ μικροῦ βαθμοῦ διαστάσεως, ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ ὕδατος εἶναι πρακτικῶς σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς:

$$(\text{H}_2\text{O}) = 1000:18 = 55,55 \text{ moles/lit.}$$

Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀνωτέρω σχέσις λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = K \cdot 55,55 = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$$

ἢ $K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-)$

Ἡ νέα σταθερὰ K_w ὀνομάζεται σταθερὰ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος.

Κατὰ συνέπειαν εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος εἶναι σταθερόν.

Εἰς τοὺς 25° C ἡ τιμὴ τῆς $K_w = 10^{-14}$. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν θὰ εἶναι:

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14}$$

Ἐπειδὴ αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων (H^+) καὶ (OH^-) εἶναι ἴσαι, ἔπεται ὅτι:

$$(\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ γραμμοῖοντα/λίτρον.}$$

Τὸ γεγονός ὅτι τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος εἶναι σταθερόν, ἔχει τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα: Ἐὰν μὲν προστεθῇ εἰς τὸ ὕδωρ ὀξύ, τὸ ὁποῖον αὐξάνει τὴν συγκέντρωσιν τῶν (H^+) τοῦ ὕδατος, θὰ μειωθῇ ἡ συγκέντρωσις τῶν (OH^-) εἰς βαθμὸν, ὥστε

τὸ γινόμενον τῶν νέων συγκεντρώσεων (H^+) καὶ (OH^-) νὰ εἶναι καὶ πάλιν 10^{-14} . Ἀντιθέτως, ἂν προστεθῇ εἰς τὸ ὕδωρ βάσις, ἡ ὁποία αὐξάνει τὴν συγκέντρωσιν τῶν (OH^-) τοῦ ὕδατος, θὰ μειωθῇ ἡ συγκέντρωσις τῶν (H^+) τοῦ ὕδατος εἰς βαθμόν, ὥστε τὸ γινόμενον τῶν νέων συγκεντρώσεων (H^+) καὶ (OH^-) νὰ εἶναι καὶ πάλιν 10^{-14} .

Ἐν συμπεράσματι εἰς οἰονδήποτε ὕδατικὸν διάλυμα ὀξέος, βάσεως ἢ ἁλατος αἱ συγκεντρώσεις τῶν (H^+) καὶ (OH^-) μεταβάλλονται κατὰ τρόπον, ὥστε τὸ γινόμενόν των νὰ εἶναι σταθερόν καὶ ἴσον εἰς τοὺς $25^\circ C$ πρὸς 10^{-14} .

Ἡ ἀνάγκη ἀπλουστεύσεως τῶν ὑπολογισμῶν τῶν συγκεντρώσεων τῶν (H^+) καὶ (OH^-) τῶν διαλυμάτων τῶν ἠλεκτρολυτῶν ὠδήγησαν τὸν Sørensen, εἰς ἓνα ἀπλούστερον τρόπον ἐκφράσεως τῶν συγκεντρώσεων αὐτῶν.

Κατὰ τὸν Sørensen, ἂν αἱ συγκεντρώσεις τῶν (H^+) καὶ (OH^-), αἱ ὁποῖαι συνήθως εἶναι πολὺ μικραί, ἀναγραφοῦν ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$(H^+) = 10^{-P} \quad \text{καὶ} \quad (OH^-) = 10^{-P}$$

ὁ ἐκθέτης P τῆς ἐκφράσεως αὐτῆς (λαμβάνόμενος μὲ ἀντίθετον σημεῖον) θὰ ἀντιπροσωπεύῃ τὸν ἀντίθετον δεκαδικὸν λογάριθμον τῆς συγκεντρώσεως τῶν (H^+) καὶ (OH^-) ἀντιστοίχως. Αὐτὸς καθορίζει κατὰ τρόπον ἀπλοῦν τὴν τάξιν μεγέθους τῆς συγκεντρώσεως τῶν (H^+) καὶ (OH^-) τοῦ διαλύματος. Ὁ Sørensen ἔδωκεν εἰς τὸν ἀριθμὸν αὐτὸν τὸ σύμβολον pH ἀπὸ τὰ ἀρχικὰ γράμματα τῆς ἐκφράσεως puissance Hydrogène (δύναμις ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὕδρογόνου) καὶ pOH ἀντιστοίχως διὰ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων (OH^-).

Κατὰ συνέπειαν θὰ ἔχωμεν:

$$pH = -\log(H^+) \quad \text{καὶ} \quad pOH = -\log(OH^-)$$

Προφανῶς ἐφ' ὅσον (H^+) (OH^-) = 10^{-14} , τότε: $pH + pOH = 14$.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ καθαροῦ ὕδατος ὅπου:

$$(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}, \quad \text{θὰ εἶναι} \quad pH = pOH = 7.$$

Ἐν συμπεράσματι:

pH εἶναι ὁ ἀντίθετος δεκαδικὸς λογάριθμος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὕδρογόνου καὶ

pOH εἶναι ὁ ἀντίθετος δεκαδικὸς λογάριθμος τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὕδροξυλίου.

Τὸ ἄθροισμα τοῦ pH καὶ pOH παντὸς διαλύματος εἶναι ἴσον πρὸς 14.

Τὸ pH καὶ pOH τοῦ καθαροῦ ὕδατος εἶναι ἴσα πρὸς 7.

Εἰς τὸν Πίνακα 15·13 ἀναγράφεται ἡ τιμὴ τοῦ pH καὶ pOH διαλυμάτων ὀξέων καὶ βάσεων, διαφόρου κανονικότητος.

Π Ι Ν Α Κ 15·13.

Διάλυμα	(H^+)	pH	(OH^-)	pOH
1 N ὀξέος	10^0	0	10^{-14}	14
0,1 N »	10^{-1}	1	10^{-13}	13
0,01 N »	10^{-2}	2	10^{-12}	12
0,001 N »	10^{-3}	3	10^{-11}	11
0,0001 N »	10^{-4}	4	10^{-10}	10
.....	...	...	...	...
Καθαρὸν ὕδωρ	10^{-7}	7	10^{-7}	7
...	...	...	...	...
0,0001 N βάσεως	10^{-10}	10	10^{-4}	4
0,001 N »	10^{-11}	11	10^{-3}	3
0,01 N »	10^{-12}	12	10^{-2}	2
0,1 N »	10^{-13}	13	10^{-1}	1
1 N »	10^{-14}	14	10^0	0

Ἐκ τοῦ πίνακος προκύπτει ὅτι κάθε διάλυμα, τοῦ ὁποίου τὸ pH εἶναι μικρότερον τοῦ 7 (ἢ τὸ pOH εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 7), εἶναι ὀξινον, ἐνῶ κάθε διάλυμα, τοῦ ὁποίου τὸ pH εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 7 (ἢ τὸ pOH μικρότερον τοῦ 7), εἶναι ἀλκαλικόν.

15·14 Ρυθμιστικὰ διαλύματα.

Ὡρισμένα διαλύματα ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ διατηροῦν τὸ pH των πρακτικῶς σταθερόν, παρὰ τὴν προσθήκην εἰς αὐτὰ μικρῶν, ἀλλὰ πάντως ὑπολογισίμων, ποσοτήτων ἰσχυρῶν ὀξέων ἢ βάσεων.

Τὰ διαλύματα αὐτὰ ὀνομάζονται *ρυθμιστικὰ διαλύματα* καὶ εἶναι συνήθως προϊόντα μερικῆς ἐξουδετερώσεως ἀσθενῶν ὀξέων ἀπὸ ἰσχυρὰς βάσεις ἢ ἀσθενῶν βάσεων ἀπὸ ἰσχυρὰ ὀξέα. Τὰ ρυθμιστικὰ δηλαδὴ διαλύματα ἀποτελοῦνται συνήθως ἀπὸ μίγμα ἀσθενοῦς ὀξέος καὶ

ἄλατός του, ὡς π.χ. τὸ μίγμα ὀξείκου ὀξέος καὶ ὀξείκου νατρίου ἢ ἀπὸ μίγμα ἀσθενοῦς βάσεως καὶ ἄλατός της, ὡς π.χ. τὸ μίγμα ἀμμωνίας καὶ χλωριούχου ἀμμωνίου.

15 · 15 Δεῖκται.

Δεῖκται ὀνομάζονται ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὴν ιδιότητα νὰ μεταβάλλουν τὸ χρῶμα των ἐντὸς αὐστηρῶς καθωρισμένων ὁρίων pH.

Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι συνήθως ἀσθενῆ ὀργανικὰ ὀξέα ἢ ἀσθενεῖς ὀργανικαὶ βάσεις, τῶν ὁποίων τὸ ἀνιόν (προκειμένου περὶ τῶν ὀξέων) ἢ τὸ κατιόν (προκειμένου περὶ βάσεων) ἔχουν διάφορον χρῶμα ἀπὸ τὸ ἀδιάστατον μόριον αὐτῶν.

Οἱ δεῖκται χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ pH τῶν διαλυμάτων, καθὼς ἐπίσης εἰς τὴν ὀγκομετρικὴν ἀνάλυσιν ὀξέων καὶ βάσεων πρὸς καθορισμὸν τοῦ σημείου ἐξουδετερώσεως.

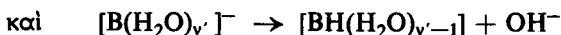
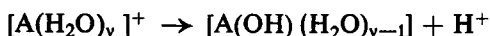
15 · 16 Ύδρόλυσις.

Κατὰ τὴν διάλυσιν τῶν ἀλάτων εἰς τὸ ὕδωρ τὰ ἰόντα των ἐφυδατοῦνται διὰ τῆς προσλήψεως μορίων ὕδατος.

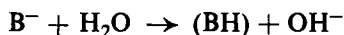
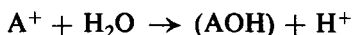
Οὕτω κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἁλατος A^+B^- εἰς τὸ ὕδωρ, τὰ ἰόντα τοῦ A^+ καὶ B^- εὐρίσκονται ὑπὸ τὴν μορφήν $[A(H_2O)_n]^+$ καὶ $[B(H_2O)_n]^-$ ἀντιστοίχως. Τὰ μόρια τοῦ ὕδατος, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται προσκεκολλημένα ἐπὶ τῶν ἰόντων παρουσιάζουν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν αὐτῶν μεγαλυτέραν τάσιν νὰ παρέχουν H^+ καὶ OH^- ἀπὸ ὅσον ἔαν εὐρίσκοντο εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν. Ἀπὸ τὰ ἐν ἐφυδατώσει ἰόντα ἐκεῖνα, τὰ ὁποῖα διευκολύνουν περισσότερον τὴν ἀπόσπασιν ἰόντων H^+ ἢ OH^- ἐκ τῶν μορίων ὕδατος τῆς ἐφυδατώσεως, εἶναι τὰ ἔχοντα μικρὸν ὄγκον καὶ μέγα φορτίον (δηλαδὴ σθένος).

Τὸ φαινόμενον αὐτό, τὸ ὁποῖον ὀδηγεῖ εἰς τὴν διάστασιν τῶν μορίων ὕδατος πρὸς H^+ καὶ OH^- καὶ τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα διαλύματα κανονικῶν ἀλάτων νὰ ἐμφανίζουν ὀξινον ἢ ἀλκαλικὴν ἀντίδρασιν, ὀνομάζεται *ὕδρόλυσις*.

Ἡ ὕδρόλυσις ἐπομένως εἶναι χαρακτηριστικὸν φαινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ἁλατος καὶ δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς ἀκολουθῶς:



ή άπλούστερον, παραλειπομένων τών μη διασπωμένων μορίων ύδατος τής έφυδατώσεως:



Είς τήν πραγματικότητα και βάσει τών αντίληψεων τών Brönsted - Lowry περί όξέων και βάσεων, ή ύδρόλυσις είναι αντίδρασις του ύδατος με θετικώς φορτισμένα όξέα (A^+) προς σχηματισμόν άσθενούς (περιωρισμένης διαστώσεως) βάσεως (AOH) και ίόντων H^+ , ή αντίδρασις του ύδατος με άρνητικώς φορτισμένης βάσεις (B^-) προς σχηματισμόν άσθενούς (περιωρισμένης διαστώσεως) όξέος και ίόντων OH^- .

Έάν θεωρήσωμεν τò φαινόμενον τής ύδρολύσεως, έν σχέσει προς τò άλλας, του όποιου τò ίον ύδρολύεται, διακρίνομεν τās άκολουθους τέσσαρας περιπτώσεις:

1) "Άλατα, τών όποιών τò κατιόν ύδρολύεται ίσχυρως, ένω τò άνιον έλάχιστα (άλατα προερχόμενα από άσθενείς βάσεις και ίσχυρά όξέα). Τά διαλύματα τών άλάτων αυτών παρουσιάζουν όξινον αντίδρασιν.

Παραδείγματα άλάτων αυτου του είδους είναι τά άλατα του άμμωνίου με ίσχυρά άνόργανα όξέα, π.χ. NH_4NO_3 και $(NH_4)_2SO_4$.

2) "Άλατα, τών όποιών τò μεν άνιον ύδρολύεται ίσχυρως, τò δε κατιόν έλάχιστα (άλατα προερχόμενα από άσθενή όξέα και ίσχυράς βάσεις). Τά διαλύματα τών άλάτων αυτών παρουσιάζουν άλκαλικήν αντίδρασιν. Παραδείγματα είναι τά όξεικά, άνθρακικά, θειούχα, φωσφορικά άλατα τών άλκαλίων και άλκαλικών γαιών.

3) "Άλατα, τών όποιών τò κατιόν και τò άνιον ύδρολύονται σημαντικώς (άλατα προερχόμενα από άσθενή όξέα και άσθενείς βάσεις).

Τά διαλύματα τών άλάτων αυτών παρουσιάζουν όξινον ή άλκαλικήν αντίδρασιν αναλόγως του σχετικού βαθμού ύδρολύσεως του κατιόντος και άνιόντος. Παραδείγματα είναι τά όξεικά, άνθρακικά, φωσφορικά και θειούχα άλατα του άμμωνίου.

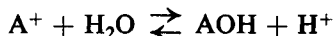
4) "Άλατα, τών όποιών δεν ύδρολύονται ούτε τò κατιόν ούτε τò άνιον (άλατα προερχόμενα από ίσχυρά όξέα και ίσχυράς βάσεις).

Τά διαλύματα τών άλάτων αυτών παρουσιάζουν ουδετέραν αντίδρασιν. Παραδείγματα είναι τά χλωριούχα, νιτρικά, και θειικά άλατα τών άλκαλίων.

Βαθμός ύδρoλύσεως, ονομάζεται τo κλάσμα του *mole* του αλάτος, τo όποιον έχει υποστῆ ὕδρoλύσιν.

Δηλαδή ὁ βαθμός ὕδρoλύσεως x ἰσοῦται πρὸς τὸ πηλίκον τῆς συγκεντρώσεως (εἰς *moles* ἀνὰ λίτρον) τοῦ ὕδρoλυθέντος αλάτος πρὸς τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν τοῦ αλάτος. Δύναται δὲ νὰ λάβῃ τιμὴν (κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν βαθμὸν διαστάσεως) μεταξὺ μηδὲν καὶ ἑνα ($0 < x < 1$).

Ἐς θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν ὕδρoλύσεως ἐνὸς αλάτος, τοῦ ὁποίου μόνον τὸ κατιὸν A^+ ὕδρoλύεται:



Αὕτῃ διέπεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$K = \frac{(AOH)(H^+)}{(A^+)(H_2O)}$$

ὅπου (AOH) εἶναι ἡ συγκέντρωσις τῆς ἀδιαστάτου βάσεως AOH (εἰς *moles* ἀνὰ λίτρον), (H^+) καὶ (A^+) αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων H^+ καὶ A^+ (εἰς γραμμοῖόντα ἀνὰ λίτρον) καὶ (H_2O) ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος (εἰς *moles* ἀνὰ λίτρον). Ἐπειδὴ δὲ ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος εἶναι σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 55,55 *moles* ἀνὰ λίτρον ἢ ἀνωτέρω σχέσις λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$K_h = K \cdot 55,55 = \frac{(AOH)(H^+)}{(A^+)}$$

Ἡ νέα σταθερὰ K_h καλεῖται σταθερὰ ὕδρoλύσεως τοῦ αλάτος AB. Ἡ σταθερὰ αὕτῃ, ἡ ὁποία ἐκφράζεται συναρτήσῃ τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος (K_w) καὶ τῆς σταθερᾶς διαστάσεως K_β τῆς ἀσθενοῦς βάσεως, ποὺ σχηματίζεται κατὰ τὴν ὕδρoλύσιν, λαμβάνει τὴν τιμὴν:

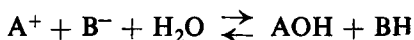
$$K_h = \frac{K_w}{K_\beta}$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον προκειμένου περὶ αλάτος, τοῦ ὁποίου μόνον τὸ ἀνιὸν ὕδρoλύεται, ἡ σταθερὰ ὕδρoλύσεως τοῦ αλάτος ἐκφράζεται μὲ τὴν σχέσιν:

$$K_h = \frac{(BH)(OH^-)}{(B^-)} = \frac{K_w}{K_\alpha}$$

όπου K_a είναι σταθερά διαστάσεως του ασθενούς όξέος BH του σχηματιζομένου κατά την υδρόλυσιν του ανιόντος B^- .

Τέλος εις την περίπτωση αλάτος AB , του όποιου τόσον τὸ κατιόν A^+ όσον καὶ τὸ ανιόν B^- υδρολύονται, ἡ υδρόλυσις θὰ εκφράζεται με τὴν ἰσορροπίαν:



ἡ δὲ σταθερὰ υδρολύσεως τοῦ αλάτος με τὴν σχέσιν:

$$K_h = \frac{(AOH)(BH)}{(A^+)(B^-)} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὴν σταθερὰν διαστάσεως, ἡ σταθερὰ υδρολύσεως εξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ὁ βαθμὸς υδρόλυσεως εξαρτᾶται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος καὶ τὴν προσθήκην κοινουῖ ἰόντος κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον πρὸς τὸν βαθμὸν διαστάσεως.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ 16

ΟΞΕΙΔΩΣΙΣ — ΑΝΑΓΩΓΗ

16.1 Γενικά περί ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς.

Ἀρχικῶς ὀξειδῶσις ὠνομάζετο ἡ ἔνωσις τῶν διαφόρων στοιχείων μὲ τὸ ὀξυγόνον, ἀναγωγή δὲ ἡ ἔνωσις τῶν στοιχείων μὲ τὸ ὑδρογόνον ἢ ἡ ἀφαίρεσις τοῦ ὀξυγόνου ἀπὸ τὰς ἐνώσεις του μὲ τὰ στοιχεῖα.

Γενικῶς αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις διακρίνονται εἰς δύο κατηγορίας.

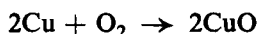
- 1) Εἰς τὰς ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δὲν μεταβάλλεται ἡ κατάστασις τοῦ σθένους τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτάς, καὶ
- 2) εἰς τὰς ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας μεταβάλλεται ἡ κατάστασις τοῦ σθένους τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτάς.

Ὅλαι π.χ. αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι ἐμελετήθησαν εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον τῶν ἠλεκτρολυτῶν, ἀνήκουν εἰς τὴν πρώτην κατηγορίαν ἀντιδράσεων. Αἱ ἑλκτικαὶ δυνάμεις, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦν τὰς ἀντιδράσεις αὐτάς, εἶναι δυνάμεις ἐξασκούμεναι μεταξὺ ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων. Αἱ ἀνωτέρω ἀντιδράσεις (ἐξουδετερώσεις, καταβυθίσεις δυσδιαλύτων ἀλάτων, ὑδρόλυσις ἰόντων κ.λπ.) λαμβάνουν χώραν μόνον ἐφ' ὅσον αἱ μεταξὺ τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων ἐξασκούμεναι δυνάμεις εἶναι ἱκαναὶ νὰ ὑπερνικήσουν τὰς δυνάμεις, τὰς ὁποίας ἐξασκοῦν τὰ δίπολα μόρια τοῦ ὕδατος ἐπὶ τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων καὶ ἐμποδίζουν τὴν ἐκδήλωσιν τῶν ἑλκτικῶν δυνάμεων μεταξὺ των. Ἀφ' ἑτέρου, ὅλαι αἱ διαστάσεις, ὀξέων, βάσεων, ἀλάτων, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς ὕδατικά διαλύματα, ὀφείλονται εἰς τὴν πολικὴν δομὴν τοῦ ὕδατος.

Πάντως, ὡς ἀνεφέρθη, εἰς τὰς ἐν λόγῳ ἀντιδράσεις δὲν λαμβάνει χώραν μεταβολὴ τῆς καταστάσεως τοῦ σθένους τῶν στοιχείων, τὰ ὁποῖα μετέχουν εἰς αὐτάς.

Ἀντιθέτως ὑπάρχει καὶ σημαντικὸς ἀριθμὸς ἀντιδράσεων, κατὰ τὰς ὁποίας λαμβάνει χώραν μεταβολὴ τῆς καταστάσεως τοῦ σθένους τῶν μετεχόντων εἰς αὐτάς στοιχείων.

Ἐστω π.χ. ἡ ἀντίδρασις τῆς ἐνώσεως τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ μετὰ τοῦ ὀξυγόνου:



ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ εἰς ἀτμόσφαιραν ὀξυγόνου. Κατ' αὐτὴν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ σχηματίζεται μέλαν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ. Ὅπως διαπιστοῦται εὐκόλως εἰς τὴν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν, τὸ σθένος τοῦ μεταλλικοῦ χαλκοῦ, μηδέν, καὶ τοῦ ἀερίου ὀξυγόνου, ἐπίσης μηδέν, μεταβάλλονται εἰς $2 +$ διὰ τὸν χαλκὸν καὶ $2 -$ διὰ τὸ ὀξυγόνον εἰς τὸ σχηματισθὲν ὀξειδίου τοῦ χαλκοῦ.

Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τῆς αὐξήσεως τοῦ θετικοῦ σθένους τοῦ στοιχείου (ἐν προκειμένῳ τοῦ χαλκοῦ) ὀνομάζομεν *ὀξειδωσιν*. Τὸ φαινόμενον πάλιν τῆς μειώσεως τοῦ θετικοῦ σθένους ἢ αὐξήσεως τοῦ ἀρνητικοῦ σθένους (ἐν προκειμένῳ τοῦ ὀξυγόνου) ὀνομάζομεν *ἀναγωγὴν*.

Ἐὰν ἐξετάσωμεν τὴν μεταβολὴν τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν στοιχείων χαλκοῦ καὶ ὀξυγόνου πρὸ καὶ μετὰ τὴν προαναφερθεῖσαν ἀντίδρασιν, θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι κατ' αὐτὴν ὁ χαλκὸς ἀποβάλλει δύο ἠλεκτρόνια μετατρεπόμενος εἰς Cu^{++} , ἐνῶ τὸ ὀξυγόνον προσλαμβάνει δύο ἠλεκτρόνια μετατρεπόμενον εἰς O^{--} . Λόγω δὲ τοῦ ὅτι τὸ ὀξυγόνον εἶναι ἐντόνως ἠλεκτραρνητικὸν στοιχεῖον, κατὰ τὴν ἔνωσίν του μὲ τὰ στοιχεῖα ἀφαιρεῖ πάντοτε ἀπὸ αὐτὰ ἠλεκτρόνια.

Τὸ ἀντίθετον λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν ἀναγωγὴν, ἡ ὁποία ἀρχικῶς ἐχαρακτηρίσθη ὡς ἡ ἔνωσις τῶν στοιχείων μὲ τὸ ὕδρογόνον. Τὸ ὕδρογόνον δηλαδή, ὡς ἀκίς ἀντιδρᾷ μὲ τὰ στοιχεῖα, τείνει νὰ προσφέρῃ τὸ μοναδικὸν ἠλεκτρόνιον του. Αὐτὸ βεβαίως προσλαμβάνεται ἀπὸ τὸ στοιχεῖον, μὲ τὸ ὁποῖον ἐνοῦται. Τὸ στοιχεῖον δὲ αὐτὸ ἀνάγεται.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, ἡ *ὀξειδωσις* ἐνὸς στοιχείου συνίσταται εἰς τὴν ἀποβολὴν ἠλεκτρονίων, ἐνῶ ἡ *ἀναγωγή* ἐνὸς στοιχείου συνίσταται εἰς τὴν πρόσληψιν ἠλεκτρονίων.

Κατόπιν τούτου γίνεται σαφές ὅτι διὰ τὴν πραγματοποίησιν μιᾶς ὀξειδώσεως δὲν ἀπαιτεῖται ὅπωςδῆποτε ὀξυγόνον, ἀλλὰ οἷονδῆποτε ἠλεκτραρνητικὸν στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει μεγάλην τάσιν προσλήψεως ἠλεκτρονίων, ὅπως π.χ. τὰ ἁλογόνα. Προφανῶς δὲ τόσοι περισσότεροι ὀξειδωτικοὶ εἶναι ἐν στοιχείῳ, ὅσον περισσότερον ἠλεκτραρνητικὸν εἶναι. Κατὰ συνέπειαν τὰ περισσότερον ὀξει-

δωτικά στοιχεῖα θὰ εἶναι τὸ φθόριον, τὸ ὀξυγόνον καὶ τὸ χλώριον, τὰ ὁποῖα εἶναι καὶ τὰ πλεόν ἠλεκτραρνητικὰ τῶν στοιχείων.

Ἀναλόγως, καὶ ἡ ἀναγωγή δὲν πραγματοποιεῖται μόνον ὑπὸ τοῦ ὕδρογόνου, ἀλλὰ καὶ ὑπὸ οἰουδήποτε στοιχείου ἠλεκτροθετικοῦ, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει μεγάλην τάσιν νὰ ἀποβάλλῃ ἠλεκτρόνια, ὅπως π.χ. τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων. Τόσον δὲ περισσότερο ἀναγωγικὸν εἶναι ἐν στοιχείῳ, ὅσον περισσότερο ἠλεκτροθετικὸν εἶναι. Ἔτσι ἐκτὸς τῶν μετάλλων τῶν ἀλκαλίων πολὺ ἀναγωγικὰ εἶναι τὸ ἀσβέστιον, τὸ μαγνήσιον, τὸ ἀργίλιον κ.ἄ.

Βάσει τῶν ἀνωτέρω, ὡς ὀξειδωτικά μέσα χαρακτηρίζονται τὰ σώματα ἐκεῖνα (στοιχεῖα ἢ ἐνώσεις), τὰ ὁποῖα περιέχουν ἄτομα δυνάμενα νὰ προκαλέσουν ὀξειδωσιν, δηλαδὴ ἄτομα παρουσιάζοντα τάσιν προσλήψεως ἠλεκτρονίων. Ὡς ἀναγωγικά μέσα, ἀφ' ἑτέρου, χαρακτηρίζονται τὰ σώματα ἐκεῖνα (στοιχεῖα, ἢ ἐνώσεις), τὰ ὁποῖα περιέχουν ἄτομα δυνάμενα νὰ προκαλέσουν ἀναγωγήν, δηλαδὴ ἄτομα παρουσιάζοντα τάσιν ἀποβολῆς ἠλεκτρονίων.

Ὡς ἀνεφέρθη, κατὰ τὴν ὀξειδωσιν τὸ ὀξειδούμενον στοιχεῖον ἀποβάλλει ἠλεκτρόνια, τὰ ὁποῖα προσλαμβάνει τὸ προκαλοῦν τὴν ὀξειδωσιν στοιχεῖον καὶ τὸ ὁποῖον, ὡς ἐκ τούτου, ἀνάγεται. Ἐπίσης κατὰ τὴν ἀναγωγήν τὸ ἀναγόμενον στοιχεῖον προσλαμβάνει ἠλεκτρόνια. Τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ τὰ παρέχει τὸ στοιχεῖον, τὸ ὁποῖον προκαλεῖ τὴν ἀναγωγήν καὶ τὸ ὁποῖον ὡς ἐκ τούτου ὀξειδοῦται. Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω ἔπεται ὅτι αἱ ἀντιδράσεις ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς ἀλληλοσυνδέονται λαμβάνουσαι χώραν παραλλήλως καὶ ἀντισταθμίζουσαι ἀλλήλας εἰς τὴν πρόσληψιν καὶ ἀποβολὴν ἠλεκτρονίων. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν αἱ ἀνωτέρω ἀντιδράσεις ὀνομάζονται ἀντιδράσεις ὀξειδοαναγωγῆς.

16-2 Ἀριθμὸς ὀξειδώσεως ἢ ἀριθμὸς σθένους.

Διὰ τὴν παρακολούθησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν ἀντιδράσεων ὀξειδώσεως καὶ ἀναγωγῆς ἐκρίθη σκόπιμος ἡ εἰσαγωγή τοῦ ὅρου *ἀριθμὸς ὀξειδώσεως ἢ ἀριθμὸς σθένους* τῶν στοιχείων.

Ἀναλόγως τῆς φύσεως τῆς χημικῆς ἐνώσεως, εἰς τὴν ὁποίαν μετέχει ἐν στοιχείῳ, ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως αὐτοῦ, εἰς τὴν ἐν λόγῳ ἔνωσιν, καθορίζεται βάσει τῶν κατωτέρω:

Εἰς ἐλευθέραν κατάστασιν, ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τῶν στοιχείων εἶναι ἴσος πρὸς τὸ μηδέν.

Εἰς τὰς ἑτεροπολικὰς ἐνώσεις:

α) Τὰ θετικὰ ἰόντα τῶν στοιχείων ἔχουν θετικὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως.

β) Τὰ ἀρνητικὰ ἰόντα τῶν στοιχείων ἔχουν ἀρνητικὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως.

γ) 'Ο ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ἰόντος ἐνὸς στοιχείου εἶναι ἀριθμητικῶς ἴσος πρὸς τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος.

δ) Εἰς τὰ πολυατομικὰ ἰόντα καὶ γενικῶς τὰ σύμπλοκα ἰόντα, τὸ ἄθροισμα τῶν ἀριθμῶν ὀξειδώσεως τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ ἰόν, εἶναι ἴσον πρὸς τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος.

Εἰς τὰς ὁμοιοπολικὰς ἐνώσεις:

α) 'Ο ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ στοιχείου εἶναι ἀριθμητικῶς ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἡλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα τὸ ἄτομον τοῦ στοιχείου συνεισφέρει διὰ σχηματισμὸν δεσμῶν μὲ ἄτομα ἄλλων στοιχείων.

'Επὶ παραδείγματι εἰς τὸ CO_2 τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος συνεισφέρει καὶ τὰ τέσσαρα ἡλεκτρόνια του διὰ σχηματισμὸν χημικῶν δεσμῶν μὲ τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου. Κατὰ συνέπειαν ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ CO_2 εἶναι 4. 'Αντιθέτως εἰς τὸ ἀκετυλένιον ($\text{HC} \equiv \text{CH}$) τρία ἀπὸ τὰ ἡλεκτρόνια ἐκάστου ἀτόμου ἄνθρακος συνεισφέρονται διὰ τὸν σχηματισμὸν δεσμῶν μὲ τὸ ἄλλο ἄτομον ἄνθρακος. Μόνον δὲ ἓν ἡλεκτρόνιον τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος συνεισφέρεται διὰ τὸν σχηματισμὸν δεσμοῦ μὲ τὸ ὕδρογόνον. Συνεπῶς ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ ἀκετυλένιον εἶναι 1.

β) Στοιχεῖα ὡς ὁ ἄνθραξ, τὸ πυρίτιον, τὸ ἄζωτον, ὁ φωσφόρος, τὸ θεῖον, τὸ χλώριον κ.ἄ., ὁσάκις ἀποτελοῦν τὸ κεντρικὸν ἄτομον ὁμοιοπολικῶν μορίων, ἔχουν κατὰ κανόνα θετικὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως.

γ) Τὸ ὀξυγόνον ἔχει πάντοτε ἀριθμὸν ὀξειδώσεως -2 εἰς τὰς ἐνώσεις του, ἐκτὸς τῶν ὑπεροξειδίων, εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως αὐτοῦ εἶναι -1 . 'Ο ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ὕδρογόνου εἰς τὰς ἐνώσεις του εἶναι κατὰ κανόνα $+1$.

Τέλος εἰς τὰς οὐδετέρας μοριακὰς ἐνώσεις τὸ ἄθροισμα τῶν ἀριθμῶν ὀξειδώσεως τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα τὰς ἀποτελοῦν, εἶναι ἴσον πρὸς τὸ μηδέν.

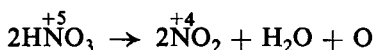
16 · 3 Τα κυριώτερα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα. Παραδείγματα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Κατωτέρω αναγράφονται τα συνηθέστερον χρησιμοποιούμενα οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα, αί αντιδράσεις, βάσει τῶν ὁποίων αὐτὰ δροῦν οξειδωτικῶς ἢ αναγωγικῶς, ἢ μεταβολή τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως τῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα τὰ ἀποτελοῦν καὶ παραδείγματα τῆς οξειδωτικῆς καὶ αναγωγικῆς δράσεως αὐτῶν.

A. Ὀξειδωτικά μέσα.

1) Τὸ νιτρικὸν ὄξύ (HNO₃)

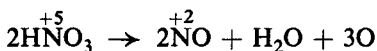
α) Πυκνὸν διάλυμα:



Π.χ.



β) Ἀραιὸν διάλυμα:



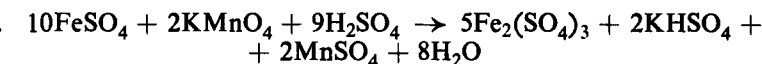
Π.χ.



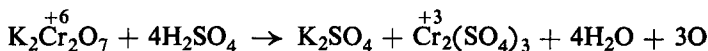
2) Ὑπερμαγγανικὸν κάλι (KMnO₄) εἰς ὄξινον περιβάλλον:



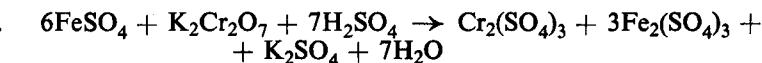
Π.χ.



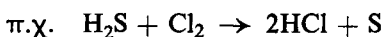
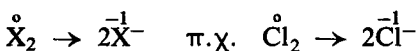
3) Διχρωμικὸν κάλι (K₂Cr₂O₇) εἰς ὄξινον περιβάλλον:



Π.χ.



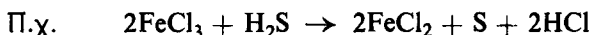
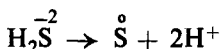
4) Τὰ ἀλογόνα (X₂):



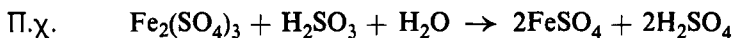
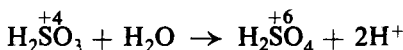
Πλὴν τῶν ἀνωτέρω χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, τὰ ὑπεροξειδία τῶν μετάλλων, τὰ ὑποχλωριώδη, χλωρικά καὶ ὑπερχλωρικά ἅλατα τῶν ἀλκαλίων, ἢ χλωράσβεστος κ.ἄ.

B. 'Αναγωγικά μέσα.

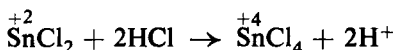
1) Το υδρόθειον (H_2S):



2) Το θειώδες όξύ και τα θειώδη άλατα (SO_3^{--}):



3) 'Ο δισθενής χλωριοϋχος κασσίτερος (SnCl_2):

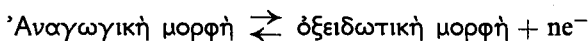


'Εκτός των ανωτέρω χρησιμοποιούνται συνήθως τὰ ηλεκτροθετικότερα των μετάλλων και τὸ υδρογόνο, τὸ υδροϊώδιο κ.ἄ.

'Ο ὑπολογισμὸς των προαναφερθέντων παραδειγμάτων ὁξειδοαναγωγῆς στηρίζεται ἐπὶ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ συνολικὴ μείωσις τοῦ ἀριθμοῦ ὁξειδώσεως των ἀτόμων τοῦ ὁξειδωτικοῦ στοιχείου εἶναι ἴση πρὸς τὴν συνολικὴν αὔξησιν τοῦ ἀριθμοῦ ὁξειδώσεως των ἀτόμων τοῦ ὁξειδουμένου στοιχείου.

16.4 Δυναμικὸν ὁξειδοαναγωγῆς.

'Ελέχθη ὅτι ὁξειδώσις εἶναι ἡ ἀποβολὴ ηλεκτρονίων καὶ ἀναγωγή ἡ πρόσληψις ηλεκτρονίων. 'Επομένως, ἐὰν θεωρήσωμεν διάλυμα, ἐντὸς τοῦ ὁποίου περιέχονται τόσοι ἡ ὁξειδωμένη ὅσον καὶ ἡ ἀνηγμένη μορφή ἐνὸς σώματος, τότε μεταξὺ των δύο μορφῶν καὶ των ηλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα ἀποβάλλονται καὶ προσλαμβάνονται κατὰ τὴν ὁξειδωσιν καὶ ἀναγωγὴν, θὰ ὑφίσταται ἡ ἰσορροπία:



'Εὰν εἰς τὸ διάλυμα αὐτὸ βυθίσωμεν ἀδρανὲς ηλεκτρόδιον, δηλαδὴ ηλεκτρόδιον, τὸ ὁποῖον δὲν ἀντιδρᾷ χημικῶς μὲ τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος, ὡς π.χ. ηλεκτρόδιον ἐκ Pt, τὸ ηλεκτρόδιον ἀποκτᾷ ὠρισμένον δυναμικόν, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀνωτέρω ἰσορροπίαν.

'Εὰν εἰς τὸ διάλυμα κυριαρχῇ ἡ ὁξειδωτικὴ μορφή, τοῦτο τείνει

νὰ ἀποσπᾶσθῃ ἠλεκτρόνια ἀπὸ τὸν λευκόχρυσον τοῦ ἠλεκτροδίου, τὸ ὁποῖον ἔτσι φορτίζεται θετικῶς. Ἐὰν ἀντιθέτως εἰς τὸ διάλυμα κυριαρχῇ ἡ ἀναγωγικὴ μορφή, τοῦτο τείνει νὰ ἐλευθερώσῃ ἠλεκτρόνια καὶ τὸ ἠλεκτρόδιον ἀποκτᾷ φορτίον ἀρνητικόν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μέτρησις τοῦ δυναμικοῦ, τὸ ὁποῖον ἀποκτᾷ τὸ ἠλεκτρόδιον, παρέχει τὸ μέτρον τῆς ὀξειδωτικῆς ἢ ἀναγωγικῆς δυνάμεως τοῦ ὀξειδοαναγωγικοῦ συστήματος. Ἡ μέτρησις αὕτῃ ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς συγκρίσεως τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ πρὸς τὸ δυναμικόν, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἰσορροπίαν τοῦ ὕδρογόνου πρὸς τὰ ἰόντα του ($\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) ὑπὸ καθωρισμένης συνθήκας. Διὰ τὸν ἀνωτέρω λόγον τὸ δυναμικόν αὐτὸ ὀνομάζεται *δυναμικόν ὀξειδοαναγωγῆς*.

Μὲ τὴν κατάταξιν τῶν μετάλλων καὶ ἀμετάλλων στοιχείων βάσει τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς των προκύπτει ἡ *ἠλεκτροχημικὴ σειρὰ τῶν δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς τῶν στοιχείων*. Αὕτῃ διὰ τὰ κυριώτερα τῶν στοιχείων ἔχει ὡς ἀκολούθως:

Li	— 3,04 Volt	H	0,00 Volt
K	— 2,92 »	Cu	0,34 »
Ca	— 2,87 »	I ₂	0,54 »
Na	— 2,71 »	Hg	0,79 »
Mg	— 2,37 »	Ag	0,80 »
Al	— 1,66 »	Pd	0,99 »
Zn	— 0,76 »	Br ₂	1,07 »
Fe	— 0,44 »	Pt	1,20 »
Co	— 0,28 »	Cl ₂	1,36 »
Ni	— 0,25 »	Au	1,36 »
Sn	— 0,14 »	F ₂	2,85 »
Pb	— 0,13 »		

Γενικῶς, ὅσον μικροτέραν τιμὴν ἔχει τὸ δυναμικόν ὀξειδοαναγωγῆς ἑνὸς στοιχείου, τόσοις ἰσχυροτέρα εἶναι ἡ ἀναγωγικὴ ἰκανότης αὐτοῦ. Ἀντιστρόφως δὲ ὅσον μεγαλυτέραν τιμὴν ἔχει τὸ δυναμικόν ὀξειδοαναγωγῆς του, τόσοις ἰσχυροτέρα εἶναι ἡ ὀξειδωτικὴ ἰκανότης τοῦ στοιχείου.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

(Οἱ ἀριθμοὶ ἀναφέρονται εἰς σελίδας τοῦ βιβλίου)

Avogadro ὑπόθεσις 38
 ἄγωγοι ἠλεκτρολυτικοὶ 135
 ἄγωγοι μεταλλικοὶ 134
 ἄδρανῃ στοιχεῖα 123
 ἀερίων ἰδιότητες 67
 — καταστατικὴ ἐξίσωσις 71
 — νόμοι 67
 — παγκόσμιος σταθερὰ 71
 ἀερολύματα 90
 ἄκτινίου σειρά (ἄκτινίδαι) 51
 ἄκτινοβολιῶν ἐπίδρασις 108
 ἄλατα 142
 — βασικά 114
 — διπλᾶ 144
 — κανονικά 114
 — μικτὰ 144
 — ὄξινα 114
 ἀλλότροπα στοιχεῖα 79
 ἀλυσωτῶν ἀντιδράσεων θεωρία (κατάλυσις) 111
 ἀμέταλλα 16
 ἄμορφα στερεὰ 75
 — σώματα 73
 ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις 113
 ἀναγωγή 139 - 165
 ἀναγωγικά μέσα 170
 ἀνισότροπα σώματα 75
 ἀναγωγικαὶ ἀντιδράσεις 102
 ἀνιόντα 136
 ἀντιδράσεις ἀναγωγικαὶ 102
 — ὀξειδωτικαὶ 102
 ἀπόλυτα βάρη τῶν ἀτόμων καὶ μορίων 37
 ἀπόλυτον μηδὲν 70
 ἀπόσταξις 11
 — κλασματικὴ 12
 ἀραιώσεως νόμος (ἰδὲ Ostwald νόμος)
 ἀριθμὸς Avogadro 37
 — ὀξειδώσεως 167
 Arrhenius θεωρία 135
 ἀρνητικὴ κατάλυσις (ἰδὲ κατάλυσις ἀρνητικὴ)
 ἀρχὴ le Chatelier - Van't Hoff 115
 ἀτέλεια περιοδικοῦ συστήματος 55
 ἄτομα 31, 33
 ἀτομικὰ βάρη 34, 36

ἀτομικὰ πρότυπα 60
 ἀτομικὴ θερμότης 43
 — θεωρία 31, 32
 — θεωρία σύγχρονος 68
 ἀτομικῆς κατασκευῆς στερεὰ 78
 — μάζης μονὰς 36
 ἀτομικὸς ὄγκος 39
 ἀτομικοῦ βάρους προσδιορισμὸς 42
 αὐτοκατάλυσις 110

Βάσεις 141, 147, 148
 βάσεων γενικαὶ μέθοδοι παρασκευῆς 142
 — ἰσχύς 151
 βιοκαταλύται 111
 βιοκαταλυτῶν συνένζυμον 111
 Bohr ἀτομικὸν πρότυπον 61
 Boyle νόμος 68
 Brönsted θεωρία 146
 Van der Waals δεσμὸς 126

Gay - Lussac νόμος 25
 Gay - Lussac καὶ Charles νόμος 69
Graham νόμος 72
 γραμμοστόμον 36
 γραμμοῖσοδύναμον ἁλμάτων 148
 — βάσεων 148
 — ἰόντος 149
 — ὀξέων 148
 — στοιχείου 37
 γραμμομοριακὸς ὄγκος 39
 γραμμομόριον 37

Dalton θεωρία 31, 32
 — νόμος (ἁπλῶν πολλαπλασιῶν) 24, 33
 — νόμος μερικῶν πιέσεων 71
 δείκται 161
 διαλελυμένον σῶμα 80
 διαλογὴ 5
 διαλύματα 80
 διαλυμάτων ἰδιότητες 84
 διαλυτότης ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατὰ βάρος 83
 — — — — ὄγκον 83
 διαλυτότητος γινόμενον 156

διαπίδυσες αερίων 72
 διάχυσις αερίων 72
 διαχωρισμός αερίων 13
 — μέσω διαχωριστικής χοάνης 9
 — μαγνητικός 5
 — μιγμάτων (ιδε μιγματα)
 — τών συστατικών τών διαλυ-
 μάτων 11

Έκπλυσις 6
 εκχύλισις δι ύγρου 13
 εμπειρικοί τύποι 93
 ενδοθερμικαί αντιδράσεις 96
 ενεργός μάζα 106
 εξαγωγικών σύστημα 77
 εξωθερμικαί αντιδράσεις 96
 επιδράσεως μάζης νόμος 105
 επίπλυνσις 4
 επιφανειακή τάσις 74
 ετεροπολικά ένώσεις 126
 ετεροπολικός δεσμός 125

Ζεσεοσκοπία 85
 ζωνών θεωρία 133

Ήλεκτρωνητικά στοιχεία 124
 ήλεκτροθετικά — 124
 ηλεκτρολύσεως μηχανισμός 139
 — νόμοι 137
 ηλεκτρόλυσις 135, 137
 ηλεκτρολυτικής διαστάσεως θεωρία
 (ιδε Απτηνίυς θεωρία)
 ηλεκτρολυτικοί άγωγοί
 ηλεκτρόνια 58
 — σθένους 123
 ηλεκτρονική θεωρία σθένους 122
 ηλεκτρονικοί τύποι 94
 ηλεκτροφόρησις 91
 ηλεκτροχημικών Ισοδύναμον 138
 ηλεκτροχημικός χαρακτήρ τών στοι-
 χείων 52
 ήμιαγωγοί 134
 ήμιπολικός δεσμός 131

Θερμοκρασίας επίδρασις επί τής τα-
 χύτητος τής αντιδράσεως 107
 — — επί τής χημικής Ισορ-
 ροφίας 116,
 θεωρία Dalton 31, 32
 — έλευθέρων ήλεκτρονίων 132
 — ζωνών 133
 — Lewis 148
 θεωρίαί 20
 θρόμβωσις (ιδε κροκίδωσις)

Ίονική κατασκευής στερεά 78
 Ιονισμού βαθμός 151
 — σταθερά 153
 Ιόντα 136
 Ιξώδες 74
 Ισοβαρή στοιχεία 66
 Ισοδύναμα βάρη 27
 Ισόμορφα σώματα 79
 Ισοτονικά διαλύματα 87
 Ισότοπα στοιχεία 65
 Ισότροπα σώματα 75
 Ιστορική εξέλιξις τής Χημείας 1

Καθορισμένα σώματα 4, 15
 καμπύλη αντιδράσεως 103
 κανονικών διάλυμα 150
 κανονικότης 150
 κατάλυσις 108
 — άρνητική 109
 — θετική 109
 καταλύσεως αντιδρ. έτερογενείς 110
 — — όμογενείς 110
 καταλύται 108
 — άρνητικοί 109
 — βιοχημικοί 111
 — θετικοί 109
 καταλυτικών αντιδράσεων γνωρίσμα-
 τα 110
 καταλυτών τύποι 109
 κατάταξις στοιχείων 40, 46
 κατιόντα 136
 κβαντικοί άριθμοί 62, 63
 κβαντικός άριθμός άζιμουθιακός 62
 — — κύριος 62
 — — μαγνητικός 63
 — — spin 63

κβαντομηχανική 62
 κεκορεσμένον διάλυμα 81
 Charles - Gay - Lussac νόμος 81
 κινητική θεωρία αερίων 73
 κοινού Ιόντος επίδρασις 155
 κολλοειδή 89
 κροκίδωσις 90
 κρυοσκοπία 85
 κρυσταλλικά στερεά 75
 — συστήματα 76
 — σώματα 75
 κρυσταλλογραφικοί άξονες 76
 κρυστάλλωσις κλασματική 12
 κυβικών σύστημα 77
 κυματομηχανική (ιδε κβαντομηχανική)

Lavoisier νόμος διατηρήσεως τής μάζης
 20, 32

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

ΕΚΤΥΠΩΣΙΣ - ΒΙΒΛΙΟΔΕΣΙΑ: ΓΡΑΦΙΚΑΙ ΤΕΧΝΑΙ "ΑΣΠΙΩΤΗ - ΕΛΚΑ" Α. Ε.

