

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ν. ΠΟΛΥΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΜΟΤΙΜΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1984



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



826008336173

541.3
ΠΟΛ

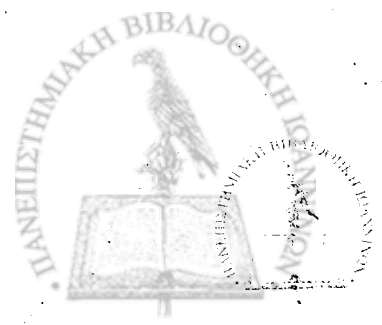


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΝ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ν. ΠΟΥΛΑΔΡΟΠΟΥΛΟΥ
ΟΜΟΤΙΜΟΥ ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1984



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΑΡΙΘΜΟΣ: 22. Γλεντζή
11953 2/6/84

ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΚΗ
ΕΡΕΥΝΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΚΗ
ΕΡΕΥΝΑ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Β' ΕΚΔΟΣΗ, 1987-88
Επιμέλεια: Γ. Τσαπαρλής, Επίκ. Καθηγητής



Είς τόν παρόντα τόμον έχουν συγκεντρωθῆ τά πορίσματα τῆς μελέτης τῆς Ἐργαστηριακῆς πλευρᾶς τῆς Φυσικοχημείας ὅπως αὕτη ἐγίνε ἀπό τό Προσωπικόν τοῦ Ἐργαστηρίου κατά τά ὀλίγα ἔτη ἀπό τῆς ἰδρύσεώς του.

Τό ἐκπαιδευτικόν Ἐργαστήριον Φυσικοχημείας του Παν/μίου Ἰωαννίνων εἶναι εἰς θέσιν νά ἀσκήσῃ τούς φοιτητάς Χημείας, ἐνδεχομένως δέ καί Φυσικῆς, εἰς τὰς παρούσας 40 ασκήσεις. Εἰς αὐτάς προβλέπεται νά προστεθοῦν συντόμως καί ἕτεραι τέσσαρες.

Ἐκάστη ἀσκῆσις ἀπαιτεῖ ἐργαστηριακὴν ἀπασχόλησιν 3-4 ὥρων γίνεται δέ ἀπαξ τῆς ἐβδομάδος. Οὕτως ἡ ἐκπαίδευσις τῶν φοιτητῶν εἰς τὴν Φυσικοχημείαν ἀπαιτεῖ 4 ἔξάμηνα.

Σημειωτέον ὅτι πρόκειται περὶ ἀσκήσεων γενικῆς ἐκπαίδευσεως καί ὄχι ἐξειδικεύσεως εἰς τὴν Φυσικοχημείαν. Ὁ φοιτητῆς προτοῦ προσέλθῃ εἰς τό Ἐργαστήριον διὰ τὴν ἐκτέλεσιν μιᾶς ἀσκήσεως ὀφείλει νά ἔχῃ προετοιμασθῆ, δηλ. πρέπει νά ἔχῃ μελετήσῃ ὀρισμένα κεφάλαια εἰς τὰ ὁποῖα στηρίζεται ἡ ἀσκῆσις.

Αἱ δέ ἀσκήσεις ἔχουν ἐπιλεγεῖ ὥστε νά καλύπτεται κατ'αὐτόν τόν τρόπον κατά τό δυνατόν μεγαλύτερον μέρος τῆς διδακτέας ὅλης.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΑΙ

Εύχαριστῆσαι ὀφείλονται εἰς τόν Καθηγ.κ. Ἀντ. Σδοῦκον διότι ὡς Ἐπιμελητής τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας εἶχε συντάξει ἐκτενῆ Εἰσαγωγὴν εἰς τὰς ἀσκήσεις 2γ καὶ 3ε.

Ὁ Λέκτωρ τοῦ Ἐργαστηρίου κ. Γ. Τσαπαρλῆς συνέταξε τὰ περὶ μέτρων ἀσφαλείας, μετρήσεις, ἀνάλυσις σφαλμάτων, συνήθεις καθημερινὰ ἐργασίαι ὡς καὶ τὴν ἀσκήσιν 4γ περὶ κρυσκοπίας· ἀκόμη, ἐπρότεινε καὶ ἐμελέτησε τὴν ἀσκήσιν 8γ περὶ ὁμογενοῦς καταλύσεως.

Ἡ Λέκτωρ δ. Στ. Σκούλικα συνέταξε τὰ περὶ μερικοῦ μοριακοῦ ὄγκου (2δ) καὶ ὁ Λέκτωρ κ. Ι. Δημητρόπουλος τὴν ἀσκήσιν 3ζ περὶ Τριγωνικῶν Διαγραμμάτων. Τέλος ἡ Λέκτωρ κ. Ἄγν. Μυλωνᾶ-Κοσμᾶ ἐπρότεινε καὶ συνέταξε τὴν ἀσκήσιν 8δ Πολύπλοκοι Ἀντιδράσεις.

Ἐνα μεγάλο μέρος τῆς ἀξίας τῆς παρουσίας Ἐργασίας ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι τὰ περιγραφόμενα πειράματα ἐδοκιμάσθησαν πρῶτον ἐπισταμένως ὑπὸ τοῦ προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου προ-τοῦ λάβουν τὴν ὀριστικὴν των μορφήν. Δι' αὐτὸ αἱ εὐχαριστῆσαι ἐπεκτείνονται καὶ εἰς ὄλους ὅσοι εἰργάσθησαν ὡς μέλη τοῦ Ἐπιστημονικοῦ προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου κατὰ τὴν τελευταίαν δεκαετίαν.

Κ.Ν.Π.

Σ Η Μ Ε Ι Ω Σ Ι Σ

Οἱ ἀκόλουθοι ἀσκήσεις ἔχουν προσθετεῖ στην ἐκδοσὴ αὐτὴν (εντὸς παρενθέσεων, οἱ συντάκτες τους):

- 3η: Μεταβολὴ τῆς ἀμοιβαίας διαλυτότητος δύο υγρῶν συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας (Χρ. Μηναδάκης, πρῶην λέκτορας)
- 7η. Μέρος Β. (Γ. Τσαπαρλῆς, ἐπὶκ. καθηγητής)
- 8ε. Υδρολύση τοῦ οξεικοῦ μεθυλεστερός (Α. Μυλωνᾶ-Κοσμᾶ, ἐπὶκ. καθηγήτρια)

Εξάλλου, ἔχουν γίνῃ προσθήκες στο θέμα "Μετρήσεις-Ανάλυση σφαλμάτων" ὑπὸ τοῦ Γ. Τσαπαρλῆ.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- I. Ὑποχρεώσεις Ἀσκουμένων ...1
- II. Μέτρα ἀσφαλείας ...7
- III. Συνήθειες καθημερινὰ ἐργασία εἰς τὸ χημ.εργ/ριον ...9
- IV. Μετρήσεις. Ἀνάλυσις σφαλμάτων ...17
- V. Αἱ ἀσκήσεις Φυσικοχημείας, ἐν περιλήψει...35
- 1 ΑΕΡΙΑ
- Εἰσαγωγή ...62
- 1α. Ὁ νόμος τοῦ Avogadro...88
- 1β. Προσδιορισμὸς μοριακοῦ βάρους πτητικῶν ὑγρῶν. Μέθοδος V. Meyer...92
- 1γ. Πτητικότης πραγματικοῦ ἀερίου...97
- 1δ. Συντελεστῆς Joule - Thomson ...-
- 2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ
- Τὸ θερμόμετρον Beckmann ...106
- 2α. θερμότης καύσεως...109
- 2β. θερμιδόμετρον σταθερᾶς πίεσεως...117
- 2γ. θερμότης διαλύσεως ἁλατος...128
- Ὁ νόμος τοῦ Kirchhoff...138
- 2δ. Μερικὸς μοριακὸς ὄγκος...142
- 3 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ
- 3α. Τάσις ἀτμῶν. Ἴσοτασισκοπικόν...150
- Νόμοι Raoult καὶ Henry...154
- 3β. Κλασματικὴ ἀπόσταξις. Ἀζεοτροπικά...161
- 3γ. Ἀπόσταξις μεθ' ὑδρατμῶν...174
- 3δ. Θερμικὴ ἀνάλυσις τηγμάτων. Εὐτηκτικά...183
- 3ε. Διαφορικὴ θερμικὴ Ἀνάλυσις (D.T.A.)...191
- 3στ. Συντελεστῆς Κατανομῆς...-
- 3ζ. Τριγωνικὰ διαγράμματα φάσεων...212
- 3η. Μεταβολὴ τῆς αμοιβαίας διαλυτότητος δύο υγρῶν συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας...218



4 ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- 4α. Όσμοτική πρeσις. Όμαδικαί ιδιότητες... —
- 4β. Ζεσισκοπία...225
- 4γ. Κρυσκοπία...230
- 4δ. Συντελεσταί ενεργότητος. Είσαγωγή...239
 - 4δΑ. Έκ μετρήσεων Η.Ε.Δ. γαλβανικῶν στοιχείων.242
 - 4δΒ. Έκ κρυσκοπικῶν μετρήσεων...254

5 ΙΟΝΤΙΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ

- 5α. Πεχάμετρον. Προσδιορισμός μοριακοῦ βάρους
έκ τῆς πεχαμετρικῆς καμπύλης όγκομετρήσεως...270

6 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

- 6α. Προσρόφησης...277
- 6β. Κολλοειδή...281

7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

- 7α. Ήλεκτροχημικά πηγαί συνεχοῦς ρεύματος...290
- 7β. Άγωγιμότης ήλεκτρολυτῶν...302
- 7γ. Νόμοι τοῦ Faraday (Κουλόμμετρον)...314
- 7δ. Άριθμοί μεταφορᾶς...320
- 7ε. Θερμοδυναμικά συναρτήσεις αντίστρεπτῶν
ἀντιδράσεων. Άντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία.334
- 7στ. Πρότυπα ήλεκτρόδια και γαλβανικά στοιχεία...345
- 7ζ. Νόμος τοῦ Nernst καί εφαρμογαί...363
- 7η. Δυναμικά όξειδοαναγωγῆς...377
- 7θ. Δυναμικά διασπάσεως. Ήπέρτασις...392
- 7ι. Έπιμεταλλώσεις (Pt , Ni) ...397
- 7ια. Ήλεκτρολυτικά παρασκευάσματα (Άμάλγαμα Na)... —

8 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Είσαγωγή...402

- 8α. Άντίδρασις πρώτης τάξεως: ήμβερτοποίησης
καλαμοσακχάρου...409
- 8β. Άντίδρασις δευτέρας τάξεως... —
- 8γ. Όμογενής κατάλυσις...418
- 8δ. Πολύπλοκοι ἀντιδράσεις...424

(ίν)



9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

- 9α. Άτομικά φάσματα έκπομπής...435
- 9β. Φάσματα δονήσεως - περιστροφής...438
- 9γ. Φάσματα δονήσεως IR και Raman... -
- 9δ. Φασματοφωτομετρία...447

10 ΥΓΡΑ

- 10α Έπιφανειακή τάσις...459
- 10β Έσωτερική τριβή...461
- 10γ Διπολική ροπή... -

ΣΗΜΕΙΩΣΙΣ. Αί άσκήσεις 1δ, 3στ, 4α, 7ια, 8β, 9γ και 10γ δέν περιλαμβάνονται είς αύτήν τήν έκδοσιν.

(v)



Ι. ΥΠΟΧΡΕΩΣΕΙΣ ΑΣΚΟΥΜΕΝΩΝ ΕΙΣ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΝ

1.- Οί ασκούμενοι οφείλουν νά ἔχουν προπαρασκευασθῆ θεωρητικῶς, δηλ. πρέπει νά ἔχουν μελετήσῃτά σχετικῶς μέ τήν ἄσκησιν των κεφάλαια τῆς φυσικοχημείας πρὸ τῆς προσελεύσεώς των εἰς τό Ἔργαστήριον. Ἐπίσης οφείλουν νά ἔχουν προετοιμάσει ἓν φύλλον κανονικοῦ μεγέθους μέ τά ὀνόματά των τόν τίτλον τῆς ἰσκήσεως καί τήν ἡμερομηνίαν καί μέ τόν Πίνακα μετροήσεων, τόν ὁποῖον πρόκειται νά συμπληρώσουν.

Αὐτό τό φύλλον μέ τάς μετρήσεις θά παραμείνη τελικῶς εἰς τό Ἔργαστήριον· μετὰ τό πέρας τῆς ἐργασίας των θά τό παραδώσουν εἰς τόν ὑπεύθυνον βοηθόν, ἀφοῦ βεβαίως ἀντιγράψουν ἐξ αὐτοῦ τά δεδομένα διά τήν σύνταξιν τῆς Ἐκθέσεώς των.

2.- Ἄλλως προσέλθουν εἰς τό Ἔργαστήριον οφείλουν, ἀφοῦ πρῶτον παραλάβουν ἀπό τήν κλειδοθήκη τά κλειδιά τῆς θέσεως τῆς ἀσκήσεώς των καί μέ αὐτά ἀνοίξουν τό ἀντίστοιχο συρτάρι καί ντουλάπι, νά ἀναζητήσουν τίς εἰδικάς διά τήν ἄσκησιν των ὁδηγίας καί βάσει αὐτῶν νά ἐπιθεωρήσουν τά ὄργανα καί ἀντιδραστήρια πρὸς ἀναγνώρισιν καί ἀνακάλυψιν ἐνδεχομένων ζημιῶν ἢ ἐλλείψεων. Τυχόν ζημίαι καί/ἢ ἐλλείψεις θά πρέπει νά ἀναπέρονται ἀμέσως εἰς τόν ἐπιβλέποντα βοηθόν.

Ἐπιπλέον κάνουν τάς ἀπαραιτήτους συνδεσμολογίας καί, προτοῦ θέσουν εἰς λειτουργίαν μίαν σύσκευήν (ρεῦμα, φωτιά κλπ.) ζητοῦν τήν τελικήν ἔγκοισιν τοῦ ἐπιβλέποντος βοηθοῦ.

Μετὰ τό πέρας τῆς ἐργασίας των οἱ ασκούμενοι οφείλουν νά καθαρίζουν τά χρησιμοποιηθέντα ὄργανα (προχοῖδας, ὀγκομετρικάς φιάλας κλπ.) καί νά τά ἀσφαλίζουν ὥστε νά δύνανται νά παραμείνουν ἐπί μακρόν ἄνευ κινδύνου βλάβης ἢ καταστροφῆς των. Ὁρισμένα ὄργανα ἀπαιτοῦν εἰδικάς προφυλάξεις ἐάν πρόκειται νά παραμείνουν ἀχρησιμοποίητα ἐπί μακρόν. Ἐπί παραδειγματι τά ἠλεκτροδία τῆς ὑάλου πρέπει νά διατηροῦνται ἐντός ὕδατος διά νά μή στεγνώσουν, τά ἄκρα τῶν ἠλεκτροδίων καλομέλανος πρέπει νά σφραγίζωνται διά νά μήν ἐκπεύσῃ τό διάλυμα των κλπ. Αἱ πρὸς τοῦτο εἰδικαί δι' ἐκάστην περίπτωσιν ὁδηγίαι εὐρίσκωνται εἰς τό συρτάρι τῆς θέσεως τῆς ἀσκήσεως.

Ἐν τέλει, τά ὄργανα πρέπει νά τακτοποιοῦνται καί νά καλύπτονται διά νά μή σκονίζωνται, οἱ πάγκοι νά καθαρίζωνται, τά διάφορα ὄργανα-ἐξαρτήματα-ἀντιδραστήρια κ.λπ. νά ἐπαναφέρονται εἰς τήν ἀρχική των θέσιν, τό συρτάρι καί τό ντουλάπι νά κλείνωνται καί τά κλειδιά νά ἐπανατοποθετοῦνται εἰς τήν κλειδοθήκην.

3.- Διά τήν ἐκτέλεσιν τῶν μετρήσεων οἱ ασκούμενοι κατ' ἀνάγκην συνεργάζονται ἀνά δύο, λόγῳ τῶν ἰδιαιτέρων ἀπαιτήσεων ὠρισμένων φυσικοχημικῶν πειραμάτων. Ἡ συνεργασία των ὅμως περατοῦται ἐκεῖ. Δηλαδή μέ

..//..



τάς αὐτάς μετρήσεις ὀφείλει νά ὑποβάλλῃ ἕκαστος τήν Ἐκθέσιν του κεχωρισμένως.

Αἱ Ἐκθέσεις πρέπει νά συντάσσωνται εἰς ὁμοιόμορφα φύλλα, διάτρητα καί μέ περιθώριον ἀριστερά, ὥστε νά δύνανται ἐν τέλει νά ἀποτελέσουν τόμον. Πρέπει δέ νά εἶναι γενικῶς εὐανάγνωστα καί εὐπαρουσίαστοι. Αἱ μετρήσεις κατὰ προτίμησιν νά περιλαμβάνονται εἰς πίνακας καί αἱ σειραὶ μετρήσεων εἰς διαγράμματα.

Διὰ τήν χάραξιν τῶν διαγραμμάτων καλόν εἶναι νά χρησιμοποιηται χάρτης χιλιοστομετρημένος ἀμυδρῶς ἐκτυπωμένος. Αἱ κλίμακες εἰς τοὺς δύο ἄξονας πρέπει νά ἐκλέγωνται κατόπιν σκέψεως καί ἀφοῦ προσεχθῇ ἡ περιοχὴ τιμῶν ἡ ὁποία ἀπαιτεῖται. Τό μῆκος τῆς μονάδος ἐπὶ μιᾶς κλίμακος (εἰς cm) πρέπει νά ἐκλέγεται οὕτως ὥστε νά ἀνευρίσκηται εὐκόλως ἐπὶ τῆς κλίμακος ὁποιοδήποτε δεκαδικὸ κλάσμα τῆς μονάδος. Ἐάν π.χ. ἐκλεγῇ ὡς μῆκος μονάδος τὰ 3 cm, ἡ κλίμαξ θά εἶναι δύσχρηστος, διότι οὐσκόλως δύναται νά σημειωθῇ ἐκ' αὐτῆς π.χ. ὁ δεκαδικὸς 0,35 κλπ. Τό μηδέν τῆς κλίμακος δέν εἶναι ἀναγκαῖον νά συμπέσει μέ τήν ἀρχήν τῶν ἄξόνων τοῦ διαγράμματος. Ἐνα διάγραμμα συνήθως καταλαμβάνει ἕκτασιν μιῆς σελίδος, σπανιώτερον δέ μιᾶς ὀλοκλήρου σελίδος.

Εἰς τὰ διαγράμματα σειρῶν μετρήσεων ὡς τετμημένη πρέπει νά τίθεται ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ (π.χ. χρόνος, ἡλ.τάσις, θερμοκρασία, συγκέντρωσις κλπ.) καί ὡς τεταγμένη ἡ μετρούμενη συνάρτησις αὐτῆς (π.χ. τάσις ἀτμῶν, ἀγωγιμότης κλπ.). Τὰ σημεῖα μετρήσεως πρέπει νά σημειοῦνται μέ μικροὺς κύκλους καί ὄχι μέ μίαν ἀδιόρατον τελείαν. Τό τελευταῖον ἐπιτρέπεται μόνον εἰς καμπύλας ὅπου αἱ μετρήσεις εἶναι τόσον "πυκναί" ὥστε αἱ τελεῖται νά συνιστοῦν πρακτικῶς μίαν γραμμὴν (φάσματα ἀπορροφήσεως, καμπύλαι ἀποφύξεως, πεχαμετρικαὶ καμπύλαι κλπ.).

Τὰ φυσικοχημικὰ κειράματα συνιστοῦν ἕνα καλὸ πεδῖον ἀσκήσεως εἰς τήν ἱκανότητα ἐκτιμήσεως τῆς ἀκρίβειας μιᾶς ἐκάστης μετρήσεως. Ἄλλαι μετρήσεις (ὡς π.χ. ἡ ζύγισις) γίνονται μέ μεγάλην ἀκρίβειαν καί ἄλλων ἡ ἀκρίβεια εἶναι μικροτέρα διὰ διαφόρους λόγους. Οἱ ἀσκοῦμενοι ὀφείλουσιν νά ἐκφράζουσιν τὰ ἀποτελέσματά των μέ τὸν ὀρθόν ἀριθμὸν σημαντικῶν ψηφίων. Εἰς τὰς ἐνδιαμέσους πράξεις μόνον ἐπιτρέπεται νά διατηροῦν ἕν ἐπὶ πλέον ψηφίον.

Ἡ ὑποβολὴ τῆς σχετικῆς Ἐκθέσεως μετὰ ἀπὸ κάθε ἄσκησιν δέν ἔχει σκοπὸν νά ἀποδείξη ὅτι ὁ ἀσκοῦμενος κατέχει τήν θεωρίαν. Ἡ ἀντιγραφή κειμένων ἀπὸ διδακτικὰ βιβλία ἢ σημειώσεις εἶναι ἐντελῶς ἀσκοπος.

Ἡ σύνταξις ἐπιτυχοῦς Ἐκθέσεως εἶναι αὐτὴ καθ' ἑαυτὴν μία ἀπὸ τὰς ἱκανότητας τοῦ ἐρευνητοῦ. Μία ἐρευνητικὴ ἐργασία, ὡς ὑποτίθεται ὅτι εἶναι ἡ ἀσκήσις εἰς τὸ ἔργαστήριον, ὁσονδήποτε ἀξιόλογος, εἶναι σάν νά μὴν ἔγινε ποτέ, ἐάν δέν εἶναι κάπου γραμμὴν καί μάλιστα κατὰ



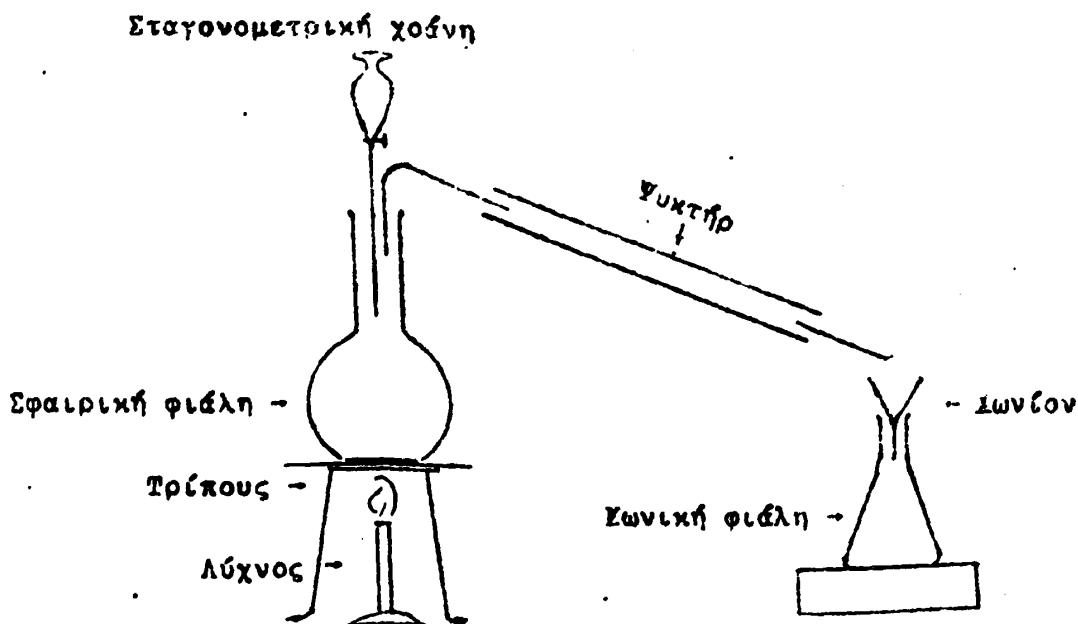
τόπον ὥστε ὁποῖός τὴν διαβῆσει νὰ καταλίβῃ ἀμέσως περὶ τίνος πρόκειται καὶ νὰ μπορῇ νὰ χρησιμοποιήσῃ τὰ ἀποτελέσματα μὲ ἐμπιστοσύνη. Ὁπομένως ἡ ἔκθεσις ἐπὶ ἐκάστης ἀσκήσεως πρέπει νὰ συντάσσεται ἐπὶ τῆ βάσει τοῦ αὐτοῦ σχεδίου ὅπως καὶ μίᾳ κανονικῆ (κωδικοποιῶς) ἐρευνητικῆ ἐργασίᾳ. Δηλαδή: Τίτλος καὶ ὄνομα, περίληψις, εἰσαγωγή, πειραματικὸν μέρος, ἀποτελέσματα, παρατηρήσεις.

Ἡ περίληψις πρέπει νὰ εἶναι ὀλιγόλογος ἀλλὰ πλήρης εἰκὼν τῆς γενομένης ἐργασίας. Π.χ. ἔμετρήθη ἡ τοῦ διὰ τῆς μεθόδου τ..... καὶ εὗρέθη Τοῦτο ἐρμηνεύεται ὡς ὀφειλόμενον εἰς

Ἡ εἰσαγωγή εἰς μίαν κανονικὴν ἐρευνητικὴν ἐργασίαν ἔχει σκοπὸν νὰ δείξῃ τὴν ἀνάγκην τῆς διεξαγωγῆς της, δηλ. τὴν δικαιολόγησίν της, ὡς ἐπίσης καὶ τὴν σύνδεσίν της μὲ τὴν ὑπάρχουσαν βιβλιογραφίαν ἐπὶ τοῦ ἰδίου θέματος ἢ ἐπὶ συναφῶν θεμάτων. Ἐνταῦθα ἡ εἰσαγωγή εἶναι δυνατόν νὰ περιορίζεται εἰς ὑπενθύμισιν μόνον τοῦ ὀρισμοῦ ὀλίγων ὄρων, τῶν πλέον ἀπαραιτήτων καὶ ἀσυνήθων, εἰς σύντομον περιγραφὴν τῆς χρησιμοποιουμένης μεθόδου κ.τ.τ.

Εἰς τὸ πειραματικὸν μέρος ἀναφέρονται αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι οὐσίαι καὶ συσκευαί. Ἐπίσης ὁ τυχόν γενόμενος ἔλεγχος τῆς ἀκριβείας ὀρισμένων ὀργάνων (π.χ. σιφωνίων).

Αἱ συσκευαί εἶναι ἀρκετὸν νὰ σκιαγραφοῦνται δι' ἀπλῶν γραμμικῶν σχημάτων δεικνυόντων τὰ οὐσιώδη μέρη των, ὡς κατωτέρω.



Σχ. 1. Συσκευή παρασκευῆς

••//••

Τά σχήματα, οί Πίνακες καί τά διαγράμματα πρέπει νά ἔχουν ἐπεξηγήσεις (κοινῶς λεγόντες).

Ἀκολουθεῖ ἡ παράθεσις τῶν ἀποτελεσμάτων εἰς Πίνακας καί διαγράμματα. Ἐν τέλει εἰς τόν τομέα τῶν Παρατηρήσεων γίνεται σύγκρισις τῶν εὐρεθέντων μέ τά θεωρητικῶς ἀναμενόμενα κ.τ.τ.

4.- Ἡ ἔκθεσις διορθοῦται ὑπό τοῦ ὑπευθύνου βοηθοῦ (ὑπό τήν ἐπίβλεψιν τοῦ ὀποίου ἐξετελέσθη ἡ ἀντίστοιχος ἀσκήσις) καί χαρακτηρίζεται ὡς "ἐπιτυχῶς" εἰάν τῶσον αἱ μετρήσεις ὅσον καί ἡ ἔκθεσις εἶναι ἀφογοί. (Τό ἀφογον τοῦ ἀποτελέσματος κρίνεται ἐν σχέσει μέ τήν ἀκρίβειαν τῆς χρησιμοποιουμένης κατά τό πείραμα μεθόδου.) Ἄν ὅμως ὑπάρχη μεγάλο σφάλμα εἰς τό ἀποτέλεσμα, λάθη εἰς τοὺς ὑπολογισμούς, ἔλλειπές ἢ κακοφτωγμένο σχῆμα ἢ πίναξ ἢ διάγραμμα, περισσότερα ἢ ὀλιγώτερα τοῦ δέοντος σημαντικά ψηφία, ἀσκοπος πολυλογία ἢ ἀνεπαρκῆς ἀνάπτυξις, λανθασμένη ἐπιστημονική φρασεολογία, κακογραφία κ.λπ., ἡ ἔκθεσις δύναται νά χαρακτηρισθῆ ὡς "δεκτῆ" ὑπό τήν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ ὡς ἄνω ἔλλειψεις δέν εἶναι σοβαραί. ἄλλως χαρακτηρίζεται ὡς "ἀνεπιτυχῶς". (Πάντως ἐνδέχεται ἡ ἔκθεσις νά ζητηθῆ "νά ἐπιστραφῆ ὀλιωρθωμένη" εἰάν κριθῆ ὑπό τοῦ βοηθοῦ ὅτι ἡ διδρθωσις θά τήν καταστήσῃ ἀξίαν νά χαρακτηρισθῆ ὡς τουλάχιστον "δεκτῆ"-φυσικῶς, ἐννοεῖται, διδρθωσις ὑπολογισμῶν, διαγραμμάτων κ.ο.κ. ἐνῶ ἀνεπιτυχεῖς μετρήσεις, ὀδηγοῦσαι εἰς ἀπαράδεκτον σφάλμα, μοιραῶς ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τό "ἀνεπιτυχῶς".)

5.- Οἱ ἔκθεσεις πρέπει νά ὑποβάλλωνται ἐντός τῆς ἐβδομάδος τῆς ἐπομένης τῆς διεξαγωγῆς τῆς ἀσκήσεως, τό βραδύτερον δέ κατά τήν προσέλευσιν τῶν φοιτητῶν διά τήν ἐπομένην ἀσκήσιν. Μή συμμόρφωσις πρός τόν κανόνα αὐτόν θά συνεπάγεται τόν ἀποκλεισμό τῶν φοιτητῶν ἀπό τήν ἐκτέλεσιν τῆς ἐπομένης ἀσκήσεως.

6.- Κατά τήν διάρκειαν ἢ πρό τοῦ ἐργαστηρίου ἐνδέχεται ὁ καθηγητής ἢ ὁ ὑπεύθυνος βοηθός νά ἐξετάσουν τοὺς φοιτητάς προφορικῶς προκειμένου νά διαπιστώσουν κατά πόσον αὐτοί εἶναι προπαρασκευασμένοι ἐπαρκῶς διά τήν ἀσκήσιν των. Ἡ ἐξέτασις αὕτη εἶναι δυνατὸν νά λάβῃ καί τήν μορφήν γραπτῆς ἐξετάσεως πρό τῆς ἐνάρξεως τῶν πειραμάτων. Φοιτηταί οἱ ὅποιοι εὐρίσκονται ἀνεπαρκῶς προετοιμασμένοι στεροῦνται τῆς δυνατότητος νά ἐκτελέσουν τήν ἀσκήσιν των ἐπὶ ὠρισμένον χρονικόν διάστημα κατά τό ὅποιον ὀφείλουν νά μελετήσουν τήν ἀσκήσιν των (ἐκτός τοῦ χώρου τοῦ ἐργαστηρίου). μετὰ τοῦτο ὑποβάλλονται εἰς νέαν ἐξέτασιν καί ἂν αὕτη εἶναι ἱκανοποιητική, ἀρχίζουν τήν ἀσκήσιν των. Ἐν ἡ περιπτώσει ἡ προετοιμασία τους κριθῆ ὡς ἀπαραδέκτως ἀνεπαρκῆς ἢ ἀνύπαρκτος, ὁ βοηθός δύναται νά τοὺς ἀποκλείσῃ ὀριστικῶς ἀπό τήν ἀντίστοιχον ἀσκήσιν. Παρόμοιος ἀποκλεισμός ἢ ἀποβολή ἐκ τοῦ ἐργαστηρίου θά ἐπιβληθῆ καί ἐν περιπτώσει ἀταξίας, ἀπροσεξίας ἢ ἀδικο-

..||..



λογήτου βλάβης εις ὄργανα. Ἄσκησις ἀπωλεσθεῖσα διὰ τὸν τελευταῖον λόγον δὲν ἐπαναλαμβάνεται ἀλλὰ θεωρεῖται ὡς ὀλισθητικῶς ἀπωλεσθεῖσα. Ἀντιθέτως, ἡ ἄσκησις δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ ἐάν ἡ ἀπώλειά της ὀφείλεται εἰς ἀνεπαρκῆ προετοιμασίαν ἢ ἂν ἡ ἔκθεσις ἔχη χαρακτηρισθῆ "ἀνεπιτυχῶς".

7.- Τὸ πρόγραμμα τῶν ἀσκήσεων εἰς τὸ Ἐργαστήριον φυσικοχημείας περιλαμβάνει τόσας ἀσκήσεις ὅσαι καὶ αἱ διδακτικαὶ ἐβδομάδες. Ἐκάστη ἄσκησις ἀπαιτεῖ 3-4 ὥρας ἐργασίας.

Οἱ φοιτηταὶ ὑποχρεοῦνται νὰ ἐκτελέσουν ἀπάσας τὰς ὑπὸ τοῦ Ἐργαστηρίου προγραμματισμένας ἀσκήσεις. Τυχὸν ἀπουσία (ἔστω καὶ δικαιολογημένη) ἔστω καὶ ἀπὸ μίαν ἄσκησιν ἀποστερεῖ αὐτοῦς τοῦ δικαιώματος συμμετοχῆς εἰς τὰς ἐξετάσεις τοῦ μαθήματος ἐκ τούτου ἂν ἀναπληρώσουν τὰς (δικαιολογημένως) ἀπωλεσθεῖσας ἀσκήσεις εἰς συμπληρωματικόν/-ὰ ἔργαστήριον/-α. (Ἡ ἐκτέλεσις συμπληρωματικῶν ἀσκήσεων ἐξαρτᾶται προφανῶς ἀπὸ τὰ χρονικὰ περιθώρια.)

Φοιτητῆς ὁ ὁποῖος ἀποκλείεται τῶν ἐξετάσεων λόγω ἀνεπαρκοῦς ἀσκήσεως κατοχυρώνει τὰς ἐπιτυχεῖς καὶ δεκτὰς ἀσκήσεις του διὰ τὴν ἐπομένην διδακτικὴν περίοδον.

8.- Μετὰ τὸ πέρας τῆς περιόδου τῶν ἐργαστηριακῶν ἀσκήσεων, οἱ ἐπαρκῶς ἀσκηθέντες προσέρχονται εἰς γραπτὴν Πρακτικὴν Ἐξέτασιν ἢ ὅποια ἀποτελεῖ μέρος τῆς Τελικῆς (κατὰ 30%). Εἰς αὐτὴν ἐξετάζονται ἐπὶ τῶν γνώσεων τὰς ὅποιας ἀπέκτησαν εἰς τὸ Ἐργαστήριον (περιγραφή ὀργάνων, συσκευῶν, συνδεσμολογιῶν, μέθοδοι μετρήσεως καὶ ἐπεξεργασίας ἀποτελεσμάτων καὶ γενικῶς ὡς εἰς τὰς ἐργαστηριακὰς σημειώσεις)

Κατὰ τὴν γραπτὴν Τελικὴν Ἐξέτασιν (Υ) δίδονται πρὸς λύσιν ὑπολογιστικὰ προβλήματα φυσικοχημείας. Κατὰ τὴν προφορικὴν (Θ) ἐξετάζονται θεωρητικὰ ζητήματα. Αἱ τελευταῖαι αὗται, αἱ προφορικαί, ἐξετάσεις εἶναι δυνατόν νὰ συγχωνεύωνται μετὰ τῆς προηγουμένης εἰς μίαν γραπτὴν (Υ+Θ) ἢ ὅποια βαρύνει κατὰ 70% εἰς τὴν διαμόρφωσιν τοῦ βασικοῦ βαθμοῦ (Β).

Ὁ τελικὸς βαθμὸς (Γ) ἀποτελεῖται ἐκ τοῦ βασικοῦ (ὁ ὁποῖος δὲν ἐπιτρέπεται νὰ εἶναι μικρότερος τοῦ 5) προσηυξημένου κατὰ

α) 0-1 μονάδα δι' ἐπιμέλειαν (παρακολούθησις μαθημάτων καὶ φροντιστηρίων).

β) 0-2 μονάδας διὰ καλὴν ἐπίδοσιν (βαθμοὶ καθημερινῆς ἐξετάσεως εἰς τὸ Ἐργαστήριον καὶ τὸ φροντιστήριον) καὶ

..//..



γ) 0-2 μονάδες διά καλήν επίδοσιν εἰς τὸ Ἐργαστήριον : 1 μονάδα γιὰ $v/2$ τουλάχιστον "ἐπιτυχῶς", 1,5 μονάδα γιὰ $v-2$ "ἐπιτυχῶς" καὶ 2 μονάδες γιὰ v ἢ $v-1$ "ἐπιτυχῶς". (v εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν διεξαχθεισῶν ἀσκήσεων) (* Ἄν τὸ $v/2$ εἶναι ἡμιακέραιος, τότε λαμβάνεται ὁ ἐπόμενος ἀκέραιος.)

Ἐκ τῆς γενικῆς θεωρήσεως τῶν ἐπιδόσεων α), β) καὶ γ) ὁ βασικὸς βαθμὸς Β εἶναι δυνατόν νά προσαιξηθῇ τὸ πολὺ κατὰ 3 μονάδας ἐν συνό-
λω καὶ αὐτὸς θά εἶναι ὁ τελικὸς βαθμὸς Πτυχίου.

Σημ. Εἰς τὸν παρόντα κανονισμόν ὁ ὅρος "Βοηθός" χρησιμο-
ποιεῖται ὑπὸ τὴν παλαιάν ἔννοιαν. Ὁ Κανονισμὸς αὐτὸς εἶναι
παραδοσιακός. Ἀναπροσαρμογὴ του ἢ διασαφήνις τῶν λεπτομε-
ρειῶν του εἶναι δυνατόν νά γίνεταί κατ' ἔτος κατόπιν κοινῆς
συμφωνίας φοιτητῶν καὶ Προσωπικοῦ.



II. ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ

1. Απαγορεύεται ὑφ' οἴσδε ἥποτε συνθήκας, φοιτητῆς νά ἐργάζεται εἰς τό ἐργαστήριον μόνος. Διά λόγους ἀσφαλείας ἐπιβάλλεται ἡ παρουσία μέλους τοῦ προσωπικοῦ.
2. Ἐφιστᾶται προσοχή εἰς τά κάτωθι:
 - α) Εἰς πυρωμένη ὑάλον. (Προκαλεῖ σοβαρά ἐγκαύματα)
 - β) Εἰς ἀραίωσιν πυκνοῦ H_2SO_4 (Προσθήκη ὕδατος εἰς τό πυκνό ὄξύ, ἐκτινάσσει σταγονίδια H_2SO_4)
Πρός ἀποφυγήν τοῦ φαινομένου αὐτοῦ προσθέτομεν τό ὄξύ εἰς τό ὕδωρ μετά προσοχῆς εἰς μικράς δόσεις καί ὑπό συνεχή ἀνάδευσιν καθῶς καί ψύξιν.
 - γ) Εἰς τήν εἰσαγωγήν ὑαλίνου σωλήνος ἐντός φελλοῦ. (Ὁ σωλήν δύναται νά σπᾶση καί νά κόψῃ βαθεῖά τά δάκτυλα).
Δυνάμεθα νά ἀποφύγουμεν τόν κίνδυνον δι' ὑγράνσεως τοῦ σωλήνος καθῶς καί τῆς χρήσεως προσοψίου.
 - δ) Εἰς τήν θέρμανσιν οὐσίας ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος. (Δυνατόν νά τιναχθῇ τό θερμό περιεχόμενο)
Διά τόν λόγον αὐτό θερμαίνομεν τό περιεχόμενο τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος ὁμοιομόρφως καί φροντίζομεν τό ἀνοικτόν στόμιον αὐτοῦ νά μή κατευθύνεται πρὸς ἀνθρώπινο στόχο.
 - ε) Εἰς τήν λειτουργίαν τῶν Labozaz. (Εἰς θέσιν πλαγίαν ἢ φλόγα ἐπιμηκύνεται μέ κίνδυνον πύρκαγιᾶς).
 - στ) Εἰς χρήσιν πυκνῶν ὀξέων καί ἰδίως "βρωμίου ὕδατος" καί HF. (Καταστρέφουν τοὺς ἰστούς) σουλάζονται στοὺς ἀπαγωγούς καί μεταφέρονται εἰς κλειστάς φιάλας διὰ χρήσεως χειροκτίων.
3. Απαγορεύονται
 - α) θέρμανσις τῶν κάτωθι ὑαλίνων ὀργάνων: (θραύονται καί ἐκτινάσσονται θραύσματα)
 - (1) Ὀγκομετρικῶν κυλίνδρων.
 - (2) Ὀγκομετρικῶν φιαλῶν.
 - (3) φιαλιδίων ἀντιδραστηρίων.
 - β) Ἀπ' εὐθείας θέρμανσις διὰ γυμνῆς φλογός εὐφλέκτων ὑλικῶν. (π.χ. ἀλκοόλης, αἰθέρος, ἀκετόνης, βενζολίου κ.λ.π.)
 - γ) Ἡ ἀναρρόφησης διὰ τοῦ στόματος ἐντός σιφωνίου πυκνῶν ὀξέων, βάσεων, ἰσχυρῶν δηλητηρίων κ.λ.π.
Διά τόν σκοπόν αὐτόν γίνεται χρῆσις ποίτε.



- δ) Ἡ δόσῃσις τοῦ περιεχομένου ὑπόπτου ἢ μὴ φιάλης εὐθέως ἀπὸ τοῦ στόμιον
της (ὑπάρχει κίνδυνος λιποθυμίας)
Διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἀφίνομεν ἀπόστασιν 40 ἐκ. καὶ διὰ τῆς παλάμης δε-
μιουργοῦμεν ρεῦμα πρὸς ἡμᾶς.
- ε) Ἡ διεξαγωγή πείραμάτων πού ἐκλύονται ἐπικίνδυνοι ἀτμοὶ ἢ ἀέρια ἐκτός
ἀπαγωγῶν (π.χ. CO , Cl_2 , H_2S , HCl , NO_2 , SO_2 , SO_3 , Br_2 , πτητικὰ ἅλατα τοῦ ὑδραργύ-
ρου, ἀντιμονίου, ἀρσενικοῦ, κασσιτέρου).
- στ) Ἡ χρῆσις κυανιούχων ἀλάτων. (Εἰς ὄξεινο περιβάλλον σχηματίζεται HCN (σ-
χυρότατον δηλητήριο καὶ εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις)
- η) Ἡ διατήρησις οἰασθήποτε τροφῆς εἰς τὰς ἐργαστηριακὰς θέσεις καὶ ἡ χρῆ-
σις χημικῶν σκευῶν διὰ πόσιν ὕδατος.



III. ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΑΙ ΕΡΓΑΣΙΑΙ ΕΙΣ ΤΟ ΧΗΜΙΚΟΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ

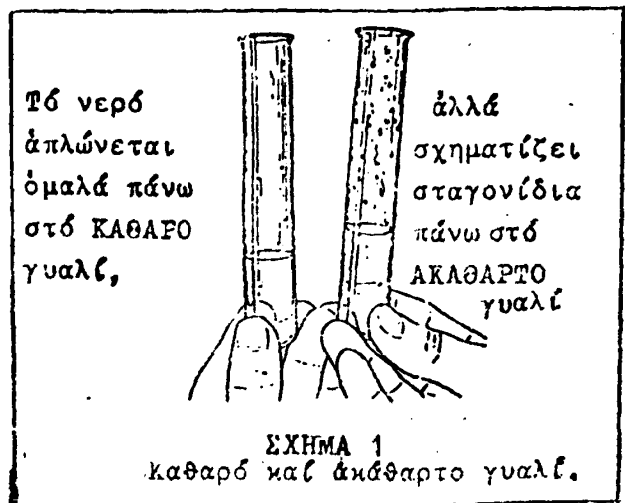
1 ΦΡΟΝΤΙΔΑ ΓΥΑΛΙΝΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ

α. Όλα τὰ γυάλινα ὄργανα πρέπει νά ἐξετάζονται ὡς πρός τὸ ἂν ἔχουν ραγίσματα ἢ αἰχμές. Φιάλες ἢ ποτήρια ζέσεως μέ ραγίσματα μπορεῖ νά σπᾶσουν κατὰ τήν θέρμανση καί νά προκαλέσουν τραύματα. Αὐτός ποῦ χρησιμοποιεῖ ὄργανα μέ αἰχμηρά σημεῖα μπορεῖ εὐκολά νά κοπεῖ.

β. Τά γυάλινα ὄργανα πρέπει νά καθαρίζονται ὡς ἑξῆς: πρῶτα καθαρίζομε τὰ ὄργανα προσεκτικά μέ μιά φήκτρα καί μικρὴ ποσότητα - κατὰ προτίμηση θερμοῦ - διαλύματος ἀπορρυπαντικοῦ· ἐν συνεχείᾳ ξεπλένομε καλά μέ νερό βρύσης· τέλος, ξεπλένομε ἀκόμη μιά φορά αὐτὴ τὴν φορά ὅμως μέ μιά μικρὴ ποσότητα ἀπεσταγμένου (ἢ ἀπιοντισμένου) νεροῦ. (ΠΡΟΣΟΧΗ: Τὸ ἀπεσταγμένο νερό κοστίζει πολὺ. Τὸ χρησιμοποιοῦμε σάν χημικὸ ἀντιδραστήριον· ὄχι ἀφειδῶς.) Μετὰ ἀπὸ αὐτὰ ἀφήνομε τὰ ὄργανα νά στεγνώσουν μέχρι τὴν ἐπόμενη ἡμέρα ἀσκήσεως στὴν θέση μας. Ἐάν πρέπει νά χρησιμοποιοῦμε ἓνα γυάλινο ὄργανο ἐνῶ εἶναι ἀκόμη ὑγρὸ, τὸ ξεπλένομε μέ λίγο ἀπὸ τὸ διάλυμα ποῦ θά χρησιμοποιοῦμε. Τὸ Σχῆμα 1 δείχνει πῶς διακρίνεται ἓνα καθαρὸ ἀπὸ ἓνα ἀκάθαρτο γυάλινο σκεῦος.

Σημείωση. Μερικὲς φορές χρησιμοποιοῦμε γιὰ καθαρισμὸ τὸ λεγόμενο χρωμοθεικὸ ὀξύ. (Πρόκειται περὶ διαλύματος CrO_3 ἢ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σέ πυκνὸ θεικὸ ὀξύ.) Πάντως σέ ἐργαστήρια Γενικῆς Σημείας ἀποφεύγεται ἡ ἀπ'εὐθείας ὑπὸ τῶν φοιτητῶν χρησιμοποίηση ἑνὸς τέτοιου διαλύματος, λόγῳ τῶν κινδύνων ποῦ ἐνυπάρχουν στὴν χρῆση πυκνῶν ὀξέων (μποροῦν νά παραγάγουν ἐπιβλαβῆ ἀέρια).

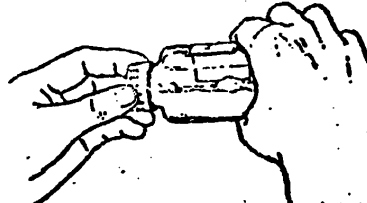
γ. Στρόφιγγες, πώματα κ.λπ. ἐσφυρισμένες ἐπιφάνειες πρέπει νά λιπαίνονται μέ λεπτότατο στρώμα βαζελίνης. Ἐάν δέν χρησιμοποιοῦνται, δέν πρέπει νά ἀφήνονται στίς θέσεις τους, ἐκτός ἂν τυλιχθοῦν μέ λεπτὸ χαρτί. Τέλος, ἂν ἔχουν μπλοκαριστεῖ, τὰ ἀφήνομε ἐπὶ 1-2 ἡμέρας σέ πυκνὸ νιτρικὸ ὀξύ.



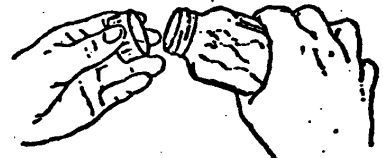
2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΣΤΕΡΕΩΝ - ΥΓΡΩΝ, ΧΡΗΣΗ ΣΙΦΩΝΙΟΥ, ΠΡΟΧΟΥΔΟΣ Κ.ΛΠ.

Τό Σχῆμα 2 δείχνει δύο τρόπους γιά τήν μεταφορά κόνεων και κρυσταλλινῶν στερεῶν. Τό Σχῆμα 3 τήν ἔκχυση ὑγρῶν ἀπό φιάλη ἀντιόραστη ρίλων. Τό Σχῆμα 4 τήν μέτρηση ὑγρῶν μέ ὀγκομετρικό κύλινδρο (θά πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι ὀγκομετρικός κύλινδρος χρησιμοποιεῖται ὅταν δέν απαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια· γιά ἀκριβεῖς μετρήσεις ὀγκοῦ ὑγρῶν χρησιμοποιοῦνται τά σιφώνια καί οἱ προχοῦδες). Τό Σχῆμα 5 δείχνει πῶς διαχωρίζεται ἕνα βαρῦ στερεό δι' ἀποχύσεως τοῦ ὑπερκεῖμενου ὑγροῦ. Τό


ΠΡΩΤΗ ΜΕΘΟΔΟΣ



α) Γέρνομε καί περιστρέφομε τήν φιάλη ὥσπου μικρή ποσότητα στερεοῦ μπεῖ στό ἐσωτερικό τοῦ πλαστικοῦ πῶματος.

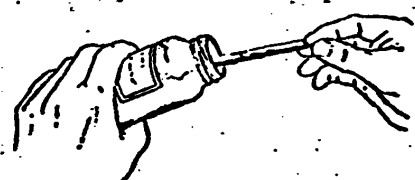


β) Προσεκτικά ἀπομακρύνομε τό πῶμα εἰς τρόπον ὥστε νά παραμείνει μέσα μιά ποσότητα στερεοῦ.

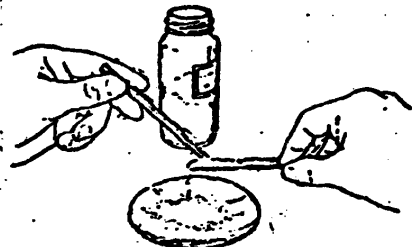


γ) Χτυπάμε ἐλαφρά τό πῶμα μέ ἕνα μολύβι ὥσπου πέσει ἡ ποσότητα πού θέλομε.

ΔΕΥΤΕΡΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

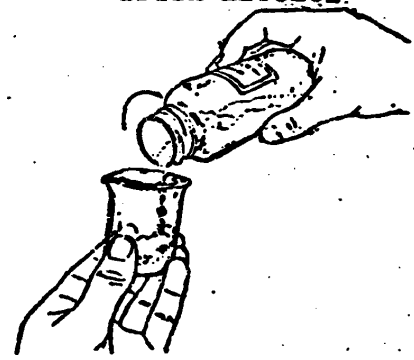


α) Παίρνομε μέ τήν σκάτουλα λίγο ἀπό τό στερεό.



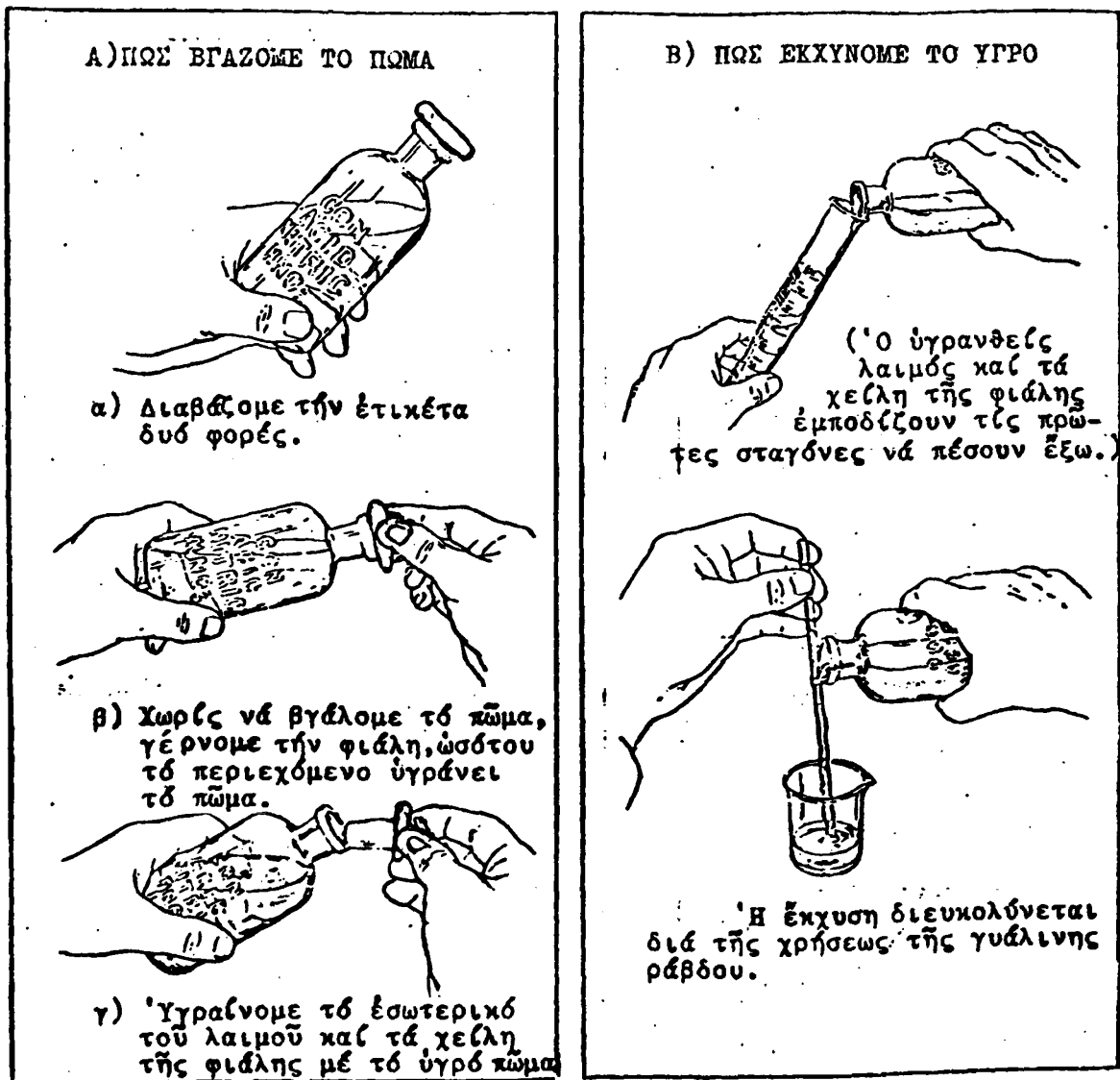
β) Χτυπάμε ἐλαφρά μέ ἕνα μολύβι ὥσπου πέσει ἡ ποσότητα πού θέλομε.

ΤΡΙΤΗ ΜΕΘΟΔΟΣ



Γέρνομε καί περιστρέφομε τήν φιάλη ὥσπου πέσει ἡ ποσότητα πού θέλομε.

ΣΧΗΜΑ 2
Τρόποι μεταφορᾶς στερεῶν ὀσίων.



ΣΧΗΜΑ 3

Ἐκχύση ὑγρῶν ἀπὸ μιάλη ἀντιδραστηρίων.

Σχῆμα 6 δείχνει τὴν χρῆση σιφωνίου, ἐνῶ τὰ Σχῆματα 7 καὶ 8 τὴν πλήρωση καὶ χρῆση τῆς προχοῦδος (ἐπαναλαμβάνομε ὅτι γιὰ ἀκριβεῖς ποσότητες χρησιμοποιοῦμε τὰ σιφώνια καὶ τὶς προχοῦδες).

Προσοχὴ. Ἐάν διὰ κάποιον λόγον εἰμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ ἀναρροφήσομεν ἀπ' εὐθείας διὰ τοῦ στόματος κατὰ τὴν χρῆσιν σιφωνίου, τοῦτο ἐπιτρέπεται μόνον ὑπὸ τὰς ἐξῆς προφυλάξεις:

1ον. Εἰσάγομεν τὸ ἄκρον τοῦ σιφωνίου βραδέως ἐντὸς τῆς φιάλης μὲ τὸ

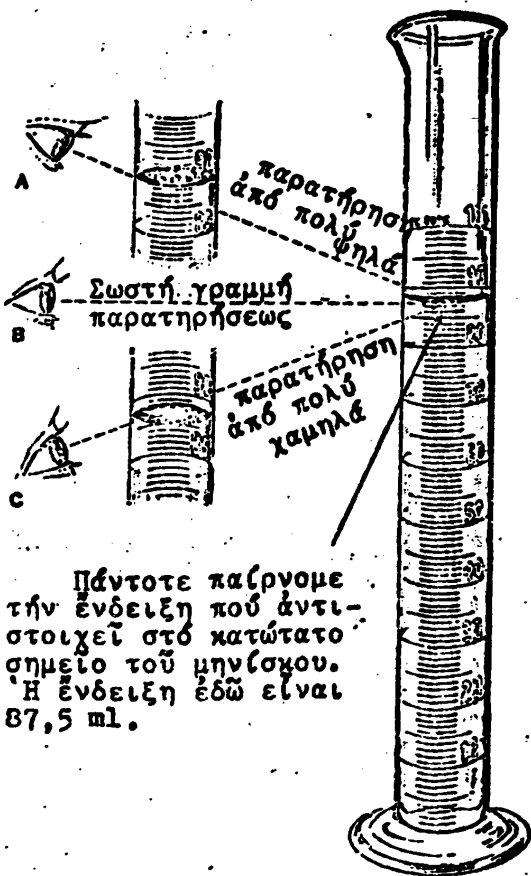
ὕγρὸν ἢ τὸ διάλυμα, κρατοῦντες τὸ σιφώνιον μὲ τὰ δύο χέρια καὶ ὄχι ἀκόμη διὰ τῶν χειλέων.

2ον. Βυθίζομεν τὸ ἄκρον τοῦ σιφωνίου τρεῖς περίπου ἑκατοστὰ κάτω τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος.

3ον. Κρατοῦμεν εἰς τὸ ἐξῆς ἀκίνητον τὸ σιφώνιον εἰς αὐτὸ τὸ βάθος διὰ τῆς ἀριστερᾶς χειρὸς, στηρίζοντες αὐτὴν εἰς τὸ χεῖλος τῆς φιάλης.

4ον. Κατόπιν φέρομεν τὰ χεῖλη μας εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ σιφωνίου καὶ κάνομεν τὴν ἀναρρόφησιν βραδέως. Προσοχή! Ἡ ἀναρρόφησις πρέπει νὰ γίνεται μὲ διαδοχικὰς ἀπομυζήσεις μικρῶν ποσοτήτων ἀέρος καὶ ὄχι διὰ μιᾶς βαθεῖας εἰσπνοῆς. Καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀναρρόφησης, τὸ σιφώνιον συγκρατεῖται εἰς τὸ προκαθορισθὲν βάθος διὰ τῆς ἀριστερᾶς χειρὸς, ὡς εἴπομεν.

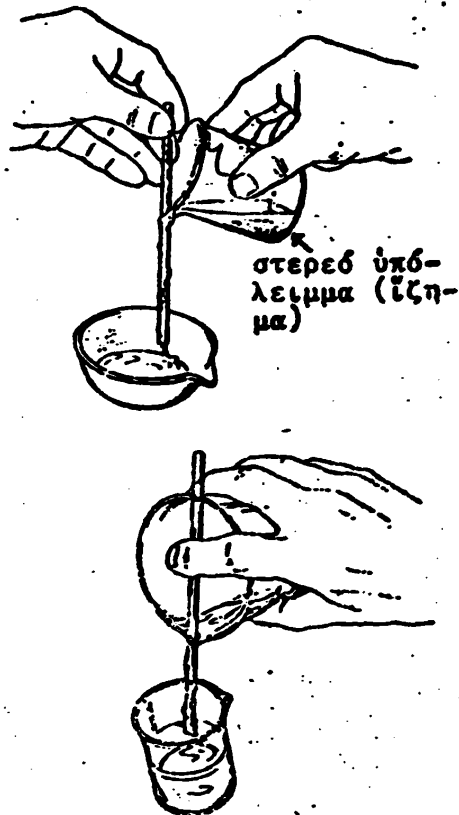
5ον. Ὄταν ἡ ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος ἀνέλθῃ 3-4 ἑκατ. ἄνω τοῦ σημείου πληρώσεως τοῦ σιφωνίου, κλείνομεν τὸ ἄνω στόμιόν του διὰ τοῦ δακτύλου τῆς δεξιᾶς χειρὸς (ὄχι διὰ τοῦ ἀντὶχειρὸς) (Σχ. 6).



Πάντοτε παίρνομε τὴν ἐνδειξὴν ποὺ ἀντιστοιχεῖ στὸ κατώτατο σημεῖο τοῦ μηνίσκου. Ἡ ἐνδειξὴ ἐδῶ εἶναι 37,5 ml.

ΣΧΗΜΑ 4

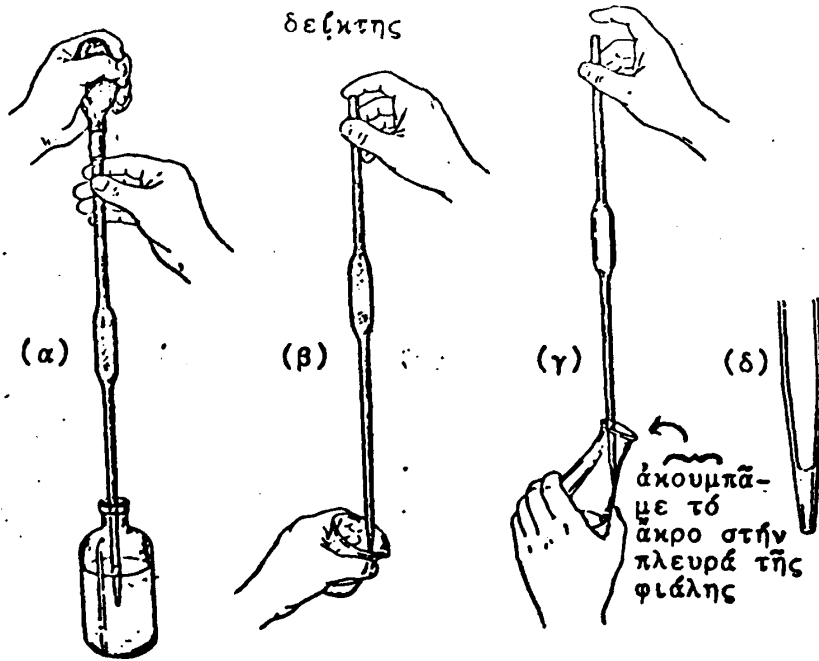
Χρήση ὀγκομετρικοῦ κυλίνδρου.



ΣΧΗΜΑ 5

Διαχωρισμὸς ἐνὸς ἰζήματος ἀπὸ τὸ ὑπερκεκλιμένο ὑγρὸ.

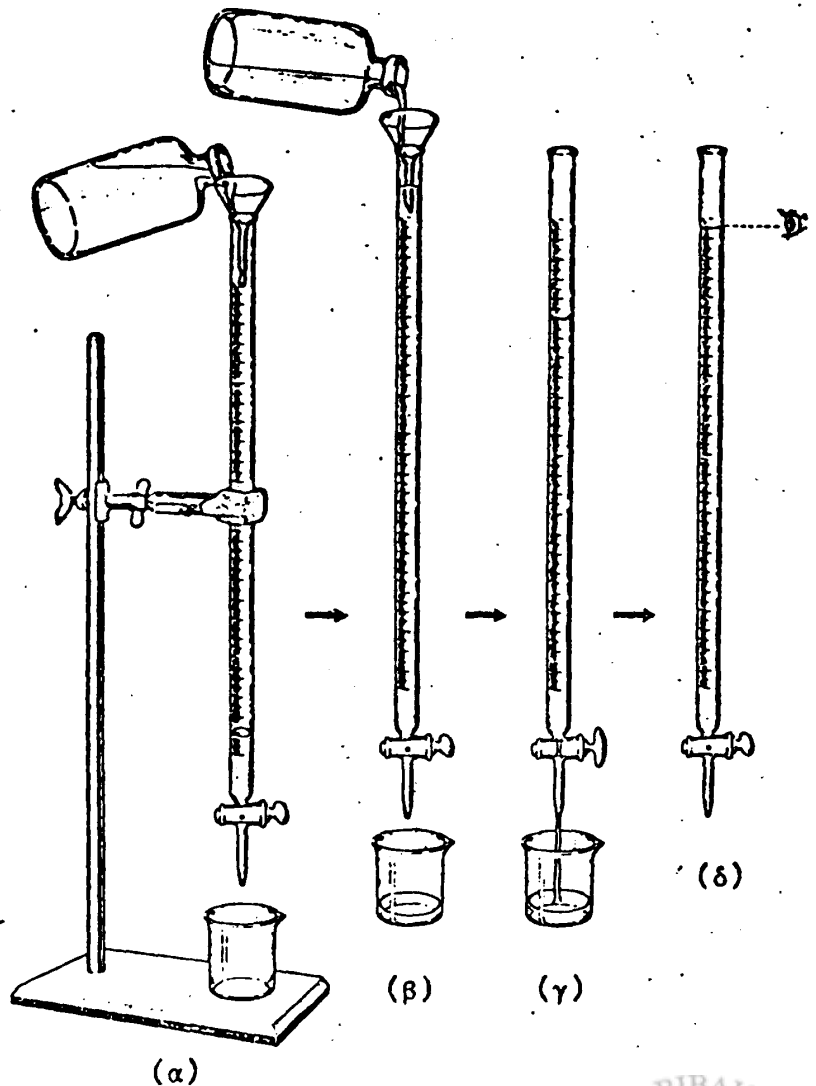


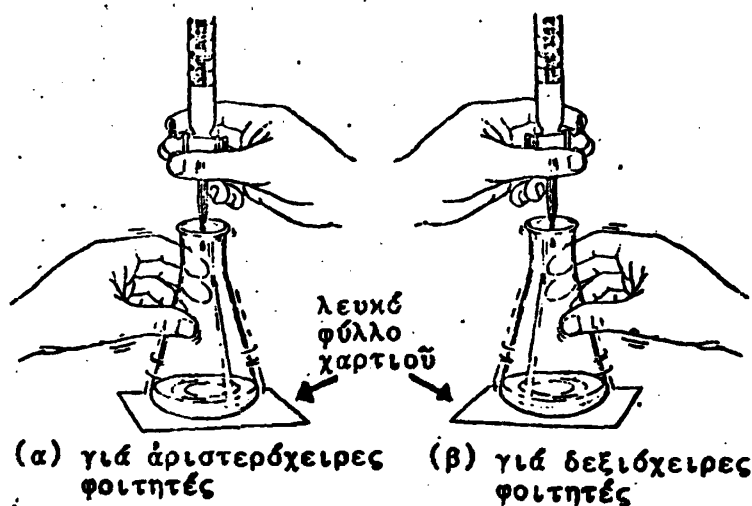


ΣΧΗΜΑ 6
Χρήση σιφωνίου.
(α) άναρρόφηση δι' ελαστικού άπλου
(β) αφήνουμε νά κατέβει τό ύγρό μέχρι τήν χαραγή καί άκουμπάμε στό ποτήρι, ώστε νά αποκολληθεί ή σταγόνα
(γ) μετά τήν έκκένωση, αφήνουμε νά στραγγίσει επί 20 δευτερόλεπτα.
(δ) δέν έκφυσούμε τό ύγρό που παραμένει στό άκρο του σιφωνίου (έχει ληφθεί ύπ' όφιν κατά τήν κατασκευή)

ΣΧΗΜΑ 7
Πλήρωση προχοϊδος.

- (α) Χρησιμοποιώντας ένα μικρό χωνί, ξεπλένουμε τήν καθαρή προχοϊδα με λίγα χιλιοστάλιτρα διαλύματος.
- (β) Γεμίζουμε τήν προχοϊδα μέχρι νά ξεπεράσει τήν χαραγή του μηδένος με διάλυμα.
- (γ) Άνοίγουμε πλήρως τήν στρόφιγγα μερικά δευτερόλεπτα, για νά απομακρύνουμε όλο τόν άέρα από τό άκρο τής προχοϊδος.
- (δ) Ξαναγεμίζουμε μέχρι μόλις κάτω από τήν χαραγή 0,00 (κάπου μεταξύ 0-1 ml). Παίρνουμε τήν αρχική ένδειξη με σωστή γραμμή παρατήρησης (μάτι καί μηνίσκος στην ίδια εύθεια). (Δέν υπάρχει λόγος νά πετόχουμε τήν ένδειξη 0,00 ή 1,00 ή οποιαδήποτε άλλη.)





ΣΧΗΜΑ 8
Χρήση προοίδου.
Κατά την διάρκεια
τῆς ὀγκομετρῆσεως
ἀνακινούμε τὴν φιά-
λη καὶ ξεπλένομε
-κατὰ διαστήματα-
τὰ τοιχώματά της μὲ
ἀπεσταγμένο νερό.

Ρυθμίζομε τὴν ροὴ
κρατώντας τὴν στρό-
φιγγα μὲ τὸν ἀντί-
χειρὰ καὶ δυνά δά-
κτυλα καὶ ὠθώντας
τὴν ἐλαφρῶς πρὸς
τὰ μέσα γιὰ νὰ
ἐμποδίσομε διαρροή.

3 ΖΥΓΙΣΗ

Τὰ Σχήματα 9, 10 καὶ 11 δείχνουν τρεῖς ζυγούς ἐν χρήσει στὸ ἐργαστήριο. Οἱ ζυγοὶ αὗτοὶ διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβεια καὶ χρησιμοποιοῦνται γιὰ διαφορετικούς σκοπούς.

Κανόνες γιὰ τὴν χρήση τοῦ ζυγοῦ

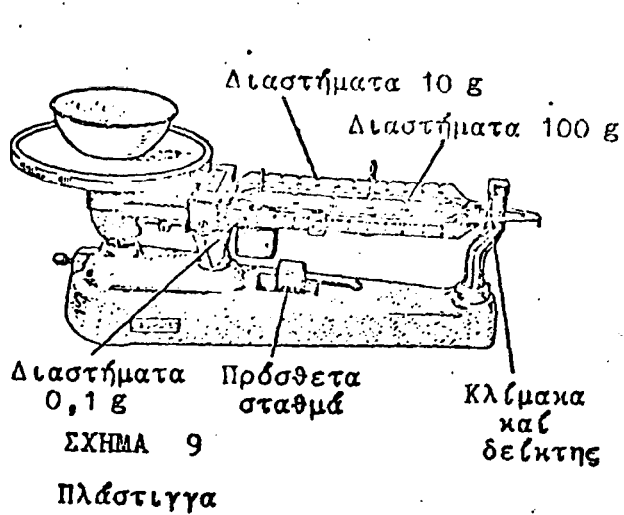
α. Διατηρεῖτε τοὺς δίσκους τοῦ ζυγοῦ καθαρούς καὶ ξηρούς. Καθαρίζετε ἀμέσως κάθε χημικὴ οὐσία ποὺ σκορπᾶτε.

β. Ἐλέγξτε τὸ σημεῖο ἰσορροπίας τοῦ ἀδείου ζυγοῦ. (Στὴν περίπτωση τῆς πλάστιγγος - ἴδε Σχῆμα 9 - βεβαιωθεῖτε πρῶτα πῶς ὅλα τὰ κινητὰ βάρη βρίσκονται στὴν θέση τοῦ μηδενός. Ἐν συνεχείᾳ, κάμτε τὴν φάλαγγα νὰ αἰωρεῖται ἐλαφρᾶ, καὶ παρατηρήσετε τὴν κεντρικὴ θέση ἐπὶ τῆς κλίμακος περὶ τὴν ὁποία ταλαντοῦται ὁ δείκτης. Χρησιμοποιήσετε τὸ σημεῖο αὐτὸ κατὰ τὶς ζυγώσεις σας ὡς τὸ μηδενικὸ σημεῖο ἀναφορᾶς. Ἄν ἡ θέση ἰσορροπίας διαφέρει ἀπὸ τὸ μηδέν τῆς κλίμακος κατὰ περισσότερες τῶν 2-3 ὑποδιαίρεσεων, ζητήσετε ἀπὸ τὸ προσωπικὸ νὰ ρυθμίσουν τὸν ζυγὸ. Ποτέ μὴ παίρνετε ἀναγνώσεις μὲ τὴν φάλαγγα καὶ τὸν δείκτη ἐν ἤρεμῳ.)

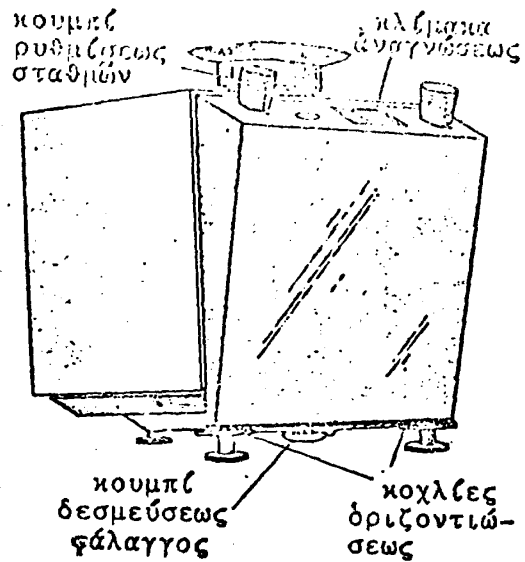
γ. Ποτέ μὴ ζυγίζετε ἓνα ἀντικείμενο ἐν ὄσῳ εἶναι θερμὸ. Τὰ ρεύματα μεταφορᾶς τοῦ θερμοῦ ἀέρος θὰ ἐκηρεάσουν τὸ σημεῖο ἰσορροπίας.

δ. Μετὰ τὴν ζύγιση μηδενίστετε τὶς ἐνδείξεις τοῦ ζυγοῦ.



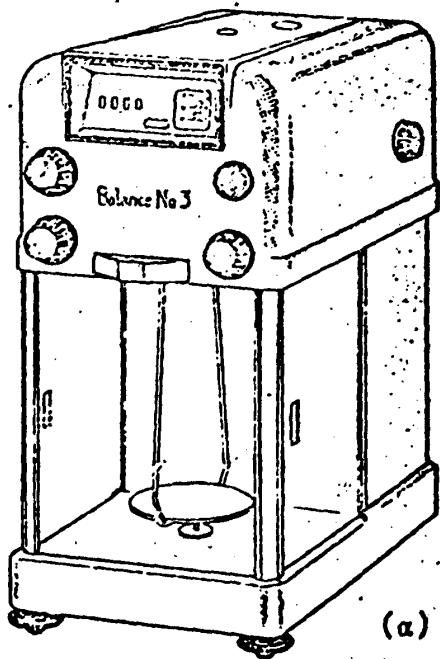


ΣΧΗΜΑ 9



ΣΧΗΜΑ 10

ζυγός με τύμπανο

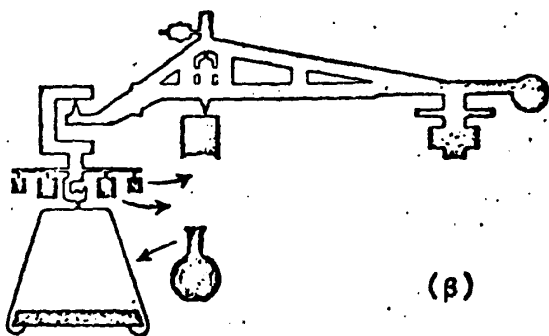


(α)

ΣΧΗΜΑ 11

(α) Αναλυτικός ζυγός με ένα δίσκο.

(β) Διάγραμμα του ζυγού αυτού που δείχνει τον τρόπο λειτουργίας του. Διέ περιστροφής των κομβίων ρυθμίσεως σταθμών, απομακρύνονται σταθμά από το εμπρόσθιο τμήμα της φάλαγγος, μέχρις ότου απομακρυνθεί ένα ποσόν ίσο ακριβώς προς την άγνωστη μάζα και αποκατασταθεί ή ισορροπία. Λόγω του σταθερού φορτίου - και συνεπώς της σταθερής ευαισθησίας - ο ζυγός έχει μεγαλύτερη ακρίβεια.



(β)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΟ ΜΕΛΕΤΗ

1. Δ. Κατάκης, "Πρακτικά Άνοργάνου Χημείας". Άσθναι, 1971.
2. L.E. Malm and H.W. Frantz, "College Chemistry in the Laboratory" (1). W.H. Freeman and Co., 1950.
3. J. Ifft and J.L. Roberts Jr., "Frantz/Malm's Essentials of Chemistry in the Laboratory", 3rd edn. W.H. Freeman and Co., 1975.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ

Ἡ σύνταξη τῶν σημειώσεων αὐτῶν βασίστηκε στό βιβλίο ὑπ'άρ. 3, ἀπό τό ὁποῖο ἐλήφθησαν καί τά σχήματα. Ἐξάλλου, οἱ ὁδηγίες γιά τήν χρήση σιφωνίου δι'ἀναρροφήσεως μέ τό στόμα γράφτηκαν ἀπό τόν Καθηγητή κ. Πολυδώροπουλο.



IV. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

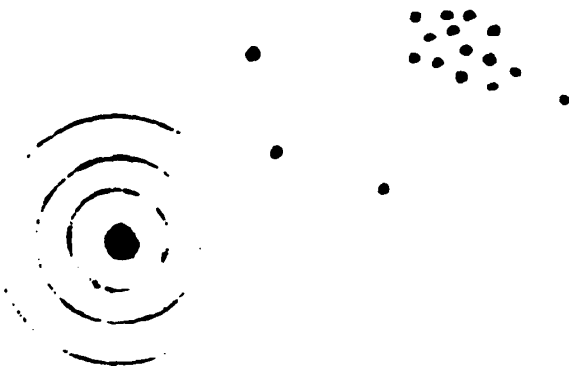
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Θά δώσομε ἐδῶ μιά σύντομη σκιαγράφηση τῶν μετρήσεων καί τῶν σφαλμάτων μετρήσεως ἢ ὅποια εἶναι ἀρκετή γιά τίς ἀνάγκες τῶν Ἐργαστηριακῶν Ἀσκήσεων Φυσικοχημείας. Συστηματική καί λεπτομερῆ περιγραφή θά βροῦν αἱ φοιτητές στό βιβλίο τοῦ Καθ. κ. Μ. Ι. Καραγιάννη "Ἐπεξεργασία, ἀξιολόγηση καί παρουσίαση ἀναλυτικῶν δεδομένων".

1.- Εἶδη Σφαλμάτων

Ἐπάρχουν δύο εἴδη γενικῶν σφαλμάτων κατὰ τίς μετρήσεις, τὰ συστηματικά καί τὰ τυχαῖα.

α.- Συστηματικά σφάλματα. Ἐνα συστηματικό σφάλμα προξενεῖ ἕνα σφάλμα πρός τήν ἴδια κατεύθυνση. Ἐπί παραδείγματι, ὅταν βάλλει ἕνας σκοπευτής κατὰ ἑνός στόχου (Σχ. 1) ὅλες οἱ βολές καταλήγουν περὶ ἕνα σημεῖο ἐκτός τοῦ στόχου· τοῦτο ὀφεί-



ΣΧΗΜΑ 1

Συστηματικό καί τυχαῖο σφάλμα κατὰ τήν σκοποβολή.

λεται σέ κάποιο συστηματικό σφάλμα πού μπορεῖ νά προέροχεται ἀπό τό ὄπλο, ἀπό τόν σκοπευτή ἢ καί τά δύο. Τά συστηματικά



σφάλματα είναι καταρχήν προσδιορίσιμα, μπορεί δηλαδή κανείς να εντοπίσει την προέλευσή τους και να τα απαλείψει. Σημειωτέον ότι συστηματικά είναι και τα σφάλματα που προκαλούνται σέ διάφορες θεωρίες ή σέ μαθηματικούς τύπους από φυσικές και μαθηματικές προσεγγίσεις.

β.- Τυχαία σφάλματα. Αν επαναλαμβάνει κανείς μία και την αὐτή μέτρηση, παρατηρεῖ ότι τὰ ἀποτελέσματα δέν συμπίπτουν πάντοτε. Τό ἴδιο φαίνεται και κατά τήν σκοποβολή (Σχ. 1), όπου ὅλες οἱ βολές δέν συμπίπτουν ἀλλά πέφτουν γύρω ἀπό ἕνα σημεῖο (τό σημεῖο αὐτό εἶναι ὁ στόχος ἄν δέν ὑπάρχει συστηματικό σφάλμα). Αὐτοῦ τοῦ εἴδους τὰ σφάλματα λέγονται τυχαία.

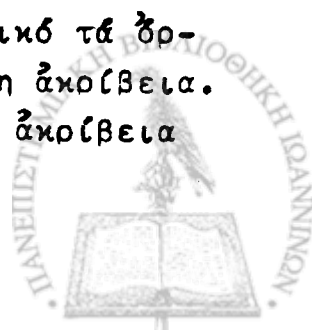
Τέλος, θά πρέπει νά ἀναφέρομε και τὰ προσωπικά σφάλματα ἢ ἀπροσεξίες και τὰ ἀτυχήματα. Τέτοια σφάλματα εἶναι κοινότατα στίς ἐργασίες τῶν φοιτητῶν. Ἄν οἱ ἀριθμοί σ' ἕνα θερμομέτρο διαβάζονται ἢ καταγράφονται λαθασμένα· ἄν μέρος ἑνός διαλύματος κατά μία ὀγκομέτρηση χύνεται· ἄν χρησιμοποιηθεῖ ἄλλο ἀντ' ἄλλου διάλυμα· τότε τό ἀποτέλεσμα θά εἶναι σίγουρα λαθασμένο. Πρέπει λοιπόν νά ἐργάζεται κανείς προσεκτικά στό ἐργαστήριο και ἄν ὑποπτεύεται ὅτι κάπου ἔγινε κάποιο "χοντρό" λάθος, καλύτερα νά επαναλαμβάνει τό πείραμα.

2.- ΣΥΝΕΠΕΙΑ ΚΑΙ ΑΚΡΙΒΕΙΑ

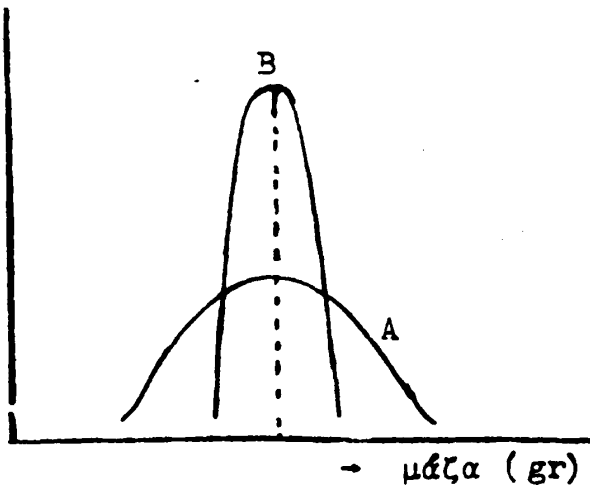
Ἐνα ὄργανο μετρήσεως λέμε ὅτι εἶναι συνεπές (precise) ἄν ἔχει ἐλάχιστο τυχαῖο σφάλμα. Ἐπί παραδείγματι, ἄν ζυγίσουμε ἐπανειλημμένως τήν ἴδια μάζα μέ δύο ζυγούς Α και Β και πάρουμε τὰ ἀποτελέσματα τοῦ Σχ. 2, τότε συμπεραίνομε ὅτι ὁ ζυγός Β εἶναι συνεπέστερος τοῦ Α.

Ἐξάλλου, ἕνα ὄργανο μετρήσεως λέμε ὅτι εἶναι ἀκριβές (accurate) ἄν εἶναι συνεπές και κατά τό δυνατόν ἀπαλλαγμένο συστηματικῶν σφαλμάτων. Στό Σχ. 3 δείχνονται τὰ ἀποτελέσματα ἐπανειλημμένων ζυγίσεων μιᾶς μάζας μέ δύο ζυγούς ἐξίσου συνεπῆς ἀλλά διαφέροντες ὡς πρός τήν ἀκρίβεια.

Κατά τήν μέτρηση φυσικῶν μεγεθῶν εἶναι σημαντικό τά ὄργανα μετρήσεως νά ἀνταποκρίνονται στήν ἐπιθυμούμενη ἀκρίβεια. Ἔτσι, ὅταν θέλομε νά ζυγίσουμε ἕνα δείγμα 50 gr μέ ἀκρίβεια



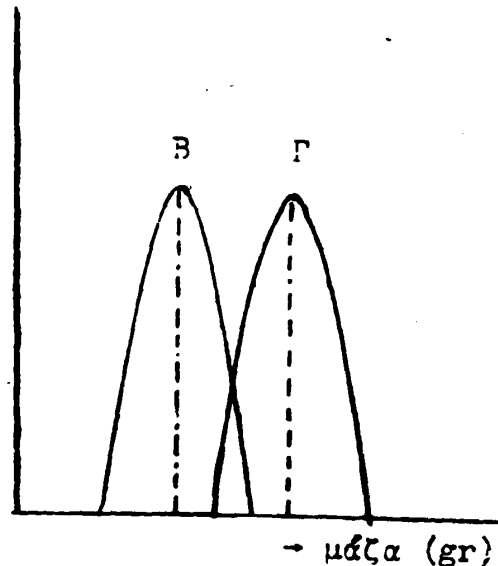
πόσες φορές παρατηρήθηκε
κάθε αποτέλεσμα -



ΣΧΗΜΑ 2

Κατανομή μετρήσεων μάζας με
ένα ζυγό A λιγότερο συνεπή
ἀπὸ ἕνα ἄλλο ζυγό B.

πόσες φορές παρατηρήθηκε
κάθε αποτέλεσμα -



ΣΧΗΜΑ 3

Κατανομή μετρήσεων μάζας
με δύο ζυγούς ἑξέσου
συνεπεῖς. Ὁ ἕνας ὅμως,
τουλάχιστον, ζυγὸς ἔχει
συστηματικὸ σφάλμα.

1%, πρέπει νὰ ἔχομε ἕναν ζυγὸ πού νὰ δείχνει με ἀκρίβεια
τά 0,5 gr μόνον ($1\% \times 50 \text{ gr} = 0,5 \text{ gr}$).

3.- ΑΠΟΛΥΤΟ ΣΦΑΛΜΑ - ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟΝ ΣΧΕΤΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ

Ἡ ἀπόλυτη διαφορά μεταξύ πραγματικῆς ἢ παραδεκτικῆς τιμῆς
ἑνὸς μεγέθους καὶ τῆς εὐρεθείσης κατὰ μιά μέτρηση τιμῆς τοῦ
μεγέθους αὐτοῦ συνιστᾷ τὸ ἀπόλυτο σφάλμα. Προφανῶς, τὸ ἀπόλυ-
το σφάλμα περιέχει τόσον συστηματικὰ ὅσον καὶ τυχαῖα σφάλματα.

Τὸ ἐπὶ τοῖς ἑκατόν (%) σφάλμα υπολογίζεται διὰ διαιρέσεως
τοῦ ἀπόλυτου σφάλματος διὰ τῆς πραγματικῆς τιμῆς καὶ ἐν συνε-
χεῖα πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ἀποτελέσματος ἐπὶ ἑκατό.



IV-4

Παράδειγμα. Η πυκνότητα του υδραργύρου είναι $13,6 \text{ gr/cm}^3$. Έστω ότι έμετρο βοήκαμε $13,3 \text{ gr/cm}^3$. Το απόλυτο σφάλμα είναι ίσο με $|13,6 - 13,3| = 0,3 \text{ gr/cm}^3$. Το % σφάλμα είναι ίσο με $0,3 / 13,6 \times 100 \approx 2\%$.

5.- ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΚΑΙ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ

Είπαμε ήδη ότι η επανάληψη μιᾶς μετρήσεως, έστω και με τό ίδιο όργανο, δέν οδηγεί έν γένει στό αυτό αποτέλεσμα. Παρατηρούμε δηλαδή μιᾶ κατανομή τιμών πού όφείλεται στά τυχαία σφάλματα (Σχ. 1,2,3).

Η μέση τιμή ένός συνόλου μετρήσεων του αυτού μεγέθους είναι ή πιά πιθανή τιμή και αντιστοιχεί στό κέντρο τής καμπύλης κατανομής (Σχ. 4). Η μέση τιμή όρίζεται ως έξης:

$$\bar{X} \equiv (1/N) \sum_{i=1}^N X_i \quad (1)$$

όπου X_i ή μέτρηση ύπ' αριθμόν i και N ό αριθμός τών μετρήσεων.

Η κατανομή ή διασπορά τών μετρήσεων έκφράζεται ίδίως διά τής τυπικής απόκλισεως σ . Όταν έχομε μεγάλο αριθμό μετρήσεων και μόνον τυχαία σφάλματα, ή τυπική απόκλιση όρίζεται ως έξης:

$$\sigma \equiv \sqrt{\left\{ \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right\} / (N - 1)} \quad (2\alpha)$$

Στήν φυσικοχημεία όμως έχομε συνήθως μικρό αριθμό μετρήσεων. στην περίπτωση αυτήν, μπορούμε να χρησιμοποιήσαμε τόν προσεγγιστικό τύπο (για $N=3-12$)

$$\sigma \approx \left| \frac{X_{\text{ύψηλότερη}} - X_{\text{χαμηλότερη}}}{\sqrt{N}} \right| \quad (2\beta)$$

όπου $X_{\text{ύψηλότερη}}$ και $X_{\text{χαμηλότερη}}$ ή μέτρηση με τήν ύψηλότερη και τήν χαμηλότερη τιμή αντίστοιχως.

Στό Σχ. 2 ή καμπύλη Α έχει μεγαλύτερη τυπική απόκλιση από τήν Β, ένω άμφότερες έχουν τήν ίδια μέση τιμή.

6.- Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΩΝ ΨΗΦΙΩΝ (ΣΨ).

Ένας συνήθης τρόπος για να αξιολογήσουμε τήν άβεβαιότητα μιᾶς μεμονωμένης μετρήσεως είναι διά του αριθμού τών σημαντικών ψηφίων (ΣΨ). κατά τήν μέθοδο αυτήν, όλα τά ψηφία για τά όποια είμαστε σίγουροι (τά βέβαια ή σίγουρα ψηφία) σύν ένα ψηφίο για τό όποιο δέν είμαστε σίγουροι (άβέβαιο ή κατ



έκτιμηση ψηφίο) χρησιμοποιούνται για την έκφραση των αποτελεσμάτων. 'Επί παραδείγματι, όταν μετρούμε τον όγκο με μία προχοϊδα και λέμε ότι καταναλώσαμε 4,20 ml, είμαστε σίγουροι για το 4,2 και άβέβαιοι (ξέρουμε κατά προσέγγιση μόνον) το ψηφίο των εκατοστών (έδω το μηδέν). ΠΡΟΣΟΧΗ: Αν πούμε 4,2 ml τότε είμαστε σίγουροι μόνον για το 4, ενώ για το 2 δεν είμαστε σίγουροι.

Η μέθοδος αυτή είναι προσεγγιστική διότι δεν ξέρουμε πόσο άβέβαιο είναι το τελευταίο ψηφίο. Προτιμότερο είναι να προσθέσουμε και το κατ'έκτιμηση μέγιστο σφάλμα, π.χ. $4,20 \pm 0,05$ ml.

7.- ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΨ.

α.- Καταγράψετε τα σίγουρα ψηφία σύν ένα για το όποιο δεν είσαστε σίγουροι. Το αποτέλεσμα $0,54 \pm 0,02$ θα καταγραφεί απλώς ως 0,54.

β.- Ο αριθμός των $\Sigma\Psi$ ούδεμیان έχει σχέση με το μέγεθος του αριθμού, καθένας από τους αριθμούς 0,506/5,06/50,6/506 έχει τρία $\Sigma\Psi$.

γ.- Προκειμένου περί πολύ μεγάλων αριθμών, μηδενικά που υπάρχουν στο τέλος απλώς δείχνουν το μέγεθος του αριθμού και δεν είναι σημαντικά. Π.χ. η σταθερά Faraday: 96500 Cb έχει τρία $\Sigma\Psi$ (είμαστε σίγουροι για το 9 και 6 μόνον). Καλύτερα είναι να χρησιμοποιούμε σε τέτοιες περιπτώσεις τον έκθετικό τρόπο γραφής, $A \times 10^B$ όπου $1 \leq A < 10$ και B ακέραιος $\neq 0$. Π.χ. αντί 96500 γράφουμε $9,65 \times 10^4$.

δ.- Προκειμένου περί πολύ μικρών αριθμών, μηδενικά που υπάρχουν στην αρχή τους δεν είναι σημαντικά. Π.χ. ο αριθμός 0,00236 έχει τρία $\Sigma\Psi$ (σίγουρα τα 2 και 3, άβέβαιο το 6). και έδω τα μηδενικά δείχνουν απλώς την τάξη μεγέθους και προτιμότερος είναι ο έκθετικός τρόπος γραφής: $2,36 \times 10^{-3}$.

ε.- Μηδενικά που προστίθενται σκόπιμα στο τέλος ενός δεκαδικού αποτελέσματος, π.χ. 2,50, έχουν "μετρηθεί" και είναι σημαντικά.

στ.- Μηδενικά που παρεμβάλλονται μεταξύ μη μηδενικών ψηφίων, π.χ. 30,06, είναι σημαντικά. (Ο αριθμός 30,06 έχει 4 $\Sigma\Psi$).



8.- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ.
ΣΤΡΟΓΓΥΛΕΥΣΗ ΑΡΙΘΜΩΝ.

Αποτελέσματα από υπολογισμό (έν αντιδιαστολή προς τα λαμβανόμενα απ' ευθείας από μετρήσεις) περιέχουν συνήθως περισσότερα ΣΨ από όσα δικαιολογούν τα δεδομένα. Έστω ότι μετρούμε ένα ορθογώνιο με ένα κανόνα και βρίσκουμε ότι έχει διαστάσεις $(16,3 \pm 0,1 \text{ cm}) \times (12,4 \pm 0,1 \text{ cm})$. Το έμβαδόν του ορθογωνίου βρίσκεται τότε ίσο με $16,3 \times 12,4 = 202,12 \text{ cm}^2$ ήτοι φαίνεται σαν να έχει 5 ΣΨ, ενώ οι μετρήσεις μας είχαν 3 ΣΨ ή καθεμιά. Λόγω του σφάλματος $\pm 0,1 \text{ cm}$, κάποιος μπορεί να εύρισκε 16,4 και 12,5 όποτε έμβαδόν $= 16,4 \times 12,5 = 205,00 \text{ cm}^2$ και κάποιος άλλος μπορεί να εύρισκε έμβαδόν $= 16,2 \times 12,3 = 199,26 \text{ cm}^2$. Βλέπουμε ότι έχουμε μια διακύμανση κατά 6 cm^2 περίπου και ότι έπομένως μόνον 3 ΣΨ έπρεπε να χρησιμοποιηθούν, $202/205/199 \text{ cm}^2$: σίγουρα τα δύο πρώτα ψηφία και άβέβαιο το τρίτο. Δέν υπάρχει δηλαδή λόγος να κρατήσουμε 5 ψηφία.

Ένας γενικός κανόνας για τον αριθμό των ΣΨ που πρέπει να κρατάμε σε ένα αποτέλεσμα από υπολογισμό στο όποιο υπεισέρχονται οι πράξεις του πολλαπλασιασμού και/ή της διαιρέσεως είναι ότι :

Τό αποτέλεσμα πρέπει να έχει τόσα ΣΨ όσα είναι τα ΣΨ εκείνης της επί μέρους μετρήσεως που έχει τα λιγότερα ΣΨ.

Σε ένδιάμεσες πράξεις συνιστάται να κρατάμε ένα τουλάχιστον έμπλεόν άβέβαιο ψηφίο (ήτοι τα δύο πρώτα άβέβαια ψηφία), για να αποφύγουμε την συσσώρευση σφαλμάτων στρογγυλεύσεως.

Παράδειγμα. Για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ούσας μη ήλεκτρολύτου χρησιμοποιούμε τον τύπο της κρυσκοπίας

$$M = \frac{1000 K_f g}{G \Delta T_f} \quad (3)$$

με $K_f = 1,855 (4 \Sigma \Psi)$, $g = 0,8867 \text{ gr} (4 \Sigma \Psi)$ $G = 47,38 \text{ gr} (4 \Sigma \Psi)$
και $\Delta T_f = 0,440^\circ \text{C} (3 \Sigma \Psi)$

Τό υπολογιζόμενο διά αριθμομηχανής αποτέλεσμα, $M = 78,899253$ πρέπει να στρογγυλευτεί σε 3 ΣΨ, $M = 78,9$

θα δείξουμε τώρα, με παραδείγματα, γιατί ισχύει ό ως άνω



γενικός κανόνας.

α.- Πολλαπλασιασμός.

$$\begin{array}{r} 167,8 \\ \times 0,032 \\ \hline 3356 \\ 5034 \\ \hline 53696 \rightarrow 5,4 \end{array} \quad (\text{υπογραμμίζονται τὰ ἀβέβαια ψηφία})$$

β.- Διαίρεση.

$126,4 : 1,04 = 121,53846$ (μέ αριθμομηχανή). "Αν θεωρήσομε ὅτι ἔχομε μέγιστα ἀπόλυτα σφάλματα γιὰ τοὺς δύο δοθέντες ἀριθμούς 0,1 καὶ 0,01 ἀντιστοίχως ($126,4 \pm 0,1$ καὶ $1,04 \pm 0,01$), τότε τὰ ἀντίστοιχα % σφάλματα θὰ εἶναι $\frac{0,1}{126,4} \times 100 = 0,08\%$ καὶ $\frac{0,01}{1,04} \times 100 = 1\%$. "Αρα τὸ ἀποτέλεσμα δέν πρέπει νά δοθεῖ μέ σχετικὸ σφάλμα μικρότερο τοῦ 1 % καὶ θὰ εἶναι ἀβέβαιο κατὰ $121,538 \times \frac{1}{100} = 1,2$ μονάδες. Παρατηροῦμε ὅτι τὸ ψηφίο τῶν μονάδων εἶναι ἀβέβαιο- (122 ± 1), ἄρα θὰ κρατήσομε 3 ΣΨ (122) ὅσα καὶ τὰ ΣΨ τοῦ 1,04.

"Όταν ἔχομε πρόσθεση ἢ ἀφαίρεση, ὁ κανόνας εἶναι ὅτι τὸ ἀποτέλεσμα ἔχει τόσα δεκαδικὰ ΣΨ ὅσα εἶναι τὰ σημαντικὰ δεκαδικὰ ψηφία τοῦ ὅρου μέ τὰ λιγότερα σημαντικὰ δεκαδικὰ ψηφία

$$\begin{array}{r} 124,2\bar{5} \\ + 0,4678 \\ \hline 124,7\bar{1}78 \rightarrow 124,7\bar{1} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 124,2\bar{5} \\ - 0,4678 \\ \hline 123,78\bar{2}2 \rightarrow 123,7\bar{8} \end{array}$$

Κατὰ τὴν λογαρίθμηση, $L = \log X$, ὁ ἀριθμὸς τῶν δεκαδικῶν ψηφίων τοῦ L πρέπει νά συμπέπει με τὸν ἀριθμὸ τῶν σημαντικῶν ψηφίων τοῦ X . Ἀντιστρόφως, αν $X = \log^{-1} L = 10^L$, ὁ ἀριθμὸς τῶν σημαντικῶν ψηφίων τοῦ X συμπέπει με τὸν ἀριθμὸ τῶν δεκαδικῶν ψηφίων τοῦ L . Παράδειγμα: αν ἡ συγκέντρωση τῶν ιόντων υδρογόνου εἶναι $2,4 \times 10^{-4}$ (2 ΣΨ), τότε $pH = -\log(2,4 \times 10^{-4}) = 3,62$. ἐξάλλου, αν $pH = 3,255$, τότε $[H^+] = 5,56 \times 10^{-4}$. Για νά δοῦμε γιὰ τί αὐτός ὁ κανόνας ἰσχύει, ἀρκεί νά λάβομε υπόψιν ὅτι τὰ ἀκέραια ψηφία τοῦ



λογαριθμοί καθορίζουν την δύναμη του 10. άρα δεν μετράνε ως σημαντικά ψηφία. πράγματι, αν $[H^+] = 2,4 \times 10^{-1}$, τότε $pH = 0,62$ και στην περίπτωση αυτήν έχουμε σύμπτωση των σημαντικών ψηφίων του L και του x .

9.- ΣΥΜΒΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΤΡΟΓΓΥΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΣΨ
(μέσω παραδειγμάτων).

-'Ο αριθμός 38,13 στρογγυλευόμενος σέ τρία ψηφία γίνεται 38,1 (λόγω του ὅτι τό 0,13 εἶναι πλησιέστερα στό 0,1 παρά στό 0,2).

-'Ο αριθμός 189,28 στρογγυλευόμενος σέ τέσσερα ψηφία γίνεται 189,3.

-'Ο αριθμός 189,284 στρογγυλευόμενος σέ πέντε ψηφία γίνεται 189,28.

- 'Ο αριθμός 189,284 στρογγυλευόμενος σέ τρία ψηφία γίνεται 189.

"Όταν πρέπει νά ἀπορριφθεῖ ἓνα 5 (ἢ ἓνα 50 κ.ο.κ.), τό τελευταῖο παραμένον ψηφίο ὑψώνεται στόν ἀμέσως ὑψηλότερο ἀριθμό ἄν τό ψηφίο εἶναι περιττό -π.χ. ὁ 189,15 στρογγυλεύεται σέ 189,2- ἐνῶ τό τελευταῖο παραμένον ψηφίο ἀφήνεται ἀμετάβλητο ἄν εἶναι ἄρτιο- π.χ. ὁ 189,25 γίνεται 189,2. (Γιατί,).

10.- ΜΕΓΙΣΤΟ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΣΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ.

"Εστω ω μιά ὑπολογιζόμενη ποσότητα, μέσω τῶν πειραματικῶς μετρούμενων ποσοτήτων x , y καί z . Προφανῶς $\omega = \omega(x, y, z)$, ὁπότε ἀπό τήν διανυσματική ἀνάλυση ἔχομε

$$d\omega = \frac{\partial \omega}{\partial x} dx + \frac{\partial \omega}{\partial y} dy + \frac{\partial \omega}{\partial z} dz \quad (4)$$

ἢ ἀντικαθιστώντας τά διαφορικά μέ πεπερασμένες διαφορές:

$$\Delta\omega = \frac{\partial \omega}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial \omega}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial \omega}{\partial z} \Delta z \quad (5)$$

(Γιά νά ἰσχύει ἡ (5), θά πρέπει τά Δx , Δy καί Δz νά εἶναι μικρά, καί τοῦτο ἰσχύει στήν πράξη).



Τό μέγιστο απόλυτο σφάλμα για το ω θα είναι τότε:

$$|\Delta\omega| = \left| \frac{\partial\omega}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial\omega}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial\omega}{\partial z} \right| |\Delta z| \quad (6)$$

Θεωρούμε το απόλυτο σφάλμα διότι ενδέχεται τα σφάλματα από τα x , y και z να αναιρούνται μεταξύ τους).

Τέλος το σχετικό σφάλμα του ω θα είναι $\left| \frac{\Delta\omega}{\omega} \right|$.

Παράδειγμα.

Έστω πάλι ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους μιας ουσίας κατά την μέθοδο κρυσκοπίας. Από τον τύπο (3) βρίσκουμε:

$$\Delta M = \left(\frac{\partial M}{\partial K_f} \right) \Delta K_f + \left(\frac{\partial M}{\partial g} \right) \Delta g + \left(\frac{\partial M}{\partial G} \right) \Delta G + \left(\frac{\partial M}{\partial \Delta T_f} \right) \Delta(\Delta T_f) \quad (7)$$

$$\frac{\partial M}{\partial K_f} = \frac{1000 \text{ g}}{G \cdot \Delta T_f} = \frac{M}{K_f}, \quad \frac{\partial M}{\partial g} = \frac{M}{g} \quad (8)$$

$$\frac{\partial M}{\partial G} = -\frac{1000 K_f \text{ g}}{G^2 \Delta T_f} = -\frac{M}{G}, \quad \frac{\partial M}{\partial \Delta T_f} = -\frac{M}{\Delta T_f}$$

Λόγω των (8), ή (7) γίνεται:

$$|\Delta M| = \left| \frac{\Delta K_f}{K_f} \right| M + \left| \frac{\Delta g}{g} \right| M + \left| \frac{\Delta G}{G} \right| M + \left| \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \right| M \quad (9)$$

και το σχετικό σφάλμα θα είναι

$$\left| \frac{\Delta M}{M} \right| = \left| \frac{\Delta K_f}{K_f} \right| + \left| \frac{\Delta g}{g} \right| + \left| \frac{\Delta G}{G} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T_f)}{\Delta T_f} \right| \quad (10)$$

θα χρησιμοποιήσουμε τώρα αριθμητικά δεδομένα:

$$K_f = 1,855 \pm 0,005 \text{ grad} \cdot (\text{molality})^{-1}$$

$$g = 0,8867 \pm 0,0002 \text{ gr}$$

$$G = 47,38 \pm 0,05 \text{ gr}$$

$$\Delta T_f = 0,440 \pm 0,005 \text{ deg}$$



$$|\Delta M| = \frac{0,005}{1,855} + \frac{0,0002}{0,8867} + \frac{0,05}{47,38} + \frac{0,005}{0,440}$$

$$= 0,0027 + 0,0002 + 0,0011 + 0,0114 = 0,015$$

Παρατηρούμε ότι το ΔT_f είναι καθοριστικό για την τιμή του σφάλματος, κάτι που αναμενόταν αν ληφθεί υπόψη ότι όλα τα άλλα μεγέθη δίδονται με τέσσερα ΣΨ ενώ το ΔT_f με τρία ΣΨ. Για να βρούμε τώρα το ΔM , θα πρέπει να διαθέτουμε μία τιμή για το M . Χρησιμοποιώντας τις μέσες τιμές των δεδομένων στον τύπο (3), βρίσκουμε $M=78,9$, όποτε το μέγιστο σφάλμα στον προσδιορισμό του M θα είναι

$$|\Delta M| = M \left| \frac{\Delta M}{M} \right| = 78,9 \times 0,015 = 1,2$$

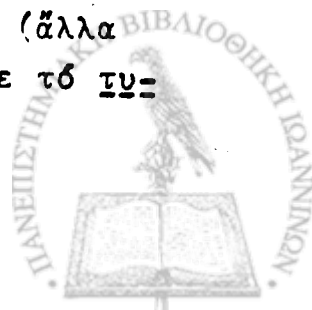
11.- ΤΥΠΙΚΟ ΣΦΑΛΜΑ ΣΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΑΠΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ

Προηγουμένως είδαμε πώς ορίζεται το μέγιστο σφάλμα. Το πραγματικό σφάλμα όμως κατά την προσδιορισμό ενός παραγώγου μεγέθους είναι κατά κανόνα μικρότερο του μέγιστου σφάλματος και τούτο διότι είναι πιθανόν να συμβαίνουν αλληλοαναιρέσεις σφαλμάτων.

Ένα πιο ρεαλιστικό σφάλμα είναι το τυπικό σφάλμα που ορίζεται ως εξής: θεωρούμε πάλι το παράδειγμα $\omega = \omega(x, y, z)$ και υψώνουμε πρώτα την (5) στο τετράγωνο

$$\begin{aligned} (\Delta \omega)^2 &= \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right)^2 (\Delta y)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right)^2 (\Delta z)^2 \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right) \Delta x \cdot \Delta y + 2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right) \Delta x \cdot \Delta z \\ &+ 2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial \omega}{\partial z} \right) \Delta y \cdot \Delta z \end{aligned} \quad (11)$$

Στην (11) παραλείπουμε τώρα όλα τα διπλάσια γινόμενα (άλλα από αυτά θα είναι θετικά, άλλα αρνητικά) και ορίζουμε το τυπικό σφάλμα ως προς ω δια του τύπου:



$$S = \sqrt{\left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)^2 (\Delta x)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y}\right)^2 (\Delta y)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)^2 (\Delta z)^2} \quad (12)$$

Γιά τό προηγούμενο παράδειγμα τοῦ κουσοσκοπικοῦ ποσοδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους, $S=0,93$.

12.- ΟΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΨΗΦΙΑ ΔΕΝ ΕΧΟΥΝ ΓΕΝΙΚΗ ΙΣΧΥ. ΜΙΑ ΑΛΙΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ

Οι κανόνες που είδαμε προηγουμένως για την εύρεση του αριθμοῦ των ΣΨ δεν έχουν γενική ισχύ, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου αποτυγχάνουν. Θα παραθέσουμε τώρα μερικά παραδείγματα επιτυχίας και αποτυχίας των κανόνων αυτών.

$$(1) \quad \sigma = 0,1 + 0,2 + 0,3 = 0,6$$

Καθένα από τα τρία δεδομένα (τους τρεις προσθετέους) μπορεί να σφάλει τουλάχιστον κατά $\pm 0,1$ και το πολύ κατά $\pm 0,9$. Η πιο σίγουρη παραδοχή είναι το $\pm 0,1$. Άρα η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του σ είναι:

$$\sigma_{\max} = 0,2 + 0,3 + 0,4 = 0,9 \quad \sigma_{\min} = 0,0 + 0,1 + 0,2 = 0,3$$

$$\text{και } \sigma = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} = 0,6. \quad \text{Άρα } \sigma = 0,6 \pm 0,3 \text{ και ο}$$

κανόνας ισχύει.

$$(2) \quad \sigma = 0,1 + 0,2 + 0,3 + \dots + 0,9 + 1,0 = 5,5$$

$$\sigma_{\max} = 6,5, \quad \sigma_{\min} = 4,5, \quad \sigma = (6,5 + 4,5)/2 = 5,5 \pm 1,0.$$

Άρα ο κανόνας δεν ισχύει.

(3) $\pi = 1,8 \times 2,0 \times 2,2 = 7,92$. Κατά τον κανόνα πρέπει να γράψουμε 7,9.

$$\pi_{\max} = 1,9 \times 2,1 \times 2,3 = 9,177 \quad \pi_{\min} = 1,7 \times 1,9 \times 2,1 = 6,783$$

$\pi = (9,177 + 6,783)/2 = 7,98 \pm 1,197$, άρα $\pi = 7,9 \pm 1,2$ και ο κανόνας δεν ισχύει.



$$(4) K_{\alpha} = 2,35 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha} = 2,629 \quad \text{κατά τον κανόνα.}$$

$$K_{\alpha}(\max) = 2,36 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha}(\min) = 2,627$$

$$K_{\alpha}(\min) = 2,34 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha}(\max) = 2,631$$

$$pK_{\alpha} = (2,627 + 2,631) / 2 = 2,629 \pm 0,002. \quad \text{Ο κανόνας ισχύει.}$$

$$(5) K_{\alpha} = 9,35 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha} = 2,029 \quad \text{κατά τον κανόνα.}$$

$$K_{\alpha}(\max) = 9,36 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha}(\min) = 2,0287$$

$$K_{\alpha}(\min) = 9,34 \times 10^{-3}, \quad pK_{\alpha}(\max) = 2,0297$$

$$pK_{\alpha} = (2,0287 + 2,0297) / 2 = 2,0292 \pm 0,0005. \quad \text{Ο κανόνας εδώ δεν ισχύει.}$$

Έπειτα από τα παραπάνω, και επειδή δεν είναι πάντοτε εύκολο να προβλέψουμε πότε ισχύουν και πότε δεν ισχύουν οι κανόνες, είναι προφανές ότι πρέπει να βρούμε έναν καλύτερο τρόπο για να παρουσιάζουμε τα αποτελέσματά μας. Βέβαια, η μαθηματική ανάλυση των εδαφών 10 και 11 μάς παρέχει τρόπους για αυστηρή ανάλυση των σφαλμάτων. Όμως, η εφαρμογή στην πράξη παρουσιάζει δυσκολίες, τουλάχιστον για τις εργαστηριακές ασκήσεις των φοιτητών. Θα δούμε τώρα έναν απλούστερο, αλλά αρκετά αυστηρό τρόπο για να υπολογίζουμε τα σφάλματα· προς τούτο, θα θεωρήσουμε ένα παράδειγμα.

Διάλυμα οξαλικού οξέος παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη 500 mL (class A, ήτοι $500 \pm 0,2 \text{ mL}$) με διάλυση 3,26 g οξέος σε νερό και συμπληρώσεως μέχρι της χαραγής. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος στους 25°C , αγνοώντας την επίδραση των συντελεστών ενεργότητας και την δεύτερη διάσταση του οξέος. Από πίνακες παίρνουμε: $M_B(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90,04$ και $K_{\alpha 1} = 0,059$ (στους 25°C).

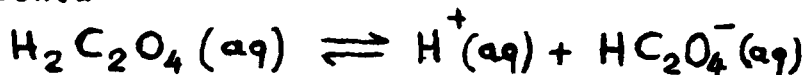


Πρώτα χρησιμοποιούμε τα δεδομένα για να υπολογίσουμε το pH , κρατώντας ενδιάμεσως περισσότερα ψηφία από όσα είναι σημαντικά.

Η αναλυτική συγκέντρωση του οξέος είναι

$$C = \frac{3,26 \text{ g}}{90,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \frac{1000 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}}{500 \text{ mL}} = 0,072412 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Από την ισορροπία



αν x είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του H^+ , οπότε και $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_{\text{aq}} = x$ και $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{aq}} = C - x$, τότε έχουμε

$$K_a = \frac{x^2}{C - x}$$

Λύνοντας την δευτεροβάθμια εξίσωση, βρίσκουμε $x = 0,042212 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, και $pH = 1,3746$.

Εν συνεχεία λύνουμε το ίδιο πρόβλημα, για να βρούμε την μέγιστη τιμή του pH που μπορούμε να πάρουμε. Προς τούτο πρέπει να πάρουμε τις μέγιστες τιμές των δεδομένων, σύμφωνα με την αβεβαιότητά τους (το σφάλμα τους). Το pH μεγιστοποιείται όταν ελαχιστοποιείται η συγκέντρωση των H^+ , ήτοι όταν ελαχιστοποιείται το K_a και η συγκέντρωση (αρχική) του οξέος. Η C ελαχιστοποιείται όταν ελαχιστοποιείται η μάζα του οξέος, μεγιστοποιείται το μοριακό βάρος του και μεγιστοποιείται ο όγκος του διαλύτη, άρα και του διαλύματος.

Οι παραπάνω μεγιστοποιήσεις είναι προτιμότερο να είναι γνωστές με ακρίβεια, όπως π.χ. ο όγκος $500 \pm 0,2$. Αν πρόκειται για δικά μας πειραματικά δεδομένα (π.χ. ζύγιση μάζας, μέτρηση θερμοκρασίας, ή όγκου κ.ο.κ.), μπορούμε σχετικά εύκολα να προσδιορίζουμε το σφάλμα (το \pm). Αν όμως τα δεδομένα δεν μας δείχνουν το σφάλμα, τότε θα πάρουμε συν-πλην μία μονάδα στο τελευταίο σημαντικό ψηφίο. Σημειωτέον ότι οι ακριβείς αριθμοί δεν μεταβάλλονται (έχουν άπειρα σημαντικά ψηφία), π.χ. ο αριθμός n στον τύπο του Nernst, $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$.

Έπειτα από τα παραπάνω, για να υπολογίσουμε το μέγιστο pH ,



θα πάρουμε τις εξής τιμές: $g = 3,25 \text{ g}$, $V = 500,2 \text{ mL}$, $MB = 90,05$ και $K_{\text{αβ}} = 0,058$. Με τις τιμές αυτές βρίσκουμε $pH(\text{max}) = 1,3779$. Κατά αντίστοιχο τρόπο, το ελάχιστο pH βρίσκεται $pH(\text{min}) = 1,3713$. Άρα $pH = (1,3779 + 1,3713) / 2 = 1,3746 \pm 0,0033$.

Από την παραπάνω συζήτηση προέκυψε και ότι μπορούμε να υπολογίζουμε μόνον την μέγιστη ή την ελάχιστη τιμή και αφαιρώντας την κατά απόλυτο τρόπο από την αρχικώς ευρεθείσα τιμή, να υπολογίζουμε το σφάλμα.

Τέλος, να έχουμε υπόψιν ότι αν συμβεί να συμπέσουν η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή (και η αρχικώς υπολογισθείσα επομένως), αυτό δεν σημαίνει κατανάγκη ότι το σφάλμα είναι μηδέν. Απλώς, κρατήσαμε στους υπολογισμούς λιγότερα ψηφία. Γι' αυτό, στην περίπτωση αυτήν, επαναλαμβάνουμε τους υπολογισμούς, κρατώντας περισσότερα ψηφία, κάτι που δεν είναι δύσκολο με τις αριθμομηχανές.



Υπολογισμός τῆς καμπύλης τῶν
ἐλαχίστων τετραγώνων

Διὰ μιᾶς σειρᾶς πειραματικῶν μετοήσεων πολλάκις ἐπιθυμοῦμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἀναλυτικὴν μορφήν τῆς συναρτήσεως $\Psi(X)$, ὅπου Ψ τὸ μετρούμενον φυσικὸν μέγεθος καὶ X μία ἀνεξάρτητος μεταβλητὴ, τὴν τιμὴν τῆς ὁποίας ὑποτίθεται ὅτι δυναμέθα νὰ καθορίσωμεν μὲ σχετικῶς μεγάλην ἀκρίβειαν, ὅπως π.χ. ὅταν X εἶναι ὁ χρόνος. Τότε διὰ μίαν σειράν τιμῶν X_1 τῆς μεταβλητῆς προσδιορίζομεν πειραματικῶς τὰς ἀντιστοιχοῦσας τιμὰς Ψ_1 τοῦ ὑπὸ μέτρησιν μεγέθους. Ἀλλὰ λόγῳ τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων αἱ προσδιοριζόμεναι τιμαὶ Ψ_1 διαφέρουν τῶν ἀκριβῶν τιμῶν $\Psi(X_1)$ κατὰ μίαν διαφορὰν $\Delta\Psi_1$ θετικὴν ἢ ἀρνητικὴν καὶ ἀγνώστου ἀπολύτου τιμῆς. Τοῦτο σημαίνει ὅτι οὐδεμίαν ἀναλυτικὴν συνάρτησιν $\Psi(X)$ εἶναι δυνατόν νὰ ἐπαληθεύεται δι' ὅλα τὰ ζεύγη τιμῶν X_1 καὶ Ψ_1 .

Ἐάν δοκιμάσωμεν μίαν συγκεκριμένην μορφήν $\Psi'(X)$ δυναμέθα δι' ἕκαστον X_1 νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ ἀντίστοιχον $\Psi'(X_1)$ καὶ τὴν διαφορὰν $\Psi_1 - \Psi'(X_1) = \Delta\Psi'_1$. Δι' ἑτέραν $\Psi''(X_1)$ θὰ ἔχομεν ὁμοίως ἄλλην σειράν διαφορῶν $\Delta\Psi''_1$ κ.ο.κ. Ποία ἐξ αὐτῶν ἔχει τὴν μεγαλύτεραν πιθανότητα ὅτι πλησιάζει πρὸς τὴν πραγματικὴν $\Psi(X)$ καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἀρχῆς τῶν "ἐλαχίστων τετραγώνων". Δι' ἑκάστην δηλ. ἐκ τῶν δοκιμαζομένων συναρτήσεων ὑπολογίζομεν ὡς εἴπομεν τὰς διαφορὰς $\Delta\Psi_1$ τὰς τετραγωνίζομεν καὶ τὰς ἀθροίζομεν, ἐπιλέγομεν δὲ ἐκείνην διὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἄθροισμα τῶν τετραγώνων αὐτῶν εἶναι ἐλάχιστον.

Συνηθεστέρα εἶναι ἡ περίπτωσης κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ $\Psi(X)$ ὑποτίθεται ὡς γραμμικὴ συνάρτησις. Ὄταν δηλ. μεταξύ πειραματικῶν σημείων θέλομεν νὰ χαράξωμεν τὴν πιθανοτέραν εὐθεῖαν γραμμὴν. Ἐάν τοῦτο ἐπιχειρηθῇ νὰ γίνῃ ἐμπειρικῶς, ἡ θέσις τῆς εὐθείας θὰ εἶναι διάφορος διὰ διαφόρους σχεδιαστάς. Ἀντικειμενικῶς ὅμως ἡ εὐθεῖα αὕτη εἶναι ἀπολύτως ὠρισμένη, ἐάν ὑπολογισθῇ οὕτως, ὥστε τὸ $\Sigma\Delta\Psi_1^2$ νὰ εἶναι ἐλάχιστον, ὡς ἐξῆς:

Ἡ θέσις τῆς εὐθείας ὁρίζεται ὑπὸ τῶν παραμέτρων α καὶ β
ὡς
$$\Psi = \alpha + \beta X \quad (1)$$

Ἡ (1) δὲν ἐπαληθεύεται ὑπὸ τῶν Ψ_1 διότι

$$\Psi_1 = \alpha + \beta X_1 + \Delta\Psi_1 \quad (1 = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$



Προφανώς έχουμε n σχέσεις της μορφής (2), όσα και τα σημεία μετρήσεως. Αυτά γράφονται

$$\Delta\Psi_1 = \Psi_1 - \alpha - \beta X_1$$

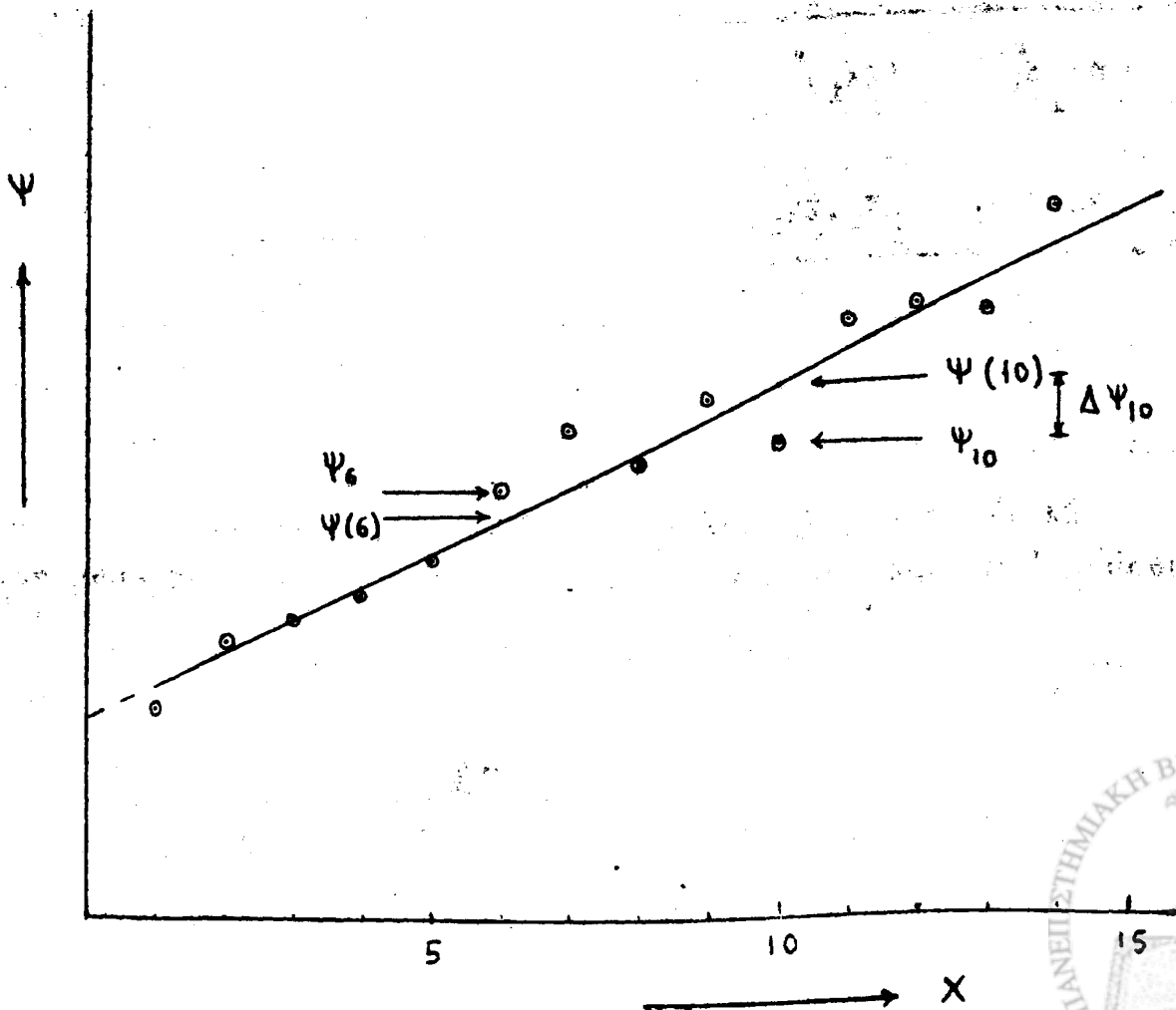
και
$$\sum_1 (\Delta\Psi_1)^2 = \sum_1 (\Psi_1 - \alpha - \beta X_1)^2 \quad (3)$$

Ήδη έχουμε μίαν συνάρτησιν, τήν (3), τήν οποίαν θέλομεν νά ελαχιστοποιήσωμεν ως πρός α και ως πρός β . Επομένως, μηδενίζομεν τής αντίστοιχους μερικὰς παραγώγους αὐτῆς ως πρός α και β :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_1 (\Delta\Psi_1)^2 = \sum_1 [2(\Psi_1 - \alpha - \beta X_1) \cdot (-1)] \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_1 (\Delta\Psi_1)^2 = \sum_1 [2(\Psi_1 - \alpha - \beta X_1) \cdot (-X_1)] \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_1 (\alpha + \beta X_1 - \Psi_1) &= 0 \\ \sum_1 (\alpha X_1 + \beta X_1^2 - X_1 \Psi_1) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$



$$\left. \begin{aligned}
 n\alpha + \beta \sum_i X_i - \sum_i \Psi_i &= 0 \\
 \alpha \sum_i X_i + \beta \sum_i X_i^2 - \sum_i X_i \Psi_i &= 0
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned}
 n\alpha + \beta \sum_i X_i &= \sum_i \Psi_i \\
 \alpha \sum_i X_i + \beta \sum_i X_i^2 &= \sum_i X_i \Psi_i
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Ὡστε ἐν τέλει ζητοῦμεν τὰς τιμὰς τῶν ἀγνώστων α καὶ β αἱ ὁποῖαι συναληθεύουν τὸ σύστημα τῶν ἐξισώσεων (6):

$$\alpha = \frac{\begin{vmatrix} \sum_i \Psi_i & \sum_i X_i \\ \sum_i X_i \Psi_i & \sum_i X_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum_i X_i \\ \sum_i X_i & \sum_i X_i^2 \end{vmatrix}}, \quad \beta = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum_i \Psi_i \\ \sum_i X_i & \sum_i X_i \Psi_i \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \sum_i X_i \\ \sum_i X_i & \sum_i X_i^2 \end{vmatrix}}$$

$$\alpha = \frac{\sum_i \Psi_i \cdot \sum_i X_i^2 - \sum_i X_i \cdot \sum_i X_i \Psi_i}{n \cdot \sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{n \cdot \sum_i X_i \Psi_i - \sum_i X_i \cdot \sum_i \Psi_i}{n \cdot \sum_i X_i^2 - (\sum_i X_i)^2} \quad (8)$$

Ἀριθμητικὸν παράδειγμα.

Ἐκ τῶν τιμῶν X_i καὶ Ψ_i τοῦ πίνακος μετρήσεων νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ παράμετροι α καὶ β τῆς ὑπ' αὐτῶν ὀριζομένης εὐθείας.



Ψ_i	X_i	X_i^2	$X_i\Psi_i$	i
1,24055	5	25	6,20275	1
1,20952	15	225	18,14280	2
1,17898	25	625	29,47450	3
1,15076	35	1225	40,27660	4
1,11727	45	2025	50,27715	5
1,08636	55	3025	59,74980	6
1,05308	65	4225	68,45020	7
1,02119	75	5625	76,58925	8
0,98677	85	7225	83,87645	9
0,95904	95	9025	91,10880	10
0,92428	105	11020	97,04940	11
0,89763	115	13220	103,22745	12
0,86332	125	15620	107,91500	13
$\Sigma\Psi_i = 13,68875$	$\Sigma X_i = 845$	$\Sigma X_i^2 = 73110$	$\Sigma X_i\Psi_i = 832,34005$	$n=13$

$$\alpha = \frac{\Sigma\Psi_i \cdot \Sigma X_i^2 - \Sigma X_i \cdot \Sigma X_i\Psi_i}{n \cdot \Sigma X_i^2 - (\Sigma X_i)^2} = \frac{13,69 \cdot 73110 - 845 \cdot 832,34}{13 \cdot 73110 - (845)^2} = \frac{297548,6}{236430} = 1,2585$$

$$\beta = \frac{n \cdot \Sigma X_i\Psi_i - \Sigma X_i \Sigma\Psi_i}{n \cdot \Sigma X_i^2 - (\Sigma X_i)^2} = \frac{13 \cdot 832,340 - 845 \cdot 13,68875}{13 \cdot 73110 - (845)^2} \Rightarrow$$

$$\beta = \frac{-662,58}{236430} = -2,8 \times 10^{-3}$$



V. ΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΠΕΡΙΛΗΨΕΙ

1. Α Ε Ρ Ι Α

1α. Νόμος του Αβογαδρό

Έντός φιάλης χωρητικότητας περίπου 500 cm^3 εισάγονται υπό σταθεράν θερμοκρασίαν και πίεσιν (περιβάλλοντος) διάφορα αέρια γνωστού μοριακού βάρους (H_2 , N_2 και CO_2) και άγνωστου ως π.χ. υγραέριον. Έκάστοτε ή φιάλη κλείεται και ζυγίζεται δι' άκριβοῦς αναλυτικού ζυγοῦ. Αποδεικνύεται ότι, ως προβλέπει ό νόμος του Αβογαδρό, ή διαφορά βάρους, $\Delta B = B_a - B_u$, τής φιάλης μετά του περιεχομένου υδρογόνου, B_u , από του βάρους τής όταν περιέχει έν άλλο αέριον, B_a , είναι γραμμική συνάρτησις του μοριακού βάρους του αερίου αυτού διότι τά P, V και T είναι σταθερά. Ως γνωστόν θεωρείται τό μορ. βάρος του H_2 ($=2,016$). Έκ του σχηματιζομένου διαγράμματος δύναται νά υπολογισθῆ ή τιμή τής R .

Έκ του βάρους τής φιάλης όταν περιέχη αέρα ή άλλο άγνωστον αέριον ή μεῖγμα αερίων εύρίσκεται τό μοριακόν βάρος του άγνωστου ή τό φαινομ.μορ. βάρος του μεΐγματος.



1β Προσδιορισμός μοριακού βάρους υγρῶς πτητικῆς ούσας κατά Victor - Meyer.

Ἐντὸς λεπτοτολχοῦ σωληνίσκου συντετηγμένου κατὰ τὰ ἄκρα φέρεται προζυγισμένη ποσότης υγρῶς ούσας* (m =περίπου 0,05-0,1 γραμμ. ἤτοι 1 ἕως 2 σταγόνες). Ὁ σωληνίσκος εἰσάγεται ἐντὸς τῆς συσκευῆς V. Meyer εἰς περιβάλλον κατὰ 20-50° C ἄνω τοῦ σημείου ζέσεως τῆς ούσας. Εἰς ωρισμένην στιγμήν προκαλεῖται θραῦσις τοῦ σωληνίσκου καὶ ἐπομένως ἀπότομος ἐξατμισίς τῆς ούσας. Οἱ ἀτμοὶ τῆς ούσας ἐκτοπίζουσι ὄγκον θερμοῦ ἀέρος περιέχοντα ἴσον ἀριθμὸν moles. Ἐκεῖνος ἐν σειρά ἐκτοπίζει ἄλλον ὀλιγώτερον θερμὸν ἀέρα κ.ο.κ. μέχρι τοῦ ἔξω ἄκρου τῆς συσκευῆς. Ὁ ἐξ αὐτοῦ ἐξερχόμενος ἀήρ εὐρίσκεται ἤδη εἰς θερμοκρασίαν δωματίου. Μετρεῖται ὁ ὄγκος του καὶ ἡ θερμοκρασία καὶ ἡ πίεσις. Ἐξ αὐτῶν καὶ ἐκ τῆς m ὑπολογίζεται τὸ μορ. Βᾶρος τῆς ούσας διὰ τῆς καταστατικῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀέρου.

* Ἡ μέθοδος συνιστᾶται διὰ πτητικᾶς ούσας.

1γ. Πτητικότης ἀερίου (fugacity)

Ἀναπτύσσεται ὁ θεωρητικὸς τρόπος ὑπολογισμοῦ τῆς πτητικότητος ἐνός πραγματικοῦ ἀερίου ἐκ τῶν πειραματικῶν τιμῶν τοῦ παράγοντος συμπιεστότητος $Z = PV/RT$. Αἱ τιμαὶ τοῦ Z λαμβάνονται ἐκ τῆς βιβλιογραφίας καθ' ὑπόδειξιν τοῦ ἐπιβλέποντος Προσωπικοῦ.



2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

2α Θερμότητας καύσεως

Έντός θερμιδομετρικῆς ὀβίδος εἰσάγεται δισκίον τῆς οὐσίας (μεγέθους ὡς μῖα ἀσπιρίνη) καὶ ὀξυγόνον ὑπὸ πίεσιν. Ἡ ὀβίς τοποθετεῖται ἐντός θερμιδομέτρου περιέχοντος ὕδωρ συνήθους θερμοκρασίας. Τὸ θερμιδομέτρον τοῦ ἐπιτρέπει τὴν ἀνάγνωσιν τῆς θερμοκρασίας μὲ σφάλμα $\pm 0,005^{\circ}$. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς ἰσοροπίας προκαλεῖται ἀνάφλεξις τῆς οὐσίας, δι' ἠλεκτρικῆς πυρακτώσεως σύρματος ἐν ἐπαφῇ πρὸς αὐτήν. Ἡ θερμοκρασία τοῦ θερμιδομέτρου ἀυξάνεται κατὰ $1-2^{\circ}\text{C}$ καὶ ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ εἶναι γνωστῆ. Ὑπολογίζεται ἡ θερμότης καύσεως τῆς οὐσίας. Ἡ μέθοδος καὶ τὸ ὄργανον εἶναι στάνταρ.



2B ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΟΥΝ ΣΤΙΧΘΕΡΩΣ ΠΙΕΣΕΩΣ.

Τοῦτο συνίσταται ἐκ δύο ποτηρίων 600 ml καὶ 1000ml, τὰ ὅποια εἶναι τοποθετημένα τὸ ἓν ἐντὸς τοῦ ἄλλου. Εἰς τὸ ἐσωτερικὸν εἰσάγονται περίπου 200 ml ὕδατος ἔχοντος ἐν διαλύσει τὴν μίαν ἐκ τῶν δύο οὐσιῶν (π.χ. NaOH). Ἡ ἑτέρα οὐσία (π.χ. HCl) μετράται ἀκριβῶς διὰ σιφώνιου (20-50 ml) εἰσάγεται ἐντὸς λεπτοτοίχου σφαιρικῆς φιάλης μέ λεπτόν καὶ μακρὸν λαιμόν καὶ τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ πρώτου διαλύματος στηριζομένη εἰς τὸ κάλυμμα τοῦ θερμιδομέτρου. Δι' ἑτέρας ὀπῆς τοῦ καλύμματος διέρχεται τὸ στέλεχος ἀκριβοῦς θερμομέτρου ($\pm 0,005^\circ \text{C}$). Τὸ διάλυμα τοῦ θερμιδομέτρου (π.χ. τὸ NaOH) ἀναδεύεται σταθερῶς διὰ περιστρεφομένου μαγνήτου καὶ ἡ θερμοκρασία του παρακολουθεῖται καὶ καταγράφεται. Ἀφοῦ ἀποκατασταθῆ θερμικὴ ἰσοροπία μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων, ἤτοι μετὰ 10 λεπτά περίπου, θραύεται ἡ λεπτότοιχος φιάλη διὰ πίεσεως αὐτῆς εἰς τὸν πυθμένα τοῦ θερμιδομέτρου*, ὅπότε λαμβάνει χώραν ταχεῖα ἀντιδράσεις (ἐνταῦθα ἐξουδετέρωσις) καὶ τὸ θερμιδομετρον ἀνέρχεται κατὰ ὀλίγα δέκατα τοῦ βαθμοῦ (ΔT_1). Ἐξ αὐτῆς τῆς διαφορᾶς θερμοκρασίας (ΔT_1) καὶ ἐκ τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ θερμιδομέτρου μετὰ τῶν περιεχομένων, Cp, ὑπολογίζεται ἡ ἐκλυθεῖσα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θερμότης Q. Τὴν δὲ Cp μετροῦμεν ἀμέσως διὰ προσθήκης τεμαχίου πάγου ἀκριβῶς ζυγισμένου (3-5 gr) τὸ ὅποῖον προκαλεῖ πτώσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ ΔT_2 (λαμβάνεται ὡς γνωστὴ ἡ λαμβάνουσα θερμότης τήξεως τοῦ πάγου). Ἐκ μετρήσεως τῆς θερμότητος ἐξουδετερώσεως τοῦ NaOH ἀφ' ἑνὸς μὲν ὑπὸ ἰσχυροῦ ὀξεόσ (HCl) ἀφ' ἑτέρου δὲ ὑπὸ ἀσθενοῦς ὑπολογίζομεν τὴν θερμότητα διαστάσεως τοῦ ἀσθενοῦς ὀξεόσ.

*Τὴν λεπτότοιχον φιάλην ἀντιδράσεως κατασκευάζουν ἐκάστοτε οἱ ἴδιοι οἱ ἀσκούμενοι διὰ προσφυσήσεως τοῦ τετηγμένου ἄκρου ὑαλίνου σωλήνος διαμέτρου περ. 1 cm καὶ μήκους περ. 20cm.



2γ Προσδιορισμός τῆς θερμότητας διαλύσεως ἁλατος

Ἡ μέτρησης τῆς θερμότητας μιᾶς ταχεῖας ἀντιδράσεως γίνεται ἐπίσης καὶ δι' αὐτομάτου θερμιδομέτρου. Τοῦτο διαφέρει τοῦ προηγουμένου κυρίως κατὰ τὸ ὅτι ἡ θερμοκρασία καταγράφεται αὐτομάτως καὶ ἡ φιάλη ἀντιδράσεως δὲν καταστρέφεται ἀλλὰ ἐπαναχρησιμοποιεῖται. Αὕτη εἶναι κατασκευασμένη ἐκ πλαστικοῦ ὑλικοῦ καὶ ὁ πυθμῆνας τῆς δύναται νὰ ἀνοίξη εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν στιγμήν διὰ καταλλήλου μηχανισμοῦ ὥστε νὰ γίνῃ ἡ ἀντίδρασις. Οἱ ἀσκούμενοι μετροῦν τὴν θερμότητα διαλύσεως ἐνύδρου καὶ ἀνύδρου τινὸς ἁλατος καὶ ὑπολογίζουν τὴν θερμότητα ἐνυδατώσεώς του.

2δ. Μερικὸς μοριακὸς ὄγκος

Ἀναπτύσσονται αἱ ὑπὸ τῆς φυσικοχημείας διδασκόμεναι μέθοδοι ὑπολογισμοῦ τοῦ μοριακοῦ ὄγκου ἐνός συστατικοῦ εἰς μείγμα δύο ὑγρῶν ἐκ τῆς πυκνότητος αὐτοῦ. Οἱ φοιτηταί μετροῦν μέ λύκηθον ἀκριβείας τὴν πυκνότητα εἰς μίαν μόνον ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν.

Τὰς τιμὰς πυκνότητος εἰς ὅλας τὰς λοιπὰς ἀναλογίας λαμβάνουν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας. Ἐξ' αὐτῶν δέ ὑπολογίζουν τὸν μερικόν μορ. ὄγκον τῶν συστατικῶν εἰς ὅλας τὰς ἀναλογίας.



3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ

3α Τάσις ατμών. Ίσοτασισκοπίον.

Μετράται ή τάσις ατμών μιᾶς ὑγρᾶς ούσιᾶς εἰς διαφόρους θερμοκρασίας (30° - 100° C) καί διά τῆς δεούσης θεωρητικῆς ἐπεξεργασίας τῶν μετρήσεων ὑπολογίζεται ή λανθάνουσα θερμότης ἐξατιλίσεώς της. Ἡ ούσιᾶ εἰσάγεται ἐντός ὑοειδοῦς σωλήνος (ἰσοτασισκοπίον) τοῦ ὁποῦ τοῦ ἔν ἄκρον εἶναι κλειστόν τό δέ ἕτερον συνδέεται μέ συνδεσμολογίαν παραγωγῆς κενοῦ. Τό ἰσοτασισκοπίον βυθίζεται ἐντός θερμοστάτου μεταβλητῆς θερμοκρασίας. Εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν μετρήσεως τό κενόν εἰς τήν συσκευήν ρυθμίζεται τόσον ὥστε νά ἰσοῦται μέ τήν τάσιν ατμών τῆς ούσιᾶς. Τοῦτο συμβαίνει ὅταν τό ὕψος τοῦ ὑγροῦ εἰς τά δύο σκέλη τοῦ ἰσοτασισκοπίου εἶναι τό αὐτό, καθόσον εἰς τό τυφλόν σκέλος ὁ χῶρος ὑπεράνω τοῦ ὑγροῦ περιέχει προφανῶς, μόνον ἀτμούς τῆς ἰδίας ούσιᾶς καί ὑπό πρῆσιν ἴσην μέ τήν τῆς συνδεσμολογίας κενοῦ. Ἡ πρῆσις αὕτη μετράται διά μανομέτρου ὑδραργυρικοῦ προσηρμοσμένου εἰς οἰονδήποτε σημεῖον.



3B. Κλασματική απόσταξις. - Αζεοτροπικά.

Καταστρώνεται τὸ διάγραμμα ἰσορροπίας ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως μετγματος ἐκ δύο ὑγρῶν οὐσιῶν: σύστασις ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως εἰς ἑκάστην θερμοκρασίαν ζέσεως ὑπὸ σταθερὰν πρῆσιν. Ἐντὸς κλασματῆρος συνδεομένου μετὰ καθέτου ψυκτῆρος εἰσάγεται μετγμα ἐκ δύο οὐσιῶν καὶ φέρεται εἰς βρασμόν. Ἀφοῦ σταθεροποιηθῆ ἡ ἔνδειξις τοῦ θερμομέτρου μεταβάλεται ἡ κλίσις τοῦ ψυκτῆρος καὶ λαμβάνεται δεῖγμα τῆς (ὑγροποιημένης) ἀερίου φάσεως. Ἐπίσης λαμβάνεται δεῖγμα καὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Κατόπιν προστίθεται ὀλίγη ποσότης ἐκ τοῦ ἑνὸς συστατικοῦ εἰς τὸν κλασματῆρα οὕτως ὥστε νὰ μεταβληθῆ ὀλίγον ἡ σύστασις καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτὴ ἐργασία (ζέσις καὶ δειγματοληψία) ἕως ὅτου καλυφθῆ ὅλη ἡ περιοχὴ 0-100%. Ἡ σύστασις τῶν δειγμάτων προσδιορίζεται κατόπιν διὰ μετρήσεως τοῦ δείκτου διαθλάσεως αὐτῶν ἐκ διαγράμματος δεικνύοντος τὸν δ. διαθλάσεως συναρτήσῃ τῆς συστάσεως.



3γ. Απόσταξις μεθ' υδρατμῶν.

Ἰγρὰ οὐσία ἀδιάλυτος εἰς ὕδωρ ἀποστάζεται μεθ' υδρατμῶν ἐντὸς συνήθους συσκευῆς (ἀτμοπαγωγὸς-κλασματῆρ-ψυκτῆρ). Διὰ καταλλήλως προσηρμοσμένου εἰς τὸν κλασματῆρα θερμομέτρου εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῇ ἡ διαφορά τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ διφασικοῦ μείγματος ἀπὸ τοῦ σ.ζ. τοῦ καθαροῦ ὕδατος. Σημειοῦται ἐπίσης ἡ βαρομετρικὴ πίεσις. Λαμβάνονται τρεῖς δείγματα ἀποσταγμάτων τὰ ὅποια ἀφίονται πρὸς διαχωρισμὸν ἐντὸς ὀγκομετρικῶν κυλίνδρων. Οὕτω προσδιορίζεται ὁ λόγος τῶν ὀγκῶν ὕδατος-οὐσίας εἰς τὸ ἀποσταγμα καὶ ἐκ τῶν λοιπῶν δεδομένων ὑπολογίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς οὐσίας.



36 Θερμική ανάλυσις ιηγμάτων. Εύτηκτικά.

Ἐντός σειρᾶς μεγάλων δοκιμαστικῶν σωλῆνων παρασκευάζομεν μείγματα (20-50 gr ἕκαστον) ἐκ οὗο στερεῶν οὐσιῶν (ἐνταῦθα ναφθαλίνη καὶ βενζοϊκόν ὀξύ) διαφόρου συστάσεως, ἀπὸ 0 ἕως 100% ἀνά 10%. Προκαλοῦμεν τὴν τήξιν αὐτῶν θερμαίνοντες δι' ἐλαιολούτρου καὶ κατόπιν εἰσάγομεν θερμόμετρον καὶ τὰ ἀφήνομεν νά ψυχθοῦν βραδέως σημειοῦντες τὴν πορείαν τῆς θερμοκρασίας μέχρι στερεοποιήσεως. Καταστρώνομεν τὰ διαγράμματα ψύξεως, θερμοκρασία-χρόνος, καὶ ἐκ τῶν σημείων ἀσυνεχέως αὐτῶν, προσδιορίζομεν δι' ἕκαστην σύνθεσιν τὰς θερμοκρασίας ἐμφάνσεως νέας φάσεως. Ἐξ αὐτῶν καταστρώνομεν τὸ διάγραμμα φάσεων καὶ ἀποφαινόμεθα εἰς ποῖαν κατηγορίαν ἀνήκει.

3ε. Διαφορική θερμική ανάλυσις (D.T.A.)

ἠρησιμοποιεῖται αὐτόματον καὶ αὐτογραφικόν ὄργανον D.T.A. καὶ παρακολουθοῦνται δι' αὐτοῦ αἱ μεταβολαὶ τᾶς ὀποίας ὑφίσταται μία στερεά οὐσία (ἢ μείγμα ἐκ οὗο) κατὰ τὴν βραδεῖαν θέρμανσιν τῆς κατὰ τὴν τυποποιημένην μέθοδον D.T.A.



3στ. Συντελεστής κατανομής

Κατανομή κατ'άντιρροήν

Οι άσκούμενοι προσδιορίζουν τόν συντελεστήν κατανομής δύο ούσιών (κεχωρισμένως) μεταξύ δύο διαλυτών. Κατόπιν τούς δίδεται υπό τοῦ Προσωπικοῦ ὡς θεωρητικόν πρόβλημα νά ὑπολογίσουν τόν διαχωρισμόν ὠρισμένων (άρχικῶς άνεμειγμένων) ποσοτήτων ἐκ τῶν ιδίων ούσιών μετά ἀπό ὠρισμένον ἀριθμόν ἐκχυλίσεων μέ τήν τεχνικήν τῆς άντιρροῆς (counter current distribution).

3ζ. Τριγωνικά διαγράμματα φάσεων.

Εἰς σειράν ἐκ 10 περίπου κωνικῶν φιαλῶν εἰσάγονται μείγματα αἰθέρος- ὕδατος (ἢ άλλων μή πλήρως άναμειξίμων ούσιών) διαφόρων ἀναλογιῶν 1+9 ἕως 9+1 καί άναταράσσονται.

Ἐν συνεχείᾳ εἰς ὄσα ἐξ αὐτῶν ἐμφανίζονται θολά (σημεῖον ὑπάρξεως δύο φάσεων) προστίθεται στάγδην διά προχοῦδας ἕν τρίτον ὕγρον, τό ὁποῖον εἶναι πλήρως άναμειξιμον μέ τά δύο πρῶτα (π.χ. μεθανόλη). Ἡ προσθήκη ἐξακολουθεῖ μέχρις ὄτου τό μείγμα διαυγασθῆ (μία φάσις).

Σημειοῦται ἡ σύστασις τοῦ μείγματος καί εἰσάγεται ὡς σημεῖον γραμμῆς διαχωρίζουσης τās περιοχάς μιᾶς καί δύο φάσεων εἰς τό κατάλληλον τριγωνικόν διάγραμμα φάσεων.



4. ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

4α. Ὄσμ. πίεσις . -

4β. Ζεσισκοπία.

Χρησιμοποιεῖται ἀπλῆ σχετικῶς μέθοδος προσδιορισμοῦ σημείων ζέσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων. Ὁ βρασμός τοῦ διαλύτου καί τοῦ διαλύματος γίνεται ἐντός σφαιρικῆς διλάτου φιάλης. Ὁ πλάγιος λαιμός συνδέεται μέ ψυκτῆρα ἐπαναρροῆς. Διὰ τοῦ κεντρικοῦ λαιμοῦ διέρχεται τό ἄκρον ἀκριβοῦς θερμομέτρου ἢ λεκάνη τοῦ ὁποῦ βυθίζεται ἐντός τοῦ ζέοντος ὑγροῦ. Τό φαινόμενον τῆς ὑπερζέσεως ἀποφεύγεται λείαν ἱκανοποιητικῶς διὰ τῆς εἰσαγωγῆς ἰχνῶν ἀφρίζουσης τινός οὐσίας εἰς τά ὑπό μελέτην διαλύματα. Οὕτω τά σημεῖα ζέσεως λαμβάνονται μέ ἀκρίβειαν $\pm 0.005^{\circ}\text{C}$ (Beckmann).

Εἰσάγονται πρῶτον περίπου 50 ml διαλύτου ἐντός τῆς φιάλης καί ζυγίζονται. Τίθενται εἰς βρασμόν μέχρι σταθεροποιήσεως τοῦ θερμομέτρου καί κατόπιν ρίπτονται διὰ τοῦ κατακορύφου ψυκτῆρος δισκία τῆς οὐσίας ἀκριβῶς ζυγισμένα καί λαμβάνεται ὁμοίως ἐκάστοτε τό σημεῖον ζέσεως. Ἡ οὐσία εἶναι γνωστός ἠλεκτρολύτης. Ὑπολογίζεται ὁ συντελεστής τοῦ van t'Hoff.



4γ. Κρυοσκοπία

Α. Κρυοσκοπία υδατικών διαλυμάτων.

Προσδιορίζονται τὰ σημεία τήξεως τοῦ ὕδατος καὶ οὐο ἢ τριῶν διαλυμάτων οιαφδρου συγκεντρώσεως μίας ἀγνώστου ούσιᾶς, τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος. Ἡ μέτρησις γίνεται ἐντὸς ὑαλίνου σωλῆνος εἰς τὸν ὁποῖον εἰσάγομεν πρῶτον 20 ml H_2O , τὸ ἄκρον θερμομέτρου Beckmann καὶ αὐτόματον ἀνακινήτηρα. Ὁ σωλῆν αὐτὸς μετὰ τῶν περιεχομένων του εἰσάγεται εἰς ψυκτικὸν μείγμα (παγοτρίμματα καὶ $NaCl$ ἔμπορου) θερμοκρασίας ὀλίγων βαθμῶν κάτω τοῦ $0^{\circ}C$. Κατόπιν ὑπὸ συνεχῆ καὶ ὁμαλῆν αὐτόματον ἀνακίνησιν παρακολουθεῖται ἡ θερμοκρασία του (ἀνά 30 sec ἢ συχνότερον) μέχρι σχεδὸν πλήρους στερεοποιήσεως. Κατασφώνεται τὸ διάγραμμα ψύξεως εἰς τὸ ὁποῖον φαίνεται σαφῶς τὸ σημεῖον πήξεως. Ἐν συνεχεῖα προστίθεται ζυγισμένη ποσότης τῆς ἀγνώστου ούσιᾶς ὑπὸ μορφήν δισκίων καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ μέτρησις τοῦ σημείου τήξεως τοῦ διαλύματος μεθ' ἐκάστην προσθήκην καὶ κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον. Αἱ θερμοκρασίαι προσδιορίζονται μὲ ἀκρίβειαν $\pm 0,005^{\circ}$

Β. Κρυοσκοπία μὲ διαλύτην βενζόλιον.

Ἡ ἐργασία γίνεται γενικῶς ὡς ἀνωτέρω, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ὡς διαλύτης τίθεται βενζόλιον καὶ ὡς ψυκτικὸν μείγμα χρησιμοποιοῦνται ἀπλῶς τὰ παγοτρίμματα ἄνευ $NaCl$ διότι τὸ σ.τ. τοῦ βενζολίου εἶναι $+5,5^{\circ}C$.

Γ. Μέθοδος Rast (μὲ διαλύτην καμφοράν).

Ἐντὸς λεπτοτοίχου προεζυγισμένου σωληνίσκου εἰσάγονται καὶ ζυγίζονται 0,3 ἕως 0,5g τῆς ἀγνώστου ούσιᾶς καὶ 10-20 g καμφορᾶς. Κατόπιν τὸ μείγμα συντήκεται ὁμογενοποιεῖται καὶ ψύχεται. Ἐξ αὐτοῦ (καὶ ἐξ ἄλλων παρομοίων) λαμβάνεται δείγμα ἐντὸς τριχοειδοῦς σωλῆνος καὶ προσδιορίζεται τὸ σημεῖον τήξεώς του διὰ σωλῆνος Thiele μὲ κοινὸν θερμομετρον.

Μὲ γνωστὴν τὴν κρυοσκοπικὴν σταθεράν τῆς καμφορᾶς ὑπολογίζεται τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς ἀγνώστου ούσιᾶς.



46. Συντελεσταί ένεργότητος
είς ύγρά μείγματα.

Όρίζεται τό Χημικόν Δυναμικόν καί αί σχετικαί έννοιαι. Δεικνύεται πώς είναι δυνατόν νά μετρηθῆ ὁ συντελεστής ένεργότητος ένός ήλεκτρολύτου έκ μετρήσεων ή.έ.δ. καταλλήλου γαλβανικοῦ στοιχείου ή έκ μετρήσεων κρουσκοπικῶν ή ζεσισκοπικῶν ὡς επίσης καί πώς ύπολογίζεται ή ένεργότης ένός συστατικοῦ έκ τῆς γνωστῆς ένεργότητος τοῦ έτέρου τῆ βοθηεία της σχέσεως G.-D. Ὡς δεδομένα οἱ άσκούμενοι δέν χρησιμοποιοῦν τάς ίδίας αὐτῶν μετρήσεως (άπό άλλας άσκήσεις) αλλά λαμβάνου σειράς τιμῶν e.m.f., ΔT_f , ΔT_b κλπ. έκ τῆς βιβλιογραφίας, τῆ ύποδείξει τοῦ Προσωπικοῦ.



5. ΙΟΝΤΙΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ

5α. Πεχάμετρον.

Χρησιμοποιεῖται πεχάμετρον ἀπ' εὐθείας ἀναγνώσεως ± 0.1 μον. pH, με ἤλεκτροδία ἐξ ὑάλου καὶ καλομέλανος. Πρῶτον γίνεται ρύθμισις τοῦ ὄργανου διὰ προτύπου ρυθμιστικοῦ διαλύματος καὶ μετᾶται τὸ pH ἐνδὸς ἀγνώστου διαλύματος. Δεύτερον, ἐντὸς ποτηρίου τῶν 600 ml εἰσάγονται 10 ml διαλύματος CH_3COOH (ἀγνώστου τίτλου) καὶ 200 ml ὕδατος καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν ὀγκομετροῦνται διὰ NaOH γνωστοῦ τίτλου ὑπὸ σύγχρονον παρακολούθησιν τοῦ pH μέχρι τῆς τιμῆς $\text{pH} = \text{περ.} 9$ (ἀκριβῆς ἐξουδετέρωσις). Ὑπολογίζεται ἡ ἀκριβῆς συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος CH_3COOH .

Τρίτον: Ἀκριβῶς ζυγισμένη ποσότης στερεοῦ τινὸς κρυσταλλικοῦ ὀξεόσ (0.8 - 1.0 g) διαλύεται εἰς 200 ml H_2O καὶ ὀγκομετρεῖται ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν διὰ $\text{N}/10$ NaOH . Μεθ' ἐκάστην προσθήκην σημειοῦται τὸ pH καὶ καταστρώνεται ἡ καμπύλη πεχαμετρικῆς ὀγκομετρήσεως. Ἐξ αὐτῆς συναγεται ἐὰν τὸ ἀγνώστον ὀξύ εἶναι μονο- ἢ διβασικόν αἱ τιμαὶ τῶν σταθερῶν διαστάσεώς του καὶ τὸ μοριακὸν του βάρος.



6α. Προσρόψεις

Μελετάται η προσρόψεις οξικού οξέος υπό ένεογου άνθρακος διά τιτλοοπήσεως τοῦ οιαλύματος διά Ν/10 ΝΑΟΗ πρό καί μετά τήν προσθήκην τοῦ προσροφητικοῦ καί έπαληθεύεται η σχετική θεωρία.

6β. Κολλοειδή.

Παρασκευάζεται ένα κολλοειδές διάλυμα καί τίθεται πρός καθαρισμόν διά διακυδήσεως. Έτερον κολλοειδές διάλυμα (καθαρισθέν ήδη) τίθεται έντός υοειδοῦς σωλήνος καί υποβάλλεται είς ήλεκτροφόρσιν, πρός έξακρίβωσιν τοῦ είδους τοῦ ήλεκτρικοῦ φορτίου (+ ή -) τῶν κολλοειδῶν σωματιδίων. Τό αὐτό διάλυμα υποβάλλεται έπίσης καί είς κροκίδωσιν υπό διαφόρου σθένους ίδντων (π.χ. Na^+ , Ca^{++} , Al^{+++} ή Cl^- , SO_4^{--} καί PO_4^{--}) είς μίαν περιοχήν συγκεντρώσεων (3M έως πολύ άραιά) διά νά φανή ότι ή κρικοδωτική ικανότης τῶν κολλοειδῶν ίδντων είναι σχετικῶς πολύ μεγαλύτερα.



7. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

7α. Πηγές συνεχούς ρεύματος.

Οι ασκούμενοι εξοικειούνται με την σύστασιν και λειτουργίαν των ηλεκτρικών στοιχείων και των συσσωρευτών.

7β. Άγωγιμότης ηλεκτρολυτών.

Ἐξ ἑκάστου ἠλεκτρολύτου (HCl, NaCl κλπ.) παρασκευάζεται σειρά διαλυμάτων ἀπὸ κανονικοῦ μέχρι μεγάλης ἀραιώσεως. Ἐκάστου διαλύματος μετᾶται ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Ἡ μέτρησις γίνεται ἐντὸς εἰδικῆς κυψελίδος φεροῦσης ἠλεκτρόδια ἐκ λευκοχρῦσου εἰς σταθερὰν θέσιν. Τὰ ἠλεκτρόδια συνδέονται μετὰ ἀγωγιμόμετρον ἀκριβείας, τὸ ὁποῖον παρέχει τὴν ἀγωγιμότητα ($1/R$) τῆς κυψελίδος μετὰ τοῦ ἑκάστοτε διαλύματος ὕπολογίζεται κατόπιν ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης Λ , καὶ ἐκ σχετικοῦ διαγράμματος διὰ προεκβολῆς ἡ Λ^∞ εἰς ἀπειρον ἀραιώσιν. Δεικνύεται ὅτι ἡ προεκβολὴ αὕτη εἶναι δυνατὴ δι' ἰσχυροῦς ἠλεκτρολύτας (HCl, NaCl καὶ CH_3COONa) ἀλλὰ ὄχι δι' ἀσθενεῖς ὡς τὸ CH_3COOH . Ἡ Λ^∞ τοῦ CH_3COOH ὑπολογίζεται ἐκ τῶν Λ^∞ τῶν ἄλλων τριῶν (ἰσχυρῶν) ἠλεκτρολυτῶν. Ἐξ αὐτῆς καὶ τῆς Λ εἰς συγκεκριμένην συγκέντρωσιν ὑπολογίζεται ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος.



7γ. Νόμοι του Faraday

Ήλεκτρολύσεις.-

α.- Κουλόμετρον. Χρησιμοποιείται άπλοῦν κύκλωμα περιλαμβάνον ἐν σειρᾷ πηγὴν χαμηλῆς (συνεχοῦς) τάσεως, μιλιαμπερόμετρον, κουλόμετρον χαλκοῦ καί ρυθμιστικὰς ἀντιστάσεις χονδροειδῆ καί λεπτήν. Ρυθμίζεται σταθερὰ ἐνδείξεις τοῦ mA-μέτρου (i) καί ἡ ἠλεκτρόλυσις συνεχίζεται ἐπὶ 1 περ. ὥραν. Μετὰ τὴν διακοπὴν τοῦ ρεύματος ἡ κάθοδος τοῦ κουλομέτρου ζυγίζεται ἐκ δέ τῆς διαφορᾶς τοῦ βάρους τῆς ὑπολογίζεται ἡ ποσότης Cu που ἀπεβλήθη. Ἐξ αὐτῆς δέ ἡ ποσότης ἠλεκτρισμοῦ καί ἡ (πραγματικὴ) τιμὴ τῆς ἐντάσεως, i_p . Οὕτως ὑπολογίζεται συντελεστὴς διορθώσεως τῶν ἐνδείξεων τοῦ ὀργάνου $c = i_0/i$

β. Ἐλεκτρόλυσις ὕδατος καί σύγκρισις τοῦ ὄγκου H_2/O_2 .



76. Ἀριθμὸς μεταφορᾶς.

α. Μέθοδος Hittorf. Ἐντὸς τῆς εἰδικῆς συσκευῆς

Hittorf ἠλεκτρολύεται διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου ἐπὶ μίαν ὥραν μεταξὺ ἠλεκτροδῶν ἐξ ἀργύρου. Εἰς τὸ κύκλωμα ἐν σειρά παρεμβάλλεται καὶ κολόμετρον ἀργύρου διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ὀλικῶς διελευσούσης ἠλεκτρικῆς ποσότητος. Μετὰ τὴν διακοπὴν τῆς ἠλεκτρολύσεως τὸ διάλυμα τοῦ AgNO_3 εἰς τὴν συσκευὴν Hittorf χωρίζεται εἰς τρία μέρη (ἡ συσκευὴ ἔχει πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν τὸ κατάλληλον σχῆμα) ἥτοι τὰ δύο παρὰ τὰ ἠλεκτροδία + καὶ - καὶ τὸ μεσαῖον. Τὰ τρία αὐτὰ τμήματα τοῦ διαλύματος ὀγκομετροῦνται (διὰ NH_4SCN) ὥστε νὰ προσδιορισθῇ α) ἡ περιεκτικότης εἰς Ag^+ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος ἢ ὅποια πρέπει νὰ εἶναι ἴση μὲ τὴν τοῦ μεσαίου διαμερίσματος τῆς συσκευῆς, ὅπου ἡ ἠλεκτρόλυσις οὐδεμίαν μεταβολὴν προκαλεῖ καὶ β) ἡ ἐλάττωσις τῆς περιεκτικότητος (ΔC_-) εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἀρνητικοῦ ἠλεκτροδίου. Ὁ λόγος τοῦ φορτίου ποῦ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ΔC_- διὰ τοῦ ὀλικῶς διελευθέντος φορτίου εἶναι ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ὁμωνύμου ἰόντος (t_-), ἡ διαφορὰ δὲ αὐτοῦ ἀπὸ τῆς μονάδος ὁ τοῦ ἑτέρου ἰόντος.

Ἐντὶ AgNO_3 εἶναι δυνατόν νὰ τεθῇ εἰς τὴν συσκευὴν Hittorf καὶ νὰ ἠλεκτρολυθῇ διάλυμα CuSO_4 μὲ ἠλεκτροδία ἐκ Cu . Ἐκ τῆς ΔC_- ὑπολογίζονται ὁμοίως οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς τῶν ἰόντων Cu^{++} καὶ SO_4^{--}

β.- Μέθοδος κινουμένης ὀριακῆς ἐπιφανείας. Πρὸς τὸ παρὸν δὲν χρησιμοποιεῖται λόγῳ ἐλλείψεως τῆς καταλλήλου συσκευῆς.

7ε. Ἀντιστρεπτά γαλβανικὰ στοιχεῖα.

Μετρεῖται διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀντισταθμίσεως ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις ἀντιστρεπτοῦ τινὸς γαλβανικοῦ στοιχείου εἰς τρεῖς θερμοκρασίας 0° , 20° καὶ 30°C καὶ ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζονται αἱ διαφοραὶ εἰς τὰς θερμοδυναμικὰς ποσότητας ΔG , ΔS καὶ ΔH αἱ ὁποῖαι συνοδεύουν τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν τοῦ στοιχείου. Συγκεκριμένως μελετᾶται τὸ στοιχεῖον Clark καὶ ἓνα ἄλλο τὸ ὁποῖον συνθέτουν οἱ φοιτηταί.



7στ. Πρότυπα ήλεκτροδία.

Μετρεΐται ή ή.έ.δ. στοιχείου συγκροτουμένου έξ ήλεκτροδίων καλομέλανος και ύδρογόνου. Κατόπιν χρησιμοποιεΐται τό ήλεκτρόδιον καλομέλανος διά τήν μέτρησιν του δυναμικού άλλων ήλεκτροδίων.

Χαρακτηριστικόν τής άσκήσεως είναι ότι αι λεπτομέρειαι τής κατασκευής των ήλεκτροδίων και τής συνδεσμολογίας είναι άνοικτά προς άμεσον παρατήρησιν και κατανόησιν.

7ζ. Νόμος του Nernst.-

α.- Κανονικόν δυναμικόν ήλεκτροδίου Α' είδους. Μετρεΐται τό δυναμικόν ήλεκτροδίου άργύρου έντός διαλυμάτων διαφόρου συγκεντρώσεως είς νιτρικόν άργυρον άλλα σταθεράς ιοντικής ισχύος. 'Ως ήλεκτρόδιον άναφοράς χρησιμοποιεΐται τό του καλομέλανος. 'Η μέτρησις γίνεται διά ποτενσιόμετρου (± 0.5 mV) και είς σταθεράν θερμοκρασίαν. 'Εκ των αποτελεσμάτων καταστρώνεται τό διάγραμμα $E - \log(Ag^+)$ και διαπιστοΐται ή ισχύς του νόμου του Nernst. 'Υπολογίζεται τό κανονικόν δυναμικόν του άργύρου.

β.- Μέτρησις γινομένου διαλυτότητος.

Σχηματίζεται γαλβανικόν στοιχείον τό θετικόν ήλεκτρόδιον του όπολου έχει διάλυμα $AgNO_3$, τό άρνητικόν έχει διάλυμα KCl ίσης συγκεντρώσεως, C, άλλα κεκορεσμένον είς $AgCl$.

'Η γέφυρα αποτελείται από $2N$ KNO_3 'Ως ήλεκτρόδια εισάγονται είς άμφότερα τά διαλύματα σύρματα εκ καθαρού Ag . Μετρεΐται ή Η.Ε.Δ. του στοιχείου διά διαφόρους τιμάς τής

C είς σταθεράν θερμοκρασίαν, διά καταλλήλου προεκβολής των μετρήσεων είς άπειρον άραίωσιν υπολογίζεται τό γινόμενον διαλυτότητος του $AgCl$.

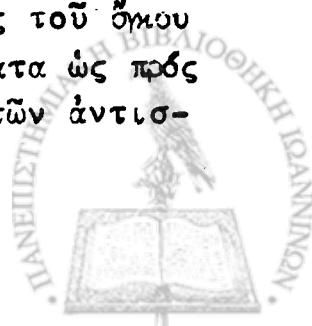


7η. Δυναμική όξειδοαναγωγής:-

Έντός ποτηρίου τῶν 250 ml τίθεται τό πρὸς μέτρησιν διάλυμα (περίπου 200 ml). Διὰ τοῦ καλύμματος τοῦ ποτηρίου διέρχονται τὰ ἄκρα τοῦ ἠλεκτροδίου λευκοχρῦσου (σύρμα Pt), τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος, θερμομέτρου καὶ ὑάλινος σωλῆν διὰ τοῦ ὁποίου προσφυσᾶται σταθερῶς ρεῦμα καθαροῦ N_2 (ἀζώτου). Οὕτω αἱ μετρήσεις γίνονται ἀπουσία ὀξειγόνου. Τὰ ἔξω ἄκρα τῶν ἠλεκτροδίων συνδέονται εἰς ποτενσιόμετρον (± 0.1 mV).

Εἰσάγομεν εἰς τό ποτήριον διὰ καταλλήλου ὀπῆς τοῦ καλύμματος τοῦ διαφόρους ποσότητας ἀλάτων δισθενοῦς καὶ τρισθενοῦς σιδήρου (ἄλατος τοῦ Mohr καὶ στυπτηρίας σιδήρου - ἄμμωνίου ἀντιστοίχως) ἀκριβῶς ζυγισμένας ἐντός πωματιζομένων σωληναρίων, ὥστε νὰ ἐπιτύχομεν διαφόρους τιμὰς τοῦ λόγου τῶν συγκεντρώσεων $[Fe^{+++}] / [Fe^{++}]$ ἀπὸ σχεδὸν καθαροῦ Fe^{+++} μέχρι σχεδὸν καθαροῦ Fe^{++} καὶ μετροῦμεν ἐκάστοτε τὴν Η.Β.Δ. τοῦ στοιχείου, E mV. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκθέτομεν εἰς διάγραμμα δεικνύον τὴν E ὡς συνάρτησιν τοῦ λογαρίθμου τοῦ ἀναφερθέντος λόγου συγκεντρώσεων. Ἡ συνάρτησις αὕτη θεωρητικῶς προβλέπεται γραμμικὴ μέ τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν ἴσην πρὸς τό κανονικὸν δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς, E^0 , τοῦ ζεύγους Fe^{+++} , Fe^{++} .

Ὡς δεῦτερον μέρος τῆς ἐργασίας γίνεται ὀξειδωτικὴ ὀγκομέτρησις διὰ $N/10$ $KMnO_4$ ἀγνώστου δείγματος περιέχοντος μίαν ἢ περισσοτέρας εὐοξειδῶτους οὐσίας. Ἡ μέτρησις τῆς E γίνεται μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἀντιδραστηρίου (ἀνά 1 ml ἢ 0,1 ml) καὶ ὑπὸ σύγχρονον ἀνάδευσιν καὶ διασκέτευσιν ἀζώτου. Κατόπιν ἡ E παρίσταται ὡς συνάρτησις τοῦ ὄγκου τοῦ προστεθέντος $KMnO_4$ καὶ ἐξάγονται συμπεράσματα ὡς πρὸς τό ποῦαν ἢ ποῦας οὐσίας περιεῖχε τό δείγμα (ἐκ τῶν ἀντιστοίχων E^0) καὶ εἰς ποῦαν συγκεντρώσιν.



7θ. Δυναμικά διασπάσεως.

.- Δυναμικά διασπάσεως. Ἐντός μικροῦ ποτηρίου τίθεται διάλυμα N/1 HCl καὶ ἠλεκτροδία (μικρὰ ἐλάσματα) ἐξ ἐπιλευκοχρυσωμένου λευκοχρύσου. Ταῦτα συνδέονται ἐν σειρᾷ μὲ μιλιαμπερόμετρον καὶ πηγὴν συνεχοῦς τάσεως, V, δυναμένην νὰ λάβῃ τιμὰς ἀπὸ 0 μέχρι περίπου 3 volt. Τὴν ἀκριβῆ τιμὴν τῆς ἐφαρμοζομένης τάσεως δεικνύει βολτόμετρον συνδεδεμένον ἐν παραλλήλῳ μὲ τὰ δύο ἠλεκτροδία. Ἀρχίζομεν ἀπὸ $V=0$ καὶ αὐξάνομεν αὐτὴν βαθμιδῶν σημειοῦντες ἐκάστοτε τὴν τιμὴν τῆς ἐντάσεως, mA, μέχρι μεγάλων τιμῶν. Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνομεν μὲ διάλυμα N/10 καὶ N/100 HCl. Ἐκ τῶν διαγραμμάτων ἐντάσεως - τάσεως προσδιορίζομεν τὰ δυναμικά διασπάσεως τοῦ HCl εἰς τὰς ἀντιστοίχους συγκεντρώσεις.

Ἐν συνεχεῖα λαμβάνομεν παρομοίας καρπύλας ἐντάσεως - τάσεως διὰ διαλύματα N/1 HCl περιέχοντα μικρὰν ποσότητα KBr ἢ KI ἢ ἀμφοτέρων (αἱ ὅποιαι ὁμοιάζουσι μὲ πολλαρογραφήματα) καὶ ἐξάγομεν συμπεράσματα ὡς πρὸς τὰ δυναμικά ἀποθέσεως τῶν ἰόντων Br^- καὶ I^- .

Τέλος προσδιορίζομεν κατὰ τὴν ἰδίαν μέθοδον τὰ δυναμικά διασπάσεως N/10 H_2SO_4 κατὰ ἀλάτων τοῦ Na_2SO_4 , $ZnSO_4$ καὶ $CuSO_4$ χρησιμοποιοῦντες διάφορα ἠλεκτροδία (ἀντιστρεπτά καὶ μὴ) καὶ ἐκ τῶν διαφορῶν διαπιστοῦμεν εἰς ποῖα ἠλεκτροδία παρατηρῆται ὑπέρτασις.

7ι. Ἐπιμεταλλώσεις.

Οἱ ἀσκούμενοι κάνουν οἱ ἴδιοι ἐπινικέλωσιν χαλκίνου ἐλάσματος ὡς πράγματι τοῦτο γίνεται εἰς τὴν τεχνικὴν. Ἐπίσης παρασκευάζουσι ἠλεκτρολυτικῶς ἐλάσματα ἐπιλευκοχρυσωμένου λευκοχρύσου δι' ἠλεκτροδία ὑδρογόνου κλπ.



71α. Ηλεκτρολυτικά παρασκευάσματα.

Άμάλγαμα νατρίου. Είς μικρόν ποτήριον ζέσεως εισάγεται ποσότης ύδατος (μέχρις 1 cm από τού πυθμένος) και επ' αὐτοῦ κεκορεσμένον διάλυμα NaOH. Ἐντός τοῦ NaOH βυθίζεται ἔλασμα ἐκ καθαροῦ σιδήρου ὅποιον συνοδεύεται μετὸν θετικόν πόλον πηγῆς συνεχοῦς τάσεως, ἐνῶ ὁ ὑδράργυρος συνοδεύεται μετὸν ἀρνητικόν πόλον. Διαβιβάζεται ρεῦμα 2 amp ἐπὶ 2 ὕρας καὶ κατόπιν διαχωρίζεται ὁ Hg οἷα μεταγγίσεως. Χρησιμοποιεῖται ἄλλοῦ ως ἀμάλγαμα νατρίου.

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

[Faint, mostly illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]



8. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

8α. Αντίδρασις 1ης τάξεως.Χημική κινητική

Παρακολουθείται ή ταχύτης τής υδρολύσεως του καλαμοσακχάρου εις οξινον περιβάλλον. Κατά την υδρολύσιν ταύτην, ως γνωστόν, τό μόριον του καλαμοσακχάρου (μεθ' ένός μορίου ύδατος) διασπᾶται εις έν μόριον γλυκόζης καί έν φρουκτόζης. Η αντίδρασις αύτη, αν καί τυπικῶς διμοριακή, έμφανίζεται ως αντίδρασις πρώτης τάξεως έπαληθευομένου του σχετικοῦ νόμου. Η παρακολούθησις τής συγκεντρώσεως του μίγματος εις καλαμοσακχαρον γίνεται διά του κολωσιμέτρου ή γωνία στροφής του έπιπέδου κεπολωμένου φωτός από θετική έν αρχή έλαττοῦται βαθμηδόν προς τό μηδέν καί κατόπιν λαμβάνει άρνητικας τιμας. Διότι ένώ τό καλαμοσακχαρον είναι δεξιόστροφον τά προϊόντα τής υδρολύσεως του γλυκόζη (δεξιοστροφος) καί φρουκτόζη (ισχυρῶς άριστεροστροφος) είναι όμου άριστεροστροφα. Αί μετρήσεις γίνονται ανά 10-λεπτόν επί 2 περίπου ώρας.

8β. Αντίδρασις 2ας τάξεως.

Παρακολουθείται ή πορεία τής υδρολύσεως του οξεικου έστερος εις αλκαλικόν περιβάλλον άγωγιμομετρικῶς καί υπό άυστηρῶς σταθεράν θερμοκρασίαν. Έκ τής μεταβολής τής άγωγιμότητος υπολογίζεται ή μεταβολή τής συγκεντρώσεως των OH^- καί έξ αύτης ή ταχύτης τής αντιοράσεως.



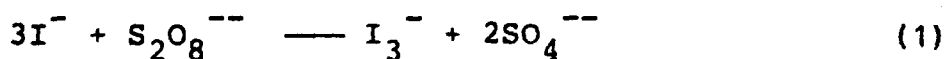
8γ. Όμογενής κατάλυσις.

Ἡ ἀντίδρασις τῆς διασπάσεως τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου (εἰς O_2 καὶ H_2O) εἶναι βραδυτάτη. Καταλύεται ὁμοίως αὕτη ὑπὸ ἰόντων I^- οὕτως ὥστε ἡ ταχύτης αὐτῆς νὰ δύναται νὰ μετρηθῇ ἐντὸς δεκαλέπτου περίπου. Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως παρακολουθεῖται ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκλυομένου O_2 . Σίσταγομεν εἰς σφαιρικήν ἢ κωνικήν φιάλην, τὴν ὅπου διατηροῦμεν ἐντὸς θερμοστάτου, μίγμα διαλυμάτων H_2O_2 καὶ KI καὶ ὑπὸ βραδείαν ἀνακίνησιν μετροῦμεν τὸν ὄγκον τοῦ ἐκλυομένου O_2 , διὰ προχοῖδος ἐφοδιασμένης κάτωθεν μετὰ χοάνης ἰσοσταθμίσεως δι' ὕδατος. Τὸ ἄνω ἄκρον τῆς προχοῖδος συνδέεται βεβαίως ἀεροστεγῶς δι' ἐλαστικοῦ σωλήνος μετὰ τοῦ λαιμοῦ τῆς φιάλης ἀντιδράσεως. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τῶν H_2O_2 καὶ I^- χρησιμοποιοῦμεν τὴν μέθοδον τῶν ἀρχικῶν ταχυτήτων μεταβάλλοντες τὰς ἀρχικὰς συγκεντρώσεις τοῦ H_2O_2 ἢ τοῦ I^- καὶ θεωροῦντες ταύτας γνωστάς.



86. Πολύπλοκοι αντιδράσεις.

Μελετάται η κινητική της αντιδράσεως οξειδώσεως των ιόντων I^- (KI) υπό των υπερθειικών ιόντων, $(NH_4)_2 S_2O_8$, εις ούδέτερον περιβάλλον (1):



Η ταχύτης μετράται διά του χρόνου Δt ο οποίος παρέρχεται μέχρις ότου η αντίδρασις (1) εμφανίσει ώρισμένα ποσες I_3^- , ΔC , αύστηρως προκαθορισμένα. Τοῦτο γίνεται διά της είσαγωγῆς εις τό μείγμα εὐθύς ἐξ ἀρχῆς ώρισμένου $Na_2S_2O_3$ καί άμύλου.

Τό $Na_2S_2O_3$, ώς γνωστόν ανάγει τό έμφανιζόμενον I_2 πρός I^- καί οὕτω τό άμυλον δέν χρωματίζεται. Όταν όμως θά έχει καταναλωθῆ ὅλο τό $Na_2S_2O_3$ θά έμφανισθῆ ἡ γνωστή κυανῆ χροιά. Ο χρόνος από της αναμίξεως μέχρι της έμφανίσεως κυανῆς χροιάς, Δt , μετράται διά χρονομέτρου 1/5 sec. Τό ποσόν του αρχικῶς είσαχθέντος $Na_2S_2O_3$ μάς δίδει τό ΔC καί ἡ ταχύτης θά εἶναι $\Delta C/\Delta t$. Υπολογίζεται ἡ τάξις της αντιδράσεως ώς πρός (I^-) καί ($S_2O_8^{--}$) ἡ σταθερά ταχύτητος καί ἡ επίδρασις της θερμοκρασίας καί της ιοντικῆς ισχύος.



9α. - Ατομικά φάσματα έκπομπής. Χρησιμοποιείται φασματοσκόπιον Bunsen πρὸς παρατήρησιν φασμάτων έκπομπής (γραμμικῶν) διαφόρων ἀτόμων. Ὡς φωτεινὰ πηγὰς χρησιμοποιοῦνται σωλῆνες μὲ ἀέρια H_2 , He κλπ. (Geissler) διεγερδόμενα δι' ἠλεκτρικῶν ἐκκενώσεων, καὶ μικρὰ ποσότητες μεταλλικῶν ἀλάτων διαπυρούμεναι ἐντὸς ἀχρῶν φλογὸς φωταερίου. Μετροῦμεν τὸ μῆκος κύματος τῶν γραμμῶν ἐκάστου φάσματος μὲ ὄσιν ἀκρίβειαν ἐπιτρέπει τὸ ὄργανον καὶ προσπαθοῦμεν νὰ ἀναγνωρίσωμεν μερικὰς ἐξ αὐτῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν θεωρητικῶς ἀναμενομένων.

9β. - Μοριακὰ φάσματα δονήσεως - περιστροφῆς. Ἐντὸς δοχείου διὰ φάσμα ἀπορροφήσεως ἀερίων εἰσάγομεν μικρὰν ποσότητα ἀτμῶν HCl καὶ λαμβάνομεν αἰθινίαν ἀπορροφήσεως τοῦ εἰς τὸ σύνθετος ὑπέρυθρον εἰς τὴν συχνότητα δονήσεως τοῦ μορίου. Χρησιμοποιοῦμεν μικρὸν πλάτος σχισμῆς ὥστε νὰ ἐπιτύχομεν κατὰ τὸ δυνατόν καλῶτερον διαχωρισμὸν τῆς ταινίας εἰς περιστροφικὰς γραμμάς. Ἐκ τῆς μελέτης τῶν λεπτομερειῶν τοῦ φάσματος ὑπολογίζομεν τὸ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ τὴν σταθερὰν δυνάμειος τάσεως τοῦ κλπ. Τὸ αὐτὸ ἐπαναλαμβάνομεν καὶ δι' ἄλλα μικρὰ μόρια, διατομικὰ ἢ εὐθύγραμμα πολυατομικὰ.

9γ. - Φάσμα δονήσεως πολυατομικοῦ μορίου, IR καὶ Raman. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν στοιχείων συμμετρίας τοῦ μορίου μιᾶς οὐσίας (σχετικῶς ἀπλοῦ) κάμνομεν τὰς θεωρητικὰς προβλέψεις τοῦ φάσματος δονήσεώς του. Συγχρόνως λαμβάνομεν καὶ τὰ φάσματα IR καὶ Raman τῆς οὐσίας καὶ διὰ παραβολῆς ἐλέγχομεν ἐὰν ἡ ὑποτεθεῖσα δομὴ τοῦ μορίου ἦτο ἡ ὀρθή.

9δ. Ἡλεκτρονιακὸν μοριακὸν φάσμα ἀπορροφήσεως. Χρησιμοποιεῖται φασματοφωτόμετρον μικρᾶς διαχωριστικῆς ἰκανότητος ($50 \text{ m}\mu$). Παρασκευάζονται διαλύματα ἐχρῶμων συμπλόκων τοῦ $Fe(III)$ μετὰ ὀργανικῶν ὑποκαταστατῶν καὶ λαμβάνεται τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως αὐτῶν εἰς τὴν ὀρατὴν περιοχὴν πρὸς εὐρεσιν τοῦ λ τοῦ μεγίστου ἀπορροφήσεως, λ_{max} . Κατόπιν ἐλέγχεται ἡ ἰσχὺς τοῦ νόμου τοῦ Beer εἰς τὸ λ_{max} . Ἐν τέλει εὐρίσκεται ὁ ἐμπειρικὸς τύπος τοῦ συμπλόκου δι' ἐφαρμογῆς τῆς Μεθόδου Job.



10. Υ Γ Ρ Α

10α . 'Επιφανειακή τάσις.

Οι άσκούμενοι κυρίως μαθαίνουν την κοήσιν του ζυγοῦ στρέψεως , τῶν σταγονομέτρων, ως καί την έννοιαν τῆς μοριακῆς έπιφανειακῆς ένεργείας κλπ.

10β . 'Εσωτερική τριβή.

Χρησιμοποιεῖται τό κλασσικόν έξωδόμετρον του Ostwald καί μελετάται η μεταβολή του συντελεστοῦ έσωτερικῆς τριβῆς μετά της θερμοκρασίας ως καί εἰς μείγματα ὕδατος - άλκοόλης.

10γ. Διπολική ροπή. -



1. ΑΕΡΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

καταστάσεις τῆς ὕλης. Ὅλα τὰ γνωστὰ σώματα ἐπὶ τῆ βάσει γενικῶν ιδιοτήτων τὰ διακρίνομεν εἰς στερεά, ὑγρά καὶ ἀέρια.

κατ' ἀρχὴν ὀνομάζομεν στερεά τὰ σώματα τὰ ὁποῖα ἔχουν ὠρισμένον ὄγκον καὶ σχῆμα. Ὑγρά τὰ ἔχοντα ὠρισμένον ὄγκον ὄχι ὅμως καὶ σχῆμα, ἀλλὰ λαμβάνοντα ἐκάστοτε τὸ σχῆμα τοῦ περιέχοντος δοχείου. Τέλος ἀέρια ὀνομάζομεν τὰ σώματα τὰ ὁποῖα οὐκ ἔχουν οὔτε ὄγκον ὠρισμένον (οὔτε φυσικὰ καὶ σχῆμα), ἀλλὰ τείνουν νὰ καταλάβουν ὅλον τὸν διαθέσιμον εἰς αὐτὰ χῶρον.

Ὑπὸ τὴν ἐπενέργειαν ἐξωτερικῶν δυνάμεων τὰ στερεά δύνανται νὰ ὑποστοῦν ἐλαστικὴν παραμόρφωσιν, ἐλλαγὴν ὁδηλαδὴ σχήματος. Ἀλλὰ, αἰρομένων τῶν δυνάμεων τούτων τὰ στερεά ἀναλαμβάνουν τὸ ἀρχικὸν των σχῆμα. Τὰ ὑγρά καὶ τὰ ἀέρια παρουσιάζουν κάποιαν ἀντίστασιν (μεγάλην ἢ μικράν), ὅταν ἐπιχειροῦμεν μεταβολὴν τοῦ σχήματός των, λόγῳ τῆς ἐσωτερικῆς των τριβῆς. Ἡ ἀντίστασις ὅμως αὕτη δὲν εἶναι τάσις πρὸς ἀνάκτισιν τοῦ ἀρχικοῦ των σχήματος.

Τέλος ὑπάρχουν καὶ ὑγρά τῶσον μεγάλης ἐσωτερικῆς τριβῆς, ὅπως ἡ ὑαλός, εἰς τὰ ὁποῖα μικραὶ δυνάμεις, ὡς τὸ βάρος των, οὐκ εἶναι ἱκαναὶ νὰ προκαλέσουν μεταβολὴν τοῦ σχήματός των ἐντὸς αἰσθητοῦ χρόνου. Τοιαῦτα σώματα, ἄμορφα ὀνομασθέντα, ἐθεώρησαν ἄλλοτε ὅτι ἀντικροσωπεδούν τετάρτην κατάστασιν τῆς ὕλης. Ἐν τοῦτοις ἡ μεταβολὴ τοῦ σχήματός των εἶναι ἀπλῶς ζητήμα χρόνου καὶ θερμοκρασίας, ὥστε σήμερον δὲν κάμνομεν διακρίσιν τῶν ἀμόρφων ἀπὸ τὰ ἄλλα ὑγρά.

Τὰ ὑγρά καὶ τὰ ἀέρια τὰ χαρακτηρίζομεν ἐπίσης ὡς ρευστὰ.

Κινητικὴ θεωρία καὶ θερμοδυναμικὴ. Ὁ σκοπὸς τῆς Φυσικοχημείας εἶναι πολλαπλοῦς. Πρῶτον ἐπιδιώκει νὰ ἀνεύρη σχέσεις μεταξὺ τῆς δομῆς τῆς ὕλης καὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων αὐτῆς, ὥστε νὰ εἶναι δυνατόν ἐκ τούτων νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα περὶ τῆς πρώτης.

Ἐπίσης ἡ Φυσικοχημεία περιλαμβάνει τὴν μελέτην ὅλων ἐκείνων τῶν χημικῶν φαινομένων ἐπὶ τῶν ὁποίων δύνανται νὰ γίνουν μεταρῆσεις. Ἐν ὁδηλαδὴ χημικὸν φαινόμενον, τὸ ὁποῖον ἀναφέρεται



ἀπλῶς εἰς τὴν Ἀνόργανον ἢ τὴν Ὀργανικὴν Χημεῖαν, ἐνταῦθα μελετᾶται συστηματικῶς, ἤτοι ζητεῖται νὰ προσδιορισθῇ ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας, ἡ ταχύτης μετὰ τῆς ὀποίας ἀποκαθίσταται αὕτη, ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας, ἡ ἐπίδρασις καταλύσεως κ.λ.π. Ἐκ τούτων δὲ μεταφάσεων καὶ τῆ βοήθειᾳ τοῦ λογισμοῦ ἐπιδιώκει νὰ συμπεράνη ὄχι μόνον τὴν ἀπόδοσιν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ὑπὸ διαφόρους συνθήκας, ἀλλὰ καὶ τὸν μηχανισμόν τῆς διεξαγωγῆς αὐτῶν.

Ἡ ἀναπαράστασις ἐνός χημικοῦ φαινομένου διὰ μακροσκοπικῶν ἐννοιῶν θεωρεῖται ἐξηγησις αὐτοῦ. Ὡς γνωστὸν δὲ πᾶσα τοιαύτη ἀναπαράστασις φαινομένου εἰς τὴν σύγχρονον φυσικὴν Ἐπιστήμην στηρίζεται ἐπὶ τῆς Ἀτομικῆς θεωρίας, ἐπὶ τῆς ὑποθέσεως δηλ. ὅτι ἡ ὕλη ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀδιαίρετα μηχανικῶς ἢ χημικῶς ἄτομα.

Ἐξ ἴσου ἀπαραίτητος ὁμως διὰ τὴν ἐξηγησιν τῶν φαινομένων εἶναι καὶ ἡ παραδοχὴ τῆς ὑποθέσεως, ὅτι τὰ ἄτομα καὶ τὰ ἐκ τούτων συνιστάμενα μόρια οἷουδήποτε ὑλικοῦ εὐρίσκονται εἰς διαρκῆ κίνησιν. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς κίνητικὴ θεωρία χρησιμοποιεῖται δὲ εὐρύτατα εἰς τὴν φυσικοχημεῖαν.

Διὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς βάσει τῆς κίνητικῆς θεωρίας εἶναι πολλὰκις ἐρκετὴ ἡ συνήθης Μηχανικὴ. Εἰς ἄλλας ὁμως περιπτώσεις ἔχομεν ἀνάγκην τῆς λεγομένης Στατιστικῆς Μηχανικῆς. Τοῦτο δταν ἐπιζητοῦμεν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν συνολικὴν ἐκδήλωσιν ἐνός μεγάλου ἀριθμοῦ ἀνεξαρτήτων σωματιδίων.

Ὅπωςδήποτε ἡ μηχανικὴ εἴτε ἀναφέρεται εἰς ὀλίγα σώματα ἢ σωματίδια, εἴτε εἰς σύνολον ἐκ πολλῶν τούτων, στηρίζεται ἐπὶ τῶν γνωστῶν Ἀξιωμάτων τῆς Μηχανικῆς.

Τὴν κίνητικὴν θεωρίαν χρησιμοποιοῦμεν ὁσάκις πρόκειται νὰ ἐρμηνεύσωμεν ἓνα φαινόμενον, ἢ νὰ ὑπολογίσωμεν μεγέθη ἀναφερόμενα εἰς τὸ ἄτομον ἢ τὸ μόριον.

Ἀνεξαρτήτως ὁμως πάσης θεωρίας περὶ τῆς συστάσεως τῆς ὕλης ἀνεπτύχθη μίᾳ μέθοδος ὑπολογισμοῦ ὀνομασθεῖσα θερμοδυναμικὴ. Ἡ θερμοδυναμικὴ εἶναι φυσικὸς λογισμὸς περιλαμβάνων μηχανικὰ μεγέθη ὡς ἡ πρῆσις, ὁ ὄγκος, ἡ μάζα, καὶ θερμικὰ μεγέθη ὡς ἡ θερμοκρασία, ἡ θερμότης καὶ αἱ ἄλλαι μορφαὶ ἐνεργείας. Ἡ θερμοδυναμικὴ χρησιμοποιεῖ ὡς δεδομένα πειραματικῶς ἐξακριβωθεύσας σχέσεις μεταξὺ τῶν μεγεθῶν τούτων (π.χ. μεταξὺ πίεσεως καὶ ὄγκου ἢ θερμότητος καὶ θερμοκρασίας κλπ.), ἡ πρῆσις χρησιμοποιεῖ ὡς πειραματικὸν δεδομένον τὴν θερμότητα ἢ ὀποία ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ τὰ διάφορα φαινόμενα.



Ἐκ τούτων πλέον καὶ μὲ τὴν βοήθειαν τῆς μαθηματικῆς ἀναλύσεως ἡ θερμοδυναμικὴ ἐπιζητεῖ νὰ προσδιορίσῃ τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ἀντιόρωντων μιλιάτων. εὐρίσκεται ὅμως εἰς τὴν ἀνάγκην νὰ εἰσαγάγῃ καὶ τρία ἐπι πλέον ἄξιώματα ἀφορῶντα τοὺς μετασχηματισμοὺς τῆς ἐνεργείας, τὰ ὑποῖα θὰ περιγραφοῦν εἰς τὰ ἐπόμενα.

Ἡ θερμοδυναμικὴ λοιπὸν δέν στηρίζεται ἐπὶ ὑποθέσεων. διὰ τοῦτο τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν της οὐκ εἶναι δυνατόν νὰ ἀμφισβητηθοῦν, ἐφ' ὅσον βέβαια δέν ἀμφισβητοῦνται τὰ τρία θερμοδυναμικὰ ἄξιώματα.

Ἡ ἀέριος κατάστασις Τὰ ἀέρια χαρακτηρίζονται ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι τὰ μόρια τῶν εὐρίσκονται τόσον μακρὰν ἀλλήλων ὥστε νὰ μὴ ἐμφανίζονται δυνάμεις ἑλξεως ἢ ἀπώσεως μεταξὺ αὐτῶν ἵκανα νὰ παρεμποδίσουν τὴν ἐλευθέραν κίνησιν αὐτῶν. Τὰ μόρια κινοῦνται ἀτάκτως συγκροθόμενα μεταξὺ τῶν καὶ πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ περιέχοντος αὐτὰ δοχείου, τὸ ὁποῖον κατὰ συνέπειαν πληροῦν ὁμοιομόρφως, οἷον δὴ ποτε καὶ ἂν εἶναι τὸ μέγεθος τοῦ ἢ τὸ σχῆμα του. Ἡ δὲ πρῆσις εἶναι ἡ συνολικὴ δύναμις ἢ ἔξασκουμένη κατὰ μονάδα ἐπιφανείας ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων λόγῳ τῶν πρὸς αὐτὰ συγκροθσεων τῶν μορίων.

Ὅς ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τῆς κινητικῆς θεωρίας ὁ ὄγκος τῶν μορίων ἑνὸς ἀερίου ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας πίεσεως καὶ θερμοκρασίας εἶναι ἐλάχιστος, συνολικῶς οὐκ τοῦτος εἶναι ὀλιγότερος τοῦ 1/100 τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου. Συνεπῶς ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς ὑπάρχει ἀρκετὸς "ἐλευθερος χῶρος" διὰ τὴν κίνησιν τῶν μορίων. Ὑπὸ μεγαλυτέρας ὅμως πίεσεως ὁπότε τὰ μόρια ἀναγκάζονται νὰ συγκεντρωθοῦν εἰς μικρότερον ὄγκον, ἡ κίνησις τῶν παρεμποδίζεται καὶ αἱ δυνάμεις ἑλξεως μεταξὺ αὐτῶν γίνονται σημαντικαί. Ἐπομένως ἄλλως συμπεριφέρεται ἓνα ἀέριον ὑπὸ μεγάλης πίεσεως καὶ ἄλλως ὑπὸ μικρᾶν τοιαύτην.

Εὐκολώτερον δύναται νὰ περιγραφῆ ἢ συμπεριφορὰ ἑνὸς ἀερίου εἰς τὴν δευτέραν τοιαύτην κατάστασιν, εἰς τὴν ὅποσαν τὰ μόρια κατέχουν συνολικῶς ἓνα ἀσήμαντον ποσοστὸν τοῦ ὅλου ὄγκου καὶ μεταξὺ τῶν οὐκ ἀσκοῦνται δυνάμεις. εἰς τὴν κατάστασιν αὐτὴν τὸ ἀέριον ὀνομάζεται "ἰδανικόν".



Πράγματι όμως τ' περισσότερα τῶν ἀερίων ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας μὲν εὐρίσκονται εἰς ἰσορροπικὴν κατάστασιν καὶ ὀνομάζονται "πραγματικὰ ἀέρια". Ταῦτα αὐξανομένης τῆς ἀραιώσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας τείνουσιν νὰ λάβουν τὴν ἰσορροπικὴν κατάστασιν. Διὰ τὴν μελέτην λοιπὸν τῶν πραγματικῶν ἀερίων εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γνωρίζωμεν πρῶτον καλῶς τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἰσορροπικῶν.

Ἰσορροπικὰ ἀέρια. Διὰ νὰ εἶναι ἀπολύτως καθωρισμένη ἡ κατάσταση μιᾶς ὀρισμένης ποσότητος ἀερίου τινός, ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν τῶν μεταβλητῶν (πιέσεως, ὀγκου καὶ θερμοκρασίας) ἀπὸ τὰς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἡ κατάσταση τοῦ ἀερίου. Ἡ μεταβολὴ τῆς μιᾶς τούτων ἐπηρεάζει γενικῶς τὰς ἄλλας. Ἡ δὲ σχέσηις ἡ ὁποία ἐκφράζει τὸ πῶς ἡ τιμὴ μιᾶς μεταβλητῆς ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν τιμὴν μιᾶς ἄλλης, ἀποτελεῖ ενα νόμον, εἰς τὸν ὁποῖον ὡς λέγομεν, ὑπακούει τὸ ἀέριον κατὰ τοὺς μετασχηματισμοὺς του.

Συνεπῶς τρεῖς νόμοι εἶναι δυνατὸν νὰ διατυπωθοῦν ἀφορωντες τὴν ἀέριον κατάστασιν $v=f(p)$, $p=f'(t)$ καὶ $v=f''(t)$ ἔνθα διὰ p, v καὶ t συμβολίζονται ἀντιστοίχως ἡ πίεσις, ὁ ὀγκος καὶ ἡ θερμοκρασία.

Ἡ πειραματικὴ εὐρεσις τῶν νόμων τούτων ἀπεκάλυψεν τὸ ἀξιόλογον γεγονός, ὅτι πολλὰ ἀέρια (κυρίως τὰ δυσκόλως ὑγροποιούμενα) καὶ πρὸ παντός ὑπὸ μικρᾶς πίεσεως καὶ ὑψηλᾶς θερμοκρασίας ὑπακούουσιν εἰς τοὺς αὐτοὺς νόμους καὶ μάλιστα πολὺ ἀπλοῦς. Οὕτω προέκυψεν ἡ ἔννοια τοῦ ἰσορροπικοῦ ἀερίου κατ' ἀρχὰς ὡς πειραματικὴ διαπίστωσις.

Νόμος Boyle. Ἡ ἱστορία τῆς μελέτης τῶν ἀερίων ἀρχίζει ἀπὸ τοῦ 1662 ὅποτε ὁ Robert Boyle ἐδημοσίευσεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεών του ἐπὶ τῆς σχέσεως πίεσεως-ὀγκου ἑνὸς ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Ἡ σχέσηις αὕτη: "ὁ ὀγκος μιᾶς ὀρισμένης ποσότητος ἀερίου ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς πίεσεως" εἶναι γνωστὴ ὡς νόμος τοῦ Boyle, ἐκφράζεται δὲ μαθηματικῶς.

$$V = \frac{C}{P} \quad \text{ἢ} \quad PV = C \quad (1)$$

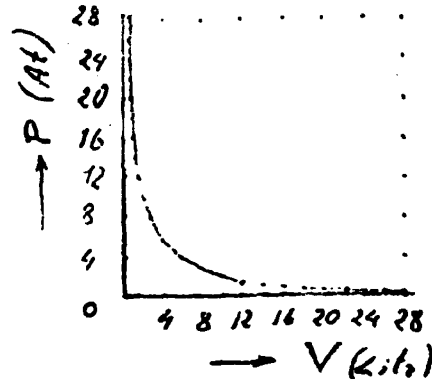
Ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ἀναλογίας C ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν καὶ τὴν μᾶζαν τοῦ ἀερίου καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Προκειμένου δὲ περὶ δύο καταστάσεων τῆς αὐτῆς ποσότητος ἑνὸς ἀερίου χαρακτηριζομένων διὰ τῶν πιέσεων P_1 καὶ P_2 θὰ ἔχωμεν ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν



τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας

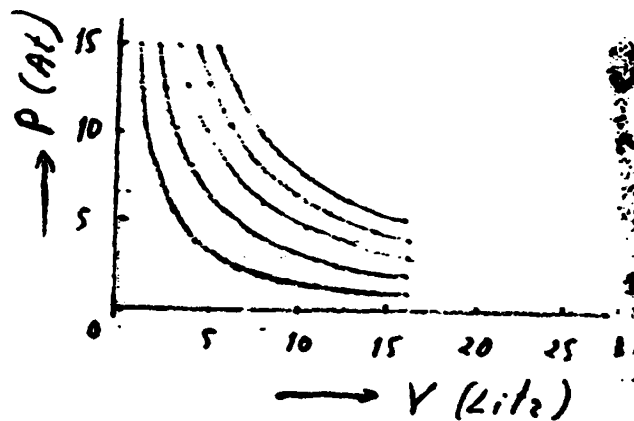
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

Γραφικῶς ὁ νόμος τοῦ Boyle παρῑσταται διὰ μιᾶς ὑπερβολῆς με' ἀσυμπῶτους τοὺς ἄξονας τῶν πιέσεων καὶ τῶν ὀγκῶν (σχ. 1). Ἐκαστον σημεῖον ταύτης ἀντιπροσωπεύει μίαν κατάσταση, ἐπειδὴ δέ ὅλαι αἱ καταστάσεις αὗται χαρακτηρίζονται ὑπὸ τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας ἡ καμπύλη καλεῖται ἰσοθερμος.



Σχ. 1. 1 mol, $t=0^\circ\text{C}$

Δι' ὑψηλότεραν θερμοκρασίαν θά ἔχομεν ἄλλην ὑπερβολὴν χαρακτηριζομένην ὑπὸ μεγαλύτερου γινομένου $P \cdot V$. Οὕτω δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν ὅλας τὰς καταστάσεις μιᾶς ὠρισμένης ποσότητος ἀερίου ἐπὶ ἑνὸς διαγράμματος περιλαμβάνοντος πολλὰς ἰσοθερμους (σχ. 2).



Μᾶζα = 1 mol

Θερμίσαι = 200, 400,

600, 800, 1000°K (ἐκ

τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω)

Σχ. 2

Νόμος Gay-Lussac. Ὡς εἶναι γνωστὸν ὅλα τὰ σώματα διαστέλλονται ὅταν θερμαίνονται ὑπὸ σταθερῶν πιέσεων. Τὰ ἰδανικὰ ἀέρια ὡς παρατήρησεν πρῶτος ὁ Charles ἔχουν τὸν αὐτὸν συντελεστὴν διαστολῆς. Τὸν συντελεστὴν ὁμοῦ αὐτὸν ἐμέτρησεν ὁ Gay-Lussac τῷ 1802, εὗρεν δέ ὅτι "ὅλα τὰ ἰδανικὰ ἀέρια θερμαινόμενα ὑπὸ σταθερῶν πιέσεων ἀυξάνουν τὸν ὄγκον των, δι' ἕκαστον βαθμὸν θερμοκρασίας, κατὰ τὸ $\frac{1}{273}$ τοῦ ὄγκου τὸν ὁποῖον ἔχουν εἰς θερμοκρασίαν 0°C . Ὡστε ἐάν εἰς 0°C ἔχουν ὄγκον V_0 εἰς μίαν ἄλλην θερμοκρασίαν $t^\circ\text{C}$ θά ἔχουν ὄγκον V .

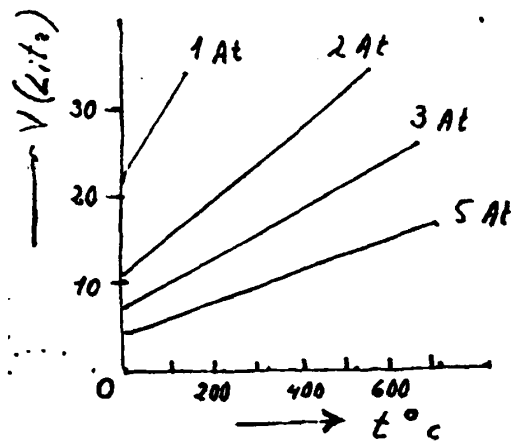
$$V = V_0 + \frac{V_0}{273} t \quad (3)$$



$$\eta \quad V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = V_0 \left(\frac{273+t}{273}\right) \quad (4)$$

Ο Νόμος του Gay-Lussac

παρίσταται γραφικῶς ὡς εἰς τὸ σχ. 3, εἰς τὸ ὁποῖον ἐκάστη εὐθεῖα ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν ὠρισμένην πρῆσιν καὶ εἰς ἓν γραμμομόριον ἕρλου.



Σχ. 3

Ἀπόλυτος θερμοκρασία. Ἐκ πρώτης ὄψεως θὰ ἦδύνατο νὰ ἐξαχθῇ τὸ συμπέρασμα ὅτι, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Gay-Lussac, ἓν ἕρλιον ἐὰν ψυχθῇ εἰς θερμοκρασίαν -273°C θὰ καταλαμβάνη ὄγκον 0. Ἀνεξαρτήτως πρὸς τὸ ἂν τὸ συμπέρασμα τοῦτο εἶναι σωστὸ, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν θερμοκρασίαν ταύτην ὡς βᾶσιν διὰ τὸν καθορισμὸν μιᾶς θερμομετρικῆς κλίμακος, ἀντὶ τοῦ σημείου τήξεως τοῦ πάγου τὸ ὁποῖον λαμβάνεται εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου. Ἡ θερμοκρασία αὕτη ὀνομάζεται "ἀπόλυτον μηδέν" καὶ ἡ κλίμαξ "ἀπόλυτος κλίμαξ" ἢ κλίμαξ τοῦ Kelvin. Εἰς τὴν κλίμακα ταύτην ἡ θερμοκρασία ἑνὸς σώματος θὰ ἔχη τιμὴν (συμβολιζομένην διὰ $T^{\circ}\text{K}$ κατὰ 273 μονάδας μεγαλυτέραν ἐκείνης τὴν ὅποσαν ἔχει εἰς τὴν κλίμακα Κελσίου ($t^{\circ}\text{C}$))

$$T = t + 273 \quad (5)$$

Ἐὰν ἤδη θελήσωμεν νὰ ἐκφράσωμεν τὸν Νόμον τοῦ Gay-Lussac χρησιμοποιοῦντες ὡς κλίμακα τὴν ἀπόλυτον θὰ ἔχωμεν ἐκ τοῦ τύπου (4)

$$V = V_0 \frac{T}{273} \quad (6)$$

Καὶ ἐὰν ἔχωμεν δύο καταστάσεις μιᾶς ὠρισμένης ποσότητος ἑνὸς ἕρλου εἰς τὴν αὐτὴν πρῆσιν

$$V_1 = V_0 \frac{T_1}{273} \quad \text{καὶ} \quad V_2 = V_0 \frac{T_2}{273}$$

$$\text{ἤτοι} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (7)$$



δηλ. οί ὄγκοι ὑπό τήν αὐτήν πρῆσιν εἶναι ἀνάλογοι τῶν ἀπολύτων θερμοκρασιῶν.

Καταστατική Ἐξίσωσις Ἰδανικοῦ Ἀέριου. Κατά τήν προηγουμένην ὁ ὄγκος ἑνὸς ἀέριου μεταβάλλεται διά μεταβολῆς τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας. Διὰ συνδιασμοῦ δὲ τῶν δύο ἀνωτέρων νόμων εἶναι δυνατόν νά εὕρωμεν ἐξίσωσιν ἐκφράζουσαν τήν ἐξάρτησιν τοῦ ὄγκου συγχρόνως ἐκ τῆς πίεσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας.

Θά ζητήσωμεν δηλ. τήν σχέσιν ἣ ὁποία συνδέει τὰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν P, V, T , δύο καταστάσεων τοῦ ἀέριου διαφερουσῶν καὶ ὡς πρὸς τὰς τρεῖς μεταβλητάς. Ἐστώσαν αἱ δύο αὐταὶ καταστάσεις χαρακτηριζόμεναι διὰ P_1, V_1, T_1 καὶ P_2, V_2, T_2 . Ἄς φαντασθῶμεν ὅτι προκαλοῦμεν μίαν μεταβολήν τοῦ ἀέριου ἀπὸ τῆς καταστάσεως P_1, V_1, T_1 ὑπὸ σταθερᾶν θερμοκρασίαν, διὰ μεταβολῆς τῆς πίεσεως μέχρι τῆς P_2 , ὅποτε τὸ ἀέριον εὕρσκεται εἰς P_2, V_x, T_1 . Κατά τήν μετατροπὴν αὐτὴν ἰσχύει ὁ νόμος Boyle. Ἐπομένως ὁ ὄγκος V_x δύναται νά προσδιορισθῇ :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_x$$

Κατόπιν προκαλοῦμεν μεταβολήν τοῦ ἀέριου ἀπὸ τῆς καταστάσεως P_2, V_x, T_1 , ὑπὸ σταθερᾶν πρῆσιν μέχρις ὅτου ἐπιτύχομεν τήν τελικὴν θερμοκρασίαν T_2 , ὅποτε καὶ ὁ ὄγκος θά εἶναι ὁ ζητούμενος V_2 . Ἦδη ἰσχύει ὁ νόμος Gay-Lussac. Ἐφαρμόζομεν λοιπὸν τήν ἐξίσωσιν (7)

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

Ἐξισοῦντες τήν τιμὴν V_x ἐκ τῶν δύο ἀνωτέρω ἐξισώσεων ἔχομεν

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

$$\text{ἢ} \quad \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (8)$$

Ἦτοιεῦρομεν ὅτι διὰ μίαν ὠρισμένην ποσότητα ἰδανικοῦ ἀέριου οἴανδήποτε μετατροπὴν καὶ ἐάν ὑποστῇ αὕτη, τὸ κλάσμα $\frac{P \cdot V}{T}$ παραμένει σταθερόν

$$\frac{P \cdot V}{T} = C \quad \text{ἢ} \quad P \cdot V = C \cdot T \quad (9)$$

Ἡ ἐξίσωσις (9) ὀνομάζεται καταστατικὴ ἐξίσωσις τοῦ ἰδανικοῦ ἀέριου, διότι ἐκφράζει τήν συμπεριφορὰν τῆς ἰδανικῆς ἀέριου καταστάσεως.



Ἡ σταθερά C ἔχει ἐκάστοτε διαφορετικὴν τιμὴν ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς ποσότητος καὶ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου καὶ ἐκ τῶν μονάδων τῶν μεταβλητῶν. Διδότι ἐπὶ παραδειγματι ὁ ὄγκος ἑνὸς ἀερίου εἶναι ἀνάλογος τῆς μάζης τὴν ὅποσαν θεωροῦμεν, καὶ ἐπομένως καὶ ἡ σταθερά C . Διὰ νὰ παραστήσωμεν τοῦτο ἀντικαθιστῶμεν τὴν C διὰ $n.R$, ὁπότε διὰ n συμβολίζομεν τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων τοῦ ἀερίου τὰ ὅποια κατέχουν τὸν ὄγκον V . Τότε ἡ νέα σταθερά R ἀναφέρεται πλέον εἰς ἓν γραμμομόριον τοῦ ἀερίου

$$P.V = nRT \quad (10)$$

Ἡ σταθερά R δηλαδή δέν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ ἀερίου. Σημαντικὸν ὅμως εἶναι τὸ γεγονός ὅτι αὕτη δέν ἐξαρτᾶται πλέον οὔτε κἂν ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀερίου οἷον ἀπὸ τὸ μοριακὸν τοῦ βάρους. Διδότι, ἐξ οἴουδηποτε ἰδανικοῦ ἀερίου, μάζα ἴση πρὸς ἓν γραμμομόριον καταλαμβάνει ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας ($P=1\text{At}$ καὶ $T=273^\circ\text{K}$) ὄγκον 22,4 λίτρα. Ἄρα δι' ὅλα τὰ ἰδανικὰ ἀέρια ἡ σταθερά R εὐρίσκεται

$$R = \frac{P.V}{n.T} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273} = 0,082 \frac{\text{Litr. At}}{\text{Mol. grad}}$$

Ἀκριβῶς δέ ἐπειδὴ ἡ R ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλα τὰ ἀέρια ὀνομάζεται "σταθερά τῶν ἀερίων".

Αἱ διαστάσεις τῆς R εὐρίσκονται ἐκ τοῦ τύπου (10) ἐὰν θέσωμεν ἐντὶ τοῦ ὄγκου τὸ γινόμενον ἐπιφάνεια \cdot μήκος.

$$R = \frac{P.V}{nT} = \frac{\frac{\text{δύναμις}}{\text{ἐπιφάνεια}} \cdot \text{ἐπιφάνεια} \cdot \text{μήκος}}{\text{μάζα} \cdot \text{θερμοκρασία}} = \frac{\text{δύναμις} \cdot \text{μήκος}}{\text{μάζα} \cdot \text{θερμοκρασία}}$$

$$= \frac{\text{ἔργον}}{\text{μάζα} \cdot \text{θερμοκρασία}}$$

Ἐπομένως καὶ ἡ τιμὴ τῆς R ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἐκάστοτε χρησιμοποιουμένων μονάδων μάζης καὶ ἐνεργείας. εἰς τὴν φυσικοχημείαν ὡς μονάδα μάζης χρησιμοποιοῦμεν πάντοτε τὸ γραμμομόριον, ἐνεργείας δέ τὰς λίτρον - ἀτμόσφαιρα ἢ ἀτμόσφαιρα - κυβ. ἑκατοστὸν, τὴν Joule καὶ τὴν θερμίδα. Ὅστε αἱ συνήθεις τιμαὶ τῆς R εἶναι

$$0,08206 \frac{\text{Litr. At}}{\text{Mol. grad}}$$

$$82,06 \frac{\text{At. cc}}{\text{Mol. grad}}$$

$$1,937 \frac{\text{cal}}{\text{Mol. grad}}$$

...//...



8,315 $\frac{\text{Joules}}{\text{Mol. grad}}$

Εἶδη ἀκριβέστερον ὁ κινονικὸς μοριακὸς ὄγκος εἶναι 22,414 λίτρα καὶ τὸ ἀπόλυτον μηδέν $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Ὁ Νόμος τῶν Μερικῶν Πιέσεων τοῦ Dalton. Εἰς ἓνα μείγμα ἰδανικῶν ἀερίων μεταξὺ τῶν μορίων τῶν ὁποίων δέν ἐμφανίζονται δυνάμεις, θὰ πρέπει ἡ πρῆσις τῆν ὁποίαν ἀσκοῦν πρὸς τὰ τοιχώματα τὰ μόρια τοῦ ἑνὸς νὰ μὴν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τῆν παρουσίαν τῶν ἄλλων.

Ἡ πρῆσις αὕτη, τῆν ὁποίαν θὰ εἶχε καὶ μόνο του ἓνα ὁποιοῦνδήποτε ἐκ τῶν ἀερίων ἐάν κατεῖχε τὸν αὐτὸν ὄγκον καὶ ὑπὸ τῆν αὐτὴν θερμοκρασίαν, ὀνομάζεται μερική πρῆσις τοῦ ἀερίου τούτου εἰς τὸ ἐν λόγω μείγμα. Ὁ δὲ Νόμος τῶν Μερικῶν Πιέσεων προβλέπει ὅτι ἡ ὀλικὴ πρῆσις ἑνὸς μείγματος ἀερίων ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν πιέσεων τούτων.

Εἰς τοὺς φυσικοχημικοὺς ὑπολογισμοὺς, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἀπαιτεῖται πολλάκις ἡ ἐκτίμησις τῆς μερικῆς πιέσεως ἐκ τῆς ὀλικῆς. Ἐστω π.χ. ἓνα μείγμα ἀερίων ἀποτελούμενον ἀπὸ n_1 γραμμομόρια ἑνὸς ἀερίου, n_2 γραμμομόρια ἄλλου, n_3 κ.ο.κ. Τὸ μείγμα εὐρίσκεται εἰς ὄγκον V ὑπὸ ὀλικὴν πρῆσιν P . Ἐὰς ὑπολογίσωμεν τὰς μερικὰς πιέσεις ἐκάστου ἀερίου

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad P_3 = \frac{n_3 RT}{V} \quad \text{u.o.u.} \quad (11)$$

ἡ δὲ ὀλικὴ κατὰ τὸν νόμον τοῦ Dalton θὰ εἶναι

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (12)$$

Ἐάν ἤδη σχηματίσωμεν δι' ἕκαστον ἀέριον τὸν λόγον τῆς μερικῆς τοῦ πιέσεως πρὸς τῆν ὀλικὴν εὐρίσκομεν

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \quad P_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \cdot P \quad (13)$$

Τὸ κλάσμα $\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$ ἴτοι ὁ λόγος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων ἑνὸς συστατικοῦ μείγματος τινὸς, πρὸς τὸν ὀλικὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων ὅλων τῶν συστατικῶν τοῦ μείγματος ὀνομάζεται μοριακὸν κλάσμα τοῦ συστατικοῦ τούτου. Τὸ ἄθροισμα δὲ τῶν μοριακῶν κλασμάτων ὅλων τῶν συστατικῶν ἑνὸς μείγματος εἶναι φανερόν ὅτι ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} + \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} + \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} + \dots = 1$$



Τὰ μοριακά κλάσματα συνήθως συμβολίζομεν διὰ n

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

Ὅστε διὰ νὰ ἐπανέθωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (13) ἡ μερική πρῆσις ἑνὸς ἀερίου ἐντὸς ἑνὸς μεγματος ἀερίων, ἰσοῦται μὲ τὴν ὀλικὴν πολλαπλασιασμένην ἐπὶ τὸ μοριακὸν κλάσμα τοῦ ἀερίου τούτου.

$$P_1 = N_1 \cdot P$$

Ἡ Κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων. Οἱ μέχρι τοῦδε ἀναπτυχθέντες νόμοι τῶν ἀερίων, πειραματικῶς ἐξακριβωθέντες, ὠδήγησαν εἰς τὴν ἀνάπτυξιν μιᾶς θεωρίας πρὸς ἐξήγησιν τῆς ἀερίου καταστάσεως καὶ τῆς συμπεριφορᾶς αὐτῆς. Ἡ θεωρία αὕτη γινώσκει ὡς "Κινητικὴ θεωρία τῶν ἀερίων" στηρίζεται ἐπὶ τῶν ἀκολουθῶν ὑποθέσεων.

1) Ἐκαστὸν ἀέριον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἀνεξάρτητα σωματίδια τὰ ὁποῖα ὀνομάζονται μόρια. Τὰ μόρια ἑνὸς ἀερίου εἶναι ἀπολύτως ὅμοια μεταξὺ τῶν κατὰ τὸ μέγεθος καὶ τὸ βᾶρος. Διαφέρουν ὅμως ἀπὸ τὰ μόρια τῶν ἄλλων ἀερίων.

2) Τὰ μόρια ἑνὸς ἀερίου εὐρίσκονται εἰς διαρκῆ ἄτακτον κίνησιν. Κινοῦνται πρὸς ὅλας τὰς διευθύνσεις συγκρουόμενα μεταξὺ τῶν καὶ μὲ τὰ τοιχώματα τοῦ περιέχοντος αὐτὰ δοχείου. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ταχύτης τῶν ἀλλάζει ἀνὰ πᾶσαν στιγμὴν μέτρον καὶ διεθύνσιν.

3) Διὰ τὰς συγκρούσεις ταύτας ἰσχύουν οἱ νόμοι τῆς ἐλαστικῆς κρούσεως.

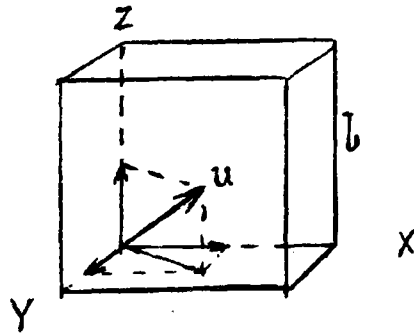
4) Ἡ πρὸς τὰ τοιχώματα ἀσκουμένη πρῆσις εἶναι ἡ κατὰ μέσον ὄρον καὶ κατὰ μονάδα ἐπιφανείας ἐμφανιζομένη ὀνεία, λόγῳ τῆς ἀναγκαστικῆς ἀλλαγῆς διευθύνσεως κατὰ τὴν πρόσκρουσιν τῶν μορίων πρὸς τὰ τοιχώματα.

5) Τὸ μέγεθος τῶν μορίων εἶναι πολὺ μικρὸν συγκρινόμενον πρὸς τὰς μεταξὺ τῶν ἀποστάσεις.

κατὰ τ' ἀνωτέρω (ὑπόθ. 4) ἡ αὔξησις τῆς πρῆσεως τὴν ὁποῖαν παρατηροῦμεν κατὰ τὴν ἀνύψωσιν τῆς θερμοκρασίας ἑνὸς ἀερίου ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον, θὰ ὀφείλεται εἰς αὔξησιν τῆς ταχύτητος τῶν μορίων του. Ἐπομένως ὑπάρχει κάποια σχέση μεταξὺ τῆς ταχύτητος τῶν μορίων ἑνὸς ἀερίου καὶ τῆς θερμοκρασίας του. Τὴν σχέση αὐτὴν συνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ὡς ἑξῆς:



Έστω ότι εντός κυβικού
 δοχείου πλευράς ℓ εδρσκονται
 η μόρια του αέριου, έκαστον
 τῶν ὁμοίων ἔχει μάζαν m . Ἄς
 θεωρήσωμεν πρὸς στιγμήν ὅτι
 ὅλα τὰ μόρια κινουῦνται μετὰ
 ταύτης ταχύτητος u . Τὴν
 ταχύτητα ἑνὸς μορίου δυνάμε-
 θα νὰ ἀναλύσωμεν εἰς τρεῖς
 συνιστώσας κατὰ τὴν διεύθυνσιν
 τριῶν ὀρθογωνίων ἀξόνων παραλ-
 λήλων πρὸς τὰς ἀκμὰς τοῦ κύβου



σχ. 4

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

ὅπου u_x , u_y καὶ u_z εἶναι αἱ τρεῖς συνιστώσαι. Ἐδῶ τῆς συ-
 νιστώσεως u_x τὸ μόριον συγκρούεται ἀλληλοισούχως μετὰ τῶν
 καθέτων πρὸς αὐτὴν ἐδρῶν. τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεῶν τοῦ
 ἐπὶ τῆς μιᾶς ἑδρας κατὰ δευτερόλεπτον ὑπολογίζωμεν εὐκόλως
 ἐκ τῆς ταχύτητος u_x καὶ τοῦ διαστήματος 2ℓ τὸ ὅποιον πρέ-
 πει νὰ διανύσῃ δι' ἑκάστην σύγκρουσιν $\frac{u_x}{2\ell}$. Ἐκάστη σύγκρουσις
 προκαλεῖ μεταβολὴν εἰς τὴν ταχύτητα τοῦ μορίου ἀπὸ u_x εἰς
 $-u_x$ ἥτοι $\Delta u = u_x - (-u_x) = 2u_x$ καὶ ἐπομένως μεταβολὴν ὁρμῆς
 $2mu_x$. Ἡ δὲ συνολικὴ μεταβολὴ ὁρμῆς τὴν ὁμοίαν προκαλεῖ ἓνα
 τοίχωμα ἐπὶ ἑνὸς μορίου κατὰ δευτερόλεπτον εἶναι

$$(2mu_x) \frac{u_x}{2\ell} = \frac{mu_x^2}{\ell}$$

Ἄλλην τὴσὴν μεταβολὴν ὁρμῆς ἐπὶ τοῦ μορίου προκαλεῖ καὶ τὸ
 ἔναντι τοίχωμα. Ἐὰν δὲ λάβωμεν ὑπ' ὄψει ὅτι ἐκτὸς τῆς κινή-
 σεως παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα τῶν x , τὸ μόριον κινεῖται καὶ
 πρὸς τοὺς δύο ἄλλους ἄξονας, θά εὐρωμεν ὅτι καὶ τὰ ἄλλα δύο
 ζεύγη ἐδρῶν προκαλοῦν συγχρόνως μεταβολὴν ὁρμῆς ἐπὶ τοῦ
 μορίου καὶ κατὰ δευτερόλεπτον.

$$\frac{2mu_y}{\ell} \quad \text{καὶ} \quad \frac{2mu_z}{\ell}$$

ἀντιποτόχως ἑκάστον ζεύγος ἐδρῶν. Ὡστε ἡ ὁλικὴ μεταβολὴ
 ὁρμῆς κατὰ μόριον καὶ κατὰ δευτερόλεπτον θά εἶναι

$$\frac{2mu_x}{\ell} + \frac{2mu_y}{\ell} + \frac{2mu_z}{\ell} = \frac{2m}{\ell} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = \frac{2m}{\ell} u^2$$

Ἄλλὰ μεταβολὴ ὁρμῆς κατὰ δευτερόλεπτον εἶναι δύναμις.
 Ἡ δύναμις αὕτη ἀσκειῖται ὑπὸ ἑνὸς μορίου. Ὡστε ἡ ὁλικὴ δὴ-
 ναμις ὑπὸ τῶν ὑπαρχόντων μορίων θά εἶναι

$$F = \frac{2nmv^2}{\ell}$$



καθ' ἡ πρῆσις θά εἶναι ἡ δύναμις F διηρημένη διὰ τῆς ὀλικῆς ἐπιφανείας $6l^2$

$$P = \frac{2n\mu u^2}{1.6l^2} = \frac{n \cdot \mu u^2}{3l^3}$$

ἀλλὰ l^3 εἶναι ὁ ὄγκος V καθ' ἐπομένως

$$PV = \frac{1}{3} n\mu u^2 \quad (14)$$

πολλαπλασιάζοντες ἀριθμητήν καθ' παρανομαστήν ἐπὶ 2 εὐρύσκομεν

$$PV = \frac{2}{3} n \frac{\mu u^2}{2} = \frac{2}{3} nE \quad (15)$$

ὅπου nE εἶναι ἡ ὀλική κίνητικὴ ἐνέργεια τῶν n μορίων

πράγματι ὅμως ὅλα τὰ μόρια δέν ἔχουν τὴν αὐτὴν ταχύτητα ὡς ἀνωτέρω ὑποθέσαμεν. ἀηλαδή ἡ E εἶναι ἡ μέση κίνητικὴ ἐνέργεια τῶν μορίων.

$$E = \frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots}{n} \quad (16)$$

Ἐπειδὴ ὅμως ὅλα ἔχουν τὴν αὐτὴν μάζαν η ποσότης u^2 εἶναι τὸ μέσον τετραγώνον τῶν ταχυτήτων

$$u^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + \dots}{n} \quad (17)$$

ὅπου $u_1, u_2, u_3, u_4, \dots$ κλπ. εἶναι αἱ ταχύτητες ἑνὸς ἐκάστου μορίου. Ἡ ἐκ τούτου ὑπολογιζομένη "τετραγωνικὴ ρίζα τοῦ μέσου τετραγώνου τῶν ταχυτήτων", u , δέν εἶναι ἡ μέση ταχύτης. Ἡ μέση ταχύτης ὀρίζεται ὡς

$$u = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + \dots}{n} \quad (18)$$

ὡς ἀποδεικνύεται δὲ δι' ἀκριβεστέρων ὑπολογισμῶν ἡ u εἶναι κατὰ τι μικρότερα τῆς u

$$u = 0,92 \cdot u \quad (19)$$

Ἦδη διὰ νά εὐρωμεν τὴν σχέσιν τῆς θερμοκρασίας καθ' κίνητικῆς ἐνεργείας τῶν μορίων ἐφαρμόζομεν τὸν τύπον (15) διὰ ποσότητα ἀερίου ἴσην πρὸς ἓνα γραμμομόριον, ὑπότε, ἐπειδὴ $PV = RT$, θά ἔχωμεν

$$\frac{2}{3} \cdot NE = RT \quad (20)$$

ἀλλὰ τότε ὁ N εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων ἀνά γραμμομόριον. μετασχηματίζοντες εὐρίσκομεν τὴν μέσην κίνητικὴν ἐνέργειαν τῶν μορίων

$$E = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{3}{2} kT \quad (21)$$



Ἡ νέα αὐτή τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῶν ἰσχυρῶν $k = \frac{R}{N}$ ἀναφερομένη εἰς ἓν μόριον καλεῖται "σταθερὰ τοῦ Boltzmann"

Ἐπιθέτοντες ἤδη κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ νόμου (21) ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων κατὰ γραμμομόριον N εἶναι ὁ αὐτὸς οἱ ὅλα τὰ ἄερια, εὐρισκομεν ἐκ τοῦ τύπου (21) ὅτι εἰς μίαν ὁρισμένην θερμοκρασίαν ἡ μέση κινητικὴ ἐνέργεια τῶν μορίων οἴουδήποτε ἄεριου εἶναι ἡ αὐτή.

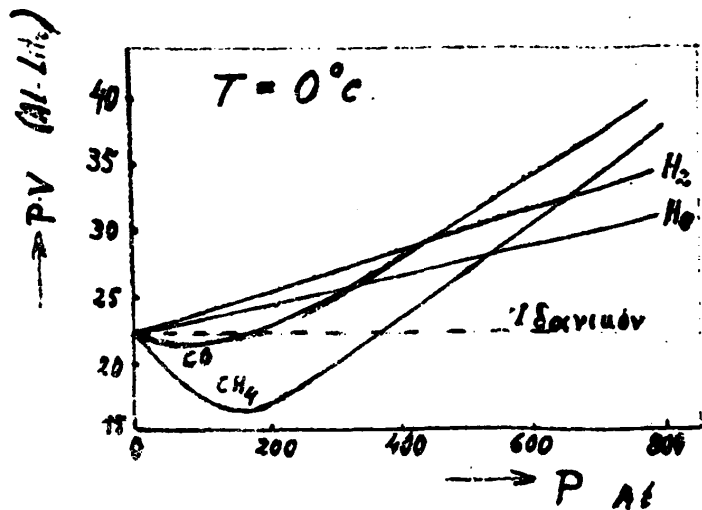
Ὁ ἀριθμὸς οὗτος N τῶν μορίων ἀνὰ γραμμομόριον ὁ ὀνομαζόμενος καὶ "ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt" εὐρίσκεται διὰ διαφορωτῶν μεθόδων $6,02 \cdot 10^{23}$. Ἐκ τούτου ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τοῦ Boltzmann

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,3144 \cdot 10^7}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{μόριον} \cdot \text{grad}}$$

Αἱ ἐκ τῶν ἀνωτέρω συλλογισμῶν προκύψασαι σχέσεις (14) καὶ (21) εἶναι θεμελιώδεις διὰ τὴν κινητικὴν θεωρίαν. Ἐν τούτοις, ὡς θὰ γνωρίσωμεν ἀργότερον, εἶναι δυνατόν διὰ λεπτομερεστέρων συλλογισμῶν νὰ ἀνεβρωμεν καὶ ἄλλας ἐνδιαφέρουσας σχέσεις.

Πραγματικὰ ἄερια. Ὡς εἶπομεν τὸ ἰδανικὸν ἄεριον εἶναι μία ὀριακὴ κατάστασις πρὸς τὴν ὅποσαν τείνουσιν τὰ πραγματικὰ ἄερια ὅσον ἀξάνομεν τὴν θερμοκρασίαν καὶ ἐλλαττώνομεν τὴν πρῆσιν των. Πράγματι ὅλα σχεδὸν τὰ γνωστὰ ἄερια ὑπὸ τῆς συνήθους συνθήκης πίεσεως καὶ θερμοκρασίας παρουσιάζουσιν ἀποκλίσεις ἀπὸ τοῦ νόμου τῶν ἰδανικῶν.

Ἐκ παραδείγματι οὐδὲν ἀπολοιοῦν τὸν νόμον Boyle. Δηλαδή οἱ ὁρισμένην θερμοκρασίαν, ὡς φαίνεται ἀπὸ τὸ σχῆμα 5, τὸ γινόμενον $P \cdot V$ οὐδὲν παραμένει σταθερὸν. Ἐπὶ μικρᾶς πίεσεως τοῦτο πράγματι ἔχει τὴν τιμὴν τὴν προβλεπομένην ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως $P \cdot V = RT$, ἀλλ' ἀξάνομένης τῆς πίεσεως τὸ γινόμενον $P \cdot V$ ἐλαττοῦται. Τοῦτο σημαίνει



σχ. 5.

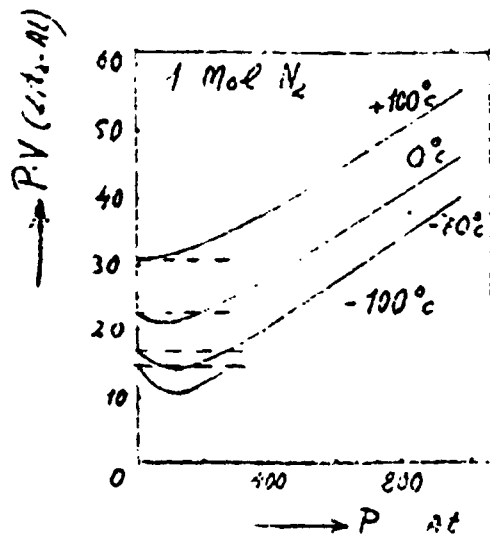


ὅτι ὁ ὄγκος τὸν ὁποῖον καταλαμβάνει τὸ πραγματικὸν ἄεριον ὑπὸ ὠρισμένην πρῆσιν καὶ θερμοκρασίαν εἶναι μικρότερος ἀπὸ ἐκεῖνον τὸν ὁποῖον θὰ κατελάμβανε τοῦτο ὡς ἰδανικόν. Δηλαδή τὰ πραγματικὰ ἄερια εἶναι εὐκολώτερον συμπιεστέα. Τοῦτο βεβαίως μόνον διὰ τὴν περιοχὴν πιέσεων ὅπου τὸ γινόμενον $P \cdot V$ ἔχει τιμὴν μικροτέραν τῆς ἰδανικῆς. Διότι ἀξανομένης τῆς πίεσεως τοῦτο διέρχεται δι' ἐνὸς ἐλαχίστου καὶ περαιτέρω ἀυξάνει οὕτως ὥστε εἰς πολὺ μεγάλας πιέσεις ἡ τιμὴ του καθίσταται μεγαλυτέρα τῆς ἰδανικῆς. Τότε τὸ ἄεριον εἶναι ὀλιγώτερον συμπιεστὸν τοῦ ἰδανικοῦ.

Παρατηροῦμεν ἐκείσης ὅτι διὰ μερικὰ ἄερια, ὡς τὰ H_2 καὶ He εἰς θερμοκρασίαν $0^\circ C$, οὐκ ὑπάρχει ἐλάχιστον εἰς τὴν τιμὴν τοῦ γινομένου $P \cdot V$. Ἀλλ' αὕτη ἀυξάνει διαρκῶς μετὰ τῆς πίεσεως. Εἰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας καὶ διὰ τὰ ἄερια ταῦτα αἱ καμπὲλαι $P \cdot V = \sigma(p)$

παρουσιάζουν ἐλάχιστον ὅπως αἱ τῶν CO καὶ CH_4 οἱδ $t=0^\circ C$. Δηλαδή οἱ οἰόν-δηποτε ἄεριον ἄνω μιᾶς θερμοκρασίας αἱ ἀναφερθεῖσαι καμπὲλαι δὲν παρουσιάζουν ἐλάχιστον ἐνῶ κάτω ταύτης παρουσιάζουν (σχ. 6). Ἡ θερμοκρασία αὕτη ὀνομάζεται "σημεῖον Boyle" καὶ εἶναι χαρακτηριστικὴ οἱ ἕκαστον ἄεριον.

Ἄνω τοῦ σημεῖου Boyle τὰ ἄερια χαρακτηρίζονται ὡς ὑπερτέλεια ἐνῶ κάτωθεν τούτου ὡς υποτέλεια.



Σχ. 6

Καταστατικὴ Ἐξίσωσις τῶν Πραγματικῶν Ἀερίων, κατὰ τὰ προηγουμένα ἡ ἐξίσωσις $PV = RT$ δὲν ἰσχύει διὰ τὰ Πραγματικὰ ἄερια.

Ἐπομένως καὶ τὸ διάγραμμα τῶν ἰσοθέρων πραγματικοῦ ἀερίου οὐκ εἶναι ἀπλοῦν ὡς τὸ σχῆμα 2.

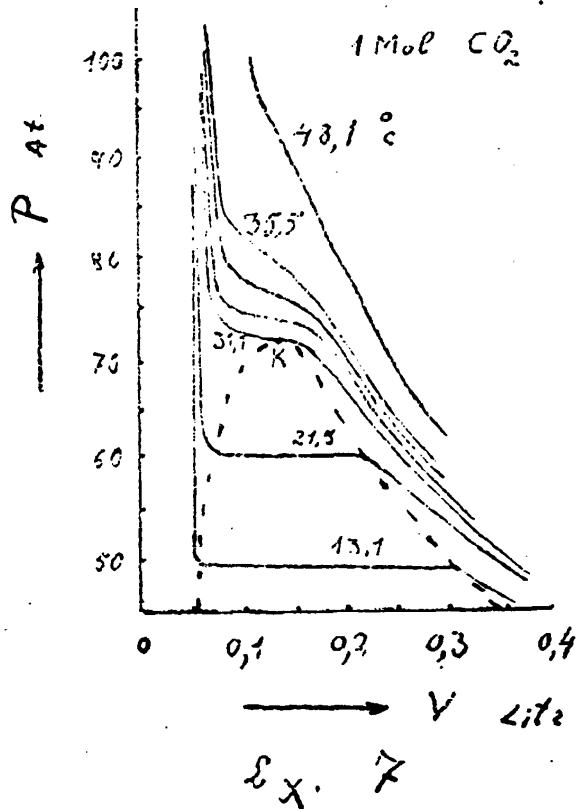
Ὁ Andrews (1869) προσδιώρισε πειραματικῶς τὰς ἰσοθέρους τοῦ CO_2 . Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων του εἰκονίζονται εἰς τὸ σχ. 7. Αἱ ἰσοθεροὶ αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας



τείνουν να λάβουν μορφήν υπερβαλῆς. εἰς χαμηλοτέρας ὁμως θερμοκρασίας παρουσιάζουν αἰσθητὴν παραμόρφωσιν, κάτω δὲ τῶν $31,1^{\circ}\text{C}$ αἱ ἰσοθερμοὶ ἔχουν καὶ ὀριζόντιον τμήμα, περιοχὴν ὁπλαδὴ ἀνεξαρτησίας τῆς πίεσεως ἀπὸ τὸν ὄγκον. Τοῦτο συμβαίνει διότι ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τοῦ ἀερίου, εὐρισκομένου π.χ. εἰς $13,1^{\circ}\text{C}$ καὶ εἰς χαμηλὴν πρῆσιν, κατ' ἀρχῆς αὐξάνει ἡ πρῆσις μέχρι $48,9 \text{ At}$, περαιτέρω ὁμως ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου δὲν προκαλεῖ ὑψωσιν τῆς πίεσεως ἀλλὰ ὑγροποίησιν τοῦ ἀερίου. μόλις δὲ συμπληρωθῇ ἡ ὑγροποίησις, διὰ μικρὰν πλέον ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου ἀπαιτεῖται πολὺ μεγάλη αὐξήσις τῆς πίεσεως. ὡστε τὸ ὀριζόντιον τμήμα ἀντιστοιχεῖ εἰς συνδπαρξιν ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, ἡ δὲ σταθερὰ αὕτη πρῆσις εἶναι ἡ τᾶσις ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ εἰς τὴν θερμοκρασίαν ταύτην.

εἰς ὑψηλοτέρας ὁμως θερμοκρασίας, ἄνω δηλ. τῶν $31,1^{\circ}\text{C}$ αἱ καμπύλαι δὲν παρουσιάζουν ὀριζόντιον τμήμα, δηλ. εἰς τὰς θερμοκρασίας αὐτὰς τὸ ἀέριον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑγροποιηθῇ ὅσον καὶ ἂν τὸ συμπίεσωμεν.

Ἀνάλογον ἐμφάνισιν παρουσιάζουν τὰ οἰαγράμματα τῶν ἰσοθερμῶν ὄλων τῶν πραγματικῶν ἀερίων. Ἵκάρχει πάντοτε μὲν θερμοκρασία, χαρακτηριστικὴ δι' ἕκαστον, ἄνω τῆς ὁποίας τὸ ἀέριον δὲν ὑγροποιεῖται διὰ συμπίεσεως. Ἡ θερμοκρασία αὕτη ὀνομάζεται "κρίσιμος θερμοκρασία". Ἐ ἰσόθερμος τῆς κρίσεως θερμοκρασίας παρουσιάζει σημεῖον καμπῆς εἰς τὸ ὁποῖον ἡ κλίσις τῆς καμπύλης εἶναι μηδέν. Τὸ σημεῖον τοῦτο ὀνομάζεται κρίσιμον σημεῖον, ἡ πρῆσις ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τοῦτο, κρίσιμος πρῆσις, καὶ ὁ ὄγκος κρίσιμος ὄγκος.

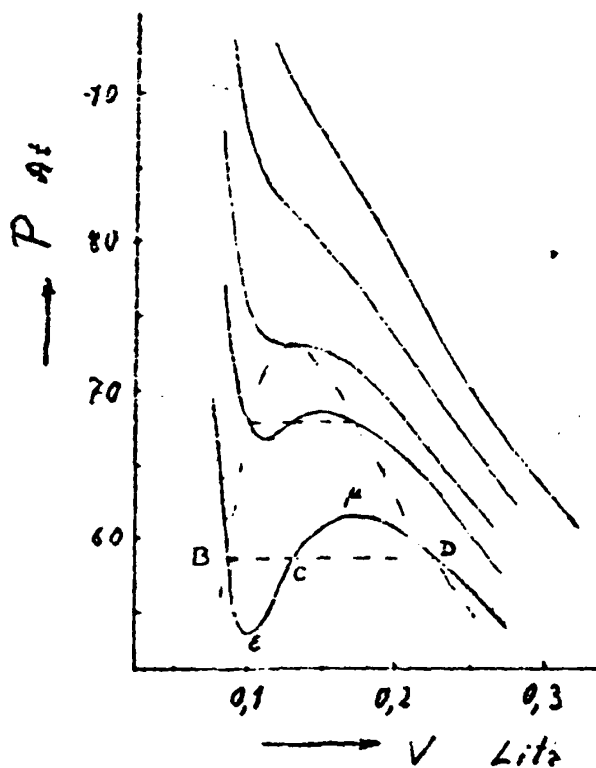


Ὑλβγα ἔτη βραδύτερον ὁ van der Waals ἐπιχείρησε νὰ οἰα-
τυπώσῃ συνάρτησιν ἡ ὁποία νὰ ἀποδίδῃ τὰς πειραματικῶς εὑρε-
θείσας καμπύλας τοῦ Andrews. Ἡ συνάρτησις αὕτη

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V-b) = RT \quad (22)$$

ἀποδίδει τὰς καμπύλας τοῦ σχήματος 8. Ἄνω τῆς κρίσεως θερ-
μοκρασίας αἱ καμπύλαι τοῦ

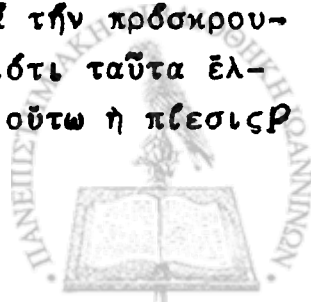
van der Waals συμπίπτουν
μέ τὰς πειραματικὰς. εἰς
χαμηλοτέρας ὁμως θερμοκρα-
σίας αἱ καμπύλαι παρουσι-
σιάζουν μέγιστον καὶ ἐλα-
χιστον. Τὸ μεταξὺ ὁμως τοῦ
μεγίστου καὶ τοῦ ἐλαχίστου
τμήμα μιᾶς ἰσοθέρου εἶναι
προφανές ὅτι δὲν ἔχει φυ-
σικὴν ὑπόστασιν διότι τοῦτο
προβλέπει αὐξήσιν τοῦ ὄγκου
δι' αὐξήσεως τῆς πίεσεως. Πρὸς
ἀποφυγὴν τοῦ ἀτόκου τοῦτου
ἀντικαθιστῶμεν τὸ τμήμα $B\epsilon^D$
τῆς καμπύλης τὸ ὁποῖον δὲν
ἀντικροσωπεθεῖ εὐσταθεῖς κα-
ταστάσεις, δι' ὀριζοντίου BCD καὶ οὕτω αἱ καμπύλαι συμπίπτουν μέ
τὰς πειραματικὰς.



Σχ. 8

Ἐν τοῦτοις καὶ τὰ τμήματα $D\mu$ καὶ $B\epsilon$ εἶναι δυνατόν νὰ πραγ-
ματοποιηθοῦν, ἀντικροσωπεθοῦν δὲ τὸ μέν $D\mu$ καταστάσεις ὑπερκόρων
ἀτμῶν, τὸ οὖν $B\epsilon$ ὑπερθερμοῦ ὑγροῦ. Ἀμφότεραι αἱ καταστάσεις αὗται
ὡς γνωστὸν δὲν εἶναι σταθεραὶ.

Ὁ van der Waals ἐρμηνεύει τὴν ἐξίσωσιν (22) ὡς ἐξῆς. Ἐάν
τὸ ἀέριον ἦτο ἰδανικὸν θὰ κατεῖχε ὄγκον μικρότερον τοῦ V τὸν
ὁποῖον τῶρα καταλαμβάνει, διότι τὰ μόρια τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου δὲν
πρέκει νὰ ἔχουν ὄγκον. Ὡστε ἡ σταθερὰ b ἔχει σχέσιν μέ τὸν ὄγκον
τῶν μορίων τοῦ πραγματικοῦ ἀερίου καὶ ἡ διαφορὰ $V-b$ παριστᾷ τὸν
πράγματι διαθέσιμον χῶρον διὰ τὴν κίνησιν τῶν μορίων τοῦ ἀερίου.
Ἀφ' ἐτέρου ἡ δύναμις τὴν ὁποίαν ἀσχοῦν τὰ μόρια κατὰ τὴν πρόσκρου-
σιν των ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων ἐμφανίζεται μικροτέρα, διότι ταῦτα ἔλ-
κονται ὑπὸ τῶν ἄλλων μορίων πρὸς τὸ ἐσωτερικόν, καὶ οὕτω ἡ πρῆσις P



τὴν ὅποσαν ἀσκεῖ τὸ ἀέριον εἶναι μικρότερα τῆς ἰδανικῆς
 $P = P_{ιδ.} - P'$. Ἡ δὲ διαφορά αὕτη P' δὲν θά εἶναι σταθερά,
 ἀλλὰ θὰ πρέπει νὰ εἶναι τόσο μεγαλύτερα ὅσον πλησιέστε-
 ρον εὐρίσκονται τὰ μόρια μεταξὺ των δηλαδή ὅσον μικρότε-
 ρος εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου. Οὕτως ἐξηγεῖται ὁ ὅρος $\frac{a}{V^2}$
 οηλ. $P = P_{ιδ.} - \frac{a}{V^2}$ ὅποτε ἡ a εἶναι σταθερά. Ἦδη δυνάμεθα
 νὰ εἴπομεν ὅτι καὶ τὸ πραγματικὸν ἀέριον ἀκολουθεῖ τὴν κα-
 ταστατικὴν ἐξίσωσιν τοῦ ἰδανικοῦ, ἀρκεῖ νὰ κἀμωμεν
 τὰς ἀναφερθεῖσας διορθώσεις εἰς τὴν πρῆσιν καὶ τὸν ὄγκον.

$$P_{ιδ.} \cdot V_{ιδ.} = RT$$

$$P_{ιδ.} \cdot = P + \frac{a}{V^2}$$

$$V_{ιδ.} = V - b$$

Ἡ καταστατικὴ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals ἰσχύει δι' ὅλα τὰ πραγματικὰ ἀέρια, ἀλλὰ βεβαίως μὲ ὀιαφορετικὰς τιμὰς τῶν σταθερῶν a καὶ b δι' ἕκαστον. Ἐκτὸς προβλέπει αὕτη ὅτι εἰς πολὺ μεγάλας ἀραιώσεις τὸ ἀέριον θὰ συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικόν. Διότι ὅταν ὁ ὄγκος V εἶναι πάρα πολὺ μέγανος ἢ b οὐδαμὰ νὰ παραμεληθῆ ἔναντι τοῦτου, ὅπως ἐκτὸς καὶ τὸ κλάσμα $\frac{a}{V^2}$ τείνει εἰς τὸ μηδέν, ὅποτε καὶ ἡ ἐξίσωσις τοῦ van der Waals μετατρέπεται εἰς τὴν τοῦ ἰδανικοῦ.

Ἐκτὸς τῆς ἐξισώσεως van der Waals ἀνεπτύχθησαν καὶ ἄλλαι καταστατικαὶ ἐξισώσεις ὑποδιαφορῶν ἐρευνητῶν, ἀποδίδουσαι τὰς ἐκάστοτε πειραματικῶς προσδιοριζομένας καμπύλας τῶν ἀερίων ὅπως π.χ. τὰς τοῦ σχήματος 5. Αἱ ἐξισώσεις αὗται, δι' ὠρισμένας περιοχὰς πιέσεων καὶ θερμοκρασιῶν ἐκτίστη, ἀποδίδουν κατὰ πολὺ ἀκριβέστερον τὴν πραγματικότητα. Ἐν τοῦτοις δὲν εἶναι τόσο παραστατικαὶ τῶν αἰτίων τὰ ὅποια προκαλοῦν τὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τοῦ νόμου τῶν ἰδανικῶν, ὅσον ἡ καταστατικὴ τοῦ van der Waals.

Προσδιορισμὸς μοριακῶν βαρῶν ἀερίων. Αἱ μέθοδοι προσδιορισμοῦ μοριακῶν βαρῶν στηρίζονται γενικῶς εἰς τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (10). Ἐάν εἰς ταύτην ἀντικαταστήσωμεν τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n διὰ $\frac{m}{M}$ ὅπου m ἡ μετρομένη μᾶζα καὶ M τὸ μοριακὸν βᾶρος, καὶ λύσωμεν ὡς πρὸς M θὰ ἔχωμεν

$$M = \frac{mRT}{P \cdot V}$$

(23)

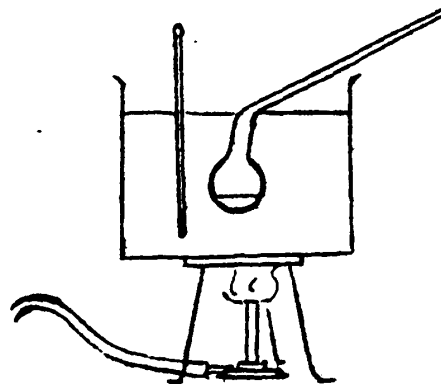


οηλαδή ουσιαστικῶς πρόκειται περὶ προσδιορισμοῦ τῆς πυκνότητος $d = \frac{m}{V}$ τοῦ ἀερίου ὑπὸ ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν.

$$M = d \cdot \frac{RT}{P} \quad (24)$$

1) Ἡ ἀπλουστέρα μέθοδος Regnault συνίσταται εἰς τὴν ζύγισιν ὠρισμένου ὄγκου τοῦ ἀερίου ἐντὸς υαλίνου δοχείου, τὸ ὁποῖον προηγουμένως ἔχομεν ζυγίσαι κενόν.

2) Ἡ μέθοδος Dumas ἐπίσης ἀπλῆ χρησιμοποιεῖται οἰὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν εὐκόλως ἐξατμιζομένων ὑγρῶν. Ἐντὸς υαλίνης σφαιρας ἡ ὁποία καταλήγει εἰς τριχοειδῆ σωλῆνα (σχ. 9) ἀφοῦ προηγουμένως τὴν ζυγίσωμεν εἰσάγωμεν ὀλίγα κυβικὰ ἑκατοστὰ τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ καὶ τὴν θερ-



Μέθοδος Dumas

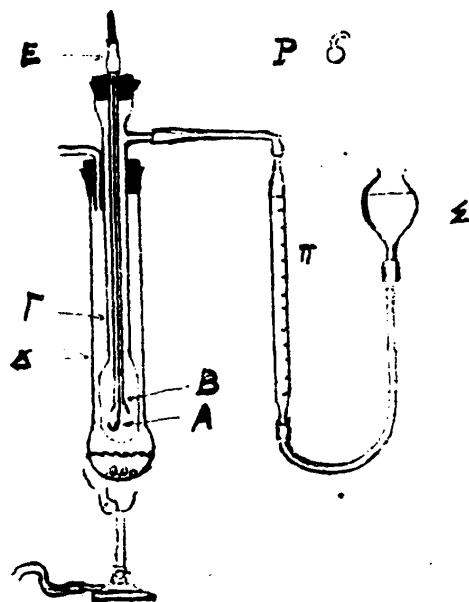
Σχ. 9

μαίνομεν ἐπὸς καταλλήλου λουτροῦ εἰς θερμοκρασίαν ἄνω τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ μετρομένου ὑγροῦ. Τοῦτο ἐξατμιζόμενον ἐκδιώκει τὸν ἀέρα καὶ κληροῖ τὴν σφαῖραν. Κατόπιν συντήκομεν τὸ ἄκρον τοῦ τριχοειδοῦς καὶ σημειοῦμεν τὴν ἔνδειξιν τοῦ θερμομέτρου. Διὰ ζυγίσεως ἐκ νέου τῆς σφαιρας εὐρίσκομεν τὸ βᾶρος τῆς μετρηθείσης οὐσίας. Τὸν ὄγκον τῆς σφαιρας δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν ἐάν τὴν ζυγίσωμεν κατόπιν πλήρη ὑγροῦ γνωστοῦ εἰδικοῦ βάρους π.χ. πλήρη ὕδραργύρου ἢ ὕδατος. Ὡς πρῆσις θὰ ληφθῆ ἡ ἀτμοσφαιρική.

3) Ἡ μέθοδος Victor Meyer ἐπίσης χρησιμοποιεῖται οἰὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν. Ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι ἡ ἐξῆς. Ἐντὸς θερμοῦ χώρου πλήρους ἀέρος προκαλοῦμεν τὴν ἐξάτμησιν προεζυγισμένης ποσότητος τῆς πρὸς ἐξέτασιν οὐσίας. Οἱ ἀτμοὶ ἐκδιώκουν ὄγκον ἀέρος περιέχοντα ἴσον ἀριθμὸν μορίων. Ὁ ἐκτοπισθείας ἀήρ μετρεῖται πλέον εἰς συνήθη θερμοκρασίαν ὁ ὄγκος δὲ αὐτοῦ θὰ εἶναι ὁ ὄγκος τὸν ὁποῖον θὰ κατεῖχον οἱ ἀτμοὶ τῆς οὐσίας εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν. Ὡστε δέν ἔχομεν πλέον ἀνάγκην νὰ γνωρίζομεν τὴν ἀκριβῆ θερμοκρασίαν τῶν ἀτμῶν κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἐξατμίσεως τῆς οὐσίας.



Μία από τὰς χρησιμο-
ποιουμένας συσκευὰς παρὼτα-
ται ἀπὸ τὸ σχῆμα 10. Ἡ ὑάλι-
νη ράβδος A κεκαμμένη κατὰ
τὸ κάτω ἄκρον περιβάλλεται
ὑπὸ σωλήνος B διευρυνομένου
ὀλίγον πρὸς τὰ κάτω. Εἰς τὸ
ἄνω ἄκρον ὁ σωλήν B καὶ ἡ
ράβδος A περιβάλλονται ὑπὸ
βραχέως ἐλαστικοῦ σωλήνος E,
ἀεροστεγῶς μὲν ἀλλ' οὕτως
ὥστε νὰ εἶναι δυνατόν δι'
ἔλξεως τοῦ προεξέχοντος ἄκρου
τῆς ράβδου νὰ συρθῆ αὕτη πρὸς
τὰ ἄνω. Ὁ σωλήν δὲ B (μετὰ
τῆς ράβδου) εὐρίσκεται ἐπίσης
ἀεροστεγῶς τοποθετημένος ἐντὸς



Σχ. 10. Μέθοδος Victor Meyer

εὐρύτερου σωλήνος Γ κλειστοῦ κάτωθεν καὶ ἐφοδιασμένου εἰς
τὸ ἄνω ἄκρον διὰ πλευρικοῦ σωλήνος. Τέλος τὸ ὅλον περιβάλ-
λεται ὑπὸ μεταλλίνου σωλήνος Δ, ὁ ὁποῖος χρησιμοποιεῖται
ὡς ἀτμόλουτρον (ἢ ἀερόλουτρον) διὰ τὴν ἀποκατάστασιν θερ-
μικῆς ἰσορροπίας εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ σωλήνος Γ.

Ἡ πρὸς μέτρησιν οὐσία ζυγίζεται ἐντὸς μικρᾶς ὑαλίνης
σφαίρας P ἀποληγοῦσης εἰς λεπτόν κεκαμμένον σωληνίσκον ἀφοῦ
προηγουμένως συντακῆ τὸ ἄκρον αὐτοῦ. Κατόπιν ἡ σφαῖρα τοπο-
θετεῖται εἰς τὸ ἄγκυστον τῆς ράβδου A, καὶ προκαλοῦμεν τὸν
βρασμόν τοῦ ὑγροῦ τοῦ μεταλλίνου δοχείου Δ τὸ ὁποῖον πρέπει
νὰ ἔχη σημεῖον ζέσεως τουλάχιστον 30° ἄνω τοῦ σημείου ζέσεως
τῆς πρὸς μέτρησιν οὐσίας. μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν θερμικῆς
ἰσορροπίας ἡ στάθμη τῆς προχοῦδος II παθεῖ νὰ κατέρχεται. τότε
προκαλοῦμεν τὴν θρηῦσιν τῆς υαλίνης σφαίρας ἀνασθρόντες τὴν
ράβδον A ὅποτε ἡ περιεχομένη οὐσία ἐξατμίζεται ὁ δὲ ἐκτοπι-
ζόμενος ἀήρ μετράται εἰς τὴν προχοῖδα II. τὸ δοχεῖον Σ συν-
δεόμενον δι' ἐλαστικοῦ σωλήνος μὲ τὴν προχοῖδα χρησιμοποιεῖται
διὰ νὰ διατηροῦμεν πάντοτε ἀτμοσφαιρικὴν πρῆσιν εἰς τὸ ἐσω-
τερικὸν τοῦ σωλήνος Γ, φέροντες τὴν ἐλευθέραν ἐπιφάνειαν τοῦ
Σ εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος μὲ τὴν στάθμην τῆς προχοῦδος.

Ἦδη ὡς πρῆσις λαμβάνεται ἡ ἀτμοσφαιρικὴ ἠλαττωμένη κατὰ
τὴν πρῆσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος καὶ ὡς θερμοκρασία ἡ τοῦ περι-
βάλλοντος.

Ἡ μέθοδος τῶν Ὁριακῶν Πυκνοτήτων. κατὰ τὰ προηγουμένα
ἐκ τῆς μετρομένης πυκνότητος d ἐνός ἀερίου ὑπολογιζόμενο
τὸ μοριακὸν τοῦ βάρους ἐφαρμόζοντες τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν

των ιδανικῶν ἀερίων. τὰ ἀποτελέσματα ὁμῶς τῆς ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως ταύτης ἐπὶ πραγματικῶν ἀερίων ἀσφαλῶς οὐκ εἶναι ἀκριβῆ. διότι, ὡς γνωστὸν, ἡ πυκνότης ἐνδὸς αἰερίου ὑπὸ ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν εἶναι μεγαλυτέρα ἐκελενης τῆν ὅποσαν θά'εἶχε τοῦτο ἐάν ἦτο ιδανικὸν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. τοῦτο φαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος 5. Ὁ ὄγκος δηλαδὴ εἶναι μικρότερος τοῦ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πρῆσιν ιδανικοῦ καὶ κατὰ συνέπειαν ἡ πυκνότης μεγαλυτέρα (τουλάχιστον δι' ὅχι πᾶρα πολὺ μεγάλας πιέσεις).

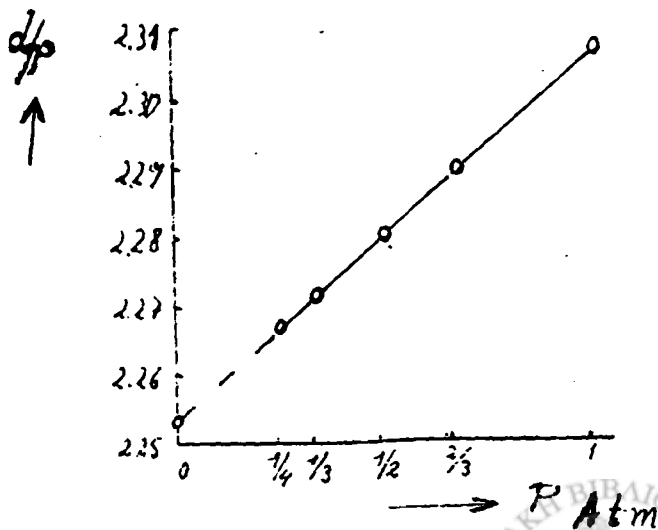
διὰ νὰ εὐρωμεν μὲ ἀκρίβειαν τὸ μοριακὸν βᾶρος τοῦ αἰερίου θά'ἔπρεπε νὰ γνωρίζομεν τὴν ιδανικὴν αὐταῦ πυκνότητα d_0 ὑπὸ ὠρισμένην πρῆσιν καὶ θερμοκρασίαν. Παρατηροῦμεν ὁμῶς διὰ μετασχηματισμοῦ τοῦ τύπου (24) ὅτι

$$\frac{d_0}{P} = \frac{M}{RT} \quad (25)$$

ἡ πυκνότης τῆν ὅποσαν θά'εἶχε τὸ αἰερίον ἐάν ἦτο ιδανικὸν d_0 μεταβάλλεται βεβαίως ἀναλόγως πρὸς τὴν πρῆσιν. τὸ κλάσμα ὁμῶς $\frac{d_0}{P}$ θά'ἔπρεπε νὰ παραμένῃ σταθερὸν ἐάν αἱ μετρήσεις γίνονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν.

Ἄντὶ τοῦτου τὸ αἰερίον ἔχει μεγαλυτέραν πυκνότητα d καὶ ἐπομένως μεγαλυτέραν τιμὴν τοῦ λόγου $\frac{d}{P}$. Ἡ διαφορὰ ὁμῶς ἀπὸ τῆς ιδανικῆς $\frac{d_0}{P}$ καθίσταται διαρκῶς μικροτέρα ἐφ' ὅσον αἱ μετρήσεις τῆς πυκνότητος γίνονται εἰς διαρκῶς χαμηλοτέρας πιέσεις, διότι μηδενιζομένης τῆς πίεσεως τὸ αἰερίον τείνει νὰ λάβῃ τὴν ιδανικὴν κατάστασιν.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γίνεται πλέον κατανοητὸν τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 11, τὸ ὁποῖον ἀναφέρεται εἰς μετρήσεις τῆς πυκνότητος τοῦ μεθυλοχλωριδίου εἰς διαφόρους πιέσεις ἀλλὰ ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν 0°C περιεχομένης εἰς τὸν κάτωθι πίνακα.



Σχ. 11



Αί πυκνότητες δίδονται εις gr/Litr ενώ αι πιέσεις εις At.

P	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
d	2,3074	1,5263	1,1401	0,75713	0,56660
d/p	2,3074	2,2894	2,2802	2,27139	2,2664

Ἐποὺ σημαδὴ μετρήσωμεν τὴν πυκνότητα τοῦ ἀερίου ὑπὸ διαφόρους πιέσεις καταστρώνομεν τὸ ἀνωτέρω διάγραμμα καὶ συνδέομεν τὰ σημεῖα διὰ γραμμῆς τὴν ὅποσαν προετεινόμεν μέχρις οὗτου τμῆση τὸν ἄξονα τῶν $\frac{d}{p}$ ὅηλ. μέχρι πίεσεως μηδέν. Ἡ οὕτως εὐρισκομένη ὀριακὴ τιμὴ, ἐν προκειμένῳ 2,2528, εἶναι ἡ ζητούμενη ἰδανικὴ $\frac{d}{p}$ κατὰ ταῦτα τὸ ἀκριβές μοριακὸν βᾶρος τοῦ μεθυλοχλωριδίου θὰ εἶναι

$$M = \frac{d}{p} RT = 2,2528 \cdot 0,08206 \cdot 273 = 50,495$$

Ἀνώμαλοι πυκνότητες. Μερικῶν οὐσιῶν αἱ μετρούμεναι πυκνότητες ἀτμῶν ἀντιστοιχοῦν εἰς μοριακὸν βᾶρος τὸ ὁποῖον ἀπέχει πολὺ ἀπὸ τὸ ἀναμενόμενον ἐπὶ τῆ βᾶσει τοῦ ἀπλοῦ ἐμπειρικοῦ χημικοῦ τῶν τύπου.

Εἰς τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὸ μοριακὸν βᾶρος εὐρίσκεται σχεδὸν διπλάσιον τοῦ ἀναμενομένου ἐξηγοῦμεν τοῦτο δεχόμενοι ὅτι τὰ μόρια ἔχουν πολυμερισθῆ ὅπως π.χ. Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 , Be_2Cl_4 . Ἡ πυκνότης τῶν ἀτμῶν τοῦ θείου ἐπίσης ἀντιστοιχεῖ εἰς μοριακὸν τῆσον εἰς χαμηλὰς μὲν θερμοκρασίας S_8 (κάτω τῶν $500^\circ C$), εἰς $1100^\circ C$ S_2 καὶ εἰς ἐνδιαμέσους S_4 ἢ S_6 ἢ εἰς μείγμα διαφόρων τύπων.

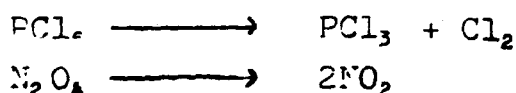
Ἀντιστρόφως ἐκ τῆς πυκνότητος τῶν ἀτμῶν οὐσιῶν τινῶν ὡς π.χ. τοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου εὐρίσκομεν μοριακὸν βᾶρος πολὺ μικρότερον τοῦ NH_4Cl . Τοῦτο ἐξηγεῖται μόνον ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι ὠρισμένον ποσοστὸν τῶν μορίων εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν διασπᾶται εἰς μικρότερα π.χ.



Διὰ τὸ χλωριούχον ἀμμώνιον τοῦτο ἔχει ἀποδειχθῆ. θερμοὶ ἀτμοὶ αὐτοῦ ὑπερβλήθησαν εἰς κλασματικὴν διάχυσιν διὰ μέσου πορώδους πλακῆς ἐκ στερεοῦ χλωριούχου ἀμμωνίου. Ἡ ταχύτης τῆς διαχύσεως, ὡς γνωστὸν, εἶναι μεγαλύτερα διὰ τὰ μικρότερα μόρια. Ὡς ἐκ τούτου διήλθε πρῶτον ἐν ἀέριον ἀλκαλικῆς ἀντιδράσεως δηλ. NH_3 .

Ἐννοεῖται ὅτι κατὰ τὴν φύξιν τῶν ἀτμῶν τὰ μόρια NH_3 καὶ HCl

έπανασυντίθενται προς NH_4Cl . 'Ανάλογα παρατηρούνται και εις άλλας ούσας ως π.χ.



Άσκησης:

1.- Έν αέριον καταλαμβάνει όγκον 500 cc υπό πρέσιν 745 mmHg και θερμοκρασίαν 27°C. Ποίος ό όγκος αυτού υπό κανονικής συνθήκας;

$$\text{Άσκεις: } \frac{P \cdot V}{T} = \text{σταθ.} \quad \frac{745 \times 500}{300} = \frac{760 \cdot V_0}{273}$$

$$V_0 = \frac{745 \times 500 \times 273}{760 \times 300} = 446 \text{ cc}$$

2.- Έντός δοχείου χωρητικότητας 1 Liter περιέχεται έν αέριον υπό πρέσιν 1 At και εις 25°C. Ποίαν πρέσιν θα άσκει τοϋτο εάν θερμανθί εις 100°C έντός τοϋ αυτού δοχείου;
'Απ. 1,25 At.

3.- Νά υπολογισθί ό όγκος τών όποιον κατέχει 1 gr όξυγόνου υπό πρέσιν 750 mmHg και εις 25°C.

$$\text{Άσκεις: } PV = \frac{m}{M} RT$$

$$V = \frac{mRT}{M \cdot P} = \frac{1.82 \times 298}{32 \cdot \frac{750}{760}} = \frac{1.82 \times 298 \times 760}{32 \times 750} = 774 \text{ cc}$$

4.- Νά υπολογισθί η πρέσιν τήν όποιαν άσκει 1 gr τών αερίων H_2 , CO , He έντός όγκου 2 Liter και εις 20°C
'Απ. 6 At, 0,429 At, 3At.

5.- Ποίον όγκον κατέχει ένα μείγμα αερίων άποτελούμενον άπό 20 gr N_2 , 7 gr O_2 και 1 gr CO_2 . υπό όλικήν πρέσιν 1At και θερμοκρασίαν 18°C; Ποίαι αι μερικαι πιέσεις εκάστου αέρου.

$$\text{Άσκεις: } n_1 = \frac{20}{28} = 0,714 \quad \text{Mol } \text{N}_2$$

$$n_2 = \frac{7}{32} = 0,2186 \quad \text{Mol } \text{O}_2$$

$$n_3 = \frac{1}{44} = 0,02272 \quad \text{Mol } \text{CO}_2$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 = 0,9553$$

$$v = n \frac{RT}{P} = 0,955 \frac{0,082 \times 291}{1} = 22,8 \text{ Liter}$$



$$P_{N_2} = N_{N_2} \cdot P = \frac{0,714}{0,955} \cdot 1 = 0,748 \text{ At}$$

$$P_{O_2} = N_{O_2} \cdot P = \frac{0,2186}{0,955} \cdot 1 = 0,2292 \text{ At}$$

$$P_{CO_2} = N_{CO_2} \cdot P = \frac{0,02272}{0,955} \cdot 1 = 0,0238 \text{ At}$$

6.- Έκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἀέρος 78 % N_2 , 21% O_2 καὶ 1% Ar (κατ' ὄγκον) καὶ ἐκ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν ἀερίων τούτων 28, 32, καὶ 40, υπολογίσατε τὸ βάρος τῶν 22,4 λίτρων ἀέρος ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας καὶ τὴν μερικὴν πρῆσιν τοῦ O_2 . Ἐπίσης υπολογίσατε τὴν πυκνότητα τοῦ H_2 ὡς πρὸς τὸν ἀέρα. Ἄπ. α) 28,955 gr, β) 0,21 At, γ) 0,0692

7. Υπολογίσατε τὴν πυκνότητα τῆς ἀμμωνίας εἰς γραμμάρια κατὰ λίτρον εἰς $100^\circ C$ ὑπὸ πρῆσιν 800 mmHg.
Ἄπ. C, 585 gr/Litr.

8. Αἱ σταθεραὶ τῆς ἐξισώσεως van der Waals διὰ τὸ CO_2 εἶναι $a = 3,59 \frac{\text{At} \cdot \text{L}^2}{\text{Mol}^2}$ καὶ $b = 0,0427 \frac{\text{L}}{\text{Mol}}$. Υπολογίσατε τὴν πρῆσιν ἑνὸς γραμμομορίου αὐτοῦ περιεχομένου εἰς 2,2 L καὶ εἰς $40^\circ C$. Υπολογίσατε ταύτην καὶ ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ ἀερίου.

$$\text{Δύσις: } \left(P + \frac{3,59}{2,2^2} \right) (2,2 - 0,0427) = 0,08206 \cdot 313,15$$

$$(P + 0,7417) \cdot 2,1573 = 25,697$$

$$P = \frac{25,697}{2,1573} - 0,7417 = 11,9117 - 0,7417 = 11,17 \text{ At}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ ἰδανικοῦ $P = \frac{RT}{2,2} = 11,67 \text{ At}$

9.- Υπολογίσατε τὴν ἀσκουμένην πρῆσιν ὑπὸ ἑνὸς γραμμομορίου ὕδατος ἐντὸς δοχείου 10 λίτρων καὶ εἰς $15^\circ C$ ἐφαρμόζοντες τὴν ἐξίσωσιν α) τῶν ἰδανικῶν ἀερίων καὶ β) τοῦ van der Waals ὁπότε $a = 5,464$ καὶ $b = 0,0305$ εἰς τὰς αὐτὰς μονάδας ὡς εἰς τὴν προηγουμένην ἄσκησιν.

$$\text{Ἄπ. α) } 3,47 \text{ At } \beta) 3,43 \text{ At}$$

10.- Ἐκ τῆς ἐξισώσεως van der Waals υπολογίσατε τὴν ἀσκουμένην πρῆσιν ὑπὸ 1 Mol CO_2 εἰς $0^\circ C$ περιεχομένου ἐντὸς δοχείου 1 λίτρον.
Ἄπ. 19,82 At

11.- Πόσα γραμμάρια ἀμμωνίας εἰς $-25^\circ C$ καταλαμβάνουν τὸν αὐτὸν ὄγκον μὲ 5 gr O_2 εἰς $+25^\circ C$ καὶ ὑπὸ τὴν αὐτὴν πρῆσιν;
Ἄπ. 3,2 gr.



12.- μία υγρά οργανική ένωση αποτελείται από C 22,1%,
H 4,6% και Br 73,3%. κατά τόν προσδιορισμόν του
μοριακού της βάρους κατά τήν μέθοδον Dumas εύρέθη ότι
θερμαινομένη έντός υαλίνης σφαίρας είς 50°C (οπότε έχει
τελείως εξαερωθῆ) αύξάνει τό βάρος τῆς σφαίρας κατά 0,91 gr.
Αι μετρήσεις έγινόντο υπό ἀτμοσφαιρικήν πρῆσιν 750 mmHg,
ἡ δέ χωρητικότης τῆς σφαίρας εύρέθη 219cc. ποῖος ὁ μοριακός
τύπος τῆς υγρᾶς ταύτης ενώσεως;

ἁδύσεις: α) ὑποθέσεις τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου.

Ἡ σχέσις βάρους τῶν στοιχείων ως ἐδόθη εἰς γραμμάρια δέν
εἶναι δυνατόν νά δείξη κατά πόσον εἶναι μεγαλύτερος ὁ ἀριθμός
ἰσῶν τοῦ ἑνός στοιχείου ἀπό τοῦ ἄλλου. Ἐάν ὁμως ζητήσωμεν
νά ευρωμεν τά γραμμάρια πόσα γραμμοἄτομα ἐξ ἐκάστου ἀντιπρο-
σωπεύουν (καί πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νά διαιρέσωμεν διὰ τοῦ ἀτομι-
κοῦ τοῦ βάρους) τότε πλέον ἡ σχέσις γραμμοἰσῶν δέν εἶναι
ἄλλο τι, εἰ μὴ ἡ σχέσις ἀριθμοῦ ἰσῶν:

$$C \frac{22,1}{12} = 1,84 \text{ gr. atom C}$$

$$H \frac{4,6}{1} = 4,6 \quad " \quad " \quad H$$

$$Br \frac{73,3}{79,9} = 0,92 \quad " \quad " \quad Br$$

εἶναι πλέον φανερόν ὅτι τά ὀλιγότερα ἰσῶμα εἶναι τοῦ Br.
διὰ νά ευρωμεν δέ κατά πόσον περισσότερα εἶναι τά ἰσῶμα τοῦ C
ἢ τοῦ H ἀπό τά τοῦ Br ἀρκεῖ νά ευρωμεν κατά πόσον τά γραμμοἰσῶ-
μα αὐτῶν εἶναι περισσότερα. Ἦτοι

$$\frac{C}{Br} = \frac{1,84}{0,92} = 2 \quad \text{καί} \quad \frac{H}{Br} = \frac{4,6}{0,92} = 5$$

δηλαδή εἰς ἕκαστον ἰσῶμον Br ἀντιστοιχοῦν 2C καί 5H καί
ἐπομένως ὁ ἐμπειρικός τύπος θά εἶναι $(C_2H_5Br)_x$.

β) εὑρεσις μοριακοῦ βάρους.

Πρὸς προσδιορισμόν τῆς τιμῆς τοῦ x ἀρκεῖ ἡ εὑρεσις τοῦ μοριακοῦ
βάρους τό ὁποῖον κατά τόν ἐμπειρικόν τύπον πρέπει νά εἶναι

$$(2 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 1 \cdot 79,9) x \text{ ἢτοι } 108,9 \cdot x$$

$$M = \frac{P \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{0,91 \times 62 \times 353}{\frac{750}{760} \times 219} = 113,4$$

Ἦρα $108,9x = 113,4$, $x = 1$ καί ἐπομένως ὁ μοριακός τύπος εἶναι C_2H_5Br .

13.- Ὁ αἰθέρ αποτελείται ἀπό 64,9% C, 13,5% H καί 21% O.
62 cm³ αἰθῶν τοῦ είς 100°C καί 745 mmHg συλλέξουν 0,15 gr. Νά εύρεθῆ
ὁ μοριακός τοῦ τύπος

14. Ένας αέριος υδρογονάνθραξ περιέχει C 92,31% /_ο και H 7,69% /_ο. 100 cc αυτού καιόμενα μετ'άρκετης ποσότητας οξυγόνου παρέχουν 0,0805 gr ύδατος. Ποίον τὸ ἀκριβές μοριακὸν βάρος τοῦ υδρογονάνθρακος, ἐάν τὰ ἀτ. βάρη ἀνθρακός και ὑδρογόνου εἶναι 12 και 1; 'Απ. 26.

15.- Ἡ ἀνάλυσις μιᾶς οὐσίας ἔδωκε τὰ ἐξῆς ἀποτελέσματα: C=39,98% /_ο, H=6,72% /_ο, O=53,30% /_ο. εἰς προσδιορισμὸν τοῦ μοριακοῦ της βάρους κατὰ Victor Meyer 0,1510 gr αὐτῆς ἐξετύπισαν 33,8cc αἶρος μετρηθέντα εἰς 25° c και ὑπὸ πίεσιν 745mmHg. Νά εὐρεθῇ ὁ ἐμπειρικός τύπος και τὸ μοριακὸν βάρος. 'Απ. (CH₂O)_x, 115,2.

16.- Ένας υδρογονάνθραξ ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖται ἀπὸ ἴσον ἀριθμὸν ἀτόμων ἀνθρακός και ὑδρογόνου ἔχει πυκνότητα ἀτμῶν 2,550 gr ἀνὰ λίτρον εἰς 100° c και 760mmHg. Ποῖος ὁ μοριακός του τύπος; 'Απ. C₆H₆

17.- Ποῖα ἡ μέση κινητικὴ ἐνέργεια ἑνὸς μορίου ἰδανικοῦ αἶρου εἰς 25° c;

$$E = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} 1,38 \times 10^{-16} \times 298,15 = 6,17 \times 10^{-14} \text{ erg.}$$

18.- Ὑπολογίσατε τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τοῦ μέσου τετραγώνου τῶν ταχυτήτων τῶν μορίων τοῦ ἀζώτου εἰς 25° c.

Λύσις: 'Εκ τοῦ τύπου 14 δι' ἕν γραμμομόριον $PV = \frac{1}{3} Nmu^2$.
'Αλλὰ $N \cdot m =$ μάζα ἑνὸς γραμμομορίου = μοριακὸν βάρος = 28gr
'ἐπίσης $pV = RT$. 'Αρα.

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,3144 \times 10^7 \times 298,15}{28}} = \sqrt{26,5 \times 10^8} = 5,65 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} = 565 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

19.- Ὑπολογίσατε τὴν μέσην ταχύτητα u τῶν μορίων τοῦ ὑδρογόνου εἰς 0° c.

'Απ. $1,693 \times 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$

20.- Ὑπολογίσατε τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ u τῶν μορίων τοῦ ἀζώτου εἶναι ἴση μετ' τὴν u τῶν μορίων τοῦ ἡλίου εἰς 27° c.

'Απ. 1325° c.

21.- Ἐμετρήθησαν αἱ κάτωθι πυκνότητες τοῦ ἀζώτου εἰς 0° c και εἰς τὰς ἀντιστοιχοῦς πιέσεις.

Πίεσις εἰς mmHg 760 506,67 253,33

Πυκνότης εἰς gr κατὰ λίτρον 1,25035 0,83145 0,4157

Νά εὐρεθῇ τὸ ἀκριβές μοριακὸν του βάρος.



22.- Όμοιως δια τὸ μεθάνιον εἰς 0°c
 Πίεσις εἰς At 1/4 1/2 3/4
 Πυκνότης εἰς gr κατάλιτρον 0,17893 0,35308 0,53730

23.- Τὸ βάρος ὠρισμένου κενοῦ δοχείου εὑρέθη ὅτι αὐξάνει
 κατὰ 0,2500, 0,5535 καὶ 0,5268 gr ὅταν ἀντιστοίχως ὀξυγόνον,
 χλωρίον καὶ κάποιον ὀξειδίον τοῦ χλωρίου πληροῦν ἕκαστον τὸ
 δοχεῖον ὑπὸ τῆς αὐτῆς συνθήκας. Ἐκ τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ
 ὀξυγόνου 32 καὶ τοῦ ἀτομικοῦ 16, ὑπολογίσατε τὸ μοριακὸν
 βάρος τοῦ χλωρίου, τοῦ ἐν λόγῳ ὀξειδίου του καὶ τὸ ἀτομικὸν
 βάρος τοῦ χλωρίου.-



1α. Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΑΒΟΓΑΔΡΟ

"Όπως είναι γνωστό από την εισαγωγή γενικώς περί αερίων, ή άρχή του Αβογαδρό προβλέπει ότι "Ίσοι όγκοι αερίων υπό τας αúτας συνθήκας περιέχουν τόν αúτονάριθμόν μορίων". Άμεσο πόρισμα τής παραδοχής αúτης είναι ότι ή σύγκρισις του βάρους ίσων όγκων δύο ή περισσοτέρων αερίων ίσοδυναμεῖ μέ σύγκρισιν του βάρους (δηλ. τής μάζης) τών μορίων των.

Ός θά ίδωμεν εἰς τήν παροῦσαν άσκησιν, εἶναι εὔκολον νά διαπιστώσωμεν ότι τό ελαφρότερον τών αερίων εἶναι τό ύδρογόδον. Έπομένως αúτου του στοιχείου τό άτομον πρέπει νά ληφθῆ ως μονάς δια τόν καθορισμόν τών ατομικῶν βαρῶν τών άλλων στοιχείων καί τών μοριακῶν βαρῶν τών χημικῶν ένώσεων. Ένταῦθα, δια τούς γνωστούς λόγους, πρέπει νά λάβωμεν τό άτ. βάρος του άτόμου Η ως ἴσον μέ 1,008 (καί όχι 1,0000) ὥστε τό Ο νά ἔχη άκριβῶς 16.000, διότι ἐπὶ τῆ βάσει αúτης τής τιμῆς ἔχουν προσδιορισθῆ τά χημικά ίσοδύναμα σχεδόν όλων τών άλλων στοιχείων καί ἐξ αúτων τά ατομικά των βάρη.

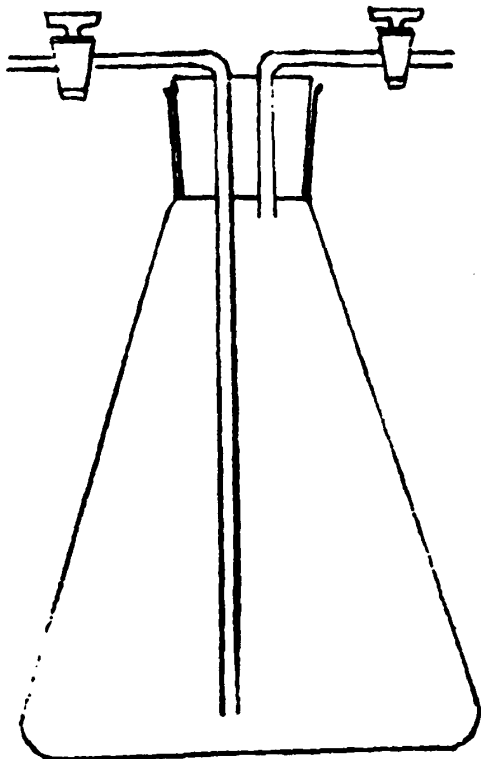
Πειραματικῶς ὅμως ή ζύγισις ενός αερίου κατά τήν άπόλυτον μέθοδον (Regnault) εἶναι δύσκολος διότι προϋποθέτει ἐκκένωσιν του δοχείου από του περιεχομένου αέρος επαναπληρωσίν του μέ τό ύπ'όφιν αέριον καί έν τέλει ζύγισιν. Άλλά τουτο άπαιτεῖ λίαν άνθεκτικόν δοχεῖον ζυγίσεως (διό νά άντέξῃ εἰς τήν έξωτερικήν πρῆσιν κατά τήν ἐκκένωσιν του) καί ἐπομένως άρκετά βαρό. Άλλά πάλιν ή ζύγισις ποσότητος αερίου μικροτέρας του 1 gr, έντός δοχείου ἔχοντος βάρους πολλῶν χιλιογράμμων, άπαιτεῖ ἰδιαιτέρως εὔπαθῆ καί άνθεκτικόν ζυγόν. Ός εἶναι δέ εὔνδητον αúται εἶναι δύο ἰδιότητες άντιτιθέμεναι.

Ένταῦθα θά ακολουθῆσωμεν ἔμμεσον μέθοδον συγκρίσεως του βάρους διαφόρων αερίων ως πρὸς τό του ύδρογόνου. Αúτου δέ θά ὑποθέσωμεν τό μοριακόν βάρος ἴσον μέ 2,016. Τήν ζύγισιν θά

..//..



κάμωμεν διὰ κοινοῦ ἀναλυτικοῦ ζυγοῦ ἐντὸς φιάλης χωρητικότητος περίπου 1/2 λίτρου (σχ. 1). Διὰ τοῦ πώματος τῆς φιάλης διέρχονται δύο ὑάλινοι σωλήνες ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς προεκτείνεται μέχρι



Σχ. 1.- Δοχεῖον ζυγίσεως ἀερίων ὑπὸ ἀτμοσφαιρικήν πῦξιν.

σχεδὸν τοῦ πυθμένου. Δι' ἐνὸς ἐκ τῶν δύο σωλήνων διαβιβάζομεν εἰς τὴν φιάλην τὸ πρὸς ζύγισιν ἀέριον μέχρι τελείας ἐκτοπίσεως τοῦ προηγουμένου, κλειόμεν τούτε δύο σωλήνας καὶ ζυγίζομεν μετὰ τῆς συνήθους ἀκριβείας (δηλ. $\pm 0,0001$ gr). Ἐστω m_1 τὸ βᾶρος τοῦ ἀερίου καὶ Z τὸ τῆς φιάλης κενῆς. Τότε τὸ μετρούμενον εἶναι $B_z = Z + m_1$.

Ἐάν ὁ ὄγκος τῆς φιάλης εἶναι V ἢ δὲ πῦξις P καὶ θερμοκρασία T , τότε $PV = \frac{m_1}{M_1} RT$ ὅπου M_1 τὸ μορ. βᾶρος τοῦ ὑπ' ὄψιν ἀερίου. Εἰδικῶς διὰ τὸ H_2 θὰ ἔχομεν $B_{H_2} = Z + m_{H_2}$. Οὕτως ἐάν ἐκ τῶν δύο ζυγίσεων B_{H_2} διὰ τὸ ὑδρογόδον καὶ B_z δι' ἄλλο ἀέριον σχηματισωμεν τὴν διαφορὰν $B_z - B_{H_2}$ αὕτη θὰ εἶναι $m_1 - m_{H_2} = \frac{M_1 PV}{RT} - \frac{2016 PV}{RT}$ δηλ. $\Delta = B_z - B_{H_2} = - \frac{2016 PV}{RT} + \frac{PV}{RT} M_1$. Ἦτοι: Ἐάν λάβομεν τὸ βᾶρος, B_z , μιᾶς φιάλης πλήρους ἀερίου, διὰ διαφορὰ ἀέρια

μεταξύ τῶν ὀπῶν καὶ ὑδρογόνου καὶ δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν σχηματίζωμεν τὴν διαφορὰν τοῦ βάρους τοῦ ἀπὸ τῆς τοῦ ὑδρογόνου ἢ διαφορὰ αὕτη, Δ , εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ μοριακοῦ βάρους τοῦ αἰρέτου, μὲ κλίσειν PV/RT καὶ τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν $-2,016 PV/RT$.

Πρακτικῶς τὴν γραμμὴν αὐτὴν δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ἐκ δύο σημείων τῆς, ὀηλ. ἐὰν ζυγίσωμεν H_2 καὶ ἕν ἄλλον αἰρέτιον γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους π.χ. CO_2 ($M_{CO_2} = 44,0$). Κατόπιν χρησιμοποιοῦντες ταύτην ὡς καμπύλην ἀναφορᾶς δυνάμεθα νὰ εὑρωμεν ἀντιστρόφως, τὸ μοριακὸν βᾶρος ἀγνωστοῦ αἰρέτου ἢ μίγματος.

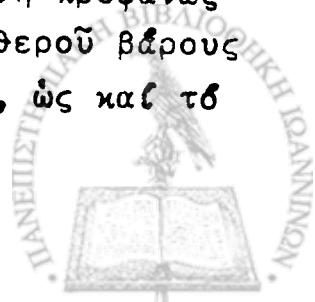
Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ἡ φιάλη πληροῦται διὰ τοῦ πρὸς ζυγίσιν αἰρέτου εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν τὴν αὐτὴν πάντοτε. Ἄρα τὰ P καὶ T εἶναι γνωστὰ. Ἐπομένως ἐὰν προσδιορισθῇ καὶ ὁ ὄγκος τῆς φιάλης V , ἐκ τῆς τιμῆς τῆς κλίσεως PV/RT εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῶν αἰρέτων B . Τὸν ὄγκον V εὑρίσκωμεν ἐὰν πληρώσωμεν τὴν φιάλην δι' ὕδατος καὶ τὴν ζυγίσωμεν. Ἀλλὰ τοῦτο εἰς τὸ τέλος τῶν μετρήσεων διότι κατόπιν ἡ φιάλη εἶναι δύσκολον νὰ στεγνώσῃ.

Ὁδὴγία

Ζυγίσατε τὴν φιάλην ζυγίσεως πλήρη αἰρός, ὡς τὴν εὑρήκατε.

Κατόπιν πληρώσατε τὴν μὲ ὑδρογόνου ἐκτοπίζοντες τὸν αἶρα ἐκ τῶν ἄνω. Τὸ ρεῦμα τοῦ H_2 πρέπει νὰ εἰσάγεται εἰς τὴν φιάλην βραδέως καὶ τὸ ἐξερχόμενον νὰ ὀδηγεῖται ἔξω τῆς αἰθοῦσης. Ἀφοῦ διαβιβάσετε ὄγκον αἰρέτου περίπου διπλάσιον τοῦ V διατηροῦντες τὴν φιάλην εἰς ὠρισμένην T διακόπτετε τὸ ρεῦμα κλείετε τὰς ἐξόδους τῆς φιάλης σημειοῦντες ἐπίσης καὶ τὴν τιμὴν τῆς βαρομετρικῆς πίεσεως καὶ ζυγίζετε. Κατόπιν διαβιβάσετε ἀκόμη ὀλίγον H_2 (100 - 200 κυβ. ἐκατ.) καὶ ξαναζυγίζετε μέχρι σταθεροῦ βάρους.

κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον γεμίζετε τὴν φιάλην ζυγίσεως μὲ CO_2 (τώρα ὁ ἐκτοπισμὸς τοῦ H_2 ὑπὸ τοῦ CO_2 πρέπει νὰ γίνῃ προφανῶς ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω) καὶ τὴν ζυγίζετε μέχρι σταθεροῦ βάρους. Τὸ αὐτὸ δὲ καὶ δι' ὅλα τὰ εἰς τὴν διαθέσιν σας αἰρία, ὡς καὶ τὸ ὑγραἰριον, βεβαίως ὀλα εἰς τὴν αὐτὴν T καὶ P .



Ἐκ τοῦ βάρους τῆς φιάλης δι' H_2 καὶ δι' ὅλα τὰ γνωστοῦ μοριακοῦ βάρους ἀέρια (CO_2 , H_2S , C_2H_2 , N_2 κλπ) καταστρώσατε τὸ διάγραμμα Δ_i -συναρτ. τοῦ M_i . Ἐκ τοῦ βάρους δι' ἀέρα καὶ ὑγραέριον ὑπολογίσατε τὴν σύστασιν τῶν μιγμάτων αὐτῶν κατ' ὄγκον θεωροῦντες τὸν μὲν ὡς συνιστάμενον ἐξ O_2 καὶ N_2 τὸ δὲ ἐκ προπαντος καὶ βουτανίου.

Ζητήσατε ἀπὸ τὸν ἐπιβλέποντα τὴν χωρητικότητα τῆς φιάλης, V . Ὑπολογίσατε τὴν τιμὴν τῆς R .



1β. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕΘΟΔΟΣ VICTOR MEYER

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους τῶν ἀερίων στηρίζεται γενικῶς, ὡς γνωστὸν, εἰς τὴν καταστατικὴν ἐξίσωσιν τῶν τελείων ἀερίων:

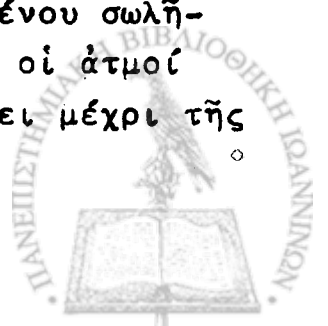
$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (1)$$

Δηλ. διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τὸ M ἀρκεῖ νὰ μετρήσωμεν τὸν ὄγκον τὸν ὁποῖον κατέχει γνωστὴ μᾶζα ἀερίου (m gr), ὑπὸ ὠρισμένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν.

Ἡ αὐτὴ σχέσις (1) εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μορ. βάρους ἀκόμη καὶ ὑγρῶν οὐσιῶν (ἢ καὶ στερεῶν) ἀρκεῖ ἡ μέτρησις τοῦ ὄγκου νὰ εἶναι δυνατὴ εἰς θερμοκρασίαν ἄνω τοῦ σημείου ζέσεως τῆς οὐσίας, χωρὶς αὕτη νὰ διασπᾶται.

Ἡ μέθοδος *Victor Meyer*, ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται εἰς πτητικὰ ὑγρά, εἰσάγει καὶ μίαν ἀκόμη ἀπλοποίησιν, ἥτοι τὴν μέτρησιν τοῦ ὄγκου ἐμμέσως, διὰ τοῦ ὄγκου τοῦ ἐκτοπιζομένου ἀέρος. Ἐπειδὴ δέ ὁ (ἐκτοπιζόμενος) ἀήρ εἶναι δυνατὸν νὰ ψυχθῇ μέχρι τῆς θερμοκρασίας περιβάλλοντος (χωρὶς νὰ ὑγροποιηθῇ, ὡς θὰ συνέβαινε εἰς τοὺς ἀτμούς τῆς οὐσίας) ἐν τέλει ἡ μέτρησις τοῦ ὄγκου γίνεται ὑπὸ σχεδὸν ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ Ἐργαστηρίου.

Ἡ συσκευή: Ἡ ἀρχὴ λειτουργίας τῆς συσκευῆς (σχ.1) ἔχει ὡς ἐξῆς: Τὴν οὐσίαν (ὑγρᾶν) τῆς ὁποίας πρόκειται νὰ προσδιορίσωμεν τὸ μορ. βᾶρος φέρομεν ἐντὸς εὐθραύστου φιαλιδίου (σχ.2) εἰς τὸν πυθμὲνα ἑνὸς μακροῦ σωλῆνος (B). Ἀφοῦ δέ τὴν θερμάνωμεν μέχρις $20^{\circ} - 30^{\circ}$ ἄνω τοῦ σημείου ζέσεως τῆς προκαλοῦμεν τὴν θραῦσιν τοῦ φιαλιδίου ὅποτε ἡ οὐσία ἐξατμίζεται ταχέως. Οἱ ἀναπτυσσόμενοι ἀτμοὶ ἐκτοπίζουν ἴσον ὄγκον ἀέρος τῆς αὐτῆς θερμοκρασίας. Ὁ ἀήρ οὗτος ἐκτοπίζει μὲ τὴν σειρὰν του ἄλλον χαμηλότερας θερμοκρασίας μέχρις ὅτου, ὁ ἐξερχόμενος ἐκ τοῦ στομίου τοῦ πλαγίου σωλῆνος Γ ἀήρ ἔχει ἤδη τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. Οὗτος συλλέγεται ἐντὸς ἀνεστραμμένου βαθμολογημένου σωλῆνος (Δ) οὗ ἐκτοπίσεως ὕδατος. Εἶναι προφανές ὅτι ἐάν οἱ ἀτμοὶ τῆς οὐσίας ἠδύναντο νὰ διατηρηθοῦν ἐν ἀερίῳ καταστάσει μέχρι τῆς



θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, θά είχαν ὄγκον ὅσον καὶ ὁ συλλεγεῖς εἰς-τόν ἀνεστραμμένον σωλῆνα ἀήρ. Τοῦτο εἶναι συνέπεια τῆς ἀρχῆς τοῦ Avogadro.

Ὅθεν, πρὸς ὑπολογισμόν τοῦ M εἰς τὴν (1) θά θέσωμεν ὡς m τὴν μάζαν τῆς οὐσίας εἰς gr (ἐντὸς τοῦ φιαλιδίου) ἀλλὰ ὡς P καὶ V τὴν πίεσιν καὶ τὸν ὄγκον τοῦ ἐκτοπισθέντος ἀέρος καὶ ὡς T τὴν τοῦ περιβάλλοντος (π.χ. τοῦ ὕδατος τῆς λεκάνης K).

Λεπτομερέστερον τὰ μέρη τῆς συσκευῆς εἶναι τὰ ἑξῆς: Ἐντὸς τοῦ ἐξωτερικοῦ σωλῆνος A διατηρεῖται εἰς βρασμόν ὕδωρ τὸ ὁποῖον θερμαίνει τὸ κάτω μέρος τοῦ ἐσωτερικοῦ σωλῆνος B. Ὁ B στερεοῦται διὰ πώματος διατρήτου, I, ἐπὶ τοῦ A. Τὸ πῶμα τοῦτο φέρει ἐπίσης καὶ διέξοδον διαφυγῆς τῶν ὑδρατμῶν. Διὰ τοῦ πώματος, H, τοῦ σωλῆνος B διέρχεται βραχὺς ὑάλινος σωλῆν, Z, καὶ δι' αὐτοῦ μακρὰ ράβδος Δ, τὸ κάτω ἄκρον τῆς ὁποίας, E, εἶναι πεπλατυσμένον. Ἡ ράβδος Δ συγκρατεῖται ἀεροστεγῶς ἐπὶ τοῦ σωλῆνος Z τῆ βοήθεια τεμαχίου ἐλαστικοῦ σωλῆνος θ, δύναται ὁμως νὰ ὀλισθαίνῃ διὰ τοῦ θ διὰ πίεσεως (πρὸς τὰ κάτω) ἢ ἔλξεως (πρὸς τὰ ἄνω).

Τὸ φιαλίδιον ζυγίσεως ἔχει μικρὰν χωρητικότητα, περίπου 0,05 ml (= μία σταγὼν). Τὸ κατασκευάζομεν, ἐκάστοτε νέον, ἐκ τεμαχίου λεπτοτοίχου σωλῆνος ἐξ εὐτήκτου ὑάλου, διὰ προσφυσεως τοῦ σφαιρικοῦ ἄκρου του καὶ ἔλξεως εἰς τριχοειδές τοῦ ἑτέρου. Τὸ τριχοειδές τοῦτο ἄκρον κάμπτομεν καταλλήλως ὥστε νὰ διευκολύνωμεν τὴν θραῦσιν του, ἀργότερον.

Τὸ φιαλίδιον ζυγίζομεν πρῶτον κενόν εἰς τὸν ἀναλυτικόν ζυγόν ($\pm 0,0001$ g). Κατόπιν τὸ θερμαίνομεν ὑπεράνω ἀσθενοῦς φλογός κρατοῦντες αὐτὸ διὰ λαβίδος, ὥστε νὰ ἐξέλθῃ ὁ ἐν αὐτῷ ἀήρ καὶ τὸ βυθίζομεν ἐντὸς ποτηρίου περιέχοντος τὴν ἄγνωστον (ὑγράν) οὐσίαν. (Προσοχή: αἱ πτητικαὶ οὐσαι εἶναι κατὰ κανόνα εὐφλεκτοί). Διὰ τῆς ψύξεώς του εἰσροφᾶ ἱκανὴν διὰ τὴν μέτρησιν ποσότητα οὐσίας. Μετὰ ταῦτα συντήκομεν τὸ στόμιον τοῦ τριχοειδοῦς ἄκρου καὶ τὸ ἐπαναζυγίζομεν πρὸς εὐρεσιν τῆς μάζης m τῆς οὐσίας.

Ὁδηγία ἐργασίας.

- 1) Ἀφαιροῦμεν τὸ πῶμα H μετὰ τῆς ράβδου Δ.
- 2) Ἀποσυνδέομεν τὸν πλάγιον σωλῆνα καὶ ἀφαιροῦμεν τὸ πῶμα I μετὰ τοῦ σωλῆνος B. Ἐκπλύνομεν τὸν πυθμένα τοῦ B δι'



ὀλίγου οἴνοπνεύματος καὶ ὀλίγου αἰθέρος καὶ ἀφίνομεν τοῦτον ἀνεστραμμένον διὰ νά στεγνώσῃ.

3) Ἐν τῷ μεταξύ παρασκευάζομεν τὸ φιαλίδιον ζυγίσεως καὶ ζυγίζομεν τὴν οὐσίαν ὡς εἶπομεν προηγουμένως.

4) Κρατοῦντες τὸν σωλῆνα Β σχεδὸν ὀριζόντιον εἰσάγομεν ἐντὸς αὐτοῦ τὸ φιαλίδιον μὲ τὴν οὐσίαν καὶ τὸ προωθοῦμεν μέχρι τοῦ πυθμένος διὰ τῆς ράβδου.

5) Θέτομεν ὕδωρ εἰς τὸν βραστήρα Α ὡς καὶ πυρήνας βρασμοῦ.

6) Εἰσάγομεν τὸ πῦμα Η μετὰ τῆς ράβδου εἰς τὸν σωλῆνα Β καὶ ρυθμίζομεν ὥστε τὸ κάτω ἄκρον τῆς ράβδου μόλις νά ἀπέχη ἐκ τοῦ φιαλιδίου ζυγίσεως.

7) Τοποθετοῦμεν τὸν σωλῆνα Β ἐντὸς τοῦ Α, συνδέομεν τὸν ἀπαγωγὸν Γ καὶ θέτομεν τὸν βραστήρα εἰς βρασμόν.

8) Ἔως ὅτου ἀποκατασταθῇ θερμικὴ ἰσορροπία ἐντὸς τοῦ Β ἐξέρχονται φουσαλλίδες ἀέρος ἐκ τοῦ στομίου τοῦ Γ. Ἐν τῷ μεταξύ πληροῦμεν ὕδατος τὸν ὀγκομετρικὸν σωλῆνα καὶ τὸν ἀναστρέφομεν ἐντὸς τῆς λεκάνης παραπλευρῶς τοῦ στομίου τοῦ Γ.

9) Ὄταν παύσῃ ἡ ἔξοδος ἀέρος ἐκ τοῦ Γ (οὐδεμία φουσαλλίς ἐπὶ 5 - 10 λεπτά) φέρομεν μετὰ προσοχῆς τὸν Α ὑπεράνω τοῦ στομίου τοῦ Γ καὶ τὸν καταβυθίζομεν τόσον ὥστε τὸ στόμιον τοῦ Γ νά εἰσέρχεται ἐντὸς τοῦ Α κατὰ 3-4 cm. Στερεοῦμεν εἰς αὐτὴν τὴν θέσιν τὸν Α καὶ ἐάν ἐν τῷ μεταξύ ἔχουν ἐμφανισθῇ καὶ ἕτεροι ὀλίγοι φουσαλλίδες ἀέρος, σημειοῦμεν τὸν ὄγκον των διὰ νά τὸν ἀφαιρέσωμεν ἐκ τοῦ τελικοῦ.

10) Πιέζοντες μετὰ προσοχῆς τὴν ράβδον Δ θραύομεν τὸ φιαλίδιον, ὅποτε παρατηροῦμεν ἀπότομον ἔκλυσιν ἀέρος ἐκ τοῦ Γ. Τὸν ὄγκον αὐτοῦ τοῦ ἀέρος μετροῦμεν ἐντὸς τοῦ Α μὲ ἀκρίβειαν $\pm 0,02 \text{ ml}$. Συγχρόνως σημειοῦμεν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὕδατος τῆς λεκάνης Κ καὶ τὴν βαρομετρικὴν πίεσιν. Ἐπίσης τὸ ὕψος h (εἰς cm) τῆς στήλης τοῦ ὕδατος ἐντὸς τοῦ Α ἀπὸ τῆς ἐλευθέρας ἐπιφανείας.

Ἐπαναλαμβάνομεν τὴν μέτρησιν δὶς διὰ νά ἔχωμεν τὰ ἀποτελέσματα ὡς μέσον ὄρον τριῶν μετρήσεων.

Ἀποτελέσματα:

Φιαλίδιον κενόν:

Φιαλίδιον πλήρες:

Μᾶζα δείγματος $m =$

gr



$$V_{\text{τελ.}} = \quad \text{ml}$$

$$V_0 = \quad \text{ml}$$

$$V = \quad \text{ml}$$

$$\text{Βαρόμετρον } P_B = \quad \text{mmHg}$$

$$\text{"Υψος στήλης ύδατος } h = \quad \text{cm}$$

$$\text{Θερμοκρασία } T = \quad ^\circ\text{C} = \quad ^\circ\text{K}$$

$$\text{Τάσις ατμών ύδατος (είς } T^\circ\text{C)} P_{\text{H}_2\text{O}} = \quad \text{mmHg}$$

Πίεσις αέρος έντός

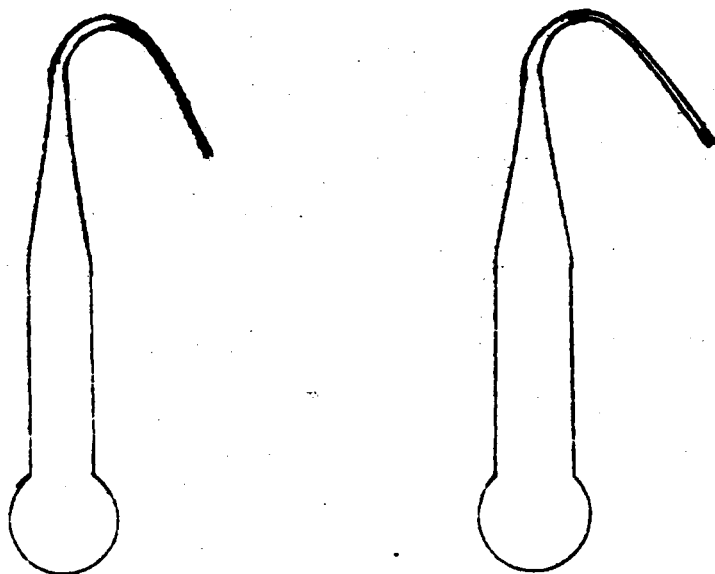
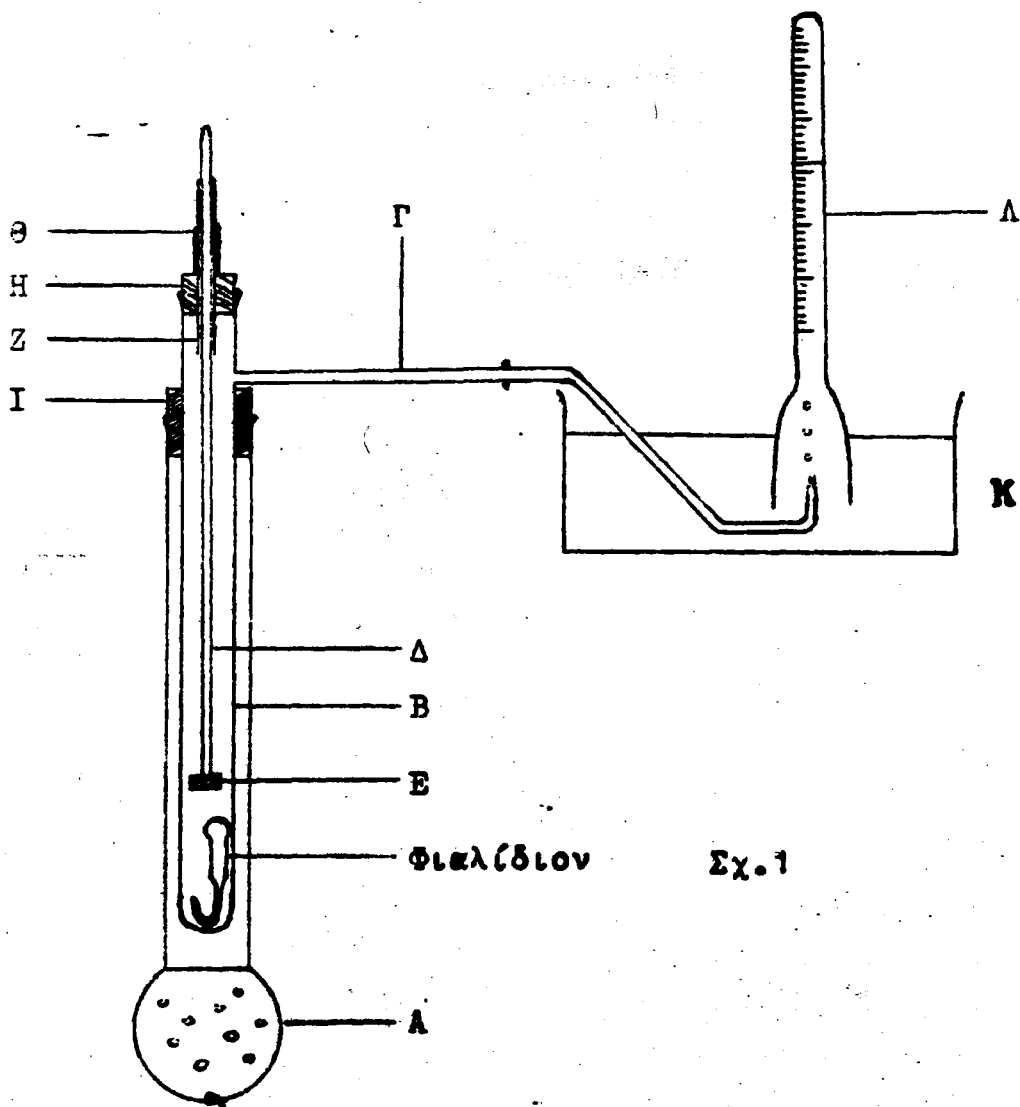
$$\text{τοϋ σωλήνος } \Lambda : P = P_B - P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{760 \times h}{1033} = \quad \text{mmHg}$$

$$R = 82,05 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{grad}$$

$$\text{Μοριακόν βάρος ούσις } M = \frac{mRT \times 760}{PV} =$$

$$\text{Πραγματικόν } M.B =$$





Σχ.2



18. ΠΗΤΤΙΚΟΤΗΣ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.

Ὡς γνωστόν ἡ θερμοδυναμικὴ ὑποδεικνύει ὅτι τὸ χρησιμότερον ἀπὸ τὰ θερμοδυναμικὰ μεγέθη εἶναι ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια κατὰ Gibbs:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Ἐάν γνωρίζομεν τὴν τιμὴν τῆς συναρτήσεως αὐτῆς εἰς τὰς διαφόρους καταστάσεις ἑνὸς συστήματος, τότε ἐκ τῶν διαφορῶν, ΔG , δυνάμεθα νὰ κάνωμεν ἀσφαλεῖς προβλέψεις ὡς πρὸς τὴν δυνατότητα (ἢ μὴ) μιᾶς μεταβολῆς τοῦ συστήματος, ὡς πρὸς τὴν θέσιν χημικῆς τινὸς ἰσορροπίας κλπ.

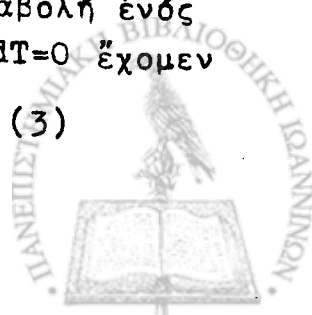
Διὰ τὸν ὑπολογισμόν τῆς μορφῆς τῆς ἐξαρτήσεως τῆς G ἀπὸ τὴν πρῆσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν καλὸ σημεῖον ἀφετηρίας εἶναι ἡ διαφορικὴ μορφή

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2)$$

ἡ ὁποία εἶναι μιὰ ἀπὸ τὰς τέσσαρας χρησιμότητας σχέσεις τῶν κλειστῶν συστημάτων (θ. Γιανν. σελ. 121). Αἱ σχέσεις αὐταὶ προϋποθέτουν ὅτι πρόκειται περὶ συστήματος μὴ ἀντιδρωῦντος χημικῶς ἀλλὰ μόνον μεταβαλλομένου φυσικῶς (ὅπως εἶναι πράγματι τὸ ἀέριον) ὁπότε τὸ μόνον δυνάμενον νὰ παραχθῆ ἔργον εἶναι τῆς μορφῆς $\int p \cdot dV$ (καὶ ὄχι π.χ. ἠλεκτρικόν). Τότε ἡ G δέν ἐξαρτᾶται παρὰ μόνον ἀπὸ τὴν P καὶ T .

Μιὰ ἀπὸ τὰς σπανίας περιπτώσεις ὅπου δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἀκριβῶς τὴν ΔG εἶναι ἡ ἰσόθερος μεταβολὴ ἑνὸς ἰδανικοῦ αἰρίου ἀπὸ V_1 εἰς V_2 . Ἐκ τῆς (2) διὰ $dT=0$ ἔχομεν

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (3)$$



$$\text{καί } \Delta G = G_2 - G_1 = \int_1^2 V dp$$

Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ ἰδανικοῦ ἀερίου γνωρίζομεν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ V ἐκ τῆς P :

$$\bar{V} = RT/P \quad (4)$$

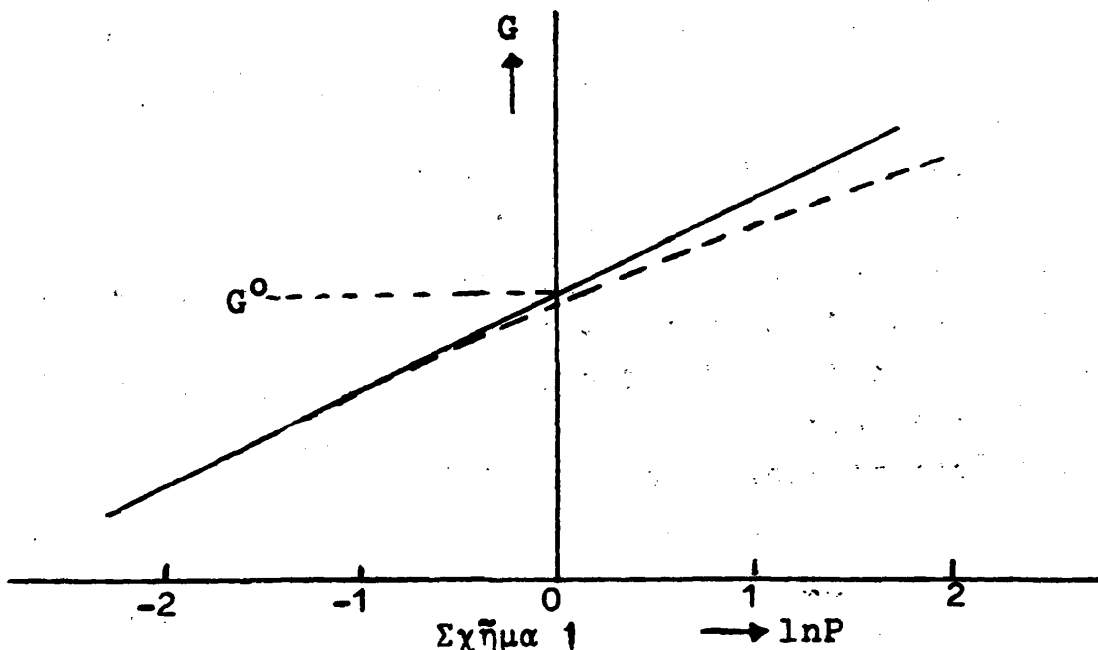
καὶ ἡ ὁλοκλήρωσις εἶναι εὐκόλος

$$\Delta G = RT \int_1^2 \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Ἐάν τώρα ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἀρχικὴ κατάσταση τοῦ ἀερίου εὐρίσκειτο εἰς $P_1 = 1 \text{ atm}$ τότε ἡ ἀδριεστος ὁλοκλήρωσις θὰ μᾶς δώσῃ

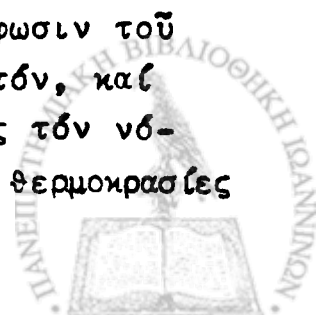
$$G = G^0 + RT \ln P \quad (5)$$

ὅπου G^0 ἡ τιμὴ τὴν ὅποιαν θὰ δεχθῶμεν διὰ $P = 1 \text{ atm}$. Ὡς εἶναι προφανές ἡ G^0 εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς T . Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς (5) δίδεται εἰς τὸ σχ. 1 (γραμμὴ συνεχῆς).



Γραφικὴ παράστασις τῆς σχέσεως $G = G^0 + RT \ln P$. (συνεχῆς γραμμὴ). Ἡ διακεκομμένη γραμμὴ δίδει τὴν ἐξάρτησιν τῆς G ἀπὸ τὸν $\ln P$ γιὰ πραγματικὸ ἀέριο.

Ἡ μορφή αὐτῆς τῆς συναρτήσεως ($G =$ γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ $\log p$) ἔπαιξε καθοριστικὸ ρόλο εἰς τὴν διαμόρφωσιν τοῦ τυπολογίου τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐν πρώτοις, ὡς γνωστὸν, καὶ τὰ πραγματικὰ ἀέρια σὲ χαμηλὰς πιέσεις ὑπακούουν εἰς τὸν νόμον (4) καὶ κατὰ συνέπειαν ὑπὸ συνήθεις πιέσεις καὶ θερμοκρασίας



διὰ πολλὰ ἀπό τὰ ἐν χρήσει ἀέρια ἢ G δίδεται ὑπό τῆς (5) μέ ἰκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν.

Βεβαίως ὅσον αὐξάνει αἰσθητῶς ἡ πρῆσις καὶ ταπεινοῦται ἡ θερμοκρασία τὸ (πραγματικόν) ἀέριον ἀπομακρύνεται βραδέως ἀπό τὸν νόμον τοῦ ἰδανικοῦ καὶ ἡ G δέν δίδεται πλέον ὑπό τῆς (5) ἀλλὰ ὑπό τῆς διακεκομμένης γραμμῆς τοῦ σχ. 1 ἡ ὁποία προσδιορίζεται πειραματικῶς καὶ δέν εἶναι εὐθεῖα. Φυσικὰ ἡ διακεκομμένη γραμμὴ (πραγμ.) τείνει νὰ συμπέσῃ μέ τὴν συνε-
χῆ (ἰδαν.) εἰς χαμηλὰς πιέσεις.

Ὡς θὰ ἴδωμεν ἀναλόγους δυσκολίας συναντῶμεν καὶ εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς συναρτήσεως G τῶν συστατικῶν τῶν διαλυμά-
των. Ἐκεῖ ὡς γνωστὸν ἡ G ἀνά mol ἐκάστου συστατικοῦ χα-
ρακτηρίζεται ὡς τὸ Χημικόν του Δυναμικόν.

Ἔτσι θὰ εἶχαμε διαφορετικῆς μορφῆς συνάρτησιν γιὰ κάθε περίπτωση καὶ θὰ ἦτο ἀδύνατον νὰ παραγάγωμεν θερμοδυναμικὰς σχέσεις εὐρέως ἐφαρμοσίμους.

Τὸ πρόβλημα αὐτὸ ἔχει λυθεῖ ὑπό τῶν ἐρευνητῶν ὡς ἐξῆς:

α.- Διατηροῦμεν τὴν ἀπλῆν μορφήν τῶν θερμοδυναμικῶν σχέ-
σεων ὥστε νὰ εἶναι ἐφαρμόσιμες παντοῦ καὶ πάντοτε καὶ

β.- τίς ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν περιγρά-
φομεν μέ ὠρεσμένους διορθωτικούς συντελεστὰς εἰς ἐκάστην πε-
ρίπτωσιν. π.χ. διὰ τὸ πραγματικόν ἀέριον δέν προσθέτομεν
ὄρους εἰς τὴν (5) διὰ νὰ τὴν φέρομεν εἰς συμφωνίαν μέ τὰ πει-
ραματικὰ δεδομένα (διακεκομμένη γραμμὴ) ἀλλὰ δεχόμεθα ὅτι δι'
αὐτὰ (δηλ. δι' ὅλα τὰ ἀέρια) ἰσχύει ἡ (6).

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P^0 \quad (6)$$

ἡ ὁποία ἔχει τὴν ἰδίαν ἀπλῆ μορφήν μέ τὴν (5) μέ τὰς ἐξῆς γενικεύσεις:

1ον.- Ἐπεκτείνουμεν τὴν (2) ὥστε νὰ ἰσχύη καὶ διὰ συστή-
ματα ἐκ πολλῶν συστατικῶν (βλ. κατωτέρω) καὶ εἰσάγομεν τὴν
ἔνοιαν τοῦ Χημικοῦ Δυναμικοῦ.

2ον.- Διὰ τὸ ἀπλοῦν ἀέριον (πραγματικόν ἢ τέλειον) ταυ-
τίζομεν τὴν ἐλευθέραν του ἐνέργειαν G ἀνά mol μέ τὸ χη-
μικόν του δυναμικόν μ καὶ

3ον.- Διὰ νὰ εἶναι ἀκριβῆς ἡ (6) εἰς ὅλας τὰς τιμὰς
πιέσεως, τὴν πρῆσιν P τοῦ ἀερίου τὴν πολλαπλασιάζομεν ἐπὶ
ἓνα συντελεστὴν f (συνήθως $f < 1$) καὶ οὕτω προκύπτει τὸ



μέγεθος τὸ ὁποῖον ὀνομάζομεν πτητικότητα (fugacity) P^* :

$$P^* = f \cdot P \quad (7)$$

Ἐάν ἤδη ἀντὶ τῆς πιέσεως τοῦ ἀερίου εἰσαγάγωμεν τὴν πτητικότητα τοῦ εἰς τὴν (6) τὸ χημικὸν τοῦ δυναμικὸν (δηλ. ἡ ἐλευθέρου τοῦ ἐνέργεια ἀνά mol) εὐρίσκειται δι' ὅλας τὰς πιέσεις μέ ὄσην ἀκρίβειαν ἐπιτρέπει ἡ γνῶσις τοῦ συντελεστοῦ f . Ἡ σταθερά μ^0 ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ φυσικὰ καὶ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀερίου.

Ἐπομένως δι' ἐκάστην κατάστασιν ἀερίου πρέπει νὰ προσδιορισθῇ πειραματικῶς ὁ f . Διὰ τὸ ἰδανικὸν ἀέριον οὗτος ἔχει βέβαια πάντα τὴν τιμὴν $f = 1$.

Ἐπιδιώκοντες, ὡς εἶπομεν, νὰ διατηρήσωμεν ὁμοιομορφίαν σχέσεων ἀρχίζομεν καὶ διὰ τὸ πραγματικὸν ἀέριον ἐκ τῆς σχέσεως (3). Μόνον πού ἐπειδὴ πρόκειται περὶ συστήματος ἐξ ἑνὸς συστατικοῦ ἢ G ἀνά mol εἶναι τὸ μ :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad (8)$$

ὅπου \bar{V} ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος. Ἀλλὰ τώρα δὲν ἰσχύει ἡ (4). Τὸ γινόμενον $P\bar{V}$ δι' ἕνα πραγματικὸν ἀέριον δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ σειρᾶς δυνάμεων

$$P\bar{V} = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (9)$$

Οἱ συντελεσταὶ εἰς τὸ ἀνάπτυγμα αὐτὸ εἶναι οἱ γνωστοὶ συντελεσταὶ virial.

Συνήθως ὅμως δι' ἀρκετὰ μεγάλην περιοχὴν πιέσεων οἱ ἀνώτεροι ὅροι τῆς σειρᾶς εἶναι πράγματι ἀμελητέοι καὶ παραλείπονται. Ὡστε

$$P\bar{V} = RT + BP \quad (10)$$

Ὁ B ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἀερίου ἔχει δὲ συνήθως τιμὰς ἀρνητικὰς (ἀέριον εὐκολώτερον συμπιεστόν τοῦ ἰδανικοῦ).

Συνδυάζοντες τὴν (6) μέ τὴν (8) ἔχομεν

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} = RT \left(\frac{\partial \ln P^*}{\partial P}\right)_T \quad (11)$$



Διά να υπολογισώμεν τόν f πρέπει να ἔχωμεν τήν σχέσιν $(\frac{\partial \ln f}{\partial P})_T$. Ἀλλά $f = P^*/P$

Ἐπομένως

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln P^*}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln P^*}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{P}$$

Συνδυάζοντες μετά τῆς (11)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{P\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{Z-1}{P}, \text{ ὅπου } Z = \frac{P\bar{V}}{RT} \quad (12)$$

Ἄρα $\int_1^f d \ln f = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$ καί

$$\ln P^* = \ln P - \int_0^P \frac{1-Z}{P} dP \quad (13)$$

Γιά να υπολογίσωμε λοιπόν τήν πτητικότητα P^* πρέπει να κατασκευάσωμε τό διάγραμμα τῆς ποσότητας $\frac{1-Z}{P}$ ἔναντι τῆς πίεσεως καί να μετρήσωμε τήν ἐπιφάνεια πού περιβάλλεται ἀπό τήν καμπύλη καί τόν ἄξονα τῶν τετμημένων μεταξύ τῶν πιέσεων 0 καί P .

Γιά σχετικά χαμηλές πιέσεις βρῖσκεται πειραματικά ὅτι ἰσχύει ἡ σχέση

$$P^* = PZ$$

ὡς ἀποδεικνύεται κατωτέρω.

Ἡ ἀναλυτική μέθοδος ὑπολογισμοῦ τοῦ P^* συνίσταται στόν ὑπολογισμό τοῦ ὀλοκληρώματος $\int_0^P \bar{V} dP$ (8) χρησιμοποιοῦντας τήν καταστατική ἐξίσωση τοῦ ἀερίου ἐφ' ὅσον αὕτη εἶναι γνωστή (π.χ. ἡ 10).

Γιά ἕνα μῖγμα πραγματικῶν ἀερίων ἰσχύει ἡ σχέση (11), ἡ ὅποια ἐδῶ γίνεται ὡς ἡ (14)

$$\left(\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (14)$$

ὅπου \bar{V}_i καί P_i^* ἀναφέρονται εἰς τό συστατικόν i . Αὕτη μετά τήν ὀλοκλήρωση δίνει :



$$RT \ln P_i^* = RT \ln P + RT \ln X_i + \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (15)$$

όπου X_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στο αέριο μίγμα. Ο γραφικός υπολογισμός του τελευταίου ολοκληρώματος γίνεται κατά τον ίδιο τρόπο μ'αυτόν που περιγράψαμε αναφερόμενοι στο καθαρό αέριο.

Υπολογισμός.

Όπως είδαμε για τον υπολογισμό της πτητικότητας ενός αερίου του όποιου δεν γνωρίζουμε την καταστατική εξίσωση απαιτείται ο πειραματικός προσδιορισμός των συντελεστών συμπιεστότητας Z του αερίου συναρτήσει της πίεσης. Επί πλέον οι μετρήσεις του Z πρέπει να έπενταθούν σε αρκετά υψηλές πιέσεις στις όποιες το αέριο θα αποκλείνη αίσθητά από την ιδανική συμπεριφορά.

Επειδή τέτοιου είδους πειράματα είναι γενικά δύσκολα να πραγματοποιηθούν θα χρησιμοποιηθούν για αυτή την άσκηση, γνωστές τιμές του Z συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας τις όποιες θα προμηθευτούμε από τους πίνακες. Χρησιμοποιώντας αυτές τις τιμές, θα υπολογίσετε την πτητικότητα διαφόρων αερίων στις θερμοκρασίες και πιέσεις που θα σας δώσει το προσωπικό του Εργαστηρίου.

Απόδειξις της σχέσεως $P^* = PZ$

Όταν ένα αέριο βρίσκεται σε σχετικά χαμηλή πίεση ή κατάσταση του μπορεί να περιγραφη από την καταστατική εξίσωση (10)

Εκ της (10) λαμβάνομεν

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad \text{καί} \quad Z - 1 = \frac{BP}{RT} \quad (\alpha)$$

Εισάγοντες την (α) εις την (13) :

$$\int_1^f d \ln f = \int_0^P \frac{B}{RT} dP \quad \longrightarrow \quad \ln f = \frac{BP}{RT} \quad \text{δηλ.} \\ \ln \frac{P^*}{P} = \frac{BP}{RT} \quad \text{καί} \quad \frac{P^*}{P} = e^{\frac{BP}{RT}} \quad (\beta)$$



ὡς γνωστόν $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{1.2} + \frac{x^3}{1.2.3} + \dots$

και διὰ $x \rightarrow 0$, $e^x \rightarrow 1+x$

Άρα, διὰ $P \rightarrow 0$, ὁπότε $\frac{BP}{RT} \rightarrow 0$

$$\frac{P^*}{P} \rightarrow 1 + \frac{BP}{RT} = \frac{P\bar{V}}{RT} = Z$$

ἀρα $P^* = PZ$

Ἀπόδειξις τῆς σχέσεως (15):

Ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν λογαρίθμων ἔχομεν

$$\left(\frac{\partial \ln P_i^* / P_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln P_i}{\partial P} \right)_T \quad \text{καὶ ἐκ τῆς (11)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P_i^*}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad \text{Ἐπειδὴ δὲ } P_i = P X_i$$

$$\left(\frac{\partial \ln P_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right)_T \quad \text{Πρέπει ὁμως νὰ θέσωμεν}$$

$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P} \right)_T = 0$ διότι πρόκειται περὶ συστήματος κλειστοῦ, δηλ. μὴ μεταβαλλομένης συστάσεως (ὅλα τὰ X_i σταθερά). Ἐνθυμούμενοι ἐν τέλει ὅτι $(d \ln P / dP)_T = \frac{1}{P}$ ἔχομεν

$$\left(\frac{\partial \ln P_i^* / P_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$$

$$RT d \ln P_i^* / P_i = \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \rightarrow$$

$$RT \ln P_i^* = RT \ln P_i + \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \rightarrow$$

$$RT \ln P_i^* = RT \ln P + RT \ln X_i + \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$



Προβλήματα

- 1.- Νά υπολογισθῆ ἡ πτητικότητα τῆς NH_3 σέ θερμοκρασία $\theta=200^\circ\text{C}$ καὶ πρῆση $P=100$ καὶ 400 ατμ.

Δίδονται τὰ παρακάτω πειραματικά δεδομένα γιὰ $\theta=200^\circ\text{C}$

$P/\text{ατμ}$	20	60	100	150	200	250	300	400
$V/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	1866,0	570,8	310,9	176,7	107,4	74,2	59,6	47,7

- 2.- Ἐάν ἓνα ἄεριο ὑπακούει στήν καταστατική ἐξίσωση Van der Waals νά δειχθῆ ὅτι ἡ πτητικότητά του δίνεται

$$\text{ἀπὸ τὸν τύπο: } \ln P^* = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

Νά υπολογισθῆ στή συνέχεια ἡ πτητικότητα τῆς NH_3 στήν θερμοκρασία $\theta=200^\circ\text{C}$ καὶ πρῆση $P=100$ ατμ. Νά συγκριθῆ ἡ εὔρεθεῖσα τιμὴ μὲ αὐτὴ τῆς προηγουμένης μεθόδου. Ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος τῆς NH_3 γιὰ $\theta=200^\circ\text{C}$ καὶ $P=100$ ατμ νά ληφθῆ ἴσος πρὸς $310,9 \text{ cm}^3$

Οἱ σταθερές a καὶ b εἶναι $4,192 \times 10^6 \text{ ατμ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ καὶ $37,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ἀντίστοιχα

- 3.- Νά υπολογισθῆ ἡ πτητικότητα τοῦ αἰθανίου στή θερμοκρασία $\theta=104,4^\circ\text{C}$ καὶ πρῆση $P=60$ ατμ χρησιμοποιώντας τὰ παρακάτω πειραματικά δεδομένα τοῦ συντελεστοῦ συμπιεστότητας συναρτήσεως τῆς πρῆσης. Οἱ μετρήσεις ἔγιναν σέ θερμοκρασία $\theta=104,4^\circ\text{C}$.

Z	0,9508	0,8999	0,8476	0,7939	0,7394
$P/\text{ατμ}$	13,61	227,22	40,82	54,43	68,04

- 4.- Νά βρεθῆ ἡ πτητικότητα τοῦ αἰθανίου γιὰ τρεῖς ἴδιες τιμές θερμοκρασίας καὶ πρῆσης μὲ αὐτὴ τοῦ προηγουμένου προβλήματος χρησιμοποιώντας τὴν ἐξίσωση.

$$P^* = PZ$$

Νά συγκριθῆ ἡ εὔρεθεῖσα τιμὴ μὲ αὐτὴ τοῦ προηγουμένου προβλήματος.



6.- Οἱ μερικοὶ γραμμομοριακοὶ ὄγκοι τοῦ H_2 γιὰ ἓνα μίγμα πού περιέχει 60% κ.β. H_2 καὶ 40% κ.β. N_2 δίδονται συναρτήσει τῆς συνολικῆς πίεσης P τοῦ μίγματος.

$P/\text{ατμ}$	50	100	200	300	400
$\bar{V}_{H_2}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	466,4	241,3	129,1	91,1	72,5

Τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἀναφέρονται σὲ θερμοκρασία $\theta=0^\circ\text{C}$

Νὰ ὑπολογισθῇ ἡ κτητικότητα τοῦ H_2 στὸ μίγμα γιὰ πίεση $P=400\text{ ατμ}$ καὶ $\theta=0^\circ\text{C}$.



2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΤΟ ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟΝ BECKMANN

Ἐν σύνηθες θερμόμετρον, ὡς γνωρίζομεν, δεικνύει τὴν ὑφισταμένην ἐκάστοτε θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος τοῦτο μέσου.

Τὸ θερμόμετρον **Beckmann**, ἀντιθέτως δέν δεικνύει τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος μέσου. Παρέχει ὅμως πληροφορίας ἐπὶ σχετικῶς μικρῶν μεταβολῶν θερμοκρασίας, μέχρι 5°C , τῶν ὁποίων τὰς τιμὰς ἀναγιγνώσκομεν μέ ἀκρίβειαν $0,01^{\circ}\text{C}$. Διὰ τοῦ θερμομέτρου **Beckmann**, δηλαδή, μετροῦμεν διαφορὰς θερμοκρασίας μέχρι 5°C .

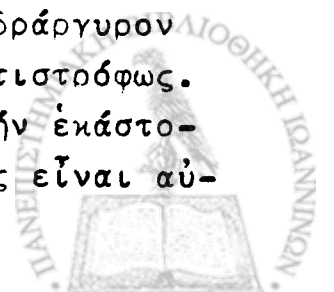
Ἡ βαθμολογημένη περιοχή μετρήσεων τοῦ διαφορικοῦ τούτου θερμομέτρου διαιρεῖται εἰς 5 ἢ 6°C καὶ ἕκαστος βαθμὸς ὑποδιαιρεῖται εἰς 100 ἴσα μέρη. Οὕτω ἐκάστη διαβάθμισις ἔναντι τῆς προηγουμένης τῆς ἢ τῆς ἐπομένης τῆς δεικνύει διαφορὰν θερμοκρασίας ἴσην πρὸς $0,01^{\circ}\text{C}$.

Ὅταν τὸ ἄκρον τοῦ νήματος τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸν τριχοειδῆ σωλῆνα εὐρίσκεται μεταξύ δύο διαβαθμίσεων, δυνάμεθα, ἰδίως μέ τὴν βοήθειαν ἑνὸς μεγεθυντικοῦ φακοῦ, νὰ ἀναγνώσωμεν κατ'ἐκτίμησιν τὴν ἔνδειξιν τοῦ θερμομέτρου, ἐπιτυχάνοντες τοιαύτην προσέγγισιν ἀναγνώσεως, ὥστε τὸ σφάλμα ταύτης νὰ μὴν ὑπερβαίνει τούς $0,002^{\circ}\text{C}$.

Ἡ μεγάλη ἀκρίβεια τοῦ θερμομέτρου **Beckmann** ὀφείλεται εἰς τὸν λεπτότατον τριχοειδῆ σωλῆνα του καὶ εἰς τὴν μεγάλην χωρητικότητα τῆς λεκάνης ὑδραργύρου διὰ τῶν ὁποίων ἐπιμηκύνεται ἡ κλίμαξ τόσον, ὥστε εἰς διάστημα ἡμίσεως περίπου μέτρου νὰ ἀντιστοιχοῦν ἓν ὄλω πέντε ἢ ἕξ βαθμοί.

Ἡ διαφορὰ τοῦ θερμομέτρου, ἔναντι ἑνὸς συνήθους, συνίσταται εἰς τὴν δυνατότητα ἀξομειώσεως τῆς ποσότητος ὑδραργύρου τῆς λεκάνης του. Πρὸς τοῦτο, εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ θερμομέτρου, ἐπέχων θέσιν ἀποθήκης, ὑπάρχει εἰς ὑοειδῆς σωλῆν, ὁ ὁποῖος κατὰ ἓν μέρος πληροῦται διὰ τινος ποσότητος ὑδραργύρου.

Διὰ καταλλήλων χειρισμῶν δυνάμεθα καὶ μεταφέρομεν ὑδραργύρον τῆς ἀποθήκης εἰς τὴν λεκάνην τοῦ θερμομέτρου καὶ ἀντιστρόφως. Διὰ τῶν μεταφορῶν τούτων μεταβάλλομεν οὐσιαστικῶς τὴν ἐκάστοτε ποσότητα ὑδραργύρου τῆς λεκάνης, μέ συνέπειαν, ὡς εἶναι αὐ-



τονόητον, νά ἀπαιτοῦνται διάφοροι θερμοκρασῖαι τοῦ περιβάλλοντος τῆν λεκάνην μέσου, προκείμενου τὸ ἄκρον τῆς στήλης ὑδραργύρου νά κινῆται ἐντὸς τῆς βαθμολογημένης περιοχῆς τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος. Διὰ τοῦ τρόπου τούτου ἐπιτυγχάνομεν καὶ λαμβάνομεν μετρήσεις, εἰς μίαν περιοχὴν τῆς κλίμακος θερμοκρασιῶν, ἀπὸ -20 ἕως 140°C .

Ἐστω, πρὸς παράδειγμα, ὅτι θέλωμεν νά ρυθμίσωμεν τὴν ποσότητα ὑδραργύρου τῆς λεκάνης εἰς τὸν τρόπον, ὥστε νά χρησιμοποιήσωμεν τὸ θερμομέτρον διὰ μετρήσεις εἰς λουτρόν θερμοκρασίας 20°C .

Εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ θερμομέτρου, ὡς εἰς τὸ σχῆμα φαίνεται, παραπλεύρως τοῦ ὑοειδοῦς σωλῆνος, ὑπάρχει εἰς σωλὴν βαθμολογημένος ἀπὸ -20 ἕως 140 . Ὁ σωλὴν οὗτος, τὸ μέγεθος τοῦ ὀποίου εἶναι ὅσον καὶ τοῦ ὑοειδοῦς σωλῆνος, ἐπικοινωνεῖ μὲ τὴν λεκάνην ὑδραργύρου μέσω τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος. Τὸ στέλεχος τῆς ὑάλου τοῦ ἄνω ἄκρου τοῦ τριχοειδοῦς εἰσέρχεται κάπως ἐντὸς τοῦ βαθμολογημένου σωλῆνος*. Διὰ τοῦ κατασκευαστικοῦ τούτου τεχνάσματος ἐπιτυγχάνομεν, ὡς θά εἶδωμεν κατωτέρω, διὰ καταλλήλου λίαν ἐλαφροῦ κτυπήματος καὶ διακόπτομεν τὴν συνοχὴν τῆς στήλης τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸ ἄκρον τοῦτο τοῦ τριχοειδοῦς.

Ἄς ὑποθέσωμεν, λοιπόν, ὅτι ἡ ποσότης ὑδραργύρου τῆς λεκάνης εἶναι περισσοτέρα τῆς ἀπαιτουμένης διὰ μετρήσεις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 20°C . Διὰ καταλλήλων κινήσεων τοῦ θερμομέτρου φέρομεν τὸν ὑδραργύρον τοῦ ὑοειδοῦς σωλῆνος ἐντὸς τοῦ παραπλεύρως βαθμολογημένου τοιούτου. Μὲ τὸ θερμομέτρον εἰς τὴν ὀρθὴν πλῆσιν θέσιν του, ὁ ὑδραργύρος τοῦ σωλῆνος ὑπὸ τὸ βάρος τῆς στήλης του ρεεῖ διὰ τοῦ τριχοειδοῦς πρὸς τὴν λεκάνην. Μόλις συμβληθῇ μὲ τὸν ὑδραργύρον τῆς λεκάνης, ἀναστρέφομεν προσεκτικῶς τὸ θερμομέτρον καὶ ἡ ροὴ τοῦ ὑδραργύρου λαμβάνει χώραν ἀντιθέτως. Παρακολουθοῦμεν τὴν σχετικῶς βραδεῖαν κίνησιν τῆς στήλης τοῦ ὑδραργύρου ἐντὸς τοῦ βαθμολογημένου σωλῆνος. Ὅταν ἡ ἐλευθέρα ἐπιφάνεια τοῦ ὑδραργύρου εὑρεθῇ ἔναντι τῆς ἐνδείξεως 20 , καταφέρομεν τὸ κατάλληλον κτύπημα καὶ διακόπτομεν τὴν συνοχὴν τῆς στήλης εἰς τὸ ἄκρον τοῦ τριχοειδοῦς σωλῆνος. Τὴν ἀποκοπεῖσαν στήλην φέρομεν ἐντὸς τοῦ ὑοειδοῦς σω-

*εἰς τὸ σημεῖον τὸ δεικνυόμενον διὰ τοῦ βέλους.

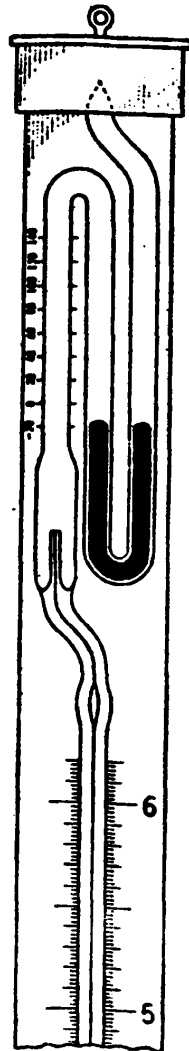


λῆνος πρὸς ἀποθήκευσιν καὶ ἐπαναφέρομεν τὸ θερμομέτρον ἀμέσως καὶ προσεκτικῶς εἰς τὴν ὀρθίαν του θέσιν.

Ἦδη τὸ θερμομέτρον εἶναι ρυθμισμένον νά χρησιμοποιηθῆ εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 20°C . Ἐάν, παρὰ ταῦτα, βυθιζομένου τοῦ θερμομέτρου ἐντὸς τοῦ λουτροῦ, τὸ ἄκρον τοῦ ὑδραργύρου δέν εὐρίσκεται ἐντὸς τῆς βαθμολογημένης περιοχῆς τοῦ τριχοειδοῦς του, ἀλλ' ἄνωθεν ἢ κάτωθεν αὐτῆς, τότε μεταφέρομεν μίαν σταγόνα ὑδραργύρου ἄνω ἢ κάτω ἀναλόγως.

Ἀνάλογον πορείαν ἀκολουθοῦμεν διὰ τὴν ρύθμισιν τοῦ θερμομέτρου, ὅταν τοῦτο πρόκειται νά χρησιμοποιηθῆ εἰς οἰανδήποτε ἄλλην θερμοκρασίαν μεταξύ -20 καὶ 140°C .

Ἀνάλογος εἶναι, ἐπίσης, ἡ ἐργασία διευθετήσεως τῆς ποσότητος ὑδραργύρου τῆς λεκάνης, ὅταν αὕτη εἶναι ὀλιγωτέρα τῆς προβλεπομένης διὰ τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ θερμομέτρου εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν.



Σχ.1. Ἄνω μέρος
θερμομέτρου
Beckmann

2α. ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΚΑΥΣΕΩΣ

Θερμότης καύσεως μιᾶς ούσιᾶς καλεῖται τό ποσόν τῆς ἐκλυομένης θερμότητος ὑπό σταθεράν πίεσιν κατά τήν πλήρη ἀντίδρασιν ἐνός mole τῆς ούσιᾶς μετά τοῦ ὀξυγόνου, ἢ ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐνθαλπίας, ἡ ὁποία συνοδεύει τήν πλήρη καύσιν ἐνός mole τῆς ούσιᾶς.

Ἐκ τῆς σχέσεως

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (1)$$

δυνάμεθα νά εὑρωμεν τήν θερμότητα ἀντιδράσεως (καύσεως) ὑπό σταθεράν πίεσιν, ὅταν γνωρίζομεν τήν θερμότητα ἀντιδράσεως (καύσεως) ὑπό σταθερόν ὄγκον καί ἀντιστρόφως. Ὄταν εἰς τήν χημικήν ἀντίδρασιν μετέχουν καί ἀέρια συστατικά, ὡς εἰς τὰς καύσεις, τότε

$$\Delta V = V_2 - V_1 \quad (2)$$

ὅπου V_2 = ὄγκος τῶν ἀερίων προϊόντων

V_1 = ὄγκος τῶν ἀερίων ἀντιδρώντων σωμάτων

Αἱ (1) καί (2) δίδουν

$$\Delta H = \Delta E + PV_2 - PV_1 \quad (3)$$

Ἐπειδὴ $PV_2 = n_2RT$ καί $PV_1 = n_1RT$ ἡ (3) γίνεται

$$\Delta H = \Delta E + (n_2 - n_1)RT \quad (4)$$

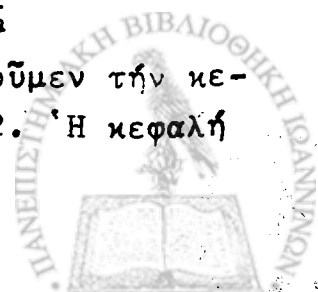
$$\text{ἢ} \quad \Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad (5)$$

ὅπου Δn = moles ἀερίων προϊόντων - moles ἀερίων ἀντιδρώντων.

Ἡ καύσις τῶν διαφόρων οὔσιῶν πραγματοποιεῖται ἐντός εἰδικῶν θερμιδομετρικῶν ὀβίδων ὑπό ἀτμόσφαιραν συμπεπιεσμένου ὀξυγόνου. Αἱ ὀβίδες κλείουν στεγανῶς καί ὡς ἐκ τούτου αἱ μεταβολαί ἐντός αὐτῶν εἶναι ἰσόχωροι. Συνεπῶς τό ἐκλυόμενον ἔκτινος ὀβίδος ποσόν θερμότητος ἰσοῦται μέτ τήν ἐλάττωσιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τῆς λαμβανοῦσης χώραν χημικῆς ἀντιδράσεως καί ἔχει μέτ τήν ἐλάττωσιν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστήματος. Πρὸς εὔρεσιν ὅθεν τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐνθαλπίας τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως κάνομεν χρῆσιν τῆς ἐξισώσεως (5), ὅπου τὰ ΔE , Δn , R καί T εἶναι ὅλα γνωστά.

Π ε ρ α μ α τ ι κ ὸ ν - μ ἔ ρ ο ς

1. Ξεβιδώνομεν τό περικόχλιον (3) καί ἀφαιροῦμεν τήν κεφαλήν (2) ἀπό τό κυρίως σῶμα τῆς ὀβίδος (1), σχ.2. Ἡ κεφαλή



μετά τῶν ἠλεκτροδίων καί τῶν βαλβίδων εἰσόδου καί ἐξόδου ἀποτελεῖ ἐνιαῖον σύνολον.

2. Κόπτομεν ἓν τεμάχιον σύρματος ἀναφλέξεως μήκος 13cm καί μέ τήν βοήθειαν καρφίου διαμέτρου 2 mm κάνομεν ἓν σπειραμα τριῶν ἐλίκων περί τό μέσον τοῦ σύρματος.

3. Θέτομεν τά ἄκρα τοῦ σύρματος ἀναφλέξεως ἐντός τῶν ἐγκοπῶν (12) καί (13) τῶν ἠλεκτροδίων καί τά στερεώνομεν καλῶς διά τῶν κινητῶν μεταλλικῶν δακτυλίων. Ἐάν δέν ἐφαρμόσουν σφιχτά, εἶναι δυνατόν κατά τήν ἀνάφλεξιν νά δημιουργηθῇ ἠλεκτρικόν τόξον καί νά λάβωμεν ἀνακριβῆ μέτρησιν.

Τό σύρμα ἀναφλέξεως εἶναι λεπτότερον ἀπό 0,2 mm καί ἡ θερμότης καύσεώς του ἀνέρχεται εἰς 1600 cal/gr.

Κατά τήν ἀνάφλεξιν καίγονται περίπου τά 10 cm τοῦ σύρματος, τά ὅποια ζυγίζουν 10 mgr καί ἀποδίδουν θερμότητα 16 cal.

Κατά τόν ὑπολογισμόν, συνεπῶς, τῆς πρὸς μέτρησιν οὐσίας πρέπει νά λαμβάνωμεν ὑπ' ὄψιν καί τό προερχόμενον ἐκ τοῦ σύρματος ἀναφλέξεως ποσόν τῶν 16 cal.

4. Γεμίζομεν μέ κόνιν τῆς πρὸς μελέτην οὐσίας τήν εἰδικήν θήκην τοῦ πιεστηρίου. Κατόπιν πιέζομεν τήν οὐσίαν ἰσχυρῶς ἕως ὅτου σχηματισθῇ ἓν συμπαγές δισκίον (παστίλια). Ἀφαιροῦμεν τήν βᾶσιν τῆς θήκης καί διά πίεσεως λαμβάνομεν τήν παστίλιαν ἐπί καθαροῦ φύλλου χάρτου.

5. Ζυγίζομεν τό χωνευτήριον (11), εἰς ζυγόν ἀκριβεῖας, κενόν καί μέ τήν παστίλιαν. Ἡ διαφορά τῶν δύο ζυγίσεων μᾶς παρέχει τό βάρος τῆς πρὸς καῦσιν οὐσίας. Τό βάρος τῆς οὐσίας πρέπει νά κυμαίνεται μεταξύ 0,8 καί 1,4 γραμμαρίων.

6. Θέτομεν τό χωνευτήριον μετά τῆς οὐσίας εἰς τήν λαβήν του (10) καί λαμβάνομεν ἰδιαιτέραν μέριμναν, ὥστε αἱ ἔλικες τοῦ σύρματος ἀναφλέξεως νά ἐφάπτονται σταθερῶς τῆς οὐσίας, χωρίς νά ἐγγίζουσιν τό χωνευτήριον ἢ τά ἠλεκτροδία.

7. Εἰσάγομεν τήν κεφαλὴν ἐντός τῆς ὀβίδος μέ προσοχήν, χωρίς ἀπότομες κινήσεις καί κτυπήματα, διά νά μὴν μετατοπισθῇ τό σύρμα ἀναφλέξεως ἀπό τήν ἀρχικὴν του θέσιν καί βιδώνομεν τό περικόχλιον ὅσο πῖο σφιχτά μποροῦμε.

8. Ἐνώνομεν τό στόμιον ἐξόδου τῆς φιάλης ὀξυγόνου μέ τήν βαλβίδα εἰσόδου (Valve "A"), ἡ ὅποια εὕρεσκεται εἰς τό ἄνω μέρος τῆς κεφαλῆς τῆς ὀβίδος σχ. 2, ὡς καί ἡ βαλβίς ἐξόδου.



9. 'Ανοίγουμεν τήν βαλβίδα έξόδου (8) σχ. 2 τῆς ὀβίδος.

10. Στρέφομεν τήν στρόφιγγα τοῦ ὑποβιβαστοῦ πίεσεως ἀντιθέτως πρὸς τήν κίνησιν τῶν δεικτῶν τοῦ ὠρολογίου, ἕως ὅτου ἡ περιστοοφικὴ κίνησις τῆς στρόφιγγος γίνεται ἐλευθέρως, χωρὶς τήν καταβολὴν ἰδιαιτέρας δυνάμεως. Π ρ ο σ ο χ ή ! Εἰς τήν θέσιν αὐτὴν ἡ δίοδος έξόδου τοῦ ὀξυγόνου εἶναι κλειστή. Ἐννοεῖται ὅτι τήν θέσιν αὐτὴν πρέπει νά ἔχη ἡ στρόφιγγε μετὰ τὸ πέρασ ἐκάστης ἐργασίας. Τοῦτο ὅμως, πρὶν τήν ἔναρξιν τῆς ἐργασίας, πρέπει πάντα νά ἐλέγχεται.

11. Ἐνοίγουμεν τήν στρόφιγγα τῆς φιάλης ὀξυγόνου καὶ παρακολουθοῦμεν τήν πίεσιν τοῦ ἀερίου ἐντὸς τῆς φιάλης ἀπὸ τήν ἔνδειξιν τοῦ πρώτου μανομέτρου (περιοχὴ πίεσεων ἀπὸ 1 - 315 atm) τοῦ ὑποβιβαστοῦ πίεσεως.

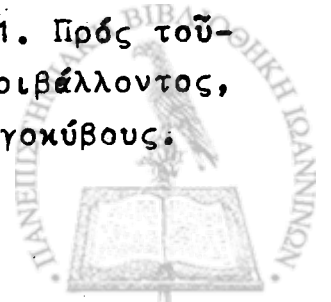
12. Στρέφομεν τήν στρόφιγγα τοῦ ὑποβιβαστοῦ πίεσεως κατὰ τήν κίνησιν τῶν δεικτῶν τοῦ ὠρολογίου, ἕως ὅτου τὸ δευτερον μανόμετρον (περιοχὴ πίεσεων ἀπὸ 1 - 16 atm) τοῦ ὑποβιβαστοῦ ἀρχίσῃ νά δεικνύῃ τὴν διέλευσιν ὀξυγόνου. Εἰς τήν θέσιν αὐτὴν ἀναμένομεν ἐπὶ ἓν λεπτόν, ἵνα τὸ διοχετευόμενον εἰς τήν ὀβίδα ὀξυγόνου ἐκδιώξῃ τὸν ἐνυπάρχοντα ἀέρα καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐπιτρέπομεν τήν βαθμιαία αὔξησιν τῆς παροχῆς τοῦ ὀξυγόνου. Ὅταν ἡ πίεσις εἰς τὸ ἐσωτερικόν τῆς ὀβίδος φθάσῃ τὶς 8 atm, κλείει αὐτομάτως ἡ βαλβὶς έξόδου τῆς ὀβίδος καὶ συνεχίζομεν τήν πλήρωσιν τῆς μὲ ὀξυγόνον ἕως ὅτου φθάσωμεν τὶς 15 atm. Ὅλαι αἱ ἀναγνώσεις γίνονται ἐπὶ τοῦ δευτέρου μανομέτρου.

13. Μόλις ἡ πίεσις εἰς τὸ ἐσωτερικόν τῆς ὀβίδος γίνῃ 15 atm, κλείομεν τήν στρόφιγγα τῆς φιάλης ὀξυγόνου.

14. Ἐπαναφέρομεν τήν στρόφιγγα τοῦ ὑποβιβαστοῦ πίεσεως εἰς τὴν ἀρχικὴν τῆς θέσιν, ὡς εἰς τὴν παραγρ. 10.

15. Ἐκπνέομεν τὸ στόμιον έξόδου τῆς φιάλης ὀξυγόνου ἀπὸ τὴν βαλβίδα εἰσόδου (Valve "A", σχ. 2.) τῆς ὀβίδος.

16. Ἐντὸς εὐρέος δοχείου ἐτοιμάζομεν ἀπεσταγμένον ὕδωρ θερμοκρασίας περίπου 20°C, 2,5 lit τοῦ ὀξείου, ἀφοῦ ζυγίσωμεν φέρομεν ἐντὸς τοῦ θερμιδομετρικοῦ δοχείου (5) σχ. 1. Πρὸς τοῦτο, ἀνάλογως τῶν συνθηκῶν τῆς θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος, χρησιμοποιοῦμεν ποσότητα θερμανθέντος ὕδατος ἢ παγοκύβους.



17. Κατά τόν ἴδιον τρόπον ρυθμίζομεν τήν θερμοκρασίαν τοῦ θερμοστατικοῦ δοχείου (2) σχ.1, ὥστε αὕτη νά εἶναι περί τούς 21°C . Ἡ εἰσαγωγή τοῦ ὕδατος ἢ τῶν παγοκύβων εἰς τό δοχεῖον τοῦτο γίνεται διά τῆς εἰσόδου (16) καί ἡ θερμοκρασία του ἐλέγχεται δι' ἑνός ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου περιοχῆς $0 - 100^{\circ}\text{C}$, τό ὁποῖον τοποθετεῖται εἰς τήν ὀπήν (18) σχ.1.

Τήν ρύθμισιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ θερμοστατικοῦ δοχείου δύναμεθα ἐπίσης νά ἐνεργήσωμεν διά τοῦ ὕδατος τοῦ δικτύου, μέσω τοῦ σωληνωτοῦ μεταλλικοῦ ἐναλλάκτου θερμότητος (15) σχ.1. Ἀνάδευσιν τοῦ ὕδατος τοῦ θερμοστατικοῦ δοχείου ἐπιτυγχάνομεν διά τοῦ χειροκινήτου ἀναδευτήρος (12) σχ.1.

18. Εἰς τό μέσον τοῦ θερμοδομετρικοῦ δοχείου τοποθετοῦμεν πλέον τήν θερμοδομετρικήν ὀβίδα (10) καί ἐμβαπτίζομεν τόν μηχανικόν ἀναδευτήρα (7) ὡς καί τό θερμομέτρον (14) περιοχῆς θερμοκρασιῶν $16 - 25^{\circ}\text{C}$. Συνδέομεν τό ἠλεκτρικόν ρεῦμα εἰς τῆ ἠλεκτρόδια τῆς κεφαλῆς τῆς ὀβίδος καί τοποθετοῦμεν τά διμερῆ καλύμματα (6) καί (8) εἰς τό θερμοδομετρικόν καί θερμοστατικόν δοχεῖον ἀντιστοίχως.

19. Θέτομεν εἰς κίνησιν τόν μηχανικόν ἀναδευτήρα καί ἀναμένομεν ἐπί 5 min. Ἐν συνεχείᾳ, εἰς τήν ἀρχήν ἐκάστου λεπτοῦ καί ἐπί 40 ἐν συνόλῳ λεπτά, καταγράφομεν τᾶς ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου. Εἰς τήν ἀρχήν τοῦ δεκάτου λεπτοῦ καί ἐνῶ λαμβάνομεν τήν θερμοκρασίαν, πιέζομεν τό κομβίον ἀναφλέξεως (25) σχ.1. Διά τήν χρονικήν περίοδον μεταξύ 10ου καί 20ου λεπτοῦ καταγράφομεν τᾶς ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου ἀνά 30 δευτερόλεπτα.

20. Διακόπτομεν τό ἠλεκτρικόν ρεῦμα καί φέρομεν τήν ὀβίδα ἐκτός τοῦ θερμοδομετρικοῦ δοχείου. Διά τοῦ κοχλίου τῆς βαλβίδος ἐξόδου πιέζομεν τήν βαλβίδα πρὸς τό ἐσωτερικόν τῆς ὀβίδος καί ἐπιτρέπομεν τήν ἔξοδον τῶν ἀερίων καύσεως. Ἀποσυνδέομεν τήν ὀβίδα, καθαρίζομεν διέ σαπῶνος ὅλα τᾶ ἐξαρτήματά της, ξεπλένομεν καλῶς δι' ὕδατος καί τᾶ ἀφήνομεν νά στεγνώσουν.

Ἐπολογισμός τῆς θερμότητος καύσεως

Εἰς χιλιοστομετρικόν χάρτην λαμβάνομεν τό διάγραμμα τῆς θερμοκρασίας συναρτήσῃ τοῦ χρόνου. Ἐψοῦμεν τήν κάθετον



ή οποία διέρχεται διά του σημείου α τής θερμοκρασίας κατά τήν στιγμήν τής αναφλέξεως. Προεκτείνομεν τήν εὐθείαν τήν ὀριζομένην ἐκ τῶν τελευταίων τιμῶν θερμοκρασίας - χρόνου, ἕως ὅτου τμήση τήν προηγουμένην κάθετον εἰς τό σημεῖον β. Τό τμήμα αβ (διάγραμμα 3) παρέχει τήν μεταβολήν τής θερμοκρασίας Δθ, ἡ ὁποία ὀφείλεται εἰς τήν ἐλάττωσιν τής ἐσωτερικῆς ἐνεργείας τής καυμένης οὐσίας.

Ἐφ' ὅσον ἡ ἐκλυομένη ἐκ τής ὀβίδος θερμότης ἀντιστοιχεῖ εἰς τήν ἐλάττωσιν τής ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ὁ γνωστός νόμος τής θερμιδομετρίας

$$dQ = c.m.d\theta \quad (6)$$

$$\text{γίνεται} \quad \Delta E = (c.m)_{\text{συσ.}} \cdot \Delta\theta \quad (7)$$

Ἐκ τής σχέσεως αὐτῆς, ἐάν γνωρίζομεν τήν θερμοχωρητικότητα $c.m$ τοῦ συστήματος, γνωστῆς οὔσης τής διαφορῆς θερμοκρασίας Δθ, εὐρίσκομεν τήν μεταβολήν τής ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἐκ τής εὐρισκομένης τιμῆς ἀφαιροῦμεν τᾶς θερμίδας αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τό σύρμα ἀναφλέξεως. Ἐν συνεχείᾳ ὑπολογίζομεν τήν μεταβολήν τής ἐσωτερικῆς ἐνεργείας δι' ἕν ποιε τῆς οὐσίας καί τέλος, ἐκ τής σχέσεως (5) εὐρίσκομεν πλέον τήν μεταβολήν τής ἐνθαλπίας δι' ἕν ποιε τῆς οὐσίας, δηλαδή εὐρίσκομεν τήν θερμότητα καύσεως τῆς οὐσίας.

Ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ συστήματος ἰσοῦται πρός τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ ὕδατος σὺν τήν θερμοχωρητικότητα τῶν δοχείων καί ἐξαρτημάτων, ἦτοι:

$$(mc)_{\text{συσ.}} = (mc)_{\text{ὑδ.}} + (mc)_{\text{δ., εξ.}} \quad (8)$$

ὅπου $(mc)_{\text{συσ.}}$ = θερμοχωρητικότης τοῦ συστήματος

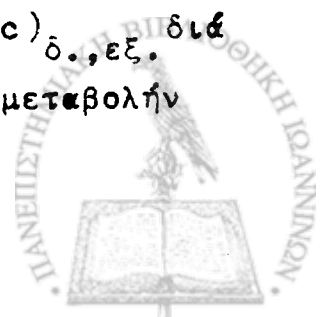
$(mc)_{\text{ὑδ.}}$ = θερμοχωρητικότης τοῦ ὕδατος

$(mc)_{\text{δ., εξ.}}$ = θερμοχωρητικότης δοχείων καί ἐξαρτημάτων

Ἐκ τῆς (7) καί (8) λαμβάνομεν:

$$(mc)_{\text{δ., εξ.}} = \frac{\Delta E}{\Delta\theta} - (mc)_{\text{ὑδ.}} \quad (9)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας ταύτης εὐρίσκομεν τήν $(mc)_{\text{δ., εξ.}}$ διὰ καύσεως βενζοϊκοῦ ὀξεόος, C_6H_5COOH , τοῦ ὁποῦ τήν μεταβολήν



τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας γνωρίζομεν:

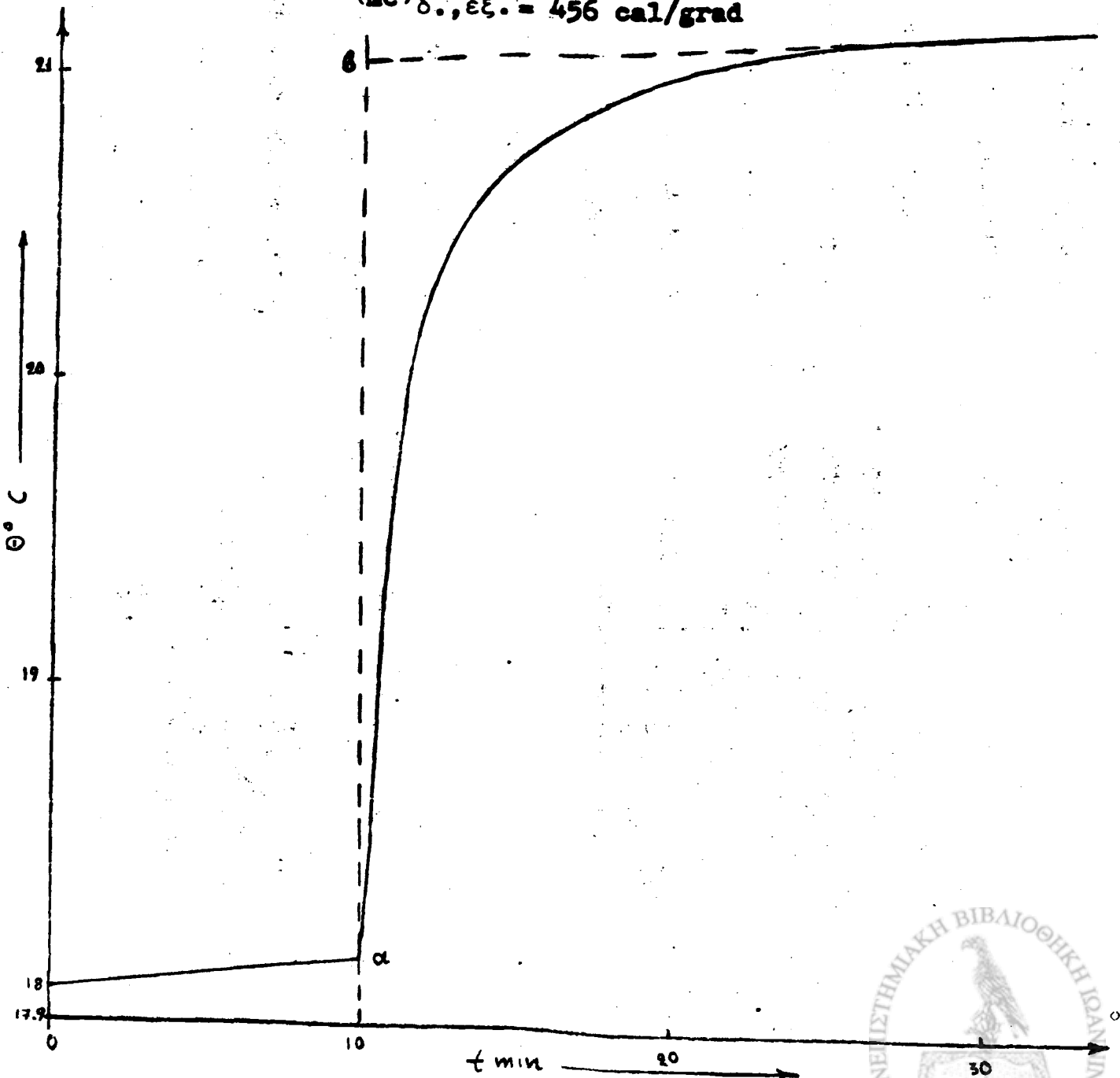
$$\Delta E \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} = 6.316 \text{ cal/gr}$$

Ἐπίσης γνωρίζομεν τὴν $(mc)_{\text{H}_2\text{O}}$. Αὕτη ἰσοῦται μὲ τὴν $m\bar{c}$ ζαν m τοῦ ὕδατος καθ' ὅσον ἡ εἰδικὴ του θερμότης c εἶναι ἴση πρὸς 1 cal/grad.gr .

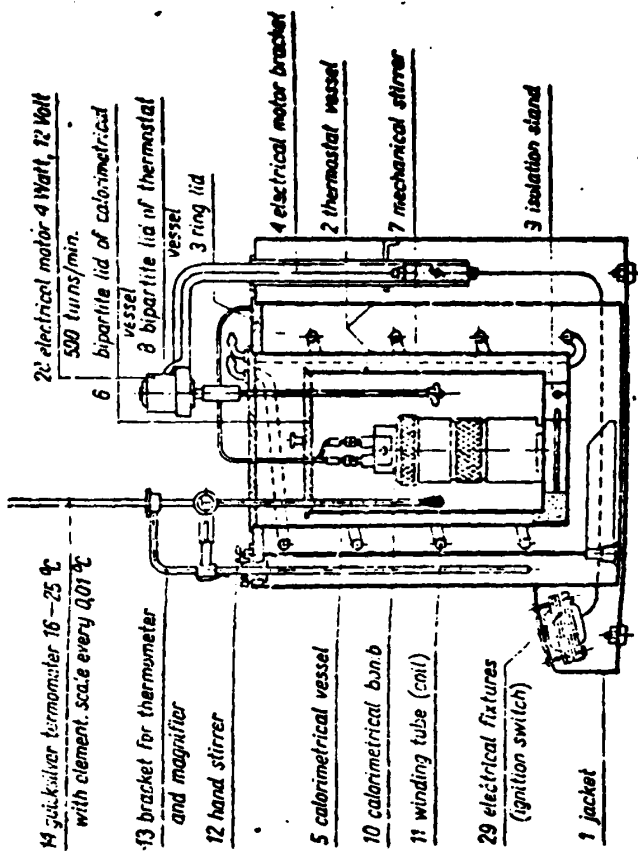
Τὴν $\Delta\theta$ λαμβάνομεν ἐκ τοῦ διαγράμματος θερμοκρασίας - χρόνου.

Ἡ $(mc)_{\text{H}_2\text{O}}$ τοῦ ἐν χρήσει ὄργανου ἔχει προσδιορισθῆ, ὡς ἀνωτέρω, ὑπὸ τοῦ Πρὸσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου, ἡ δὲ εὐρεθεῖσα μέση τιμὴ πολλῶν μετρήσεων εἶναι:

$$(mc)_{\text{H}_2\text{O}}, \text{έξ.} = 456 \text{ cal/grad}$$



Σ χ. 3



2. Θερμοστατικόν δοχείον

5. Θερμιδομετρικόν δοχείον

6. Διμερές κάλυμμα θερμιδομετρικού δοχείου

7. Μηχανικός άναδευτήρ

8. Διμερές κάλυμμα θερμοστατικού δοχείου

10. Θερμιδομετρική όβελς

12. Χειροκίνητος άναδευτήρ

14. Θερμόμετρον ύδραργύρου 16 - 25 ° C

15. Άκρα σωληνωτού μεταλλικού έναλάκτου θερμοδότητος

16. Είσοδος ύδατος εις τό δοχείον του θερμοσταττου

18. Θερμόμετρον ύδραργύρου 0 - 100 ° C

25. Κομβίον άναφλέξεως

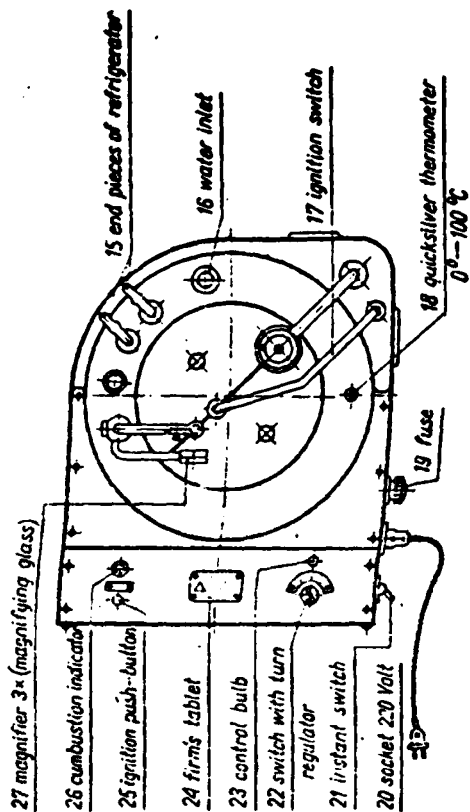


Fig. 1

ΣΧ. 1

1. Κυρίως σῶμα τῆς τῆς ὀρίδος

2. Κεφαλή ὀρίδος

3. Περιδόχλιον

8. Βαλβὴς ἐξόδου

10. Λαβὴς χωνευτήρου

11. Χωνευτήριο

12. Ἐγκοπὴ ἠλεκτροδίου καὶ μεταλλικὸς δακτύλιος συσφί-

ξεως

-"

-"

-"

-"

-"

-"

Valve "A" = Βαλβὴς εἰσόδου

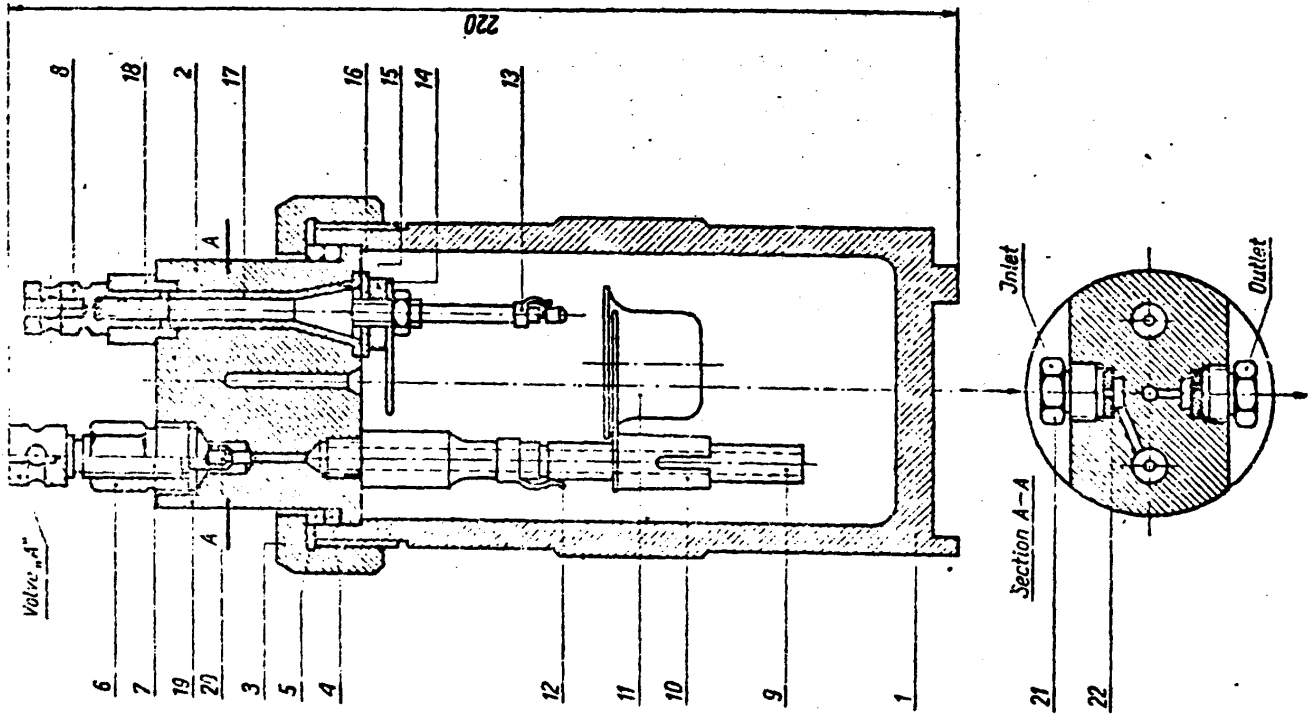


Fig. 2

Ἐσωτερικὴ Ἐνέργεια.

Ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, E , ἑνὸς συστήματος καλεῖται τὸ σύνολον ὄλων ἐν γένει τῶν ἐνεργειῶν τὰς ὁποίας περιλαμβάνει τὸ σύστημα, ἥτοι κινητικὴ, δυναμικὴ, ἠλεκτροικὴ, θερμικὴ, ἐνδοατομικὴ κ.λ.π.

Ἡ τιμὴ τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἑνὸς συστήματος εἶναι κολοσσιαία. Ἐν γραμμάριον μάζης, ὡς γνωστὸν, ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνέργειαν ἴσην πρὸς $9 \cdot 10^{20}$ erg. Τὴν φυσικοχημείαν ὁμως δὲν ἐνδιαφέρει ἡ ὀλικὴ τιμὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας, ἀλλὰ αἱ μεταβολαὶ ΔE ταύτης, κατὰ τὰς διαφόρους φυσικὰς ἢ χημικὰς μετατροπὰς.

Ἐάν εἰς ἓν σύστημα μὲ ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν E_1 προσδώσωμεν θερμότητα q , τότε ἓν μέρος τῆς θερμότητος ταύτης θὰ δαπανηθῇ διὰ τὴν παραγωγὴν ἔργου w ὑπὸ τοῦ συστήματος καὶ ἡ διαφορά $q-w$ θὰ ἐγκλεισθῇ εἰς τὸ σύστημα, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν αὔξησιν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας. Ἐστω E_2 ἡ ἐσωτερικὴ τοῦ ἐνέργεια εἰς τὴν νέαν ἠκατάστασιν. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας ἔχομεν:

$$E_2 = E_1 + (q-w) \quad \eta \quad (1)$$

$$E_2 - E_1 = \Delta E = q-w \quad (2)$$

Ἦτοι:

Ἡ διαφορά τῆς ἀπορροφουμένης ὑπὸ τινος συστήματος θερμότητος καὶ τοῦ συνολικοῦ παραγομένου ὑπ' αὐτοῦ ἔργου ἰσοῦται πρὸς τὴν αὔξησιν τῆς ἐσωτερικῆς τοῦ ἐνεργείας.

Ἡ θερμότης q ἔχει θετικὸν σημεῖον, ὅταν ἀπορροφᾶται ὑπὸ τοῦ συστήματος καὶ ἀρνητικόν, ὅταν ἐκλύεται ὑπ' αὐτοῦ.

Τὸ ἔργον w ἔχει θετικὸν σημεῖον, ὅταν παράγεται ὑπὸ τοῦ συστήματος καὶ ἀρνητικόν, ὅταν προσφέρεται εἰς αὐτό.

μορφήν θερμότητας, τό μόνον έπερχόμενον αποτέλεσμα είναι ή αύξησης τής έσωτερικής του ένεργείας. Διότι διά $\Delta V = 0$ έχομεν $W=0$. Άρα ή (2) γίνεται:

$$q_v = \Delta E \quad (3)$$

Ήτοι:

Ή προσφερομένη είς τό σύστημα θερμότης υπό σταθερόν όγκον ίσοϋται πρός τήν αύξησην τής έσωτερικής του ένεργείας.

Ήσοβαρής λέγεται ή μεταβολή, ή όποία γίνεται υπό σταθεράν πίεσιν. Κατά τήν μεταβολήν ταύτην τό σύστημα ύπερνικῶν διά τής διαστολής του έξωτερικάς δυνάμεις παράγει έργον:

$$W = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (4)$$

Έάν τό σύστημα προσλαμβάνη ένεργειαν μόνον υπό μορφήν θερμότητος, τότε βάσει τῶν (2) καί (4) έχομεν:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \quad (5)$$

Ήτοι:

Ή προσφερομένη είς τό σύστημα θερμότης υπό σταθεράν πίεσιν ίσοϋται μέ τήν αύξησην τής έσωτερικής του ένεργείας σύν τό παράγόμενον ύπ'αύτου έργον.

Έ ν θ α λ π ί α

Ή ένθαλπία, H, συστήματος όρίζεται μαθηματικῶς υπό τής σχέσεως:

$$H = E + PV \quad (6)$$

Αύτη έχει μεγάλην σημασίαν είς τήν φυσικήν χημείαν.

Έφαρμόζεται συχνά όσάκις έχομεν άντιδράσεις υπό σταθεράν πίεσιν. Όπως διά τήν έσωτερικήν ένεργειαν έτσι καί διά τήν ένθαλπίαν, τήν φυσικοχημείαν ένδιαφέρουν αί μεταβολαί ταύτης καί ούχι αί απόλυται τιμαί της.

Διά τας μεταβολάς τής ένθαλπίας ή σχέσις (6) γίνεται:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (7)$$

Ή υπό σταθεράν δέ πίεσιν:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (8)$$



Ἐκ τῶν (5) καί (8) συνάγεται ὅτι:

$$q_p = \Delta H \quad (9)$$

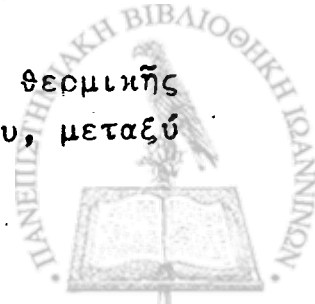
Δηλαδή ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης ὑπὸ σταθεράν πίεσιν ἰσοῦται πρὸς τὴν αὔξησιν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστήματος, ἢ ἡ ἐκλυομένη θερμότης ὑπὸ σταθεράν πίεσιν ἰσοῦται πρὸς τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐνθαλπίας αὐτοῦ.

Ἡ θερμότης ἡ ὁποία ἀπορροφᾶται κατὰ τὴν μετατροπὴν ἐνὸς συστήματος ἀπὸ μιᾶς ἀρχικῆς εἰς μίαν τελικὴν κατάστασιν, ὑπὸ σταθεράν πίεσιν, ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν ἐνθαλπίας, ΔH , μεταξύ τῶν δύο αὐτῶν καταστάσεων ($H_2 - H_1$), ἐάν κατὰ τὴν μετατροπὴν τὸ σύστημα δέν παράγει ἄλλης μορφῆς ἔργον πλὴν τοῦ ὀφειλομένου εἰς μεταβολὴν τοῦ ὄγκου του ($P \cdot \Delta V$). Ἡ συνθήκη αὕτη τηρεῖται συνήθως εἰς ὅλας τὰς ἀντιδράσεις, τὰς ὁποίας πραγματοποιοῦμεν εἰς τὸ ἐργαστήριον εἰς ἀνρικτὰ δοχεῖα. Ὅθεν ἡ ἄμεσος μέτρησις τῆς ΔH μιᾶς μετατροπῆς ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας ἔχει θεμελιώδη σημασίαν διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν μελέτην τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ μέτρησις αὕτη δύναται νὰ γίνῃ σχετικῶς εὐκόλως δι' ἐνὸς ἀπλοῦ θερμιδομέτρου, ὡς τὸ τοῦ σχ. 1, πρὸ παντός εἰς τὴν περιπτώσιν ἀντιδράσεων μεταξύ οὐσιῶν ἐν διαλύσει.

Ἀρχὴ λειτουργίας:

Τὰ δύο ἀρχικά διαλύματα, A καί B, διατηροῦνται ἐπὶ τι διάστημα κεχωρισμένα ἐντὸς τοῦ θερμιδομέτρου, C, (κοινὸν ποτήριον τῶν 600 ml) μέχρις ἀποκαταστάσεως θερμικῆς ἰσορροπίας. Κατόπιν θραύεται δι' ἐλαφρᾶς πίεσεως τὸ εὐθραυστον δοχεῖον B, ὁπότε τὰ δύο διαλύματα ἀντιδροῦν καί ἐκλύουν θερμότητα q , ἡ ὁποία προκαλεῖ ὕψωσιν τῆς ἐνδείξεως ἐνὸς ἀκριβοῦς θερμομέτρου κατὰ $\Delta\theta$. Ἐάν γνωρίζομεν τὴν θερμοχωρητικότητα c τοῦ θερμιδομέτρου μετὰ τῶν εἰς αὐτὸ περιεχομένων, ἡ ζητούμενη εἶναι ἀπλούστατα $q = c \cdot \Delta\theta$. Τὴν δέ c δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ἄμέσως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς γνωστῆς λανθανούσης θερμότητος τοῦ πάγου. Δηλ. μετὰ τὸ πέρασ τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως ρίπτωμεν ἐντὸς τοῦ θερμιδομέτρου τεμάχιον πάγου (προεζυγισμένον) καί παρατηροῦμεν τὴν ταπείνωσιν $-\Delta\theta_{\pi}$.

Τὸ θερμιδομετρον πρὸς ἐπίτευξιν καλυτέρας θερμικῆς μονώσεως φέρεται ἐντὸς ἐτέρου ποτηρίου μεγαλύτερου, μεταξύ



ὅτι τῶν δύο παρεμβάλλεται στρώμα μονωτικοῦ ὑλικοῦ (ἢ καὶ ἀπλῶς ἀέρος ἂν ἡ ἀντίδρασις ποδκείται νά γίνη εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος).

Τό εὐθραυστον δοχεῖον κατασκευάζομεν διά προσφυσῆσεως τοῦ ἡμιτετηγμένου ἄκρου συνήθους ὑαλίνου σωλήνος, μήκους 20-30 cm καὶ ἐσωτερικῆς διαμέτρου 8-10 mm, μέχρις ἐπιτεύξεως διογκώσεως διαμέτρου περίπου 3 cm. Προφανῶς ἀπαιτεῖται ἐν τοιοῦτον δοχεῖον δι' ἐκάστην μέτρησιν, ἀλλ' ἡ κατασκευή του εἶναι εὐκολωτάτη μετά μίαν ἢ δύο δοκιμάς.

Εἰς τόν πυθμένα τοῦ θερμιδομέτρου τοποθετεῖται ἐξ ἀρχῆς μία χαμηλή τρίποδος μεταλλική τράπεζα, T, ἐκ μετάλλου μή προσβαλλομένου ἐκ τῶν χρησιμοποιηθησομένων ἀντιδραστηρίων. Αὕτη χρησιμεύει εἰς τήν θραῦσιν τοῦ δοχείου Β κατὰ τήν ἐπιθυμητήν στιγμήν. Μεταξύ τῶν ποδῶν αὐτῆς δύναται νά περιστραφῇ μικρός μαγνήτης φερόμενος ἐντός προστατευτικοῦ πλαστικοῦ περιβλήματος. Τήν περιστροφήν τοῦ μαγνήτου προκαλεῖ κάτωθεν τοποθετημένος μαγνητικός ἀναδευτήρ.

Διά τήν μέτρησιν τῶν μεταβολῶν τῆς θερμοκρασίας τό θερμιδομέτρον εἶναι ἐφοδιασμένον μέ θερμόμετρον Beckmann, θ, τοῦ ὁποίου ἡ λεκάνη εἶναι βυθισμένη ἐντός τοῦ ἀντιδρωντος μίγματος χωρίς νά ἐγγίξη τήν τράπεζαν T. Δι' αὐτοῦ δυνάμεθα νά μετρήσωμεν διαφοράς θερμοκρασίας μέ ἀκρίβειαν χιλιοστοῦ τοῦ βαθμοῦ ($\pm 0.005^{\circ}\text{C}$). Ἡ κατασκευή τοῦ Διαφορικοῦ θερμομέτρου Beckmann περιγράφεται ἄλλαχού.

Εἰς τήν παροῦσαν συσκευήν εἶναι ρυθμισμένον οὕτως ὥστε ἡ βάσις τῆς κλίμακός του νά ἀντιστοιχῇ περίπου εἰς τήν θερμοκρασίαν περιβάλλοντος (20°C). Τήν ἀκριβῆ ἀντιστοιχίαν ἐλέγχομεν μετά τό πέρας τῶν μετρήσεων διά συνήθους θερμομέτρου.

Πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῶν μετρήσεων εἰσάγομεν ἐντός μικροῦ εὐρυλαίμου καὶ θερμικῶς μεμονωμένου φιαλιδίου μικρόν τεμάχιον πάγου (ὄγκου περίπου 3 cm^3), πωματίζομεν καὶ ζυγίζομεν (μέ ἀκρίβειαν χιλιοστογράμμου). Προηγουμένως ἐντός τοῦ φιαλιδίου ἔχομεν εἰσαγάγει ὀλίγον ἀπορροφητικόν χάρτην (διηθητικόν), ἐπὶ τοῦ ὁποίου ἀποστραγγίζει τό ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ πάγου ὕδωρ.



Όταν άργότερον χρειασθῶμεν νά μετρήσωμεν τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ ὀργάνου, ἀφαιροῦμεν τό κάλυμμα τῆς ὀπῆς Ο ἡ ὁποία ὑπάρχει εἰς τό σκέπασμα τοῦ θερμοδόμετρου ὡς ἐπίσης καί τό τοῦ φιαλιδίου ζυγίσεως καί, δι' ἀναστροφῆς τοῦ τελευταίου ὑπεράνω τῆς ὀπῆς ρίπτωμεν τό τεμάχιον τοῦ πάγου ἐντός τοῦ θερμοδόμετρου. Πωματίζομεν ἀμέσως τό θερμοδόμετρον καί τό φιαλίδιον ζυγίσεως, τό ὁποῖον θά ζυγίσωμεν μετά τό τέλος τῶν μετρήσεων διά τόν ὑπολογισμόν τῆς μάζης τοῦ πάγου.

Κάτωθεν τῆς ὀπῆς Ο ὑπάρχει ἀγωγός σωλήν τοῦ ὁποίου τό κάτω ἄκρον εἶναι κεκαμμένον πλαγίως. Τοῦτο διά νά μή πίπτει ὁ πάγος κατακορύφως ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος Α καί προκαλεῖ ἐκτινάξεις.

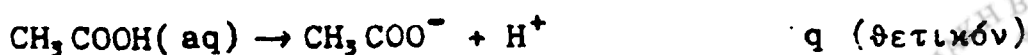
Ἐκ τῶν δύο διαλυμάτων τό μεγαλύτερου ὄγκου (περίπου 250 - 300 ml) εἰσάγομεν εἰς τό θερμοδόμετρον τό δέ ἕτερον (10 ἕως 25 ml) εἰσάγομεν διά σιφωνίου ἐντός τῆς διογκώσεως τοῦ σωλήνος Β ἐκτός τοῦ θερμοδόμετρου. Πρὸ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ εἰς τό θερμοδόμετρον παρατηροῦμεν μήπως ἡ διόγκωσις δεικνύει διαρροήν τινα (εἰς τοιαύτην περίπτωσιν αὕτη εἶναι ἄχρηστος). Ἐν συνεχείᾳ τό φιαλίδιον Β μετά τοῦ περιεχομένου του ἀναρτῶμεν ἐκ τοῦ σκεπάσματος τοῦ θερμοδόμετρου εἰσάγοντες τοῦτο ἐκ τῶν κάτω. Ἡ ἀνάρτησις ἐπιτυγχάνεται δι' ἑνὸς ἐλαστικοῦ δακτυλίου, ὁ, διά τοῦ ὁποίου ὁ λαιμός τῆς φιάλης Β δύναται νά ὀλισθήσῃ πρὸς τά κάτω μόνον ἐάν πιεσθῇ. Μέχρι τῆς στιγμῆς τῆς θραύσεώς της ἡ φιάλη Β καλόν εἶναι νά μή ἐγγίξῃ τήν τράπεζαν Γ, διότι ὡς εἴπωμεν εἶναι λίαν εὐθραυστος.

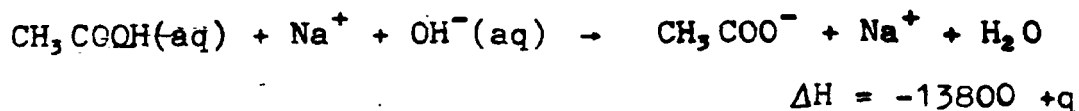
Θερμότης Ἐξουδετερώσεως:

Ἡ θερμότης ἐξουδετερώσεως οἰουδήποτε ἰσχυροῦ ὀξέος ὑπὸ ἰσχυρᾶς βάσεως εἶναι ἡ αὐτή, διότι προφανῶς εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις πρόκειται περὶ τοῦ ΔΗ τῆς ἀντιδράσεως:



Ἐάν τό ὀξύ (ἢ ἡ βάση) εἶναι ἀσθενές εὐρίσκεται ΔΗ μικρότερον (κατ' ἀπόλυτον τιμήν), λόγω μὴ πλήρους διαστάσεως (ἢ διάστασις εἰς ἰόντα εἶναι ἀντίδρασις ἐνδόθερμος). Π.χ. :





Σημ. : Τό σύμβολον (aq) σημαίνει ὅτι τό δεικνυόμενον μόριον ἢ ἰόν θεωρεῖται ὅτι ὑφίσταται εἰς ἀραιόν διάλυμα.

Π Ε Ι Ρ Α Μ Α

Ἐκ τῶν θερμοτήτων ἐξουδετερώσεως τοῦ NaOH ὑπό HCl καί ὑπό CH₃COOH, νά ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης διαστάσεως τοῦ ὀξικοῦ ὀξεός.

Ο ὀ η γ ί α ι :

Καθαρίζομεν τό θερμιδόμετρον καί τά περιεχόμενά του ἀφαιροῦντες τό κάλυμμα μετά τοῦ θερμομέτρου καί τοῦ σωλήνος O. Ἐνθυμούμεθα ὅτι τό θερμόμετρον Beckmann δέν πρέπει νά ἀνατρέπεται διότι ἀπορρυθμίζεται.

Ἐπανατοποθετοῦμεν ἐντός τοῦ θερμιδομέτρου τόν μαγνήτην καί τήν τράπεζαν T, τοῦτο ἐντός τοῦ περιβάλλοντος προστατευτικοῦ δοχείου καί τό ὄλον ἐπί μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος.

Παρασκευάζομεν τό φιαλίδιον ἀντιδράσεως B, διά προσφυσήσεως τοῦ ἄκρου καθαρισθέντος σωλήνος, καταλλήλου μήκους καί διαμέτρου, εἰς τήν ὀξειδωτικήν φλόγα λύχνου Bunsen. Μετά τήν ψῦξιν αὐτοῦ εἰσάγομεν δοκιμαστικῶς 20 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος πρός ἔλεγχον τῆς στεγανότητός του καί τῆς χωρητικότητός του (τά 20 ml πρέπει νά πληροῦν μόνον τήν διδγκωσιν καί εἰ δυνατόν νά μή ἀνέρχονται εἰς τόν λαιμόν περισσότερον τῶν 2 cm). Ἀναμένομεν ἐπί ὀλίγα λεπτά ἐνδεχομένην ἐμφάνισιν σταγόνων, ἀφίνοντες τό φιαλίδιον ἀνηρτημένον ἐκ τοῦ λαιμοῦ χωρίς ἡ διδγκωσίς του νά ἔρχεται εἰς ἐπαφήν μέ στερεάς ἐπιφανείας.

Ἐν τῷ μεταξύ ζυγίζομεν τεμάχιδιον πάγου ἐντός θερμικῶς μεμονωμένου φιαλιδίου ὡς εἴπομεν ἀνωτέρω καί συγχρόνως εἰσάγομεν εἰς τό θερμιδόμετρον 250ml ἀπεσταγμένου ὕδατος δι' ὀγκομετρικῆς φιάλης καί 20,5 ml N/1 NaOH. (Σημ. Χρησιμοποιεῖται μικρά περίσσεια NaOH ὥστε νά ἐπέλθῃ, ἀργότερον, πλήρης



έξουδετέρωσις τοῦ ὀξέος, τοῦ ὁποῖου κατά συνέπειαν ἡ χρησιμο-
ποιουμένη ποσότης πρέπει νά εἶναι ἀκριβῶς γνωστή).

Ἐκκενοῦμεν τό ὕδωρ ἐκ τοῦ φιαλιόλου Β δι' ἀναστροφῆς
του (τό ὀλίγον ὕδωρ τό ὁποῖον θά παραμείνη ἐντός αὐτοῦ δέν
βλάπτει) καί εἰσάγομεν διά σιφωνίου ἀκριβῶς 20,00 ml N/1 HCl,
τοῦ ὁποῖου τόν συντελεστήν διορθώσεως γνωρίζομεν διά προηγου-
μένης ἀκριβοῦς τιτλοδοτήσεως.

Εἰσάγομεν τόν λαιμόν τῆς φιάλης Β εἰς τήν ἀντίστοιχον
ὀπήν τοῦ καλύμματος τοῦ θερμοδομέτρου. ἐκ τῶν κάτω καί εἰς αὐ-
τόν προσαρμόζομεν τόν δακτύλιον δ εἰς τοιοῦτον ὕψος ὥστε ἡ δι-
όγκωσις νά βυθίζεται μέν καλῶς ἐντός τοῦ διαλύματος Α ἀλλά
νά μή ἐγγίξη τήν τράπεζαν Τ. Πωματίζομεν ἐπίσης ἐλαφρῶς τήν
φιάλην ὡς καί τήν ὀπήν Ο καί θέτομεν εἰς περιστροφήν τόν ἀνα-
δευτήρα.

Ἐάν ἡ ἔνδειξις τοῦ θερμομέτρου εἶναι ἐκτός τῆς κλίμα-
κός του διακόπτομεν τήν ἀνάδευσιν, ἀφαιροῦμεν μετά προσοχῆς
τό θερμοδομέτρον μετά τοῦ καλύμματός του ἐκ τοῦ μονωτικοῦ του
δοχείου καί τό θερμαίνομεν (ἢ ἀναλόγως τό φύχομεν) μετά προ-
σοχῆς καί εἰς μικράς δόσεις ἕως ὅτου ἐπιτύχομεν τό θερμομέ-
τρον νά δεικνύη 2° περίπου μετά τήν τοποθέτησιν τοῦ θερμοδο-
μέτρου ἐντός τοῦ μονωτικοῦ καί τήν σταθεροποίησιν τῶν ἐνδεί-
ξεων τοῦ θερμομέτρου, ὑπό σταθεράν πάντοτε, ὄχι πολύ ταχεῖαν
ἀνάδευσιν. Τότε τό ὄργανον εἶναι ἔτοιμον διά τήν ἐκτέλεσιν
τῆς μετρήσεως.

Μ ε τ ρ η σ ι ς :

Παρακολουθοῦμεν τάς ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου (διά
φακοῦ) ἐπί 5 λεπτά σημειοῦντες τήν θ ἀνά 1/2 λεπτόν. Ἀμέσως
μετά τήν τελευταίαν ἀνάγνωσιν τῆς περιόδου αὐτῆς θραύομεν τήν
φιάλην Β δι' ἐλαφρᾶς πιέσεώς της ἐπί τῆς τράπεζης Τ καί ἐξακο-
λουθοῦμεν τάς μετρήσεις τῆς θ ὁμαλῶς ἀνά 1/2 λεπτόν ἐπί ἕτερα
5 λεπτά. Ἐν συνεχείᾳ ἀνοίγομεν τήν ὀπήν Ο καί ρίπτομεν τό τε-
μάχιον πάγου. Πωματίζομεν ταχέως τήν Ο ὡς καί τό φιαλίδιον ζυ-
γίσεως καί ἐξακολουθοῦμεν ὁμοίως τάς μετρήσεις τῆς θερμοκρα-
σίας ἀνά 1/2 λεπτόν ἐπί ἕτερα 5 λεπτά.

Διακόπτομεν τήν ἀνάδευσιν καί προσθέτομεν μίαν ἢ δύο
σταγόνας φαινολοφθαλεΐνης ἵνα διαπιστώσωμεν ὅτι τό NaOH ἦτο
πράγματι ἐν περισσεΐᾳ (εἰάν τό διάλυμα δέν χρωματισθῇ ἐρυθρόν



ή μέτρησις είναι αναξιόπιστος).

Ἐν τέλει εἰσάγομεν κοινόν ἀλλ' ἀκριβές θερμομέτρον καί σημειοῦμεν τὴν πραγματικὴν θερμοκρασίαν τοῦ διαλύματος, ὡς ἐπίσης καί τὴν εἰς αὐτὴν ἀντιστοιχοῦσαν ἔνδειξιν τοῦ θερμομέτρου Beckmann.

Καθαρίζομεν τὸ θερμοδόμετρον καί ἐπαναλαμβάνομεν τὴν αὐτὴν ἐργασίαν θέτοντες αὐτὴν τὴν φοράν εἰς τὴν φιάλην ἀντιδράσεως ἀκριβῶς 20,00 ml N/1 CH_3COOH ἀκριβῶς γνωστοῦ τίτλου.

Τὰς μετρήσεις τῆς θερμοκρασίας συναρτήσῃ τοῦ χρόνου παρουσιάζομεν εἰς πῖνακα μετρήσεων καί εἰς διάγραμμα ὡς τὸ τοῦ σχ. 2 .

Ἰ π ο λ ο γ ἱ σ μ ο ς : Ἡ καμπύλη ἢ παριστῶσα τὴν θερμοκρασίαν συναρτήσῃ τοῦ χρόνου (σχ.2) ἀποτελεῖται ἀπὸ 3 τμήματα σχετικῶς σταθερᾶς θερμοκρασίας μετὰ τῶν ὁποίων παρεμβάλλονται τὰ δύο ἀπότομου μεταβολῆς τῆς.

Ἡ ἀπότομος μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας δέν γίνεται ἀκαριαίως, ἀλλὰ διαρκεῖ ἐπὶ 1 ἕως 2 λεπτά. Ἐν τούτοις δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι αὕτη ἔλαβεν χώραν πράγματι ἀκαριαίως εἰς ἐνδιαμέσους χρονικὰς στιγμὰς εἰς τὰς θέσεις τῶν δύο ἀντιστοιχῶν βελῶν. Ὅθεν διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς δύο $\Delta\theta$ προεκτείνομεν τὰ εὐθύγραμμα τμήματα Α πρὸς τὰ δεξιὰ, Γ πρὸς τὰ ἀριστερά καί Β πρὸς ἀμφοτέρας τὰς κατευθύνσεις καί εἰς τὰς θέσεις τῶν δύο βελῶν φέρομεν δύο κατακορύφους γραμμάς. Αἱ διαφοραὶ θερμοκρασίας τῶν σημείων συναντήσεως τῶν κατακορύφων τούτων μὲ τὰς προεκτάσεις τῶν Α, Β καί Γ παρέχουν τὰ ζητούμενα $\Delta\theta$ καί $\Delta\theta_{\pi}$ εἰς βαθμοὺς Κελσίου καί μὲ προσέγγισιν $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$.

Ἐστω m_{gr} ἡ μᾶζα τοῦ πάγου. Μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ πάγου τὰ περιεχόμενα τοῦ θερμοδόμετρου χάνουν δύο ποσὰ θερμότητος: 1^ον διὰ τὴν τῆξιν m_{gr} πάγου καί 2^ον διὰ τὴν θέρμινσιν m_{gr} ὕδατος ἀπὸ 0°C μέχρι τῆς τελικῆς θερμοκρασίας μετρομένης εἰς τὴν πραγματικὴν κλίμακα θερμοκρασιῶν

$$c \cdot \Delta\theta_{\pi} = \lambda \cdot m + m \cdot 1 \cdot \theta_{\text{τελ}}$$

$$\text{Λανθάνουσα θερμότης τήξεως πάγου } \lambda = 79,7 \frac{\text{cal}}{\text{gr}}$$

$$\text{Εἰδικὴ θερμότης ὕδατος } = \frac{1 \text{ cal}}{\text{gr} \cdot \text{deg}}$$

Ἐν τέλει ἐκ τῶν C καί $\Delta\theta$ ὑπολογίζομεν τὴν q καί τὴν ΔH ἀνά γραμμοῖσοδύναμον.



Πίναξ 1.

t είς min	θ Βαθμοί Beckmann	t είς min	θ Βαθμοί Beckmann	t είς min	θ Βαθμοί Beckmann
1	2,950	6	3,340	11	2,700
1,5	2,950	6,5	3,355	11,5	2,430
2	2,950	7	3,360	12	2,310
2,5	2,955	7,5	3,360	12,5	2,300
3	2,960	8	3,360	13	2,305
3,5	2,960	8,5	3,360	13,5	2,310
4	2,965	9	3,360	14	2,315
4,5	2,970	9,5	3,365	14,5	2,320
5	2,970	10	3,365	15	2,325
5,5	2,975	10,5	3,370	15,5	2,330

20,00 ml N/1 HCl (Σ.Δ. = 1,000)

Τελική θερμοκρασία πραγματική = 25,0°C

Τελική θερμοκρασία Beckmann = 2,33

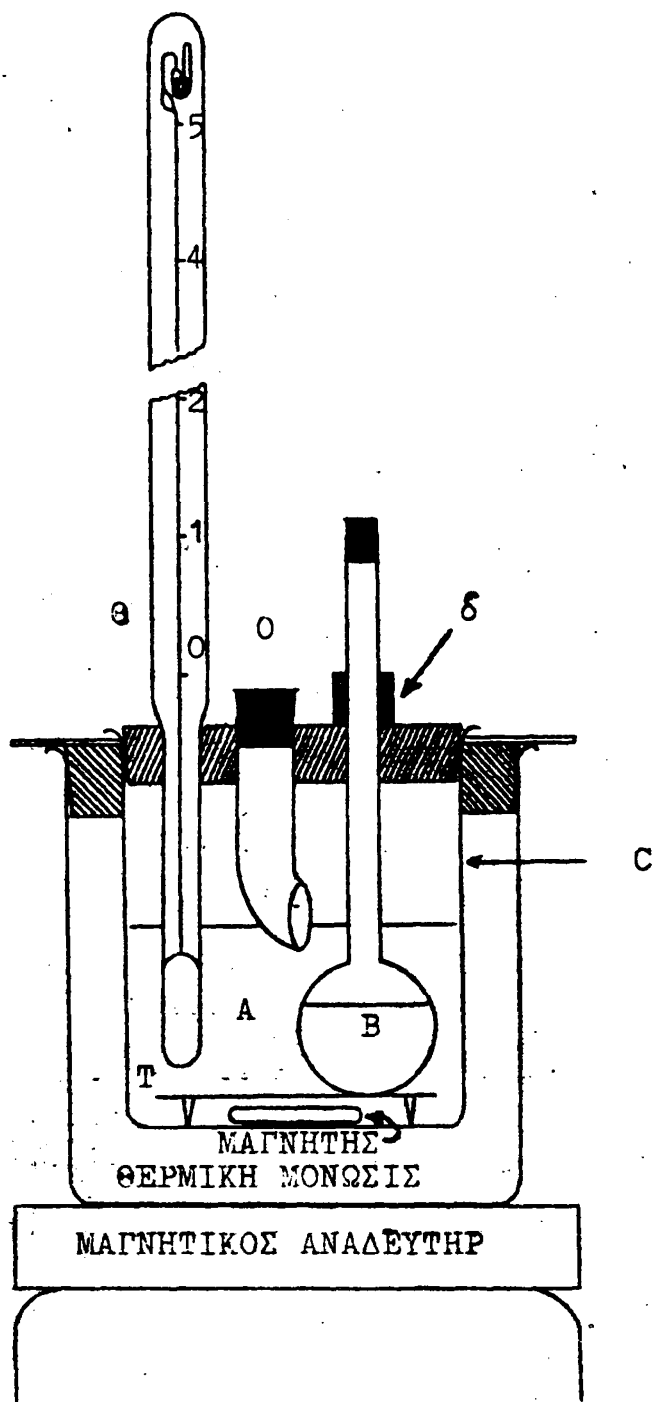
Βάρος φιαλιδίου + βάρος πάγου = 45,403 gr

Βάρος φιαλιδίου = 41,574 gr

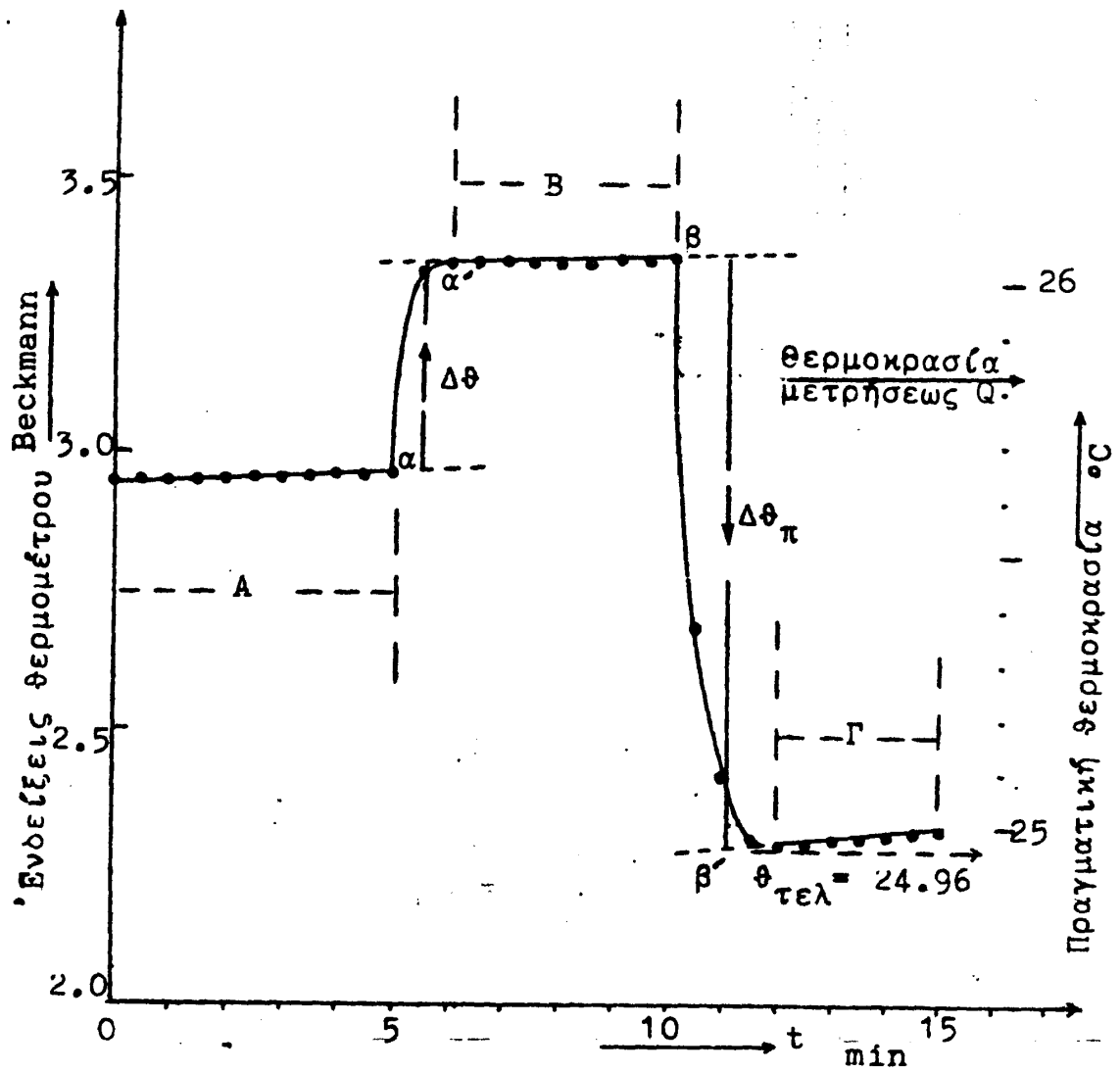
Βάρος πάγου = 3,829 gr

Θερμοκρασία μετρήσεως ΔΗ = 25,8°C





Σχ.1. Θερμιδόμετρον άμεσου μετροήσεως τῆς ΔH
 μιᾶς ἀντιδράσεως εἰς θερμοκρασίαν
 περιβάλλοντος.

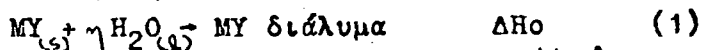


Σχ.2. Η πορεία της θερμοκρασίας εντός του θερμομέτρου (κατά το κείμενο).

28. ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ ΑΛΑΤΟΣ

Θερμότητα διαλύσεως καλεῖται ἡ μεταβολή τῆς ἐνθαλπίας ἡ ὅποια προκύπτει κατὰ τὴ διάλυση ὀρισμένης ποσότητας οὐσίας σὲ ὀρισμένη ποσότητα διαλύτου ὑπὸ σταθερῆ θερμοκρασία καὶ πίεση.

Ἄν θεωρήσουμε τὴν ἀντίδραση



ἡ θερμότητα διαλύσεως ΔH_0 , ἐκφραζόμενη συνήθως σὲ kcal ἀνά mole διαλελυμένης οὐσίας MX θά ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ καθαροῦ διαλύτη (n moles / mole οὐσίας), δηλαδή ἀπὸ τὴ συγκέντρωση τοῦ προκύπτοντος διαλύματος (mole-lit). Ἡ ΔH_0 τείνει νὰ λάβει μίαν ὀρισμένη τιμὴν ὅταν $n \rightarrow \infty$, δηλαδή κατὰ τὴ διάλυση σὲ τόσο πολὺ H_2O , ὥστε νὰ προκύπτει διάλυμα ἀραιότατο. Κατὰ τὴ διάλυση ἑνὸς ἄλατος σὲ ὑγρὸ διάλυτη λαμβάνουν χώρα δύο βασικὲς διαδικασίαι: 1) διάσπαση τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος τοῦ ἄλατος γιὰ τὴν ὅποια ἀπαιτεῖται θερμότητα ($\Delta H_1 > 0$) 2) ἐπιδιαλύτωση (solvatation) τῶν ἰόντων κατὰ τὴν ὅποια ἐκλύεται θερμότητα ($\Delta H_2 < 0$). Ἀπὸ τὴ συσχέτιση αὐτῶν τῶν θερμοτήτων ΔH_1 καὶ ΔH_2 ἡ ὅποια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴ φύση τῆς διαλελυμένης οὐσίας καὶ τοῦ διαλύτη θά ἐξαρτηθεῖ τελικὰ τὸ ἂν ἡ ἀντίδραση (1) θά ἐμφανίζεται ὡς ἐξώθερμη ($\Delta H_0 < 0$) ἢ ἐνδόθερμη ($\Delta H_0 > 0$).

Ἡ θερμότητα διαλύσεως τὴν ὅποια ἀναπτύξαμε ἀνωτέρω καλεῖται ὀλοκληρωτικὴ θερμότητα διαλύσεως (integral heat of solution). Αὕτη δὲν πρέπει νὰ συγχέεται μὲ τὴν καλουμένην διαφορικὴ (μερικὴ) θερμότητα διαλύσεως (differential heat of solution) ἡ ὅποια καριστεῖ τὴ μεταβολή, ὑπὸ σταθερὰ t, P , τῆς ἐνθαλπίας κατὰ τὴ διάλυση 1 mole οὐσίας σὲ ἄπειρον ποσότητα διαλύματος ἢ κατὰ τὴν πρόσθεση ἐλάχιστης ποσότητας (δn moles) διαλυομένης οὐσίας σὲ διάλυμα ὀρισμένης συγκεντρώσεως:

$$\frac{dq}{dn} = \frac{dH}{dn} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^0 \quad (2)$$

ὅπου \bar{H}_i^0 - μοριακὴ ἐνθαλπία καθαρῆς οὐσίας

\bar{H}_i - μερικὴ μοριακὴ ἐνθαλπία τῆς αὐτῆς οὐσίας ἐντὸς τοῦ διαλύματος.

Κατὰ τὰ θερμομετρικὰ πειράματα προσδιορίζουμε ἀποκλειστικὰ τὴν ὀλοκληρωτικὴ θερμότητα διαλύσεως. Ἐνῶ τὴ διαφορικὴ θερμότητα διαλύσεως, ἡ ὅποια γενικὰ ἀπὸ θερμοδυναμικῆς πλευρᾶς εἶναι καὶ ἡ κίβ χρησιμοποιούμενη, τὴν προσδιορίζουμε ὑπολογιστικὰ.

Γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῆς θερμότητας διαλύσεως θά χρησιμοποιηθεῖ τὸ θερμοδόμετρο τύπου Parr 1451, τὸ ὁποῖο ἔχει τὴ δυνατότητα μετρήσεως ἐκλυομένων ἢ ἀπορροφουμένων θερμοτήτων ἀπὸ 2 μέχρι 1000 cal ὑπὸ σταθερὴ ἀτμοσφαιρικὴ πίεση καὶ στὴν περιοχὴ θερμοκρασιῶν 20-30°C. Τὸ θερμοδόμετρο Parr 1451 συνδιάζεται μὲ καταγραφέα τύπου Omega Series τῆς Fisher-Randall (series 5000), καὶ ἐπιτρέπει τὴν αὐτόματην καταγραφὴ τῶν καμπυλῶν θερμοκρασίας-χρόνου.



Περιγραφή τῶν ὀργάνων

Τὸ θερμιδόμετρο Ρωλ 1451 (βλ. σχήματα 1,2,3) ἀποτελεῖται ὑπὸ ἓνα πλήρες δοχεῖο Dewar (1,σχ.1) μὲ γυάλινο κύτταρο (2,σχ.1,2) καὶ δίσκο δειγματος ἀπὸ Teflon (3,σχ.1,2), μὲ θερμικά εὐαίσθητη ἠλεκτρικὴ ἀντίσταση (θερμιστοζφωλε) (5,σχ.1,3), σύστημα ἀναδεύσεως (6,σχ.1,3), γέφυρα γιὰ τὴ ρύθμιση τῆς θερμοκρασίας στὴν περιοχὴ 20-30°C (7,σχ.3) καὶ σύστημα συσχέτισεως τῆς λειτουργίας τοῦ θερμιδομέτρου μὲ τὸν καταγραφέα (8,σχ.3).

Ὁ καταγραφέας (σχ.4 ἀριστερά) κού συνοδεύει τὸ θερμιδόμετρο εἶναι τοῦ τύπου μιᾶς πένας καὶ λειτουργεῖ σὲ τέσσερες βασικὲς ταχύτητες χαρτιοῦ - 1,2,5,10 in/min . Μὲ τὴ βοήθεια ὅμως τοῦ διαιρέτη 1,10, 60 μποροῦμε νὰ πετύχουμε συνολικά 12 ταχύτητες. Ἐπὶ πλέον ὁ καταγραφέας εἶναι ἐφοδιασμένος μὲ ἓναν ἐπιλογέα εὐαίσθησας, ἡ ὁποία ἔχει ὡς ἀκολουθῶς:

Πλάτος κλίμακας χαρτιοῦ	Χρησιμοποιεῖται γιὰ μετρήσεις
10 V (10000 μV)..... 100,00°C	-
1 V (1000 μV)..... 10,00°C	100-1000 cal
0,1 V (100 μV)..... 1,00°C	10-100 cal
0,01 V (10 μV)..... 0,10°C	μέχρι 10 cal
0,001 V (1 μV)..... 0,01°C	-

καὶ μὲ ἓναν ρυθμιστὴ (ZERO) γιὰ τὴ ρύθμιση τοῦ μηδενός τῆς βασικῆς θερμοκρασίας.

Ἐκτέλεση τοῦ πειράματος

Εἶναι προφανές ὅτι γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῆς θερμότητας διαλύσεως ἑνός ἄλατος ἀκαιτοῦνται δύο πειράματα:

- 1) γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῆς θερμοχωρητικότητας τοῦ κενοῦ θερμιδομέτρου.
- 2) γιὰ τὴν καθ' ἑαυτοῦ μέτρηση τῆς θερμότητας διαλύσεως.

Γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τῆς θερμοχωρητικότητας τοῦ θερμιδομέτρου θά χρησιμοποιήσουμε μὲ οὐσία γνωστῆς θερμότητας διαλύσεως. Αὕτὴ εἶναι τὸ τρι(ὑδροξυμέθυλο)ἀμινομεθάνιο, γενικά καλούμενο TRIS, τοῦ ὁποίου ἡ θερμότητα διαλύσεως ὀνὴ γραμμάριο σὲ 100 gr 0,1M ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος στοὺς 25°C εἶναι 58,738 cal.

1. Συνδέομε τὸ θερμιδόμετρο μὲ τὸν καταγραφέα προσέχοντας τοὺς πόλους + καὶ - καθὼς καὶ τὴ γείωση τοῦ θερμιδομέτρου μὲ τὴ γείωση τοῦ καταγραφέα.

2. Τροφοδοτοῦμε τὸ θερμιδόμετρο, τὸ μοτέρ τοῦ συστήματος ἀναδεύσεως καὶ τὸν καταγραφέα μὲ 115/120 V μέσω τῶν μετασχηματιστῶν τάσεως ρεύματος.

3. Ἀνοίγουμε τὸ θερμιδόμετρο καὶ τὸν καταγραφέα στρέφοντας τὸν ἐπιλογέα τοῦ θερμιδομέτρου (8,σχ.3) στὴν ἔνδειξη ZERO καὶ πιέζοντας τὸ



λευκό κουμπι (POWER) του καταγραφέα και περιμένουμε περίπου 30 μίγ απα-
ρατήτητα για την προθέρμανση των οργάνων.

Κατά τη διάρκεια της προθερμάνσεως των οργάνων

4. Γεμίζουμε το δοχείο Dewar ακριβώς με 100 μλ διαλύματος 0,1 N HCl χρη-
σιμοποιώντας κατάλληλο σιφώνιο.

5. Στόν προζυγισμένο δίσκο (3, σχ. 1, 2) ζυγίζουμε 0,5 περίπου γραμμάρια
άλατος TRIS με ακρίβεια $\pm 0,0001$ γρ χρησιμοποιώντας αναλυτικό ζυγό.

6. Συναρμολογούμε το περιστρεφόμενο κύτταρο, το τοποθετούμε στο θερμι-
δομέτρο και περιστρέφουμε προς τα δεξιά το κουμπι του αναδευτήρα, που
είναι τοποθετημένο πάνω στο μοτέρ για την έναρξη της αναδέυσεως.

7. Περιμένουμε λίγα λεπτά για να έλθει η θερμική ισορροπία του θερ-
μιδομέτρου.

8. Πιέζοντας το κουμπι CHART και το κουμπι ταχύτητας χαρτιού 1 ιγ/μίγ
θέτουμε σε κίνηση το χαρτί του καταγραφέα.

9. Με τη βοήθεια του ρυθμιστή ZERO του καταγραφέα ρυθμίζουμε τόνκατα-
γραφέα έτσι που η πένα να κινείται ακριβώς πάνω στο μηδέν του χαρτιού.

10. Θέτουμε τόν έπιλογέα εύαισθησίας στη θέση 1,000V (1000 μV). Έτσι η
κλίμακα του χαρτιού αντιστοιχεί με 10°C.

11. Ξαναρυθμίζουμε (σε περίπτωση που απορρυθμίστηκε) τη θέση της πένας
του καταγραφέα με τη βοήθεια του ρυθμιστή (NULL) του θερμιδομέτρου.

12. Περιστρέφουμε τόν έπιλογέα (8, σχ. 3) του θερμιδομέτρου στην ένδειξη
NULL και διευθετούμε (αν είναι απαραίτητο) με τη βοήθεια του αντιστοί-
χου ρυθμιστή (NULL) τη θέση του μηδενός της πένας.

13. Περιστρέφουμε τόν έπιλογέα (8, σχ. 3) του θερμιδομέτρου στην ένδειξη
CAL. Τώρα η πένα του καταγραφέα πρέπει να κινείται πάνω στη γραμμή 10
του χαρτιού. Ρυθμίζουμε αυτή τη θέση με τόν αντίστοιχο ρυθμιστή (CAL).

14. Θέτουμε τη γέφυρα θερμοκρασιών (7, σχ. 3) στην ένδειξη 20,00°C και
περιστρέφουμε τόν έπιλογέα (8, σχ. 3) στην ένδειξη READ. Τώρα η πένα του
καταγραφέα θα λάβει μία θέση πάνω στο χαρτί που αντιστοιχεί ακριβώς
στη θερμοκρασία που επικρατεί μέσα στο θερμιδομετρικό δοχείο.*

* Έστω ότι η πένα δείχνει 5,32. Η ακριβής θερμοκρασία τότε θα είναι
20 (βασική θερμοκρασία, σε περίπτωση που η πένα θα κινόνταν πάνω στο
μηδέν του χαρτιού) + 5,32° (γιατί με την εύαισθησία 1000 μV (10,00°C)
ή κάθε μονάδα χαρτιού αντιστοιχεί με 1°C).

"Αρα η θερμοκρασία στο θερμιδομετρικό δοχείο είναι 20 + 5,32 = 25,32°C.

Έάν τώρα επιθυμούμε μεγαλύτερη ακρίβεια, λαμβάνουμε σαν βασική θερμο-
κρασία την 25°C θέτοντας την γέφυρα (7, σχ. 3) ακριβώς στην ένδειξη
25,000°C και επιλέγοντας εύαισθησία 100 μV (1,000°C). Έάν η πένα τώ-
ρα κινείται π.χ. πάνω στις 3,23 μονάδες του χαρτιού, η θερμοκρασία στο
θερμιδομετρικό δοχείο θα είναι 25 (βασική + 0,323°C (κάθε μονάδα χαρ-
τιού αντιστοιχεί με 0,1°C) = 25,323°C.



15. Λόγω του ὅτι ἡ διάλυση τοῦ KClO_3 στό ὑδροχλωρικό ὄξύ εἶναι ἀντίδραση ἐξώθερμη, ἐπιλέγομε τή βασική θερμοκρασία τοῦ πειράματος ἔτσι, πού ἡ πένα τοῦ καταγραφέα νά κινεῖται στό κάτω μέρος τοῦ χαρτιοῦ. Ἐπιλέγομε τώρα εὐαισθησία $100 \mu\text{V}$ ($1,000^\circ\text{C}$). Ἔτσι τό ὄργανο εἶναι ἔτοιμο γιά τήν ἔναρξη τῶν μετρήσεων.

16. Ἀφοῦ μετά τήν διαδικασία προετοιμασίας τοῦ ὄργανου ὁ καταγραφέας καταγράφει γιά 3-4 λεπτά μιὰ εὐθεῖα γραμμή (τήν καλουμένη περίοδο πρό τῆς ἀντιδράσεως) πιέζομε τή ράβδο ὠθήσεως (4, σχ.1) τοῦ θερμοδομέτρου γιά τήν ἔναρξη τοῦ πειράματος. Ὁ καταγραφέας τώρα καταγράφει μιὰ καμπύλη ἀντιστοιχοῦσα στήν περίοδο ἀντιδράσεως, ὅπως ἡ εἰκονιζομένη στό διάγραμμα 5. Μετά τό τέλος τῆς περιόδου ἀντιδράσεως (ἀπότομη ἀνύψωση ἢ ταπελνώση τῆς θερμοκρασίας, ἀντίστοιχα γιά τήν ἐξώθερμη ἢ ἐνδόθερμη ἀντίδραση) συνεχίζομε τίς μετρήσεις γιά 3 λεπτά (περίοδος μετά τήν ἀντίδραση).

17. Μετά τό τέλος τοῦ πειράματος σταματοῦμε τόν καταγραφέα (κουμπὶ CHART), ἀνυψώνομε τήν πένα του καί ἐπαναφέρομε τόν ἐπιλογέα (8, σχ.3) στήν ἔνδειξη ZERO .

18. Διακόπτομε τήν ἀνάδευση. Μὲ προσοχή ἀφαιροῦμε τό H_2SO_4 πρὸς ἐξέλεξι καί ξηραῖνομε ὅλα τὰ ἐξαρτήματα τοῦ θερμοδομέτρου ἔτσι ὥστε νά εἶναι ἔτοιμα γιά τήν ἀκόλουθη μέτρηση.

19. Στή συνέχεια διατηρώντας τήν παραπάνω διαδικασία προβαῖνομε στή μέτρηση τῆς θερμότητας διαλύσεως ἑνός ἀπὸ τὰ παρακάτω ἄλατα, τό ὁποῖο θά ὀριστεῖ ἀπὸ τό διδακτικό προσωπικό τοῦ Ἐργαστηρίου:

Ἄλας	Μοριακό βάρος	$\text{H}_2\text{O}/\mu\text{mole}$ ἄλατος	$\mu\text{V}/100 \mu\text{H}_2\text{O}$	Εὐαισθησία μV
KNO_3	101,01	784	0,7184	100
CuSO_4	159,68	800	1,1089	1000
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	795	1,7447	100
ZnSO_4	161,54	800	1,1218	1000
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,54	793	2,0144	100
Na_2SO_4	142,04	800	0,9864	10
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,04	790	2,2646	1000

20. Μετά τό τέλος τῶν πειραμάτων ἀποσυνδέομε τὰ ὄργανα. Λαμβάνομε τὰ διαγράμματα καί προβαῖνομε στήν ἀνάλυσή τους καί στόν ὑπολογισμό τῆς θερμοχωρητικότητας τοῦ θερμοδομέτρου καί τῆς θερμότητας διαλύσεως τοῦ ἄλατος, ὅπως περιγράφεται παρακάτω.

Ἀνάλυση τοῦ διαγράμματος

Ἀφοῦ προεκτείνομε τίς εὐθεῖες γραμμές πού ἀντιστοιχοῦν στήν περίοδο πρό- (AB) καί μετά- (CD) τήν ἀντίδραση (σχ.5), χρησιμοποιώντας ἕναν χάρακα μετροῦμε τήν κατακόρυφη ἀπόσταση, R , μεταξύ τῶν δύο εὐθειῶν γραμμῶν σένα σημεῖο κοντά στό κέντρο τῆς περιόδου ἀντιδράσεως (BC). Πολλαπλασιάζομε αὐτήν τήν ἀπόσταση, R , μέ τό 0,63. Βάζομε τό μηδέν τοῦ χάρακα στήν εὐθεῖα τῆς περιόδου πρό- τῆς ἀντιδράσεως καί κρατώντας τον πάντοτε παράλληλον πρὸς τόν ἄξονα τῶν τεταγμένων τόν κινοῦμε πάνω σ' αὐτήν μέχρις ὅτου νά προσδιορίσουμε τό σημεῖο O, ὥστε ἡ κατακόρυφη εὐθεῖα TlO νά ἔχει μήκος ἀκριβῶς 0,63R.

Μετά προεκτείνουµε την κατακόρυφη αυτή γραµµή T_10 μέχρι να τμήσει την προέκταση της CD στο T_f .

Η διαφορά τελικής και αρχικής θερμοκρασίας $\Delta T_c = T_f - T_c (^{\circ}C)$ µας δίνει την ανύψωση της θερμοκρασίας κατά τη μελετούµενη αντίδραση.

Την ίδια πορεία ακολουθοῦµε και κατά τη μελέτη ενδόθερμων αντιδράσεων, όπου ἔχουµε ταπείνωση της θερμοκρασίας.

Υπολογισµός της θερμοχωρητικότητας τοῦ θερμιδομέτρου

Όπως ἀναφέραµε παραπάνω ὁ προσδιορισµός της θερμοχωρητικότητας τοῦ θερμιδομέτρου βασίζεται στη γνωστή θερµότητα Q_E που ἐκλύεται κατά τη διάλυση τοῦ $TRIS$ σέ ἀραιό ὑδροχλωρικό ὄξύ. Αὐτή ἀντιστοιχεῖ σέ $58,738 \text{ cal}$ ἀνά γραµµάριο $TRIS$ διαλυµένο σέ 100 gr $0,1N$ HCl στους $25^{\circ}C$. Γιά μιὰ ὠρισµένη ποσότητα m τοῦ $TRIS$ καὶ τὴ δεδοµένη θερμοκρασία τοῦ πειράματος [θερμοκρασία ἀντιστοιχοῦσα σὲ σημεῖο 0 ($T_{0,63R}$)] ἢ ἐκλυοµένη κατά τὸ πείραμα θερµότητα Q_E ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴ σχέση

$$Q_E = m [58,738 + 0,3433(25 - T_{0,63R})] \text{ cal} \quad (3)$$

Ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ θερμιδομέτρου µε τὰ περιεχόµενα του (e) ἰσοῦται µε

$$e = Q_E / \Delta T_c \text{ cal / grad} \quad (4)$$

Γιά νὰ ὑπολογίσουµε τὴ θερµότητα τοῦ κενοῦ θερμιδομέτρου (e'), πρέπει ἀπὸ τὴν e νὰ ἀφαιρέσουµε τὴν θερμοχωρητικότητα τῶν 100 gr τοῦ $0,1N$ HCl :

$$e' = e - 100,00 \cdot 0,99894 \text{ cal / grad} \quad (5)$$

ὅπου $0,99894 \text{ cal / gr grad}$ - εἰδικὴ θερµότητα $0,1N$ HCl στους $25^{\circ}C$.

Υπολογισµός της θερµότητας διαλύσεως τοῦ ἁλατος

Γνωρίζοντας τώρα τὴ θερμοχωρητικότητα τοῦ δοχείου προβαίνουµε στὸν ὑπολογισµὸ τῆς θερµότητας διαλύσεως τοῦ ἁλατος. Ἡ θερµότητα Q ἢ ὅποια ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατά τὴ διάλυση m γραμμαρίων τοῦ ἁλατος ὑπολογίζεται ἀπὸ τὴ σχέση

$$Q = \Delta T_c \cdot (e' + 100) \text{ cal} \quad (6)$$

Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας ἀναφεροµένη ἀνά γραµμάριο οὐσίας εἶναι

$$\Delta H_T = - Q / m$$

Συνήθως ὅμως τὴ μεταβολὴ τῆς ἐνθαλπίας τὴν ἐκφράζουµε σέ $K \text{ cal / mole}$, ἐποµένως ἔχουµε

$$\Delta H_T = - \frac{Q \cdot M}{m \cdot 1000} \quad (8)$$

ὅπου M - μοριακὸ βάρος ἁλατος.

Ἐκφραση τῶν ἀποτελεσµάτων

Πείραμα 1ον Ὑ Προσδιορισµός θερμοχωρητικότητας τοῦ θερμιδομέτρου.

$TRIS$ $m = \dots \text{ gr}$
 $0,1N$ HCl $V = 100 \text{ ml}$, $m' = 100 \text{ gr}$
 Κλίµακα χαρτιοῦ = \dots $mV = \dots$ $^{\circ}C$
 Βασικὴ θερμοκρασία = \dots $^{\circ}C$
 Τελικὴ θερμοκρασία $T_f = \dots$ $^{\circ}C$
 Αρχικὴ θερμοκρασία $T_i = \dots$ $^{\circ}C$



$$Q_e = m(58,738 + 0,3433)(-1,189)$$

2γ-6

$$\Delta T_c = T_f - T_i = \dots \dots \dots ^\circ C$$

θερμοκρασία πειράματος $T_{0,63R} \dots \dots \dots ^\circ C$

$$Q_e = m(58,738 + 0,3433(25 - T_{0,63R})) = \dots \dots \dots \text{cal}$$

$$e = Q_e / \Delta T_c = \dots \dots \dots \text{cal / grad}$$

$$e = e - 100,00 \cdot 0,99894 \dots \dots \dots \text{cal / grad}$$

$$e - 100 \times 0,9994$$

Πείραμα 2ον: Προσδιορισμός θερμότητας διαλύσεως

* Άλας $\dots \dots \dots m = \dots \dots \dots \text{gr}$

* Απεσταγμένο νερό: $V = 100 \text{ ml}, m = 100,00 \text{ gr}, \eta = \dots \dots \dots \text{mole / mole } \ddot{\alpha}\lambda\alpha\tau\omicron\varsigma$

Κλίμακα χαρτιού $\dots \dots \dots mV = \dots \dots \dots ^\circ C$

Βασική θερμοκρασία $\dots \dots \dots ^\circ C$

Τελική θερμοκρασία $T_f \dots \dots \dots ^\circ C$

* Αρχική θερμοκρασία $T_i \dots \dots \dots ^\circ C$

$$\Delta T_c = T_f - T_i = \dots \dots \dots ^\circ C$$

θερμοκρασία πειράματος $T_{0,63R} \dots \dots \dots ^\circ C$

θερμοχωρητικότητα θερμιδομέτρου $e = (100 + e) \dots \dots \dots \text{cal / grad}$

* Εκλυομένη ή απορροφούμενη θερμότητα $Q = \Delta T_c / e = \dots \dots \dots \text{cal}$

Μεταβολή ένθαλπιας $\Delta H_T = -Q / \eta \dots \dots \dots \text{cal / gr}$

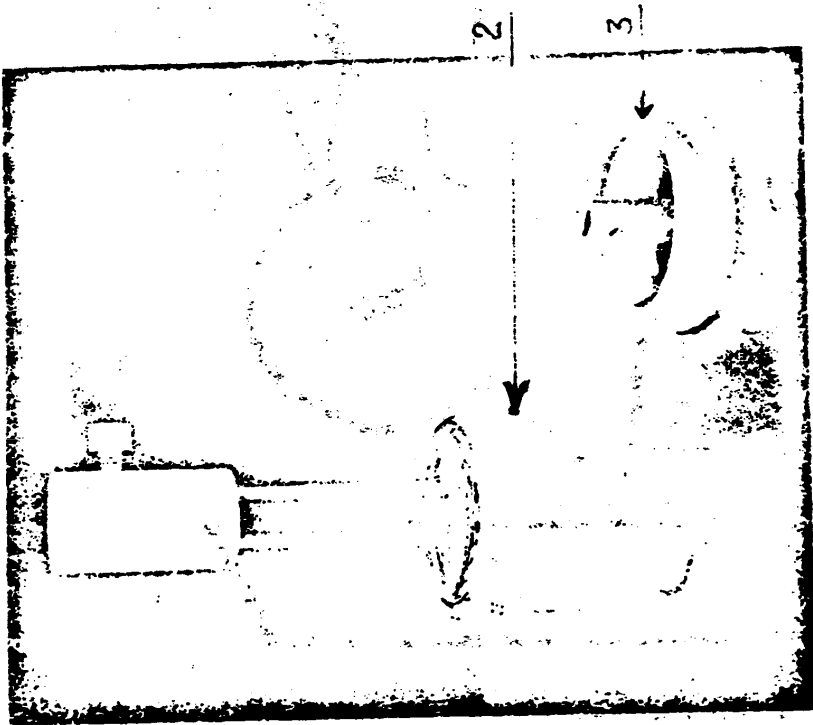
Μοριακό βάρος $M = \dots \dots \dots$

$$\Delta H_T = \frac{-Q \cdot M}{\eta \cdot 1000} = \dots \dots \dots \text{Kcal / mole στους } T_{0,63R} ^\circ C$$

$$\frac{-7230,881}{700}$$

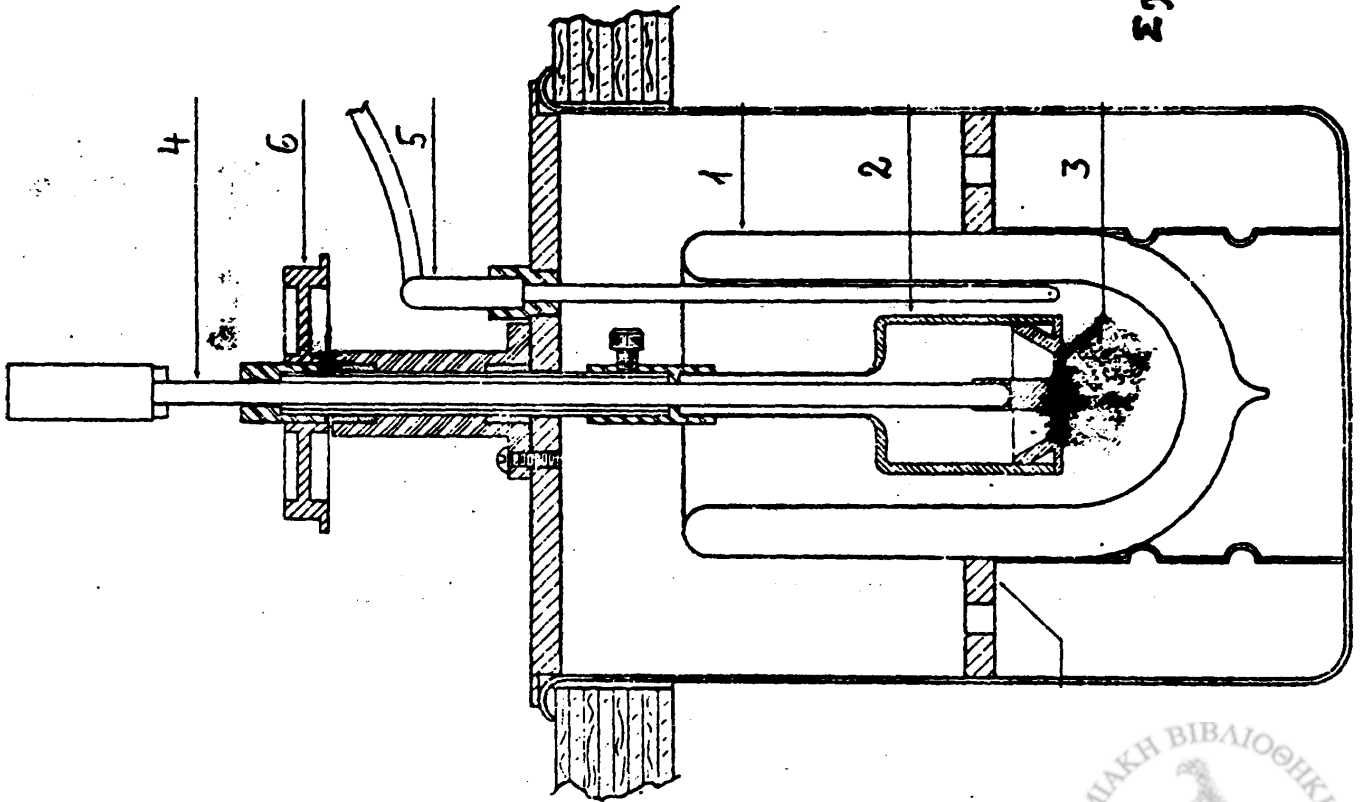
463



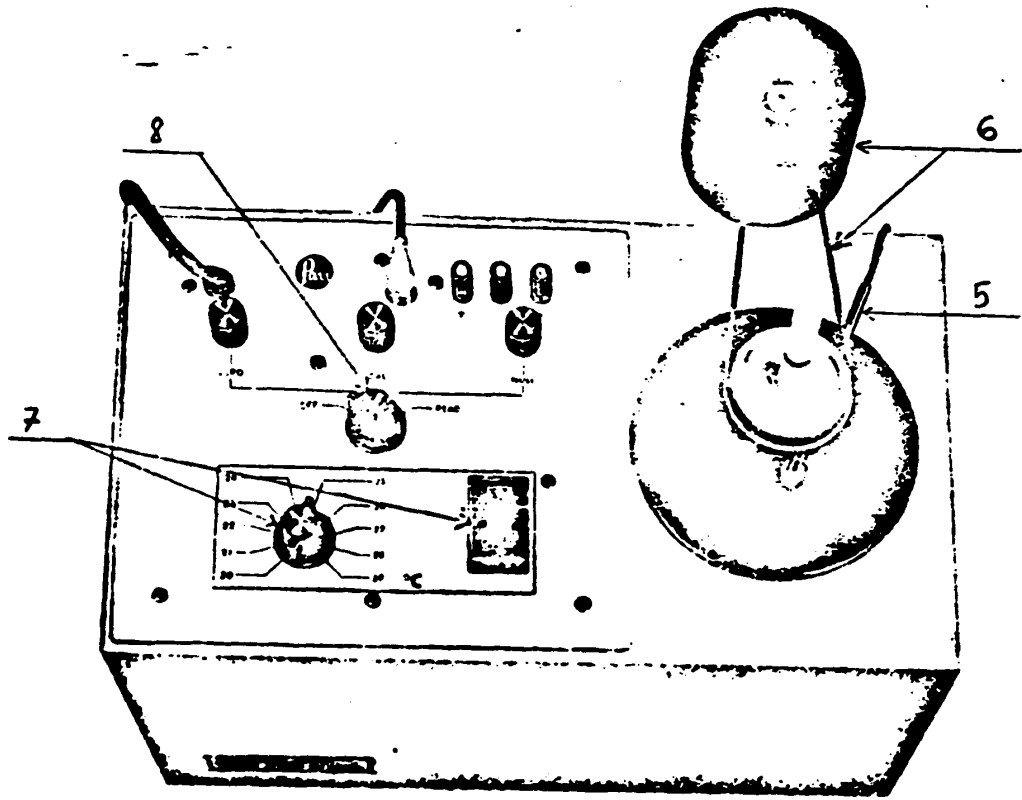


Σχήμα 2.

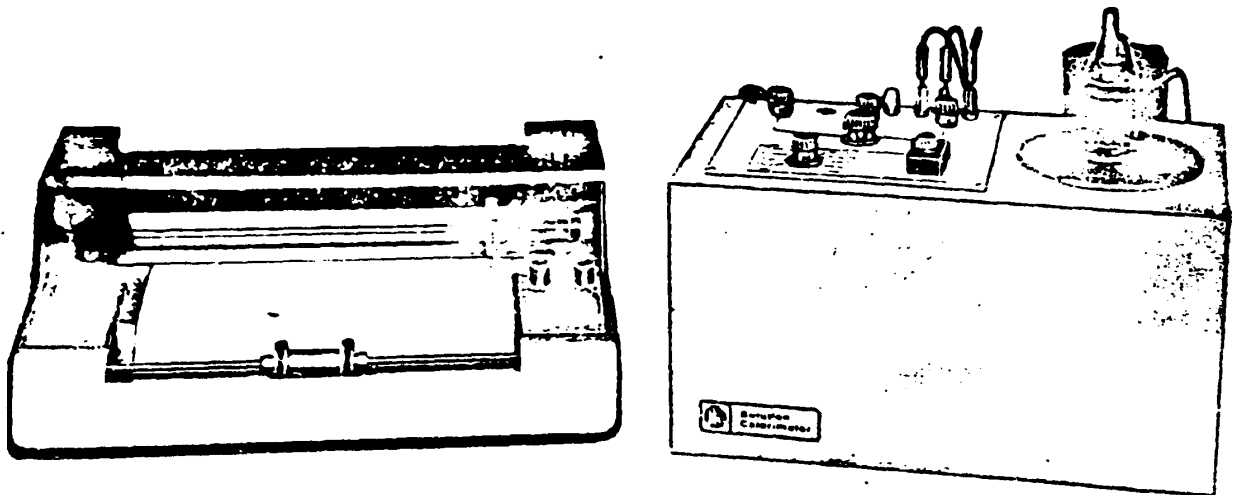
Σχήμα 1



2γ-8



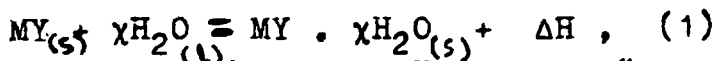
Σχῆμα 3.



Σχῆμα 4.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΕΩΣ ΑΝΥΔΡΟΥ ΑΛΑΤΟΣ

Θερμότητα ενυδατώσεως ανύδρου αλάτος ή θερμότητα σχηματισμού ενύδρου αλάτος καλεῖται ή μεταβολή τής ένθαλπιας, ή όποια συνοδεύει τήν αντίδραση



δηλαδή τό σχηματισμό 1 μόλε στερεοῦ ενύδρου αλάτος ($MY \cdot \chi H_2O$) από 1 μόλε στερεοῦ ανύδρου αὐτοῦ (MY) καί τής αντίστοιχης ποσότητας (χ μόλε) ὕδατος.

Ἡ θερμότητα ενυδατώσεως (ΔH) δέν μπορεῖ νά προσδιορισθεῖ ἄμεσα πειραματικά. Τήν τιμή της τήν ὑπολογίζουμε βασιζόμενοι στό νόμο τοῦ Hess καί στίς πειραματικές τιμές τῶν θερμότητων διαλύσεως ανύδρου καί ενύδρου αλάτος.

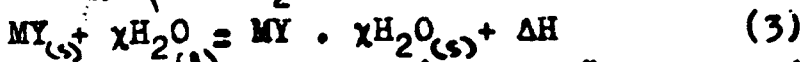
Ἡ συσχέτιση τής θερμότητας ενυδατώσεως καί τῶν θερμότητων διαλύσεως φαίνεται από τόν κάτωθι συλλογισμό.

Τό σχηματισμό διαλύματος ενός αλάτος μπορούμε μέ δύο τρόπους:

I. Διάλυση 1 μόλε ανύδρου αλάτος σέ η μόλες H_2O .



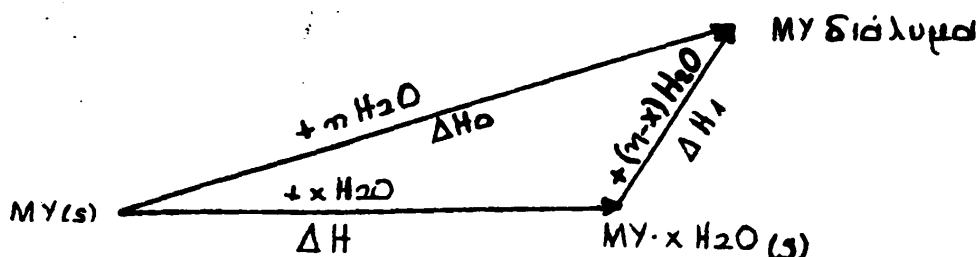
II. α) Σχηματισμός 1 μόλε στερεοῦ ενύδρου αλάτος από 1 μόλε στερεοῦ ανύδρου καί χ μόλες H_2O



β) Διάλυση 1 μόλε στερεοῦ ενύδρου αλάτος σέ $(\eta - \chi)$ μόλες H_2O



Ἀπό τό θερμοδυναμικό κύκλο βασιζόμενο στό νόμο τοῦ Hess



$$\text{ἔχουμε} \quad \Delta H_0 = \Delta H + \Delta H_1 \quad (5)$$

Μετρώντας πειραματικά τίς ΔH_0 καί ΔH_1 μπορούμε νά ὑπολογίσουμε τήν θερμότητα ενυδατώσεως ΔH :

$$\Delta H = \Delta H_0 - \Delta H_1 \quad (6)$$

Ἡ διαδικασία τής ἐκτελέσεως τῶν πειραμάτων καί ὁ ὑπολογισμός τῶν θερμότητων ΔH_0 καί ΔH_1 περιγράφεται στήν ἄσκηση " Προσδιορισμός τής θερμότητας διαλύσεως αλάτος".



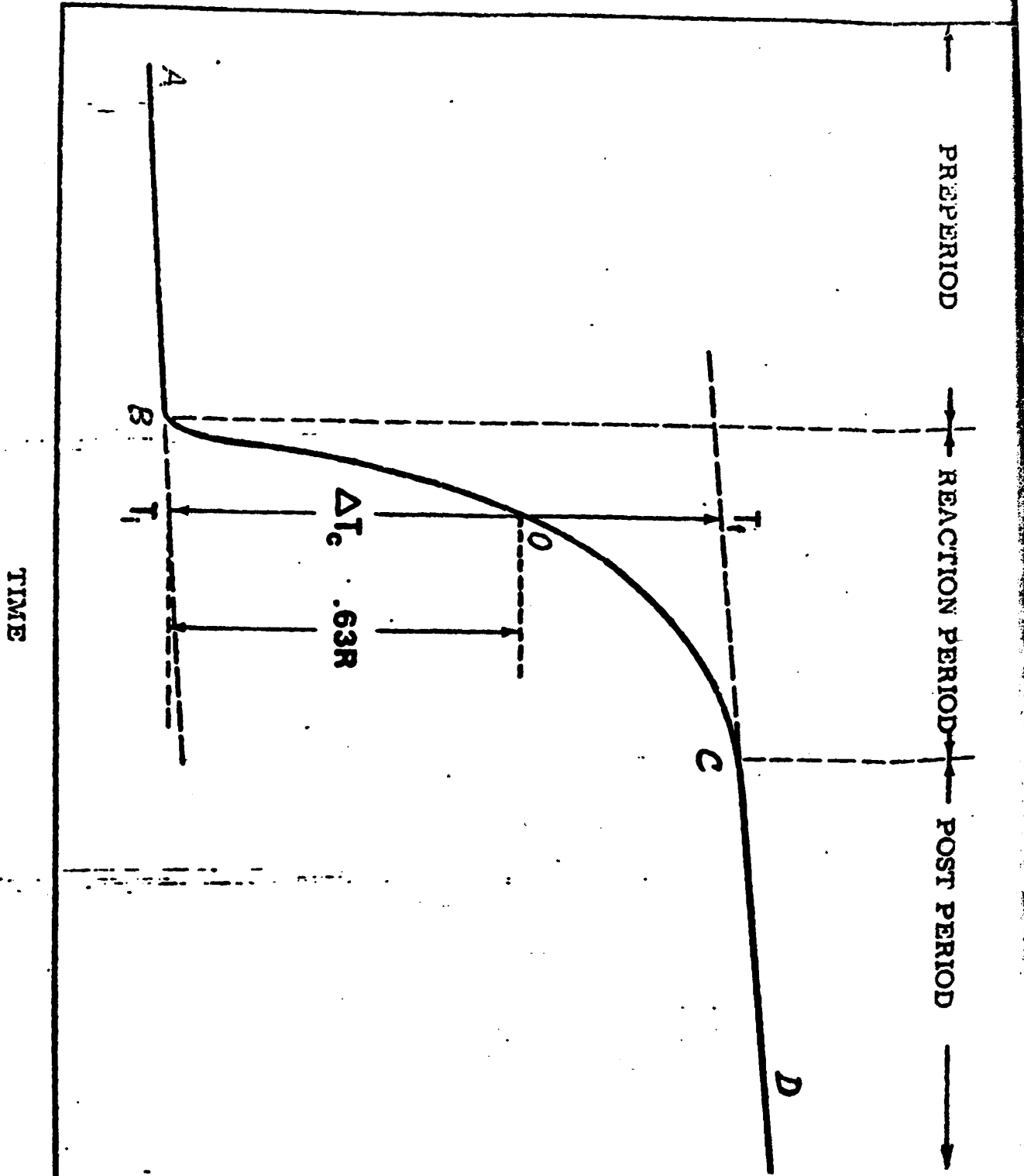


Fig. 5. Graphic Procedure for Determining the Corrected Temperature Rise

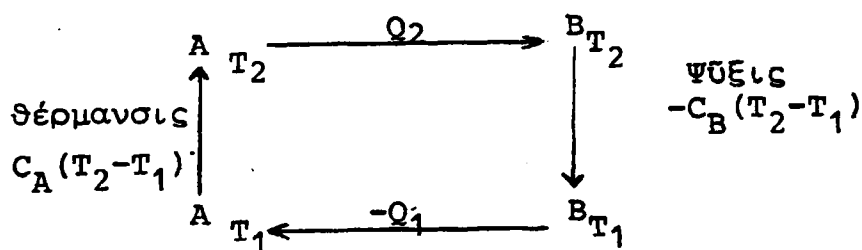
- Βιβλιογραφία: 1) G.W Castellan, Physical Chemistry, 2. Edition, Addison - Wesley Publishing Company, London , p.259
 2) M.Kh.Karapetjana, Khimiceskaja thermodynamica, 3. Edition, Publisher "Khimija", Moscow, 1975, p. 236-239.
 3) N.K.Vorobieva, Practicum Physiceskoj Khimii, 4. Edition, Publisher "Khimija", Moscow, 1975, p.128-131.
 4) Manual № 154 (Parr) Instructions for the 1451 Solution Calorimeter.

Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ KIRCHHOFF

Εάν εις οιαδήποτε υπό σταθεράν θερμοκρασίαν φυσικήν ή χημικήν μετατροπήν (π.χ. εξάτμισις ενός υγρού ή πήξις, αλλαγή αλλοτροπικῆς μορφῆς, χημική αντίδρασις κλπ) ἡ ἀρχικὴ κατάσταση τοῦ μεταβαλλομένου συστήματος ἔχη διαφορετικὴν θερμοχωρητικότητα ἀπὸ τὴν τελικὴν, τότε ἡ θερμότης, Q , ἡ ὁποία συνοδεύει τὴν μετατροπήν αὐτὴν μεταβάλλεται μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Τοῦτο εἶναι ἀναγκαία συνέπεια τοῦ 1^{ου} θερμοδυναμικοῦ Ἀξιώματος. Ἡ μεταβολὴ τοῦ Q μετὰ τῆς θερμοκρασίας ὑπολογισθεῖσα πρῶτον ὑπὸ τοῦ Kirchhoff εὐρίσκεται ὡς ἑξῆς :

Ἐστω ὅτι κατὰ τὴν μετατροπήν $A \rightarrow B$ ἀπορροφᾶται ποσὸν θερμότητος Q αἱ δὲ θερμοχωρητικότητες ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως εἶναι C_A καὶ C_B .

Ἐάν ἡ μετατροπὴ γίνῃ εἰς θερμοκρασίαν T_1 ἀπορροφᾶται ποσὸν θερμότητος Q_1 , ἐάν δὲ εἰς T_2 , Q_2 . Πρὸς ὑπολογισμόν ὑποβάλλομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν φανταστικὴν κυκλικὴν μετατροπήν:



ὁπότε τὸ ἄθροισμα τῶν ποσῶν θερμότητος πρέπει νὰ εἶναι μηδέν

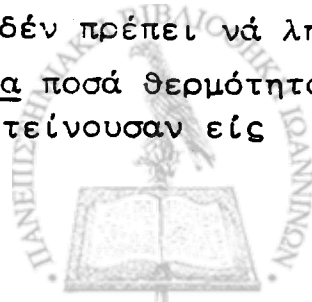
$$Q_2 - Q_1 + C_A (T_2 - T_1) - C_B (T_2 - T_1) = 0$$

$$Q_2 - Q_1 = C_B (T_2 - T_1) - C_A (T_2 - T_1) = (C_B - C_A) (T_2 - T_1)$$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = C_B - C_A$$

Διὰ τοῦ τύπου τούτου δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν θερμότητα οιασδήποτε μετατροπῆς εἰς μίαν θερμοκρασίαν, Q_2 , ἀρκεῖ νὰ γνωρίζωμεν αὐτὴν εἰς μίαν ἄλλην θερμοκρασίαν, Q_1 , καὶ τὰς θερμοχωρητικότητας ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως. Ἐννοεῖται ὅτι αἱ θερμοκρασίαι δέν πρέπει νὰ ἀπέχουν σημαντικῶς ὥστε αἱ εἰδικαὶ θερμότητες νὰ δύνανται νὰ θεωρηθοῦν σταθεραὶ μετὰξὺ αὐτῶν. Ἐάν αἱ θερμοκρασίαι ἀπέχουν σημαντικῶς θὰ πρέπει νὰ λαμβάνωμεν τὰς μέσας θερμοχωρητικότητας μετὰξὺ T_1 καὶ T_2 . Κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ τύπου τούτου δέν πρέπει νὰ λησμονῶμεν ὅτι ἐδώσαμεν θετικὰς τιμὰς εἰς τὰ ἀπορροφούμενα ποσὰ θερμότητος

Ἐάν θεωρήσωμεν ἤδη τὴν διαφορὰν τῶν θερμοκρασιῶν τείνουσαν εἰς τὸ μηδέν λαμβάνωμεν



$$\frac{dQ}{dT} = C_B - C_A$$

ήτοι την παράγωγον του Q ως προς την θερμοκρασίαν ή ως λέγομεν τον θερμικόν συντελεστήν αὐτοῦ.

Διὰ νά εὑρωμεν δέ τήν συνάρτησιν $Q = \sigma(T)$ ἡ ὁποία θά μᾶς ἐδί-
δε αὐτήν ταύτην πλέον τήν τιμήν τοῦ Q εἰς οἰανδήποτε θερμοκρασίαν,
πρέπει νά ὀλοκληρώσωμεν τό διαφορικόν αὐτῆς

$$\int dQ = \int (C_B - C_A) dT$$

Ἡ ὀλοκλήρωσις αὕτη εἶναι ἀπλουσιτάτη ἐάν θεωρήσωμεν τὰς εἰδικὰς
θερμότητας σταθεράς μή ἐξαρτωμένας ἐκ τῆς θερμοκρασίας :

$$Q = (C_B - C_A) \cdot T + S \text{ (σταθ)}$$

καί διὰ $T = 0$, $Q_0 = S$ ἤτοι

$$Q = (C_B - C_A) \cdot T + Q_0$$

Ἐπειδή ὁμως τοῦτο δέν εἶναι ἀληθές, πρέπει νά γνωρίζωμεν ποία
σχέσις συνδέει τὰς εἰδικὰς θερμότητας μετά τῆς θερμοκρασίας.

Παράδειγμα: Ἐστω ἡ μετατροπή $A + B$ ὅπου

$$Q = -500 \text{ cal εἰς } 0^\circ \text{C καί}$$

$$C_A = 0,075 \cdot T - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

$$C_B = 0,05 \cdot T - 1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

$$\text{θά ἔχωμεν λοιπόν } Q = \int (C_B - C_A) dT = \int (0,05 - 0,075) T dT - \\ - \int (1 - 2) 10^{-4} \cdot T^2 \cdot dT + Q_0$$

$$Q = -0,025 \frac{T^2}{2} + 10^{-4} \cdot \frac{T^3}{3} + Q_0$$

Παραμένει ὁμως ἀκόμη ἀγνωστος ἡ σταθερά Q_0 .

Διὰ τόν προσδιορισμόν της εἶναι ἀπαραίτητον νά γνωρίζωμεν τήν τιμήν
τοῦ Q εἰς μίαν ὀρισμένην θερμοκρασίαν, ὅπως ἀνωτέρω $Q = -500$ εἰς
 $0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$.

Ἀντικαθιστώντες τὰς τιμὰς αὐτάς εὐρίσκομεν τό Q_0

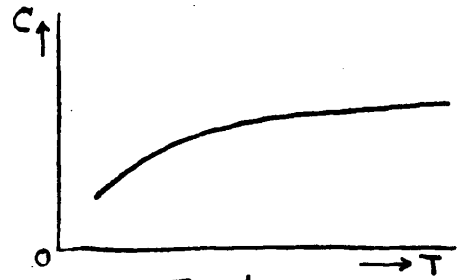
$$-500 = -0,025 \frac{273^2}{2} + 10^{-4} \frac{273^3}{3} + Q_0$$

$$-500 = -931,6 + 678,2 + Q_0$$

$$\text{καί } Q_0 = -250 \text{ cal.}$$



Συνήθως όμως τήν σχέσιν μεταξύ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων καί τῆς θερμοκρασίας τήν ἔχομεν ὄχι ὡς ἀνωτέρω ^{ἀλλ} ὑπό μορφήν πειραματικῆς καμπύλης, καί μάλιστα μόνον εἰς τήν περιοχὴν τῶν θερμοκρασιῶν εἰς τὰς ὁποίας εἶναι δυνατόν νά γίνουν μετρήσεις εἰδικῶν θερμοτήτων. Εἰς λίαν ταπεινὰς θερμοκρασίας ἡ καμπύλη εἶναι ἀγνωστος, δέν δύναται δέ καί νά προεκταθῆ εὐκόλως διότι δέν πλησιάζει τόν ἄξονα τῶν C περίπου καθέτως (σχ. 1)



Σχ. 1

Ἐστω ὡς παράδειγμα ἡ ἀλλαγὴ ἀλλοτροπικῆς καταστάσεως τοῦ κασιτέρου Sn (λευκός) \rightarrow Sn (τεφρός). Αἱ ἀτομικαί θερμοότητες τῶν δύο ἀλλοτροπικῶν μορφῶν εὐρεθεῖσαι πειραματικῶς παρίστανται ὑπό τοῦ σχήματος 2. Ἐξ' αὐτῶν δέ πρόκειται νά σχηματίσωμεν τήν καμπύλην

$$Q = \sigma(T) \text{ σχ. 3.}$$

Πρῶτον προσδιορίζομεν πειραματικῶς τήν θερμοότητα τῆς μετατροπῆς εἰς μίαν θερμοκρασίαν (ἐνταῦθα 522,5 cal εἰς $19^\circ\text{C} = 292^\circ\text{K}$) σημειοῦμεν δέ τήν τιμὴν ταύτην εἰς τό σχ. 3.

Ἦδη διὰ νά προσδιορίσωμεν τὰ ἄλλα σημεῖα τῆς καμπύλης 3 (ἔστω π.χ. τό Q_T εἰς θερμοκρασίαν T) προβαίνομεν εἰς ὠρισμένην ὁλοκλήρωσιν τοῦ τύπου

$$\frac{dQ}{dT} = C_B - C_A \text{ μεταξύ τῶν ὁρίων T καί } 292.$$

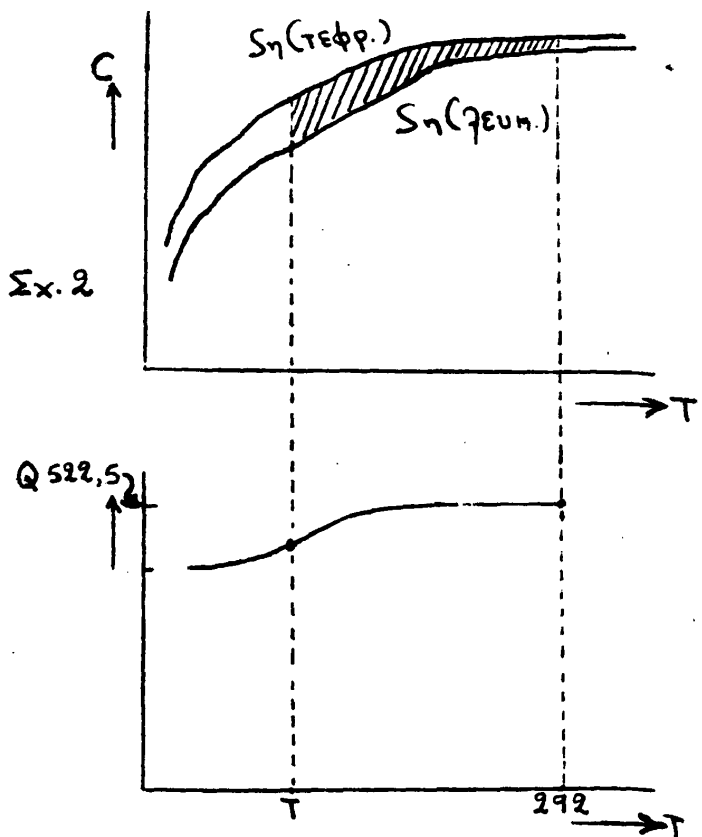
$$\int_T^{292} dQ = \int_T^{292} (C_B - C_A) dT$$

$$Q_{292} - Q_T = \int_T^{292} (C_B - C_A) dT$$

Ἀλλά ἡ τιμὴ τῆς παραστάσεως $\int_T^{292} (C_B - C_A) dT$ εἶναι τό ἔμβαδόν τῆς γραμμοσκιασμένης ἐπιφανείας τοῦ σχ. 2 εὐκόλως μετρούμενον ἐάν τό σχ. 2 ἔχη σχεδιασθῆ ἐπὶ χάρτου χιλιοστομετρομένου. Ἐπειδὴ δέ καί τό Q_{292} ἔχει εὐρεθῆ πειραματικῶς 522,5 θά ἔχωμεν

$$Q = 522,5 - \text{Εμβ}_{T}^{292}$$

οὕτω προσδιορίζομεν ὅλα τὰ σημεῖα τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 3 ἡ ὁποία εὐκόλως πλέον δύναται νά προεκταθῆ μέχρι Q_0 . Διὰ τό ἀνωτέρω παράδειγμα τοῦ κασιτέρου προσδιορίζεται οὕτω τό $Q_0 = 386 \text{ cal}$.



Σχ. 3

26. ΜΕΡΙΚΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ τιμὴ μιᾶς ἑκτατικῆς ιδιότητος ὅπως εἶναι οἱ V, E, H, S , κλπ. ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος ὁπλ. θερμοκρασία καὶ πρῆσι καθὼς καὶ ἀπὸ τὴν ποσότητα τῶν συστατικῶν ποῦ περιέχει. Ἐάν τὸ Y παριστάνει μίαν ἑκτατικὴν ιδιότητα τοῦ τύπου ποῦ περιγράψαμε παραπάνω, τότε κατὰ μίαν μικρὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος ἢ μεταβολὴν τῆς Y, dY , ὄντας τέλειο διαφορικὸ γράφεται

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \quad (1)$$

ὅπου n_1, n_2, n_3, \dots εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν moles τῶν συστατικῶν ποῦ ἀπαρτίζουν τὸ σύστημα. Ἡ μέγεθος $\frac{\partial Y}{\partial n_i}$ καλοῦνται μερικὰ γραμμομοριακὰ μεγέθη καὶ συμβολίζονται

$$\bar{Y}_1 \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} \quad \bar{Y}_2 \equiv \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} \quad (2)$$

Γιὰ παράδειγμα, εἴαν τὸ Y παριστάνει τὸν ὄγκο τοῦ συστήματος, τότε τὸ μέγεθος $\left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3, \dots} \equiv \bar{V}_1$ (3)

εἶναι ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ συστατικοῦ 1.

Κατ' ἀνάλογο τρόπον μποροῦμε νὰ ὀρίσωμε τὴν μερικὴν γραμμομοριακὴν ἐλεύθερον ἐνέργειαν, μερικὴν γραμμομοριακὴν θερμοχωρητικότητα κ.λ.π.

Ἀπὸ τὰς σχέσεις (2) γίνεται κατανοητὸ ὅτι ἡ μερικὴ γραμμομοριακὴ ποσότητα \bar{Y}_i τοῦ συστατικοῦ i ἰσοῦται πρὸς τὴν μεταβολὴν τῆς ιδιότητος Y τοῦ συστήματος ἢ ὅποια λαμβάνει χώρα ὅταν 1 mol τῆς οὐσίας προστεθῇ, ὑπὸ σταθερὴν θερμοκρασίαν καὶ πρῆσιν, σὲ ποσότητα τοῦ συστήματος τέτοια ὥστε νὰ μὴν ὑπάρξῃ αἰσθητὴ μεταβολὴ στὴ συγκέντρωσιν.

* Ἀναφερόμαστε σὲ σύστημα ἀποτελούμενο ἀπὸ μίαν μόνον φάσιν.



Μέσω τῶν σχέσεων (2) ἡ ἐξίσωση (1) γράφεται

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots$$

καὶ ὑπὸ σταθερὴ θερμοκρασία καὶ πρῆση ἀπλοοστεύεται στὴν

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots \quad (4)$$

Ἔναι προφανές ὅτι οἱ μερικές γραμμομοριακές ποσότητες \bar{Y}_i εἶναι ἐντατικές ιδιότητες τοῦ συστήματος. Αὐτὸ σημαίνει ὅτι δὲν ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν συνολικὴ ποσότητα τῶν περιεχομένων συστατικῶν ἀλλὰ ἀπὸ τὶς σχετικές μεταξὺ τους ποσότητες.

Ἔτσι ἂν σὲ ἓνα ὁρισμένο ^{σύστημα} προσθέτομε, ὑπὸ σταθερὴ θερμοκρασία καὶ πρῆση, τὰ διάφορα συστατικὰ ταυτόχρονα, οὕτως ὥστε ἡ ἀναλογία τῶν γραμμομορίων τους νὰ παραμένῃ σταθερὴ, οἱ μερικές γραμμομοριακές ποσότητες δὲν μεταβάλλονται. Ἡ ὁλοκλήρωση λοιπὸν τῆς σχέσης (4) δίδει

$$Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots \quad (5)$$

Ἀπὸ τὴν τελευταία ἐξίσωση φαίνεται ὅτι τὰ \bar{Y}_i παριστάνουν τὴν συνεισφορά ἀνὰ μόλε καθ' ἑνὸς συστατικοῦ στὴν συνολικὴ τιμὴ τῆς ιδιότητος Y τοῦ ἐξεταζόμενου συστήματος.

Τὸ ὅλικὸ διαφορικὸ τοῦ Y σύμφωνα πρὸς τὴν ἐξίσωση (5) εἶναι

$$dY = n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \dots + \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots$$

Συνδυάζοντας τὴν (6) μὲ τὴν (4) ἔχομε

$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \dots = 0$$

Στὴν περίπτωση τοῦ τῶ ἐξεταζόμενου ^{συστήματος} περιέχει μόνον δύο συστατικὰ, ἡ τελευταία ἐξίσωση γράφεται

$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 = 0$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{d\bar{Y}_2}{d\bar{Y}_1} = - \frac{X_1}{X_2}$$

ὅπου X_1, X_2 εἶναι τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα τῶν συστατικῶν 1, 2 στὸ μίγμα.

Στὴν ἀσκηση αὐτὴ θὰ ἀσχοληθοῦμε μὲ τὸν ὑπολογισμὸ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ὀγκῶν \bar{V}_1, \bar{V}_2 , τῶν συστατικῶν 1, 2 ἐνός δυαδικοῦ διαλύματος.

Σύμφωνα πρὸς τὰ παραπάνω, ἐὰν ὁ ὀγκος V , τοῦ διαλύματος λάβῃ τὴ θέση τῆς ἐκτατικῆς μεταβλητῆς Y , ἰσχύουν οἱ σχέσεις:

$$\bar{V}_1 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} \quad , \quad \bar{V}_2 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} \quad (8)$$



καί υπό σταθερή θερμοκρασία καί πίεση

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 \quad (9)$$

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad \eta \quad \frac{d\bar{V}_1}{d\bar{V}_2} = - \frac{X_2}{X_1} \quad (10)$$

Ἀντίθετα μέ τόν γραμμομοριακό ὄγκο ἑνός συστατικοῦ πού εἶναι πάντα θετικός, ὁ μερικός γραμμομοριακός ὄγκος μπορεῖ νά εἶναι εἴτε θετικός εἴτε ἀρνητικός. Ἀρνητικός γραμμομοριακός ὄγκος σημαίνει ὅτι προστιθέμενης μιᾶς οὐσίας στό διάλυμα, ὁ συνολικός ὄγκος ἐλλατώνεται. Σάν παράδειγμα ἀναφερομε τήν προσθήκη $MgSO_4$ σέ ἀραιό διάλυμα $MgSO_4$.

Τονίζομε ὅτι οἱ μερικοί γραμμομοριακοί ὄγκοι εἶναι ἐντατικές ἰδιότητες τοῦ συστήματος καί κατά συνέπεια ἡ τιμή τους ἐξαρτᾶται μόνο ἀπό τή σύσταση τοῦ διαλύματος καί ὄχι ἀπό τή συνολική ποσότητα τοῦ καθ' ἑνός συστατικοῦ.

Προσδιορισμός τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου

Γραφικές μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται συνήθως γιά τόν ὑπολογισμό τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου.

Σύμφωνα πρός τίς σχέσεις (8), ὁ μερικός γραμμομοριακός ὄγκος τοῦ συστατικοῦ 1, δύναται νά ὑπολογισθῇ ἀπό τήν κλίση τῆς καμπύλης πού λαμβάνεται ὅταν ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος, V , παρασταθῇ γραφικά ἔναντι τοῦ ἀριθμοῦ τῶν moles, n_1 , τοῦ συστατικοῦ 1 ὑπό σταθερή θερμοκρασία, πίεση καί ἀριθμό moles, n_2 , τοῦ δεύτερου συστατικοῦ. Ἡ μέθοδος αὕτη ὅμως ἔχει περιορισμένη ἀκρίβεια.

Μία δευτέρα μέθοδος βασίζεται στή χρησιμοποίηση τοῦ φαινομένου γραμμομοριακοῦ ὄγκου, ${}^\circ V$. Ἐάν V εἶναι ὁ ὄγκος ἑνός δυαδικοῦ διαλύματος ἀποτελούμενου ἀπό n_1 moles τοῦ συστατικοῦ 1 καί n_2 moles τοῦ συστατικοῦ 2, καί V_1° εἶναι ὁ γραμμομοριακός ὄγκος τοῦ καθαροῦ συστατικοῦ 1, τότε ὁ φαινόμενος γραμμομοριακός ὄγκος τοῦ συστατικοῦ 2, ${}^\circ V_2$, ὁρίζεται ἀπό τόν τύπο :

$${}^\circ V_2 = \frac{V - n_1 V_1^\circ}{n_2}$$

ἢ

$$n_2 {}^\circ V_2 = V - n_1 V_1^\circ \quad (11)$$

Ἐάν, κρατῶντας τό n_1 σταθερό, παραγωγίσωμε τήν (11) ὡς πρός n_2 ἔχομε

$$n_2 \left(\frac{\partial {}^\circ V_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} + {}^\circ V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \bar{V}_2$$



$$\ddot{\eta} \left(\frac{\partial \phi V_2}{\partial \ln n_2} \right)_{n_2} = \bar{V}_2 - \phi V_2$$

Εάν λοιπόν προσδιοριστή η τιμή του ϕV_2 για διάφορες τιμές του n_2 και οι τιμές των V και V_1° είναι γνωστές, τότε το \bar{V}_2 μπορεί να υπολογιστή από τη γραφική παράσταση του ϕV_2 έναντι του $\ln n_2$, για σταθερή τιμή του n_1 , κατ' ανάλογο τρόπο το \bar{V}_1 μπορεί να υπολογιστή από τη γραφική παράσταση του ϕV_1 έναντι του $\ln n_1$.

Μία τρίτη μέθοδος, καλούμενη μέθοδος των τεταγμένων, προτιμάται στις περισσότερες περιπτώσεις. Εάν το μέγεθος \bar{V} παριστάνει τον μέσο γραμμομοριακό όγκο του διαλύματος, ωριζόμενο μέσω της σχέσης

$$\bar{V} = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad \ddot{\eta} \quad V = (n_1 + n_2) \bar{V}$$

τότε

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \bar{V} + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (12)$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα X_1 του συστατικού 1 είναι

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

και

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = - \frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2} = - \frac{X_1}{n_1 + n_2} \quad (13)$$

Επίσης ισχύει η σχέση

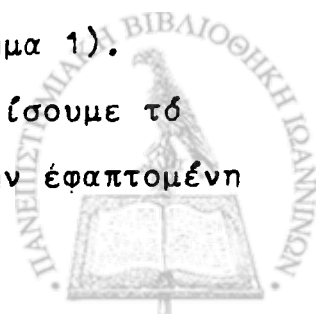
$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{d\bar{V}}{dX_1} \left(\frac{\partial X_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (14)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (13, 14) στην (12) έχουμε

$$\bar{V}_2 = \bar{V} - X_1 \frac{d\bar{V}}{dX_1} \quad (15)$$

Οι τιμές του όγκου \bar{V} , για διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων ως προς τα συστατικά 1 και 2, παρίστανται γραφικά έναντι του γραμμομοριακού κλάσματος X_1 υπό της καμπύλης MN (σχήμα 1).

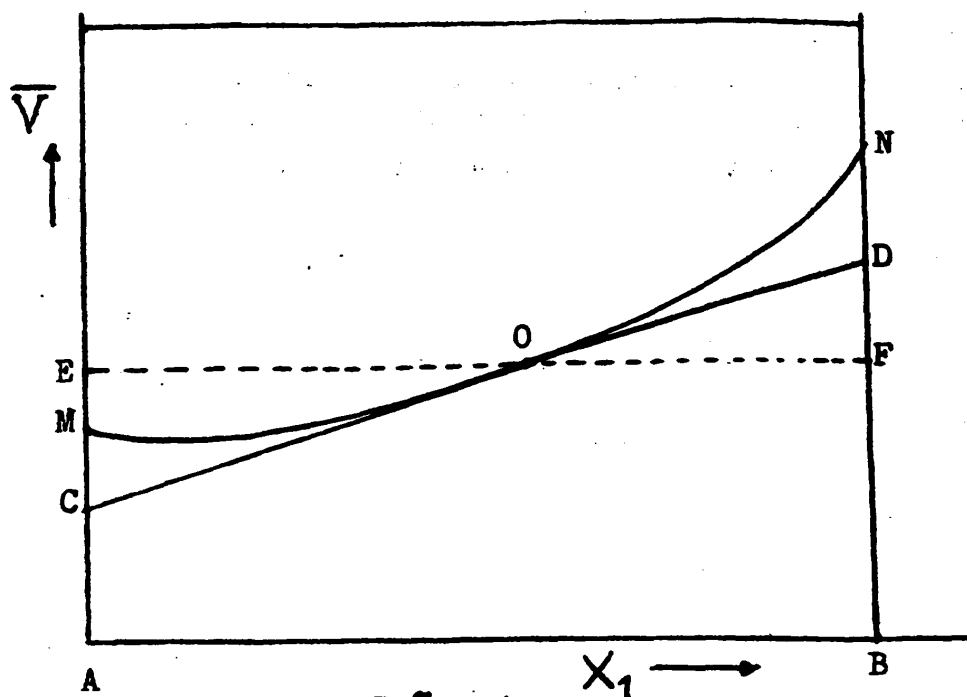
Εστω O ένα σημείο στο οποίο επιθυμούμε να προσδιορίσουμε το μερικό γραμμομοριακό όγκο. Στο σημείο αυτό φέρομε την εφαπτομένη



CD τῆς καμπύλης MN καθώς καὶ τὴν ὀριζόντια EF. Ἡ κλίση τῆς CD εἶναι $\frac{d\bar{V}}{dX_1}$ καὶ ἔτσι ἡ CE εἶναι ἴση πρὸς $X_1 \frac{d\bar{V}}{dX_1}$.

Ἐάν AE εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ \bar{V} στὸ σημεῖο O, εἶναι προφανές ἀπὸ τὴν ἐξίσωση (15) ὅτι ἡ ἀπόσταση AC δίνει τὸν μερικό γραμμομοριακὸ ὄγκο \bar{V}_2 .

Κατὰ τὸν ἴδιο ἀκριβῶς τρόπο, μπορεῖ νὰ δεიχθῆ ὅτι ἡ BD εἶναι ἴση πρὸς \bar{V}_1 γιὰ τὸ συγκεκριμένο μίγμα πού παρίσταται ἀπὸ τὸ σημεῖο O.



Σχῆμα 1

Διάγραμμα γιὰ τὸν ὑπολογισμὸ τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὄγκου, μὲ τὴν μέθοδο τῶν τεταγμένων.

Ἔτσι ἂν παρασκευασθῆ μιά σειρά διαλυμάτων διαφόρου γραμμομοριακοῦ κλάσματος X_1 καὶ προσδιορισθῆ ὁ γραμμομοριακὸς τῶν ὄγκος \bar{V} , μπορούμε νὰ ὑπολογίσουμε γιὰ κάθε συγκέντρωση τρεῖς τιμές τῶν \bar{V}_1, \bar{V}_2 .

Ὁ γραμμομοριακὸς ὄγκος ὑπολογίζεται συναρτήσει τῆς πυκνότητας ρ τοῦ διαλύματος ἀπὸ τὸν τύπο

$$\rho = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V}$$

οπου M_1, M_2 εἶναι τὰ μοριακά βάρη τῶν συστατικῶν 1 καὶ 2.

Ἄν στὴν τελευταία σχέση διατρέσουμε ἀριθμητὴ καὶ παρονομαστή διὰ $(n_1 + n_2)$, τελικὰ λαμβάνουμε

$$\bar{V} = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho}$$



Πειραματικό μέρος.1. Παρασκευή υδατικού διαλύματος αϊθανόλης.

Νά παρασκευασθῆ ἓνα ὑδατικό διάλυμα αϊθανόλης συνολικοῦ ὄγκου περίπου 70 ml στοῦ ὁποῖο τό γραμμομοριακό κλάσμα τῆς ἀλκοόλης νά κυμαίνεται μεταξύ 0,1 καί 0,9. Γιά τήν παρασκευή τοῦ διαλύματος νά ζυγισθοῦν μέ ἀκρίβεια οἱ ἀπαιτούμενες ποσότητες τῶν δύο συστατικῶν σέ φιάλη ἐφοδιασμένη μέ πώμα. Νά σημειωθοῦν στόν πίνακα (1) οἱ μάζες ἀλκοόλης, $m_{\text{α.θ}}$, καί νεροῦ, $m_{\text{H}_2\text{O}}$, ποῦ χρησιμοποιήθηκαν, καθώς καί τό γραμμομοριακό κλάσμα τῆς αϊθανόλης $X_{\text{α.θ}}$ στό ληφθέν διάλυμα.

2. Προσδιορισμός τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος.

Γιά τήν μέτρηση τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος, θά χρησιμοποιηθῆ τό πυκνόμετρο, τό ὁποῖο πλένεται καί στεγνώνεται πολύ καλά ἐσωτερικά καί ἐξωτερικά. Στή συνέχεια τοποθετεῖται στό ἐσωτερικό τοῦ ζυγοῦ καί μετά πάροδο 20 min περίπου ζυγίζεται. Σημειώνεται τό εὔρεθέν βάρος W_1 (πίνακας 1).

Ἀκολούθως πληροῦται μέ τό διάλυμα καί ἀφήνεται γιά 30' περίπου στό ἐσωτερικό θερμοστάτη, τοῦ ὁποῖου ἡ θερμοκρασία εἶναι 20°C. Μετά τό πέρας τοῦ χρόνου αὐτοῦ, ἀπομακρύνεται ἀπό τό θερμοστάτη καί στεγνώνεται πολύ καλά ἐξωτερικά. Κατά τήν ἀπομάκρυνση τοῦ πυκνομέτρου ἀπό τόν θερμοστάτη εἶναι φυσικό ἡ στάθμη τοῦ ὑγροῦ νά μεταβληθῆ ἐφ' ὅσον θά μεταβληθῆ ἡ θερμοκρασία του. εἶναι ἀπαραίτητο λοιπόν ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος νά εἶναι μικρότερη ἢ τό πολύ ἴση πρός 20°C γιά νά ἀποφευχθῆ ἡ ἀπώλεια διαλύματος λόγω αὔξεσης τοῦ ὄγκου του.

Ἐπίσης ἡ ξήρανση τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφάνειας τοῦ πυκνομέτρου πρέπει νά γίνεται μέ τρόπο ὡστε ἡ θερμοκρασία ^{του} νά μὴν ὑπερβῆ τοῦς 20°C.

Ἐπὶ συνέχειᾳ ἀποφεύγοντας νά ἀγγίξουμε τό πυκνόμετρο μέ τά χέρια, τό τοποθετοῦμε στό ἐσωτερικό τοῦ ζυγοῦ ὅπου παραμένει γιά 20 min περίπου ἕως ὅτου ἀποκατασταθῆ θερμική ἰσορροπία. Μετά τό πέρας τοῦ χρόνου αὐτοῦ, τό ζυγίζουμε καί σημειώνουμε τό εὔρεθέν βάρος W_2 (πίνακας 1).



Υπολογισμοί.1) Υπολογισμός της πυκνότητας του διαλύματος.

Ο όγκος V του πυκνομέτρου στους 20°C έχει μετρηθῆ με ακρίβεια και είναι ἴσος πρὸς 50 cm^3 . Τὸ βάρος τοῦ πυκνομέτρου κενοῦ εἶναι W_1 καὶ τοῦ πυκνομέτρου περιέχοντος τὸ διάλυμα ἴσο πρὸς W_2 . Ἄν οἱ δύο ζυγίσσεις ἔγιναν ὑπὸ τῆς ἴσας ἐξωτερικῆς συνθήκης, τὸ βάρος τοῦ διαλύματος, $W_{\delta\lambda\mu}$ εἶναι

$$W_{\delta\lambda\mu} = W_2 - W_1$$

καὶ ἡ πυκνότητά του

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{V}$$

2) Υπολογισμός τοῦ μέσου γραμμομοριακοῦ ὀγκοῦ, \bar{V} , τοῦ διαλύματος.

Τὸ \bar{V} γιὰ τὸ ἐξεταζόμενο διάλυμα ὑπολογίζεται μέσω τοῦ τύπου

$$\bar{V} = \frac{X_A M_A + X_B M_B}{\rho}$$

3) Υπολογισμός τοῦ μερικοῦ γραμμομοριακοῦ ὀγκοῦ, $\bar{V}_{\text{αιθ}}$, τῆς αἰθανόλης σὲ διάφορες συγκεντρώσεις υδατικῶν διαλυμάτων τῆς σὲ $P=760 \text{ mmHg}$ καὶ $\theta=20^\circ \text{C}$.

Κατὰ τὴν ἐξ. (15), γιὰ τὸν ὑπολογισμό αὐτόν, θά πρέπει νὰ ὑπολογίσωμε τὴν τιμὴ τοῦ \bar{V} τοῦ διαλύματος σὲ περισσότερες συγκεντρώσεις. Αὐτὸ προϋποθέτει τὴν μέτρηση τῆς πυκνότητος ρ τοῦ διαλύματος σὲ ἀντιστοιχῆς συγκεντρώσεις. Κρίνοντας ὅτι ὁ χρόνος ποὺ ἀπαιτεῖται γιὰ τῆς μετρήσεις αὐτῆς ξεπερνᾶ τὰ χρονικὰ ὅρια μιᾶς ἐργαστηριακῆς ἄσκησης, θεωρήσαμε σκόπιμον νὰ χρησιμοποιήσουμε τὰ δεδομένα τῆς βιβλιογραφίας γιὰ ὅλες τῆς συγκεντρώσεις, πλην αὐτῆς τὴν ὁποία ἐξετάσαμε πειραματικά. Οἱ πίνακες ποὺ θὰ σᾶς δοθοῦν ἀπὸ τὸ προσωπικὸ τοῦ ἐργαστηρίου θὰ περιέχουν ὡς δεδομένα τῆς πυκνότητες σὲ 20°C υδατικῶν διαλυμάτων ^{αἰθανόλης} ὡς συνάρτηση τῆς συκέντρωσης τῆς αἰθανόλης.

Σᾶς ζητεῖται :

α) Νὰ κατασκευάσετε τὸ διάγραμμα τοῦ μέσου γραμμομοριακοῦ ὀγκοῦ τοῦ διαλύματος, \bar{V} , συναρτήσεως τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος τῆς αἰθανόλης, καὶ



3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ

3α. ΤΑΣΙΣ ΑΤΜΩΝ . ΙΣΟΤΑΣΙΣΚΟΠΙΟΝ

Ἐάν ἐντός ἀεροκένου δοχείου εἰσαγάγωμεν ποσότητα γροῦ τινός, μέρος αὐτοῦ θά ἐξαερωθῆ, ἕως ὅτου ἀποκαταθῆ δυναμική ἰσορροπία μεταξὺ τῶν ἀτμῶν καί του γροῦ. Εἰς τήν κατάστασιν ἰσορροπίας ὅσα μόρια μεταίχουν ἐκ τῆς ὑγρᾶς εἰς τήν ἀέριον φάσιν, τόσα καί πιστρέφουν ἐκ τῆς ἀέριου εἰς τήν ὑγράν. Ὑπό τὰς συνήκας αὐτάς οἱ ἀτμοὶ καλοῦνται κεκορεσμένοι, ἡ δέ πίεσις τῶν τάσις κεκορεσμένων ἀτμῶν.

Ἡ τάσις τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν εἶναι ἀνεξάρτητος ἥς περιεχομένης ποσότητος ὑγροῦ ὡς καί τοῦ ὄγκου τοῦ οχείου, ἐξαρτᾶται ὁμως ἐκ τῆς θερμοκρασίας καί τοῦ ὑροῦ. Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας αὐξάνεται καί ἡ τάσις τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν.

Τό ποσόν τῆς θερμότητος, τό ὅποιον ἀπαιτεῖται διά τήν ἐξαέρωσιν 1 ποιε ὑγροῦ, καλοῦμεν μοριακὴν λανθάνουσα θερμότητα ἐξαερώσεως καί παριστῶμεν διά τοῦ ΔH , ἵότι ἰσοῦται πρός τήν μεταβολήν τῆς ἐνθαλπίας τοῦ συστήματος.

Ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν P , τῆς ἀποῦτου θερμοκρασίας T , τῆς παγκοσμίου σταθερᾶς τῶν ἀερίων R καί τῆς μοριακῆς λανθανούσης θερμότητος ἐξαερώσεως ΔH , δίδεται ὑπό τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως τῶν Clausius - Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1)$$

Ἡ θερμότης ἐξαερώσεως δέν εἶναι σταθερά ποσότης, ἐξαρτᾶται δέ ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Αὐξησης τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς θερμότητος ἐξαερώ-



σεως. Διά μικράν περιοχήν θερμοκρασιῶν ἢ μοριακῆ θερμότης ἐξαιρώσεως δύναται νά θεωρηθῆ ικανοποιητικῶς σταθερά, ὁπότε ἡ (1) δι' ὀλοκληρώσεως δίδει:

$$\ln P = K - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

$$\log P = K_1 - \frac{\Delta H}{2,303 RT} \quad (3)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς βλέπομεν ὅτι ὁ λογάριθμος τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας μέ κλίσιν λ ἀρνητικὴν, ἦτοι:

$$\lambda = - \frac{\Delta H}{2,303R} \quad (4)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως (4) γνωστῆς οὕσης πλέον τῆς κλίσεως ὑπολογίζομεν τὴν ΔH .

ΠΕΙΡΑΜΑ

Προσδιορισμός τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἐνός καθαροῦ ὑγροῦ εἰς διακίρους θερμοκρασίας ἀπεχούσας ὀλίγον μεταξὺ τῶν.

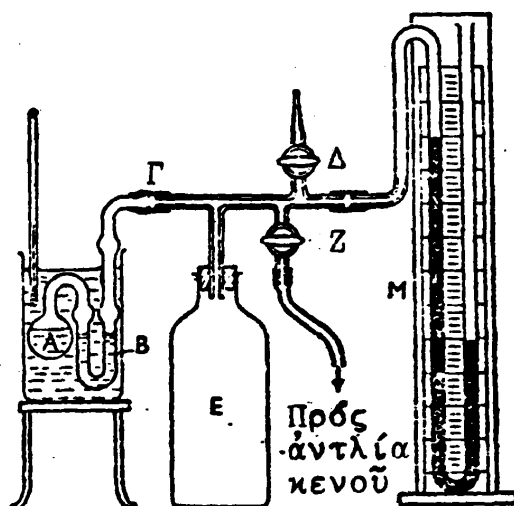
Περιγραφή συσκευῆς: Κατάλληλος συσκευή, προκειμένου νά μετρήσωμεν τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν ἐνός ὑγροῦ εἰς μίαν περιοχήν θερμοκρασιῶν μεταξύ τῆς τοῦ περιβάλλοντος καί τοῦ κανονικοῦ σ.ζ. τοῦ ὑγροῦ, εἶναι τὸ ἰσοτασισκόπιον.

Τὸ ἰσοτασισκόπιον, ὡς εἰς τὸ σχῆμα φαίνεται, ἀποτελεῖται ἐκ μιᾶς ὑαλίνης σφαίρας Α διαμέτρου περίπου 3 cm καί ἐκ μικροῦ ὑοειδοῦς μανομέτρου Β, τοῦ ὁποῦ τοῦ μήκος τῶν σκελῶν εἶναι περίπου 8-10 cm. Τὸ σκέλος τοῦ ὑοειδοῦς σωλῆνος, τὸ ὁποῖον φέρει τὸ ἐλεύθερον ἄκρον καί εἶναι ἀρκετά μακρύτερον ἐναντι τοῦ ἑτέρου, κάμπτεται καί συνδέεται εἰς τὸ Γ διὰ μιᾶς διατάξεως δημιουργίας κενοῦ, ἡ ὁποία ἀπολήγει εἰς τὸ μανόμετρον Μ. Ἡ διάταξις αὕτη ἐπικοινωνεῖ μέ τὸν ἀτμοσφαιρικὸν ἀέρα μέσω ἐνός τριχοειδοῦς σωλῆνος εἰς τὸ Δ. Ἐπικοινωνεῖ ἐπίσης μέ μίαν ἀντλίαν κενοῦ εἰς τὸ Ζ. Ἡ φιάλη Ε ἐνεργεῖ ὡς ρυθμιστὴς διὰ τὴν σταθεροποίησιν τῆς πιέσεως.

Ἡ ἀρχὴ λειτουργίας τῆς συσκευῆς συνίσταται εἰς τὴν ἀντιστάθμισιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ



Α διά ρυθμίσεως τῆς πίεσεως εἰς τὴν ὑπόλοιπον διάταξιν. Τὴν ρύθμισιν αὐτὴν ἐπιτελοῦμεν διὰ τῆς ἀντλίας κενοῦ καὶ τοῦ τριχοειδοῦς. Εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἢ στάθμη τοῦ ὑγροῦ εἰς τὰ δύο σκέλη τοῦ μανομέτρου Β εὐρίσκεται εἰς τὸ αὐτὸ ἐπίπεδον. Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν εἰς τὸ Α διὰ τὸ σημεῖον ἰσορροπίας ἰσοῦται μέ τὴν βαρομετρικὴν πίεσιν μεῖον τὴν πίεσιν τὴν δεικνυομένην εἰς τὸ μανόμετρον Μ. Ὡς θερμοκρασίαν λαμβάνομεν τὴν τοιαύτην τοῦ λουτροῦ, εἰς τὸ ὁποῖον εἶναι βυθισμένον τὸ ἰσοτασισκόπιον.



Μετρήσεις - Ἀποτελέσματα: 1. Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τοῦ 1 ἢ 2 λίτρων θερμαίνομεν, ἕως ὅτου ἐγγίσωμεν τὸ σ.ζ. τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ, ποσότητα ὕδατος, ἱκανὴν νὰ καλύπτῃ πλήρως τὸ ἐμβαπτιζόμενον ἐντὸς αὐτῆς ἰσοτασισκόπιον.

2. Πληροῦμεν διὰ τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ τὴν σφαίραν Α, τὸ πλησιέστερον πρὸς τὸ Α σκέλος τοῦ μανομέτρου Β, ὡς καὶ τὸν ἐνδιάμεσον χῶρον. Εἰς τὸν χῶρον τοῦτον φροντίζομεν νὰ παραμείνῃ μία μικρὰ φυσαλὶς ἀέρος.

3. Βυθίζομεν τὸ ἰσοτασισκόπιον εἰς τὸ ὑδατόλουτρον καὶ τὸ συνδέομεν πρὸς τὴν διάταξιν κενοῦ. Ἀναμένομεν ὀλίγον,



Έως ότου τό ύγρόν τής συσκευής Α άποκτήση τήν θερμοκρασίαν τοϋ λουτροϋ Β.

4. Κλείομεν τήν στρόφιγγα Δ, άνοίγομεν τήν Ζ και θέτομεν είς λειτουργίαν τήν άντλίαν κενού. Ή στήλη τοϋ ύγροϋ τοϋ σκέλους τοϋ μανομέτρου Β άποκόπτεται έκ τής ύπολοίπου μάζης είς τό σημεϊον τής φουσαλίδος τοϋ άέρος και κινουμένη άνέρχεται βαθμιαίως είς τό έτερον σκέλος τοϋ Β. Όταν όλη ή ποσότης εισέλθη είς τό σκέλος τοϋτο τοϋ Β, παρατηροϋμεν έντονον βρασμόν, όφειλόμενον είς τήν διέλευσιν τών άτμών τοϋ χώρου Α διά μέσου τής στήλης τοϋ ύγροϋ.

5. Ρυθμίζομεν τήν παροχήν τής άντλίας κενού οϋτως, ώστε νά μή γίνεται άναρρόφησις ύγροϋ πρός τήν ύπόλοιπον διάταξιν. Έπιτρέπομεν τόν βρασμόν μερικά δευτερόλεπτα, διά νά άπομακρυνθῆ πλήρως ό ένυπάρχων είς τό Α άτμοσφαιρικός άήρ τής φουσαλίδος.

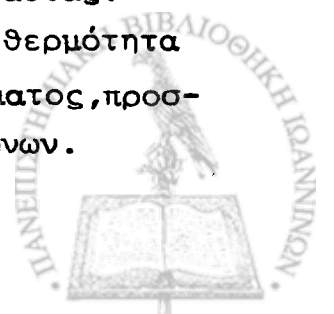
6. Άνοίγομεν τήν στρόφιγγα Δ. Ό βρασμός διακόπτεται, καθ' όσον ή στήλη άρχεται κινουμένη πρός τό Α. Τήν ταχύτητα μετακινήσεως τής στήλης κανονίζομεν διά τής παροχής τής Δ. Ή ταχύτης αύτη δέον νά είναι μικρά, διά νά είναι εύχερής ή άκολουθοϋσα μέτρησις.

7. Μόλις ή στάθμη τοϋ ύγροϋ είς τά δύο σκέλη τοϋ ύοειδοϋς σωλῆνος έλθη είς τό αύτό ύψος, άναγιγνώσκομεν τήν ένδειξιν τοϋ μανομέτρου Μ και τήν θερμοκρασίαν τοϋ λουτροϋ. Διατηροϋμεν τήν θερμοκρασίαν κατά τό δυνατόν σταθεράν επί περ. 10 λεπτά, έως ότου ή ένδειξις τοϋ μανομέτρου όριστικοποιηθῆ.

8. Αναμένομεν πῶσιν τής θερμοκρασίας τοϋ λουτροϋ κατά πέντε βαθμούς και λαμβάνομεν κατά τόν αύτόν άκριβῶς τρόπον τήν έπόμενην μέτρησιν. Τάς μετρήσεις συνεχίζομεν, έως ότου έγγίσωμεν τήν θερμοκρασίαν τοϋ περιβάλλοντος.

9. Σχεδιάζομεν διάγραμμα μέ τεταγμένην τόν $\log p$ και τετμημένην τό άντίστροφον τής άπολύτου θερμοκρασίας.

10. Ύπολογίζομεν τήν μοριακήν λανθάνουσαν θερμότητα έξαερώσεως έκ τής κλίσεως τοϋ άνωτέρω διαγράμματος, προσδιορίζομένης διά τής μεθόδου έλαχίστων τετραγώνων.



NOMOI HENRY KAI RAOULT

Είς τήν προηγουμένην άσκησιν (3α περί "τάσεως άτμών") έμελετήθη ή ίσοροπία υγρᾶς-αερίου φάσεως είς τήν περίπτωσιν όπου τό μελετώμενον σύστημα συνίσταται έκ μιᾶς μόνον καθαρᾶς ούσίας καί ή πίεσις τῆς αερίου φάσεως (τάσις άτμών) έξηρατό μόνον έκ τῆς θερμοκρασίας.

Όταν όμως έχομεν συστήματα έκ δύο συστατικῶν δηλ. διαλύματα, ή ίσοροπία υγρᾶς-αερίου φάσεως έπηρεάζεται όχι μόνον άπό τήν θερμοκρασίαν αλλά καί άπό τήν αναλογίαν τῶν δύο συστατικῶν.

Αί πλέον συνήθεις έκ τῶν είδικῶν περιπτώσεων υπάγονται είς τάς έξῆς τρεῖς κατηγορίας:

1. Διάλυσις αερίου είς υγρόν μέ διαλύτην τό υγρόν (βλ. ν. τοῦ Henry).
2. Διάλυσις στερεᾶς μή πηκτικῆς ούσίας είς υγρόν διαλύτην (βλ. άσκ. 4α).
3. Μίγματα έκ δύο υγρῶν (είς τά όποῖα ούδέν έκ τῶν δύο δύναται νά θεωρηθῆ ώς ό διαλύτης) (ν. τοῦ Raoult κατωτέρω).

Ό Νόμος τοῦ Henry : Ἡ διαλυτότης ενός αερίου (B) είς ένα υγρόν (A) περιγράφεται υπό τοῦ Νόμου τοῦ Henry, κατά τόν όποῖον τό γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ αερίου έντός τοῦ διαλύματος, N_B , είναι ανάλογον τῆς πίεσεως τοῦ αερίου υπεράνω τοῦ διαλύματος, P_B :

$$P_B = K \cdot N_B \quad (1)$$

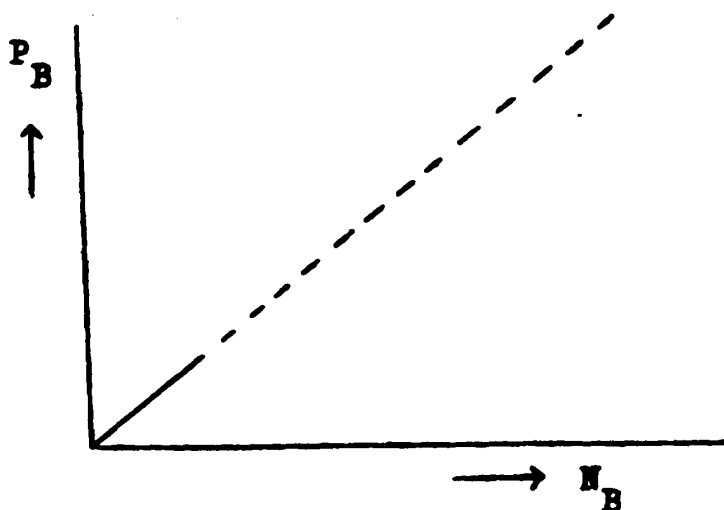
Εἶναι προφανές ότι ή σταθερά αναλογίας K έξαρτάται έκ τῆς φύσεως τοῦ αερίου (B) καί τοῦ διαλύτου (A) ώς επίσης καί έκ τῆς θερμοκρασίας.

Σύμφωνα μέ τόν τύπον (1) ή διαλυτότης ενός αερίου υπό ώρισμένην πίεσιν δίδεται ώς γραμμομοριακόν κλάσμα αὐτοῦ, N_B ,



3β-2

είναι τό διάλυμα. Ἐπιπλέον εἶναι εὐνόητον τό N_B δύναται νά μετατραπῆ εἰς κατά βάρος συγκέντρωσιν, m_B , βάσει τῆς γνωστῆς σχέσεως: $m = (1000/M.B. \text{διαλύτου}) \cdot (N/(1+N))$
Εἰς ἀραιά μάλιστα διαλύματα τά m καί N εἶναι ἀνάλογα, διότι $1+N \approx 1$.



Σχ. 1. Ὁ νόμος τοῦ Henry

Ἄλλος τρόπος ἐκφράσεως τοῦ ἰδίου ποσοῦ εἶναι διὰ τοῦ συντελεστοῦ διαλυτότητος τοῦ Ostwald. Ὁ συντελεστής αὗτός εἶναι ὁ ὄγκος τόν ὁποῖον καταλαμβάνει τό ἀέριον ὑπό τήν αὐτήν T , πρό τῆς διαλύσεώς του εἰς 1000 gr διαλύτου. Ὡς γνωστόν, ὁ ὄγκος αὗτός εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πιέσεως*, ἐάν μετράται ἐκάστοτε ὑπό τήν αὐτήν πίεσιν ὡς ἡ τοῦ πειράματος.

Ὁ Νόμος τοῦ Raoult. Μεγάλης σημασίας πειραματική ἀνακάλυψις μέ εὐρύτατον κύκλον συνεπειῶν ὑπήρξεν ἡ παρατήρησις ὅτι τά διαλύματα τῶν στερεῶν οὐσιῶν εἰς ὕδωρ (ἢ ἄλλον διαλύτην) ἔχουν τάσιν ἀτμῶν μικροτέραν τῆς τοῦ καθαροῦ διαλύτου ὑπό τήν αὐτήν θερμοκρασίαν. Τοῦτο λέγεται ἄλλως καί ὡς ἑξῆς: ἡ διάλυσις μιᾶς μὴ πτητικῆς οὐσίας εἰς ἓνα διαλύτην προκαλεῖ ταπείνωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν του.

* S.Glasstone σελ. 696



Τό φαινόμενον αὐτό τῆς ταπεινώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν δύναται νά ἐρμηνευθῆ ὡς συνέπεια τοῦ Β' θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος καί συγκεκριμένως ὡς συνέπεια τῆς ἀρχῆς ὅτι ὄλαι αἱ αὐθόρμηται φυσικαί (ἢ χημικαί) μετατροπαί ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν ὀδηγοῦν εἰς προϊόντα ἔχοντα συνολικῶς μικροτέραν Ἐλευθέραν Ἐνέργειαν (κατά Gibbs) ἀπό τά ἀρχικά σώματα:

$$F^{\circ} - F = RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} \quad (2)$$

Ἐπειδή δηλ. τό φαινόμενον τῆς διαλύσεως τῆς στερεᾶς οὐσίας εἰς τό ὕδωρ, εἶναι αὐθόρμητον, τό συστατικόν H_2O τοῦ διαλύματος πρέπει νά ἔχη F μικροτέραν τῆς F° πού εἶχεν τό καθαρόν H_2O . Τοῦτο πάλιν ἤμπορεῖ νά συμβῆ μόνον ἐάν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν, P , εἰς τό διάλυμα εἶναι μικροτέρα τῆς τάσεως, P° , τῶν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ ὕδατος εἰς τήν αὐτήν θερμοκρασίαν (βλ. κεφ. περί Ἐλευθέρας Ἐνεργείας).

Τοῦτο διαπιστώνεται καί πειραματικῶς ἐκφράζεται δέ διὰ τοῦ Νόμου τοῦ Raoult.

$$P_A = N_A \cdot P_A^{\circ} \quad (3)$$

ὅπου N_A τό γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ διαλύτου* εἰς τό διάλυμα.

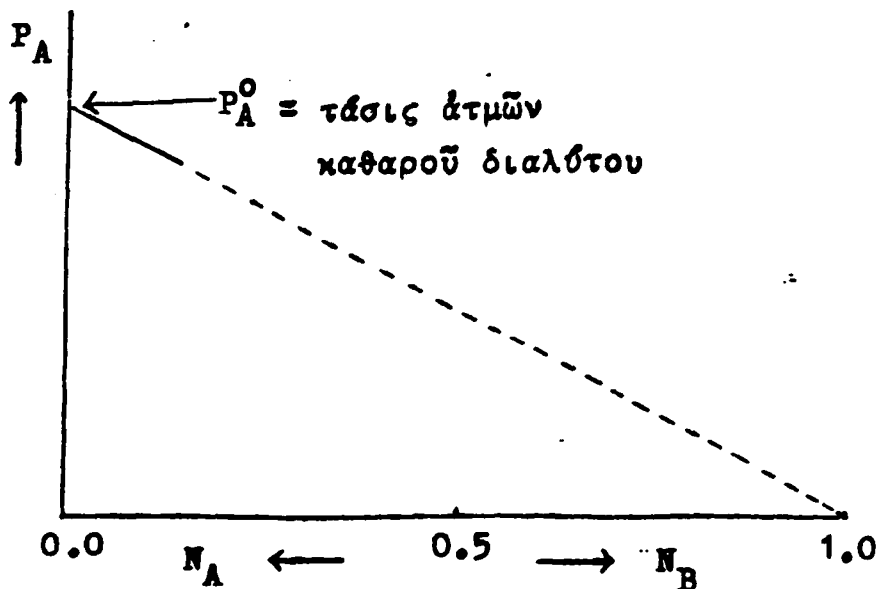
Ἰκανοποιητική ἰσχὺς τῆς ἀπλῆς ἀναλογίας (3) παρατηρεῖται πράγματι εἰς τά πολύ ἀραιά διαλύματα ($N_A \rightarrow 1$). Εἰς πυκνότερα διαλύματα παρατηροῦνται ἀποκλίσεις.

Ἡ σχέση (3) ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τά ἀραιά διαλύματα στερεῶν οὐσιῶν διότι ἐπ' αὐτῆς στηρίζονται αἱ μέθοδοι μετρήσεως τοῦ μοριακοῦ βάρους αὐτῶν διὰ τῶν μεθόδων κρυσκοπίας, ζεσισκοπίας κλπ. Μέ τὰς ἐφαρμογὰς αὐτὰς ἀσχολούμεθα εἰς ἄλλας ἀσκήσεις (4α, 4β καί 4γ).

Εἰς τήν παροῦσαν ἀσκήσιν μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ μελέτη τῆς ἰσορροπίας ὑγρᾶς-ἀερίου φάσεως εἰς μίγματα ἐκ δύο ὑγρῶν συστατικῶν καί ὑπό πᾶσαν ἀναλογίαν. Ἀμφότερα δηλ. τά συστατικά τοῦ μίγματος ὅταν εἶναι καθαρά ἔχουν ἴδιαν τάσιν ἀτμῶν μικράν ἢ μεγάλην.

* : Διὰ τοῦ ὑποδείκτου A δηλοῦται ὁ διαλύτης ἐνῶ διὰ τοῦ B ἡ διαλελυμένη οὐσία.





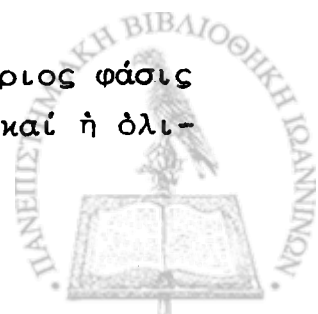
Σχ.2: Ὁ Νόμος τοῦ Raoult. Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου εἰς τό διάλυμα, P_A , συναρτῆσει τοῦ γραμμομοριακοῦ του κλάσματος N_A .

Μᾶς ἐνδιαφέρουν δέ καί αἱ δύο περιπτώσεις ἤτοι 1^ο ὅταν τά δύο συστατικά δύνανται νά ἀναμειχθοῦν ὑπό πᾶσαν ἀναλογίαν ὡς π.χ. τό μεῖγμα ὕδατος-αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, βενζολίου-τολουολίου κλπ. καί 2^ο ὅταν ἕκαστον ἐκ τῶν δύο συστατικῶν διαλύεται μόνον ὀλίγον ἢ ἐλάχιστον ἐντός τοῦ ἄλλου καί οὕτω τό μεῖγμα τῶν δύο διαχωρίζεται εἰς δύο ὑγρές φάσεις π.χ. ὕδωρ-νιτροβενζόλιον (συστήματα μερικῆς ἀμοιβαίας διαλυτότητος βλ. ἄσκησιν περί ἀποστάξεως μεθ' ὕδρατμῶν).

Διαγράμματα συστάσεως-τάσεως ἀτμῶν εἰς δυαδικά μείγματα πλήρως ἀναμειξίμων ὑγρῶν. Τοιαῦτα μείγματα δύνανται νά χαρακτηρισθοῦν ὡς διαλύματα ἰδανικά ἢ μῆ (τά μῆ ἰδανικά λέγονται καί "πραγματικά").

Ἰδανικόν διάλυμα εἶναι ἐκεῖνο εἰς τό ὁποῖον μία οἰαδήποτε ἰδιότης ἐνός ἐκ τῶν συστατικῶν του δέν ἐπηρεάζεται παρά μόνον ἀπό τό γεγονός ὅτι τοῦτο εὐρίσκεται ἀραιωμένον. Ἡ ἔντασις δηλ. μέ τήν ὁποίαν ἐμφανίζεται μία ἰδιότης ἐνός συστατικοῦ εἶναι ἀνάλογος τοῦ γραμμομοριακοῦ του κλάσματος.

Εἰς τά ὑγρά μείγματα, ὡς ἐν προκειμένῳ, ἡ ἀέριος φάσις περιέχει γενικῶς ἀτμούς ἐξ ἀμφοτέρων τῶν οὐσιῶν καί ἡ ὀλι-



κή τάσις ατμών είναι τό άθροισμα τών P_A καί P_B .

Έάν όμως τό μείγμα είναι ιδανικόν τότε ό ως άνω τύπος (3) θά δίδει τάς τάσεις τών ατμών άμοτέρων τών συστατικών:

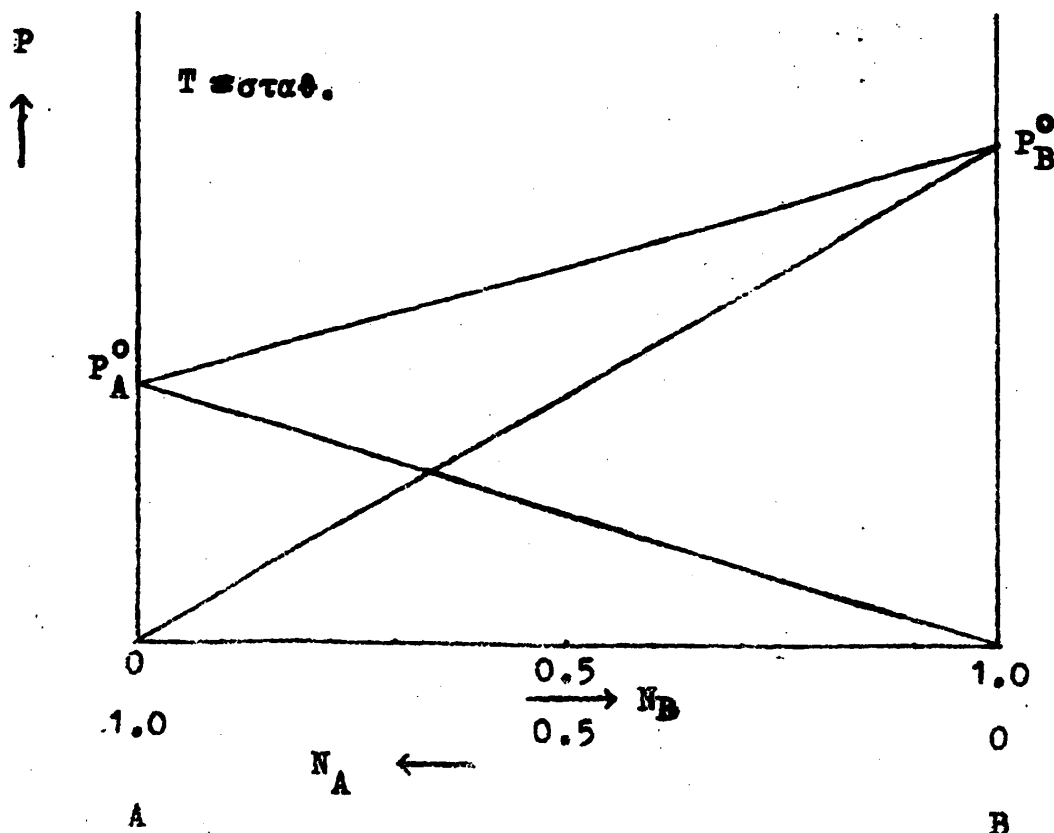
$$P_A = N_A \cdot P_A^{\circ}$$

$$P_B = N_B \cdot P_B^{\circ} \quad (4)$$

όλική $P = P_A + P_B$

καί όπως πάντοτε, $N_A + N_B = 1$

Αι σχέσεις (4) αποδίδονται εις τό σχήμα 3.



Σχ. 3 Μερικαί καί όλικαί τάσεις ατμών ιδανικού διαλύματος έν δύο υγρών.

Άπό τό σχ. 3 φαίνεται ότι δι' ώρισμένον N_B (ώς Β σημειο-οῦται ή πλέον πτητική οῦσία). δυνατόν νά εὔρωμεν άμέσως τά



P_A, P_B και P . Ἡ ἴδια οὐσία εἰς τὴν ἀέριον φάσιν θά ἔχει διαφορετικόν γραμμομοριακόν κλάσμα ἔστω X_B .
 Εἰς ἓν ἀέριον μείγμα αἱ μερικαὶ πιέσεις δίδονται ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Dalton:

$$\begin{aligned} P_A &= X_A \cdot P \\ P_B &= X_B \cdot P \end{aligned} \quad (5)$$

ὅπου X_A καὶ X_B τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα εἰς τὴν ἀέριον φάσιν καὶ $P = P_A + P_B$. Ἐκ τῶν σχέσεων (4) λαμβάνομεν

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B = P_A^\circ \cdot N_A + P_B^\circ N_B = \\ &P_A^\circ (1 - N_B) + P_B^\circ N_B = (P_B^\circ - P_A^\circ) N_B + P_A^\circ \end{aligned} \quad (6)$$

Ἐκ τῆς (5) ἔχομεν $X_B = P_B / P$
 καὶ ἀντικαθιστῶντες τὸ P_B ἐκ τῆς (4) καὶ τὸ P ἐκ τῆς (6) εὐρίσκομεν

$$X_B = \frac{P_B^\circ N_B}{(P_B^\circ - P_A^\circ) N_B + P_A^\circ} \quad (7)$$

Εἰς τὰ ἀνωτέρω ὡς P_B° ἐθεωρήσαμε τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ πλέον πτητικοῦ συστατικοῦ, ὅποτε εἰς ὅλα τὰ μίγματα θά ἰσχύει $P_{\text{ολικόν}} < P_B^\circ$. Οὕτω

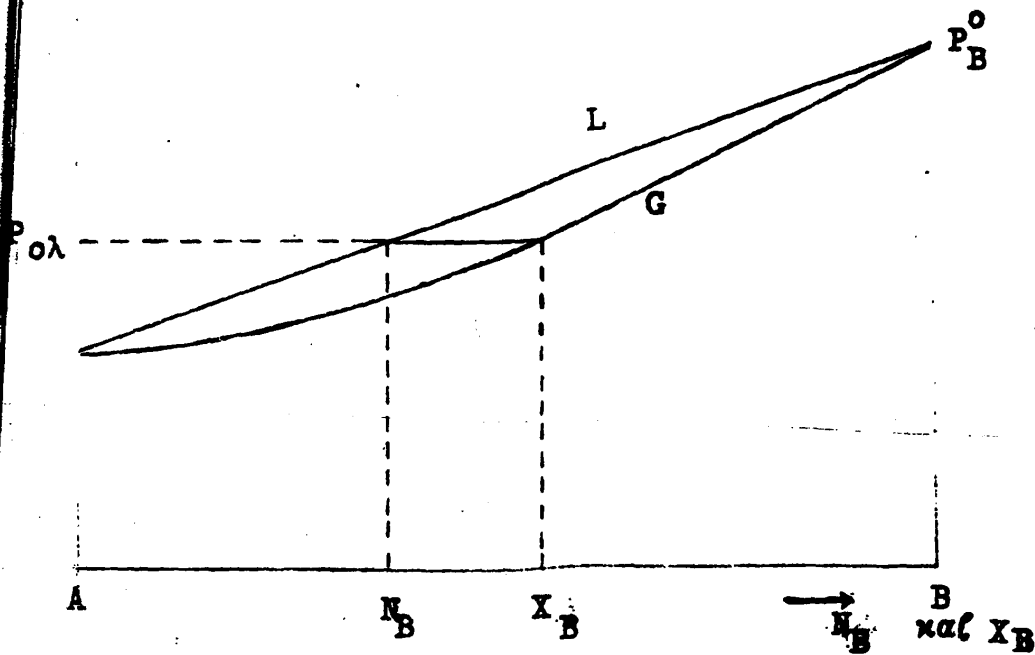
$$\frac{X_B}{N_B} = \frac{P_B / P_{\text{ολ}}}{P_B^\circ / P_B^\circ} = \frac{P_B^\circ}{P_{\text{ολ}}} > 1$$

$$\text{καὶ } X_B > N_B$$

Δηλ. ἡ ἀέριος φάσις πρέπει νὰ περιέχη τὸ πλέον πτητικόν συστατικόν B εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν. Ἀκριβῶς ἡ τιμὴ τοῦ X_B δι' ἕκαστον N_B ὑπολογίζεται ἐκ τῆς (7). Οὕτως εἰς ἕκαστον σημεῖον τῆς καμπύλης L τοῦ σχ. 3 ἀντιστοιχεῖ ἓνα τῆς G τοῦ σχήματος 4.



$T = \text{σταθ.}$



Σχ. 4 Καμπύλαι δυνκνύουσαι τήν περιεκτικότητα εις συστατικόν B τής υγρᾶς (L) καί αερίου (G) φάσεως εὐρισκομένων ἐν ἰσορροπία ὑπό ὕρισμένην πίεσιν.

Διαγράμματα ὡς τό Σχ. 4 παρέχουν τὰς ἐξῆς πληροφορίας: Ἐάν ἔχομεν ἓνα υγρὸν μείγμα συστάσεως N_B (ὁπότε βεβαίως ἡ περιεκτικότης εις A θά εἶναι $N_A = 1 - N_B$) εις ὕρισμένην θερμοκρασίαν καί ὕψηλὴν πίεσιν καί ἀρχίσωμεν νά ἐλαττώνομεν τήν πίεσιν, τό μείγμα θά ἀρχίσῃ νά ζέῃ ὅταν ἡ ἐξωτερική πίεσις θά φθάσῃ τήν τιμὴν τήν ὁποίαν ἔχει τό σημεῖον τής L τό ἔχον τετυημένην τήν N_B .

Οἱ ἀπερχόμενοι ὀμως ἀτμοί θά ἔχουν σύστασιν X_B δηλ. θά εἶναι ἐμπλουτισμένοι ὡς πρός τό πλέον πτητικόν συστατικόν. Τό ὑποθετικόν αὐτό πείραμα εἶναι μία ἀπόσταξις ἀνευ θερμάνσεως καθόλου βεβαίως πρακτική.

Ἄντί νά διατηροῦμεν σταθεράν τήν θερμοκρασίαν διὰ νά κάμωμεν μίαν ἀπόσταξιν εις τήν πράξιν διατηροῦμεν σταθεράν τήν πίεσιν (1 atm) καί αὐξάνομεν τήν θερμοκρασίαν μέχρι βρασμοῦ. θά ἰσχύῃ πάλιν $x_B > N_B$ ἀλλά τώρα $P_{ολ} = 1 \text{ atm}$ καί ἡ ἀντίστοιχος T θά εἶναι τό σημεῖον ζέσεως τοῦ μείγματος τοῦ

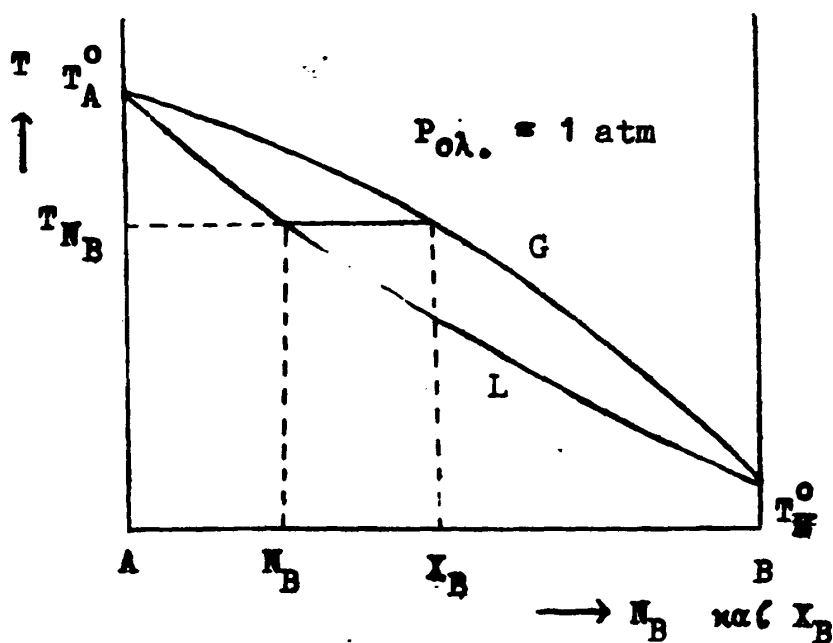


έχοντος σύστασιν N_B .

Τό λαμβανόμενον διάγραμμα θά ἔχη τήν μορφήν τοῦ σχ. 5, ὀνομάζεται δέ διάγραμμα συστάσεως - σημείου ζέσεως, ἢ ὑγρᾶς-ἀερίου φάσεως. Αἱ καμπύλαι L καί G πρέπει νά προσδιορισθοῦν πειραματικῶς.

Τήν ἀπλῆν αὐτήν συμπεριφορὰν τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων δεικνύουν μόνον ὀλίγα ζεύγη ὑγρῶν ὡς π.χ. τὰ αἰθυλενοδιβρωμίδιον-προπυλενοδιβρωμίδιον, βενζόλιον-αἰθυλενοδιχλωρίδιον, χλωροβενζόλιον-βρωμοβενζόλιον, CCl_4 — $SnCl_4$, καί τίνα ἄλλα.

Τά περισσότερα ζεύγη ὑγρῶν δεικνύουν ἀποκλίσεις ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Raoult ὡς ἐν συνεχείᾳ.



Σχ.5. Σημεία ζέσεως καί σύστασις ὑγρᾶς καί ἀερίου φάσεως.

3β. ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΙΣ. ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ

Ὅπως εἶπαμε εἰς τήν προηγουμένην παράγραφον, τὰ περισσότερα ζεύγη ὑγρῶν δεικνύουν ἀποκλίσεις ἐκ τοῦ ἀπλοῦ Νόμου τοῦ Raoult.

Αἱ μερικαί τάσεις ἀτμῶν εἰς τήν ἀέριον φάσιν δέν ἀκολουθοῦν τὰς σχέσεις (4), ἀλλά αἱ παρατηρούμεναι τιμαί P_A

καί P_B εὐρίσκονται μεγαλύτεραι ἢ μικρότεραι ἀπὸ τὰς ἀναμενομένας καί, ἀντὶ τοῦ διαγράμματος 3, εὐρίσκομεν ὅτι ἀκολουθοῦν τὴν συμπεριφορὰν τοῦ σχ. 6, α ἢ β.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχ. 6α, λέγομεν ὅτι τὸ σύστημα παρουσιάζει θετικὴν ἀπόκλισιν (τάσεις ἀτμῶν ὑψηλότεραι τῶν ἀναμενομένων) καί εἰς τὴν τοῦ σχ. 6β, ἀρνητικὴν.

Αἱ μερικαὶ τάσεις ἀτμῶν, P_A καί P_B , δι' οἵανδήποτε σύνθεσιν, N_B , εἶναι βεβαίως πάντοτε μικρότεραι τῶν τάσεως P_A^0 καί P_B^0 τῶν καθαρῶν συστατικῶν. Ἀλλὰ τὸ ἄθροισμα αὐτῶν $P_{ολ} = P_A + P_B$, διέρχεται δι' ἐνός μεγίστου εἰς τὴν α περίπτωσιν καί δι' ἐνός ἐλαχίστου εἰς τὴν β.

Τὸ μείγμα τῶν δύο οὐσιῶν τὸ ὁποῖον ἔχει τὴν σύστασιν $N_{αζ}$ τοῦ μεγίστου ἢ ἐλαχίστου ὀνομάζεται ἀζεοτροπικόν. Τοῦτο, προφανῶς ἔχει τὸ μικρότερον σημεῖον ζέσεως (εἰς τὴν α περίπτωσιν) ἐξ' ὅλων τῶν δυνατῶν μειγμάτων μεταξὺ τῶν οὐσιῶν Α καί Β.

Ἀντιστοίχως εἰς τὴν β περίπτωσιν τὸ ἀζεοτροπικόν ἔχει τὸ μέγιστον σημεῖον ζέσεως.

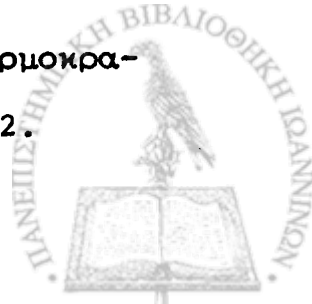
Εἶναι δυνατόν ἐκ τῶν δύο συστατικῶν τὸ Α νά παρουσιάσῃ θετικὴν ἐνῶ τὸ Β ἀρνητικὴν ἀπόκλισιν ἢ ἀντιθέτως. Τότε ὅμως τὸ ἄθροισμα $P_A + P_B$ ἔχει τιμὴν περίπου ὅση προβλέπει ὁ Νόμος τοῦ Raoult καί τὸ σύστημα συμπεριφέρεται κατὰ τὴν ἀπόσταξιν φαινομενικῶς ὡς ἰδανικόν κατὰ τὰ σχ. 4 καί 5.

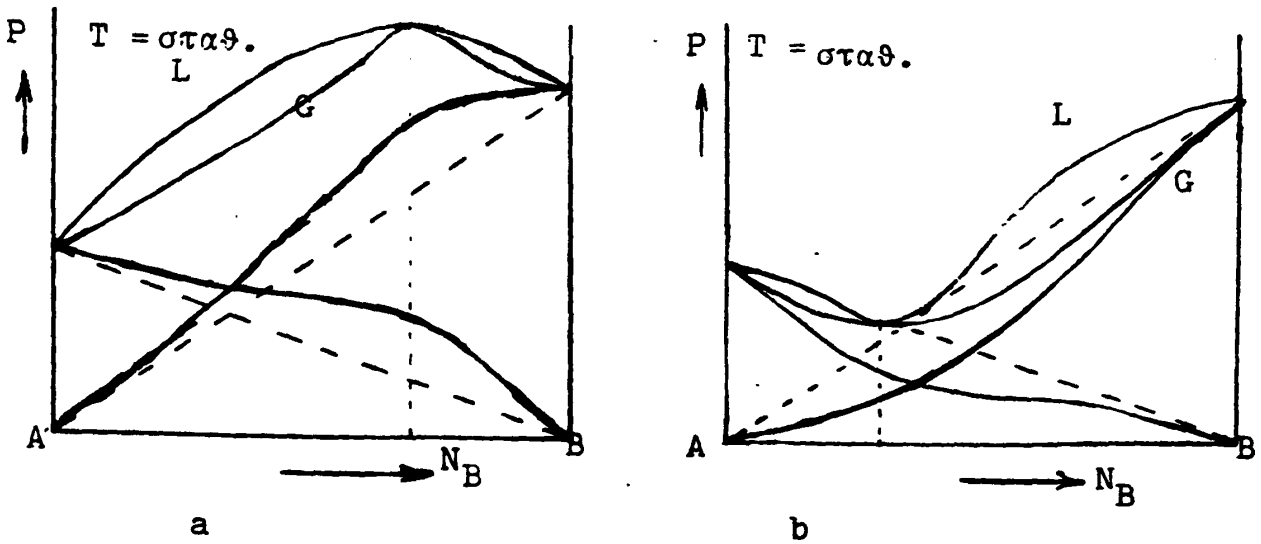
Ἐάν θερμάνομεν ἓνα μείγμα συστάσεως N_B , ἐκ δύο ὑγρῶν τὰ ὁποῖα συμπεριφέρονται κατὰ τὸ σχῆμα 5 μέχρι βρασμοῦ, T_{NB} , ὡς εἶπομεν οἱ ἀπερχόμενοι ἀτμοὶ θά ἔχουν τὴν σύστασιν X_B (σχ. 5). Αὕτη εἶναι μία βαθμὶς εἰς τὴν ὄλην ἐργασίαν τῆς ἀποστάξεως.

Τὸ σχ. 8 περιγράφει μίαν ἀπόσταξιν ἐνός (ἰδανικοῦ) μείγματος ἀρχικῆς συστάσεως N_0 . Τὸ μείγμα τοῦτο ἔχει σημ. ζέσεως T_0 καί οἱ ἀτμοὶ ἔχουν σύστασιν X_1 .

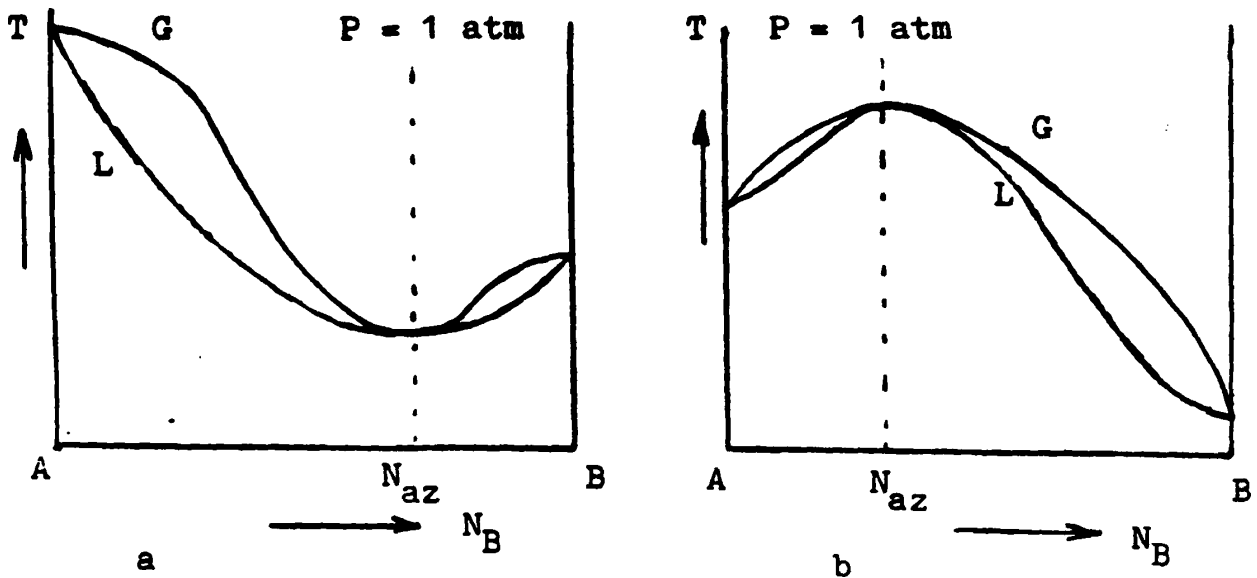
Ἐάν συμπυκνώσομεν τὸ πρῶτον αὐτὸ ἀπόσταγμα θά ἔχομεν ὑγρὸν μείγμα συστάσεως $N_1 (=X_1)$.

Ἐάν τὸ ὑποβάλομεν εἰς νέαν ἀπόσταξιν, θά ζέῃ εἰς θερμοκρασίαν T_1 καί τὸ νέον ἀπόσταγμα θά ἔχει σύστασιν $X_2 = N_2$.



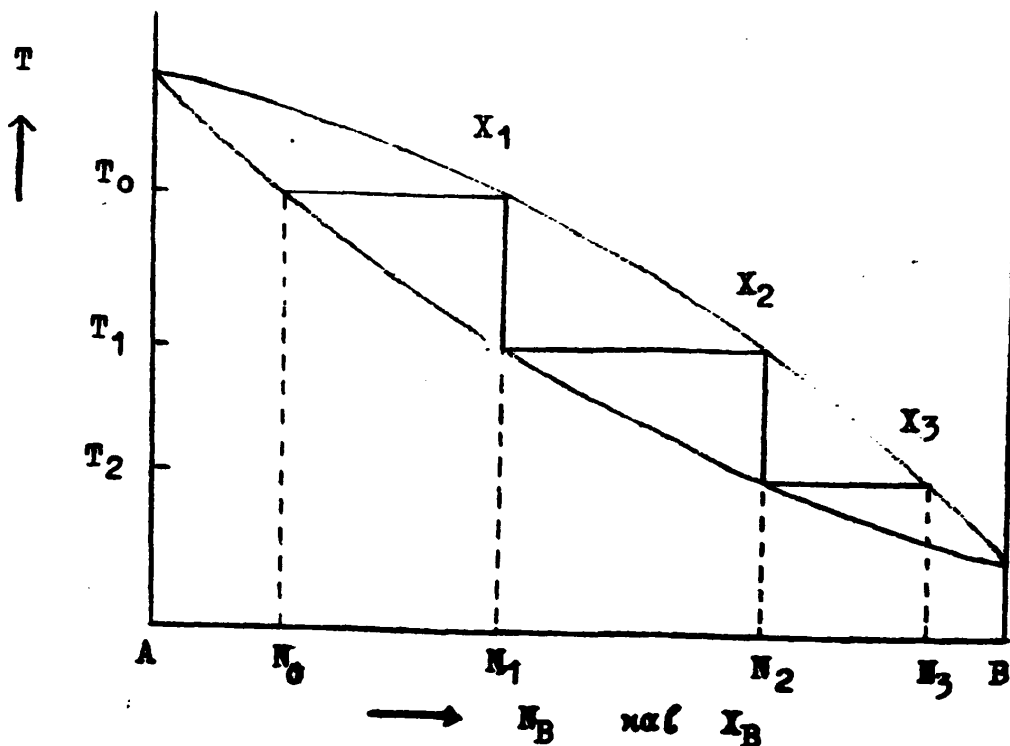


Σχ.6. Πάσεις ατμών και σύστασις υγρᾶς (L) καὶ αερίου (G) φάσεως μὴ ἰσοανικῶν διαλυμάτων οὐο ὑγρῶν. Ἀποκλίσεις a θετικαί, b ἀρνητικαί.



Σχ.7. Σημεῖα ζέσεως (T) καὶ σύστασις υγρᾶς (L) καὶ αερίου (G) φάσεως διὰ ζεύγη ὑγρῶν σχηματίζοντα ἄζεοτροπικά μίγματα (συστάσεως N_{az}), a ελαχίστου καὶ b μεγίστου σημ. ζέσεως.





Σχ.8. Κλασματική απόσταξις με πολλές βαθμίδας

Τρίτη απόσταξις θά δώση προϊόν συστάσεως $X_3=N_3$ και ένδεχομένως μία τετάρτη θά έδιδε ως απόσταγμα τήν ούσιαν Β σχεδόν καθαράν. Έπομένως εις τήν περίπτωσιν ιδανικοῦ ζεύγους αι έπανελημμένα αποστάξεις δύνανται νά δώσουν εις τό απόσταγμα εκείνην εκ τών δύο ούσιών ή όποία έχει τό χαμηλότερον σημείον ζέσεως.

Άλλά ό πλήρης αυτός διαχωρισμός δέν έπιτυγχάνεται εάν αι δύο ούσαι σχηματίζουν άζεοτροπικά μείγματα.

Έάν θέσωμεν εις παρομοίαν διαδοχικήν απόσταξιν ένα μείγμα άνήκον εις τήν περίπτωσιν του σχ. 7α, είναι προφανές ότι εις τό απόσταγμα θά λάβωμεν τό άζεοτροπικόν μείγμα συστάσεως $N_{αζ}$, έστω και εάν τό αρχικόν είχε περιεκτικότητα εις ούσιαν Β μεγαλυτέραν ή μικροτέραν της άντιστοιχούσης εις τό άζεοτροπικόν. Έάν θέσωμεν εις βρασμόν μείγμα συστάσεως $N_{αζ}$ οι άτμοί θά έχουν τήν αύτήν σύστασιν (διά τουτο και όνομάζεται



άζεοτροπικόν).

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχ. 7 b συμβαίνουν ἀνάλογα. Ἐάν τὸ ἀρχικόν δεῖγμα ἔχη ἀναλογίαν εἰς Β μεγαλύτεραν τοῦ ἀζεοτροπικοῦ τότε διὰ διαδοχικῶν ἀποστάξεων δύναται νά διαχωρισθῆ ἡ οὐσία Β εἰς τὸ ἀπόσταγμα. Ἀπό πτωχά εἰς Β ἀρχικά δείγματα ἡ ἀπόσταξις θά δώσῃ τὴν οὐσίαν Α. Εἰς τὸν λέβητα θά παραμένῃ τὸ ἀζεοτροπικόν ὡς ἔχον τὸ μέγιστον σημεῖον ζέσεως ἐξ ὄλων.

Τὸ διάγραμμα συστάσεως- σημείων ζέσεως δι' ἕκαστον ζεύγος ὑγρῶν οὐσιῶν εἶναι φανερόν ὅτι εἶναι πολύτιμον εἰς ὄσους ἐργάζονται μέ τὰς οὐσίας αὐτάς, δέν εἶναι δέ δυνατόν νά εὔρεθῆ παρά μόνον πειραματικῶς. Εἰς τοῦτο ἀκριβῶς ἐγκεῖται ἡ πρακτικὴ ἐργασία τῆς παρούσης ἀσκήσεως:

Θά σχηματίσωμεν δηλ. διάφορα μίγματα ἐξ ἑνός ζεύγους οὐσιῶν, καλύπτοντα ὅλην τὴν περιοχὴν, 0- 100%, καί δι' ἕκαστον θά προσδιορίσωμεν τὸ σημεῖον ζέσεώς του καί τὴν σύστασιν τῶν ἀτμῶν ὡς κατωτέρω:

Ἡ Συσκευή

Ἡ χρησιμοποιουμένη συσκευὴ εἶναι μία κλασσικὴ συσκευὴ βρασμοῦ μέ ἐμβυθιζόμενον θερμόμετρον καί ψυκτῆρα ἐπαναρροφῆς (κατακόρυφον), σχ. 9.

Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐντός σφαιρικῆς φιάλης περ. 200ml. Προηγουμένως ἐντός τῆς φιάλης ζέσεως ἔχει τοποθετηθῆ ἓνα τεμάχιον ὑαλίνου σωλῆνος Σ ὀρθόν. Ἡ κάτω τομὴ αὐτοῦ τοῦ σωληνίσκου ἔχει καταστῆ τραχεῖα διὰ προστριβῆς ἐπὶ ὑαλοχάρτου. Αἱ μικροσκοπικαὶ αὐταὶ ἀνωμαλίαι χρησιμεύουν ὡς πυρῆνες βρασμοῦ καί οὕτως ἀποφεύγονται τὰ φαινόμενα ὑπερζέσεως. Αἱ δέ εἰς τὸ ἐσωτερικόν τοῦ Σ δημιουργούμεναι φυσαλίδες ἀτμῶν διευκολύνουν τὴν κυκλοφορίαν τοῦ ζέοντος ὑγροῦ ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω.

Εἰς τὴν φιάλην εἰσάγομεν πρῶτον τὸ πρὸς μελέτην ὑγρὸν, δεύτερον τὸν σωληνίσκον Σ κατακόρυφον διὰ λαβίδος καί, τέλος, τὸ θερμόμετρον, φροντίζοντες ὥστε τὸ κάτω ἄκρον τοῦ θερμομέτρου νά εἰσέλθῃ εἰς τὸ ἄνω ἄκρον τοῦ σωληνίσκου Σ. Ἡ θέρμανσις γίνεται κατὰ προτίμησιν μέ ἠλεκτρικὴν πλάκα



καί εἰς τό κέντρον τοῦ πυθμένα τῆς φιάλης ἀκριβῶς κάτωθεν τοῦ Σ.

Ὁ ψυκτήρ ἔχει ὕψος περίπου 40cm καί ἐσωτερικήν διάμετρον 1,5 - 2 cm.

Ἐντός αὐτοῦ δύναται νά εἰσαχθῆ ἐκ τῶν ἄνω μικρός δοκιμαστικός σωλήν Δ ἀνηρημένος δι' ἀνοξειδώτου λεπτοῦ σύρματος. Ὁ Δ ἔχει διάμετρον περ. 1 cm καί ὕψος 3,5 - 4 cm δεικνύεται δέ εἰς τό σχ, 9 κάτω δεξιά εἰς φυσικόν μέγεθος.

Κατά τήν λειτουργίαν τῆς συσκευῆς οἱ ἀτμοί τοῦ ζέοντος ὑγροῦ ἀνέρχονται μέχρι περίπου τό μέσον τοῦ ψυκτῆρος καί ἐκεῖ συμπυκνοῦνται εἰς τά τοιχώματα πρὸς ὑγρόν τό ὁποῖον ἐπανέρχεται εἰς τήν φιάλην. Ὄταν θέλομεν νά λάβωμεν δεῖγμα τῶν ἀτμῶν, εἰσάγομεν εἰς τόν ψυκτῆρα ἐκ τῶν ἄνω τόν σωλήνα Δ, ἀνηρημένον ὡς εἶπομεν καί τόν βυθίζομεν μέχρι τό κάτω μέρος τοῦ ψυκτῆρος, ὅπου, πολύ σύντομα, πληροῦται διὰ τοῦ ὑγροῦ, τό ὁποῖον ἔχει βεβαίως τήν σύστασιν τῆς ἀερίου φάσεως ἐκ τῆς ὁποίας προέκυψε δι' ὑδροποιήσεως (ἡ χωρητικότης τοῦ Δ εἶναι 2-3 ml).

Ἀφοῦ λάβωμεν τό δεῖγμα τῆς ἀερίου φάσεως, διακόπτομεν τήν θέρμανσιν ψύχομεν τήν φιάλην καί λαμβάνομεν ἐπίσης δεῖγμα τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Τά δείγματα κατόπιν ὑποβάλλομεν εἰς ἀνάλυσιν διὰ νά προσδιορίσωμεν τήν ἀναλογίαν τῶν δύο συστατικῶν.

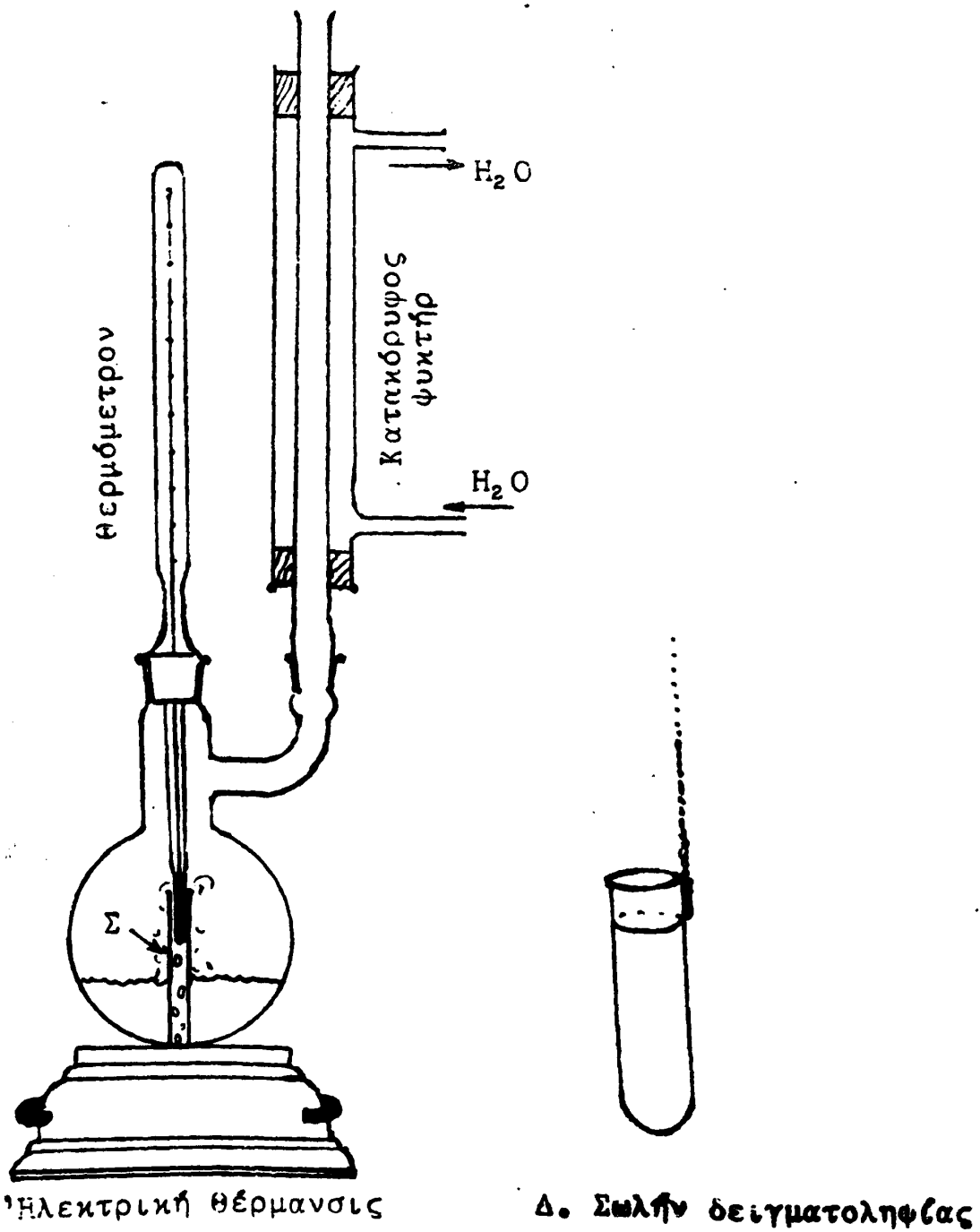
Προσδιορισμός τῆς συστάσεως.

Ἡ μέθοδος ἀναλύσεως τῶν δειγμάτων ἐξαρτᾶται βεβαίως ἐκ τῆς φύσεως τῶν μελετωμένων οὐσιῶν δηλ. ἐκ τῶν φυσικῶν ἢ χημικῶν των ἰδιοτήτων. Εἰς τὰς περιπτώσεις ζευγῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι διαφέρουν σημαντικῶς ὡς πρὸς τήν τιμὴν τοῦ δείκτου διαθλάσεως, ὡς τά ζεύγη οὐσιῶν τά μελετώμενα ἐνταῦθα, χρησιμοποιοῦμεν ἀκριβῶς αὐτήν τήν τιμὴν πρὸς προσδιορισμόν τῆς ἀναλογίας τῶν δύο συστατικῶν τοῦ μίγματος.

Ἡ ἐπιτυχανομένη ἀκρίβεια εἶναι συνήθως καλυτέρα τοῦ 1%.

Πρῶτον πρέπει νά καταστρώσωμεν μίαν καμπύλην δεικνύουσαν τόν δείκτην διαθλάσεως n_D συναρτήσῃ τῆς συστάσεως, N_B . Παρασκευάζομεν δηλ. διάφορα μίγματα μεταξύ τῶν δύο ὑπόψιν οὐσιῶν Α καί Β γνωστῆς κατὰ βάρος ἀναλογίας καί μετροῦμεν





Σχ. 9. Συσκευή προσδιορισμού σημείου ζέσεως και συστάσεως υγρᾶς και ἀερίου φάσεως εἰς μίγματα πλήρως ἀναμειγμένων υγρῶν.

τόν δείκτην διαθλάσεως αὐτῶν, n_D , διά διαθλασιμέτρου Abbe. Τὴν κατὰ βάρος ἀναλογίαν τῶν μιγμάτων (3-4 τοιαῦτα μίγματα εἶναι ἀρκετά) μετατρέπομεν πρῶτον εἰς γραμμομοριακὸν κλάσμα N_B τῆς οὐσίας Β (ἢ ὁποῖα ὡς εἴπομεν εἶναι ἡ πλέον πτητική). Μετροῦμεν ἐπίσης τὸν δ . διαθλάσεως καὶ τῶν καθαρῶν οὐσιῶν Α καὶ Β. Ἐννοεῖται ὅτι ἡ ἐργασία αὐτὴ δύναται νά γίνῃ πρό-, ἢ μετὰ τὴν κυρίως ἐργασίαν ἢ κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς κατὰ τὰ ἐνδιάμεσα χρονικὰ διαστήματα (βλ. κατωτέρω).

Ὁδηγίαι ἐργασίας

Ζητήσατε πρῶτον ἀπὸ τὸ Προσωπικὸν νά σᾶς ὀρίσῃ ποῖον ζεῦγος οὐσιῶν θά μελετήσετε: $A = \dots\dots\dots B = \dots\dots\dots$

Ἀφαιρέσατε τὸ θερμόμετρον καὶ τὸν σωληνίσκον βρασμοῦ Σ ἐκ τῆς φιάλης ζέσεως καὶ ταύτην ἐκ τοῦ στηρίγματός της. Κανονικῶς τὰ ὑάλινα αὐτὰ μέρη πρέπει νά τὰ βρῆτε καθαρὰ καὶ στεγνὰ ὡς τὸ συρτάρι. Ἐάν ὄχι: ξεπλύνομεν τὸ κάτω ἄκρον τοῦ θερμομέτρου καὶ τὸν Σ δι' ὀλίγου οἴνοπνεύματος ὡς καὶ (διὰ τοῦ ἰδίου οἴνοπνεύματος) τὸ ἐσωτερικὸν τῆς φιάλης καὶ τὴν ἀφήνομεν ἐπ' ὀλίγον ἀνεστραμμένην διὰ νά στεγνώσῃ.

1. Εἰσάγομεν περ. 50 ml δι' ὄγκου. κιλύδρου τῆς οὐσίας Α, τὸν Σ τὸ θερμόμετρον καὶ συνδέομεν τὴν φιάλην μὲ τὸν ψυκτῆρα. Ἀνοίγομεν τὸ ὕδωρ ψύξεως καὶ τὴν θέρμανσιν.

2. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῶν ἐνδείξεων τοῦ θερμομέτρου σημειοῦμεν τὴν T ὡς σημεῖον ζέσεως τῆς οὐσίας Α (διὰ διαφόρους λόγους ἢ ἐνδείξεις αὐτὴ εἶναι δυνατόν νά μὴ συμπίπτει μὲ τὸ πραγματικὸν σημ. ζέσεως τῆς Α, ὡς π.χ. χαμηλὴ βαρομ. πίεσις κλπ.).

Ἐν συνεχείᾳ πρέπει νά προσθέσωμεν εἰς τὴν Α εἰς τὴν φιάλην ζέσεως διαδοχικῶς ἀξανομένην ποσότητα ἐκ τῆς οὐσίας Β, ἥτοι περίπου 5, 10, 20, 30, 40 καὶ 50 ml (συνολικῶς) καὶ μετὰ ἀπὸ ἐκάστην αὔξησιν νά μετρήσωμεν τὸ σ.ζ. καὶ τὴν σύστασιν τῶν ἀτμῶν. Προφανῶς ἡ γνῶσις τοῦ ἀκριβοῦς ὄγκου τῶν εἰς τὴν φιάλην οὐσιῶν Α καὶ Β εἶναι περιττὴ διότι ἡ σύστασις τῆς ὑγρᾶς φάσεως θά προσδιορισθῇ διὰ τοῦ n_D ὅπως δῆποτε. Ὅπως τὴν Α ἀρχικῶς εἴχομεν μετρήσει διὰ ὄγκου. κιλύδρου τῶν 50 ml οὕτω καὶ διὰ τὴν Β, τὴν θέτομεν πρῶτον εἰς



όγκοι. κίλυνδρον των 50 ml και έξ αυτού την μεταφέρομεν κατά δόσεις εις την συσκευήν ζέσεως εκ του άνω στομίου του ψυκτήρος, αλλά μετά προσοχής ως εξής:

3. Αφοῦ σημειώνομεν, όπως είπομεν, τό σ.ζέσεως τής A, χωρίς διακοπήν του βρασμού αρχίζομεν νά εισάγωμεν μικράς ποσότητας εκ τής B, σχεδόν στάγδην, και παρακολουθοῦμεν συγχρόνως την ένδειξιν του θερμομέτρου.

Εάν αυτή μεταβληθῆ κατά 2 περίπου βαθμούς διακόπτομεν την προσθήκην τής B έστω και εάν ακόμη δέν έχομεν φθάσει εις τά προβλεπόμενα 5 πρώτα κυβ. εκατοστά.

Εάν πάλιν ἡ μεταβολή τής θερμοκρασίας γίνεται πολύ βραδέως τότε διακόπτομεν την προσθήκην τής B εις τά 5 κυβ. εκατοστά.

Διά τόν ένα, ἢ τόν άλλον λόγον, έπαρκής ΔΤ ἢ έπαρκής ποσότης B, αφίνομεν τό μεῖγμα εις ήπιον βρασμόν μέχρι σταθερότητος των ένδείξεων του θερμομέτρου και τότε, αφοῦ σημειώσωμεν την T εις τόν οικείον Πίνακα μετρήσεων (I), κάμνωμεν την πρώτην δειγματοληψίαν τής αερίου φάσεως, δηλ:

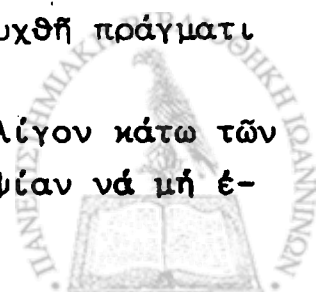
4. Βυθίζομεν τόν σωληνίσκον δειγματοληψίας Δ εις τό ψυκτήρα εκ των άνω μέχρις αρκετου βάθους ώστε νά γεμίση διά του ὑγρού του προερχομένου εκ τής συμπυκνώσεως των άτμών και κατόπιν τόν ανασύρομεν έξω μετά προσοχής.

5. Διακόπτομεν την θέρμανσιν και απομακρύνομεν τόν θερμαντήρα διά να ψυχθῆ ἡ συσκευή ταχύτερον, αλλά χωρίς νά την αποσυνδέσωμεν ακόμη ὅσον εἶναι θερμή.

Εν τῷ μεταξύ μετροῦμεν τόν δ. διαθλάσεως του δείγματος A.φ. τουλάχιστον δύο φορές. Εις τό διαθλασίμετρον Abbe εκάστη μέτρησις δ.διαθλ. απαιτεῖ 1-2 σταγόνας δείγματος, (τάς ὁποίας μεταφέρομεν εκ του Δ εις τό διαθλασίμετρον διά μικροῦ σταγονομέτρου).

Εν τῷ μεταξύ ὑποβοηθοῦμεν την ψύξιν τής φιάλης ζέσεως, τοποθετοῦντες κάτωθεν αυτής λεκάνην μέ ψυχρόν ὕδωρ και έν τέλει μέ παγωμένον ὕδωρ. Ἡ ὑγρά φάσις εις τό έσωτερικόν τής φιάλης ζέσεως δέν εἶναι απαραίτητον νά ψυχθῆ πράγματι τόσον πολύ.

Αρκεῖ ἡ θερμοκρασία της νά κατέλθῃ μέχρις ὀλίγον κάτω των 20 C ώστε κατά την έπακολουθοῦσαν δειγματοληψίαν νά μή έ-



ξέρχονται μεγάλοι ποσότητες ατμών.

6. Ἡ δειγματοληψία τῆς ὑγρᾶς φάσεως γίνεται διὰ μακροῦ σταγονομέτρου τὸ ὁποῖον εἰσάγομεν διὰ πλαγίου μικροῦ λαιμοῦ σφραγιζομένου δι' ὑαλίνου πώματος. Ἐάν ἡ φιάλη ζέσεως δέν φέρει τοιοῦτον πλάγιον λαιμόν δειγματοληψίας, ὅπως ἡ τοῦ σχ. 9, ἀφαιροῦμεν τὸ θερμόμετρον.

7. Τὸ δεῖγμα ὑγρᾶς φάσεως διὰ τοῦ σταγονομέτρου τὸ μεταφέρομεν ἀπ' εὐθείας εἰς τὸ διαθλασίμετρον καὶ μετροῦμεν τὸν δείκτην διαθλάσεώς του πάλιν τουλάχιστον δύο φορές.

8. Ἐπαναφέρομεν τὸ θερμόμετρον, σφραγίζομεν τὸν λαιμόν δειγματοληψίας (ἐάν ὑπάρχει) φέρομεν τὸν ἠλεκτρικὸν θερμαντήρα κάτωθεν τῆς φιάλης ζέσεως, ἐπιθεωροῦμεν τὸ ὕδωρ ψύξεως καὶ ἀνοίγομεν τὸν διακόπτην θερμάνσεως. Μέχρις ὅτου τὸ μεῖγμα ἀρχίσει πάλιν νά ζέει ἔχομεν ὀλίγον χρόνον εἰς τὴν διάθεσίν μας, καὶ τὸν ὁποῖον δυνάμεθα νά κάμωμεν κάποιαν μέτρησιν δ. διαθλάσεως ἐξ ἐκείνων αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν κατάστρωσιν τῆς καμπύλης βαθμολογίας, $n_D - N_B$.

9. Μόλις ἀρχίσῃ ὁ βρασμός αὐξάνομεν τὴν ἀναλογίαν τῆς B προσθέτοντες ἐκ τοῦ ψυκτῆρος, πάλιν βραδέως, ὀλίγα κυβ. ἑκατοστά οὐσίας B μέχρι συνολικῶς 10, ἢ μέχρι μεταβολῆς τοῦ σ. ζέσεως κατὰ 3 C ἐπὶ πλέον (ἢ ἐπὶ ἔλαττον).

Ἐξακολουθοῦμεν ἡπιον βρασμόν μέχρι σταθερότητος τῆς T, τὴν σημειοῦμεν εἰς τὸν Πίνακα, λαμβάνομεν δεῖγμα ἀερίου φάσεως κ.ο.κ. ὅπως προηγουμένως.

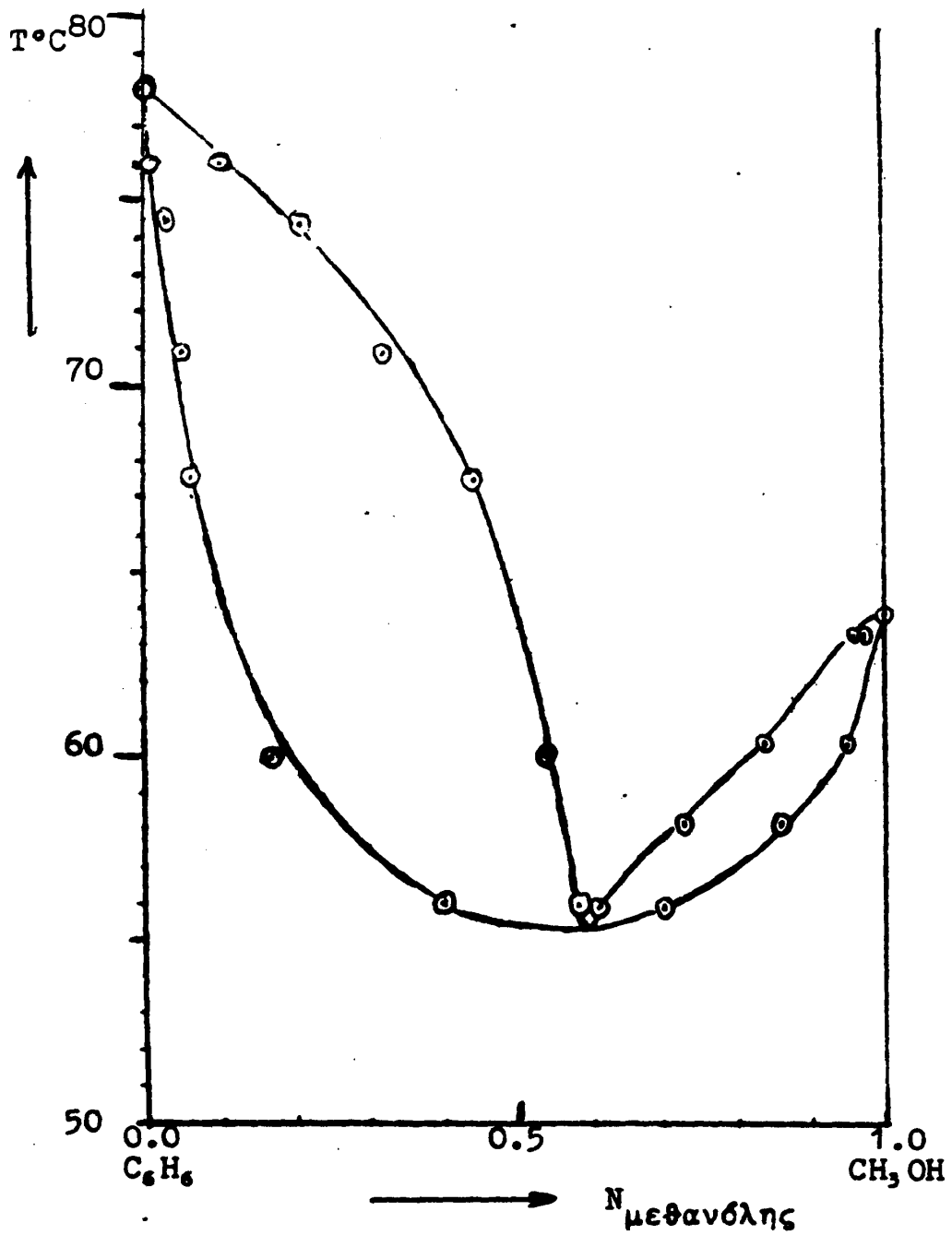
10. Αἱ ἐπόμεναι αὐξήσεις τῆς ἀναλογίας τῆς B θά γίνουιν κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον καὶ διὰ συνολικὴν προστεθεῖσαν ποσότητα B, 20, 30, 40 καὶ 50 cc.

Οὕτω θά ἔχομεν ἐπαρκῆ σημεῖα τῆς ἐπιδιοκομένης καμπύλης μέχρι τοῦ μέσου αὐτῆς περίπου ($\sim N_B \cong 0.5$).

11. Διὰ τὸ ἕτερον μέρος τῆς καμπύλης ἤτοι διὰ $N_B = 0.5-1.0$, θέτομεν πρῶτον εἰς τὴν φιάλην ζέσεως καθαρὰν τὴν οὐσίαν B (υ 50 cc) καὶ ἀφοῦ σημειώσωμεν τὸ σ. ζέσεώς της προσθέτομεν διαδοχικῶς 5, 10, 20, 30 καὶ 40 cc ἐκ τῆς A μέ τὰς αὐτάς ὡς καὶ προηγουμένως προφυλάξεις.

Ὡς παράδειγμα διὰ τὸ τί πρέπει νά προσέξωμεν ἀπὸ τῆς μιᾶς μετρήσεως εἰς τὴν ἄλλην παρατίθεται τὸ σχ. 10.





Σχ.10. Σημεία ζέσεως μιγμάτων βενζολίου - μεθανόλης.

ΠΙΝΑΞ Ι. Σημεία ζέσεως και σύστασις αερίου-υγρᾶς φάσεως
μειγμάτων.

A= και B=

A: 50 ml					
B ml	T _C ^ο	n _D , δείκτης διαθλ.		Σύστασις N _B	
		Αερίου φάσεως	Υγρᾶς φάσεως	Αερίου φάσεως	Υγρᾶς φάσεως
3 8 . . .					
B = 50 ml					
A ml	T _C ^ο	n _D		N _B	
		A.φ	Υ.φ.	A.φ	Υ.φ.

Δείκται διαθλάσεως ούσιων τινών.

	n_D	Ίσοπροπυλαλκοόλη	1.3765
Ύδωρ	1.3328	n-Προπυλαλκοόλη	1.3854
Άκετόνη	1.3571	Χλωροφόρμιον	1.4426
Αίθανόλη	1.3590	Τετραχλωράνθραξ	1.4573
Όξικόν όξύ	1.3698	Τολουόλιον	1.4929
Όξικός αίθυλεστήρ	1.3701	Βενζόλιον	1.500

Σημείωσις: Κατά τήν μέτρησιν του δείκτου διαθλάσεως του δείγματος της αερίου φάσεως (στάδιον 5 ως άνω) δέν είναι φρόνιμον νά έχωμεν τόν σωληνίσκον Δ μετά της μικράς ποσότητος του δείγματος έκτεθειμένον εις τήν άτμόσφαιραν διότι τά ρεύματα άέρος δύνανται νά προκαλέσουν νέαν απόσταξιν αυτού και έπομένως αλλοίωσιν του ύπολείμματος. Ασφαλέστερον είναι νά τόν διατηροϋμεν εις τό βάθος ενός μεγαλυτέρου δοκιμαστικού σωλήνος καθαροϋ και στεγνοϋ.

Μετά τό πέρας έκάστης σειρας μετρήσεων μήν άπορρίπτετε τά μίγματα εις τόν νεροχύτην αλλά εις τήν πρόσ τουτο φιάλην περισυλλογής άποριμάτων.



38. ΑΠΟΣΤΑΞΙΣ ΜΕΘ' ΥΔΡΑΤΜΩΝ

Α' ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είς ἓν σύστημα δύο πρακτικῶς μὴ μιγνυομένων ὑγρῶν, ἕκαστον συστατικόν διατηρεῖ ἀναλλοίωτα τὰ χαρακτηριστικά του, χωρὶς νὰ ἐπηρεάζεται οὐδόπως ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἄλλου. Ἔτσι εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν ἕκαστον ὑγρὸν ἔχει τὴν τῶν ἀτμῶν, ὅσην θὰ εἶχε ἐάν ἦτο εἰς καθαρὰν κατάστασιν.

Συνεπῶς, ἡ ὀλική τάσις ἀτμῶν ἐνός τοιούτου συστήματος, εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἴση πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν τάσεων τῶν ἀτμῶν τῶν καθαρῶν συστατικῶν, εὐρισκομένων ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τοῦτο ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὑπὸ τοῦ H.V. Regnault (1854), διὰ τὸ σύστημα διθειάνθρακος - ὕδατος. Αἱ ὑπὸ τοῦ ἐρευνητοῦ τούτου εὐρεθεῖσαι πειραματικαί τιμαὶ τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ μίγματος εἶναι κατὰ τι μικρότεραι τῶν ἀντιστοιχῶν θεωρητικῶν, λόγῳ τῆς μερικῆς ποσοτικῆς διαλύσεως τῶν δύο ὑγρῶν.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ συστήματος θὰ εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν σχετικῶν ποσοτήτων τῶν δύο ὑγρῶν, ἐφ' ὅσον ἕκαστον ἀσκεῖ τὴν ἰδικὴν του τάσιν ἀτμῶν⁽¹⁾, χωρὶς νὰ ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὸ ἄλλον.

Σύστημα τοῦ ἀνωτέρω τύπου θὰ ζέη εἰς τὴν θερμοκρασίαν ἐκείνην, εἰς τὴν ὅποیان τὸ ἄθροισμα τῶν τάσεων τῶν ἀτμῶν τῶν δύο συστατικῶν θὰ εἶναι ἴσον πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πῆσιν. Συνεπῶς τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ συστήματος θὰ εἶναι χαμηλότερον ἀπὸ τὸ σημεῖον ζέσεως ἐκάστου συστατικοῦ, διότι ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ συστήματος εἶναι ὑψηλότερα τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν ἐκάστου καθαρῶν συστατικοῦ, ὑπὸ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Περαιτέρω, ἀφοῦ ἡ ὀλική τάσις ἀτμῶν εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν σχετικῶν ποσοτήτων τῶν δύο ὑγρῶν, τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ συστήματος θὰ μένη σταθερόν καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως, ἐν ὅσω,

(1) Γνωρίζομεν ἄλλωστε, ὅτι ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ἐνός καθαρῶν ὑγροῦ εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας καὶ δέν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ποσότητα αὐτοῦ.



συνυπάρχουν τὰ δύο ὑγρά εἰς χωριστάς φάσεις.

Ἐάν δεχθῶμεν ὅτι οἱ ἀτμοὶ ἑνὸς τοιούτου συστήματος, ὑπακούουν εἰς τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, τότε δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν σύστασιν αὐτῶν καὶ ἐπομένως καὶ τὴν σύστασιν τοῦ ἀποστάγματος, ὡς ἑξῆς:

Ἐστώσαν P_A καὶ P_B αἱ τάσεις τῶν ἀτμῶν τῶν ὑγρῶν A καὶ B εἰς καθάραν κατάστασιν καὶ N_A καὶ N_B τὰ μοριακὰ κλάσματα αὐτῶν εἰς τοὺς ἀτμούς τοῦ συστήματος A-B. Ὡς γνωστὸν τὰ μοριακὰ κλάσματα ὀρίζονται ὡς $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ καὶ $N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$, ὅπου n οἱ ἀντίστοιχοι ἀριθμοὶ γραμμομορίων εἰς τὸ μῖγμα.

Τὰ ὑγρά A καὶ B θεωροῦνται πρακτικῶς μὴ ἀναμίξιμα, ἔστω δέ P ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ συστήματος A-B. Τὰ P_A, P_B, P, N_A, N_B ἀναφέρονται εἰς τὴν ἴδιαν θερμοκρασίαν.

Διὰ τὸ σύστημα τοῦτο, συμφώνως πρὸς ὅσα ἐλέχθησαν, θὰ ἰσχύη ἡ σχέση:

$$P = P_A + P_B \quad (1)$$

Δι' ἐφαρμογῆς δέ τοῦ νόμου τοῦ Dalton, λαμβάνομεν:

$$P_A = N_A \cdot P$$

$$P_B = N_B \cdot P$$

Συνεπῶς ἡ σύστασις τῶν ἀτμῶν τοῦ A-B, δίδεται ἀπὸ τὴν σχέση:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

Ἐάν δέ n_A καὶ n_B εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τῶν A καὶ B ἀντιστοίχως εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, τότε ἐπειδὴ $\frac{N_A}{N_B} = \frac{n_A}{n_B}$,

θὰ ἰσχύη:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

Δεδομένου δέ ὅτι $n_A = \frac{W_A}{M_A}$, $n_B = \frac{W_B}{M_B}$ ὅπου W_A, W_B τὰ βάρη τῶν A καὶ B εἰς τοὺς ἀτμούς τοῦ A-B καὶ M_A, M_B τὰ μοριακὰ βάρη αὐτῶν, θὰ ἔχομεν:

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_B \cdot M_B} \quad (4)$$

Ἡ (4) μᾶς δίδει τὴν σύστασιν τῶν ἀτμῶν κατὰ βάρη καὶ συνεπῶς καὶ τὴν σύστασιν τοῦ ἀποστάγματος τοῦ συστήματος A-B.

Προφανῶς ὁ λόγος τῶν δύο συστατικῶν εἰς τὸ ἀπόσταγμα εἶναι σταθερὸς.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῶν ἀνωτέρω γίνεται εἰς τὴν ἀπό-

σταξιν μεθ' ὑδρατμῶν. Κατ' αὐτὴν μία οὐσία πρακτικῶς ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἔχουσα σχετικῶς ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως, δύναται νὰ ἀποσταχθῇ εἰς πολὺ χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν διὰ διαβιβάσεως ἀτμῶν ὕδατος διὰ μέσου αὐτῆς.

Τοῦτο ὁμοιάζει πρὸς τὴν ἀπόσταξιν τῆς ἐν λόγῳ οὐσίας ὑπὸ χαμηλὴν πρῆσιν. Βέβαια θεωρητικῶς, θὰ εἶχαμε ἐξ ἴσου καλὰ ἀποτελέσματα ἐάν, ἀντὶ νὰ διαβιβάσωμεν ἀτμούς ὕδατος, διὰ μέσου τῆς οὐσίας ὑποβάλαμεν εἰς ἀπόσταξιν μίγμα ὕδατος - οὐσίας, ὅμως τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὴν πράξιν.

Ἡ ἀπόσταξις μεθ' ὑδρατμῶν ἐφαρμόζεται διὰ τὸν καθαρισμὸν καὶ τὸν διαχωρισμὸν ὑγρῶν ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως, παρουσιάζουσα τὰ πλεονεκτήματα, ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων, ὅτι ἀποφεύγεται ἡ διάσπαισις τῶν οὐσιῶν λόγῳ ἀποφυγῆς ὑπερθερμάνσεώς των.

Μία ἄλλη ἐφαρμογὴ τῆς ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατμῶν εἶναι ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μοριακοῦ βάρους μὴ μιγνυομένων μετὰ τοῦ ὕδατος ὑγρῶν. Ἡ μέθοδος αὕτη ἐπινοεῖθεῖσα ὑπὸ τοῦ Küster, *στηρίζεται ἐπὶ τῶν κάτωθι:

Ἐάν ἐπιλύσωμεν τὴν σχέσιν (4) ὡς πρὸς τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς μετὰ τοῦ ὕδατος ἀποσταζούσης οὐσίας, θέτοντες ὅπου B τὸ H_2O , λαμβάνομεν:

$$M_A = \frac{P_{H_2O}}{P_A} \cdot \frac{V_A}{V_B} \cdot M_{H_2O} \quad (5)$$

Ἐπειδὴ δὲ $W_A = V_A \cdot d_A$ καὶ $W_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot d_{H_2O}$, ὅπου V_A , V_{H_2O} οἱ ὄγκοι τῆς οὐσίας A καὶ τοῦ H_2O εἰς τὸ ἀπόσταγμα καὶ d_A , d_{H_2O} αἱ πυκνότητες αὐτῶν ἀντιστοίχως εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀποστάγματος, ἔχομεν:

$$M_A = \frac{P_{H_2O}}{P_A} \cdot \frac{V_A \cdot d_A}{V_{H_2O} \cdot d_{H_2O}} \cdot M_{H_2O} \quad (6)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς μεθ' ὑδρατμῶν ἀποσταζούσης οὐσίας A, ἐάν μετρήσωμεν τοὺς ὄγκους V_A καὶ V_{H_2O} τῆς οὐσίας A καὶ τοῦ ὕδατος εἰς τὸ ἀπόσταγμα, καὶ ἐάν εἶναι γνωσταὶ αἱ πυκνότητες d_A καὶ d_{H_2O} διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. Ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ ὕδατος, P_{H_2O} , διὰ τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως, τοῦ συστήματος

* Ὁμολογουμένως ἡ μέθοδος δὲν εἶναι πάντοτε ἀρκετὰ ἀκριβῆς.



ὕπολογίζεται ἐκ πινάκων. Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῆς οὐσίας Α διὰ τὴν ἰδίαν θερμοκρασίαν ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως (1), ἥτοι:

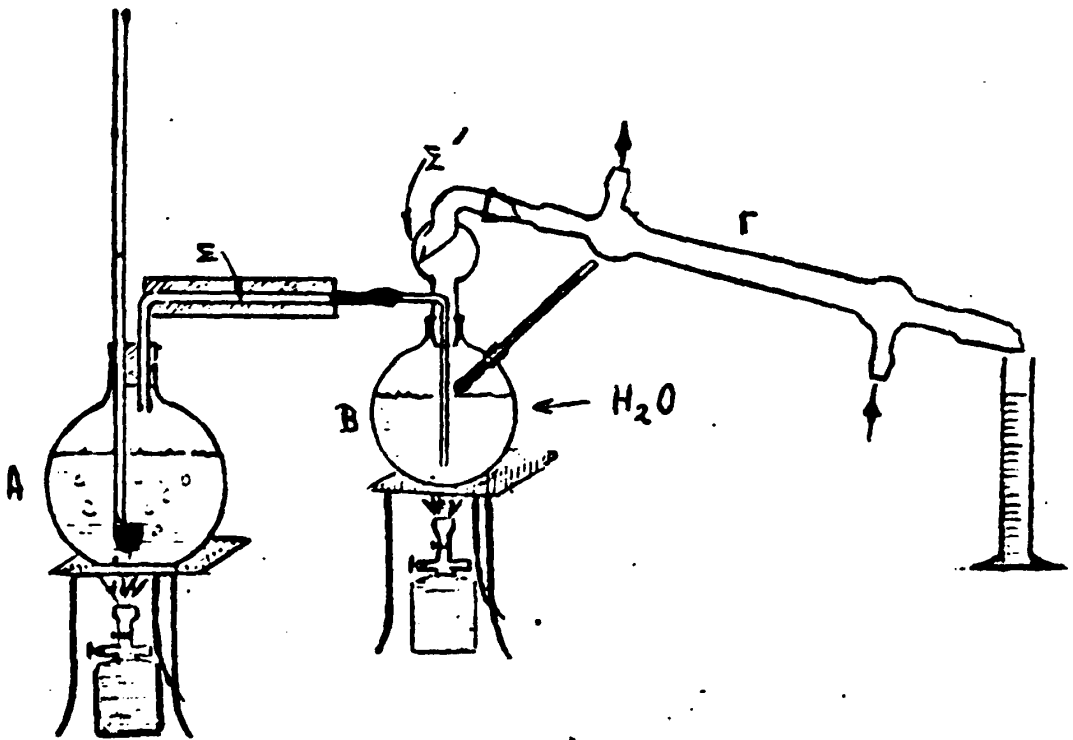
$$P_A = P - P_{H_2O}$$

ὅπου P ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ συστήματος οὐσίας - ὕδατος, ἡ ὅποια ἐπειδὴ ἔχομεν βρασμόν εἶναι ἴση πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν.

Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Ἡ συσκευή:

Ἡ χρησιμοποιουμένη συσκευή παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα (1). Αὕτη περιλαμβάνει:



Σχῆμα 1

1. Τὴν φιάλην (Α) ἐντὸς τῆς ὅποιας ζέεται ὕδωρ πρὸς παραγωγήν ρεύματος ὑδρατμῶν. Ὁ ἐντὸς τοῦ βραστήρος (Α) παραγόμενος ὑδρατμός διαβιβάζεται εἰς τὴν ὑπόλοιπον συσκευήν διὰ σωλῆνος (Σ) κεκαμένου κατ' ὀρθὴν γωνίαν, ὁ ὅποιος καλύπτεται ὑπὸ μονωτικοῦ ὑλικοῦ, διὰ τὴν ἀποφυγὴν τῆς συμπυκνώσεως τῶν ὑδρατμῶν ἐν τὸς αὐτοῦ.
2. Τὴν φιάλην (Β) ἐντὸς τῆς ὅποιας τίθεται ἡ ἐξεταζομένη



ούσια μετ' ολίγου ύδατος. Κατά κανόνα ή υπό απόσταξιν ούσια είναι είδικώς βαρυτέρα τοῦ ύδατος. Είς αὐτήν διαβιβάζεται διά τοῦ σωλήνος (Σ) ὁ ύδρατμός ἐκ τῆς (Α). Ὁ ἐντός τῆς (Β) παραγόμενος ἀτμός τοῦ μίγματος ύδατος - ούσιας, μεταφέρεται εἰς τόν ψυκτῆρα διά τοῦ σωλήνος (Σ'), ὁ ὁποῖος ἔχει τοιαύτην κατασκευήν ὥστε νά ἀποφεύγεται ή μεταφορά μετά τοῦ ἀτμοῦ καί σταγόνων τοῦ μίγματος.*

3. Τόν ψυκτῆρα (Γ)

4. Τρεῖς ὀγκομετρικούς κυλίνδρους τῶν 50 ml, διά τήν συλλογήν τριῶν ἀποσταγμάτων.

Ὁδηγίαι Ἐργασίας

Ἡ φιάλη (Α) πληροῦται μέ ύδωρ κατά τά 2/3 τοῦ ὄγκου αὐτῆς. Ἐντός τῆς φιάλης (Β) τίθενται 250 ml τῆς υπό ἐξέτασιν ούσιας καί 50 ml ἀπεσταγμένου ύδατος. Ἀπαραιτήτως προστίθενται εἰς ἐκάστην φιάλην καί ὀλίγοι κόκκοι πορώδους πορσελάνης, πυρῆνες βρασμοῦ ὀνομαζόμενοι, πρὸς ἀποφυγήν τῆς ἀποτόμου ἐκτινάξεως τοῦ περιεχομένου τῆς συσκευῆς, λόγω ὑπερθερμάνσεως, ὁπότε καί θά συνέβαιναν ἀτυχήματα.

Ἀφοῦ ἐλέγξωμεν τήν στεγανότητα τῆς συσκευῆς καί διαπιστώσωμεν ὅτι ή κυκλοφορία τοῦ ύδατος ἐντός τοῦ ψυκτῆρος γίνεται κανονικά, θέτομεν αὐτήν εἰς λειτουργίαν. Πρὸς τοῦτο θερμαίνομεν ἰσχυρά τήν φιάλην (Α) διά νά γίνῃ βρασμός τοῦ ἐντός αὐτῆς ύδατος καί νά παραχθῆ ρεῦμα ύδρατμῶν, συγχρόνως δέ θερμαίνομεν ἀσθενέστερα τήν φιάλην (Β). Ἡ ἀρχική αὕτη θέρμανσις τῆς (Β) ἐπιβάλλεται πρὸς ἀποφυγήν τῆς συμπυκνώσεως ἐντός αὐτῆς τῶν ἐκ τῆς (Α) προερχομένων ύδρατμῶν, ὁπότε εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν δέν θά ἀπέσταζε τό σύστημα. Ἐάν συμβαίῃ τοιαύτη συμπύκνωσις, παρατηρεῖται ἀνύψωσις τῆς στάθμης τοῦ μίγματος ἐντός τῆς (Β).

Πρέπει ὅμως νά ἀποφύγωμεν καί τήν ὑπερθερμάνσιν τῆς (Β), διότι ἄλλως τό ἐντός αὐτῆς ὑγρόν μίγμα θά ἀποστάξῃ χωρίς νά ἀναμιχθῆ μέ τούς ἐκ τῆς (Α) ύδρατμούς, λαμβάνον θερμότητα

* Τό ὑάλινον τοῦτο ἐξάρτημα ὀνομάζεται " ἐπίθεμα ἀποστάξεως μεθ' ύδρατμῶν".



μόνον ἐκ τῆς πηγῆς, καί ὄχι καί ἐκ τοῦ ρεύματος ἀτμῶν, μέ ἀποτέλεσμα ἢ ἀπόσταξις νά μή γίνεται κανονικά καί νά ἔχωμεν ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν θά παρατηρούσαμεν ταπεινώσιν τῆς στάθμης τοῦ ὑγροῦ ἐντός τῆς (B).

Διά νά ἀποφύγωμεν τάς ἀνωτέρω δυσκολίας τάς προερχόμενας ἐκ τῆς ἐλλιποῦς ἢ ὑπερβολικῆς θερμάνσεως τῆς φιάλης (B), καλύπτομεν αὐτήν διά μονωτικοῦ ὑλικοῦ εὐθύς μόλις λάβομεν τάς πρῶτας σταγόνας τοῦ ἀποστάγματος, ἀφοῦ προηγουμένως διακόψωμεν τήν θέρμανσιν αὐτῆς. Μέ μονωτικό ὑλικό καλύπτομεν ἐπίσης καί σωλήνα (Σ'). Ἡ τοιαύτη κάλυψις γίνεται διά νά ἐλαττώσωμεν τάς ἀπωλείας θερμότητος εἰς τήν φιάλην (B), ὥστε νά μή ἀπαιτεῖται ἐξωτερική θέρμανσις αὐτῆς. Μετά τήν μόνωσιν τῆς (B) ἡ ἀπόσταξις προχωρεῖ πλέον κανονικά καί τό σύστημα λαμβάνει θερμότητα μόνον ὑπό τοῦ ρεύματος ὑδρατμῶν. Ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται σταθερά καθ' ὅλην τήν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως, ἐφ' ὅσον εἴμεθα πλέον ἀπηλλαγμένοι ἀπό φαινόμενα ὑπερζέσεως καί ἡ στάθμη τοῦ ὑγροῦ ἐντός τῆς (B) παραμένει σχεδόν σταθερά.

Διά νά ἔχωμεν ἀκριβεῖς ἐνδείξεις εἰς τό θερμόμετρον, πρέπει ἡ λεκάνη τοῦ ὑδραργύρου νά εὐρίσκεται εἰς τήν ἀέριον φάσιν.

Συλλέγομεν τρία ἀποστάγματα, εἰς τούς τρεῖς ὀγκομετρικούς κυλίνδρους τῶν 50 ml, φροντίζοντες ὥστε ἡ ποσότης ἐκάστου δειγματος νά μή ὑπερβαίνει τά 50 ml.

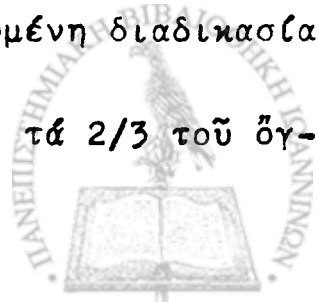
Σημειοῦμεν τήν ἐνδειξιν τοῦ θερμομέτρου κατά τήν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως καθώς καί τήν τιμήν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως, τήν ὅποیان λαμβάνομεν ἐκ τοῦ βαρομέτρου.

Διόρθωσις τῶν ἐνδείξεων τοῦ θερμομέτρου.

Τό χρησιμοποιούμενον εἰς τήν συσκευήν θερμόμετρον, ἐνδέχεται νά μή εἶναι ἀκριβές. Ἐπειδή ὁμως πρέπει νά προσδιορίσωμεν τό σημεῖον ζέσεως τοῦ μίγματος μέ ἀρκετήν ἀκρίβειαν, διά νά ἔχωμεν ἱκανοποιητικά ἀποτελέσματα, διά τοῦτο ἀπαιτεῖται ἔλεγχος καί διόρθωσις τοῦ θερμομέτρου.

Ὁ ἔλεγχος αὐτός συνήθως προηγεῖται τῆς ἀποστάξεως τοῦ μίγματος οὐσίας - ὕδατος. Ἡ πρὸς τοῦτο ἀπαιτουμένη διαδικασία ἔχει ὡς ἐξῆς:

θέτομεν ἐντός τῆς φιάλης (A) ὕδωρ μέχρι τά 2/3 τοῦ ὄγ-



κου της καί εντός τῆς φιάλης (B) περίπου 300 ml ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Ἀπαραιτήτως προσθέτομεν καί ὀλίγους πυρήνας βρασμοῦ εἰς ἐκάστην φιάλην. Θέτομεν τήν συσκευήν εἰς λειτουργίαν, θερμαίνοντες ἰσχυρά τήν φιάλην (A) καί ἀσθενέστερα τήν (B).

Ὅταν ἀρχίσουν νά ἐξέρχονται αἱ πρῶται σταγόνες ἀποστάγματος, ἀπομακρύνομεν τόν λύχνον ἀπό τήν φιάλην (B) καί καλύπτομεν αὐτήν διά μονωτικοῦ ὑλικοῦ. Κατ'αὐτόν τόν τρόπον ἐπιτυγχάνομεν ὁμαλόν βρασμόν τοῦ ὕδατος εἰς τήν φιάλην (B), μέ ἀποτέλεσμα ἡ ἀπόσταξις νά γίνεται μέ κανονικόν ρυθμόν καί καθ' ὅλην τήν διάρκειαν αὐτῆς ἡ ἔνδειξις τοῦ θερμομέτρου νά διατηρηῆται σταθερά. Ἡ ἔνδειξις αὕτη μᾶς δίδει τό σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος ὑπό τήν ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν, ἡ ὁποία ἐπικρατεῖ κατά τήν στιγμὴν τελέσεως τοῦ πειράματος.

Ἐκ πινάκων ὅμως, οἱ ὁποῖοι μᾶς δίδουν τὰς τάσεις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος εἰς τὰς διαφόρους θερμοκρασίας, δυνάμεθα νά εὐρωμεν τό ἀκριβές σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος διά τήν τιμὴν αὐτῆς τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως. Ἐάν ἡ ἐκ τῶν πινάκων ληφθεῖσα τιμή, συμπίπτει μέ τήν εὐρεθεῖσα διά τοῦ πειράματος, τότε τό θερμομέτρον εἶναι ἀκριβές. Ἄλλως ἀπαιτεῖται διόρθωσις τῶν ἐνδείξεων αὐτοῦ, ἡ ὁποία δύναται νά γίνη ὡς ἑξῆς:

Ἐστω ὅτι ἡ βαρομετρικὴ πίεσις κατά τήν στιγμὴν τελέσεως τοῦ πειράματος εἶναι 721 mmHg. Ἐκ τῶν πινάκων εὐρίσκομεν ὅτι ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος εἶναι 721 mmHg, ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ εἶναι 98,5°C. Ἄρα ὑπό πίεσιν 721 mmHg, τό ἀκριβές σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος εἶναι 98,5°C. Ἐστω ὅμως ὅτι τό διά τοῦ πειράματος εὐρεθέν σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος εἶναι 97,5°C. Τότε, εὐρίσκομεν τόν συντελεστήν διορθώσεως τοῦ θερμομέτρου, ὡς ἑξῆς:

97,5°C ἀντιστοιχοῦν εἰς 98,5°C ἀκριβοῦς θερμομέτρου

1°C

x,

$$x = \frac{98,5}{97,5} = 1,01$$

Ἡ τιμή 1,01 εἶναι ὁ συντελεστής διορθώσεως τοῦ θερμομέτρου. Ἐπὶ τόν συντελεστήν αὐτόν πρέπει νά πολλαπλασιασθῇ ἐκάστη ἔνδειξις τοῦ θερμομέτρου διά νά μετατραπῇ εἰς ἔνδειξιν



ἀκριβοῦς θερμομέτρου.

Ὁ τρόπος αὐτός διορθώσεως τοῦ θερμομέτρου δέν εἶναι ἀπολύτως ὀρθός. Κανονικά ἔπρεπε νά γίνη ἔλεγχος καί τοῦ μηδενός αὐτοῦ, δηλαδή ἔπρεπε νά εὔρεθῇ ἐξ ἐν εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ τηχομένου πάγου δεικνύει τήν ἀναμενομένην τιμήν καί ἐν συνεχείᾳ νά γίνη διόρθωσις αὐτοῦ κατά τόν γνωστόν ἐκ τῆς φυσικῆς τρόπον. Ὅμως διὰ τήν στενήν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, δηλαδή διὰ τήν περιοχὴν μεταξύ 100°C - 90°C , εἰς τήν ὁποίαν θά ἐργασθῶμεν ἰσχύει μέ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν ὁ ἀναφερθεὶς τρόπος διορθώσεως.

Γ' ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Καταρτιζομεν πίνακα μετρήσεων καί θέτομεν εἰς αὐτόν τάς τιμάς τῶν ὀγκῶν οὐσίας καί ὕδατος, τάς ὁποίας λαμβάνομεν ἐξ ἐκάστου ἀποστάγματος. Ἐπίσης σημειοῦμεν καί τά λοιπά ἀπαραίτητα δεδομένα, P_{atm} , πυκνότητες καί σημεῖα ζέσεως.

Π Ι Ν Α Κ Ε Μ Ε Τ Ρ Η Σ Ε Ω Ν

Ἀποστάγματα	Ὅγκος ὕδατος V_{H_2O} ml	Ὅγκος οὐσίας $V_{οὐσ}$ ml	$\frac{V_{οὐσ}}{V_{H_2O}}$
I	α_1	β_1	β_1/α_1
II	α_2	β_2	β_2/α_2
III	α_3	β_3	β_3/α_3
Μέσος ὄρος τῶν $-\frac{\beta_1}{\alpha_1}$, $-\frac{\beta_2}{\alpha_2}$ καί $-\frac{\beta_3}{\alpha_3}$; $M.O = \left(-\frac{\beta}{\alpha}\right)_m$			

Βαρόμετρον: $P_{atm} =$ mmHg

Τάσις ἀτμῶν $H_2O = P_{atm}$, εἰς $^{\circ}\text{C}$ (ἐκ πινάκων).

Σημεῖον ζέσεως ὕδατος:

Ἀδιόρθωτον: $^{\circ}$ θερμομέτρου. Ὄρθόν: $^{\circ}\text{C}$



Συντελεστής διορθώσεως θερμομέτρου Σ.Δ. =

σημείον ζέσεως μίγματος

Άδιόρθωτον: °θερμομέτρου. °ορθόν \times Σ.Δ. = °C.

Τάσις ατμών H_2O εἰς (ὄρθον σημ. ζέσεως μίγματος) $P_{H_2O} =$

Τάσις ατμών ούσας εἰς $P_{\text{ούσας}} = P_{\text{atm}} - P_{H_2O} =$

Πυκνότητες εἰς °C, $d_{H_2O} =$, $d_{\text{ούσας}} =$

Μορ. Βάρος ούσας $M_{\text{ούσας}} =$

Μορ. Βάρος ούσας θεωρητικόν =

διαφορά :

Σφάλμα $\%$ ἐπὶ τῆς θεωρητικῆς τιμῆς.

Ὡς εἴπομεν τὸ μοριακὸν βάρος τῆς ἐξεταζομένης ούσας θὰ ὑπολογισθῇ δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου (6) :

$$M_{\text{ούσας}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{\text{ούσας}}} \cdot \frac{V_{\text{ούσας}} \cdot d_{\text{ούσας}}}{V_{H_2O} \cdot d_{H_2O}} \cdot M_{H_2O}$$

Τὰ $d_{\text{ούσας}}$, d_{H_2O} διὰ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀποστάγματος δίδονται ἐκ τῶν προτέρων. Ἡ P_{H_2O} διὰ τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως τοῦ συστήματος εὐρίσκεται ἐκ πινάκων. Ἡ $P_{\text{ούσας}}$ διὰ τὴν θερμοκρασίαν ὑπολογίζεται, ὡς ἤδη ἐλέχθη, ἐκ τῆς σχέσεως $P_{\text{ούσας}} = P - P_{H_2O}$ ὅπου P ἡ τάσις ατμῶν τοῦ συστήματος, ἡ ὅποια, ἐπειδὴ ἔχομεν βρασμόν, ἰσοῦται πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πῆσιν.

Εἰς τὸν τύπον (6), ὡς τιμὴ τοῦ λόγου $V_{\text{ούσας}}/V_{H_2O}$ λαμβάνεται ὁ μέσος ὅρος τῶν τριῶν τιμῶν αὐτοῦ, ἦτοι τὸ $(\beta/\alpha)_m$.



36. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΕΥΤΗΚΤΙΚΑ

Μίγμα εκ δύο ούσιων, A και B, υπό δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν συνίσταται τὸ πολὺ ἐκ δύο * φάσεων, ἡ φύσις τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τῶν A καὶ B (δηλ. στερεά, ὑγρά, χημικῶς ἀδρανῆ κλπ) καὶ ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως.

Ἐπί παραδείγματι δύο ὑγρά οὐσίαι εἶναι δυνατόν νά εἶναι ἀμοιβαίως πλήρως ἀναμίξιμοι (ὡς τὸ ὕδωρ καὶ τὸ οἶνὸπνευμα) ὅποτε σχηματίζουν μίαν φάσιν, ἢ οὐδόλως ἀναμίξιμοι (ὕδωρ καὶ ἐλαϊδλαδον) ὅποτε σχηματίζουν δύο φάσεις εἰς οἵανδήποτε ἀναλογίαν ἀναμιγνυόμεναι. Τὸ ὕδωρ καὶ τὸ NaCl θὰ σχηματίσουν εἴτε μίαν φάσιν (διάλυμα) ἢ δύο (κεκορ. διάλυμα + κρύσταλλοι NaCl) ἢ καὶ τρεῖς ἐάν ἡ θερμοκρασία εἶναι κάτω τοῦ 0°C (πάγος + κρύσταλλοι NaCl + κεκορ. διάλυμα). Ὁ ἀριθμὸς δηλ. καὶ ἡ φύσις τῶν φάσεων ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὴν ἀναλογίαν ὑπὸ τὴν ὅποیان εὐρίσκονται τὰ δύο συστατικά.

Ἐκ τῶν πολλῶν δυνατῶν περιπτώσεων εἰς τὴν παροῦσαν ἀσκησιν ἐνδιαφερόμεθα μόνον διὰ τὴν μελέτην τῶν φάσεων μεταξὺ δύο συστατικῶν τὰ ὅποια εἰς συνήθη θερμοκρασίαν εἶναι στερεά. Συγκεκριμένως θέλομεν νά διαπιστώσωμεν τί φάσεις σχηματίζουν μίγματα ἐξ αὐτῶν διαφόρου συστάσεως, ἐάν τακοῦν καὶ ἀφεθοῦν πρὸς βραδεῖαν ψῦξιν μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Δόγω τῆς βραδύτητος τῆς φύξεως, αἱ ἀποχωριζόμεναι ἐκ τοῦ ὑγροῦ τήγματος στερεὰ φάσεις εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν, εὐρίσκονται εἰς ἰσορροπίαν μετὰ τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Εἶναι εὐνόητον ὅτι εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν φαινομένων ἀνήκει καὶ ὁ σχηματισμὸς μεταλλικῶν κραμάτων.

Ἡ κυριωτέρα μέθοδος ἐρεύνης τῆς ἰσορροπίας ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως τῶν μιγμάτων εἶναι ἡ καλουμένη θερμικὴ ἀνάλυσις.

Ἡ θερμικὴ ἀνάλυσις συνίσταται εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτητος, μετὰ τῆς ὁποίας τὸ τετηκὸς σύστημα ψύχεται μέχρι τελείας στερεοποιήσεως αὐτοῦ.

Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν ἀποψύξεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς διαλυτότητος τῶν στερεῶν φάσεων τῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τοῦ συστήματος, ἐκ τῆς ἰκανότητος τῶν συστατικῶν νά σχηματίζουν

* κατὰ τὸν κανόνα τῶν φάσεων $F+P=C+2$

μικτούς κρυστάλλους και εκ της ικανότητός των να σχηματίζουν χημικήν ένωσιν κλπ.

Ένταῦθα θά περιορισθῶμεν εἰς τὴν παρακολούθησιν καὶ μελέτην τῶν καμπυλῶν ἀποψύξεως δυαδικοῦ συστήματος, τὰ συστατικά τοῦ ὁποῖου δέν εἶναι εἰς θέσιν νά σχηματίσουν μικτούς κρυστάλλους ἢ χημικήν ένωσιν.

Πειραματικόν μέρος

Ὡς συστατικά τοῦ πρὸς μελέτην δυαδικοῦ συστήματος ἔστωσαν τό ναφθαλίνιον (Α) καὶ τό βενζοϊκόν ὀξύ (Β). Ἐντός ἑπτά δοκιμαστικῶν σωλῆνων διαστάσεων 3 x 20 cm φέρομεν περί τά 50 ἕως 60 gr ἐκ τῶν ἀνωτέρω συστατικῶν (Α) καὶ (Β) εἰς τρόπον ὥστε νά ἔχωμεν τοὺς κατωτέρω συνδυασμούς.

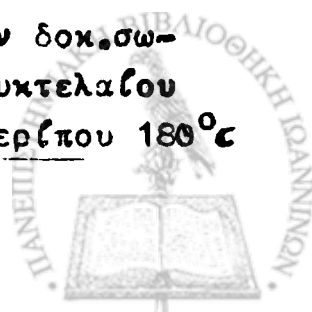
1.	-----	, βενζοϊκόν ὀξύ 100 %
2.	Ναφθαλίνιον 10 %	, βενζοϊκόν ὀξύ 90 %
3.	Ναφθαλίνιον 30 %	, βενζοϊκόν ὀξύ 70 %
4.	Ναφθαλίνιον 50 %	, βενζοϊκόν ὀξύ 50 %
5.	Ναφθαλίνιον 70 %	, βενζοϊκόν ὀξύ 30 %
6.	Ναφθαλίνιον 90 %	, βενζοϊκόν ὀξύ 10 %
7.	Ναφθαλίνιον 100 %	, -----

Ἐντός τοῦ μεγματος ἐκάστου σωλῆνος φέρεται βυθισμένον τό ἄκρον θερμομέτρου καταλλήλου περιοχῆς καὶ ἀκριβεῆς.

Τήκομεν τὰ μεγματα διαδοχικῶς καὶ παρακολουθοῦμεν τὴν ταχύτητα πτώσεως τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν φθῆσιν των εἰς περιβάλλον σταθερᾶς θερμοκρασίας.

Ἡ μέθοδος θερμάνσεως πρὸς τῆξιν ἐνός μεγματος οὐσιῶν δέν εἶναι πάντοτε ἀπλή. Ἀπλή εἶναι π.χ. ἡ τῆξις ἐνός μεταλλικοῦ κράματος, ἡ ὁποία δόναται νά γίνῃ ἐντός κοινοῦ χωνευτηρίου ἄνευ προφυλάξεων. Ἡ τῆξις ὁμως οὐσιῶν ὡς ἡ ναφθαλίνη καὶ τό βενζοϊκόν ὀξύ πρέπει νά γίνεται εἰς κλειστά δοχεῖα, διότι αἱ οὐσῖαι αὐταὶ ἔχουν μεγάλην τάσιν ἐξαχνώσεως πρὸς παντός ἐάν θερμανθοῦν.

Ἡ ἀσφαλεστέρα μέθοδος εἶναι νά ἐμβαπτίζομεν τὸν δοκ. σωλῆνα μετὰ τοῦ στερεοῦ μεγματος ἐντός λουτροῦ ἐξ ὀρυκτελαίου ἢ ἐκ γλυκερίνης εὐρισκομένου ἤδη εἰς θερμοκρασίαν περίπου 180°C



Ἡ ἀπλουστέρα ὁμως μέθοδος εἶναι ἡ ἀπ' εὐθείας θερμανσις τοῦ σωλήνος εἰς τὸν ἀέρα μετὰ προσοχῆς διὰ φλογός ἐκ λύχνου οἴνοπνεύματος ἢ ὑγραερίου. Ὁ σωλήν μετὰ τοῦ μεγματος καὶ τοῦ ἐν αὐτῷ θερμομέτρου ἀναρτᾶται εἰς κατάλληλον ὕψος καὶ θερμαίνεται οἰά μικρᾶς φλογός μέχρι θερμοκρασίας ὄχι πλέον τῶν 20°C ἄνω τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν ὁποίαν ἐμφανίζονται οἱ πρῶτοι κρυστάλλοι. κατόπιν ἀπομακρυνόμεν τὸν λύχνον καὶ ἀφήνομεν τὸ τετηγμένον μεῖγμα ἀνηρτημένον εἰς τὴν ἰδίαν θέσιν. Ἀμέσως σημειῶνομεν τὴν θερμοκρασίαν ἀνά $1/2$ λεπτὸν (διὰ κοινοῦ ὥρολογίου χειρὸς) μέχρι σχεδὸν τῆς θερμοκρασίας τοῦ δωματίου.

κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ψύξεως ἐνὸς μεγματος καὶ πρὸς ἐξοικονομήσιν χρόνου θέτομεν τὸν λύχνον κάτω ἐνὸς ἄλλου μεγματος ἀνηρτημένου κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον, ὥστε τοῦτο νὰ εὐρεθῇ ἤδη τετηγμένον εὐθὺς ὡς περατωθῇ ἡ παρακολούθησις τῆς ψύξεως τοῦ προηγουμένου.

Ἐκ τῶν σημειωθειῶν τιμῶν θερμοκρασίας καταστρώνομεν τὰς καμπύλας θερμοκρασία-χρόνος καὶ σημειοῦμεν ἐπ' αὐτῶν τὰς τιμὰς θερμοκρασίας αἱ ὁποῖαι παραμένουν σταθεραὶ ἐπ' ὀλίγον ἢ ἐπὶ πολλόν, ὡς εἰς τὰ σχ. 1, 2 καὶ 3, ὡς καὶ τὰς θερμοκρασίας ἀποτόμου μεταβολῆς τῆς ταχύτητος ψύξεως, ὡς ἡ θ_2 τοῦ σχ. 3.

Αἱ καμπύλαι ἀποψύξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν εἶναι ὡς τὰ διαγράμματα 1 καὶ 2. Τὴν ἰδίαν μορφήν ὡς θὰ εἶδωμεν κατωτέρω ἔχει καὶ ἡ καμπύλη ἀποψύξεως τοῦ συνόλου 5. Αἱ ὑπόλοιποι καμπύλαι ἀποψύξεως εἶναι ὡς τὸ διάγραμμα 3.

Ὡς ἐκ τῶν διαγραμμάτων 1 καὶ 2 φαίνεται, αἱ καμπύλαι ἀποψύξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν εἶναι συνεχεῖς μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν θ_1 καὶ θ_2 . Εἰς τὴν θερμοκρασίαν θ_2 ὁμως, εἰς τὴν ὁποίαν ἄρχεται ἡ κρυστάλλωσις τῶν καθαρῶν οὐσιῶν, αἱ καμπύλαι μεταβάλλουν ἀποτόμως κλίσιν, καθιστάμεναι μετ' ὀλίγον παράλληλοι πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων. Τὸ γεγονός τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν ἐλευθερουμένην λανθάνουσαν θερμότητα πήξεως, ἣτις ἀντισταθμίζει τὴν ἀπώλειαν τῆς θερμότητος ἐκ τοῦ σωλήνος πρὸς τὸ περιβάλλον. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν θ_3 αἱ καμπύλαι παύουν νὰ εἶναι παράλληλοι πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων μεταβάλλουσαι καὶ πάλιν κλίσιν. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἔχει συντελεσθῇ ἡ κρυστάλλωσις τῶν οὐσιῶν καὶ ἡ ὑγρὰ των φάσις ἔχει ἐξαφανισθῇ τελείως. Ἐκεῖθεν καὶ ἔως ὅτου ἐγγίσωμεν τὴν θερμοκρασίαν θ_4 τοῦ περιβάλλοντος αἱ καμπύλαι γίνονται πάλιν συνεχεῖς μέ ἐκθετικὴν ἀπόσβεσιν.

Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ καμπύλαι δέν ἔχουν τήν αὐτήν κλίσιν μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν θ_1 , θ_2 καί θ_3 , θ_4 . Συγκεκριμένως ἡ κλίσις τῶν τμημάτων θ_1 , θ_2 εἶναι μεγαλυτέρα τῆς τοιαύτης τῶν θ_3 , θ_4 . Τοῦτο προκύπτει ὡς συνέπεια τῆς ταχύτητος ἀποφύξεως τῶν οὐσιῶν, πρὸς τήν ὁποίαν ἡ κλίσις εἶναι ἀνάλογος.

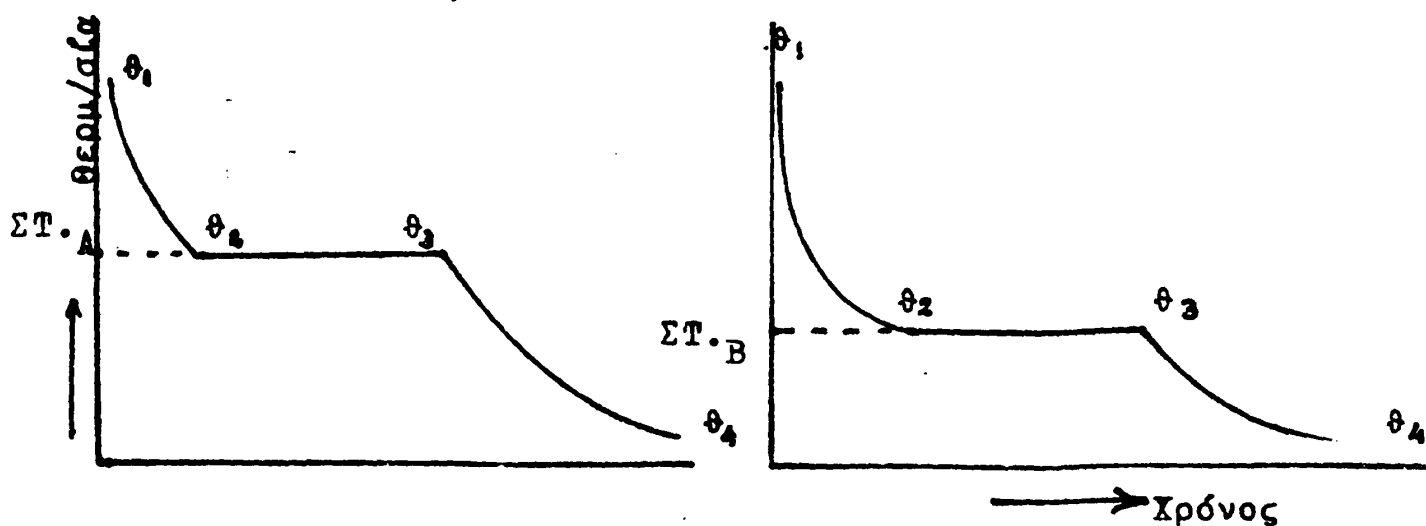
Συμφώνως δέ πρὸς τόν νόμον φύξεως τοῦ **Newton** ἡ ταχύτης ἀποφύξεως τῶν οὐσιῶν εἶναι ἀνάλογος πρὸς τήν διαφοράν θερμοκρασίας τούτων ἀπό τῆς τοῦ περιβάλλοντος.

Συνεπῶς, ἡ ταχύτης ἀποφύξεως τῶν οὐσιῶν, κατ'ἀκολουθίαν δέ καί ἡ κλίσις τῶν καμπύλων των ἀρχικῶς μὲν εἶναι μεγάλαι, εἰς τό τέλος ὅμως γίνονται μικρότεροι, λόγω τῆς ἐλαττώσεως τῆς διαφορᾶς θερμοκρασίας των ἀπό τῆς τοῦ περιβάλλοντος.

Ἡ μορφή τῶν καμπυλῶν ἀποφύξεως τῶν διαγραμμάτων 1 καί 2 ἀποτελεῖ κριτήριον διά τό ἀπό χημικῆς ἀπόψεως ἐνιαῖον τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας.

Εἰς τήν περίπτωσιν ἀποφύξεως τήγματος δυαδικοῦ συστήματος, συνδιασμοί 2,3,4, καί 6, ὡς ἐκ τοῦ διαγράμματος 3 φαίνεται, ἡ καμπύλη θερμοκρασίας - χρόνου βάλνει ὁμοιομόρφως μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν θ_1 καί θ_2 . Εἰς τήν θερμοκρασίαν θ_2 ἡ καμπύλη ἀλλάσσει ἀποτόμως κλίσιν χωρίς ὅμως νά γίνηται παράλληλος πρὸς τόν ἄξονα τῶν χρόνων. Εἰς τήν θερμοκρασίαν αὐτήν ἄρχεται ἡ ἐμφάνις στερεᾶς φάσεως, ἡ ὁποία εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἀποτελεῖται ἐκ τοῦ ἐνός καθαροῦ συστατικοῦ μόνον. Ποῖον ἐκ τῶν δύο συστατικῶν τοῦ συστήματος ἄρχεται πρῶτον ἀποβαλλόμενον, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀρχικῆς ποσοτικῆς συστάσεως τοῦ τετηγμένου συστήματος καί ἐκ τῆς σχετικῆς διαλυτότητος τῶν δύο συστατικῶν εἰς τήν ὑγράν φάσιν. Ἄς ὑποθέσωμεν ὅμως ὅτι τό σύστημα καθίσταται κεκορεσμένον εἰς τήν θ_2 ὡς πρὸς τό συστατικόν (Α), τό ὁποῖον οὐτω ἄρχεται κρυσταλλούμενον. Λόγω ἀποβολῆς μέρους τοῦ (Α) ἡ ὑγρά φάσις ἀποκτᾶ μεγαλυτέραν συγκέντρωσιν ὡς πρὸς τό συστατικόν (Β), ὅποτε, ὡς ἐκ τῆς κρυσκοπίας προβλέπεται, ἐπέρχεται ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως τοῦ μίγματος. Καθώς ὅμως ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος πίπτει, ἡ διαλυτότης τοῦ (Α) γίνεται

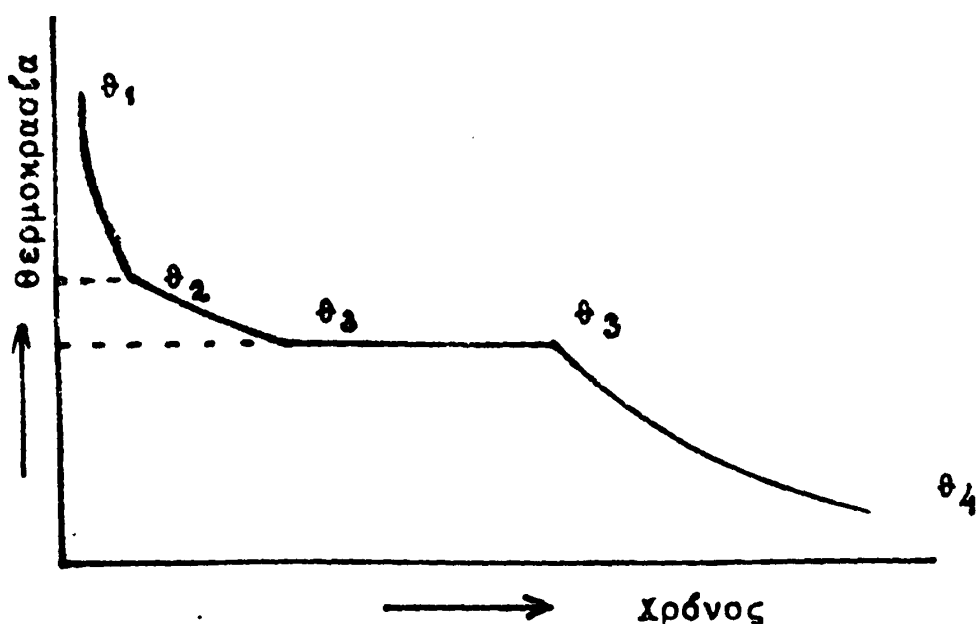




Σχ.1

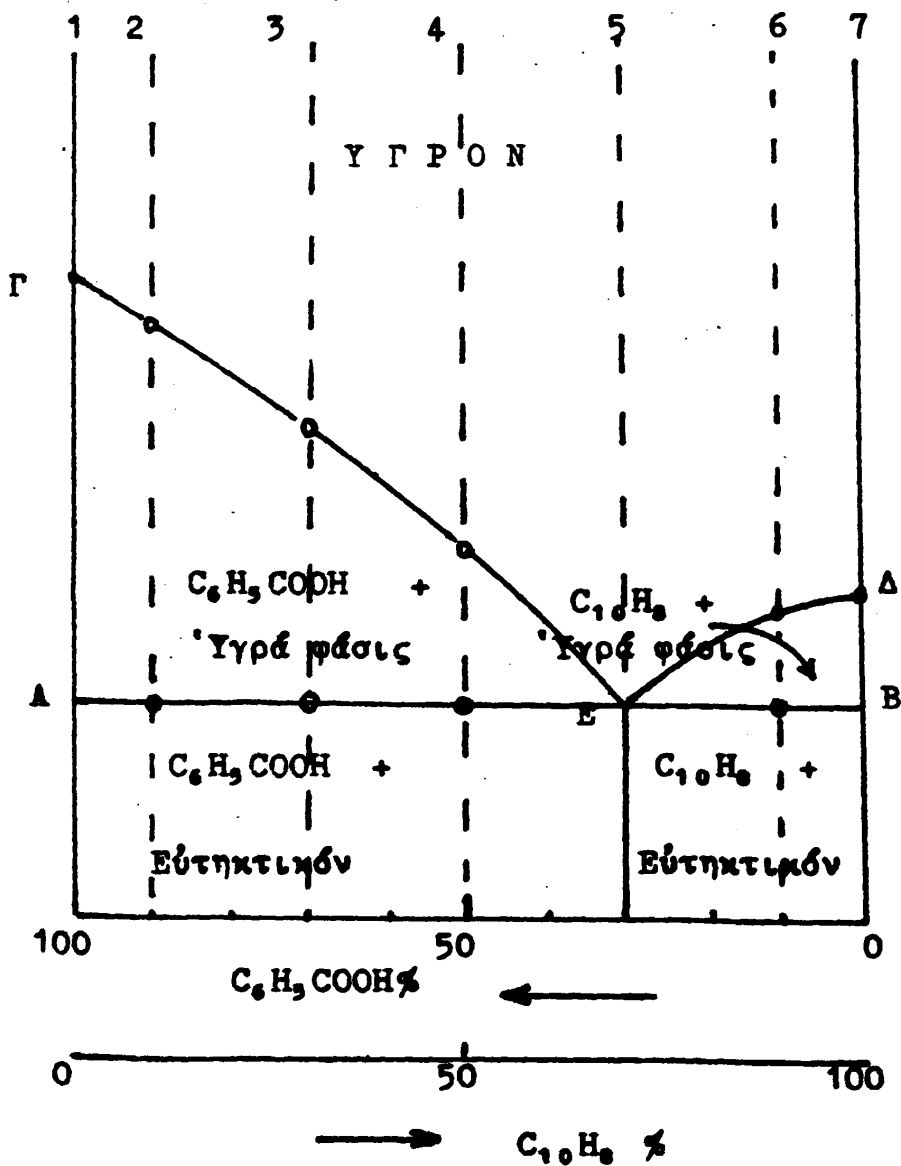
Σχ.2

Καμπύλαι ψύξεως καθαρῶν οὐσιῶν
(διαφέρουν μόνον ὡς πρὸς τὰ σημεία
τήξεως Σ.Τ.Α καὶ Σ.Τ.Β).



Σχ.3. Καμπύλη ψύξεως διμεροῦς μείγματος τυχούσης συστάσεως.
θ₂: σημ. τήξεως
θ₃: εὐτηκτική

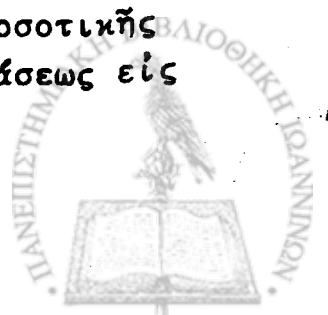
ἀκόμη μικροτέρα, μέ ἀποτέλεσμα νά κρυσταλλοῦται καὶ νέα ποσότης ἐξ αὐτοῦ. Ἡ διαδικασία αὕτη συνεχίζεται, ἕως ὅτου ἡ ὑγρὰ φάσις εἰς τὴν θερμοκρασίαν θ₃ καταστῆ κεκορεσμένη καὶ ὡς πρὸς τὸ συστατικόν (B). Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ κρυστάλλωσις τῶν δύο συστατικῶν (A) καὶ (B) ἐπιτελεῖται συγχρόνως καὶ μάλιστα εἰς



Σχ.4. Διάγραμμα Φάσεων διμερούς συστήματος σχηματίζοντος άπλοῦν εύτηκτικόν.

τοιαύτην αναλογίαν, ὡς ἡ αναλογία τῶν συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τὴν στιγμὴν ποῦ ἤρχισεν ἡ ἀποβολὴ τοῦ συστατικοῦ (B). Ἡ καμπύλη ἐνταῦθα καθίσταται παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων, ἡ θερμοκρασία δηλαδὴ παραμένει σταθερά, μέχρις ὅτου στερεοποιηθῇ ὁλόκληρος ἡ μάζα τοῦ μίγματος.

Τὸ παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων τμῆμα τοῦ διαγράμματος 3 ἀποτελεῖ κριτήριον διὰ τὸ ἐνιαῖον τῆς ποσοτικῆς συστάσεως τῆς ὑγρᾶς καὶ τῆς ἀποβαλλομένης στερεᾶς φάσεως εἰς τὸ τμῆμα τοῦτο τῆς καμπύλης.



Ἐάν ἐπομένως ἐξ ἀρχῆς παρασκευάσωμεν τό σύστημα οὕτως, ὥστε τά συστατικά του νά ἔχουν τήν ἀναλογίαν τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἰς τήν θερμοκρασίαν θ_3 , τότε τό τμήμα $\theta_2 \theta_3$ τῆς καμπύλης ἀποφύξεως δέν ἐμφανίζεται καί τό μίγμα συμπεριφέρεται ὡς ἑνιαία οὐσία. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν προφανῶς ὑπάγεται καί ἡ καμπύλη ἀποφύξεως τοῦ συνδυασμοῦ 5. Ἐπειδή δέ τό μίγμα εἰς τήν καθωρισμένην αὐτήν ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν του ἔχει τό χαμηλότερον σημεῖον πήξεως ἔναντι οἰασδῆποτε ἄλλης ἀναλογίας, καλεῖται εὐτηκτικόν. Ἡ ἀναλογία τῶν δύο συστατικῶν εἰς τό εὐτηκτικόν μίγμα καλεῖται εὐτηκτική καί ἡ θερμοκρασία πήξεως τοῦ εὐτηκτικοῦ εὐτηκτικόν σημεῖον.

Εἶδομεν, λοιπόν, ὅτι ἡ καμπύλη ἀποφύξεως τοῦ εὐτηκτικοῦ μίγματος εἶναι ἡ αὐτή μέ τήν καμπύλην ἀποφύξεως ἑνιαίας οὐσίας. Ὅτι ὁμως δέν πρόκειται περί ἐνώσεως ἐκ τῶν δύο συστατικῶν, ἀποδεικνύεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ σύστασις τοῦ εὐτηκτικοῦ ἐξαοτᾶται ἐκ τῆς ἐξωτερικῆς πιέσεως καί ἡ μικροσκοπική ἐξέτασις προδίδει τόν μικροετερογενῆ αὐτοῦ χαρακτήρα. Τό εὐτηκτικόν συνίσταται ἐκ διαδοχικῶν μικροσκοπικῶν στοιβάδων τῶν δύο καθαρῶν συστατικῶν του.

Ἐπί τῆ βάσει τῶν τιμῶν τῶν σημείων πήξεως τῶν συνδιασμῶν 1 ἕως 7 καί τῶν σημειωθεῶν σταθερῶν θερμοκρασιῶν εἰς τάς διαφορούς ἀναλογίας λαμβάνομεν τό διάγραμμα 4. Ἐξ αὐτοῦ φαίνεται σαφῶς ὅτι διά περιεκτικότητας εὐρισκομένης ἀριστερά τοῦ εὐτηκτικοῦ ἀποχωρίζεται ἐκ τῆς ὑγρᾶς φάσεως διά κρυσταλλώσεως βενζοϊκόν ὄξύ, διά περιεκτικότητας δέ δεξιᾶ τοῦ εὐτηκτικοῦ ἀποχωρίζεται ναφθαλίνιον. Καί αἱ δύο πλευραί τείνουν νά λάβουν τήν σύστασιν τοῦ εὐτηκτικοῦ, ἔχοντος τό χαμηλότερον σημεῖον τήξεως ὅλων τῶν μιγμάτων εἰς ναφθαλίνιον καί βενζοϊκόν ὄξύ.

Ἄνω τῶν καμπυλῶν ΓΕ καί ΕΔ εἶναι ἡ περιοχὴ τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Αἱ καμπύλαι αὗται καθορίζουν τό ὄριον τῆς καθαρῶς ὑγρᾶς φάσεως καί τῆς καταστάσεως συνυπάρξεως ὑγρᾶς φάσεως καί



στερεᾶς φάσεως, καλοῦνται δέ Liquidus.

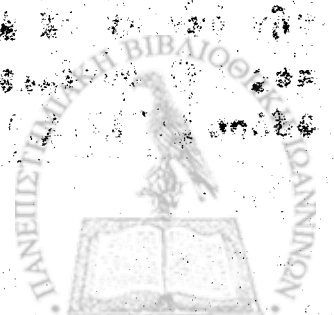
Ἡ καμπύλη AEB, καλουμένη Solidus, καθορίζει τὸ ὄριον τῆς καθαρῶς στερεᾶς φάσεως καὶ τῆς καταστάσεως συνυπάρξεως ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως.

Εἰς τὰς περιοχὰς μεταξύ τῶν καμπυλῶν ΓΕ, ΕΔ καὶ AEB ὑπάρχει στερεὰ καὶ ὑγρά φάσις ἐν ἰσορροπία.

ΕΙΣ ΤΙΣ ΠΕΡΙΟΧΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΓΕ, ΕΔ ΚΑΙ AEB

ΥΠΑΡΧΕΙ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΙ ΥΓΡΑ ΦΑΣΙΣ ΕΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ἡ καμπύλη AEB, καλουμένη Solidus, καθορίζει τὸ ὄριον τῆς καθαρῶς στερεᾶς φάσεως καὶ τῆς καταστάσεως συνυπάρξεως ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Εἰς τὰς περιοχὰς μεταξύ τῶν καμπυλῶν ΓΕ, ΕΔ καὶ AEB ὑπάρχει στερεὰ καὶ ὑγρά φάσις ἐν ἰσορροπία.



3ε. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ (D.T.A.)

Γενικόν μέρος

Γενικώς ή θερμική ανάλυσις είναι ένα σύνολον φυσικοχημικῶν μεθόδων, βασιζομένων εἰς τήν παρακολούθησιν καί μέτρησιν τῶν μεταβολῶν ἐνεργείας, βάρους ή διαστάσεων συστήματος τινός κατά τήν θέρμανσιν ή ψύξιν αὐτοῦ.

Εἰς τὰς μεταβολάς ἐνεργείας (θερμότητος) στήρζεται ή διαφορική θερμική ανάλυσις (differential thermal analysis D.T.A.), ή παραγωγική διαφορική θερμική ανάλυσις (derivative differential thermal analysis-D.D.T.A.) καί ή δυναμική διαφορική θερμιδομετρία (dynamic differential calorimetry D.D.C.).

Εἰς τὰς μεταβολάς βάρους στήρζονται ή θερμογραφιμετρία (thermogravimetry-T.G.) καί ή διαφορική θερμογραφιμετρία (differential thermogravimetry-D.T.G.).

Εἰς τὰς μεταβολάς διαστάσεων στήρζονται ή διαφορική δилаτομετρία (differential dilatometry) καί ή παραγωγική δилаτομετρία (derivative dilatometry).

Ὅλαι αἱ ἀναφερθεῖσαι μορφαί θερμικῆς ἀναλύσεως εὐρίσκουσι εὐρύτην ἐφαρμογήν εἰς τήν Ἐπιστήμην καί εἰς τήν Πράξιν. Ἡ πλέον χρησιμος ἐξ αὐτῶν εἶναι ή διαφορική θερμική ανάλυσις (D.T.A.), μέ τήν ὁποίαν θε ἀσχοληθῶμεν εἰς τήν παροῦσαν ἐσσησιν. Ἐκ τοῦ πέντακος (i) δυνάμεθα νά σχηματίσωμεν μίαν εἰκόνα τῶν ἐφαρμογῶν τῆς μεθόδου (D.T.A.) εἰς τήν πράξιν.



Αί σημαντικότερα βιομηχανικά προϊόντα της μεθόδου D.T.A.

Είδος Προϊόντος	Κερβίλια	Τσίχλας	Μεγάλα	'Ορυκτά-Μεγάλα	Χρυσάκια	Φερρεντικά	Φωσφορικά	Πλαστικά	Εκμυες	'Εβρος	'Ιοντικά
'Η μέθοδος D.T.A. χρησιμοποιείται είτε διεκδοκία- την μέθοδο, ρισκόν ή την την- την έκτι- ησιν.	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Τακτοποίηση	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Ποσοτική ουσία	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Διαγράμματα φάσεων	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
'Ενδύσεις- 'Αρυάτωες	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Θερμική σταθερότης	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
'Οξειδωτική σταθερότης	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Πολυμερισμός	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Καθαρότης	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Δραστικότητα	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Καταλυτική ενέργεια	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Φαινόμενα μετασχηματισμού	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
Θερμοληπτική σταθερά	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>

Πρὸς εὐκολωτέραν κατανοήσιν τῆς μεθόδου D.T.A. θὰ ἐξετάσωμεν, ὡς παράδειγμα, τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς μεταβολῆς οὐσίας τινὸς κατὰ τὴν θέρμανσιν ἢ ψύξιν αὐτῆς (π.χ. τῆξις-πῆξις). Διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν θέτομεν ὠρισμένην ποσότητα τῆς μελετουμένης οὐσίας εἰς τὸν κλίβανον τοῦ ὄργανου, ὁ ὁποῖος εἶναι ἐξοπλισμένος με σὺστημα μετρήσεως τῆς θερμοκρασίας καὶ καταγράφομεν τὴν καμπύλην μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας τῆς οὐσίας συναρτήσῃ τοῦ χρόνου κατὰ τὴν μέ σταθερὰν ταχύτητα θέρμασιν καὶ ψύξιν αὐτῆς (Σχῆμα 1, καμπύλη Οαβγδα'β'γ'ε):

Εἰς τὸν αὐτὸν κλίβανον, πλησίον τοῦ δείγματος τῆς μελετωμένης οὐσίας, θέτομεν ἴσην περίπου ποσότητα ἀδρανοῦς οὐσίας, ἢ ὅποια εἰς τὴν μελετωμένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν οὐδεμίαν ὑφίσταται μεταβολήν. Καταγράφομεν ὁμοίως διὰ τὴν δευτέραν ταύτην οὐσίαν τὴν καμπύλην μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας συναρτήσῃ τοῦ χρόνου κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ κατὰ τὴν ψύξιν αὐτῆς (Σχῆμα 1, καμπύλη Οαγδα'γ'ε)

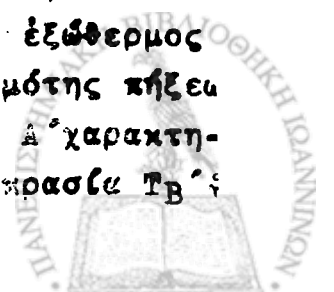
Ἡ μορφή τῆς καμπύλης τῆς ἀδρανοῦς οὐσίας εἶναι ἀπλῆ καθ' ὅσον κατὰ τὴν θέρμανσιν ἢ ψύξιν αὐτῆς οὐδεμίαν συμβαίνει μεταβολή. Παρατηροῦμεν δηλαδή ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν ἢ ψύξιν αὐτῆς ἔχομεν ἀντιστοίχως ἀνύψωσιν ἢ ταπείνωσιν τῆς θερμοκρασίας μέ σταθερὰν καὶ ἐλεγχομένην ταχύτητα καὶ ὅτι ἐκ τῆς καμπύλης Οαγδα'γ'ε ὀρίζεται ἀνά πᾶσαν στιγμὴν ἡ θερμοκρασία τοῦ κλιβάνου.

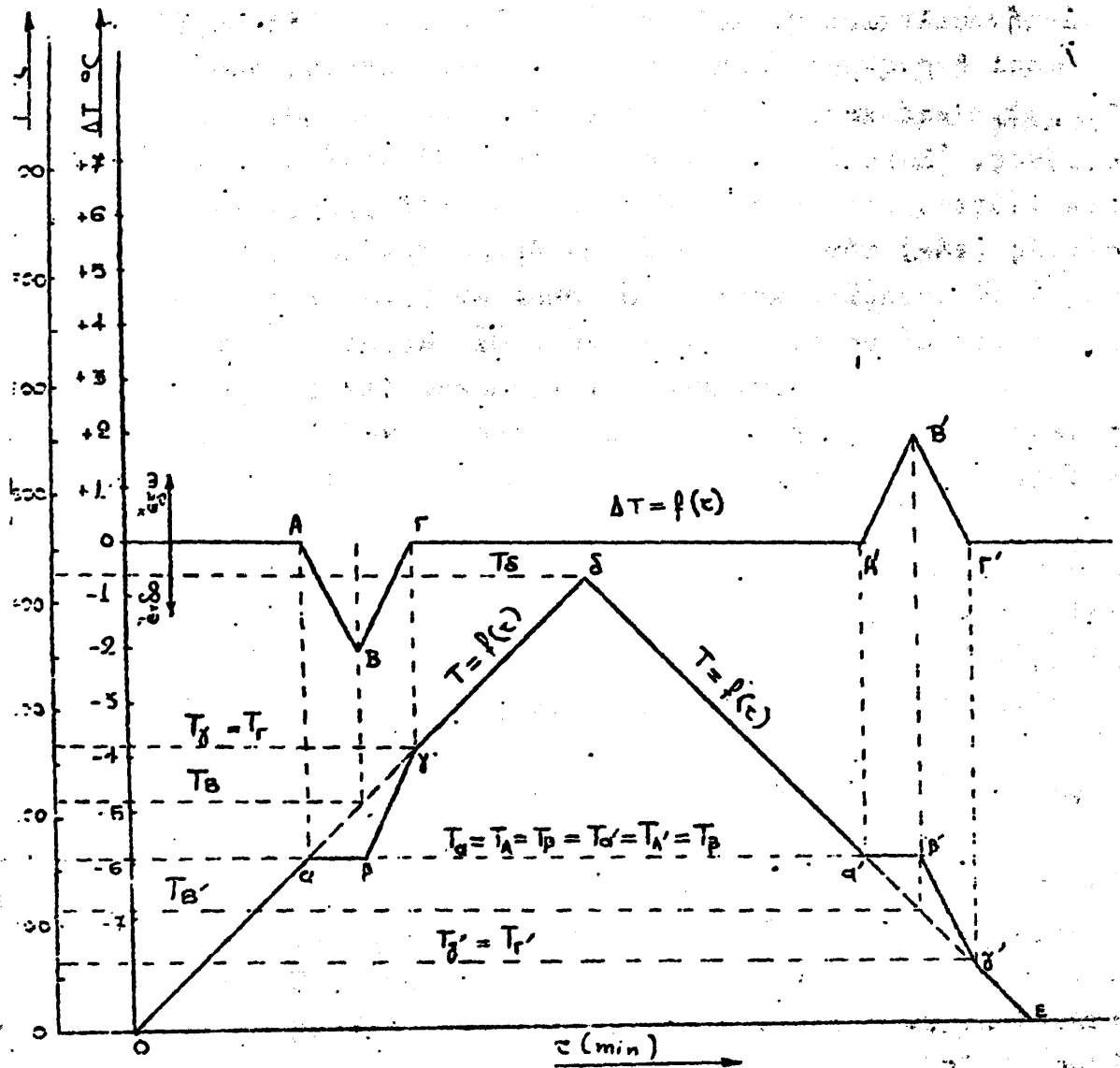
Ἡ καμπύλη θερμάνσεως τῆς μελετωμένης οὐσίας μεταξὺ τῶν θερμοκρασιῶν Ο καί Τα (τμῆμα Οα) ταυτίζεται μέ τὴν τῆς ἀδρανοῦς καὶ ἐπομένως ἡ θερμοκρασία τῆς οὐσίας ταύτης αὐξάνει ὁμοιομόρφως μέχρι τῆς τιμῆς Τα (σημεῖον α). Εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἀρχίζει ἡ τῆξις τῆς οὐσίας, συνοδευομένη ἀπὸ ἀπορρόφησιν θερμότητος (λανθάνουσα θερμότης τήξεως). Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἡ καμπύλη ἀλλάσσει ἀποτόμως κλίσιν εἰς τὸ α, καθιστάμενη παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων, μέχρις ὅτου ὀλοκληρωθῇ ἡ τῆξις (τμῆμα αβ). Εἰς τὸ σημεῖον β ἡ καμπύλη μεταβάλλει καὶ πάλιν κλίσιν διότι ἀρχίζει ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας τῆς οὐσίας, ^{εἰς δὲ τὸ σημεῖον γ ἡ θερμοκρασία τῆς οὐσίας} ἔχει φθάσει τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀδρανοῦς (Τγ) δηλαδή τοῦ κλιβάνου καὶ ἡ καμπύλη ταυτίζεται πλέον μέ τὴν τῆς ἀδρανοῦς.

Εἰς τὸ σημεῖον δ παύει ἡ θέρμανσις καὶ ἀρχίζει ἡ ψύξις τῆς μελετωμένης οὐσίας. Κατὰ τὴν ψύξιν ἔχομεν ἀκριβῶς τὰ ἀντίστροφα φαινόμενα. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν Τα=Τα (σημεῖον α') ἀρχεται ἡ κρυστάλλωσις τῆς οὐσίας συνοδευομένη ἀπὸ ἔκλυσιν θερμότητος (λανθάνουσα θερμότης πήξεως) καὶ ἡ καμπύλη καθίσταται παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων μέχρις ὅτου ὀλοκληρωθῇ ἡ πήξις (τμῆμα α'β'). Εἰς τὸ σημεῖον γ' ἡ οὐσία ἔχει ἀποκτήσει τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀδρανοῦς δηλαδή τοῦ κλιβάνου.

Ἐξετάσαμεν λοιπόν τὴν μορφήν τῶν καμπύλων θερμοκρασία-χρόν διὰ τὴν μελετωμένην καὶ τὴν ἀδρανῆ οὐσίαν. Ἰπολογίζομεν τώρα τὴν διαφορά θερμοκρασιῶν μελετωμένης καὶ ἀδρανοῦς οὐσίας, $\Delta T = T_{\text{δείγμα}} - T_{\text{ἀδρανοῦς}}$ καὶ παριστῶμεν γραφικῶς τὴν συνάρτησιν $\Delta T = f(t)$ ὅπου t : χρόνος. Ἡ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν λαμβανομένη καμπύλη, ἡ ὅποια εἰκονίζεται εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ διαγράμματος, παρουσιάζει δύο αἰχμὰς (πῆκ) τὴν μίαν κατὰ τὴν θέρμανσιν καὶ τὴν ἄλλην κατὰ τὴν ψύξιν τῶν οὐσιῶν. Μεταξὺ τῶν σημείων O καὶ $A(a)$ ἡ διαφορά ΔT εἶναι ἴση μὲ μηδέν καὶ ἡ καμπύλη OA καθίσταται παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν $T_A = T_a$ (σημεῖον $A(a)$) ἀρχεται ἡ τῆξις τῆς μελετωμένης οὐσίας καὶ ἡ καμπύλη ἀλλάσσει κλίσιν, διότι ἡ συνάρτησις $\Delta T = f(\tau)$ καθίσταται φθίνουσα (ἡ ΔT λαμβάνει τιμὰς ἀρνητικὰς συνεχῶς ἐλαττουμένης) μέχρι τοῦ σημείου B ὅπου ἐμφανίζει ἐλάχιστον. Μεταξὺ τῶν σημείων B καὶ Γ ἡ $\Delta T = f(\tau)$ καθίσταται αὐξουσα (ἡ ΔT λαμβάνει τιμὰς ἀρνητικὰς συνεχῶς αὐξανόμενας). Εἰς τὸ σημεῖον Γ ἡ ΔT λαμβάνει τὴν τιμὴν μηδέν καὶ ἡ καμπύλη καθίσταται παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων. Ἡ καμπύλη $AB\Gamma$ καλεῖται ἐνδόθερμος αἰχμὴ ἢ ἐνδοαἰχμὴ ἢ ἐνδοφαίνδμενον, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ μεταβολὴ ἡ ὅποια προέκυψεν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν, (δηλαδή ἡ τῆξις) ἦτο ἐνδόθερμος, δηλαδή ἔλαβε χώραν ὑπὸ ἀπορρόφησιν θερμότητος. Ἡ θερμοκρασία $T_A = T_a$ ἡ ὅποια ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ σημεῖον A δεικνύει τὴν θερμοκρασίαν ἐνάρξεως τῆς μεταβολῆς, ἡ δὲ θερμοκρασία T_B , ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ σημεῖον B χαρακτηρίζει τὴν θέσιν τῆς ἐνδοαἰχμῆς (δηλαδή τὸ ἐλάχιστον τῆς ἐνδοαἰχμῆς).

Κατὰ τὴν ψύξιν ἡ ΔT παραμένει ἴση μὲ μηδέν μέχρις οὗτου ἡ θερμοκρασία τοῦ κλιβάνου ἐγγίζει τὴν T_a ὅποτε ἀρχίζει ἡ στερεοποίησης. Μεταξὺ τῶν σημείων $A'-B'$ ἡ καμπύλη ἀλλάσσει κλίσιν, διότι ἡ συνάρτησις $\Delta T = f(\tau)$ καθίσταται αὐξουσα (ἡ ΔT λαμβάνει θετικὰς τιμὰς συνεχῶς αὐξανόμενας). Εἰς τὸ σημεῖον B' , ὅπου ἔχει ἐξαφανισθῆ ἡ ὑγρὰ φάσις τῆς μελετωμένης οὐσίας ἡ $\Delta T = f(\tau)$ παρουσιάζει μέγιστον. Εἰς τὴν περιοχὴν $B'-\Gamma'$ ἡ $\Delta T = f(\tau)$ καθίσταται φθίνουσα (ἡ ΔT λαμβάνει τιμὰς θετικὰς συνεχῶς ἐλαττουμένης) καὶ τέλος εἰς τὸ σημεῖον Γ' ἡ διαφορά ΔT καθίσταται μηδέν καὶ ἡ καμπύλη γίνεται παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῶν χρόνων. Ἡ καμπύλη $A'B'\Gamma'$ καλεῖται ἐξώθερμος αἰχμὴ ἢ ἐξωαἰχμὴ ἢ ἐξωφαίνδμενον, λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ μεταβολὴ ἡ ὅποια ἔλαβε χώραν (δηλ. ἡ κρῆξις) ἦτο ἐξώθερμος ἦτοι συνωδεδῆ ἀπὸ ἐκλύσιν θερμότητος (λανθάνουσα θερμότης κρῆξις). Ἡ θερμοκρασία $T_{A'} = T_a$, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ σημεῖον A' χαρακτηρίζει τὴν ἔναρξιν τῆς ἐξωθέρου μεταβολῆς, ἡ δὲ θερμοκρασία $T_{B'}$ τῆς ἐξωαἰχμῆς (δηλαδή τὸ μέγιστον τῆς ἐξωαἰχμῆς).





Σχήμα 1



Σημειωτέον ότι τό ύφος καί τό κλάτος τής αίχμής καί συνεπώς καί τό έμβάδόν τής αίχμής τά όποία μās ένδιαφέρουν είς περιεκτώσεις κατά τās όποίας πρόκειται νά προσδιορίσωμεν θερμοχημικές σταθερές ούσας ή συστήματος τινός, έξαρτώνται από κολλούς παράγοντας, οί σημαντικώτεροι έν τών όπείων είναι ή κοσότης του δειγματος, ή ταχύτης θερμάνσεως (ή φύξεως) καί ή εβαίσθησα του όργάνου.

Είς τήν πράξιν δέν μās ένδιαφέρει ή θερμοκρασία του μελετωμένου δειγματος (καμπύλη Οαβδα'β'γ'ε-Σχήμα 1) άλλά μόνον ή διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ μεταξύ μελετωμένης καί άδρανοūs ούσας (καμπύλη ΟΑΒΓΑ'β'γ'-Σχήμα 1) καί ή θερμοκρασία του κλιβάνου, δηλαδή τής άδρανοūs ούσας (καμπύλη Οαγδα'γ'ε-Σχήμα 1). Διά τόν λόγον αυτόν τό όργανον τό όποϊον χρησιμοποιεΐται είς τήν μέθοδον ΤΑ καταγράφει αύτός τās δύο καμπύλας, δηλαδή τās καμπύλας $T=f(\epsilon)$ καί $\Delta T=f(\epsilon)$ Ηθα μορφή τών καμπύλων τās όποίας καταγράφει τό όργανον είκονίζεται είς τό Σχήμα 2. Είς τό σχήμα αυτό δεικνύεται έπίσης ό τρόπος μέ τόν όποϊον εύρίσκομεν τήν άκριβή θερμοκρασία ένέρξεως μιās μεταβολής (T_A) καί τήν χαρακτηριστικήν θερμοκρασίαν του έλαχίστου τής ένδοαιχμής (T_B) όταν αι αίχμαί δέν είναι έντοναί.

ΘΕΡΜΟΣΤΟΙΧΕΙΑ: Διά τήν μέτρησιν τών θερμοκρασιών είς τήν μέθοδον DTA χρησιμοποιουόνται τέ θερμοστοιχεΐα. Αύτά, ώς γνωστόν άποτελούνται από δύο διαφορετικούς, καταλλήλως συγκολλημένους μεταλλικούς άγωγούς.

Η κειτεουργία τών θερμοστοιχείων βασίζεται είς τό γεγονός ότι όταν δύο μέταλλα φέρονται είς ήλεκτρικήν έπαφήν τότε, λόγω τής διαφορετικής συγκεντρώσεως τών έλευθέρων ήλεκτρονίων, ένα ποσοτόν έξ αύτών μεταφέρεται έν του ένός μετάλλου είς τό άλλον. Αυτό έχει ώς άποτέλεσμα νά δημιουργηται μεταξύ τών έλευθέρων άκρων τών μετάλλων διαφορά δυναμικού (δυναμικόν έπαφής, Y_A). Όταν τό κυκλωμα τό περιλαμβόνον δύο όμοια ήμιστοιχεΐα (βλέπε Σχήμα 3), είναι κλειστόν, τότε ή ίδία διαφορά δυναμικού δημιουργεΐται καί μεταξύ τών έλευθέρων άκρων του δευτέρου ήμιστοιχείου μέ άποτέλεσμα νά μή διέρχεται διά του κυκλώματος ήλεκτρικόν ρεύμα. Αυτό όμως συμβαίνει μόνον όταν αι έπαφαί Α καί Β (Σχήμα 3) έχουν τήν ίδίαν θερμοκρασίαν. Εάν ή μια έπαφή (π.χ. ή Α) θερμανθῆ τότε ή διαφορά δυναμικού Y_A είς τό στοιχείον Α δέν θα είναι ίση μέ τήν διαφοράν δυναμικού Y_B είς τό στοιχείον Β, μέ άποτέλεσμα νά διέρχεται διά του κυκλώματος ήλεκτρικόν ρεύμα. Διά έν συγκεκριμένον ήμιστοιχείον ή κατ'αυτόν τόν τρόπον παραγομένη ήλεκτρεγερτική δύναμις είναι τόσον μεγαλύτερα όσον μεγαλύτερα είναι ή διαφορά θερμοκρασίας τών έπαφών

καί Β ($t_A - t_B$). Διά μετρήσεως τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν διαφοράν θερμοκρασίας $t_A - t_B$ καί ἐάν εἶναι σταθερά ἢ μία ἐκ τῶν θερμοκρασιῶν αὐτῶν τότε δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν θερμοκρασίαν τῆς ἄλλης ἐπαφῆς καί συνεπῶς καί τήν θερμοκρασίαν τοῦ χώρου εἰς τό ὁποῖον εὑρίσκεται αὕτη.

Τά πλέον χρησιμοποιούμενα σήμερον εἰς τήν πράξιν θερμοστοιχεῖα εἶναι τά ἑξῆς:

α) τό στοιχεῖον Pt-Pt(Rh) τό ὁποῖον ἀποτελεῖται ἀπό ἔλασματα λευκοχρύσου καί κράματος λευκοχρύσου περιέχοντος 10% κερύκου ρόδιου. Τοῦτο ἐπιτρέπει μέτρησιν θερμοκρασιῶν μέχρι 1.600°C.

β) τῆ στοιχεῖον Ni-Ni(Cr) τό ὁποῖον ἐπιτρέπει τήν μέτρησιν θερμοκρασιῶν μέχρι 1.200°C.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως ἐκ τῆς θερμοκρασίας τῆς θερμαινομένης ἐπαφῆς ὅταν ἡ θερμοκρασία τῆς ἄλλης ἐπαφῆς εἶναι 20° διά τά στοιχεῖα Pt-Pt(Rh) καί Ni-Ni(Cr) δίδεται εἰς τούς πίνακας 2 καί 3 ἀντιστοίχως.

Γενικῶς, διά τόν ἀκριβῆ προσδιορισμόν τῆς θερμοκρασίας ἐφαρμόζεται ἡ ἑξῆς μέθοδος: εἰς τό δοχεῖον τό περιέχον τήν μελετωμένην οὐσίαν τίθεται ὠριζμένη ποσότης ἄλλης οὐσίας, ἡ ὅποια εἰς τήν ἐξεταζομένην περιοχὴν θερμοκρασιῶν δέν ἀντιδρᾷ μὲν μὲ τήν μελετωμένην οὐσίαν, ὑφίσταται ὁμῶς μεταβολήν, τήν χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν τῆς ὁποίας ἐκ τῶν προτέρων γνωρίζομεν (βλέπε Σχήμα 4). Βασικὴ ἀπαιτήσις εἶναι τὸ νά μὴ συμπέσῃ ἡ θερμοκρασία αὕτη μὲ τὰς χαρακτηριστικὰς θερμοκρασίας τῶν μεταβολῶν τῆς μελετωμένης οὐσίας.

Ἐστὼ ὅτι ἡ οὐσία αὕτη ἀναφορᾶς παρουσιάζει χαρακτηριστικὴν μεταβολὴν εἰς τοῦς 573°C. εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην ἀντιστοιχεῖ, διά μὲν τὸ στοιχεῖον Pt-Pt(Rh) Η.Β.Δ. ἴση μὲ 4,836 mV, διά δὲ τὸ στοιχεῖον Ni-Ni(Cr) Η.Β.Δ. ἴση μὲ 22,96 mV. Ἐστὼ ἀκόμη ὅτι ἡ μελετωμένη οὐσία παρουσιάζει χαρακτηριστικὴν μεταβολὴν (πῆκ) εἰς τήν θερμοκρασίαν T_x . Τότε διά τὰς τεταγμένας Y_0 καί Y_x (Σχήμα 4) θά ἰσχύουν αἱ σχέσεις:

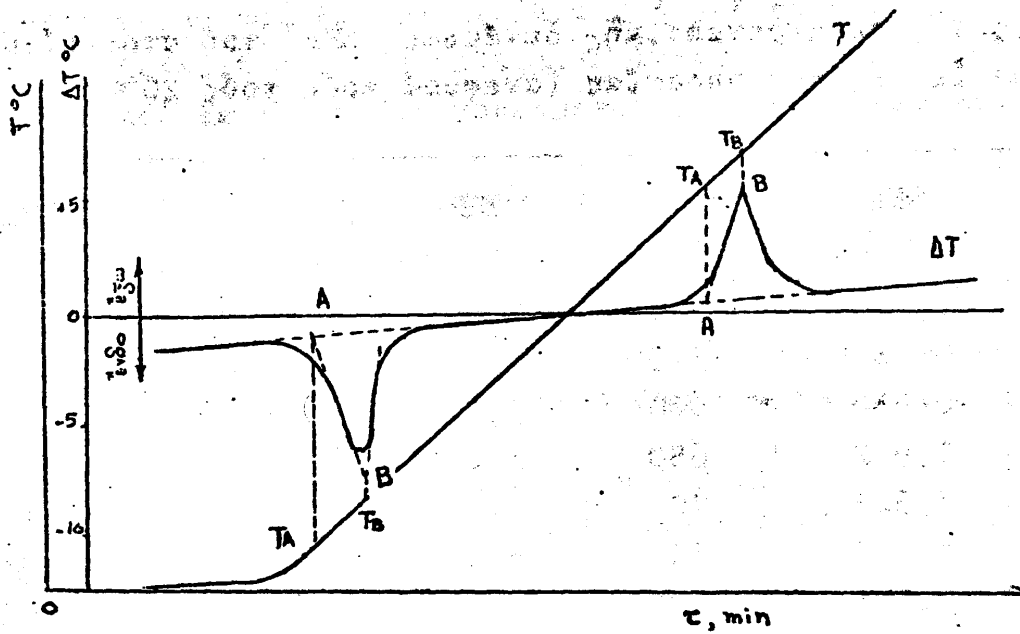
α) διά τὸ στοιχεῖον Pt-Pt(Rh)

$$\frac{Y_0}{4,836} = \frac{Y_x}{(Ε.Η.Δ.)_x} \implies (Ε.Η.Δ.)_x = \frac{Y_x}{\phi_0} \cdot 4,836 \text{ mV}$$

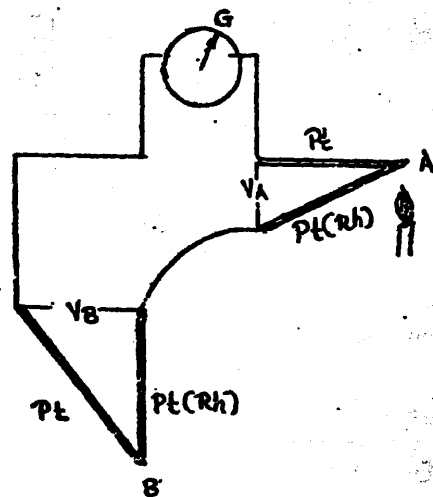
β) διά τὸ στοιχεῖον Ni-Ni(Cr)

$$\frac{Y_0}{22,96} = \frac{Y_x}{(Ε.Η.Δ.)_x} \implies (Ε.Η.Δ.)_x = \frac{Y_x}{Y_0} \cdot 22,96 \text{ mV}$$





Σχήμα 2



Σχήμα 3



Π Ι Ν Α Σ 2

Έξαρτήσεις της ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΕΗΔ) του στοιχείου Pt-Pt (Rh) εκ της θερμοκρασίας (άναφορά προς τους 20°C)

t °C	ΕΗΔ mV	t °C	ΕΗΔ mV	t °C	ΕΗΔ mV
20	0,000	550	4,605	1050	10,038
50	0,186	573	4,836	1100	10,628
100	0,530	600	5,111	1150	11,223
150	0,912	650	5,625	1200	11,822
200	1,323	700	6,147	1250	12,423
250	1,755	750	6,677	1300	13,025
300	2,303	800	7,216	1350	13,625
350	2,665	850	7,763	1400	14,224
400	3,138	900	8,319	1450	14,822
450	3,619	950	8,884	1500	15,417
500	4,108	1000	9,437	1550	16,011
				1600	16,603

Π Ι Ν Α Σ 3

Έξαρτήσεις της ΕΗΔ του στοιχείου Ni-Ni (Cr) εκ της θερμοκρασίας (άναφορά προς τους 20°C)

t °C	ΕΗΔ mV	t °C	ΕΗΔ mV	t °C	ΕΗΔ mV
20	0,00	550	21,98	1050	42,45
50	1,22	573	22,96	1100	44,36
100	3,30	600	24,11	1150	46,24
150	5,35	650	26,33	1200	48,09
200	7,33	700	28,54		
250	9,36	750	30,43		
300	11,41	800	32,50		
350	13,49	850	34,54		
400	15,60	900	36,56		
450	17,71	950	38,55		
500	19,85	1000	40,51		



Κατ' αὐτόν τόν τρόπον εὐρίσκεται ἡ (E.H.A.)_x τοῦ ἀντιστοιχοῦ θερμοστοιχείου καί ἐκ τῶν πινάκων 2 ἢ 3 ἢ ἐκ τῶν καμπύλων mV-°C, προσδιορίζεται ἡ εἰς τήν (E.H.A.)_x ἀντιστοιχοῦσα θερμοκρασία T_x

Μερικαί ἐκ τῶν πλέον χρησιμοποιουμένων οὐσιῶν ἀναφορᾶς εἶναι αἱ κάτωθι:

καθλίνης: 600°C ἐνδοπήκ, 979°C ἐξωπήκ

καθλίνης + 5-20% χαλαζίας: 573°C ἐνδοπήκ

μοντμοριλλονίτης: 271°C ἐνδοπήκ, 730°C ἐνδοπήκ, 950°C ἐξωπήκ.

Συνήθως ὁμοίως εἰς τήν πρᾶξιν χρησιμοποιεῖται εἰδικῶς βαθμολογημένος κανόνας καί οὕτω ἀποφεύγεται ὁ ἀνωτέρω ὑπολογισμός.

Π Ρ Α Κ Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

Γενικῶς ἕνα ὄργανον, προορισμένον διὰ τήν μελέτην διαφόρων οὐσιῶν διὰ τῆς μεθόδου DTA, πρέπει νά ἀποτελεῖται ἐκ τῶν ἐξῆς μέρη:

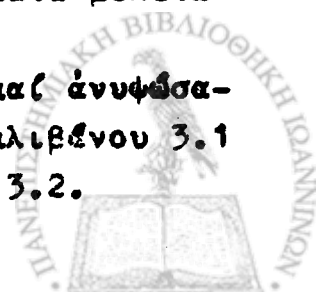
I.- Μονάς μετρήσεως: Ἐδῶ ὑπέγεται ὁ κλιβάνος καί ἡ κεφαλή μετρήσεως ἀποτελουμένη ἐκ τῶν θερμοστοιχείων.

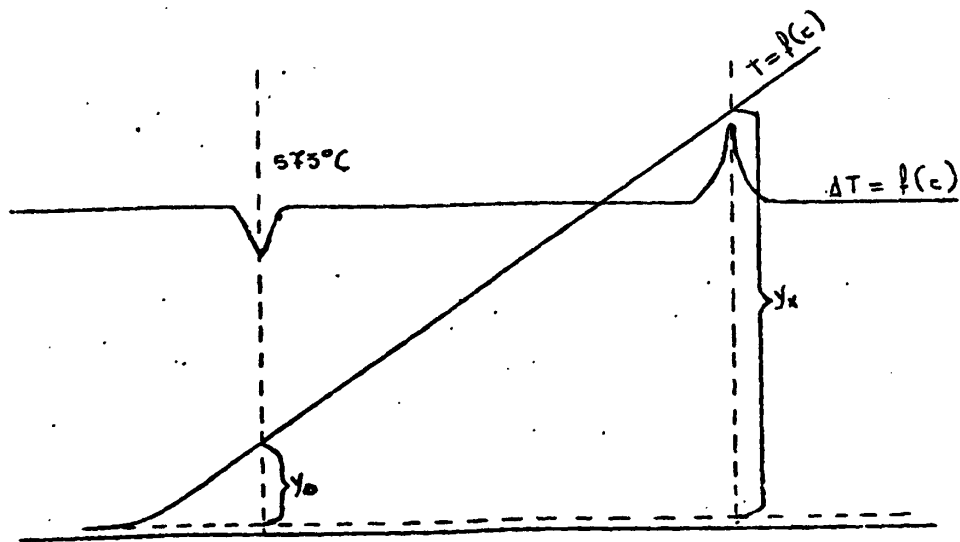
II.- Μονάς ἐλέγχου καί ρυθμίσεως (περιλαμβάνουσα τήν μονάδα ἐλέγχου θερμοκρασίας καί τήν μονάδα ἐνισχύσεως).

III.- Μονάς καταγραφῆς.

Χειρῶνός τοῦ ὄργανου DTA-Netzsch κατὰ τήν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

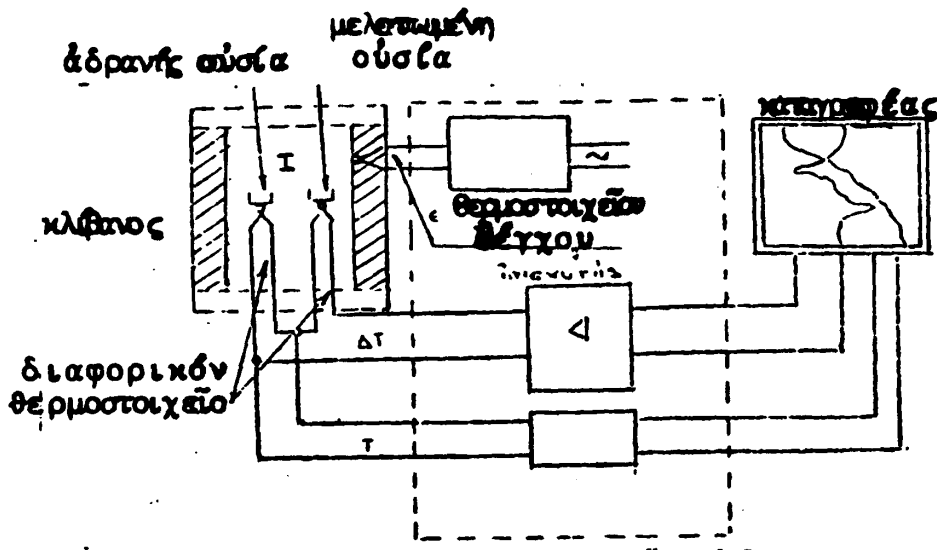
- 1) Συνδέσατε τὸ ὄργανον μετὰ τῆς παροχῆς ρεύματος τάσεως ~220V
- 2) Συνδέσατε τήν κεφαλὴν μετρήσεως (θερμοστοιχεῖα) μετὰ τῆς μονάδος ἐλέγχου καί μετρήσεως, θέτοντες τὸ γκρί καλώδιον εἰς τήν μπρίζα 1.3 καί τὸ λευκόν εἰς τήν μπρίζα 1.5.
- 3) Συνδέσατε τόν κλιβάνον μετὰ τῆς παροχῆς ρεύματος -20V (μαῦρα καλώδια).
- 4) Θέσατε τόν διακόπτην 1.2 εἰς τήν θέσιν "ein" καί ἀναμελνᾶτε περίπου 30 min.
- 5) Κατεβάσατε προσεκτικῶς τήν κεφαλὴν μετρήσεως 3.3. χαλαροῦντες τόν σφιγκτήρα 3.5 (πρὸς τὰ ἀριστερά) καί τοποθετήσατε ἐπ' αὐτῆς τὰ εἰδικὰ δοχεῖα τὰ περιέχοντα τὰ προζυγισμένα δείγματα μελετωμένης καί ἀδρανοῦς οὐσίας.
- 6) Κλείσατε τήν κεφαλὴν μετρήσεως μέ τὸ κάλυμα 3.4 καί ἀνυψώσατε ταύτην προσεκτικῶς μέχρις ὅτου εὐρεθῇ ἐντὸς τοῦ κλιβάνου 3.1 Κλείσατε τὸ ἀνοιγμα τοῦ κλιβάνου διὰ τοῦ καλώδιου 3.2.





Σχήμα 4

Ακριβής μέθοδος προσδιορισμού χαρακτηριστικής θερμοκρασίας θερμοφαινομένου.



Σχήμα 5

Γενικά μέρη του ὄργανου DTA

- I.- Μονάδα μετρήσεως
- II.- Μονάδα ἑλέγχου καὶ ρυθμίσεως
- III.- Μονάδα καταγραφῆς



7) Διὰ τοῦ δίσκου 1.8 ἐκλέξατε τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν, εἰς τὴν ὁποίαν θὰ γίνῃ ἡ μέτρησις, φροντίζοντες ὥστε ἡ τελικὴ θερμοκρασία νὰ συμπίπτῃ μὲ τὸ βέλος τῆς κλίμακος 1:7.

8) Περιστρέψατε προσεκτικῶς τὸ κομβίον 2.5 πρὸς τὰ ἀριστερά. Ἡ περιστροφή αὕτη πρέπει νὰ γίνῃ βραδέως, διότι ἄλλως ὑπάρχει κίνδυνος ἀπορυθμίσεως τοῦ ὄργάνου.

1.- 1.1.- στρεφόμενος διακόπτης ρυθμίσεων τὴν εὐαισθησίαν τοῦ ὄργάνου.

1.2.- λυχνία ἐλέγχου καὶ διακόπτης δικτύου (διὰ τὸν ἐνισχυτὴν συνεχοῦς τάσεως).

1.3.- μπρίζα εἰσόδου διὰ τὸ τμήμα DTA.

1.4.- διακόπτης ρυθμίσεως θερμοκρασίας δωματίου.

1.5.- μπρίζα εἰσόδου διὰ τὴν μέτρησιν τῆς θερμοκρασίας εἰς τὴν κεφαλὴν τοῦ ὄργάνου.

1.6.- διακόπτης ἀντιθέτου τάσεως.

1.7.- κλίμαξ θερμοκρασίας.

1.8.- διακόπτης ρυθμίσεως τελικῆς θερμοκρασίας.

1.9.- καταγραφεὸς.

2.- 2.1.- διακόπτης λειτουργίας τοῦ ὄργάνου.

2.2.- λυχνία.

2.3.- σφυγκτῆρες.

2.4.- βολυθόμετρον.

2.5.- στρεφόμενον κομβίον.

2.6.- ἐσωτερικὸς δακτύλιος.

2.7.- λαβὴ ἐσωτερικοῦ δακτυλίου.

2.8.- ἐξωτερικὸς δακτύλιος.

2.9.- λαβὴ ἐξωτερικοῦ δακτυλίου.

2.10.- διακόπτης ἐσφαλείας 10 amp.

2.11.- διακόπτης ἐσφαλείας 2 amp.

2.12.- μπρίζα.

3.- 3.1.- κλιβανός.

3.2.- κάλυμμα κλιβάνου.

3.3.- κεφαλὴ μετρήσεως (θερμοστοιχεῖα).

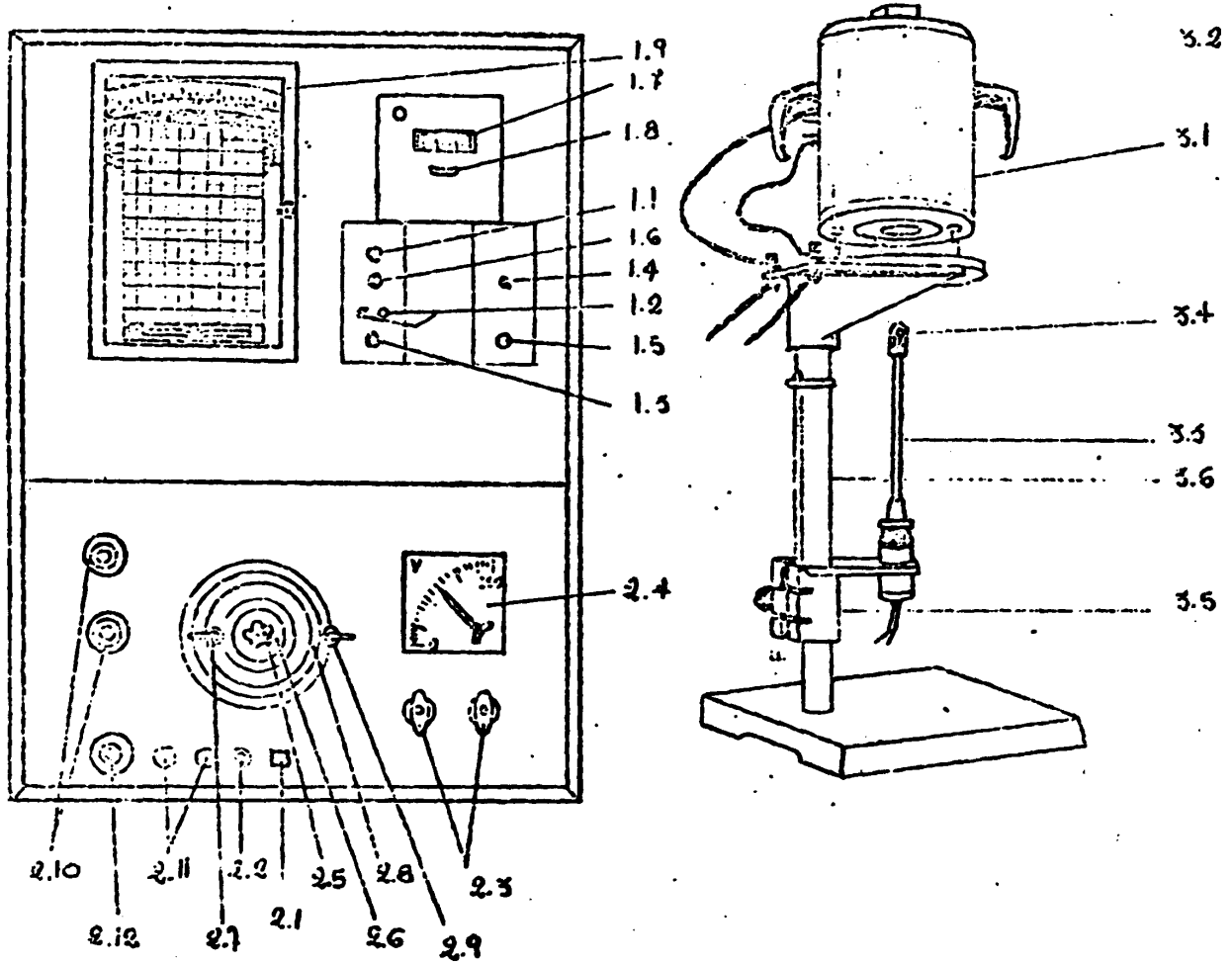
3.4.- κάλυμμα κεφαλῆς μετρήσεως.

3.5.- σφυγκτήρ.

3.6.- στήριγμα κεφαλῆς μετρήσεως.

9) Διὰ τοῦ διακόπτου 1.1. ἐπιλέξατε τὴν εὐαισθησίαν τοῦ ὄργάνου (αὕτη δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 4 καὶ 5 mV).





Σ χ η μ α 6



Μετά τας διαδικασίας αυτές και ἐφ' ὅσον ἔχουν περέλθει 30 min ἀπὸ τῆς στιγμῆς ποῦ ἀνοίξατε τὸν διακόπτην 1.2, τὸ ὄργανον εἶναι ἕτοιμον διὰ τὰς μετρήσεις.

10) Πιέσατε τὸν διακόπτην 2.1 πρὸς ἔναρξιν τῶν μετρήσεων. Τὸ βολτόμετρον 2.4 δεικνύει ἀρχικῶς περίπου 80-90 V, τῆς τιμῆς ταύτης συνεχῶς ἀξανομένης κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

11) Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος διακόψατε τὴν λειτουργίαν τοῦ ὄργανου κλείνοντας τὸν διακόπτην 2.1. Ἐν συνεχείᾳ κλείσατε τὸν διακόπτην 1.2 καὶ ἀποσυνδέσατε τὸν κλίβανον 3.1. Ὄταν αὐτὸς ψυχθῆ, κατεβάσατε προσεκτικῶς τὴν κεφαλὴν μετρήσεως 3.3 καὶ ἀφαιρέσατε ἐξ αὐτῆς τὸ δοχεῖον τὸ περιέχον τὴν μελετωμένην οὐσίαν. Διαλύσατε τὰ ὑπολείμματα εἰς κατάλληλον διαλύτην (ὔδωρ, ὑδροχλωρικὸν ὄξυ, βασιλικὸν ὔδωρ κ.λ.π.) ἀναλόγως τῆς φύσεως τῆς οὐσίας. Ἐν συνεχείᾳ κλῆνατε τὸ δοχεῖον μὲ ἀπεσταγμένον ὔδωρ καὶ θέσατε τοῦτο εἰς τὸ κυριαντήριο πρὸς ξήρανσιν.

12) Ἀνοίξατε τὴν θύραν τοῦ συστήματος καταγραφῆς καὶ λάβετε τὸ διάγραμμα.

13) Μελετήσατε τὸ διάγραμμα καὶ συμπεράνατε περὶ τῶν μεταβολῶν αἱ ὁποῖαι προέκυψαν κατὰ τὴν θέρμανσιν τῆς οὐσίας.

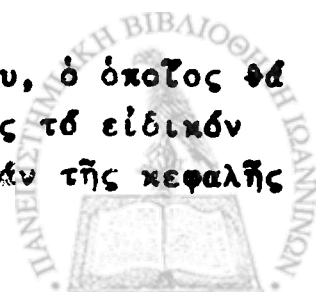
Εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἐκαιτεῖται νὰ μελετηθῆ ἡ πορεῖα ἀποφύξεως τετηγμένης οὐσίας (μελέτη καμπύλων φύξεως δυαδικῶν συστημάτων π.χ.), ἀποσυνδέεται ὁ κλίβανος ἀπὸ τὴν παροχὴν ρεύματος καὶ στρέφεται ἐκ νέου τὸ κομβίον 2.5 πρὸς τὰ ἀριστερά, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν προηγουμένην λειτουργίαν τοῦ ὄργανου, διὰ τὴν μελέτην τῶν μεταβολῶν τὰς ὁποίας ὑφίσταται ἢ ἐν λόγῳ οὐσία κατὰ τὴν θέρμανσιν τῆς, εἶχε περιστραφῆ πρὸς τὰ δεξιὰ. Μετὰ τὸ πέρας τοῦ πειράματος ἀποσυνδέομεν τὸ ὄργανον ἐκ τῆς παροχῆς ρεύματος, διὰ τῶν διακοπτῶν 1.2 καὶ 2.1.

B.- Μελέτη τῶν θερμικῶν μεταβολῶν διαφόρων οὐσιῶν.

1.- Μελέτη τῆς ἀφυδατώσεως ἐνὸς θετικῆς ψευδαργύρου $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Ζυγίσατε εἰς τὸν ἀναλυτικὸν ζυγὸν ἀκριβῶς 150 mg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ καὶ μεταφέρατε ταῦτα προσεκτικῶς εἰς τὸ εἰδικὸν δοχεῖον τῆς συσκευῆς θέσατε τὸ δοχεῖον τοῦτο, τὸ περιέχον τὸν $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ εἰς τὴν ἀριστερὰν θέσιν τῆς κεφαλῆς μετρήσεως.

Ζυγίσατε ἐπίσης ἀκριβῶς 150 mg κακαυμένου κωκίνου, ὁ ὁποῖος θὰ χρησιμεύσῃ ὡς ἀδρανῆς οὐσία καὶ τοποθετήσατε ταῦτα εἰς τὸ εἰδικὸν δοχεῖον. θέσατε τὸ δοχεῖον τοῦτο εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς κεφαλῆς μετρήσεως.



Ἐκτελέσατε τὸ πείραμα συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας, τὰς ἐκτεθείσας εἰς τὴν παράγραφον Α. Ἡ μελέτη δεόν νὰ γίνῃ διὰ περιοχὴν θερμοκρασιῶν 20-500°C καὶ δι' εὐαισθησίαν τοῦ ὄργανου ἴσην πρὸς 1mV.

Κατὰ τὴν ἐκτέλεσιν τοῦ πειράματος νὰ σημειωθοῦν τὰ κάτωθι στοιχεῖα:

Τύπος ὄργανου: *Netsch DTA 404 P*

Βίδος θερμοστοιχείων: $H_i - H_i (C_e)$

Μελετωμένη οὐσία: $Al_2 O_3$
 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Βῆρος οὐσίας: 150 mg

Ἄδρανῆς οὐσία: κεκαυμένος καολίνης *Hitschauer*

Βῆρος ἄδρανους οὐσίας: 150 mg

Ἐλεγχόμενη περιοχὴ θερμοκρασιῶν: $T = 20 - 1200^\circ C$

Εὐαισθησία: $\Delta T = 1 mV$

Ταχύτης χάρτου: 120 mm/h

Ταχύτης θερμώσεως: $10^\circ C / min$

Τελικὴ θερμοκρασία: $500^\circ C$

Μετὰ τὰ πέρασ τοῦ πειράματος, ἐκ τῶν καμπύλων $T=f(\tau)$ καὶ $\Delta T=f(\tau)$ τοῦ διαγράμματος, προσδιορίσατε (συμφώνως πρὸς τὰς εἰς τὸ γενικὸν μέρος ἐκτεθείσας ὁδηγίας) τὴν ἀρχικὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν κάθε μεταβολῆς (δηλαδὴ θερμοφαινομένου).

Ἐχόντες ὑπ' ὄφιν (ἐκ τῆς βιβλιογραφίας) ὅτι ὁ ἔνυδρος θεικῆς ψευδάργυρος $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ θερμαινόμενος χάνει διαδοχικῶς τὰ 7 μόρια ὕδατος καὶ μάλιστα κατὰ σειρὰν: 1, 5, 1 μόρια H_2O , συμπεράνατε περὶ τοῦ μηχανισμοῦ ἐφυδατώσεως τοῦ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν 20°-50°C καὶ ἐκφράσατε τὰ ἀποτελέσματα ὑπὸ μορφήν πίνακος ὡς ἀκολούθως:

Χαρακτηρισμός τοῦ θερμοφαινομένου	θερμοκρασία ἐνάρξεως, °C	χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία, °C	Ἀντιδράσεις



2.- Μελέτη τῶν θερμικῶν μεταβολῶν τοῦ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Εἰς τὸν ἀναλυτικὸν ζυγὸν ζυγῶσατε ἀκριβῶς $100 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ἢ ἐπίσης καὶ 100 mg κεκαυμένου κωλίνου καὶ ἐκτελέσατε τὸ πείραμα συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας τὰς παρατεθείσας εἰς τὰς περιγράφους καὶ Β-1. Ἡ περιοχὴ θερμοκρασιῶν τοῦ πειράματος δεόν νὰ εἶναι $20-1000^\circ\text{C}$, ἡ δὲ ἐνδεικτικὴ τοῦ ὄργάνου 2 mV .

Σημειώσατε τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος καὶ τὰ ἀποτελέσματα ὡς εἰς τὸ πείραμα Β-1.

Ἔχοντες ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν $20-750^\circ\text{C}$ ὁ ἐνυδρὸς θεικῆς χαλκῆς δύναται νὰ ὑφίσταται, ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας, ὡς $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ἢ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ἢ $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ καὶ γνωρίζοντες ὅτι εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας ὁ CuSO_4 ὑφίσταται διάσπασιν, συμπεράνατε περὶ τῶν μεταβολῶν τοῦ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ καὶ γράψατε τὰς ὑποθέσεις.

3.- Μελέτη τῶν θερμικῶν μεταβολῶν τοῦ κωλίνου.

Ἡ διαφορικὴ θερμικὴ ἀνάλυσις χρησιμεύει καὶ διὰ τὴν μελέτην διαφόρων ὀρυκτῶν ὑλῶν. Ὡς παράδειγμα εἰς μελετήσωμεν τὸν κωλίνον ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ζυγῶσατε ἀκριβῶς 100 mg κωλίνου Hirschauer καὶ 100 mg κεκαυμένου κωλίνου (ἐδρανής οὐσία) καὶ ἐκτελέσατε τὸ πείραμα συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας Α καὶ Β-1 εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν $20-1200^\circ\text{C}$ καὶ δι' ἐνδεικτικὴν τοῦ ὄργάνου $0,5 \text{ mV}$. Προσδιορίσατε τὴν θερμοκρασίαν εἰς τὴν ὁποίαν ὁ κωλίνος χάνει τὸ χημικῶς ἠνωμένου ὕδωρ καὶ τὴν θερμοκρασίαν κρυσταλλώσεως τοῦ Al_2O_3 τοῦ κωλίνου ὑπὸ μορφὴν $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ἢ μουλλάτου.-

4.- Προσδιορισμὸς τοῦ σημείου τήξεως τοῦ NaCl .

Ζυγῶσατε ἀκριβῶς 150 mg NaCl ἢ ἐπίσης καὶ 150 mg κεκαυμένου κωλίνου. Ἐκτελέσατε τὸ πείραμα συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας Α καὶ Β-1 διὰ περιοχὴν θερμοκρασιῶν $20-900^\circ\text{C}$ καὶ δι' ἐνδεικτικὴν τοῦ ὄργάνου 2 mV . Προσδιορίσατε τὸ σημεῖον τήξεως τοῦ NaCl . Ἀποσυνδέσατε ἐν συνεχείᾳ τὸν κλίβανον καὶ, ἐκ τῆς καμπύλης ἀπεψέξεως τοῦ NaCl , προσδιορίσατε τὸ σημεῖον κήξεως αὐτοῦ. Συγκρίνατε τὰ σημεῖα τήξεως καὶ κήξεως τοῦ NaCl , ὡς ἐπίσης καὶ τὰς ληφθείσας ἔξω καὶ ἐνδο αἰχμὰς.

Γ.- Μελέτη τοῦ διαγράμματος φάσεων τοῦ δυαδικοῦ συστήματος $\text{KNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Εἰς τὴν ἀσκήσιν ... ἐμελετήσαμεν τὴν ἰσορροπίαν ὑγρᾶς-στερεᾶς φάσεως δυαδικῶν συστημάτων, ἐφαρμόζοντες τὴν κλασσικὴν μορφήν τῆς

μεθόδου θερμικής ανάλυσεως. Προέβημεν δηλαδή εις τήξεις σημαντικῶν ποσοτήτων ἐκ τοῦ μελετουμένου δυαδικοῦ συστήματος, ὑπὸ ὠρισμένην ἐκέστοτε ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν αὐτοῦ καὶ ἐν συνεχεῖα παρακολουθήσαμε τὴν ταχύτητα μετὰ τῆς ὀποίας τὸ ἐκέστοτε τετηγμένον δείγμα ἐφύχεται μέχρι πλήρους στερεοποιήσεως (δηλαδή παρακολουθήσαμε τὴν καμπύλην ἀποφύξεως δ-α'-β'-γ'-ε τοῦ σχήματος).

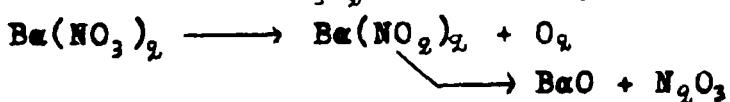
Εἰς τὴν παροῦσαν ἄσκησιν, διὰ τὴν μελέτην τῆς ἰσορροπίας ὑγρᾶς-στερεᾶς φάσεως δυαδικῶν συστημάτων, θὰ ἐφαρμοσθῇ ἡ μέθοδος DTA, ἡ ὅποια ἐπιτρέπει τὴν μελέτην τοῦ συστήματος τῶσον κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς φύξεως ὅσον καὶ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς θερμάνσεως αὐτοῦ, ἀπαιτεῖ δὲ πρὸς τοῦτο μικρὰς ποσότητας δειγμάτων καὶ ἔνεκα τούτων θεωρεῖται ὡς ἡ πλέον ἀποτελεσματικὴ μέθοδος διὰ τὴν ἐν λόγω μελέτην.-

Ὡς παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῆς DTA εἰς τὴν μελέτην ἰσορροπίας ὑγρᾶς-στερεᾶς φάσεως, θὰ ληφθῇ τὸ σύστημα KNO_3 - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν παρασκευάζομεν διαφόρων ἀναλογιῶν μείγματα ἐκ τῶν συστατικῶν KNO_3 καὶ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ζυγίζοντες μὲ ἀκρίβειαν τὴν ποσότητα ἐκέστου συστατικοῦ (αἱ ἀναλογίαι δίδονται ἐξ τῶν πίνακα 4) καὶ ἀναμειγνύοντες καλῶς εἰς ἴγολον.

Ζυγίζομεν ἀκριβῶς 100 ἢ 150 mg ἑνὸς δείγματος, ὡς ἐπίσης καὶ ἴσην ποσότητα ἀδρανοῦς οὐσίας (κεκαυμένος καολίνης) καὶ τοποθετοῦμεν αὐτὰ εἰς τὰ εἰδικὰ δοχεῖα τῆς κεφαλῆς μετρήσεως. Ἐκτελοῦμεν τὸ πείραμα, συμφώνως πρὸς τὰς ὁδηγίας τὰς ἐκτεθείσας εἰς τὴν παράγραφον Α, ρυθμίζομετες ἐκέστοτε τὴν εὐαισθησίαν τοῦ ὄργανου ἐπὶ τῆ βᾶσει τῆς τιμῆς, ἡ ὅποια καθορίζεται ἐκ τοῦ πίνακος 4. Ὄταν πλησιάζομεν τὴν τελικὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἐκέστοτε δείγματος (βλέπε πίνακα 4), ἀποσυνδέομεν τὸν κλίβανον καὶ καταγράφομεν τὰς καμπύλας $T=F(\tau)$ καὶ $\Delta T=F(\tau)$ ἀποφύξεως.

Εἰς ^{τὴν} περιπτώσιν κατὰ τὴν ὁρίαν μελετῶμεν τὸ καθαρὸν συστατικὸν $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (συνδιασμός 1 πίνακος 4), παρατηροῦμεν ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν ἐμφανίζεται μία ἐνδόθερμος ἀίχμη, ἀναφερομένη εἰς τὴν τήξιν τοῦ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ἐνῶ κατὰ τὴν φύξιν αὐτοῦ ἐμφανίζεται ἐξώθερμος ἀίχμη, ἀναφερομένη εἰς τὴν πήξιν. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ θερμοκρασία ἐνάρξεως τῶν μεταβολῶν αὐτῶν (τήξεως δηλαδή καὶ πήξεως) πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἴδια. Λόγω τοῦ ὅτι, ὁμως ἄνω τῶν 600°C τὸ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ διασπᾶται, κατὰ τὰς ἀντιδράσεις



ένδεκαήμενος να έχωμεν ταπεινώσειν τοῦ σημείου πήξεως τοῦ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ λόγῳ τῆς παρουσίας $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ἢ BaO .

Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν τὸ σημεῖον πήξεως τοῦ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ να ὑπερβῆται ἐκ τῆς καμπύλης θερμάνσεως (δηλαδὴ ἐκ τοῦ ἐνδοπέγματος).

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν μελετῶμεν τὸ καθαρὸν συστατικὸν KNO_3 (συνδυασμὸς 9) παρατηροῦμεν ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν αὐτοῦ ἐμφανίζονται δύο ἐνδοθερμιαὶ αἰχμαί, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν πρώτη ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀνακρυστάλλωσιν τοῦ ὀρθορομβικοῦ KNO_3 , πρὸς τριγωνικὸν KNO_3 , ἡ δὲ δευτέρα εἰς τὴν τήξιν τοῦ τριγωνικοῦ KNO_3 . Κατὰ τὴν φέξιν ἐμφανίζονται τὰ ἀντιστοιχὰ ἐξώθερμα πῆκ, ἢ τὰ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν πήξιν τοῦ KNO_3 , κατ' ἄρχας καὶ τὸ ἀναφερόμενον εἰς μετατροπὴν τοῦ τριγωνικοῦ KNO_3 , πρὸς ρομβοεδρικὸν ἐν συνεχείᾳ.

Λόγῳ τοῦ ὅτι ἡ ταχύτης ἐποφύξεως τῆς οὐσίας εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῆς ταχύτητος θερμάνσεως, πλέον ἀκριβῆ ἀποτελέσματα θὰ ἔχωμεν κατὰ τὴν φέξιν. Διὰ τοῦτο τὰ σημεῖα τήξεως τοῦ KNO_3 , ὡς καὶ τῶν δειγμάτων ($\text{KNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) θὰ προσδιορισθοῦν ἐκ τῶν ἐξωθέρμων πῆκ.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν μελετῶμεν τὴν ἐπόφυξιν τήγματος δυαδικοῦ συστήματος (συνδυασμοὶ 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) παρατηροῦμεν ὅτι ἐμφανίζονται τρεῖς ἐξώθερμα πῆκ:

1) πῆκ ἀναφερόμενον εἰς κρυστάλλωσιν τοῦ ἐνὸς καθαρῶν συστατικοῦ (ποῖον ἐκ τῶν δύο συστατικῶν τοῦ συστήματος θὰ κρυσταλλωθῆ πρῶτον καθορίζεται, ὡς γνωρίζομεν ἐκ τῆς ἀσκήσεως..... ἐκ τῆς ἀρχικῆς ποσοτικῆς συστάσεως τοῦ συστήματος καὶ ἐκ τῆς σχετικῆς διαλυτότητος τῶν δύο συστατικῶν εἰς τὴν ὑγρὴν φάσιν.

2) πῆκ ἀναφερόμενον εἰς τὴν σόγχρονον κρυστάλλωσιν τῶν δύο συστατικῶν, ὅπερ μίαν καθορισμένην καὶ χαρακτηριστικὴν ἀναλογίαν. Ἐπειδὴ τὸ μείγμα, ὅπερ τὴν ἀναλογίαν αὐτὴν, ἔχει τὸ μικρότερον σημεῖον τήξεως (ἐναντι οἰασδήποτε ἄλλης ἀναλογίας), διὰ τοῦτο καλεῖται εὐτηκτικὸν καὶ ἡ θερμοκρασία τήξεως αὐτοῦ εὐτηκτικὸν σημεῖον.

3) πῆκ ἀναφερόμενον εἰς ἀνακρυστάλλωσιν τοῦ τριγωνικοῦ KNO_3 , πρὸς ὀρθορομβικὸν.

Ἐκ τῶν τιμῶν θερμοκρασίας αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰ πῆκ (1) καὶ (2) (θερμοκρασία ἐνάρξεως τήξεως ἐνὸς συστατικοῦ τοῦ μείγματος, θερμοκρασία τήξεως εὐτηκτικοῦ) σχεδιάζομεν τὸ διάγραμμα μεταβολῆς τοῦ σημείου τήξεως συναρτήσῃ τῆς συστάσεως τοῦ μελετωμένου δυαδικοῦ συστήματος $\text{KNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (διάγραμμα

Π Ι Ν Α Κ 4

α / α	KNO ₃		Ba(NO ₃) ₂		Βέρρος δελγμα- τος εις mg	Βέρρος άδρανους ούσις (βαρικής) εις mg%	Εύαι- σθησα εις mV	Τακτική θερμο- ρασία κατά την απόκριση	Οξυμορφώσις έναντι του βασικού του μέτρου του οξ	Σημείον πλήξης επιτηκτι- μού οξ	Σημείον άνακρυ- σταλλώ- σεως KNO ₃ οξ
	βέρρος εις gr	μοριακά μέγεθρα έπι τοις %	βέρρος εις gr	μοριακά μέγεθρα έπι τοις %							
1	0	0	—	100,00	100	100	0,5	650		---	---
2	1,0111	50,00	2,6138	50,00	150	150	1,0	600			
3	1,3480	66,66	1,7424	33,33	150	150	1,0	550			
4	1,5166	75,00	1,3069	25,00	150	150	1,0	500			
5	1,6683	82,50	0,9148	17,50	150	150	0,5	450			
6	1,7856	88,30	0,6116	11,70	150	150	1,0	400			
7	1,8200	90,00	0,5228	10,00	150	150	1,0	400			
8	1,9272	95,30	0,2457	4,70	150	150	1,0	400			
9	—	100,00	0	0	150	150	1,0	400			

φάσεως) και έρμηνεύομεν τὰς γραμμὰς liquidus (ΓΒΔ) solidus (ΑΒΒ), τὴν θέσιν τοῦ εὐτηκτικοῦ*, ὡς καὶ τὰ πεδία κρυσταλλώσεως τοῦ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ καὶ τοῦ KNO_3 (βλέπε σχῆμα 7).

Σημειωτέον ὅτι κατὰ τὸν ἴδιον τρόπον δύνανται νὰ μελετηθοῦν καὶ ἄλλα δυαδικὰ συστήματα, ὡς π.χ. $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$, $\text{NaCl}-\text{CaSO}_4$, $\text{KNO}_3-\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MgCl}_2-\text{MgSO}_4$, $\text{CaCl}_2-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{BaCl}_2-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

* Ἡ θέσις τοῦ εὐτηκτικοῦ (συστασις, σημεῖον τήξεως) δύναται νὰ προσδιορισθῇ (κατὰ προσέγγισιν βεβαίως) καὶ ὑπολογιστικῶς ἐκ τῶν σχέσεων:

$$\log N_A = \frac{\Delta H_A}{4,576} \cdot \frac{T_e - T_A}{T_e \cdot T_A}$$

$$\log N_B = \frac{\Delta H_B}{4,576} \cdot \frac{T_e - T_B}{T_e \cdot T_B}$$

ὅπου: N_A , N_B : συστασις τοῦ εὐτηκτικοῦ ἐκπεφρασμένη ὡς διαλυτότης τοῦ ἐξόχου συστατικοῦ εἰς τὸ ἄλλον, ὑπὸ μορφὴν μοριακῶν κλασμάτων.

ΔH_A , ΔH_B : λανθάνουσα θερμότης τήξεως συστατικῶν Α καὶ Β ἀντιστοίχως, εἰς cal/mol.

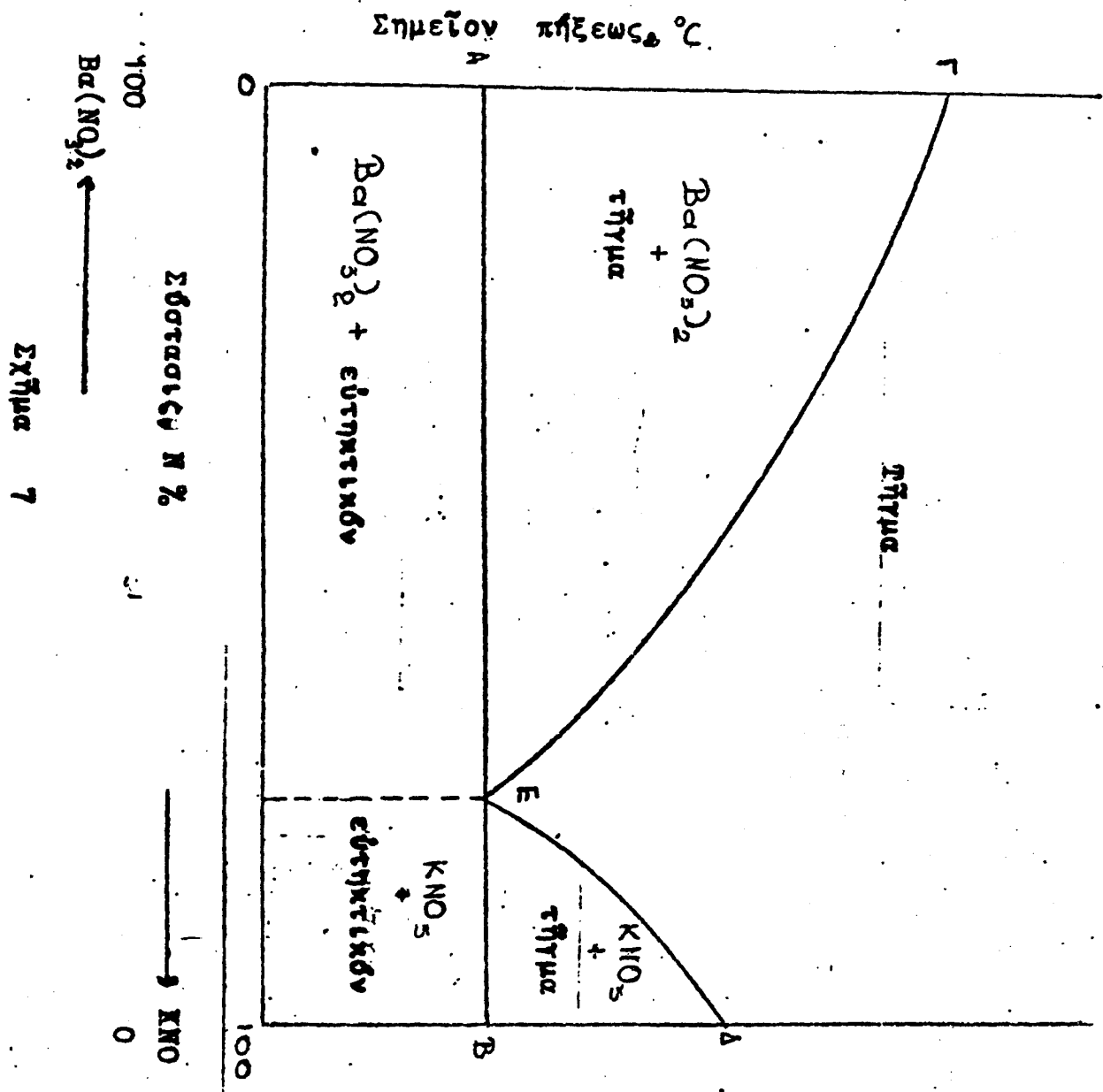
T_e : σημεῖον τήξεως εὐτηκτικοῦ, °C

T_A , T_B : σημεῖα τήξεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν Α καὶ Β ἀντιστοίχως εἰς °C.

Γνωρίζοντες τὰ T_A , T_B ὡς καὶ τὰ ΔH_A , ΔH_B διὰ συνδιασμοῦ τῶν ἐξισώσεων ὑπολογίζομεν τοὺς ὄσο ἀγνώστους N_A (ἢ N_B) καὶ T_e . Αἱ ὡς ἔνω ἐξισώσεις ἰσχύουν ἐπὶ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ διάλυμα (τῆγμα) συμπεριφέρεται ὡς ἰδανικόν καὶ ἡ λανθάνουσα θερμότης τήξεως ΔH_A καὶ ΔH_B παραμένει σταθερὴ εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν T_A-T_e καὶ T_B-T_e .

Ἐναντιστρόφως ἐάν γνωρίζομεν τὴν θέσιν τοῦ εὐτηκτικοῦ (N καὶ T_e) δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν, κατὰ προσέγγισιν, περὶ τῶν τιμῶν τῶν λανθάνουσῶν θερμοτήτων τήξεως ΔH_A καὶ ΔH_B .





3ζ. ΤΡΙΓΩΝΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ

Είσαγωγή. Τα συστήματα τριών συστατικών (τριαδικά συστήματα) είναι δυνατό να έχουν μέχρι 4 βαθμούς ελευθερίας στην περίπτωση που υπάρχει μόνον φάση, πράγμα που εξάγεται από την εφαρμογή του κανόνα των φάσεων του GIBBS:

$$F = C - P + 2$$

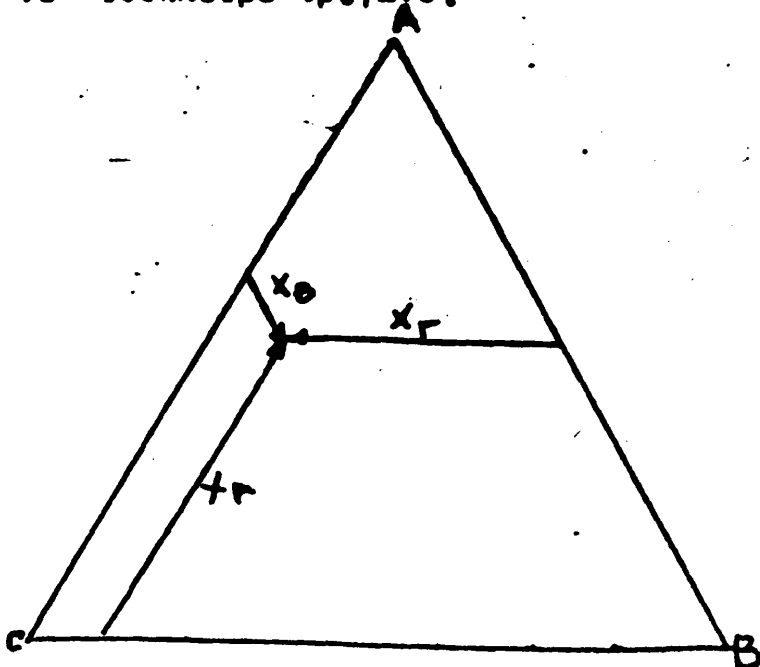
F είναι οί βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, P ο αριθμός των φάσεων, και C ο αριθμός των συστατικών.

Ο σκοπός της άσκησης είναι ή μελέτη άπλών περιπτώσεων τριαδικών συστημάτων για να αποκτηθῆ κάποια οικειότητα στη ν άπεικόνεση και χρήση τους.

ΣΥΓΓΕΙΤΑΓΜΕΝΕΣ ΤΡΙΑΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.

*Εστω ένα σύστημα αποτελούμενο από τρία συστατικά A , B και Γ , όποτε τρία αντίστοιχα μοριακά κλάσματα ίκανοποιούν τη σχέση $x_A + x_B + x_\Gamma = 1$

*Ένα διάγραμμα που ικανοποιεί την παραπάνω σχέση είναι τδ ισόπλευρο τρίγωνο:



Σχίμα 1



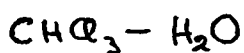
Από τη στοιχειώδη γεωμετρία είναι γνωστό ότι το άθροισμα των παραλλήλων προς τις πλευρές του ίσοπλευρου τριγώνου από σημείο κείμενο στο έσωτερικό του ίσοπλευρού με το μήκος της πλευράς του. Το σχήμα 1 εικονίζει αυτή την ιδιότητα. Μια άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα του ίσοπλευρου τριγώνου είναι η σημασία τυχόσσης εύθελας γραμμής που ένώνει μία κορυφή με την άπέναντι πλευρά.

Καθώς κινούμεθα πάνω στην εύθελα προς την αντίστοιχη κορυφή αύξανει το μοριακό κλάσμα του συστατικού της κορυφής αλλά η αναλογία των μοριακών κλασμάτων των υπολοίπων δύο συστατικών παραμένει σταθερή. Αυτό το αποτέλεσμα βασίζεται στις ιδιότητες των όμοιων τριγώνων.

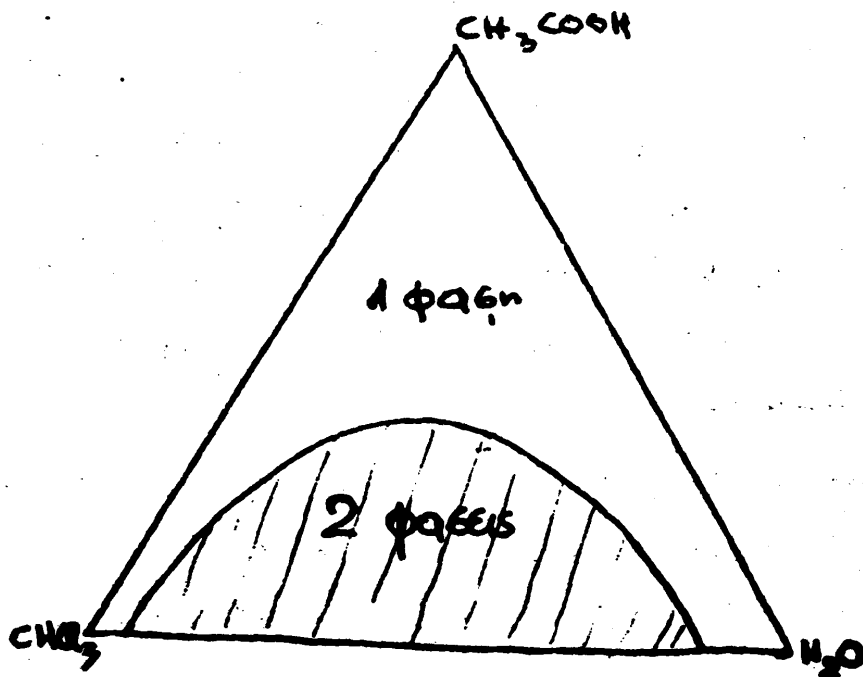
Μερικά-μιγνυόμενα ύγρα.

Ένα καλό παράδειγμα ενός συστήματος 3 συστατικών είναι το $H_2O/CHCl_3/CH_3COOH$. Το H_2O-CH_3COOH σύστημα είναι αναμεξίμα σε κάθε αναλογία, το ίδιο για την περίπτωση $CH_3COOH-CHCl_3$.

Το σύστημα $H_2O-CHCl_3$ είναι μερικά αναμεξίμο. Ενδιαφέρει η συμπεριφορά του συστήματος όταν είναι παρόντα και τα τρία συστατικά. Στο σχήμα 2 δίδεται το τριαδικό διάγραμμα του $H_2O/CHCl_3/CH_3COOH$ σε θερμοκρασία δωματίου και συνήθη πίεση. Το διάγραμμα δείχνει μία περιοχή δύο φάσεων που περιορίζεται από μέρος της πλευράς $CHCl_3/H_2O$ και από ένα σχεδόν ήμισυκλίνο που καταλήγει κοντά στα άκρα της πλευράς



Σχῆμα 2



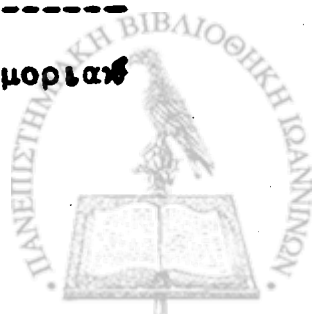
Πειραματικό μέρος.

Στο ἔργαστήριο θὰ χρησιμοποῦμε τὸ μερικὴ μίγνυδρ
 μενὸ τριαδικὸ σύστημα $M / E / N$, ὅπου
 $M = CH_3OH$, $E = C_2H_5OC_2H_5$ καὶ $H_2O = N$. καὶ θὰ προσδιορί-
 σομε τὸ διάγραμμα φάσης στὴν θερμοκρασία ὀψματῶν $-20^\circ C$
 Ἡ σειρά ἔργασίας εἶναι ἡ ἀκόλουθη :

Σὲ 9 κωνικὲς φιάλες τῶν 100 ml τοποθετοῦμε μίγματα N-E
 μὲ τὲς παρακάτω πρὸς κῶν ἀναλογίες σὲ συνολικὸ ὄγκο 25

$x_E(E, N)$	0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90
$x_M^*(M, E, N)$	

Ἡ παραπάνω ποσότητα $x_M^*(M, E, N)$ εἶναι τὸ ἐλάχιστο μοριακὸ



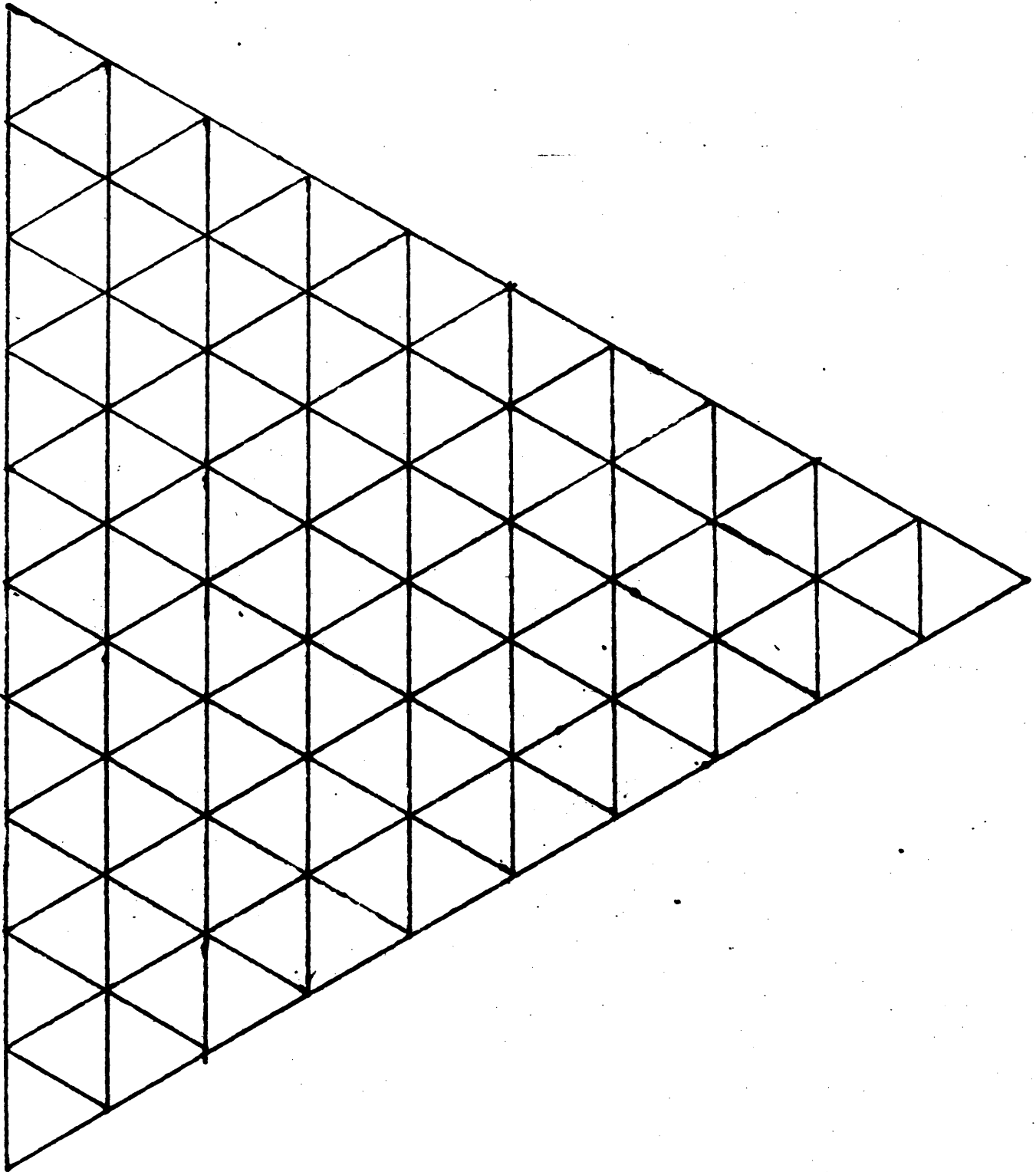
κλάσμα της μεθανόλης που απαιτείται για πλήρη διάλυση του μίγματος. Αύτως ο προσδιορισμός γίνεται με την μέτρηση του απαιτούμενου όγκου της μεθανόλης, συνήθως από προχοόδα. Τα πειραματικά δεδομένα $\chi_M^*(M, E, N)$ που λαμβάνονται, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του τριαδικού διαγράμματος M-E-N κατά παρακλήσιο τρόπο με το διάγραμμα Z.

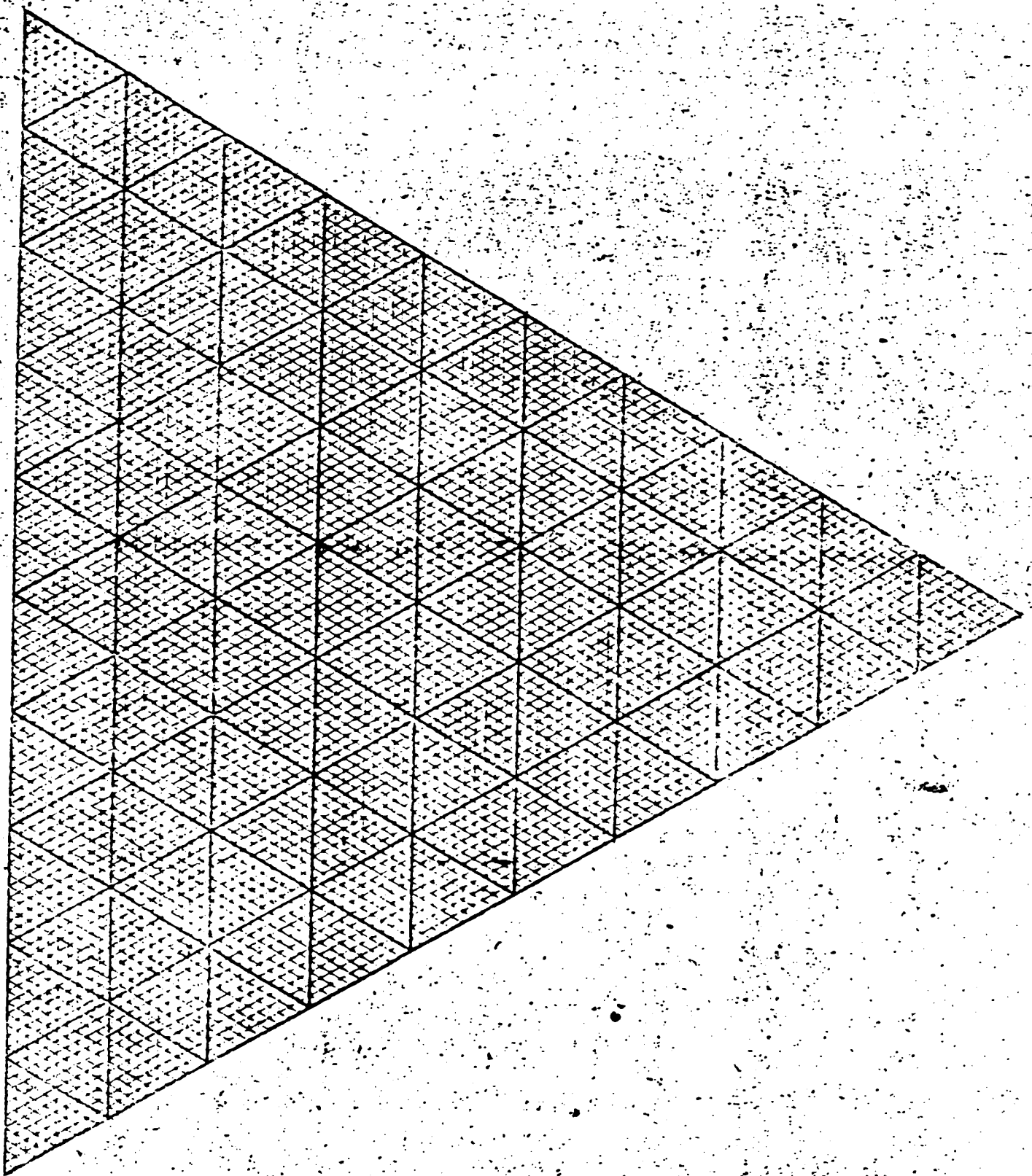
Με τη χρήση του διαγράμματος M-E-N που κατασκευάστηκε παραπάνω να ερευνηθεί ο αριθμός των φάσεων που εμφανίζει ένα μίγμα 5γρ. M, 30γρ. E, και 50γρ. N στους 20°. Πόσα γραμμάρια H₂O πρέπει να προστεθούν ή να αφαιρεθούν για να αλλάξει ο αριθμός φάσεων.

Βιβλιογραφία:

1. Χημική Θερμοδυναμική Θ. Ν. Γιαννακοπούλου
2. Physical Chemistry P. W. Atkins
3. International critical tables Vol 3.







U
C
L
T
O
S
U
L
L
S

3η. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΜΟΙΒΑΙΑΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ ΔΥΟ ΥΓΡΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Όταν δύο μη αντιδρώσες ουσίες αναμιγνύονται, το προκύπτουν δυαδικό μίγμα συνίσταται από μία ή περισσότερες εντελώς ομογενείς περιοχές χώρου που ονομάζονται φάσεις. Κάθε φάση παρουσιάζει ομοιόμορφες φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, ιξώδες, σύσταση κ.ο.κ.). Όταν δύο ή περισσότερες φάσεις συνυπάρχουν σε ένα μίγμα θα διαφέρουν γενικά τουλάχιστον σε μία φυσική ιδιότητα. Συχνά τέτοιες συνυπάρχουσες φάσεις έχουν διαφορετικές συνθέσεις.

Στην παρούσα εργαστηριακή άσκηση ασχολούμεθα με δύο καθαρά υγρά που αναμιγνύονται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση για να δώσουν ένα μίγμα μιας ή δύο υγρών φάσεων. Σε μία ορισμένη θερμοκρασία και πίεση δύο τέτοια υγρά Α και Β μπορούν να είναι

- αναμίξιμα υπό κάθε αναλογία ή
- εντελώς μή αναμίξιμα ή
- μερικώς αναμίξιμα.

Δύο υγρά είναι αναμίξιμα υπό κάθε αναλογία εάν είναι δυνατόν να παρασκευασθεί μίγμα αποτελούμενο από μία υγρή φάση που μπορεί να έχει οποιαδήποτε σύσταση στην περιοχή $0 \leq X_B \leq 1$

Φαντασθείτε ένα πείραμα όπου σε ορισμένη ποσότητα ουσίας Α προστίθεται σταδιακά ουσία Β έτσι ώστε το γραμμομοριακό κλάσμα X_B να μεταβάλλεται από 0 έως 1. Ξεκινώντας με καθαρό Α και για μικρές ποσότητες Β, επιτυγχάνουμε μίγμα μιας φάσης που μπορεί να θεωρηθεί όλο και πιο πυκνό αλλά ποτέ κορεσμένο.

Προσθέτοντας κι άλλο Β επιτυγχάνεται πλέον διάλυμα του Α σε Β. Τέλος στο όριο θα έχουμε καθαρό Β.

Δύο υγρά Α και Β λέγονται μερικώς αναμίξιμα όταν υπάρχει περιοχή ολικής συνθέσεως $X_B' < X_B < X_B''$ στην οποία το μίγμα συνίσταται από δύο συνυπάρχουσες υγρές φάσεις (I) και (II), ενώ το γραμμομοριακό κλάσμα του Β στην φάση (') είναι X_B' και στην φάση (') X_B'' . Στο υπόλοιπο της περιοχής συνθέσεων $0 \leq X_B \leq X_B'$ και $X_B'' \leq X_B \leq 1$ το μίγμα συνίσταται από μία υγρή φάση.

Ο τύπος αυτός συμπεριφοράς απεικονίζεται σχηματικά στο Σχ.1 που είναι ένα απλό παράδειγμα ενός διαγράμματος φάσεων.

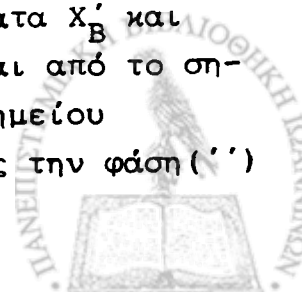
Φαντασθείτε το πείραμα της προηγούμενης παραγράφου επαναλαμβανόμενο σε ένα τέτοιο μίγμα: Ξεκινώντας με καθαρό Α, επιτυγχάνουμε αρχικά ένα μίγμα μιας φάσης που μπορεί να θεωρηθεί σαν διάλυμα Β σε Α για μια τιμή όμως του γραμμομοριακού κλάσματος $X_B = X_B'$ βρίσκουμε ότι το διάλυμα είναι κορεσμένο ως προς Β • κάθε περαιτέρω προσθήκη υγρού Β

στην φάση αυτή (I) συντελεί στην εμφάνιση δεύτερης φάσης (II) που είναι κορεσμένο διάλυμα A σε B. Περαιτέρω προσθήκη B οδηγεί σε αύξηση της φάσης (") εις βάρος της (') ^(ενώ) η σύσταση κάθε φάσης παραμένει σταθερή. Όταν το ολικό γραμμομοριακό κλάσμα X_B φθάσει την τιμή $X_B = X_B'$, η φάση (') εξαφανίζεται και απομένει μόνο η φάση ("), δηλαδή κορεσμένο διάλυμα A σε B. Περαιτέρω προσθήκη B συντελεί σε διάλυμα διαρκώς αραιότερο του A σε B. Στο όριο έχουμε καθαρό B.

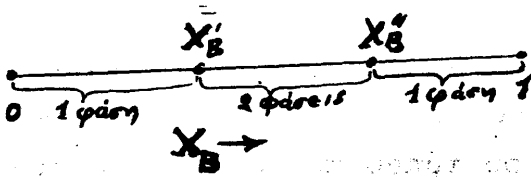
Δύο υγρά λέγονται εντελώς μη αναμίξιμα εάν δεν είναι δυνατόν να παρασκευάσουμε μίγμα μιας φάσης στην περιοχή συνθέσεως $0 < X_B < 1$. Είναι αμφίβολο εάν οποιονδήποτε ζεύγος υγρών πληροί τις συνθήκες αυτές επακριβώς, αλλά εκείνα που παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά εντός του πειραματικού σφάλματος είναι για όλους του πρακτικούς σκοπούς εντελώς μη αναμίξιμα.

Θεωρούμε τώρα την επίδραση μιας μεταβολής της θερμοκρασίας T υπό σταθερή πίεση στην περίπτωση που αναπαριστάνεται στο Σχ. 1. Η πλέον συνηθισμένη επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας είναι η αύξηση της αμοιβαίας διαλυτότητας των δύο υγρών, δηλαδή αύξηση του X_B' και ελάττωση του X_B'' έτσι ώστε η περιοχή συνθέσεων ($X_B'' \dots X_B'$) της διφασικής συμπεριφοράς μειώνεται και οι συνυπάρχουσες φάσεις πλησιάζουν ως προς την σύσταση. Σε τέτοιες περιπτώσεις βρίσκεται ορισμένες φορές ότι υπάρχει μία θερμοκρασία στην οποία οι δύο συνυπάρχουσες φάσεις (') και (") γίνονται εντελώς ίδιες και έχουν την ίδια κρίσιμη σύσταση $X_{B,c} = X_B' = X_B''$. Η θερμοκρασία αυτή λέγεται κρίσιμη θερμοκρασία διαλύσεως T_c . Σε θερμοκρασίες υψηλότερες της T_c δεν παρουσιάζεται διφασική συμπεριφορά, έτσι ώστε τα A και B είναι αναμίξιμα σε όλες τις αναλογίες. Τέτοιες κρίσιμες θερμοκρασίες καλούνται ανώτερες κρίσιμες θερμοκρασίες διαλύσεως.

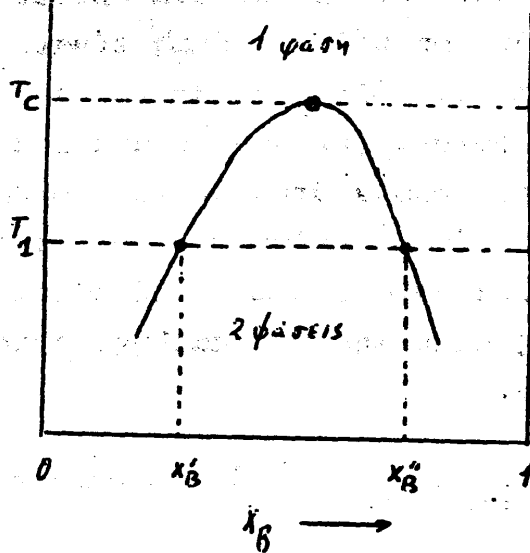
Η περίπτωση τέτοιας συμπεριφοράς μπορεί να αναπαρασταθεί σε ένα διάγραμμα $T = f(X_B)$ όπως στο Σχ. 2. Η καμπύλη συνύπαρξης που δείχνει την μεταβολή του X_B' και X_B'' συναρτήσει της T, διαιρεί το διάγραμμα σε μία μονοφασική και σε μία διφασική περιοχή. Κάθε σημείο (T, X_B) στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει μίγμα ολικού γραμμομοριακού κλάσματος X_B στην θερμοκρασία T. Αν το σημείο κείται επάνω ή εκτός της καμπύλης συνύπαρξης, τότε το μίγμα συνίσταται μόνο από μία φάση. Αν το σημείο κείται στο εσωτερικό της καμπύλης, τότε το μίγμα συνίσταται από δύο φάσεις (') και ("), ενώ τα γραμμομοριακά κλάσματα X_B' και X_B'' επιτυγχάνονται φέροντας οριζόντια γραμμή που διέρχεται από το σημείο και τέμνει την καμπύλη συνύπαρξης εκατέρωθεν του σημείου (tie-line). Η αναλογία ποσοτήτων στην φάση (') ως προς την φάση (")



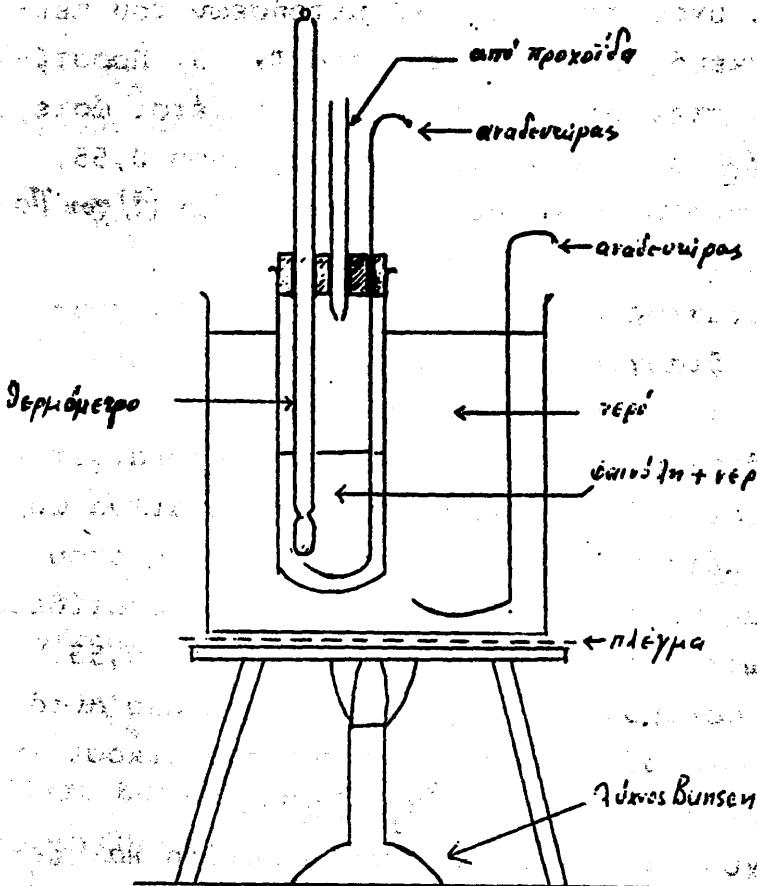
$p = \text{σταθ.}, T = T_1$



Σχ. 1



Σχ. 2



Σχ. 3



δίνεται από την αναλογία των μηκών των δύο τμημάτων της οριζόντιας γραμμής που συνδέει τα δύο σημεία, δηλαδή $(x'_B - x_B)$ προς $(x_B - x'_B)$ (βλέπε παράρτημα 2).

Σκοπός του παρόντος πειράματος είναι να κατασκευασθεί το διάγραμμα φάσεων (T, x_B) για το μίγμα νερό + φαινόλη υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση. Το διάγραμμα αυτό είναι του τύπου που δείχνεται στο Σχ.2. Η καμπύλη συνύπαρξης μπορεί να προσδιορισθεί με ανάλυση των συνυπαρχουσών φάσεων σε ένα ορισμένο αριθμό διαφορετικών θερμοκρασιών. Μιά απλούστερη μέθοδος όμως είναι η μέτρηση των θερμοκρασιών διαχωρισμού φάσεων. Έτσι παρασκευάζεται μίγμα γνωστής συστάσεως και αφήνεται να ψυχθεί, ξεκινώντας από μια θερμοκρασία στην μονοφασική περιοχή. Η θερμοκρασία στην οποία ακριβώς αρχίζει να εμφανίζεται μια δεύτερη φάση είναι εκείνη στην οποία τέμνεται η καμπύλη συνύπαρξης, δηλαδή η θερμοκρασία διαχωρισμού φάσεων. Έτσι επιτυγχάνεται ένα σημείο μόνον της καμπύλης συνύπαρξης. Αυτό επαναλαμβάνεται για ένα αριθμό συνθέσεων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τοποθετείται γνωστή μάζα φαινόλης m_ϕ στον σωλήνα βρασμού περίπου 10 g είναι ικανοποιητική ποσότητα. (Η φαινόλη είναι στερεό στην θερμοκρασία δωματίου, αλλά είναι υγρό στην περιοχή μετρήσεων του πειράματος). Συναρμολογείται η συσκευή που δείχνεται στο Σχ. 3. Προστίθεται γνωστός όγκος V_N νερού στην φαινόλη από προχούδα, έτσι ώστε το κλάσμα μάζας της φαινόλης W_ϕ στο μίγμα να είναι περίπου 0,55. Ο απαιτούμενος όγκος μπορεί να υπολογιστεί με χρήση της εξισ. (1) του Παρ/τος 1, λαμβάνοντας την πυκνότητα του νερού $\rho_N = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ανοψώνεται η θερμοκρασία του μίγματος στους 62°C περίπου και αναδεύεται έως ότου το μίγμα είναι διαυγές (συνίσταται δηλ. από μία φάση). Στην συνέχεια αφήνεται να ψυχθεί το μίγμα αργά υπό ανάδευση και σημειώνεται η θερμοκρασία διαχωρισμού σε δύο φάσεις. Θερμαίνεται στην συνέχεια το μίγμα αργά μέχρι πλήρους διαύγασης, αφήνεται να ψυχθεί αργά και επαναλαμβάνεται η μέτρηση· η διαδικασία αυτή έως ότου επιτυγχάνεται τιμή αναπαραγώγιμη κατά $0,3 \text{ K}$. Στην συνέχεια προστίθεται περαιτέρω γνωστός όγκος νερού ώστε το W_ϕ να είναι περίπου 0,53. Μετράται η νέα θερμοκρασία διαχωρισμού σε φάσεις. Με τον τρόπο αυτό μετρώνται οι θερμοκρασίες διαχωρισμού σε φάσεις σε περίπου είκοσι συστάσεις που καλύπτουν την περιοχή $0,55 \geq W_\phi \geq 0,17$.

Στο τέλος του πειράματος χύνεται το μίγμα στον νεροχύτη και ξεπλένεται ο σωλήνας βρασμού πολύ καλά με άφθονο νερό.

Προειδοποίηση: η φαινόλη είναι καυστική ουσία που προκαλεί εγκαύματα όταν έρχεται σε επαφή με το δέρμα. Απαιτείται επομένως προσεκτικός χειρισμός. Αν το δέρμα έλθει σε επαφή με φαινόλη, ξεπλένεται αμέσως με νερό ή διάλυμα Na_2CO_3 .

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Κατασκευάζεται πίνακας με στοιχεία V_N, W_Φ, X_Φ και θ .
 Καταστρώνονται δύο διαγράμματα $\theta = f(W_\Phi)$ και $\theta = f(X_\Phi)$.
 Προσδιορίζεται η κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης θ_c και η κρίσιμη σύσταση ως $W_{\Phi,c}$ και $X_{\Phi,c}$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

α. Γραμμομοριακό κλάσμα

Το γραμμομοριακό κλάσμα ουσίας Β στο δυαδικό μίγμα (Α+Β) ορίζεται ως

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{όμοια: } X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B})$$

όπου n_A, n_B ο αριθμός mol της ουσίας Α και Β.
 Ισχύουν επίσης οι σχέσεις

$$X_A + X_B = 1 \quad \text{και} \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{X_A}{X_B}$$

β. Μαζικό κλάσμα

Το μαζικό κλάσμα ουσίας Β, W_B στο δυαδικό μίγμα (Α+Β) ορίζεται ως

$$W_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{όμοια: } W_A = \frac{m_A}{m_A + m_B})$$

όπου m_A, m_B οι μάζες των δύο συστατικών Α και Β.
 Ισχύουν επίσης οι σχέσεις

$$W_A + W_B = 1 \quad \text{και} \quad \frac{m_A}{m_B} = \frac{W_A}{W_B}$$

Είναι εύκολο να δειχθεί περαιτέρω ότι ισχύουν για τα W_A και X_A οι σχέσεις



$$W_A = \frac{1}{1 + \frac{m_B}{m_A}}, \quad X_A = \frac{1}{1 + \frac{m_B}{m_A} \frac{M_A}{M_B}} \quad (1)$$

όπου M_A, M_B οι γραμμομοριακές μάζες των συστατικών A και B (g.mol^{-1}).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Κανόνας του μοχλού (lever rule)

Έστω οποιεσδήποτε δύο φάσεις (') και (') σε ισορροπία μεταξύ τους, αποτελούμενες από τα συστατικά A και B. Θα ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις

$$n_A = \text{mol του A} = n_A' + n_A''$$

$$n_B = \text{mol του B} = n_B' + n_B''$$

$$n_t = (n_A' + n_A'') + (n_B' + n_B'') = n' + n''$$

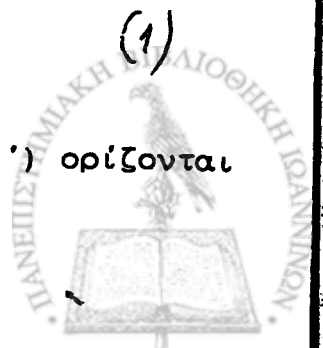
$$n' = n_A' + n_B' \quad n'' = n_A'' + n_B''$$

όπου n_A', n_A'', n_A είναι αντίστοιχος ο αρ. mol του A στην φάση ('), στην φάση (') και ο συνολικός αριθμός mol του A, ενώ n', n'' και n_t είναι αντίστοιχος ο συνολικός αριθμός mol στην φάση ('), στην φάση (') και το άθροισμα των mol του A και B.

Η μεταβλητή ολικής συνθέσεως του B ορίζεται ως

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_t} = \frac{n_B}{n' + n''} \quad (1)$$

ενώ οι μεταβλητές συνθέσεως του B στην φάση (') και (') ορίζονται



$$X_B' = \frac{n_B'}{n_A' + n_B'} = \frac{n_B'}{n'} \quad , \quad X_B'' = \frac{n_B''}{n_A'' + n_B''} = \frac{n_B''}{n''} \quad (2)$$

Ο συνολικός αριθμός mol του B βρίσκεται με την βοήθεια της (1)

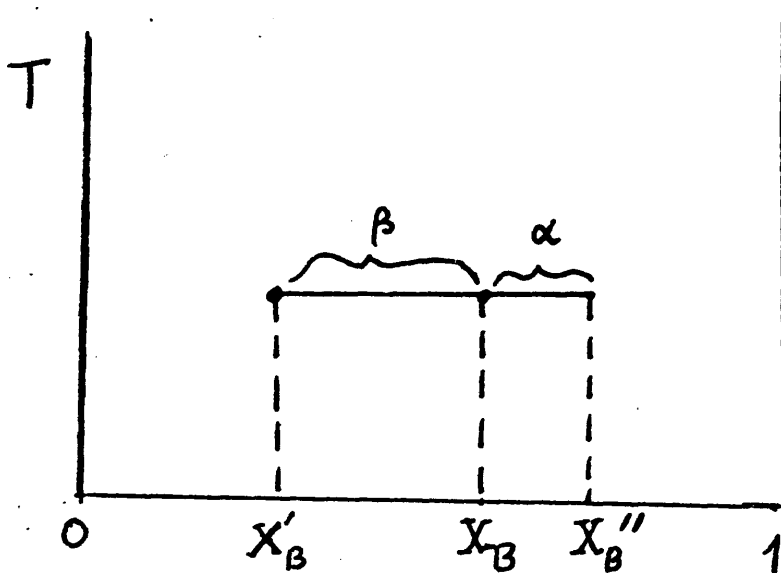
$$\text{mol B} = n_t X_B = (n' + n'') X_B$$

Επίσης από τις σχέσεις (2) εξάγεται

$$\text{mol B} = n_B' + n_B'' = n' X_B' + n'' X_B''$$

Εξισώνοντας τα δεύτερα μέλη, εξάγουμε τελικά

$$\frac{n'}{n''} = \frac{X_B'' - X_B}{X_B - X_B'} = \frac{\alpha}{\beta}$$



4. ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

4β. ΖΕΣΙΣΚΟΠΙΑ

Ὡς διαπιστοῦται πειραματικῶς, τὰ ἀραιὰ διαλύματα ὑπακοῦν εἰς τὸν νόμον τοῦ Raoult, ἥτοι παρουσιάζουν ἡλαττωμένην τάσιν ἀτμῶν διαλύτου (P) ἔναντι τῆς τοῦ καθαρῶ διαλύτου (P⁰) εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν:

$$P = P^0 N \quad (1)$$

ὅπου N τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ διαλύτου (ἐν τῷ διαλύματι), P ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ὑπεράνω τοῦ διαλύματος καὶ P⁰ ἡ τῆς τοῦ καθαρῶ διαλύτου. Ἐνταῦθα ἡ εἰς μικρὰν ἀναλογίαν διαλυομένη ἑτέρα οὐσία θεωρεῖται ὡς μὴ κτητική.

Περαιτέρω, διὰ λόγους θερμοδυναμικῶν ἀπαιτήσεων, ἡ ἐλάττωσις αὕτη τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν συνεπάγεται τὴν ἐμφάνισιν ὠρισμένων ἰδιοτήτων, αἱ ὅποια χαρακτηρίζονται ὡς ὠσμωτικαὶ ἰδιότητες τῶν διαλυμάτων καὶ εἶναι:

- α) Ἐμφάνισις ὠσμωτικῆς πιέσεως
- β) Ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως
- γ) Πτείνωσις τοῦ σημείου πήξεως

Εἰς τὴν παροῦσαν ἄσκησιν θὰ μελετήσωμεν τὴν ἀνύψωσιν ἡ ὅποια παρατηρεῖται εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ διαλύματος, ὡς πρὸς τὸ τοῦ καθαρῶ διαλύτου καὶ μάλιστα συναρτήσῃ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Αἱ μετρήσεις σημείων ζέσεως διαλυμάτων καὶ καθαρῶ διαλύτου συνιστοῦν τὸ κεφάλαιον τῆς φυσικοχημείας τὸ ὀνομαζόμενον Ζεσισκοπία.

Τὸ ἐνδιαφέρον τῆς ζεσισκοπίας ἔγκειται εἰς τὴν ἀπλὴν σχέσιν ἡ ὅποια συνδέει τὴν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως (Δt °C) μὲ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος. Εἰς τὴν ὀριακὴν περίπτωσιν ἀραιοῦ διαλύματος ἡ σχέση αὕτη εἶναι ἀπλὴ ἀναλογία:

$$\Delta t = K_b \cdot m \quad (2)$$

ὅπου $\Delta t = T_b - T_b^0$ (σ. ζέσεως διαλύματος καὶ διαλύτου) m ἡ συγκέντρωσις τῆς διαλελυμένης οὐσίας εἰς γραμμομόρια ἀνά 1000 γραμμάρια διαλύτου καὶ K_b σταθερὰ ἀναλογίας ὀνομαζομένη "ζεσισκοπικὴ σταθερὰ".

Ἡ ζεσισκοπικὴ σταθερὰ εἶναι χαρακτηριστικὴ δι' ἕκαστον διαλύτην. θερμοδυναμικῶς ἀποδεικνύεται ὅτι αὕτη πρέπει νὰ εἶναι:

$$K_b = \frac{RT^2 M^0}{\lambda_b \cdot 1000} \quad (3)$$

ὅπου M⁰ τὸ μοριακὸν βάρος, T τὸ σημεῖον ζέσεως (εἰς τὴν ἀπόλυτον κλίμακα) καὶ λ_b ἡ θερμότης ἀτμοποιήσεως ἀνά γραμμομόριον διαλύτου (εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ). R εἶναι ἡ σταθερὰ τῶν ἀερίων. Ἀριθμητικῶς ἡ K_b ἴσούται μὲ τὴν Δt ἑνὸς διαλύματος ἔχοντος συγκέντρωσιν 1 μολέμα 1000 γρ διαλύτου. Διὰ τὸ ὕδωρ ὡς διαλύτην ἡ K_b ἀνέρχεται εἰς 0,513.



Ἐάν ἡ K εἶναι γνωστή ἡ (2) δύναται νά χρησιμεύσῃ εἰς τόν προσδιορισμόν τοῦ μοριακοῦ βάρους ἀγνώστου οὐσίας. Ἐάν ἐπί παραδειγματι ἔχομεν διαλύσει g γραμμάρια ἀγνώστου οὐσίας εἰς G γραμμάρια ὕδατος τότε ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος θά εἶναι :

$$m = \frac{1000g}{M \cdot G} \quad (4)$$

Ἐάν αὐτοῦ τοῦ διαλύματος προσδιορίσωμεν τήν ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως, Δt , τότε, ὡς εἶναι προφανές, ἐκ τῆς (2) δύναμεθα νά ὑπολογίσωμεν τό μοριακόν βάρος M τῆς ἀγνώστου οὐσίας.

Ἐάν ἀφ' ἑτέρου πρόκειται περὶ ἠλεκτρολύτου γνωστοῦ M τότε διὰ τοῦ αὐτοῦ προσδιορισμοῦ δύναμεθα νά ὑπολογίσωμεν τόν βαθμόν διαστάσεώς του ἢ συναφεῖς ποσότητας.

Ἡ συσκευή: Μία ζεσισκοπικὴ μέτρησις ἐν ὀλίγοις ἔχει ὡς ἐξῆς: τίθετομεν εἰς βρασμόν μίαν προζυγισμένην ποσότητα διαλύτου (π.χ. ὕδατος) καὶ σημειοῦμεν ἐπὶ θερμομέτρου τό σημεῖον ζέσεως. Ἐν συνεχείᾳ προσθέτομεν (ὑπὸ μορφήν δισκίου) μίαν ἐπίσης προζυγισμένην ποσότητα τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας καὶ ἐξακολουθοῦμεν τόν βρασμόν, μέχρις ὅτου ἡ νέα ἐνδειξις τοῦ θερμομέτρου σταθεροποιηθῇ εἰς νέαν τιμὴν, ἀνωτέραν τῆς προηγουμένης (σημεῖον ζέσεως διαλύματος). Ἡ διαφορά τῶν δύο ἐνδειξεων εἶναι ἡ ζητούμενη Δt . Αὕτη συνήθως δέν ὑπερβαίνει τὰ ὀλίγα δέκατα τοῦ βαθμοῦ ἑκατονταβάθμου καὶ δι' αὐτόν τόν λόγον αἱ δύο θερμοκρασίαι πρέπει νά μετρηθοῦν μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν. Πρὸς τοῦτο συνήθως χρησιμοποιεῖται τό γνωστόν διαφορικόν θερμομέτρον Beckmann, ἐπὶ τοῦ ὁποῦ ἡ μέτρησις τῆς ἐνδειξεως δύναται νά γίνῃ μὲ ἀκρίβειαν $\pm 0,005^\circ \text{C}$.

Ἄλλ' ἐνῶ ἡ ἀρχὴ τῆς μεθόδου εἶναι πράγματι ἀπλουστάτη, εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ μέτρησις σημείων ζέσεως διαλυμάτων μὲ τόσην ἀκρίβειαν εἶναι ἐξαιρετικὰ δύσκολος. Ἡ δυσχέρεια προκαλεῖται ἀπὸ τό φαινόμενον τῆς ὑπερζέσεως. Οὕτως ὀνομάζεται τό φαινόμενον κατὰ τό ὁποῖον ἡ θερμοκρασία ἐνός καθαροῦ καὶ διαυγοῦς ὑγροῦ θερμαινομένου ἐντός ὑαλίνου δοχείου, δύναται νά ἀνέλθῃ πολὺ ἄνω τοῦ σημείου ζέσεώς του δίχως νά παρατηρεῖται βρασμός. Τοῦτο παρατηρεῖται ὅταν ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια τοῦ ὑαλίνου δοχείου εἶναι ἐντελῶς λεῖα, ἄνευ χαραγῶν καὶ γενικῶς ὅταν δέν διευκολύνηται ἡ ἐμφάνισις φουσαλίδων ἀτμοῦ ἐντός τῆς μάζης τοῦ ὑπερθερμανθέντος ὑγροῦ. Εἰς τό ἐσωτερικόν τῶν φουσαλίδων, ὅπου εὕρεσκαται ἐν ἰσορροπία, τό διάλυμα μὲ τὴν φάσιν τῶν ἀτμῶν, ἀποκαθίσταται ταχέως ἡ θερμοκρασία ἢ προβλεπομένη ὑπὸ τῆς κρατούσης ἀτμοσφαιρικῆς πιέσεως, ἤτοι τό σημεῖον ζέσεως τοῦ διαλύματος.



Διά τήν μέτρησιν τοῦ σημείου ζέσεως καθαροῦ τινός υγροῦ (ὄχι διαλύματος) θέτομεν τό θερμόμετρον ὑπεράνω τοῦ ζέοντος υγροῦ, ὥστε νά περιβάλλεται ὑπό τῶν ἀτμῶν ὀλίγως νά ἔρχεται εἰς ἐπαφήν μέ τήν ὑγρὰν φάσιν. Οὕτως, οἱ ἀτμοί υγροποιούμενοι ἐπ' αὐτοῦ τό θερμαίνου μόνον μέχρι τοῦ σημείου ζέσεως τῆς οὐσίας. Εἶναι ὁμως προφανές ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη δέν δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διά τήν μέτρησιν τοῦ σημείου ζέσεως ἑνός διαλύματος ὅταν ἡ ἀέριος φάσις ἀποτελεῖται ἀπό ἀτμούς μόνον τοῦ διαλύτου. Ἐπομένως διά νά μετρήσωμεν τό σημεῖον ζέσεως ἑνός διαλύματος δέν δύναμεθα νά ἀποφύγωμεν τήν ἐπαφήν τοῦ θερμομέτρου μέ τήν ζέουσαν ὑγρὰν φάσιν. Ἀλλά τότε πρέπει νά ἀποφύγωμεν τήν ὑπερζέσιν τοῦ διαλύματος.

Διάφοροι συσκευαί ζεσισκοπίας ἔχουν προταθεῖ διά τήν ἀποφυγὴν τῆς ὑπερζέσεως κατά τήν μέτρησιν τοῦ σημείου ζέσεως διαλυμάτων.

Εἰς τήν παροῦσαν ἀσκήσιν θά μελετήσωμεν ὑδατικά διαλύματα καί θά χρησιμοποιήσωμεν συσκευήν ἀπλουστάτην (σχ. 1) αὕτη συνίσταται ἐκ σφαιρικήσ φιάλης ζέσεως διά τοῦ πύματος τῆς ὀποίας διέρχεται θερμόμετρον Beckmann καί ἡ ὀποία φέρει ἐπίσης κάθετον φυκτιῆρα ἐπαναρροῆς. Κατά τήν συναρμολόγησιν φροντιζόμεν ὥστε τό κάτω ἄκρον τοῦ θερμομέτρου νά εἰσέλθῃ ἐντός τεμαχίου ὑάλινου σωλήνος, (S), μήκους περί τά 200 mm καί διαμέτρου περίπου 1,2 cm τό ὅποιον προηγουμένως ἔχομεν εἰσαγάγει ἐντός τῆς φιάλης ζέσεως. Τήν κάτω τομήν τοῦ σωληνίσκου τούτου ἔχομεν καταστήσει τραχεῖαν διά προστριβῆς ἐπί ὑαλοχάρτου. Αἱ οὕτω σχηματιζόμεναι ἀδιόρατοι ἀνωμαλῆαι τῆς τομῆς αὐτῆς τοῦ σωληνίσκου, ἡ ὀποία ἐφάπτεται τοῦ πυθμένος τῆς φιάλης χρησιμεύουν, ἀργότερον, ὡς πυρῆνες βρασμοῦ.

Τήν θέρμανσιν κάμνομεν βραδέως διά μικρᾶς φλογός λύχνου (σχ. 1) ἀκριβῶς κάτωθεν τῆς βάσεως τοῦ σωληνίσκου. Ἐάν ἡ θέρμανσις γίνεται δι' ἠλεκτρικῆς πλακός, τότε μεταξύ αὐτῆς καί τῆς βάσεως τῆς σφαιρικήσ φιάλης καί ἀκριβῶς κάτωθεν τῆς βάσεως τοῦ σωληνίσκου παρεμβάλομεν μικρόν μεταλλικόν δισκόν πάχους ὀλίγων mm καί διαμέτρου περίπου ἴσης μέ τήν τοῦ σωλήνος S. Ἐπ' αὐτοῦ τοῦ δισκοῦ ἀφήνομεν βραδέως καί μετά προσοχῆς νά "καθήσῃ" ὀλόκληρος ἡ συσκευή.

Διά τῆς μιᾶς ἢ τῆς ἄλλης μεθόδου ἐπιδιώκομεν νά ἐπιτύχωμεν ἐντοπισμόν τῆς θερμάνσεως τοῦ

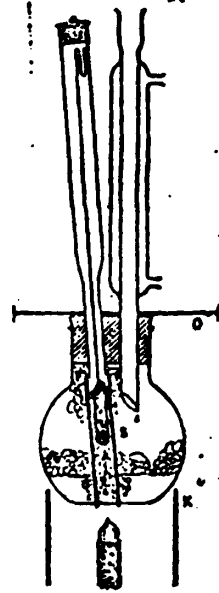


Fig. 1

πυθμένος τῆς φιάλης ζέσεως εἰς μικρά μόνον περιοχὴν κάτωθεν τῆς βάσεως τοῦ σωλήνος S. Οὕτως αἱ φυσσαλίδες τοῦ βρασμοῦ ἐμφανίζονται ἀκριβῶς εἰς τὴν βᾶσιν τοῦ S, ἢ ὅποια ὡς εἶπομεν εἶναι τραχεῖα δι' αὐτὸν τὸν σκοπὸν. Μερικαὶ ἀπὸ τὰς φυσσαλίδας αὐτὰς ἀνέρχονται διὰ τοῦ ἐσωτερικοῦ τοῦ σωλήνος S καὶ συμπαρασύρουν τὸ διάλυμα εἰς μίαν συνεχῆ κυκλικὴν κίνησιν.

Οὕτω, τὸ θερμόμετρον δὲν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ ἐφάπτεται τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος ἢ νὰ βυθίζεται ἐντός αὐτοῦ. Διότι καὶ ἂν ἀκόμη τὸ κάτω ἄκρον τοῦ εὐρίσκεται κατὰ 1 ἕως 2 cm ὑπὲρ ἄνω τῆς ἐπιφανείας τοῦ διαλύματος, πάλιν ἡ λεκάνη τοῦ ὑδραργύρου περιλούεται διὰ τοῦ ἀνερχομένου διὰ τοῦ σωληνίσκου S καὶ ἀφρίζοντος διαλύματος. Οὕτω τὸ θερμόμετρον μετρεῖ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀφροῦ, δηλ. ἐνός μίγματος ἐκ διαλύματος καὶ ἀτμοῦ, τὸ ὁποῖον μέχρις ὅτου φθάσῃ τὸ ὕψος τῆς λεκάνης τοῦ θερμομέτρου ἔχει καιρὸν νὰ ἀποκαταστήσῃ τὴν δέουσαν θερμοκρασίαν ἄνευ σημαντικῆς ὑπερζέσεως.

Λογικὴ προέκτασις τῶν ἀνωτέρω εἶναι ἡ σκέψις ὅτι ἀκόμη καλύτερον θὰ ἠδύνατο νὰ ἀποφευχθῆ ἡ ὑπερζέσις ἐάν ἡ δημιουργία ταῦ ἀφροῦ διευκολύνετο κατὰ κάποιον τρόπον. Πράγματι, ἐάν ὡς διαλύτην χρησιμοποιήσωμεν ὕδωρ περιέ-

χον κάποιαν ἀφρίζουσαν οὐσίαν ἔστω καὶ εἰς ἴχνη μόνον, παρατηροῦμεν ὅτι ὁ βρασμός δὲν συνοδεύεται πλέον ἀπὸ "κτυπήματα", ἀλλὰ γίνεται ὀμαλῶς καὶ ἀθορύβως, αἱ δὲ ἐνδελεξεῖς τοῦ θερμομέτρου καθίστανται ἀπολύτως σταθεραί. Ἡ ὑπαρξίς ἀφθόνου καὶ σταθεροῦ ἀφροῦ αὐξάνει τεραστίως τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ διαλύματος καὶ οὕτως ἡ ὑπερζέσις γίνεται πρακτικῶς ἀδύνατος. Ἡ δι' αὐτὸν τὸν σκοπὸν χρησιμοποιουμένη οὐσία, διὰ νὰ μὴν ἐπαρεάξῃ αἰσθητῶς τὰς ὡσμωτικὰς ἰδιότητες τοῦ διαλύτου, πρέπει νὰ ἔχῃ, κατὰ τὸ δυνατόν μεγάλο μοριακὸν βᾶρος, ἀντίδρασιν οὐδέτεραν καὶ νὰ δύναται νὰ παραγάγῃ ἀφθονὸν ἀφρόν ἔστω καὶ ἐάν περιέχεται εἰς ἴχνη μόνον.

Ὁδηγία ἐργασίας

A. Ζυγίζομεν πρῶτον τὴν φιάλην ζέσεως κενήν. Κατόπιν εἰσάγομεν περί τὰ 5 cc αἰραιοῦ διαλύματος ἀφριστικῆς τινός οὐσίας καὶ περί τὰ 45 cc ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἐπαναζυγίζομεν (μέχρις ἑκατοστοῦ τοῦ 97). Οὕτω ἡ ἀφρίζουσα οὐσία περιέχεται εἰς ἀναλογίαν κάτω τοῦ 0,1% καὶ ὁ διαλύτης θεωρεῖται ὡς καθαρὸν ὕδωρ.

Συναρμολογοῦμεν τὴν συσκευὴν, τὴν τοποθετοῦμεν ἐπὶ ἠλεκτρικῆς πλακῆς ἐπὶ τῆς ὁποίας ἔχομεν τοποθετήσει ἓν μικρὸν μεταλλικὸν δίσκον (π.χ. ἓνα δυνηθισμένο "παξιμάδι") φροντίζοντες ὥστε τοῦτο νὰ εὐρί-



σκεται κάτωθεν τοῦ σωληνίσκου S καὶ ἀνοίγωμεν τὸ ὕδωρ φύξεως τοῦ κα-
θέτου φυκτῆρος. Κατόπιν ἀνοίγωμεν τὸν διακόπτην θερμάνσεως εἰς τὴν
μεγίστην ἰσχύϊν καὶ μετὰ τὴν ἔναρξιν τοῦ βρασμοῦ μετριάζομεν τὴν ἰσ-
χύϊν τῆς θερμάνσεως ὥστε νὰ διατηρεῖται ἕνας ἥπιος βρασμός.

Β. Παρακολουθοῦμεν τὴν ἔνδειξιν τοῦ θερμομέτρου μέχρις ὅτου αὕτη
παραμένη σταθερὰ καὶ ἐν τῷ μεταξύ ζυγίζομεν δισκίον (μίαν παστίλλιον) τῆς
οὔσιας, τῆς ὁποίας ζητοῦμεν τὸ μοριακὸν βᾶρος. Αὕτη καλὸν εἶναι
νὰ ἔχη μέγεθος περὶ τὰ 4-5 γρ.

Μετὰ τὴν σταθεροποίησιν τῆς ἔνδειξεως τοῦ θερμομέτρου (τὴν ὁποία
σημειοῦμεν ὡς T° σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος) ρίπτομεν διὰ τοῦ φυκτῆ-
ρος τὴν ζυγισθεῖσαν παστίλλιον καὶ λαμβάνομεν ὁμοίως τὸ σημεῖον ζέ-
σεως τοῦ διαλύματος μετὰ τὴν νέαν σταθεροποίησιν τοῦ θερμομέτρου.

Τῇ βοήθειᾳ τῶν τύπων (2) καὶ (4) καὶ ἐκ τῶν γνωστῶν G, B, Δ^t καὶ
Kb ὑπολογίζομεν τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς ἀγνώστου οὔσιας.

Γ. Διακόπτομεν τὴν θέρμανσιν καὶ μετὰ τὴν ψύξιν τῆς φιάλης ζέσεως
τὴν ἀποσυνδέομεν μετὰ προσοχῆς, ἀφαιροῦμεν τὸ σωληνίσκον S τὴν ἐκπλύ-
νομεν δι' ὕδατος, τὴν ἀποστραγγίζομεν καὶ ἐπαναλαμβάνομεν τὴν προερ-
γασίαν τοῦ τομέως Α ἀνωτέρω.

Ζυγίζομεν μίαν ποσότητα περὶ τὰ 4 γρ ἑνὸς ἁλατος π.χ. KCl, NaCl,
NaNO₃ κλπ. τὴν ὁποίαν ἔχομεν συμπιέσει ὑπὸ μορφὴν 4-5 δισκίων (ἕκα-
στον δισκίον ζυγίζεται καὶ φυλάσσεται κεχωρισμένως).

Ἀφοῦ σημειώσομεν τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ ὕδατος, T° , ρίπτομεν διὰ
τοῦ φυκτῆρος τὰ δισκία τῆς οὔσιας διαδοχικῶς ἐκ τοῦ μικροτέρου πρὸς
τὸ μεγαλύτερον σημειοῦντες μεθ' ἑκάστην προσθήκην εἰς τὸν πίνακα με-
τρήσεων τὸ βᾶρος τοῦ προστεθέντος δισκίου καὶ τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ
διαλύματος.

Καλὸν εἶναι κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν μετρήσεων νὰ παρακολουθεῖται ἡ
βαρομετρικὴ πρῆσις, διότι αἰσθητὴ μεταβολὴ αὐτῆς εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπα-
ρεῖσθαι σοβαρῶς τὰς μετρήσεις.

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ Πίνακος κατασκευάζομεν διάγραμμα δεικνύον τὸ Δ t
ὡς συνάρτησιν τῆς συγκεντρώσεως, m, τοῦ διαλύματος. Εἰς τὸ αὐτὸ διάγραμ-
μα σημειοῦμεν τὴν γραμμὴν τὴν ὁποίαν ἀναμένομεν διὰ Kb=0,513 καὶ διὰ
πλήρη διάστασιν τοῦ ἁλατος.

Βιβλιογραφία

(1) C.N. Polydoropoulos, Chemistry and Industry 1954, p.1000-1002.



48. ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Χρησιμοποιούμε την μέθοδο της Κρυοσκοπίας (μέτρηση της ταπεινώσεως του σημείου πήξεως διαλύματος εν σχέσει με το σημείο πήξεως του καθαρού διαλύτου) για να προσδιορίσουμε το μοριακό βάρος ουσίας μή ηλεκτρολύτου.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Συνέπεια της ταπεινώσεως της τάσεως των ατμών ενός διαλύματος εν σχέσει με τον καθαρό διαλύτη είναι και η ταπείνωση του σημείου πήξεως (ΣΠ) του διαλύματος εν σχέσει με τον καθαρό διαλύτη. Η ταπείνωση του ΣΠ είναι άρα μιά από τις προσθετικές ή άθροιστικές ιδιότητες (ιδέ και εισαγωγή στην Άσκηση ζεσεοσκοπίας).

Για την ταπείνωση του ΣΠ, ΔT_f , εύρισκεται ότι για άραιό διάλυμα ουσίας μή ηλεκτρολύτου ίσχυει κατά προσέγγιση η γραμμική σχέση

$$\Delta T_f = K_f m \quad (1)$$

όπου $\Delta T_f = T_0 - T_f$, (2)

(μέ T_0 τό ΣΠ του διαλύτου και T_f τό ΣΠ του διαλύματος), K_f ή κρυοσκοπική σταθερά του διαλύτου και m ή γραμμομοριακή κατά βάρος συγκέντρωση (molality). Η K_f είναι ίση προς ΔT_f όταν $m = 1$.

Η K_f είναι χαρακτηριστική για κάθε διαλύτη. Για τό νερό $K_f = 1855$. θερμοδυναμικώς αποδεικνύεται ότι:

$$K_f = \frac{M_0 R T_0^2}{1000 \Delta H_f} \quad (3)$$



Όπου M_0 τό μοριακό βάρος τού διαλύτου, R ή σταθερά έερλιων, T_0 τό ΣΠ τού διαλύτου καί ΔH_f ή γραμμομοριακή θερμότης πήξεως τού διαλύτου (λανθάνουσα θερμότης πήξεως).

Προσδιορισμός μοριακού βάρους.

Ύν έχομε διαλύσει g gr ούσλας, μοριακού βάρους M , σε G gr διαλύτου, μοριακού βάρους M_0 , τότε

$$m = \frac{1000g}{G M} \quad (4)$$

Ύντικαθιστώντας τήν (4) στήν (1), βρίσκομε τελικά:

$$M = 1000 \frac{g K_f}{G \cdot \Delta T_f} \quad (5)$$

Διαλύματα ήλεκτρολυτών.

Στήν περίπτωση διαλυμάτων ήλεκτρολυτών, δέν ισχύει ή (1) αλλά ή διορθωμένη έξέλιωση (6):

$$\Delta T_f = i K_f m \quad (6)$$

Όπου i ό συντελεστής Van't Hoff.

Ύποδεικνύεται ότι ό βαθμός διαστάσεως a (προκειμένου περί άσθενών ήλεκτρολυτών) συνδέεται μέ τόν i μέσω τής σχέσεως

$$a = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Όπου n ό άριθμός τών ίδοντων στόν τύπο τού ήλεκτρολύτου (ιδέ καί άσκηση ζεσεοσκοπίας).

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Ύν ή ποσότητα τού διαλύτου πού στερεοποιείται κατά τό πείραμα* είναι σχετικά μεγάλη, τό διάλυμα θά είναι πτωχότερο σέ διαλύτη, άρα πυκνότερο, καί θά έχει νέο χαμηλότερο ΣΠ, μή

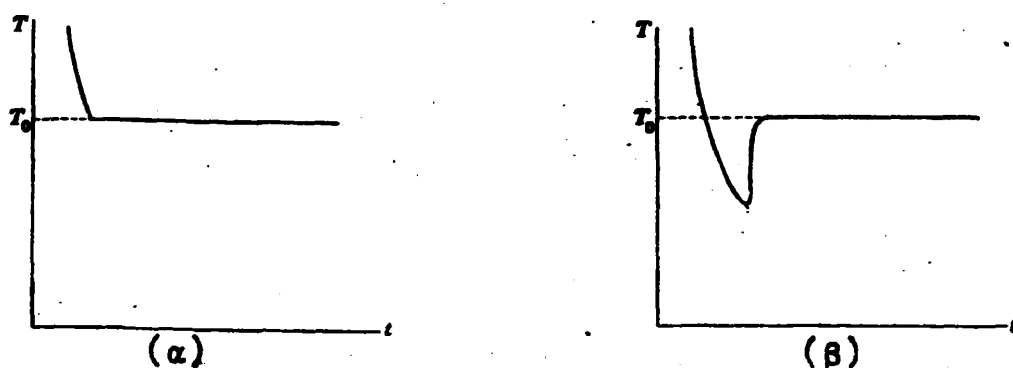
*Γιά τόν σχηματισμό κρυστάλλων όχι καθαρού διαλύτου αλλά περιεχόντων προσμίξεις τής έν διαλύσει ούσλας, άπαιτείται έπιπλέον ένέργεια, έκτός άν διαλύτης καί έν διαλύσει ούσλα είναι παρόμοιοι π.χ. τολουόλιο-χλωροβενζόλιο, βενζόλιο-πυριδίνη. Μπορούμε έπομένως νά θεωρήσομε ότι οί σχηματιζόμενοι κρύσταλλοι άποτελοϋνται από καθαρό διαλύτη.



άνταποκρινόμενο στό ΣΠ τοῦ ἐκ παρασκευῆς διαλύματος. Γι'αυτὸν τὸν λόγο δέν πρέπει, καταρχήν, νά ἀφήνομε νά ὑπερφύχεται πολὺ τὸ διάλυμα.

Το φαινόμενο τῆς ὑστερήσεως πύξεως, πού παρατηρεῖται σχεδόν πάντοτε, ἢτοι ἡ πτώση τῆς θερμοκρασίας κάτω τοῦ πραγματικοῦ ΣΠ χωρίς νά ἀρχίζει ἡ πήξη, εἶναι δυνατόν νά διακοπεῖ εἴτε δι'έντασης ἀναταράξεως εἴτε καλύτερα διὰ προσθήκης ἑνὸς μικροῦ στερεοποιημένου τεμαχίου τοῦ διαλύτου (πάγου γιὰ διαλυτὴν νερό).

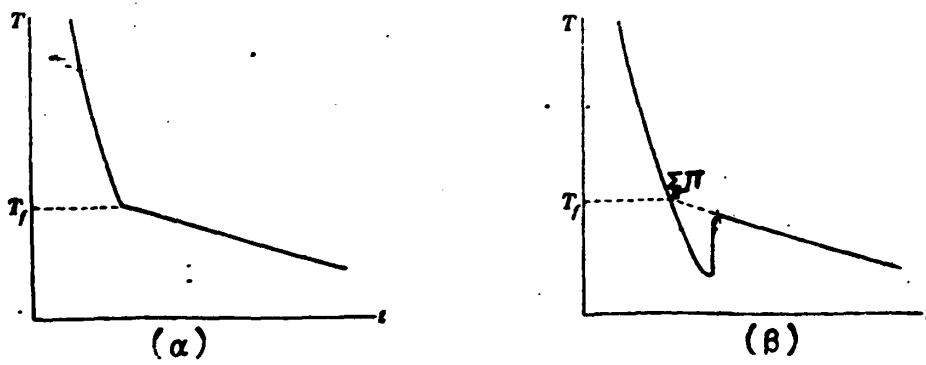
Ἄν παρακολουθήσομε τὴν μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας συναρτήσει τοῦ χρόνου κατὰ τὴν ψύξη τοῦ καθαρῶ διαλύτου, παίρνομε τὸ διάγραμμα τοῦ Σχήματος 1. Παρατηροῦμε ὅτι στὴν περίπτωση ὑπερφύξεως, ἡ τελικὴ θερμοκρασία ἀντιστοιχεῖ στό ΣΠ τοῦ διαλύτου, ἄρα στὴν πράξη δέν ἀπαιτεῖται τὸ διάγραμμα $T = T(t)$. Στὴν περίπτωση ὁμως διαλύματος (Σχ. 2), θά πρέπει νά παραστήσομε γραφικῶς τὴν θερμοκρασία συναρτήσει τοῦ χρόνου. Οἱ μετρήσεις $T = T(t)$ γιὰ διάλυμα θά ἀρχίσουν λίγο παραπάνω ἀπὸ τὸ ΣΠ τοῦ προηγουμένου διαλύματος, ὥστε νά βροῦμε καί τμήμα τοῦ διαγράμματος πρό τοῦ ΣΠ τοῦ μελετωμένου διαλύματος.



Σχῆμα 1

Διαγράμματα θερμοκρασίας συναρτήσει τοῦ χρόνου γιὰ ψύξη καθαρῶ διαλύτου: (α) χωρίς ὑπέρφυση (β) μέ ὑπέρφυση.





Σχῆμα 2
 Διαγράμματα θερμοκρασίας συναρτήσει τοῦ χρόνου
 γιὰ φύξη διαλύματος: (α) χωρὶς ὑπέρφυξη
 (β) μέ ὑπέρφυξη.

Γιὰ νά βροῦμε τό πραγματικό ΣΠ τοῦ διαλύματος, προεκτείνουμε στό Σχ. 2 τόν τελικό κλάδο τῆς καμπύλης (εὐθεία) ὡστού συναντήσῃ τόν πρό τῆς ὑπερψύξεως κλάδο τῆς καμπύλης στό σημεῖο ΣΠ. Ἡ τεταγμένη τοῦ σημείου αὐτοῦ εἶναι τό ζητούμενο ΣΠ. Μέ τόν τρόπο αὐτόν ἀποφεύγομε τό σφάλμα πού ἀναφέρθηκε στήν ἀρχή τοῦ εδαφίου.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 1.- Ἡ ὡς ἄνω κατασκευή βασίζεται στήν ὀρθή παραδοχή ὅτι τά δύο διαγράμματα, χωρὶς καί μέ ὑπέρφυξη, ὑπερτίθενται τό ἓνα ἐπὶ τοῦ ἄλλου, ἤτοι ὁ τελικός κλάδος τῆς καμπύλης μέ ὑπέρφυξη συμπίπτει μέ τόν τελικό κλάδο τῆς χωρὶς ὑπέρφυξη καμπύλης.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ 2.- Στήν πράξη, τό τελικό τμήμα τοῦ διαγράμματος $T=T(t)$ γιὰ διάλυμα (Σχ. 2) ἔχει πολύ μικρή κλίση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

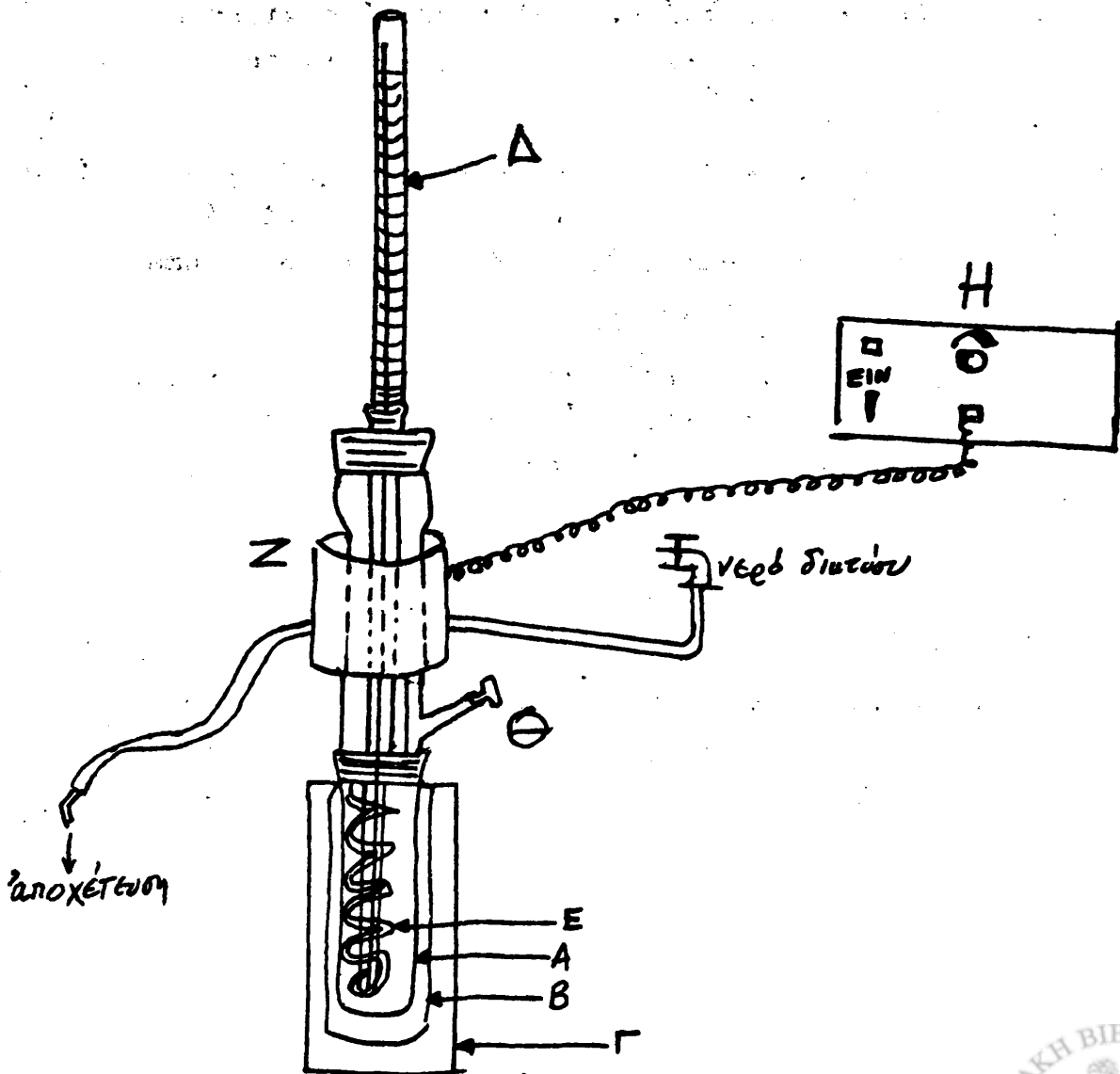
Ἡ συσκευή

Το Σχ. 3 δείχνει τήν συσκευή γιὰ τήν μέτρηση τῆς τε-



πεινώσεως τοῦ ΣΠ. Ἡ συσκευή πού χρησιμοποιούμε στό Ἔργαστήριο ἔχει αὐτόματη ἀνάδευση καί εἶναι τοῦ οἴκου NORMAG. Ἀποτελεῖται ἀπό τόν ἐσωτερικό σωλήνα Α, τόν ἐξωτερικό σωλήνα Β, τὸ δοχεῖο Dewar (thermos) Γ, τὸ διαφορικό θερμόμετρο Beckmann Δ, τόν ἀναδευτήρα Ε καί τήν διάταξη αὐτόματης ἀναδέυσεως Ζ, Η.

ΠΡΟΣΟΧΗ.- Τό θερμόμετρο Beckmann εἶναι ἤδη ρυθμισμένο ἀπό τό προσωπικό τοῦ Ἔργαστηρίου γιά τήν περιοχή θερμοκρασιῶν περὶ τό ΣΠ τοῦ νεροῦ καί πρέπει καθ' ὄλους τούς χειρισμούς νά κρατεῖται κατακόρυφο.

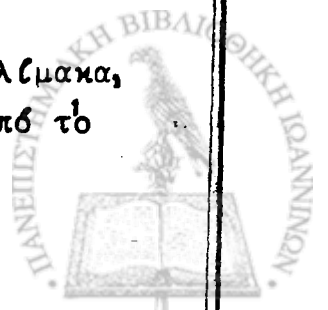


Σχ. 3

Συσκευή γιά τήν μέτρηση τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου
πύξεως.

Πείραμα.

- 1.- 'Ο έσωτερικός σωλήνας Α, ο έξωτερικός Β, τό στέλεχος του θερμομέτρου Beckmann και ο αναδευτήρας Ε θα πρέπει νά είναι καθαρά και στεγνά.
- 2.- Σέ καθαρή, όχι κατανάγκηνη στεγνή, όγκομετρική φιάλη τών 100 ml θέτομε περί τά 35 ml άπεσταγμένου νερού και ζυγίζομε. Εν συνεχεία, άδειάζομε τό περιεχόμενο νερό στον σωλήνα Α, προσέχοντας νά μήν έκτιναχθούν σταγονίδια ψηλά στα τοιχώματα του δοχείου. Ζυγίζομε τήν κενή όγκομετρική φιάλη. Η διαφορά τών δύο ζυγίσεων μας δίδει τήν ακριβή ποσότητα του νερού που έτέθη στον Α.
- 3.- Σ' ένα μεγάλο ποτήρι ζέσεως τοποθετούμε παγοτρίμματα, προσθέτομε λίγο χοντρό άλάτι, αναδεύομε τό φυκτικό μίγμα μέ μία σπάτουλα και έλέγχομε τήν θερμοκρασία του, πρέπει νά είναι περί τούς -10° C.
- 4.- Μέσα στον Α τοποθετούμε μέ τήν βοήθεια λαβίδος τόν γυάλινο αναδευτήρα Ε. (ΠΡΟΣΟΧΗ. μή τόν ρίξετε μέσα, μπορεί νά σπάσει.) Έν συνεχεία, προσαρμόζομε στον Α τό θερμοόμετρο Beckmann (κρατώντας τό πάντα κατακόρυφο).
- 5.- Τοποθετούμε λίγο φυκτικό μίγμα στον πυθμένα του θερμός και, άφού τοποθετήσομε μέσα στό θερμός τό σύστημα Α+Β+Δ+Ε, γεμίζομε τόν κενό χώρο του θερμός μέ φυκτικό μίγμα, χρησιμοποιώντας μία σπάτουλα.
- 6.- Άφήνοντας τόν Β μέσα στό θερμός, άφαιρούμε τά Α+Δ+Ε και τά τοποθετούμε μέσα στό μεγάλο ποτήρι μέ τό φυκτικό μίγμα. Άμέσως μετά, άνυψώνοντας πρώτα τό θερμοόμετρο Beckmann, περνάμε τό άνω μέρος του σωλήνος Α μέσα από τόν μεταλλικό κύλινδρο τής συσκευής αναδέυσεως και θέτομε σέ λειτουργία τήν συσκευή αναδέυσεως (σύνδεση και λειτουργία φυκτήρος, σύνδεση ηλεκτρικού ρεύματος, διακόπτης στό ΕΙΝ και ρύθμιση του ρυθμού αναδέυσεως μέσω του κομβίου IMPULS - FREQUENZ).
- 7.- Παρακολουθούμε τώρα τήν στήλη ύδραργύρου στον τριχοειδή σωλήνα του BECKMANN (άρχικα βρίσκεται στό άνω μέρος, έξω από τήν κλίμακα).
- 8.- Μόλις η στήλη ύδραργύρου κατεβεί και εισέλθει στην κλίμακα, σταματάμε τήν ανάδευση και άφαιρούμε τό σύστημα Α+Δ+Ε από τό



ποτήρι μέ τό φυκτικό μίγμα καί τό έπανατοποθετούμε μέσα στό σωλήνα Β (πού είναι ήδη μέσα στό θερμός). Έπαναλαμβάνομε την ανάδευση.

9. Παρακολουθούμε τώρα την στήλη ύδραργύρου του θερμομέτρου. Πρώτα άνεβαίνει για λίγο (γιατί;), έπειτα φαίνεται να σταματά καί έν συνεχεία αρχίζει νά κατεβαίνει. Παρατηρούμε προσεκτικά. Σέ κάποια στιγμή ίσως παρατηρήσομε (νά διαβάσετε όπως δήποτε καί την σημείωση πού ακολουθεύει) ότι ή στήλη εξαφνικά άνεβαίνει πολύ ταχύτερα έν συγκρίσει μέ τόν προηγούμενο ρυθμό πτώσεώς της καί σύντομα σταθεροποιείται σέ μία τιμή. Η θερμοκρασία αυτή είναι τό ΣΗ του διαλύτου. (Η τιμή βέβαια στό θερμομετρο Beckmann είναι σχετική, έμάς όμως μάς ένδιαφέρουν οί διαφορές θερμοκρασίας καί όχι οί απόλυτες τιμές της. Τό μέγεθος ενός βαθμού στό θερμομετρο Beckmann είναι 1°C). Μέσα στό νερό έχουν ήδη σχηματιστεί μικροί κρύσταλλοι πάγου. Αφαιρούμε τό σύστημα Α+Δ+Ε από τό θερμός καί συνεχίζομε την ανάδευση μέχρις ότου διαλυθούν οι κρύσταλλοι πάγου.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ. Αν τυχόν ό ύδραργυρος κατέβει αρκετά χαμηλά στην κλίμακα, χωρίς νά αρχίσει ή πήξη, τότε αλλάζομε τόν ρυθμό ανάδευσης. Αν καί πάλι δέν επιτύχομε θετικό αποτέλεσμα, προσθέτομε από τό πλάγιο άνοιγμα θ του Α ένα μικρό τεμάχιο πάγου. Τό τεμάχιο αυτό πάγου, τό όποιο προφανώς δέν πρέπει νά ^{είναι} μεγαλύτερο από μία σταγόνα νερού καί τό όποιο χρησιμεύει ως πυρήνας κρυσταλλώσεως, τό εισάγομε στό ένα άκρο άνοιχτού γυαλινού σωλήνος καί, αφού φέρομε τό άρο αυτό στό έσωτερικό του Α μέσω του θ, φυσάμε από τό άλλο άκρο, ώστε νά πέσει τό παγάκι μέσα στόν Α. Αμέσως παρατηρούμε την στήλη ύδραργύρου.

10.- Όταν έχουν διαλυθεί οί κρύσταλλοι πάγου, προσθέτομε στόν Α, από τό άνω μέρος του-αφού άνυψώσομε καί αφαιρέσομε τό θερμομετρο Beckmann- προζυγισθέν δισκίο της ούσας μή ηλεκτρολύτου της οποίας θέλομε νά προσδιορίσομε τό ΜΒ. (Ο επιβλέπων ή ό παρασκευαστής θα σας δώσει στην αρχή του πειράματος 3-4 δισκία).



- 11.- Κρατώντας τὸ διάλυμα ἐκτός φύξεως, ἀναδεύομε συνεχῶς, μέχρις ὅτου διαλυθεῖ ἔντελῶς ἡ οὐσία.
- 12.- Ὄταν ἡ οὐσία ἔχει διαλυθεῖ πλήρως, ἐπαναφέρομε τὸ σύστημα στό θερμὸς καί παρακολουθοῦμε τὴν θερμοκρασία, ὅπως προηγουμένως με τὸν καθαρὸ διαλύτη. Ὄταν αὕτη εἶναι κατὰ ἓνα βαθμὸ περίπου ὑψηλότερη ἀπὸ τὸ ΣΠ τοῦ καθαρῶ διαλύτου (πού προσδιορίσαμε προηγουμένως), ἀρχίζομε τὴν παρακολούθηση τῆς θερμοκρασίας συναρτήσει τοῦ χρόνου (κάθε 1/2 λεπτό). Τὰ φαινόμενα πού θά συμβοῦν εἶναι ὅμοια μέ τὰ περιγραφόμενα στήν παράγραφο 9 ἄνωτέρω.
- 13.- Ὄταν ἡ ὑστέρηση πήξεως διακοπεῖ, ἐμεῖς ἔξακολουθοῦμε νά παρακολουθοῦμε τὴν θερμοκρασία ἐπὶ 4-5 λεπτά ἀκόμη.
- 14.- Ἀφαιροῦμε τὸ σύστημα Α+Δ+Ε ἀπὸ τὸ θερμὸς, συνεχίζομε τὴν ἀνάδευση ὥσπου διαλυθοῦν οἱ κρύσταλλοι πάγου καὶ ὅταν αὐτὸ συμβεῖ, προσθέτομε νέο δισκίον οὐσίας καί ἐπαναλαμβάνομε τὴν ὡς ἄνω ἐργασία.

ΜΕΤΑ ΤΟ ΤΕΛΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

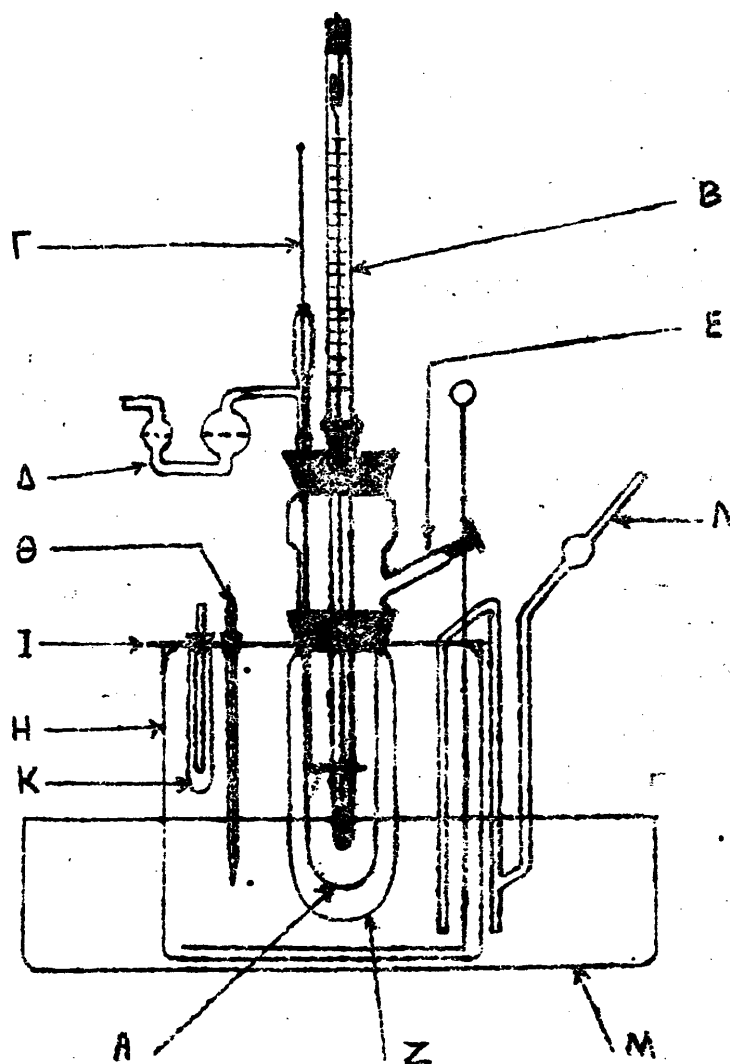
- 1.- Ἀποσυναρμολογοῦμε τὴν συσκευή προσεχτικῶς, ξεπλένομε πρῶτα μέ νερὸ καί ἔπειτα μέ ἀπεσταγμένο νερὸ καί τοποθετοῦμε τὰ πάντα στίς θέσεις ὅπου καὶ ὅπως τα βρήκαμε.
- 2.- Καθαρίζομε τὸν πάγκο καί καλοῦμε τὸν ἐπιβλέποντα νά ἐλέγξει τὴν θέση.
- 3.- Παραδίδομε ἀντίγραφο τοῦ φύλλου μετρήσεων στόν ἐπιβλέποντα.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

- α.- Νά παραστήσετε γραφικῶς τὸ ΔT_f συναρτήσει τῆς molality (m), χρησιμοποιώντας ὡς γνωστὸ τὸ μοριακὸ βάρος τῆς οὐσίας πού χρησιμοποιήσατε. Ἀπὸ τὴν κλίση τῆς ευθείας νά ὑπολογίσετε τὴν κρυοσκοπικὴ σταθερὰ K_f τοῦ διαλύτη.
- β.- Νά ὑπολογίσετε τὸ μοριακὸ βάρος τῆς οὐσίας πού χρησιμοποιήσατε, λαμβάνοντας ὡς γνωστὴ τὴν κρυοσκοπικὴ σταθερὰ τοῦ διαλύτου. (Γιὰ τὸ νερὸ $K_f = 1,855$).
- γ.- Νά ὑπολογίσετε τὸ σχετικὸ σφάλμα γιὰ τὸν προσδιορισμὸ τοῦ μοριακοῦ βάρους (ἴδὲ θέμα "ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ" στήν ἀρχὴ τῶν σημειώσεων).

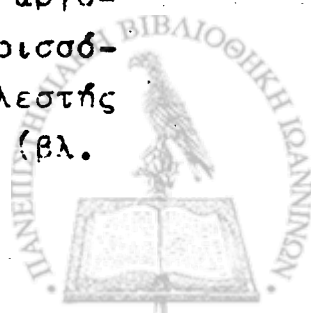


Εἰς τὸ σχῆμα 4 φαίνεται ἡ κλασσικὴ κρυοσκοπικὴ συσκευὴ τοῦ Beckmann εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀνάδευσις γίνεται μὲ τὸ χεῖρι διὰ τοῦ ἀναδευτήρος Γ. Ἡ Δ εἶναι πλυντρίς πυκνοῦ H_2SO_4 διὰ τὴν ἐξήρασιν τοῦ ἀέρος τοῦ εἰσερχομένου εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τῆς συσκευῆς κατὰ τὴν μετακίνησιν τοῦ Γ ἄνω κάτω.



Σχῆμα 4 .

Ἡ Κρυοσκοπία ἀρχικῶς ἔκαμεν ἐντύπωσιν ὡς μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ μοριακοῦ βάρους. Ὡς ἀπεδείχθη ὁμως ἀργότερον ἡ ἀξία τῶν κρυοσκοπικῶν μετρήσεων ὀφείλεται περισσότερον εἰς τὸ ὅτι δι' αὐτῶν δύναται νὰ μετρηθῇ ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ διαλύτου καὶ τῆς διαλυμένης οὐσίας (βλ. ἄσκησιν περὶ συντελεστικῆς ἐνεργότητος, 40).



46. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΑΙ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είς θερμοδυναμικά συστήματα συνιστάμενα έξ ενός μόνου συστατικού π.χ. έν άέριον, ή κατάσταση των καθορίζεται έκάστοτε έκ τής πιέσεως και τής θερμοκρασίας. Κατά συνέπειαν και τό χημικόν των δυναμικόν (δηλ. ή έλευθέρα ένέργειά των) έξαρτάται μόνον άπό τήν πίεσιν και θερμοκρασίαν (βλ. σχέσεις (5) και (6) άσκήσεως περί πτητικότητας).

Άλλά είς τά μίγματα ούσιών, μερική περίπτωσις τών οποίων είναι και τά άραιά διαλύματα, ή κατάσταση των καθορίζεται όχι μόνον άπό τήν πίεσιν και τήν θερμοκρασίαν αλλά επί πλέον και άπό τήν σύστασιν των ως έκφράζει π.χ. ή συγκέντρωσίς των. Είς περίπτωσιν μίγματος άερίων, ή πτητικότης έκάστου δίδεται συναρτήσει του γραμμομοριακού του κλάσματος υπό τής σχέσεως (15) τής προαναφερθείσης άσκήσεως. Ένταύθα ένδιαφερόμεθα μόνον δι' ύγρά μίγματα. Τό χημικόν δυναμικόν έκάστου έκ τών συστατικών του μίγματος, έξ όρισμού είναι:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, j \neq i} \quad (1)$$

Περιφραστικώς, τό χημικόν δυναμικόν ένός συστατικού (i) του μίγματος είναι ίσον μέ τό ποσόν κατά τό όποϊον αύξάνει ή έλευθέρα ένέργεια του μίγματος εάν είς αύτό προστεθῆ έν γραμμομόριον έκ του ύπ' όψιν συστατικού (i), αλλά υπό τήν προϋπόθεσιν ότι ή ποσότης του μίγματος είς τήν όποϊαν προσετέθη αύτό τό γραμμομόριον του i ήτο τόσον μεγάλη, ώστε διά τής προσθήκης αύτης νά μήν αλλάσσει αισθητώς ή σύστασίς του. Παράδειγμα,



46 g οίνοπνεύματος (= 1 mol C_2H_5OH) προστιθέμενα εις ένα βαρέλι κρασί, προφανώς δέν αλλάσσουν τήν σύστασίν του. Αύξάνει όμως ή έλευθέρα ενέργεια του συνόλου τόσον όσον είναι τό χημικόν δυναμικόν του C_2H_5OH έντέ του υπ'όψιν οίνου. Έντός άλλου οίνου, τό χημικόν δυναμικόν του C_2H_5OH θά έχη γενικώς άλλην τιμήν και τό αυτό ισχύει δι'όλα τά συστατικά όλων των μίγμάτων. Δηλ. τό χημικόν δυναμικόν ενός συστατικού (i) ενός μίγματος έκτός από τήν πίεσιν και τήν θερμοκρασίαν εξαρτάται και από τήν περιεκτικότητα του μίγματος ως πρός αυτό τό συστατικόν δηλ. από τήν συγκέντρωσίν του ή τό γραμμομοριακόν του κλάσμα X_1 .

Η επίδρασις των μεταβολών της πίεσεως και της θερμοκρασίας επί του μ έρχονται εις δευτέραν μοίραν διότι συνήθως έχομεν αντιδράσεις υπό σταθεράν P και T.

Αφ'ετέρου όμως ή εξάρτησις του μ έκ της συγκεντρώσεως έχει τεραστίαν σημασίαν. Επί της γνώσεως της μορφής αυτής της συναρτήσεως στηρίζομεν τούς συλλογισμούς μας ανά πάσαν στιγμήν έστω και εάν τουτο δέν τό συνειδητοποιούμεν πάντοτε.

Η συνάρτησις αυτή όπως είπομεν και άλλοτε (βλ. άσκησιν περί πτητικότητας) θέλομεν νά έχη τήν άπλήν μορφήν:

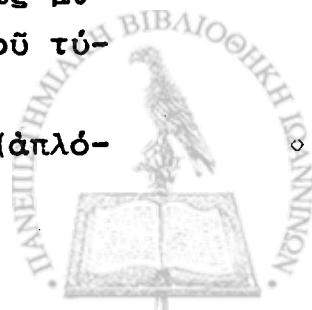
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln C \quad (2)$$

όπου ή συγκέντρωσις δύναται νά δίδεται κατ'όγκον, ή ως m (mol/1000 g διαλύτου) ή ως X (γραμμομοριακόν κλάσμα $X_1 = n_1 / \Sigma n_i$).

Διότι ούτως όλοι οι τύποι της θερμοδυναμικής αποκτούν μίαν όμοιομορφίαν.

Τό νόημα της (2) είναι ότι υπό σταθεράν θερμοκρασίαν τό χημικόν δυναμικόν ενός συστατικού αναμένομεν νά είναι γραμμική συνάρτησις του log της συγκεντρώσεώς του. Τουτο πράγματι παρατηρούμεν ότι έπαληθεύεται πειραματικώς αλλά διά πολύ άραιά διαλύματα μόνον. Είς τά συνήθη διαλύματα ή πραγματική τιμή του μ ενός συστατικού είναι γενικώς μικρότερα εκείνης ή όποια υπολογίζεται διά του ιδανικού τύπου (2).

Διά νά ικανοποιήσωμεν άμφοτέρας τάς άπαιτήσεις (άπλό-



τῆς τύπων καί ἀκρίβεια) δεχόμεθα ὅτι ἰσχύει ἡ σχέση (2) δι' ὅλας τὰς συγκεντρώσεις ἀλλά εἰς τὴν θέσιν C θὰ θέτωμεν γενικῶς: τὴν ἐνεργότητα, α , τοῦ ὑπ' ὄψιν συστατικοῦ εἰς τὸ μίγμα. Ἡ ἐνεργότης εἶναι ἀπλῶς ἓνα πολλαπλάσιον τῆς συγκεντρώσεως

$$\alpha = \gamma \cdot m \quad (3)$$

Ὁ δέ συντελεστής, γ , ἐπὶ τὸν ὁποῖον πρέπει νὰ πολλαπλασιασθῇ ἢ m (διὰ νὰ γίνῃ α) λέγεται συντελεστής ἐνεργότητος, εἶναι δέ καθαρὸς ἀριθμὸς συνήθως μικρότερος τῆς μονάδος.

Οὕτω τὸ χημικὸν δυναμικόν, μ_1 , ἑνὸς συστατικοῦ, i , τοῦ ὁποῖου ἡ κατά βάρος συγκέντρωσις εἰς τὸ μίγμα εἶναι m_1 (mol/1000 gr διαλύτου) θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς (4)

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^\circ + RT \ln \alpha_1 \\ &= \mu_1^\circ + RT \ln (m_1 \gamma_1) \end{aligned} \quad (4)$$

Ἦδη διὰ νὰ εἶναι καί ἀκριβὴς ἡ (4), πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ, ἢ νὰ μετρηθῇ πειραματικῶς, ὁ γ εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν. Ὑπὸ σταθεράν T , ἡ σταθερά μ_1° θὰ εἶναι ἡ τιμὴ τῆς μ_1 δι' ἐνεργότητα $\alpha_1=1$. Ἡ σταθερά μ_1° ἐξαρτᾶται βεβαίως ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Ἡ πτητικότης τῶν ἀερίων ἀπλῶν καί μιγμάτων εἶδομεν πῶς ὑπολογίζεται εἰς τὴν οἰκείαν ἀσκησιν.

Τὸ χημικὸν δυναμικόν ἑνὸς καθαροῦ ὑγροῦ πρέπει νὰ λαμβάνεται ὡς ἴσον μὲ τὸ χημικὸν δυναμικόν τῶν ἀτμῶν τοῦ ὑπὸ τὴν αὐτὴν T καί ὑπὸ ὀλικὴν πίεσιν ἴσην μὲ τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ. Τοῦτο εἶναι ἀπαραίτητον ἐφ' ὅσον αἱ δύο φάσεις εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπία.

Ἡ περίπτωσις μίγματος ὑγρῶν ἀμφοτέρων πτητικῶν εἶναι ἐπίσης ἀπλῆ.

Εἶναι προφανές (πάλιν λόγῳ ἰσορροπίας) ὅτι εἰς μίγμα δύο ὑγρῶν τὰ ὁποῖα, εἰς ὠρισμένην T , ἔχουν μερικὴν τάσιν ἀτμῶν P_1 καί P_2 , τὸ χημικὸν δυναμικόν ἐκάστου συστατικοῦ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν πρέπει νὰ εἶναι ἴσον μὲ τὸ τοῦ ἰδίου συστατικοῦ εἰς τὴν ἀέριον φάσιν.

Πολλάκις ὁμοίως ἔχομεν νὰ κάμωμεν μὲ διαλύματα



μή πτητικῶν οὐσιῶν (π.χ. ἀλάτων). Ὁ διαλύτης, ὕδωρ ἢ ὄργανικός διαλύτης, συνήθως ἔχει μετρήσιμον τάσιν ἀτμῶν καὶ ἐξ αὐτῆς δύναται, κατ'ἀρχήν, νά ὑπολογισθῇ τό χημικόν του δυναμικόν. Ἀλλά διὰ τό ἐν διαλύσει ἄλας δέν ἔχομεν αὐτήν τήν δυνατότητα.

Δυνάμεθα νά μετρήσωμεν τό χημικόν δυναμικόν μιᾶς ἐν διαλύσει μή πτητικῆς οὐσίας α) ἐκ τῆς ἡ.ε.δ. ἐνός καταλλήλου γαλβανικοῦ στοιχείου (ἀντιστρεπτοῦ) ἢ, ἄλλως:

β) Ἐκ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ διαλύτου καὶ τῆ βοήθεια τοῦ θεωρήματος Gibbs - Duhem δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τό χημ.δυναμικόν τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας ἢ ἀντιθέτως. Τό δέ τοῦ διαλύτου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς πτώσεως τῆς τάσεως ἀτμῶν εἰς τό διάλυμα ἢ ἐκ μετρήσεων κρυσκοπικῶν ἢ ζεσισκοπικῶν ὡς εἰς τό Β'μέρος τῆς ἀσκήσεως.

48A. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΑΙ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ ΕΚ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ Η.Ε.Δ. ΓΑΛΒΑΝΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Κατά τήν αὐθόρμητον λειτουργίαν ἐνός γαλβανικοῦ στοιχείου, παρέχεται ὑπ'αυτοῦ ἠλεκτρική ἐνέργεια ἔστω $W = nV \cdot F$ ὅπου V ἡ τάσις ὑπό τήν ὁποίαν τό στοιχεῖον παρέχει τό φορτίον nF . Ἐάν δέ τό στοιχεῖον εἶναι καί ἀντιστρεπτόν, τότε ἡ παρεχομένη ἐνέργεια nEF θά ἰσοῦται μέ τήν ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας ΔG λόγω τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς τήν ὁποίαν ὀφείλεται ἡ λειτουργία του. Τό E εἶναι ἡ ἡ.ε.δ τοῦ στοιχείου καί

$$-\Delta G = nEF \quad (5)$$

Ἐπειδή ἡ ἐν τῷ στοιχείῳ χημική μεταβολή γίνεται ὑπό σταθεράν T καί P , εἶναι προφανές ὅτι ἡ ΔG θά προέρχεται ἀπό διαφοράς εἰς τά χημικά δυναμικά (κατά τήν (1)) μεταξὺ ἐμφανιζομένων καί ἐξαφανιζομένων οὐσιῶν. Ὡς εἴπομεν δέ τό χημ. δυναμικόν μιᾶς οὐσίας ἐν διαλύσει θά ἔχη γενικῶς τήν μορφήν τῆς (4). Ὁ συνδυασμός τῶν σκέψεων αὐτῶν ὀδηγεῖ εἰς τόν τύπον τοῦ Nernst ὁ ὁποῖος γενικῶς ἔχει τήν μορφήν τῆς (6):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^{\alpha} \cdot (B)^{\beta} \dots}{(\Gamma)^{\gamma} \cdot (\Delta)^{\delta} \dots} \quad (6)$$

Ἡ σχέση (6) εἶναι ἡ (8) τῆς ἀσκήσεως περί δυναμικῶν ὁ-

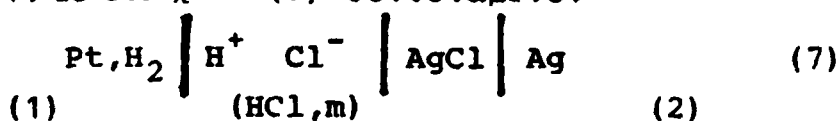


ξειδοαναγωγής και έπεξηγεΐται λεπτομερῶς έκει.

Σημασίαν έν προκειμένω έχει τό ότι αι ποσότητες (Α), (Β) (Γ) κλπ. εις τήν (6) είναι αι ένεργότητες τῶν αντίστοιχων μορίων ή ιόντων ήτοι $\gamma_A m_A$, $\gamma_B m_B$, κλπ κατά τόν όρισμόν (3).

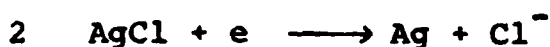
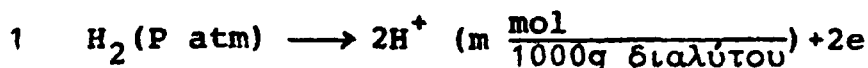
Κατά τά άνωτέρω διά νά προσδιορίσωμεν τόν συντελεστήν ένεργότητος μιᾶς ούσίας εις ώρισμένην συγκέντρωσιν πρέπει νά συγκροτήσωμεν ένα γαλβανικόν στοιχείον ή ή.ε.δ. τοῦ οποίου νά έξαρτάται έκ τής έν λόγω ούσίας. Η έπινόησις τοιούτων γαλβανικῶν στοιχείων υπό διαφόρων έρευνητῶν φαίνεται σάν ένα πεδίουν σχεδόν άνεξάντλητον.

1. Τό στοιχείον (7) συνιστάμενον



έξ ενός ήλεκτροδίου ύδρογόνου (1) και ενός ήλεκτροδίου χλωριούχου άργύρου (2) άμφοτέρων βυθιζομένων έντός τοῦ αὔτου διαλύματος HCl γνωστής συγκεντρώσεως, m.

Αί επί τῶν ήλεκτροδίων ήμιαντιδράσεις είναι:



Τά ήλεκτροδιακά δυναμικά αντίστοιχως

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{P}_{\text{H}_2})} \quad (8\alpha)$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{AgCl})^2}{(\text{Ag})^2 \cdot (\text{Cl}^-)^2} \quad (8\beta)$$

Αί ένεργότητες τῶν στερεῶν κατά συνθήκην λαμβάνονται ως ε-σαι μέ τήν μονάδα. Τό κανονικόν δυναμικόν τοῦ H₂ είναι ως γνωστόν $E_1^\circ = 0$ και αι μετρήσεις δύνανται νά θεωρηθοῦν ως γενόμεναι υπό άτμοσφαιρικήν πίεσιν, $\text{P}_{\text{H}_2} = 1$. Οὔτως ή ή.ε.δ. τοῦ στοιχείου (7) θά είναι :



$$E = E_2 - E_1 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad \eta$$

$$E = E_2^\circ - \frac{2,3 RT}{F} \log a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (9)$$

Ὡς γνωστόν ἡ θεώρησις τῶν ἀνεξαρτήτων ἰόντων ὡς "οὐσι-
ῶν", ὡς δεικνύουν ἐκ πρώτης ὄψεως οἱ τύποι (8α) καί (8β),
εἶναι ἀφύσικος καί δικαιολογεῖται μόνον ἐκ τῶν ὑστέρων δηλ.
ἐάν ἐν τέλει ἐμφανίζονται εἰς ἓνα ὄρον ὁμοῦ τὰ ἰόντα ἐνός
συγκεκριμένου ὀξέος ἢ ἁλατος, ὡς πράγματι εἰς τὴν (9) ὅπου
φαίνεται ὅτι τὸ γινόμενον $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ πρέπει νά ἔχη κάποιαν
σχέσιν μέ τὸν ἠλεκτρολύτην HCl εἰς συγκέντρωσιν m (ὄση ἢ
ἐν τῷ στοιχείῳ μετρήσεως (7)).

Διὰ νά ἐρμηνεύσωμεν τὴν ἐννοίαν τοῦ γινομένου τῶν ἐ-
νεργειῶν τῶν δύο ἰόντων ἐνθυμούμεθα ὅτι τὸ χημικόν δυνα-
μικόν μιᾶς οὐσίας ἐν διαλύσει θέλομεν νά ἔχη τὴν μορφήν (4).
Τοῦτο πρέπει νά ἰσχύη καί διὰ τὸν ἠλεκτρολύτην (HCl) ὡς ἐ-
πίσης καί διὰ τὰ ἰόντα του ἦτοι:

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln a_{\text{HCl}} \quad (\text{διὰ τὸν ἠλεκτρολύτην})$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \quad (\text{διὰ τὸ κατιόν } \text{H}^+) \quad (10)$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- \quad (\text{διὰ τὸ ἀνιόν } \text{Cl}^-)$$

$$\text{ὅπου } a_{\text{HCl}} = m \gamma_{\text{HCl}}, \quad a_+ = m \gamma_+ \quad \text{καί} \quad a_- = m \gamma_- \quad (11)$$

Ἐκ τῆς ἐννοίας τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ προκύπτει ὅτι
πρέπει

$$\mu_{\text{HCl}} = \mu_+ + \mu_- \quad (12)$$

$$\text{ὅρα} \quad a_+ \cdot a_- = m^2 \gamma_+ \cdot \gamma_- \quad (13)$$

Οὕτω τὸ a_{HCl} εἶναι ἀνάλογον τοῦ m , ἐνῶ τὸ $a_+ \cdot a_-$ εἶναι ἀ-
νάλογον τοῦ m^2 . Διὰ νά τὰ συμβιβάσωμεν ὀρίζομεν τὴν μέσην
ἰοντικὴν ἐνεργότητα (a_{\pm}) καί τὸν μέσον ἰοντικόν συντελεσ-
τὴν ἐνεργότητος (γ_{\pm}) ὡς ἑξῆς:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} \quad (14)$$



$$\text{όποτε } (\alpha_{\pm})^2 = m^2 (\gamma_{\pm})^2 \quad \alpha_{\pm} = m \cdot \gamma_{\pm} \quad (15)$$

Ήδη ή (9) γίνεται:

$$\begin{aligned} E &= E_2^{\circ} - \frac{2 \times 2,3 RT}{F} \log \alpha_{\pm} \\ &= E_2^{\circ} - \frac{2 \times 2,3 RT}{F} \log m - \frac{2 \times 2,3 RT}{F} \log \gamma_{\pm} \quad (16) \end{aligned}$$

Ότω είς έκάστην συγκέντρωσιν m ο μέσος ίοντικός συντελεστής ενεργότητος γ_{\pm} δύναται νά υπολογισθή έκ τής τιμής τής ή.ε.δ. E και έφ'όσον είναι γνωστόν τό E_2° ήτοι τό κανονικόν δυναμικόν του ήλεκτροδίου $Ag/AgCl$.

Ή (16) όμως δεικνύει επίσης ότι τό E_2° δύναται νά μετρηθή επίσης μετά του γ_{\pm} είς τήν αὐτήν σειράν μετρήσεων εάν κάνωμεν κατάλληλον προεκβολήν των μετρήσεων είς άπειρον άραιώσιν. Τοῦτο γίνεται ως εξής:

Μέτρησις του κανονικοῦ δυναμικοῦ του ήλεκτροδίου $Ag/AgCl$: Πρῶτον πρέπει νά μετρηθῆ ή ή.ε.δ., E , του στοιχείου (7) διά διαφόρους τιμάς τής συγκεντρώσεως m (είς μοί HCl ανά 1000g διαλύτου) πρό παντός πολύ χαμηλάς και υπό σταθεράν P και T (Πίναξ I). Κατόπιν δι'έκάστην m υπολογίζομεν τήν ποσότητα $(2 \times 2,303 RT/F) \log m$ και τό άθροισμα

$$E' = E + (2 \times 2,303 RT/F) \log m \quad (\text{Πίν. II}).$$

Έκ τής (16) προκύπτει ότι ή E' είναι μία συνάρτησις ή όποία πρέπει νά ισοῦται μέ

$$\begin{aligned} E' &\equiv E + (2 \times 2,303 RT/F) \log m = \\ &= E^{\circ} - (2 \times 2,303 RT/F) \log \gamma_{\pm} \quad (17) \end{aligned}$$

Είς τήν (17) έθέσαμεν τό κανονικόν δυναμικόν, E° , του στοιχείου (7) αντί του E_2° του ήλεκτροδίου υπ'άρ. 2, διότι ένταῦθα ταυτίζονται. Προφανώς E° θά είναι ή ή.ε.δ. του στοιχείου όταν ή ενεργότης του HCl και του αερίου H_2 είναι ή μονάς. Άλλά τότε τό $E_1 = 0$



ΠΙΝΑΞ I

II

η.ε.δ. του στοιχείου (7)
εις volt

συγκέντρωση HCl εις τό (7)
εις mol/1000 g H₂O

$E + 2 S \log m$
εις Volt

E

m

$\log m$

$2 S \log m$

E'

Διά $T = \dots \text{ }^\circ\text{C}$, $2 S = (2 \times 2,303 RT/F) = 0,1 \dots \text{ Volt}$

Ός γνωστόν εις λίαν άραιά διαλύματα ή συντελεστής ενεργότητας τείνει εις την μονάδα ($\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ διά $m \rightarrow 0$) και επομένως (έπειδή $\log 1 = 0$) ό τελευταίος όρος εις την (17) διά $m \rightarrow 0$ τείνει εις τό 0.

$$E' = E^{\circ} - 2S \log \gamma_{\pm}$$

$$\lim E' = E^{\circ} \text{ (διά } m \rightarrow 0 \text{)}$$

$$\delta\text{που } S = \frac{2,303 RT}{F}$$

(18)



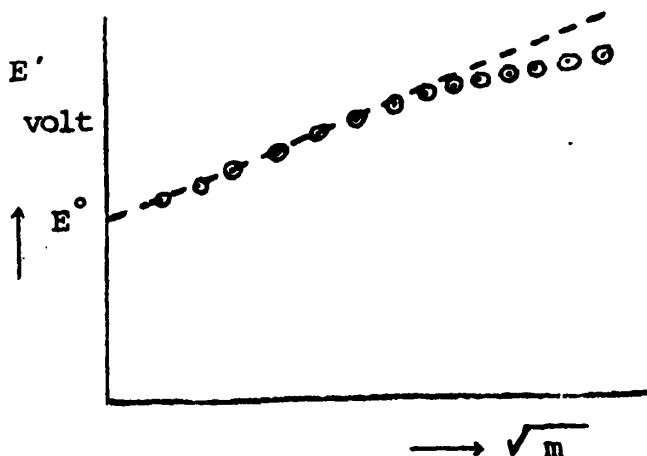
Κατά ταυτα ή Ε'τής οποίας τάς τιμάς διά διαφόρους τιμάς της m έχομεν εις τόν Πίνακα II, άναμένεται κατά τήν (18)νά είναι μία συνάρτησις του m της ίδιας μορφής ως και ή $\log \gamma_{\pm}$. Ως είπομεν δέ και άλλοτε (βλ. άσκησιν περί γινομένου διαλυτότητας τύπος (4)) κατά τήν θεωρίαν Debye-Huckel οί συντελεσται ένεργότητος δίδονται δι'όχι πολύ πυκνά διαλύματα υπό του τύπου (19)

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{AZ_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + \alpha B \sqrt{I}} \quad (19)$$

όπου Z_+ και Z_- τά φορτία των ίόντων (ένταυθα 1.1), A και B σταθεραί έξαρτώμεναι έκ του διαλύτου. Δι' ύδωρ συνήθους θερμοκρασίας $A = 0,51$ και B περίπου $3,3 \times 10^7$ εις συνήθεις μονάδας. I είναι ή ίοντική ισχύς του διαλύματος. Είς μονοσθενείς ήλεκτρολύτας ($HCl, NaCl$ κλπ.) ή $m=I$. Ο μόνος άγνωστος είναι ο α εις τόν παρονομαστήν. Ούτος έχει τιμήν περίπου $2-5 \text{ \AA}$ και έκφράζει τήν ένεργόν διάμετρον των ίόντων (έτσι ονομάζεται) και προφανώς έξαρτάται από τόν έκάστοτε ήλεκτρολύτην. Ωστε έχομεν:

$$E' = E^{\circ} + \frac{2.5.0,51 \sqrt{m}}{1 + \alpha B \sqrt{m}} \quad (20)$$

δηλ. εάν καταστρώσωμεν ένα διάγραμμα μέ τεταγμένην τήν E' και τετμημένην τήν \sqrt{m} έκ του Πίνακος II τουτο προεκβαλλόμενον εις $m=0$ θά δώση τήν τιμήν του E° (σχ. 1).



Σχήμα 1
Γραφική παράσταση
 $E' = f(\sqrt{m})$, έξίσ. (20).

Υπολογισμός τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος

Γνωρίζοντες τὴν τιμὴν τοῦ κανονικοῦ δυναμικοῦ τοῦ χρησιμο-
ποιηθέντος στοιχείου ἢ μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς κατὰ τὸ
σχῆμα 1 ἐπανερχόμεθα εἰς τὴν (18) ἐκ τῆς ὁποίας λαμβάνομεν

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{E' - E^{\circ}}{2S} \quad (21)$$

Καταστρώνομεν τρίτον πῖνακα (III) με στήλας m , $E' - E^{\circ}$, $\log \gamma_{\pm}$,
 \sqrt{m} ὅπου E' , \sqrt{m} κλπ. ἐκ τοῦ πίν. II. Ἐξ αὐτοῦ (III) τὰς τι-
μὰς $\log \gamma_{\pm}$ καὶ \sqrt{m} παριστῶμεν εἰς διάγραμμα. Ἐπὶ τοῦ ἰδί-
ου χαράσσομεν ἐπίσης τὴν εὐθεῖαν ἢ ὁποία παριστᾶ τὸν ὀρια-
κὸν νόμον Debye-Hückel.

2. Παραλλαγαί τοῦ στοιχείου (7). Εἰς τὸ στοιχεῖον (7) εἴ-
ναι δυνατόν νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὸ θετικὸν ἠλεκτρόδιον ὑ-
πὸ ἄλλου τὸ ὁποῖον νὰ εἶναι ἀντιστρεπτόν ὡς πρὸς ἄλλο ἀνιόν, π.χ: διὰ
τοῦ Ag/AgBr ἢ ἐπὶ τοῦ ὁποῖου ἠμιαντίδρασις εἶναι $\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$.
Ἡ εἶναι δυνατόν εἰς τὴν ^{θέσιν} τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου νὰ θέ-
σωμεν ἓνα ἠλεκτρόδιον ἀντιστρεπτόν ὡς πρὸς κάποιον κατιόν
(Ag/Ag^+ , Zn/Zn^{++} , Cu/Cu^{++}). Τὸ διάλυμα θὰ πρέπει κάθε φο-
ρὰν νὰ περιέχη ἐν διαλύσει ἓνα ἠλεκτρολύτη με ἰόντα ἐκεῖ-
να ὡς πρὸς τὰ ὁποῖα εἶναι ἀντιστρεπτά τὰ δύο ἠλεκτρόδια.
Αἱ μετρήσεις καὶ ἡ ἐπεξεργασία τῶν ἀποτελεσμάτων θὰ εἴ-
ναι γενικῶς ὡς ἐξετέθη ἀνωτέρω διὰ τὸν ἠλεκτρολύτην HCl .

Ὁ μέσος ἰοντικὸς συντελεστής ἐνεργότητος εἰς ἠ-
λεκτρολύτας με πολυσθενῆ ἰόντα: Ἀκολουθοῦμεν τὴν αὐτὴν
σειρὰν συλλογισμῶν ὡς ἐκείνη ἢ ὁποία μᾶς ὠδήγησε ἀπὸ
τὰς σχέσεις (10) εἰς τὸν ὀρισμὸν (14):

Ἐστω ὁ ἠλεκτρολύτης ZnCl_2 με ἰόντα $\text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^-$.

Θὰ ἔχομεν

$$\mu_{\text{ήλ}}^{\circ} = \mu_{\text{ήλ}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{ήλ}} \quad (22)$$

ὅπου ὁ ὑποδείκτης ἤλ ἐτέθη ἀντὶ τοῦ ZnCl_2

$$\mu_{+} = \mu_{+}^{\circ} + RT \ln a_{+} \quad (\text{κατιόν})$$

$$\mu_{-} = \mu_{-}^{\circ} + RT \ln a_{-} \quad (\text{ἀνιόν})$$

$$\text{καὶ } \mu_{\text{ήλ}} = \mu_{+} + 2\mu_{-} \quad (23)$$



έκ της (23):

$$\mu_+ + 2\mu_- = \mu_+^{\circ} + 2\mu_-^{\circ} + RT \ln a_+ a_-^2$$

Άρα πρέπει να ορίσωμεν

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{a_+ \cdot a_-^2}$$

$$(a_{\pm})^3 = a_+ \cdot a_-^2$$

Έάν η συγκέντρωσις του ηλεκτρολύτου είναι m (mol/1000 g H_2O)

$$a_+ = m_+ \gamma_+ = m \gamma_{\pm} \quad (\text{διά τὰ } Zn^{++} \text{ όπου } m_+ = m)$$

$$a_- = m_- \gamma_- = 2m \gamma_{\pm} \quad (\text{διά τὰ } Cl^- \text{ διότι η συγκέντρωσις των είναι διπλασία})$$

$$(a_{\pm})^3 = m_+ \gamma_+ \cdot m_-^2 \gamma_-^2$$

$$\text{ορίζομεν επίσης } \gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_+ \cdot \gamma_-^2} \quad (25)$$

$$\text{καί } m_{\pm} = \sqrt[3]{m_+ \cdot m_-^2} = \sqrt[3]{4m^3} \quad (26)$$

$$\text{οὕτως } (a_{\pm})^3 = (m_{\pm})^3 \cdot (\gamma_{\pm})^3$$

$$\text{καί } a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \quad (27)$$

Ἡ m_{\pm} εἶναι ἡ μέση ιοντική συγκέντρωσις.

Συνήθως ἡ σχέση (27) χρησιμοποιεῖται ἀντὶ τῆς

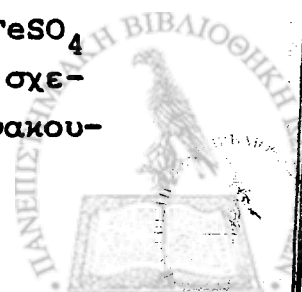
$$a_{\eta\lambda} = m_{\eta\lambda} \cdot \gamma_{\eta\lambda} \quad (28)$$

Ἡ (28) θεωρεῖ τὸν ηλεκτρολύτην ὡς χημικὴν οὐσίαν ἀδιαφόρως θεωρίας ηλεκτρολυτικῆς διαστάσεως καὶ ἐπομένως ἰσχύει ὅταν ὁ $\gamma_{\eta\lambda}$ ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεων μὴ ηλεκτροχημικῶν.

Ἐάν ἔχωμεν ηλεκτρολύτην μὲ δισθενές ἀνιόν, π.χ.

H_2SO_4 , τότε θά ἔχομεν τὰς αὐτὰς σχέσεις ὡς ἀνωτέρω ἀλλὰ κατόπιν ἀνταλλαγῆς τῶν σημείων + καὶ - .

Αἱ περιπτώσεις τῶν 2-2 ηλεκτρολυτῶν (π.χ. CaS , $FeSO_4$ κλπ.) ὡς ἐπίσης καὶ τῶν ἐχόντων τρισθενῆ ἰόντα εἶναι σχετικῶς σπάνια. Διὰ τὴν γενικὴν περίπτωσιν βλ.: Δ. Γιαννακοῦ-δάκη "Ἡλεκτροχημεία" σελ. 136.

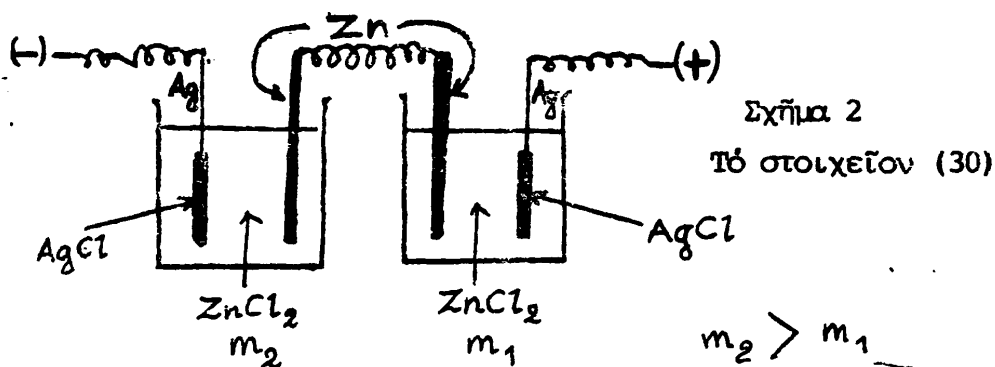
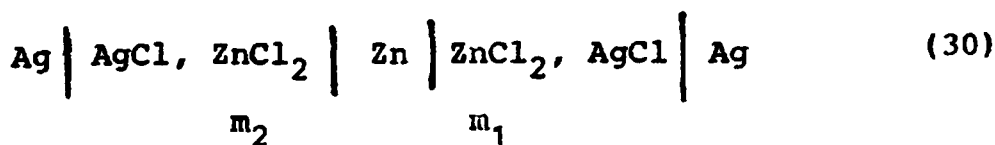


3. Στοιχεία εκ διαφορας συγκεντρώσεων: Ὡς τέτοια στοιχεῖα συνήθως ἐννοοῦμεν τὰ ἔχοντα τὴν μορφήν



Δηλ. τὰ ἠλεκτρόδια καὶ τοῦ θετικοῦ καὶ τοῦ ἀρνητικοῦ ἡμι-στοιχείου συνίστανται ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου καὶ τὰ δύο διαλύματα περιέχουν τὸν αὐτὸν ἠλεκτρολύτην ἀλλὰ εἰς διαφορετικὰς συγκεντρώσεις. Ἡ ἡ.ε.δ. ἐνός τοιούτου στοιχείου ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων m_2 / m_1 καὶ ὄχι ἀπὸ κανένα κανονικὸν δυναμικὸν ἠλεκτροδίου. Ἀλλὰ ἡ ἐπιφάνεια ἐπαφῆς τῶν δύο διαλυμάτων δημιουργεῖ ὡς γνωστὸν τὸ λεγόμενον δυναμικὸν ἠλεκτρολυτικῆς ἐπαφῆς συνήθως ἀγνωστον. Ἡ μέθοδος ἀποφυγῆς αὐτοῦ τοῦ δυναμικοῦ διὰ τῆς παρεμβολῆς τῆς ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας, \parallel , δέν εἶναι βέβαιον ὅτι ἐπιτυγχάνει πλήρως τὸν σκοπὸν τῆς. Γενικῶς τὰ στοιχεῖα μέ γεφυραν ἐκ πυκνοῦ KCl χρησιμοποιοῦνται μὲν εὐρύτητα ἀλλὰ ὄχι διὰ μετρήσεις μεγάλης ἀκριβείας.

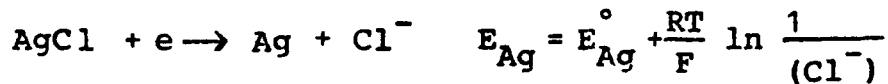
Μία καλὴ μέθοδος ἀποφυγῆς τῶν ἀνεπιθυμητῶν δυναμικῶν εἶναι ὁ συνδυασμὸς δύο ἀντιστρεπτῶν στοιχείων κατ'ἀντιστάθμισιν, ὡς π.χ. (Σχῆμα 2)



Εἰς τό (30) ἔχομεν δύο στοιχεῖα ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστον ἔχει ἓν ἠλεκτρόδιον Ag|AgCl (ἀντιστρεπτὸν ὡς πρὸς Ἴ-ὄντα Cl⁻) καὶ ἓν ἠλεκτρόδιον Zn (ἀντιστρεπτὸν ὡς πρὸς Ἴ-



όντα Zn^{++}) βυθισμένα εις διάλυμα $ZnCl_2$ ώρισμένης συγκεντρώσεως m_1 και m_2 . Η ηλεκτρεγερτική των δύναμις E_1 και E_2 δύνανται νά υπολογισθῆ ὡς κατωτέρω. Αἱ ἡμιαντιδράσεις και τά ηλεκτροδιακά δυναμικά θά εἶναι:



Γνωρίζομεν ὅτι $E_{Ag,AgCl}^{\circ} = 0,2223$

και $E_{Zn}^{\circ} = -0,763V$. Ἄρα τό E° ἐκάστου στοιχείου θά εἶναι

$$E^{\circ} = E_{Ag,AgCl}^{\circ} - E_{Zn}^{\circ} = 0,985 v > 0.$$

Ἄρα: Ἀμφότερα τά στοιχεία ὅταν εἶναι κεχωρισμένα ἔχουν ὡς θετικόν πόλον τό ἡλ/διον τοῦ $Ag/AgCl$ και ἡ.ε.δ.

$$E_{\pm} = 0,985 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(Cl^{-})^2} - \frac{RT}{2F} \ln(Zn^{++})$$

$$E_{\pm} = 0,985 - \frac{RT}{2F} \ln (Zn^{++}) (Cl^{-})^2$$

ὅπου αἱ παρενθέσεις παριστοῦν ἐνεργότητας α_+ και α_- :

$$(Zn^{++}) (Cl^{-})^2 = m \cdot \gamma_+ \cdot (2m \cdot \gamma_-)^2 = \alpha_{\pm}^3$$

$$\text{και } E_{\pm} = 0,985 - \frac{RT}{2F} \ln(\alpha_{\pm})^3 \quad (32)$$

θεωροῦμεν ὅπως πάντα ὅτι ἡ ἐνεργότης τοῦ ηλεκτρολύτου ἐκπροσωπεῖται ὑπό τῆς μέσης ἰοντικῆς ἐνεργότητος, α_{\pm} .

Κατά τήν (32) τήν μεγαλυτέραν ἡ.ε.δ. ἔχει τό στοιχεῖον μέ τήν μικροτέραν συγκέντρωσιν δηλ.

$$E_1 > E_2$$

Ἄρα $E_1 - E_2 = E$ ἡ συνολική ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου (30).

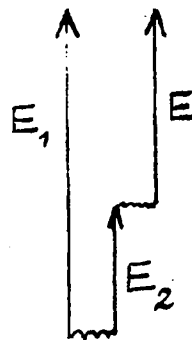
$$E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\pm}^3 \text{ (εἰς τό (2))}}{\alpha_{\pm} \text{ (εἰς τό (1))}}$$



Κατά τήν (27) $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{4} m$$

$$E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{m_2 \cdot \gamma_{\pm}(2)}{m_1 \cdot \gamma_{\pm}(1)} \quad (33)$$



Ούτω, τό στοιχείον (30) είναι αντιστρεπτόν διότι δέν περιέχει ηλεκτρολυτικήν γέφυραν αλλά μόνον αντιστρεπτά ηλεκτρόδια.

Ἡ ηλεκτρεγερτική του δύναμις (33) ἐξαρτᾶται μόνον ἀπό τόν λόγον τῶν συγκεντρώσεων m_2 / m_1 , εἶναι ἐπομένως στοιχείον ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων.

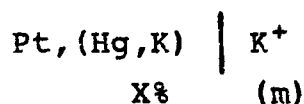
Ἐκ τοιούτων στοιχείων εἶναι δυνατόν νά μετρηθοῦν οἱ συντελεσταί ἐνεργότητος πολλῶν ηλεκτρολυτῶν εἰς διαφόρους (γνωστάς) συγκεντρώσεις m_1 καί m_2 καί διά καταλλήλων προεκβολῶν.

Ἡλεκτρόδια ἀμαγάλματα : Πολλές φορές εἰς τήν θέσιν ἑνός μετάλλου, M , ἐάν τοῦτο διά κάποιον λόγον δέν δύναται νά σχηματίσῃ αντιστρεπτόν ηλεκτρόδιον, χρησιμοποιεῖται ἀμάγαμά του, δηλ. ὑγρόν διάλυμα τοῦ M εἰς ὑδράργυρον. Γνωρίζομεν ἤδη τά στοιχεῖα Clark καί Weston μέ κάθοδον ἐξ ἀμαγάλματος Zn καί Cd ἀντιστοίχως. Προφανῶς, πολύ χρήσιμος εἶναι ἡ ἱκανότης αὐτή εἰς τήν περίπτωσιν μετάλλων ὡς τά ἀλκάλια, τό Ca κλπ τά ὁποῖα ἀντιδροῦν μέ τό H_2O .

Οὔτω π.χ. εἶναι ἀδύνατον νά κατασκευασθῇ τό ἡμιστοιχείον καλίου $K \mid KOH$

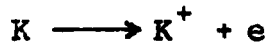
μέ ράβδον ἐκ μεταλλικοῦ K (!).

Ἄραιόν ὅμως ἀμάγαμα K ἔχει χρησιμοποιηθῆ ἐπιτυχῶς διά τήν συγκρότησιν ηλεκτροδίου αντιστρεπτοῦ ὡς πρός τά ἰόντα K^+ :



Πρέπει ὅμως νά ἐνθυμούμεθα ὅτι ἀν καί ἡ ἐπί τοῦ ἡλεκτροδίου ἡμιαντίδρασις εἶναι ἡ αὐτή ὅπως εἰς ὅλα τά ηλεκτρόδια Α' εἰδους:





(είς Hg) (είς H₂O)

ὁ τύπος τοῦ Nernst διὰ τὸ ἠλεκτροδιακόν δυναμικόν πρέπει νὰ λαμβάνει ὑπ'ὄψιν ὅτι ἡ ἐνεργότης τοῦ K ἐντὸς τοῦ ἀμαλγάματος δέν εἶναι 1, ὅπως ἡ τῶν καθαρῶν μετάλλων, ἀλλὰ θά ἔχη κάποιαν τιμὴν a_K :

$$E_{\text{ἀμαλγ.}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}}{a_K} \quad (34)$$

Ἡ a_K εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῇ διὰ καταλλήλου γαλβανικοῦ στοιχείου ἔχοντος εἰς ἓν ἢ ἀμφοτέρω τὰ ἠλεκτρόδια τὸ κατάλληλον ἀμαλγάμα, καί διὰ μεθόδων ὡς αἱ περιγραφεῖσαι ἀνωτέρω.



46B. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΑΙ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ
ΕΚ ΚΡΥΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ἡ Ἐξίσωσις Gibbs-Duhem: Αὕτη δύναται νά ἀποδειχθῆ εὐ-
κόλως ἐάν γνωρίζωμεν μίαν ὀρισμένην ιδιότητα τῶν ὁμογενῶν
συναρτήσεων, ὡς ἐξῆς:

Ἐπὶ σταθεράν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν ἡ μεταβολή τῆς ἐλευ-
θέρας ἐνεργείας (κατὰ Gibbs) ἐνός μίγματος εἶναι:

$$\begin{aligned} dG &= \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots \\ &= \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Δηλ. ἡ G εἶναι μία συνάρτησις ὁμογενῆς πρώτου βαθμοῦ ὡς
πρὸς τὰς μεταβλητάς n_1, n_2, \dots (ἀριθμὸς γραμμομορίων ἐ-
κᾶστου συστατικοῦ)

$$G = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_m)$$

Ἐάν ἀλλάξωμεν μεταβλητάς εἰσάγοντες μίαν παράμετρον
 λ , κατὰ τὸν ὀρισμὸν:

$$n_1 = \lambda x_1, \quad n_2 = \lambda x_2, \quad \dots, \quad n_m = \lambda x_m \quad \text{θά ἔχωμεν:}$$

$$\begin{aligned} G &= \Phi(n_1, n_2, \dots, n_m) = \Phi(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_m) \\ &= \lambda \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)^* \end{aligned}$$

Ἔχομεν δηλ. τὴν ἰσοδυναμίαν

$$G = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_m) = \lambda \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

Παραγωγίζοντες ὡς πρὸς λ λαμβάνομεν ἐκ μὲν τοῦ δεξιοῦ μέρους

$$\frac{dG}{d\lambda} = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

καὶ ἐκ τοῦ ἀριστεροῦ

$$\frac{dG}{d\lambda} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \frac{dn_1}{d\lambda} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \frac{dn_2}{d\lambda} + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial n_m} \frac{dn_m}{d\lambda} =$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} x_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} x_2 + \dots + \frac{\partial \Phi}{\partial n_m} x_m$$

* Ἴδε παραπομπή εἰς τὴν σελίδα -2-



4δΒ-2

Έξισοῦμεν τὰς δύο ἐκφράσεις τοῦ $\frac{dG}{d\lambda}$ καί πολλαπλασιάζομεν ἐπί λ

$$\Phi(\lambda X_1, \lambda X_2, \dots, \lambda X_m) = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \lambda X_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \lambda X_2 + \dots$$

$$\text{ἤτοι } G = \frac{\partial G}{\partial n_1} n_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} n_2 + \dots$$

$$\text{καί } G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_m n_m \quad (2)$$

Δηλ. τό ὅτι ἡ G πρέπει νά ἔχη τήν μορφήν (2) προκύπτει ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τῶν ὁμογενῶν συναρτήσεων.

Διαφορίζομεν τήν (2)

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \dots$$

καί ἀφαιροῦντες τήν (1)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = 0$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3)$$

Ἡ (3) εἶναι ἡ ἐξίσωσις Gibbs-Duhem ὑπό σταθεράν P καί T . Αὕτη εἶναι σχέσις χρησιμοτάτη διότι διευκολύνει τόν ὑπολογισμόν μιᾶς μερικῆς μοριακῆς ποσότητος ἐνός συστατικοῦ ἐνός μίγματος ἐκ τῶν γνωστῶν μερικῶν μοριακῶν ποσοτήτων τῶν ἄλλων συστατικῶν. Μιά τοιαύτη δέ ποσότης εἶναι ὡς γνωρίζομεν καί τό χημικόν δυναμικόν ἐνός συστατικοῦ. Εἰς περίπτωσιν δυαδικοῦ μίγματος αὕτη γράφεται

$$n_1 d\mu_1 = - n_2 d\mu_2 \quad (4)$$

* Εἰς τό σημεῖον αὐτό ἡ λ "βγαίνει ἐκτός παρενθέσεως" διότι ὅλοι οἱ ὅροι τῆς Φ θά ἔχουν ἀνά μίαν μεταβλητήν καί εἰς τήν πρώτην δύναμιν, ὡς εἴπομεν, αὕτη εἶναι ὁμογενῆς πρώτου βαθμοῦ.



Ἡ (4) ἐνδιαφέρει περισσότερο ὅταν δι' αὐτῆς ὑπολογίζωμεν τὴν ἐνεργότητα τοῦ διαλύτου (H_2O), διότι, ὡς εἶδομεν τὴν τοῦ ἐν διαλύσει ἄλατος ἔχομεν τρόπον νὰ προσδιορίσωμεν ἀμέσως δηλ. ἠλεκτροχημικῶς.

Ἐστω ὅτι τὸ διάλυμα περιέχει n_1 mol H_2O καὶ n_2 mol οὐσίας (μὴ πτητικῆς). Θὰ ὀρίσωμεν πάλιν τὸ χημ. δυναμικόν τοῦ H_2O , μ_1 , μέ τύπον παρόμοιον μέ τούς προηγουμένους.

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 \quad (5)$$

Βεβαίως a_1 θὰ εἶναι ἡ ἐνεργότης τοῦ ὕδατος. Τό καθαρὸν ὕδωρ εἶναι πρακτικόν νὰ τεθῆ ὡς ἔχον ἐνεργότητα ἴσην μέ τὴν μονάδα, ὅποτε ἡ σταθερά μ_1° εἰς τὴν (5) θὰ εἶναι τὸ χημικόν δυναμικόν τοῦ καθαρῦ ὕδατος.

Ἡ (5) πρέπει νὰ θεωρηθῆ γενικῶς ὡς ὀρισμός τοῦ χημ. δυναμικοῦ ἐνός ὑγροῦ ὄχι μόνον ὅταν τοῦτο περιέχει ἐν διαλύσει μικράς ποσότητας ἄλλων οὐσιῶν ἀλλὰ καὶ εἰς πυκνότερα ἀκόμη διαλύματα. Θὰ πρέπει δέ τό μ νὰ συνδέεται μέ τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ H_2O ὑπεράνω τοῦ διαλύματος καὶ τοῦ καθαρῦ ὕδατος. Διὰ νὰ γίνῃ τοῦτο ἀντιληπτόν ἄς φαντασθῶμεν τό ἑξῆς πείραμα:

Εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν T ἔχομεν διάλυμα ὑπό τάσιν ἀτμῶν P καὶ καθαρὸν ὕδωρ ὑπό P° . Γνωρίζομεν δέ ὅτι $P^\circ > P$ καὶ $P = N_1 P^\circ$ (νόμος Raoult, N_1 τὸ γραμμομοριακόν κλάσμα τοῦ ὕδατος).

Διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ χημ. δυναμικόν τοῦ H_2O εἰς τὸ διάλυμα, ἐάν τοῦτο καθαρὸν ἔχη μ_1° , πρέπει νὰ μεταφέρωμεν ἕνα mol H_2O ἀπό τὸ δοχεῖον μέ τό καθαρὸν εἰς τὸ διάλυμα κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν νὰ μετρήσωμεν τὸ παραγόμενον μηχανικόν ἔργον καὶ νὰ τό ἀφαιρέσωμεν ἀπό τό μ_1° . Ἡ μεταφορά αὕτη δύναται νὰ γίνῃ εἰς τρία ἐπί μέρους στάδια ὅλα ἀντιστρεπτά :

1^ο Ἀφαιροῦμεν 1 mol ἀτμῶν H_2O ἀπό τὸ καθαρὸν διὰ μετακινήσεως ἐνός ἐμβόλου ὑπό τὴν πίεσιν P° κατὰ ὄγκον V_m° : ἔργον $W_1 = + P^\circ V_m^\circ$.



2^ο ≡ Αφίνομεν τό άέριον νά έκτονωθη ισοθέρμως καί άντιστρεπτός άπό Ρ^ο είς Ρ : έργον $W_2 = + RT \ln (P^o/P)$.

3^ο ≡ Διά συμπίεσεως μέ έν άλλο έμβολον ύπό πίεσιν Ρ, είσάγομεν τούς ύδρατμούς είς τό διάλυμα : έργον $W_3 = -P \cdot V_m$

Τά γινόμενα ΡV κατά τόν νόμον τοϋ Boyle εΐναι ίσα έφ' όσον ή θερμοκρασία εΐναι ή αύτή άρα $W_1 + W_3 = 0$.

Συνολικώς δηλ. ή έλ. ένέργεια τοϋ συστήματος ήλαττώθη κατά W_2 , άρα $\mu_1 = \mu_1^o - RT \ln (P^o/P) = \mu_1^o + RT \ln \frac{P}{P^o}$ (6)

Παρατηρούμεν έπομένως, ότι ή ένεργότης ένός ύγροϋ συστατικού ένός μίγματος πρέπει νά εΐναι περίπου

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o} \quad (7)$$

Ή σχέση (7) εΐναι άκριβής μόνον έφ' όσον οι άτμοί δύνανται νά θεωρηθοϋν ως συμπεριφερόμενοι ιδανικώς.

Άλλως πρέπει νά τεθοϋν άντί, τών πιέσεωδ αι άντίστοιχοι πτητικότητες.

Είς συνήθεις θερμοκρασίας καί είς ύδατικά διαλύματα μολυσματικά αι τάσεις άτμών εΐναι τόσο χαμηλαί ώστε οι ύδρατμοί μπορούν νά θεωρηθοϋν ως άρκετά ιδανικόν άέριον (π.χ. ή Ρ^ο τοϋ καθαροϋ ύδατος είς 25°C εΐναι $P_{25} = 23,7 \text{ mm Hg}$).

Έπειδή δέ κατά τόν Νόμον τοϋ Raoult

$$P_1 = N_1 P_1^o \quad (8)$$

ή ένεργότης τοϋ ύδατος είς άραιά τουλάχιστον διαλύματα ίσσοϋται μέ το γραμμομοριακόν κλάσμα τοϋ ύδατος,

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$$

άλλά είς πυκνότερα διαλύματα άντιλαμβάνεται κανείς ότι θά πρέπει νά είσαγάγωμεν πάλιν ένα συντελεστήν ένεργότητας,

γ:

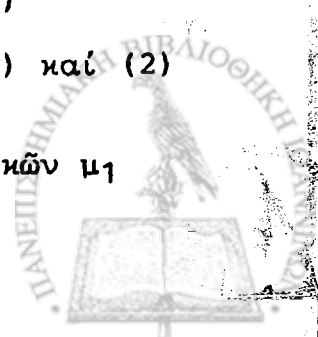
$$a_1 = N_1 \cdot \gamma_1 \quad (9)$$

Έάν διαιρέσωμεν τήν (4) διά $(n_1 + n_2)$ έχομεν

$$N_1 d\mu_1 = - N_2 d\mu_2 \quad (10)$$

όπου ό ύποδείκτης (1) ύποδεικνύει τόν διαλύτην (H₂O) καί (2) τήν έν διαλύσει ούσίαν.

Ός είπομεν τά χημικά δυναμικά τών δύο συστατικών μ_1



καί μ_2 θά ἔχουν τήν μορφήν τῆς (5). Ἄρα (ὑπό σταθεράν T).

$$d\mu_1 = RTd\ln a_1 \quad \text{καί} \quad d\mu_2 = RTd\ln a_2$$

ὅπου ἡ ἐνεργότης τοῦ ὕδατος a_1 δίδεται ὑπό τῆς (9) καί ἡ τῆς διαλελυμένης οὐσίας, a_2 , δίδεται ὑπό τῆς (11), ὅπου m_2 ἡ συγκέντρωσις τῆς εἰς mol/1000g H₂O

$$a_2 = m_2 \cdot \gamma_2 \quad (11)$$

Ἀντικαθιστώντες τὰς τιμάς τῶν $d\mu$ εἰς τήν (10) ἔχομεν:

$$N_1 d\ln a_1 = - N_2 d\ln a_2 \quad (12)$$

Ἐκ τῆς (12) εἶναι δυνατόν νά ὑπολογισθῇ ἡ a_1 ἐκ τῆς a_2 καί ἀντιθέτως δι' ὀλοκληρώσεως. Πρὸς βελτίωσιν τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου ἡ (12) εἶναι δυνατόν νά τροποποιηθῇ ὡς ἑξῆς:

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῶν γραμμομοριακῶν κλασμάτων N_1 τοῦ διαλύτου καί N_2 τῆς διαλελυμένης οὐσίας

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \quad \text{καί} \quad N_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

προκύπτει ὡς γνωστόν $N_1 + N_2 = 1$,

$$dN_1 + dN_2 = 0$$

$$\frac{N_1 dN_1}{N_1} = - \frac{N_2 dN_2}{N_2}$$

καί ἐπειδὴ $d\ln X = dX/X$

$$N_1 d\ln N_1 = - N_2 d\ln N_2 \quad (13)$$

Ἀφαιροῦμεν τήν (13) ἀπό τήν (12)

$$N_1 d\ln \frac{a_1}{N_1} = - N_2 d\ln \frac{a_2}{N_2} \quad (14)$$

καί ἐάν πολλαπλασιάσωμεν ἐπὶ $2,303(n_1+n_2)$

$$d\log \frac{a_1}{N_1} = - \frac{N_2}{n_1} d\log \frac{a_2}{N_2} \quad (15)$$

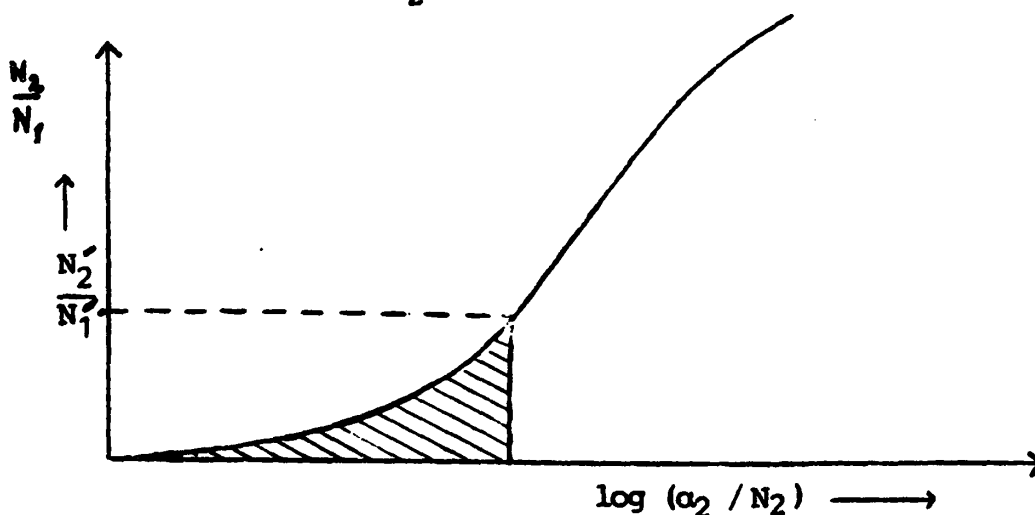
Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ πειραματικῶν δεδομένων αἱ συναρτήσεις a/N δίδονται σημεῖον πρὸς σημεῖον ὑπό μορφήν πινάκων μετρήσεων. Ἐξ αὐτῶν ἡ ὀλοκλήρωσις τῆς (15) δύναται



νά γίνη γραφικῶς ὡς ἐξῆς:

Ἐστω ὅτι ὁ πίναξ τῶν δεδομένων δίδει τήν τιμήν τῆς ἐνεργότητος ἑνός ἄλατος a_2 εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις m_2 . Ἐπειδή τό m_2 εἶναι ἀριθμός μολ ἄλατος ἀνά 1000 g. H₂O εἰς ἕκαστον μετρηθέν διάλυμα θά εἶναι $n_2 = m$ ἔναντι $n_1 = 1000/18$.

Ἐξ αὐτῶν ὑπολογίζομεν τά N_1 καί N_2 κατὰ τόν ὀρισμόν των. Καταστρώνομεν ἕν διάγραμμα τό ὁποῖον κατὰ τήν (15) πρέπει νά ἔχη ὡς τεταγμένην τόν λόγον N_2/N_1 (ἢ n_2/n_1) καί ὡς τετμημένην τόν $\log (a_2 / N_2)$



Σχ. 1

Γραφικός ὑπολογισμός τῆς ἐνεργότητος, a_1 , τοῦ συστατικοῦ -1- ἑνός διαδικίου διαλύματος.

Ἦδη διά νά εὑρωμεν τήν a_1 εἰς μίαν ὀρισμένων συγκεντρώσεων $n_2 = n_2'$ ὀλοκληρώνομεν τήν (15) ἀπό $n_2=0$ μέχρι n_2' .

Τό ἀριστερόν τῆς (15) θά γίνη

$$\int_0^{n_2'} d \log \frac{a_1}{N_1} = \log \frac{a_1}{N_1} - \log \frac{a_1}{N_1} \quad (16)$$

(εἰς $n_2 = n_2'$) ($n_2 = 0$)

Παρατηροῦμεν ὅτι τό N_1 (τοῦ διαλύτου) τείνει εἰς τήν μονάδα ὅταν τό $n_2 \rightarrow 0$.

Τότε δηλ. ($n_2 = 0$) θά ἔχωμεν καθαρὸν ὕδωρ ὁπότε ἐξ ὀρισμοῦ καί ἡ a_1 τοῦ καθαροῦ ὕδατος εἶναι 1.

Ἄρα $\log(a_1 / N_1) = 0$ διά $n_2 = 0$



δηλ. τό κατώτατον ὄριον τῆς ὀλοκληρώσεως (16) εἶναι μηδέν.

Τό ὀλοκληρώμα τοῦ δεξιού μέρους τῆς (15) δίδεται ἀπό τήν γραμ-

$$\int_0^{n_2'} - \frac{n_2}{n_1} d \log \frac{a_2}{N_2} = -E \quad (17)$$

μοσσιασμένη ἐπιφάνεια τοῦ σχήματος ἔστω Ε ἐπομένως

$$\log \frac{a_1'}{N_1'} = -E \quad (18)$$

διά N_1' ὀριζόμενον ἐκ τῆς $n_2 = n_2'$

δηλ. $N_1' = 1 - N_2'$ ὅπου $N_2' = \frac{n_2'}{n_1 + n_2'}$,

καί $n_1 = 1000/18$. Ἐν τέλει μέ γνωστήν N_1' ὑπολογίζομεν τήν a_1' ἐκ τῆς (18).

Ὡς εἶπομεν ἡ μέθοδος τῆς γραφικῆς ὀλοκληρώσεως τῆς (15) κατὰ τό σχ. 1 δύναται νά δώσῃ τήν ἐνεργότητα, a_1 , τοῦ διαλύτου (H_2O) ἐάν γνωρίζομεν τήν a_2 τοῦ ἐν διαλύσει ἠλεκτρολύτου εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις π.χ. ἠλεκτρομετρικῶς. Ἀλλά καί ἀντιθέτως τήν ἐνεργότητα τοῦ διαλύτου δυνάμεθα νά μετρήσωμεν ἀμέσως ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν του: $a = P/P^\circ$ ὅπου P° ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ διαλύτου εἰς τήν αὐτήν θερμοκρασίαν.

Ὅταν ὁ διαλύτης εἶναι Hg, δηλ. εἰς τήν περίπτωσιν ἀμαλγάματος, ἡ διά τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν μέθοδος εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατος. Τότε ὁμως ἡ ἐν διαλύσει οὐσία εἶναι μέταλλον καί τό ἀμαλγάμα δύναται νά χρησιμεύσῃ ὡς ἠλεκτρόδιον, ὅποτε ὡς εἶδομεν εἰς τό Α' ΜΕΡΟΣ, διά καταλλήλων μετρήσεων εἶναι δυνατόν νά εὑρωμεν τήν ἐνεργότητα τοῦ μετάλλου ἐντός τοῦ ἀμαλγάματος.

Ἐνα παράδειγμα φαίνεται εἰς τόν Πίνακα I. Ἡ ἐνεργότης τοῦ ΠI εἰς ἀμαλγάματα διαφόρου συγκεντρώσεως, a_2 , ἐμετρήθη ἠλεκτροχημικῶς. Αὕτη δεικνύεται εἰς τήν στήλην IV ὡς κλάσμα a_2 / N_2 . Νά ὑπολογισθῇ ἡ a_1 τοῦ Hg.



ΠΙΝΑΞ Ι: Ύπολογισμός της ενεργότητας του Hg εις άμάλγαμα θαλλίου.

Μοριακόν κλάσμα θαλλίου	Μοριακόν κλάσμα Hg	Αναλογία	Ενεργότης Tl, διὰ μορ. κλάσματος	Υπολογιζόμενα		
				$\log a_1/N_1$	a_1/N_1	Ενεργότης Hg a_1
N_2	N_1	N_2/N_1	a_2/N_2			
0.	1	0.	1.			
0.005	0.995	0.00502	1.06			
0.01	0.99	0.0101	1.15			
0.05	0.95	0.0526	1.80			
0.1	0.90	0.111	2.84			
0.2	0.80	0.250	4.98			
0.3	0.70	0.4286	6.60			
0.4	0.60	0.6667	7.57			
0.5	0.50	1.000	7.98			

Έκ κρουσκοπικῶν μετρήσεων: Εἰς τὰ προηγούμενα εἶπομεν ὅτι :

α) Ἐνα ὑγρὸν συστατικὸν ἑνὸς ὑγροῦ μίγματος εἰάν ἔχη τὰσιν ἀτμῶν μετρήσιμον ἔχει τὸ αὐτὸ χημικὸν δυναμικὸν εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ ἀέριον φάσιν. Ἐξ αὐτοῦ:

β) Εἰς περίπτωσιν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ μικρῶν τιμῶν P ἢ ἐνεργότης τοῦ συστατικοῦ αὐτοῦ θά εἶναι $a=P/P^\circ$ ὅπου P° ἡ τ.ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ ὑγροῦ.

γ) Εἰς ὕδατικά διαλύματα εἰάν ἰσχύη ὁ νόμος τοῦ Raoult $P=N.P^\circ$ διὰ τὸν διαλύτην (H_2O), τότε $a=N$.

Ἄλλὰ δυστυχῶς ἡ ἀπλότης αὕτη τῶν σχέσεων ἰσχύει μόνον διὰ τὰ πολὺ ἀραιὰ διαλύματα. Εἰς πυκνότερα, δηλ. συνήθη, διαλύματα $a=\gamma.N$, ὅπου γ ἀγνωστος.

Ἐπομένως ἡ ἰσότης $a=P/P^\circ$ διὰ τὸ H_2O εἰς τὰ διαλύματα τοῦ εἶναι ἱκανοποιητικὴ θεωρητικῶς μόνον εἰς τιμὰς P καὶ P° τόσον μικράς ὥστε νὰ εἶναι δύσκολα μετρήσιμες.

Ἄλλ' ὡς γνωρίζομεν, ἡ ἐλάττωσις τῆς τάσεως ἀτμῶν ἑνὸς διαλύματος ἔχει καὶ ἄλλας συνεπείας ἦτοι: α) ἐμφάνισιν ὀσμωτικῆς πιέσεως β) ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως γ) ταπείνωσιν τοῦ σημείου τήξεως τοῦ διαλύματος. Ἐξ αὐτῶν ἀκριβέστεραι, ὡς γνωστὸν εἶναι αἱ μετρήσεις ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως, ΔT_f .

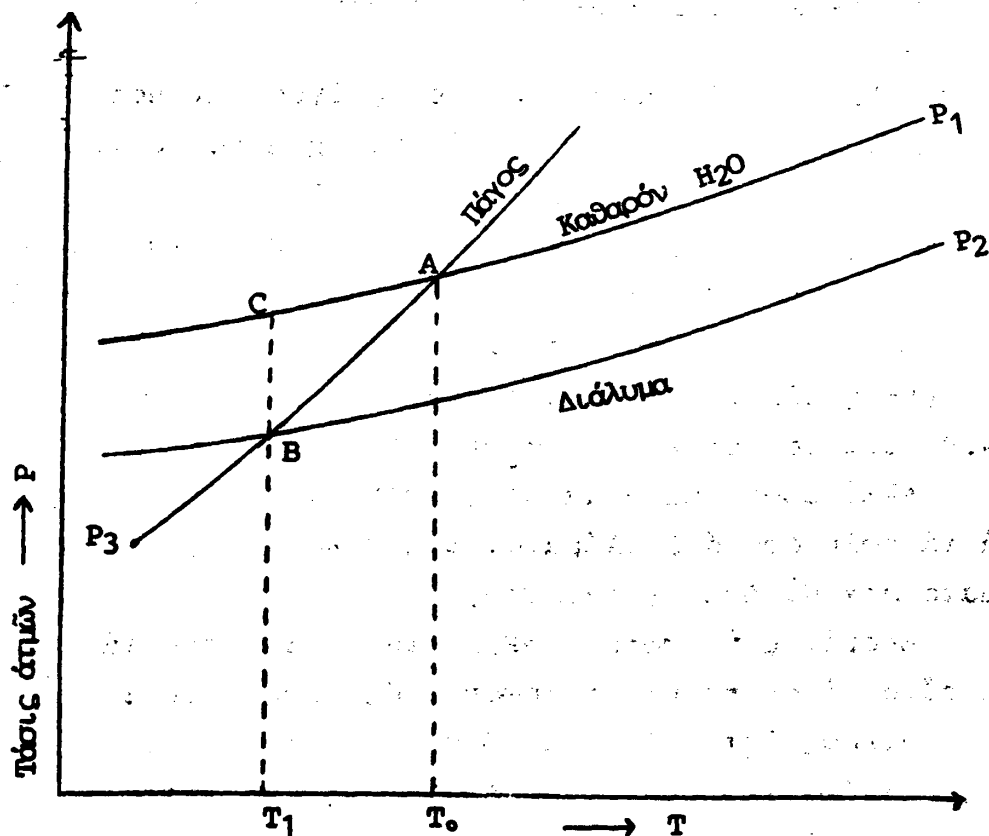
Ἐπομένως ἐπειδὴ ἡ a_1 (τοῦ H_2O) ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ΔP τοῦ διαλύματος ἡ δὲ τελευταία ἔχει σχέσιν μέ τὴν ΔT πρέπει νὰ εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθῇ ἡ a τοῦ ὕδατος εἰς διάλυμα ἔχον σημεῖον τήξεως κατὰ ΔT χαμηλότερον τοῦ καθαροῦ H_2O .

Εἰς τὸ σχ. 2 φαίνονται αἱ τάσεις ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ H_2O καὶ τοῦ καθαροῦ στερεοῦ (πάγου), συγχρόνως δὲ καὶ ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ διαλύματος (ὠρισμένης m).

Τὰ σημεῖα τήξεως εἶναι ἡ θερμοκρασία εἰς τὴν ὁποίαν ἐκάστοτε ἡ ὑγρά φάσις (ὕδωρ ἢ διάλυμα) ἔχει τὴν αὐτὴν τάσιν ἀτμῶν μέ τὴν ἀποχωριζομένην διὰ τῆς ψύξεως στερεάν φάσιν (πάγος).

Αἱ τάσεις ἀτμῶν δίδονται ὑπὸ τῆς γνωστῆς ἐξισώσεως Clausius-Clapeyron, ἡ ὁποία διὰ τὰς τρεῖς καμπύλας εἶναι :





Σχ. 2

Πάσις ατμών πάγου, καθαρού H_2O και υδατικού διαλύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

T_1 = Σημείον τήξεως του διαλύματος

T_0 = Σημείον τήξεως του καθαρού H_2O

$$\frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{(\Delta H \text{ ατμοπ})}{R T^2} \quad (\text{υγρόν } H_2O)$$

$$\frac{d \ln P_2}{dT} = \frac{(\Delta H \text{ ατμοπ})}{R T^2} \quad (\text{διάλυμα})$$

$$\frac{d \ln P_3}{dT} = \frac{(\Delta H \text{ έξαχνώσεως})}{R T^2} \quad (\text{πάγος})$$

Έπειδή $\Delta H \text{ έξαχνώσεως} = \Delta H \text{ τήξεως} + \Delta H \text{ ατμοποιήσεως}$ του υγρού, εάν λάβωμεν τήν διαφοράν:



$$\frac{d \ln P_3}{dT} - \frac{d \ln P_1}{dT} = \frac{\Delta H \text{ τήξεως}}{RT^2} \quad (19)$$

Ἡ (19) ἰσχύει μέχρι τῆς T_1 ἐάν αἱ λαμβάνουσαι θερμοότητες εἶναι σταθεραί. Εἰς τό σημεῖον B ἢ $P_3 = P_2$ καί

$$\frac{d \ln P_2/P_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (20)$$

Εἰς τήν θερμοκρασίαν T_1 (σημεῖον τήξεως τοῦ διαλύματος) ἡ (20) συνδέει τάς τάσεις ἀτμῶν P_1 (καθαροῦ ὕδατος ἐν ὑποψύξει) καί P_2 τοῦ διαλύματος. Ἀλλά κατά τόν νόμον τοῦ Raoult τό γραμμομοριακόν κλάσμα N_1 τοῦ H_2O εἰς τό διάλυμα θά εἶναι $N_1 = P_2 / P_1$. Ἡ σχέσις αὕτη προϋποθέτει πάρα πολύ ἀραιά διαλύματα. Εἰς συνήθη διαλύματα αἱ τάσεις ἀτμῶν πρέπει νά ἀντικατασταθοῦν ἀπό τήν πτητικότητα τῶν ὑδρατμῶν. Ἀλλά ἐξ ὀρισμοῦ ἡ ἐνεργότης τοῦ H_2O εἰς τό διάλυμα μπορεῖ νά τεθῆ ὡς ἴση μέ τόν λόγον τῆς πτητικότητος τῶν ἀτμῶν εἰς τό διάλυμα διά τῆς τῶν ἰδίων ἀτμῶν ὑπεράνω καθαροῦ ὕδατος. Ἄρα εἰς τήν (20) μποροῦμε νά θέσουμε.

$$\frac{d \ln a_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (21)$$

καί ἡ (21) θά ἰσχύει εἰς ἀρκετάν μεγάλην περιοχὴν συγκεντρώσεων.

Αἱ διαφοραί $\Delta T_f = T_s - T_1$ εἶναι τῆς τάξεως $1^\circ C$ καί προσδιορίζονται μέ τήν ἀκρίβειαν τοῦ θερμομέτρου Beckmann $\pm 0,005$. Ἄρα ἡ κρυοσκοπική μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ἐνεργότητος τοῦ H_2O εἶναι πολύ προτιμωτέρα τῆς διά τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν.

Διά νά ἔχωμεν τήν a_1 εἰς ὀρισμένην συγκέντρωσιν m ($\text{mol} / 1000 \text{ g } H_2O$) προφανῶς πρέπει νά ὀλοκληρώσωμεν τήν (21) ἀπό T_1 εἰς T_0 . Ἀλλά εἰς T_0 (καθαρόν H_2O) ἡ a_1 ἔχει τιμὴν 1:



$$\int_{T_1}^{T_0} d \ln a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln 1 - \ln a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_0} =$$

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T^2} \quad (22)$$

Είς τήν (22) έτέθη $T_0 - T_1 = \Delta T_f$ ή ταπεινώσις του σημείου πήξεως καί $T_1 T_0 = T^2$ ή θερμοκρασία τήξεως του καθαρού διαλύτου.

Ἡ (22) δίδει τήν ένεργότητα του H_2O είς τό διάλυμα. Διά νά έχωμεν τήν ένεργότητα της διαλελυμένης ούσιης a_2 , λαμβάνομεν έκ της (12):

$$d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln a_1 \quad (12)$$

καί έκ της (22)

$$-d \ln a_1 = \frac{\Delta H_f}{RT^2} d(\Delta T_f)$$

$$\text{καί } d \ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} \frac{\Delta H_f}{RT^2} d(\Delta T_f) \quad (23)$$

Αί κρουσκοπικαί μετρήσεις ώς γνωστόν έκφράζονται ώς μία άπλη άναλογία μεταξύ ΔT καί m . Είς πρώτην προσέγγισιν (δι' άραιά διαλύματα) ή ΔT_f είναι άνάλογος της m :

$$\Delta T_f = K_f m \quad (24)$$

όπου K_f ή κρουσκοπική σταθερά, αποδεικνύεται ότι πρέπει νά είναι



$$K_f = \frac{RT^2 (MB)_1}{1000 \Delta H_f} \quad (\text{διά τὸ ὕδωρ, } K_f = \frac{RT^2 \cdot 18}{1000 \Delta H_f}) \quad (25)$$

ὅπου ΔH_f ἡ μοριακὴ λανθάνουσα θερμότης τήξεως καὶ $(MB)_1$ τὸ μοριακὸν βάρους τοῦ διαλύτου. Διὰ τὴν m γνωρίζομεν ἐκ παρασκευῆς ὅτι ἔχομεν ἀναμείξει W_1 gr H_2O μέ W_2 gr τῆς ὑπὸ μελέτην στερεᾶς οὐσίας μέ μορ. βάρους M_2 (γνωστόν). Ἄρα

$$n_1 = \frac{W_1}{18} \quad n_2 = \frac{W_2}{M_2}$$

Εἰς 1000 g H_2O ἀναλογοῦν $\frac{W_2}{W_1} \cdot 1000$ g οὐσίας

$$\eta \quad \frac{W_2}{W_1} \frac{1000}{M_2} \text{ mol οὐσίας. Ἄρα}$$

$$m = \frac{W_2}{W_1} \frac{1000}{M_2}$$

$$\text{καὶ} \quad K_f m = \frac{RT^2}{\Delta H_f} \frac{(MB)_1}{M_2} \frac{W_2}{W_1} = \frac{RT^2}{\Delta H_f} \frac{n_2}{n_1}$$

εἰσάγοντες εἰς τὴν (23) ἔχομεν

$$d \ln a_2 = \frac{d(\Delta T_f)}{K_f m} \quad (26)$$

Κατὰ τὴν ἀντικατάστασιν ἐχρησιμοποίησαμε τὴν ἰσότητα $N_1/N_2 = n_1/n_2$.

Ἐάν γνωρίζομεν τὴν ΔT_f δι' ἐκάστην m ἀπὸ 0 μέχρι ὠρισμένης τιμῆς δυνάμεθα διὰ καταλλήλου ὀλοκληρώσεως νά εὐρωμεν τὴν a_2 . Ἡ ὀλοκλήρωσις ὁμως δέν εἶναι δυνατὴ ἀπ' εὐθείας ἐπί τῆς (26), διότι διὰ $m \rightarrow 0$, $\ln a_2 \rightarrow \infty$.

Πρῶτον ὁμως πρέπει νά λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς περίπτωσιν ἠλεκτρολύτου δισταμένου εἰς ν ἰόντα ἡ ἐνεργότης τοῦ ἠλεκτρολύτου a_2 ὀρίζεται ὡς



$$a_2 = (a_{\pm})^{\nu} \quad (27)$$

$$\text{καί } a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}} \quad (28)$$

όπου ν_+ ο αριθμός κατιόντων ν_- ο αριθμός των ανιόντων
 καί $\nu = \nu_+ + \nu_-$ (29)

(πρβλ. με σχέσεις Α'μέρους)

Είς τας κρυσκοπικές μετρήσεις δέν εμφανίζονται τό-
 ντα (όπως είς τά γαλβ.στοιχεία) άρα ή ενεργότης τοϋ ήλεκ-
 τρολύτου a_2 ως είς τόν τύπον (26) πρέπει νά είναι ή όριζο-
 μένη άπ'εύθείας έκ τοϋ χημικοϋ δυναμικοϋ τοϋ ήλεκτρολύτου

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln a_2$$

Έάν λοιπόν θέλομεν νά παραβάλωμεν τά συμπεράσματα με τά
 έκ γαλβανικῶν στοιχείων πρέπει είς τόν (26) νά θέσωμεν

$$a_2 = (a_{\pm})^{\nu} \text{ καί}$$

$$d \ln a_{\pm} = \frac{d(\Delta T_f)}{\nu K_f m} \quad (30)$$

Διά τήν ολοκλήρωσιν τής (30) κάνομεν τό εξής τέχνασμα:
 'Ορίζομεν τήν ποσότητα X ως:

$$X = 1 - \frac{\Delta T_f}{\nu m K_f} \quad (31)$$

Είς άπειρον άραιώσιν $\Delta T_f \rightarrow \nu m K_f$ καί $X \rightarrow 0$. ΈΕ αύτης
 διά διαφορίσεως

$$\begin{aligned} dX &= - \frac{d(\Delta T_f)}{\nu m K_f} - \frac{\Delta T_f}{\nu K_f} d\left(\frac{1}{m}\right) \\ &= - \frac{d(\Delta T_f)}{\nu m K_f} + \frac{\Delta T_f}{\nu K_f} \frac{dm}{m^2} \end{aligned}$$

*Συνήθως ή (31) συμβολίζεται με j .



$$\frac{\Delta T_f}{\nu K_f m} \frac{dm}{m} = (1-X) \frac{dm}{m}$$

$$\frac{d(\Delta T_f)}{\nu m K_f} = (1-X) \frac{dm}{m} - dX$$

$$\text{Άρα } d \ln \alpha_{\pm} = (1-X) \frac{dm}{m} - dX \quad (32)$$

$$= \frac{dm}{m} X \frac{dm}{m} - dX$$

καί, επειδή $d \ln m = dm/m$

$$d \ln \frac{\alpha_{\pm}}{m} = - X \frac{dm}{m} - dX \quad (33)$$

Ἡ (33) ολοκληρώνεται ἀπὸ 0 μέχρι m διότι εἰς $m \rightarrow 0$ ἐνθυμούμεθα ὅτι ἡ $\alpha \rightarrow m$ (ἔξ ὀρισμοῦ τῆς α) καί $\alpha/m \rightarrow 1$ καί ὁ $\ln(\alpha/m) \rightarrow 0$

$$\int_0^m d \ln \frac{\alpha_{\pm}}{m} = \ln \frac{\alpha_{\pm}}{m} = - \int_0^m \frac{X}{m} dm - X \quad (34)$$

Εἰς τὴν (34) τὸ ολοκλήρωμα πάλιν θά ὑπολογισθῇ γραφικῶς. Ἐν τούτοις καθ' ὑπόδειξιν τοῦ G.N. Lewis ἡ παράστασις X δύναται νά ἐκφρασθῇ καί ὡς

$$X = \beta m^{\alpha} \quad (35)$$

μέ κατάλληλον προσαρμογὴν τῶν παραμέτρων α καί β ἐμπειρικῶς. Οὕτως ἡ ολοκλήρωσις τῆς (34) εἶναι ἀπλοῦν πρόβλημα ὀλοκληρωτικοῦ λογιμοῦ καί δίδει

$$\ln \frac{\alpha_{\pm}}{m} = - \frac{\beta}{\alpha} m^{\alpha} - \beta m^{\alpha} \quad (36)$$

μέ α καί β γνωστά.



Έν τέλει δηλ. τό πρόβλημα τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς ἐνεργότητος ἐνός ἠλεκτρολύτου ἐκ κρουσσκοπικῶν μετρήσεων

ἐμφανίζεται ὡς ἑξῆς: Πρῶτον ὑπολογίζομεν τήν παράστασιν X (37) ἐκ τῶν δεδομένων. ΔT_f διά κάθε m καί τήν παριστῶμεν εἰς διάγραμμα ὡς συνάρτησιν τῆς m . Κατόπιν ὑπολογίζομεν τά α καί β ὥστε νά δίδουν τήν ἰδίαν καμπύλην ὑπολογιζομένην ὁμως ἐκ τῆς (35). Μέ τάς τιμάς αὐτάς δι' α καί β ἔχομεν τήν α_{\pm} τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς οἰανδήποτε m ἐκ τῆς (36).

Ζετισκοπικά δεδομένα θά ἠδύναντο νά χρησιμοποιηθοῦν κατά τόν ἴδιον τρόπον ἀλλά συνήθως ἢ δέν ὑπάρχουν ἢ δέν εἶναι ἀρκετά ἀκριβῆ.



5. ΙΟΝΤΙΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΙ

5α.

ΠΕΧΑΜΕΤΡΟΝ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΚ ΤΗΣ ΠΕΧΑΜΕΤΡΙΚΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΩΣ

Είς τὰ ὑδατικά διαλύματα ὑφίσταται πάντα ἡ ἰσορροπία διαστάσεως τοῦ ὕδατος εἰς τὰ ἰόντα του



ἢ ὁποία διέπεται ὑπὸ τῆς ἀντιστοίχου σταθερᾶς ἰσορροπίας:

$$K_w = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

Ἡ K_w ὀνομάζεται ἰοντικὸν γινόμενον τοῦ ὕδατος. Διὰ α συμβολίζονται γενικῶς αἱ ἐνεργότητες τῶν ἀντιστοίχων ἰόντων, ἤτοι τὰ γινόμενα τῶν συγκεντρώσεων των (C) ἐπὶ ἓνα συντελεστήν ἐνεργότητος, (γ) :

$$\alpha = \gamma \cdot C \quad (3)$$

Εἰς καθαρὸν H_2O , λόγῳ τῆς (1), πρέπει νὰ ἔχωμεν ἴσας συγκεντρώσεις C_{H^+} καὶ C_{OH^-} . Εἰς ὑδατικά ὁμοῦ διαλύματα οὐσιῶν ἐχουσῶν ὀξύνηους ἢ βασικὰς ἰδιότητες διὰ τὴν ἐκτίμησιν τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων C_{H^+} καὶ C_{OH^-} πρέπει νὰ συνυπολογισθοῦν καὶ τὰ H^+ ἢ OH^- τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς διαστάσεως τῶν οὐσιῶν αὐτῶν ὡς ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς (1). Τότε βεβαίως αἱ C_{H^+} καὶ C_{OH^-} διαφέρουν.

Ὅπωςδήποτε ὁμοῦ ἡ τιμὴ τῆς K_w πρέπει νὰ ἐπαληθεύεται πάντοτε. Αὕτη εἰς 25°C εἶναι 10^{-14} . Ἐάν λογαριθμῶμεν τὴν (2),

$$\log K_w = \log \alpha_{\text{H}^+} + \log \alpha_{\text{OH}^-} = -14 \quad (4)$$

ὡς γνωστὸν διὰ τοῦ pH συμβολίζομεν τό:

$$\text{pH} = -\log \alpha_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Δι' ἀντεκαταστάσεως εἰς τὴν (4) λαμβάνομεν

$$\log \alpha_{\text{OH}^-} = \text{pH} - 14 \quad (6)$$

Ὁπῶς, δι' ἑνὸς μόνου ἀριθμοῦ, τοῦ pH κυμαινομένου εἰς μίαν κλίμακα περίπου $\theta \sim 14$ δυνατόν νὰ ἐκφράσωμεν καὶ τὴν ὀξύτητα ὀξύνων διαλυμάτων (διὰ τῆς 5) καὶ τὴν ἀλκαλικότητα ἀλκαλικῶν διαλυμάτων (διὰ τῆς 6). Τὰ οὐδέτερα διαλύματα πρέπει νὰ ἔχουν $\text{pH} = 7$ (διότι $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$) τὰ ὀξενα κάτω κάτω τοῦ 7 καὶ τὰ ἀλκαλικά ἄνω τοῦ 7.

Μέτρηση τοῦ pH.

Ἰδανικὸς τρόπος μετρήσεως τοῦ pH ἑνὸς ὑδατικοῦ διαλύματος εἶναι διὰ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου. Ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου αὐτοῦ λαμβάνει χώρα ἡ ἡμιαντίδρασις



Ἐπομένως τὸ δυναμικὸν του δίδεται ὑπὸ τῆς

$$E = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{(\alpha_{\text{H}^+})^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (8)$$



καί εάν υποθέσωμεν ότι η μέτρηση γίνεται υπό ατμοσφαιρικήν πίεσιν ακριβώς 1atm,

$$E = \frac{2,3RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$pH = - E \frac{F}{2,3RT} \quad (9)$$

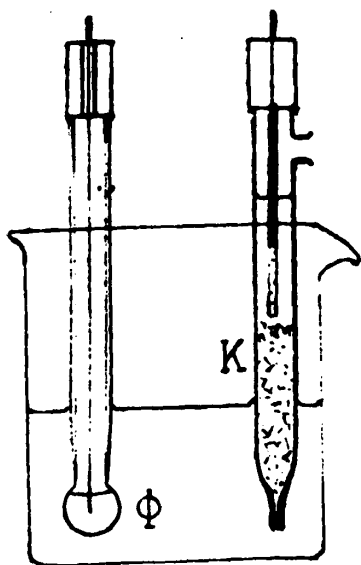
Τό δυναμικόν τουτο πρέπει νά μετρηθῆ ὡς διαφορά ἀπό τό δυναμικόν ἑτέρου ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου βυθισμένου ἐντός διαλύματος μέ $a_{H^+} = 1,00$ καί ἐπομένως, ἔχοντες δυναμικόν μηδέν. Τότε ἡ P_{H_2} ἀρκεῖ νά εἶναι ἡ αὐτή εἰς ἀμφοτέρα τὰ ἠλεκτρόδια καί ὄχι κατ'ἀνάγκην ἴση μέ 1atm.

Τό ἠλεκτρόδιον τοῦ ὑδρογόνου ἀπαιτεῖ ἀέριον H_2 ὑψίστης καθαρότητος, πρόσφατον ἐπιλευκοχρόσασιν τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἐλάσματος του καί εἰδικήν συσκευήν, ὥστε ἡ μέτρηση νά γίνεται ὑπό ἀποκλεισμόν τοῦ ατμοσφαιρικοῦ ἀέρος. Αἱ ἀπαιτήσεις αὗται καθιστοῦν τό ἠλεκτρόδιον τοῦ H_2 δύσχρηστον. Χρησιμοποιεῖται μόνον εἰς ἀκριβεῖς ἐρευνητικὰς ἐργασίας.

Διά συνήθειν μετρήσεις pH χρησιμοποιεῖται ἀνευ ἐξαιρέσεως τό ἠλεκτρόδιον τῆς ὑάλου.

Τό ἠλεκτρόδιον τῆς ὑάλου. Τοῦτο συνίσταται ἐξ ἑνός ὑαλίνου σωλήνος μήκους περίπου 10cm, τό κάτω ἀκρον τοῦ ὁποίου ἔχει διαμορφωθῆ εἰς λεπτότοιχον ὑαλίνην φουσαλίδα (Φ) (σχ. 1). Ἐντός αὐτῆς ἔχει εἰσαχθῆ διάλυμα HCl καί ἐν σῶμα ἐξ ἀργύρου ἐπικεκαλυμμένον διά AgCl. Τό σῶμα τοῦτο συνδέεται μέ τό ἐξωτερικόν κύκλωμα καί ἀποτελεῖ τό ἐν ἠλεκτρόδιον. Τό ἕτερον εἶναι κατὰ κανόνα ἐν κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος (Κ, σχ. 1).

Ἄμφοτερα τὰ ἠλεκτρόδια, ὑάλου καί καλομέλανος, βυθίζονται ἐντός τοῦ διαλύματος τοῦ ὁποίου θέλομεν νά



Σχ. 1. ἠλεκτρόδια ὑάλου, Φ, καί καλομέλανος, Κ, διά τήν μέτρησην τοῦ pH τοῦ ἐντός τοῦ ποτηρίου διαλύματος.

μετρήσωμεν τό pH, ἐντός μικροῦ ποτηρίου (σχ. 1). Οὕτω ἡ λεπτοτάτη ὑαλίνη μεμβράνη Φ διαχωρίζει δύο διαλύματα διαφορετικῆς συγκεντρώσεως ἰόντων H^+ . Τοῦτο ἔχει ὡς συνέπειαν

τήν εμφάνισιν διαφοράς δυναμικοῦ μεταξύ τῶν δύο ἐπιφανειῶν τῆς Φ (μέσα καί ἔξω). Ἡ διαφορά αὕτη δυναμικοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pH τοῦ ἀγνώστου καθόσον τό ἐντός τῆς Φ pH εἶναι σταθερόν.

Ἐπομένως, δεδομένης καί τῆς σταθερότητος τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος, τὰ δύο ἠλεκτροδία (σχῆμα 1) συνιστοῦν γαλβανικόν στοιχείον, τοῦ ὁποίου ἡ ΗΕΔ εἶναι συνάρτησις τοῦ pH τοῦ μετρούμενου διαλύματος. Αὕτη μετράται δι' ἑνός καταλλήλου βολτομέτρου, τοῦ ὁποίου ἡ κλίμαξ εἶναι βαθμολογημένη οὕτως ὥστε νά παρέχει ἀπ' εὐθείας τήν τιμήν τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Ἐνα τοιοῦτον ὄργανον ὀνομάζεται πεχάμετρο.

Ἡ ΗΕΔ ἑνός γαλβανικοῦ στοιχείου, τοῦ ὁποίου τό ἐν ἠλεκτρόδιον εἶναι ἠλεκτρόδιον ὑάλου, δέν εἶναι δυνατόν νά μετρηθῆ διὰ τῶν συνήθων ποτενσιομέτρων τῆς ἠλεκτροχημείας, διότι ἡ ὑαλίνη μεμβράνη Φ , ἀν καί λεπτοτάτη, παρουσιάζει ἐν τούτοις πολὺ μεγάλην ἀντίστασιν εἰς τήν δι' αὐτῆς διόδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἡ ΗΕΔ αὕτη μετράται μόνον διὰ πεχάμετρον, τό ὁποῖον ὡς βολτόμετρον ἐργάζεται ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἀρχῶν τῆς ἠλεκτροστατικῆς.

Πρὸ τῆς μετρήσεως ἀγνώστου διαλύματος τό πεχάμετρον "ρυθμιζέται" διὰ μετρήσεως ἑνός διαλύματος, τοῦ ὁποίου γνωρίζομεν τό pH μετὰ βεβαιότητος. Τοιαῦτα διαλύματα, σταθεροῦ pH, εἶναι τὰ ὀνομαζόμενα ρυθμιστικά διαλύματα (βλ. κατωτέρω I).

Ρυθμιστικά Διαλύματα: Οὕτως ὀνομάζονται τὰ διαλύματα τὰ ὁποῖα α] ἔχουν σταθερόν καί ἀναπαραγωγίμον pH,

β] τό pH των δέν ἀλλάσσει ἀισθητῶς δι' ἀραιώσεως καί

γ] τό pH των δέν ἀλλάσσει ἀισθητῶς διὰ προσθήκης ὀξέος ἢ ἀλκάλειου

Τὰ βιολογικά ὑγρά (ὄρος αἵματος, στέλος, δάκρυα κλπ.) συνήθως ἔχουν σταθερόν pH καί μεγάλην ρυθμιστικὴν ἱκανότητα.

Εἰς τό ἔργαστήριον παρασκευάζομεν ρυθμιστικά διαλύματα δι' ἀναμίξεως ἑνός διαλύματος ἀσθενοῦς ὀξέος μετὰ τινος ἁλατός του (π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$] ἢ μετὰ ἀσθενοῦς βάσεως μετὰ τινος ἁλατός της (π.χ. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$]. Ἐάν π.χ. ἔχομεν ἐν ἀσθενές ὀξύ εἰς συγκέντρωσιν $\{\text{HX}\}$ καί τό μετὰ νατρίου ἁλατός του εἰς συγκέντρωσιν $\{\text{NaX}\}$ τότε ἀποδεικνύεται (πῶς;) ὅτι τό διάλυμα θά ἔχη:

$$\{\text{H}^+\} = \frac{\{\text{HX}\}}{\{\text{NaX}\}} K_a \quad (10)$$

ὅπου K_a ἡ σταθερά διασπάσεως τοῦ ὀξέος HX :

$$K_a = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{X}^-\}}{\{\text{HX}\}} \quad (11)$$

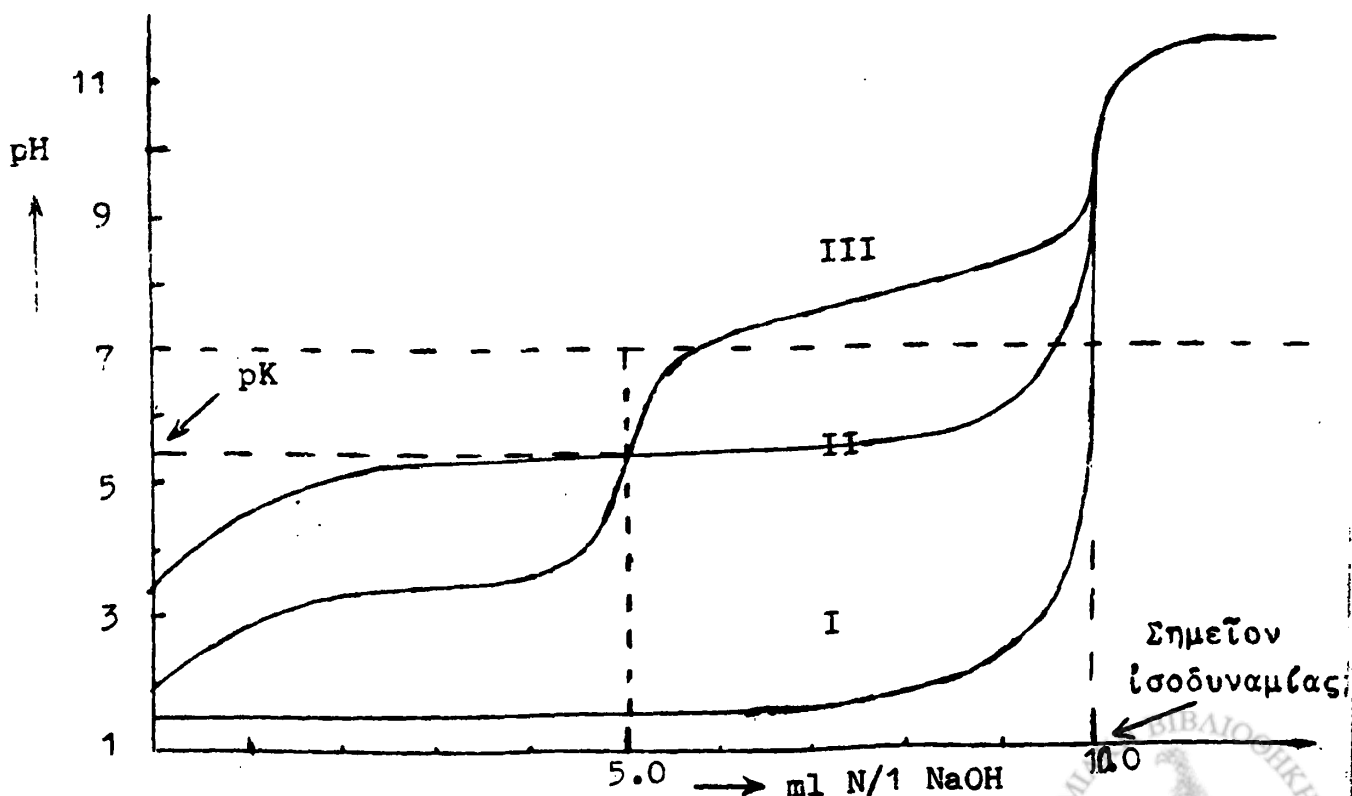
Ὁπῶ, τό pH τοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος δέν ἐξαρτᾶται μόνον ἀπό τήν K_a ἀλλά καί ἀπό τόν λόγον τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ἀσθενοῦς ὀξέος καί τοῦ ἁλατός του, κατὰ τήν (10). Μεταβάλλοντες τόν λόγον αὐτόν ἀπό 1:3 ἕως 3:1 περίπου, δυνάμεθα νά παρασκευάσωμεν σειράν ρυθμιστικῶν διαλυ-

μάτων με pH κυμαινόμενον ἐντός μιᾶς περιοχῆς περί τὴν τιμὴν τοῦ pK (βλ. κατωτέρω), με ἀκρίβειαν $\pm 0,1$ pH. Τοιοῦτον ζεύγος προτύπων διαλυμάτων εἶναι π.χ. α) δεκατομοριακὸν διάλυμα KH_2PO_4 καὶ β) δεκατοκανονικὸ NaOH , ἐκ τῶν ὁποῦν ὑπὸ καταλλήλους ἀναλογίας (1) (ἀνευρισκομένης εἰς τὴν βιβλιογραφίαν) δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν ρυθμιστικὴ με pH 6.0 ἕως 8.0. Ἡ βιβλιογραφία ἀναφέρει πολλὰ τοιαῦτα ζεύγη οὐσιῶν διὰ διαφόρους περιοχὰς pH. Οὐδαί χρησιμοποιούμενα διὰ τὴν παρασκευὴν προτύπων ρυθμιστικῶν διαλυμάτων εἶναι τὸ KH_2PO_4 , τὸ Na_2HPO_4 , τὸ δεῖνον φθαλικὸν κάλιον, τὸ βορικὸν ὄξύ, ὁ βόραξ κλπ.

ὑπὸ τῆς χημικῆς βιομηχανίας ἐξ ἄλλου πωλοῦνται ἕτοιμα ρυθμιστικὰ διαλύματα με καθωρισμένην τιμὴν pH. Ἐπίσης κατάλληλα μείγματα ἐκ τῶν ἄνω οὐσιῶν (ἢ καὶ ἄλλων) συμπεπιεσμένα ὑπὸ μερῶν δισκίων, τὰ ὁποῖα ἐάν διαλυθοῦν εἰς 100ml ἀπεσταγμένου ὕδατος, παρέχουν ρυθμιστικὸν διάλυμα ὁρισμένου pH.

Πεχαμετρικαὶ καμπύλαι ὀγκομετρήσεως.

Ἐκ τῆς ἀναλυτικῆς χημείας ἔχομεν συνηθίσει νὰ ἐκτελοῦμεν ὀγκομετρήσεις ἀγνώστων διαλυμάτων ὀξέων ὑπὸ προτύπου διαλύματος βάσεως (1.0N, ἢ 0.1N NaOH), ἢ ἀντιθέτως, με σκοπὸν τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀγνώστου ὀξέος ἢ βάσεως. Διὰ τὸν σκοπὸν αὐτὸν εἶναι ἀρκετὴ ἡ πα-



Σχ. 2 Πεχαμετρικαὶ καμπύλαι ὀγκομετρήσεως δι' ἰσχυρῆς βάσεως :
 I ἰσχυροῦ ὀξέος, II ἀσθενοῦς μοναβαστικοῦ ὀξέος, III ἀσθενοῦς διβαστικοῦ ὀξέος.

ρουσία ολίγων σταγόνων έγχρόμου δείκτη, ό όποιος αλλάσει χρώμα μόλις προστεθ^η ή στοιχειομετρικώς ισοδύναμος ποσότης αντίδραστηρίου είς τό όγκομετρούμενον διάλυμα. Διότι είς αυτό τό σημείον (σημείον ισοδυναμίας) έπέρχεται ραγδιαία μεταβολή τοῦ pH τοῦ διαλύματος ανά σταγόνα προστιθεμένου αντίδραστηρίου.

Έάν όμως διαθέτομεν πεχάμετρον, έστω καί μικρᾶς ακριβείας ($\pm 0.1 \text{ pH}$) δυνάμεθα νά παρακολουθήσωμεν τήν πορείαν τοῦ pH τοῦ άγνωστου διαλύματος κατά τήν όγκομέτρησίν του. Τάς μετροήσεις έκφράζομεν είς διάγραμμα δεικνύον τήν τιμήν τοῦ pH συναρτήσει τοῦ όγκου τοῦ προστιθεμένου αντιδραστηρίου (Σχ. 2). Αί οὔτω λαμβανόμεναι καμπύλαι όνομάζονται "Πεχαμετρικαί καμπύλαι όγκομετρήσεως".

Έκ τῶν λεπτομερειῶν ^{τῶν} καμπυλῶν αὐτῶν πολλάκις δυνάμεθα νά έξάγωμεν ένδιαφερούσας πληροφορίες ώς π.χ.:

α) Μεταξύ ποίων τιμῶν μεταβάλλεται τό pH τοῦ διαλύματος είς τό σημείον τῆς στοιχειομετρικῆς ισοδυναμίας καί, έπομένως, ποίος δείκτης πρέπει νά χρησιμοποιηθῆ εάν ή όγκομέτρησης γίνη άνευ πεχαμέτρου.

β) Τό όγκομετρούμενον είναι ίσχυρόν όξύ (I) ή άσθενές (II). Είς τήν δευτέραν περίπτωσην ποία ή τιμή τῆς σταθερᾶς διαστάσεώς του, K . Ἄς γίνεταί φανερόν έκ τῆς (10), όταν είς τό διάλυμα θά έχη προστεθῆ τόση ποσότης NaOH ώστε νά έξουδετερώση κατά τό ήμισυ ακριβῶς τό άσθενές όξύ

$$\text{HX} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaX} + \text{H}_2\text{O}$$

τότε αί συγκεντρώσεις τοῦ άπομένοντος όξέος {HX} καί τοῦ άλατος {NaX} θά είναι ίσαι καί $[\text{H}^+] = K$. Έάν δέ λογαριθμήσωμεν θά έχωμεν

$$-\log K = -\log [\text{H}^+] = \text{pH} \left(\frac{1}{2} \right) \quad (12)$$

έπειδή δέ έξ όρισμοῦ

$$-\log K = \text{p}K \quad (13)$$

είναι φανερόν ότι έκ τῆς τιμῆς τοῦ pH είς τό σημείον ήμισείας έξουδετερώσεως έχωμεν $\text{pH} \left(\frac{1}{2} \right) = \text{p}K$ έκ τῆς όποιας όπολογίζομεν τήν τιμήν τῆς K τοῦ όξέος:

γ) Τό όγκομετρούμενον είναι όξύ μονοβασικόν (II) ή διβασικόν (III). Τοῦτο άποκαλύπτεται έκ τῆς έμφανίσεως βαθμίδων είς τήν καμπύλην όγκομετρήσεως. Έξ έκάστης βαθμίδος πολλάκις δυνάμεθα νά προσδιορίσωμεν τήν αντίστοιχον pK καί K , ώς άνωτέρω.

δ) Έάν έχωμεν έξέγμα οὔσιας άγνωστου μοριακοῦ βάρους δυνάμεθα νά τό προσδιορίσωμεν διά μίαν πεχαμετρικῆς καμπύλης ώς άνωτέρω, άρκεῖ βεβαίως ή άγνωστος οὔσια νά παρουσιάξη όξίνους ή βασικάς ιδιότητας.

Έστω π.χ. ότι έχωμεν στερεάν καί άνυδρον οὔσιαν έκ τῆς όποιίας ζυγίζομεν $a \text{ gr}$, τά διαλύομεν είς ύδωρ καί μετροῦμεν τό pH τοῦ διαλύματος. Έστω ότι τοῦτο είναι χαμπλόν, άρα πρόκειται περί όξέος. θέτομεν

είς τήν προχοίδα N/1 NaOH καί εξουδετερωμέν δι' αὐτοῦ τό ἀγνώστου διαλύμα, σιγάδην, σημειοῦντες συγχρόνως ἀνά διαστήματα τήν τιμήν τοῦ pH μέχρις ἐπικρατήσεως λίαν ὕψηλῶν τιμῶν pH (περίσσεια NaOH).

Καταστρώνομεν τήν καμπύλην ὡς εἰς τό σχῆμα 2 καί προσδιορίζομεν τό σημεῖον ἰσοδυναμίας.

Ἐστω τοῦτο β ml N/1 NaOH, Ἐπειδή δέ ἕκαστον ml ἀντιδραστηρίου περιέχει ἓν χιλιοστόν γραμμοῖσοῦνάμου, δυνατόμεθα νά ὑπολογίσωμεν (διά μιᾶς ἀπλῆς ἀναλογίας) πόσα γραμμάρια τῆς ἀγνώστου οὐσίας ἰσοῦνται μέ ἓν ἰσοῦνάμου;

$$\frac{\alpha \text{ gr οὐσίας}}{M} = \frac{\beta \text{ ml N/1}}{1000} \quad \left. \vphantom{\frac{\alpha \text{ gr οὐσίας}}{M}} \right\} M = \frac{1000\alpha}{\beta}$$

Προφανῶς M εἶναι τό ζητούμενον μοριακόν βάρος.

Ἀντιθέτους παρατηρήσεις θά ἔχομεν νά κάωμεν ἀντιστοίχως, ἔάν τό διάλυμα τῆς ὑπό μελέτην οὐσίας δεικνύει ἀλκαλικήν ἀντίδρασιν (pH > 7). Ἐπί τήν ὀγκομέτρησιν θά κάωμεν διὰ N/1 HCl καί ἡ λαμβανομένη καμπύλη θά ὁμοιάζει μέ κάποιαν ἐκ τῶν τοῦ σχήματος 2, ἀλλά κατόπιν περιστροφῆς τῆς κατὰ 180° περί τόν ἀξονα pH=7.

Ἡ συσκευή

Ἡ χρησιμοποιουμένη συσκευή εἶναι ἀπλουστάτη. Ἐν ποτήριον (τῶν 500 ml) φέρεται ἐπὶ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος. Ἐντός τοῦ ποτηρίου καθαροῦ καί στεγνοῦ εἰσάγεται μετὰ προσοχῆς ὁ μαγνήτης.

Προσθέτομεν τά ἠλεκτρόδια ὕδατος καί καλομέλανος μετὰ τοῦ πεχαμέτρου*. Τά ἐκκλίνομεν διὰ ρεύματος ἀπεσταγμένου ὕδατος τοποθετοῦντες κάτωθεν αὐτῶν μέαν λεκάνην καί τά εἰσάγομεν, διὰ τοῦ καταλλήλου στηρίγματος, ἐντός τοῦ ποτηρίου.

Προσοχή ! Τό ἠλεκτρόδιον τῆς ὕδατος εἶναι λίαν εὐθραστον. Ἐάν ἔλθῃ εἰς ἀπλήν ἐπαφήν μέ τά τοιχώματα ἢ μέ τόν πυθμένα τοῦ ποτηρίου ἀχρηστεύεται, εἶναι δέ καί δυσαναπλήρωτον.

Εἰσάγομεν εἰς τό ποτήριον ὠρισμένα ml ἐξ ἑνός ἀγνώστου διαλύματος (ὑπό τὰς ὑποδείξεις τοῦ Προσωπικοῦ τοῦ Ἐργαστηρίου) ἢ 0,8 ἕως 1,0 gr μιᾶς ἀγνώστου οὐσίας (ἀκριβῶς ζυγισθέντα), προσθέτομεν 200ml ἀπεσταγμένου ὕδατος (ἐξ ὀγκομετρικῆς φιάλης), θέτομεν εἰς βραδείαν κίνησιν τόν

* Ἐκαστον πεχάμετρον ἔχει τὰς ἰδιομορφίας του. Πρὸ τῆς χρήσεώς του ἀναγνώσατε τὰς σχετικὰς ὁδηγίας.

Πολλοί κατασκευασταί πεχαμέτρων συγχωνεύουσι τὰ δύο ἠλεκτρόδια, ὕδατος καί καλομέλανος, εἰς ἓν κατασκευάσμα ὑπό μορφήν ραβδίου, τό ὅποιον ἐσωτερικῶς διαιρεῖται εἰς δύο χώρους, ἓνα δι' ἕκαστον ἠλεκτρόδιον.

αναδευτήρα (προσοχή εις τό ηλεκτρόδιον τῆς ὑάλου) καί σημειοῦμεν τό pH τοῦ διαλύματος.

θέτομεν εἰς τήν (προσφάτως καθαρισμένην) προχοῖδα πρότυπον διάλυμα N/1 NaOH (ἢ N/1 HCl ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως) μέχρι τῆς ἐνδείξεως 0,0 καί τήν τοποθετοῦμεν ὑπεράνω τοῦ ποτηρίου ὥστε τό ἄκρον τῆς νά εἰσέρχεται εἰς τό διάστημα μεταξύ ηλεκτροδίου ὑάλου καί τοιχώματος ποτηρίου ὅσον τό δυνατόν χαμηλότερον.

Εἰς τό σημεῖον αὐτό καλόν εἶναι νά κάμωμεν τήν ρύθμισιν τοῦ πεχαμέτρου (ἐάν αὕτη δέν ἔχει γίνει ἤδη) διά προτύπου ρυθμιστικοῦ διαλύματος pH=7.

Ἐν συνεχείᾳ ἐπαναφέρομεν τά ηλεκτρόδια εἰς τό διάλυμα καί προσθέτομεν τό ἀντιδραστήριον, ἀνά περίπου 1ml, σημειοῦντες ἐκάστοτε τήν ἀκριβῆ τιμήν τοῦ προστεθέντος ὀγκοῦ καί τό pH μέχρι pH=13 ἢ καί πλέον. Τοποθετοῦμεν προχείρως τὰς εὐρεθείσας τιμάς εἰς χιλιοστομετρικόν χάρτην, διά νά προσανατολισθῶμεν καί ἐπαναλαμβάνομεν τὰς μετρήσεις ἐξ ἀρχῆς (μετά νέαν ρύθμισιν τοῦ πεχαμέτρου).

Κατά τήν ἐπανάληψιν ταύτην, πυκνώνομεν τὰς μετρήσεις (ἀνά 0,5ml ἢ ἀνά ὀλίγας σταγόνας ἢ καί ἀνά μίαν σταγόνα ἀντιδραστηρίου) εἰς τὰς περιοχάς ὅπου τό πρόχειρον διάγραμμα ἔδειξεν μᾶλλον ἀπότομον ἀξίωσιν τοῦ pH.

Ἐν τέλει ἐξ ὄλων τῶν τιμῶν θά καταστρώσωμεν μίαν καμπύλην.

Μετά τό πέρας τῆς ἐργασίας σβήνομεν τό πεχάμετρον, ἐκπλύνομεν τά ὄργανα καί ἀσφαλίζομεν τό ηλεκτρόδιον τῆς ὑάλου.

Νά γίνουσι αἱ ἑξῆς ἐργασίαι:

1. Μέτρησις τοῦ pH ἀγνώστου ὑγροῦ.
2. Ὀγκομέτρησις διαλύματος CH_3COOH περίπου N/1, διά NaOH ἀκριβῆς τίτλου καί εὐρεσις τοῦ Σ.Δ. τοῦ CH_3COOH .
3. Κατάστρωσις τῆς πεχαμετρικῆς καμπύλης ὀγκομετρήσεως μιᾶς ἀγνώστου στερεᾶς οὐσίας καί μελέτη αὐτῆς (ὑπολογισμός τοῦ μορ. βάρους, τῶν σταθερῶν διαστάσεως κ.λ.π.).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) R.G. Bates : Determination of pH, Theory and Practice. J. Wiley Inc. N.Y. 1965.



6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

6α. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΙΣ

Πειραματικόν μέρος*

Α. Προσρόφησης όξιού όξέος έξ ύδατικού διαλύματος έπ' της έπιφανείας ζώικου άνθρακος.

Είς σειράν διαλυμάτων CH_3COOH γνωστής συγκεντρώσεως, C_0 , προσθέτομεν ανά 1.00g ζώικου άνθρακος, αναδεύομεν έπ' 30', διηθούμεν διά ξηρού ήθμου και είς τό διήθημα προσδιορίζομεν διά νέας όγκομετρήσεως τήν συγκέντρωσιν, C , μετά τήν άποκατάστασιν τής ίσορροπίας τής προσροφήσεως. Ήτοι:

Λαμβάνομεν σειράν έξ 6 ήριθμημένων όγκομετρικών φιαλών τών 200 ml. Τόν καθαρισμόν των κάμνομεν μέ πολύ νερό τής γραμμής και δλίγον άπεσταγμένο και μέ άπλήν άποστράγγισιν (στέγνωμα δέν χρειάζεται). Εισάγομεν κατά σειράν διασπορών 2,50 ml N/10 CH_3COOH (άκριβώς γνωστού τίτλου) είς τήν πρώτην και 5,00, 10,00, 20,00, 40,0 και 80,0 κατά σειράν είς τάς άλλας και συμπληρούμεν μέχρι τής χαραγής διά απεστ. H_2O . Όμογενοποιούμεν. Σημειούμεν είς τόν Πίνακα μετρήσεων (I) τάς C_0 ως τάς ύπολογίζομεν έκ του γνωστού τίτλου του $M/10 \text{CH}_3\text{COOH}$ και έκ τής άραιώσεως έκάστου.

Μεταφέρομεν είς έξ (6) άντιστοιχώς άριθμημένας κωνικές φιάλας καθάραις και ξηράς (τών 200 ml) ανά 100ml έκ των διαλυμάτων 1-6. Προσθέτομεν ανά 1g κόνεως ζώικου άνθρακος (ή άλλου τινός είδους ένεργού άνθρακος) ζυγισθέντος μέ άκριβειαν τουλάχιστον $\pm 0,01$ g και άφίνομεν νά άποκατασταθῆ ή ίσορροπία (έπί 30') ανακινούντες ανά διαστήματα.

* Διά τήν θεωρίαν βλ.: S. Glasstone σ. 1215



Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

	Πρό της προσροφ.		Μετά τήν διήθησιν						
	ml N/10 CH ₃ COOH ἀραιωμένα εις 200	C_0 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	Δείγμα προς ὄγκομέτρησιν	Κατανάλωσις προχοϊδος t	C $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$X = \frac{1}{10}(C_0 - C)$ moles CH ₃ COOH	$\frac{m}{M} X$	$\log C$	$\log \frac{X}{m}$
			ml	ml NaOH					
1	2.50		50.0						
2	5.00		50.0						
3	10.00		50.0						
4	20.00		25.00						
5	40.00		10.00						
6	80.0		5.00						

Προσροφητικόν: , ποσότης : $m=1,00\text{g}$.

Τιτλοδότησις μητρικού N/10 CH₃COOH :

Ἐν τῷ μεταξύ εἰς ἕξ νέας κωνικὰς φιάλας τῶν 200ml, καθαρὰς καὶ ξηράς, τοποθετοῦμεν καθαρὰ καὶ ξηρὰ χωνία καὶ τεμάχια μαλακοῦ ἡθμοῦ μὴ ὑγρανθέντος. Διηθοῦμεν ὅλα τὰ αἰωρήματα ζωϊκοῦ ἀνθρακος. Ἀπορρίπτωμεν τὰ πρῶτα 3 διηθήματα ἕξ ἐκάστου δείγματος (συνολικοῦ ὄγκου 20-30 ml) ἀφοῦ πρῶτον διαβρέξωμεν τὴν κωνικὴν φιάλην (αὐτοέκπλυσις). Κατόπιν λαμβάνομεν ἕξ ἐκάστου διηθήματος δείγμα 5 ἕως 50 ml (ὡς εἰς τὴν 4^η στήλην του Πίνακος I) καὶ ὄγκομετροῦμεν* διὰ N/10 NaOH ἀκριβῶς τίτλου. Ἐστω ἡ κατανάλωσις t ml N/10 NaOH (στήλη 5^η).



Ἐκ τῆς καταναλώσεως, t , καὶ ἐκ τοῦ ὄγκου τοῦ δείγματος ὑπολογίζομεν τὴν συγκέντρωσιν, C , τοῦ CH_3COOH εἰς τὰ διηθήματα (στήλη 6^{II}). Αὕτη εἶναι προφανῶς, μικροτέρα τῆς ἀντιστοίχου C_0 , ἢ δὲ διαφορά θά ἐκφράζει τὸ ποσὸν τοῦ CH_3COOH , X , τὸ ὁποῖον φέρεται προσροφημένον ἐπὶ τοῦ ἀπορροφητικοῦ (C). Ἐπειδὴ τὰ διαλύματα ἦσαν 100ml ἕκαστον εἶχον $C_0/10$ moles CH_3COOH πρὸ τῆς προσροφήσεως καὶ $C/10$ μετ' αὐτὴν ἄρα $X = \frac{1}{10} (C_0 - C)$. Ἐπειδὴ δὲ ἡ προσροφουμένη οὐσία εἶναι ἀνάλογος καὶ τῆς χρησιμοποιηθείσης ποσότητος ἀπορροφητικοῦ, m , λαμβάνομεν ἐν τέλει τὴν τιμὴν τοῦ λόγου X/m , τὴν ὁποίαν παριστῶμεν εἰς σχετικὸν διάγραμμα ὡς συνάρτησιν τῆς C . Ἐνταῦθα, ὡς εἶπομεν, $m = 1\text{g } C$, τὸ πείραμα ὁμοίως δύναται νὰ γίνῃ καὶ ὑπὸ ἄλλην κλίμακα.

Βεβαίως πρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν καὶ τοὺς λογαρίθμους C καὶ X/m καὶ ἐξ αὐτῶν τὸ διάγραμμα $\log \frac{X}{m} = f(\log C)$ καὶ νὰ παραβάσωμεν μὲ τὰ προβλεπόμενα ὑπὸ τῆς θεωρίας.

Β. Σύγκρισις τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος διαφόρων ἀνθράκων. Εἰς σειρὰν φιαλῶν θέτομεν ἀνά 50ml $N/10 \text{ CH}_3\text{COOH}$, 50 ml H_2O καὶ ἀνά 2.00 g ἀνθράκων διαφόρου προελεύσεως καὶ κατεργασίας. Μετ' ἀνατάραξιν ἐπὶ 15-20 min διηθοῦμεν καὶ ὄγκομετροῦμεν διὰ $N/10 \text{ NaOH}$.

Γ. Ἐλεγχος τῆς ἀντιστρεπτότητος τοῦ φαινομένου: Εἰς τέσσαρας φιάλας θέτομεν CH_3COOH , H_2O καὶ C^* κατὰ διάφορον σειρὰν ὡς ἐξῆς (Πίν. II):

Μετ' ἀνατάραξιν ἐπὶ 15'-20' min διηθοῦμεν καὶ ὄγκομετροῦμεν διὰ $N/10 \text{ NaOH}$ δείγμα ἐξ ἐκάστου διηθήματος ὡς εἰς τὸν Πίνακα II. Τίτλοδοτοῦμεν ἐπίσης τὸ χρησιμοποιηθέν $N/10 \text{ CH}_3\text{COOH}$ ml) διὰ τοῦ αὐτοῦ προτύπου NaOH .

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἀποτελεσμάτων 1-4 ἐξαγομεν τὰ δέοντα συμπεράσματα.

* Ἡ ὄγκομέτρησις CH_3COOH διὰ NaOH ἢ ἀντιστρόφως γίνε-
ται βεβαίως παρουσία φαινολοφθαλεΐνης ὡς δείκτου.



Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι

	1	2	3	4
0,1N CH ₃ COOH ml :	50	50	50	50
H ₂ O ml :	50	-	-	-
* Ζωϊκός C g :	2	2	2	2
H ₂ O ml :	-	50	150	0
Διήθησις	-	-	-	-
Δείγμα πρός όγκομέτρησιν :	50	50	100	20
ml N/10 NaOH :				

* Πρέπει βεβαίως νά χρησιμοποιηθῆ άνθραξ λίαν καθαρός
καί ουδέτερος.



68. ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

Ός γνωστόν ἡ διάμετρος τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου εἶναι περίπου 1 Å ἢτοι 10^{-8} cm. Τὰ ἄλλα ἄτομα εἶναι βέβαια μεγαλύτερα τοῦ Η ἀλλὰ πάντως τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους. Ἐπίσης καὶ τὰ συνήθη ἴοντα τῶν εὐδιαλύτων ἠλεκτρολυτῶν καὶ τὰ (μικρὰ σχετικῶς) μόρια τῶν εὐδιαλύτων ὀργανικῶν οὐσιῶν. Τὸ μέγεθος ὄλων αὐτῶν τῶν σωματιδίων κατὰ κανόνα δὲν ὑπερβαίνει τὰ 10 Å, ἢτοι τὰ 10^{-7} cm καὶ ἐάν εἶναι διαλυτὰ εἰς τὸ ὕδωρ σχηματίζουν τὰ συνήθη διαλύματα. Δι' ἐξατμίσεως τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, λαμβάνομεν συνήθως κρυσταλλικὰ ὑπολείμματα.

Ὅπως ἀντιθέτως, μεγάλα τεμαχίδια ἀδιαλύτων κόνεων, 10^{-4} cm καὶ μεγαλύτερα, δὲν δύνανται νὰ παραμείνουν ἐπὶ πολὺ ἐν αἰώρησει καὶ ἐάν ἀκόμη διασκορπισθοῦν ἐπιμελῶς ἐντός ὕδατος ἢ ἄλλου ὑγροῦ, ἀλλὰ βραδέως καταπίπτουν εἰς τὸν πυθμένα. Ὅς γνωστόν τὰ αἰωρήματα αὐτὰ δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν εὐκόλως διὰ διηθήσεως.

Ἡ διάμετρος τῶν σωματιδίων τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων κυμαίνεται μεταξὺ τῶν δύο ὡς ἄνω ἄκρων ἢτοι 10^{-7} ἕως 5×10^{-5} . Πρόκειται περὶ οὐσιῶν ἀδιαλύτων ὑπὸ τὴν συνήθη ἔννοιαν, αἱ ὁποῖαι ὅμως, ἐάν διαμερισθοῦν εἰς τεμαχίδια μικρότερα τοῦ 10^{-4} , δύνανται νὰ παραμείνουν ἐν αἰώρησει ἐπὶ μακρῶν ἐντός ὕδατος (ἢ ἐντός ἄλλου ὑγροῦ) σχηματίζουσαι μελγματα τὰ ὁποῖα ἐκ πρώτης ὄψεως δὲν διαφέρουν τῶν συνήθων διαλυμάτων (τῶν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν) διότι εἶναι ἀρκετὰ διαυγῆ (ἂν καὶ συνήθως ὀλίγον ὀπαλλίζοντα), καὶ ὀπωσδήποτε δὲν δύνανται νὰ διαχωρισθοῦν διὰ συνήθους διηθήσεως. Τὰ διαλύματα αὐτὰ χαρακτηρίζονται ὡς κολλοειδῆ.

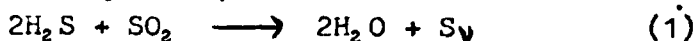
Ἡ ὀνομασία ὀφείλεται εἰς τὰς κολλώδεις ὀργανικὰς οὐσας ὡς εἶναι ὠρισμένοι πρωτεΐναι, κολουσακχαρίται, κόμμεα, κηκτίναι κ.λ.κ. Τὰ μόρια τῶν οὐσιῶν αὐτῶν εἶναι φέσει ὀγκώδη καὶ διὰ τοῦτο αὐταὶ ἀναμιγνυόμεναι μεθ' ὕδατος σχηματίζουν εὐκόλως κολλοειδῆ διαλύματα. Τοιαῦτα διαλύματα εἶναι ὁ ὀρός τοῦ αἵματος, τὸ διάλυμα τῆς ζελατίνης, ἡ ἀμυλοκόλλα κ.λ.κ. Τὰ κολλοειδῆ αὐτὰ χαρακτηρίζονται ἐπίσης ὡς ὀδρόφιλα, λόγῳ τῆς εὐκόλλας τῆς παρασκευῆς τῶν (δι' ἀπλῆς ἀναμίξεως μεθ' ὕδατος).

Τὰ ὀδρόφιλα κολλοειδῆ διαλύματα ἔχουν συνήθως ἠϋξημένην ἔσωτερικὴν τριβὴν. Ἐάν δὲ ἀφεθοῦν πρὸς συμπύκνωσιν, δι' ἐξατμίσεως τοῦ διαλύτου, καθίστανται ὄλο καὶ περισσότερον πυκνότερα καὶ ἐν τέλει σχηματίζουν πηκτὰς ἢ καὶ τεμάχια ἄμορφα ὑαλώδη, ὡς ἡ φαρδοκόλλα. Ἄλλ' αὐτὰ μεθ' ὕδατος πάλιν εἶναι δυνατόν νὰ διογκωθοῦν καὶ νὰ ἀνασχηματίσουν τὸ ἀρχικόν κολλοειδέες διάλυμα.

Ἀντιθέτως πρὸς τὰ ὀδρόφιλα, μετὰ ἄλλη κατηγορία χαρακτηρίζονται ὡς ὀδρόφοβα κολλοειδῆ. Ταῦτα ἐάν ἐξατμισθοῦν ἀφίπνουν ἕνα στερεόν



υπόλειμμα, το όποϊον μεθ' ύδατος δέν άνασχηματίζει το κολλοειδές διάλυμα. Υδροφοβα είναι συνήθως τά κολλοειδή διαλύματα άνοργάνων ούσιών ως τοϋ ύδροξειδίου τοϋ σιδήρου, τοϋ χλωριοχου άργύρου, τοϋ θειούχου άρσενικοϋ κλπ. Αί ούσαι αυτές είναι βεβαίως άδιάλυτοι εις το ύδωρ. Έάν όμως κατά τόν σχηματισμόν των (συνήθως διά μιās χημικής άντιδράσεως), τά στερεά σωματίδια των, δέν προλάβουν να συσπειρωθούνηις άρκετά μεγάλα συσσωματώματα, δύνανται να παραμεινουν έν αιώρησει σχηματίζοντα κολλοειδές διάλυμα. Οϋτω διά τήν παρασκευήν αυτών των κολλοειδών ακολουθεΐται έκάστοτε ειδική συνταγή. Έπί παραδειγματι, έν άναμεξεωμεν ταχέως άραιά διαλύματα HCl καί AgNO₃ (περίπου ίσοδύναμα) σχηματίζεται κολλοειδές διάλυμα χλωριοχου άργύρου. Όμοίως, διαλύματα H₂S καί SO₂ άναμιγνυόμενα σχηματίζουν κολλοειδές διάλυμα θείου



Εΐδη: Ένα κολλοειδές διάλυμα συνίσταται έκ δύο φάσεων. Ή κατά μάζαν έν περισσεια φάσις είναι ό διαλύτης ή διασπερούσα φάσις (συνήθως ύδωρ), ή δέ άλλη ή έν διασπορά. Γενικώς άμφότεραι είναι δυνατόν να είναι στερεά, υγρά ή άέρια.

Συνήθως ή διασπερούσα φάσις είναι υγρόν καί, ειδικώτερον, ύδωρ. Καί εάν μέν ή έν διασπορά φάσις είναι στερεά, τό κολλοειδές ονομάζεται αιώρημα ή λύμα (ειδικώτερον ύδρόλυμα), εάν δε υγρά ονομάζεται γαλακτωμα (υγρόν έντός υγροϋ). Αί άλλαι κατηγορίαι κολλοειδών είναι τά αερολύματα, οι άφροί κλπ.

Είς περιπτώσιν κατά τήν όποϊαν ό διαλύτης δέν είναι ύδωρ αλλά άλλη υγρά ούσα, τά κολλοειδή διακρίνονται εις λυόφιλα καί λυόφοβα, άντιστοίχως πρός τήν διάκρισιν εις ύδρόφιλα καί ύδρόφοβα ύδατικά.

Μέθοδοι παρασκευής: Διά τά λυόφιλα ή, ειδικώτερον, ύδρόφιλα κολλοειδή δέν τίθεται πρόβλημα μεθόδου παρασκευής των, διότι ως είπομεν παρασκευάζονται δι' άπλής διογκώσεως τής καταλλήλου πηκτικής (ή στερεάς άμόρφου ούσας) δι' ύδατος καί διά καλής άναδεύσεως έν ψυχρῷ ή έν θερμῷ. Διά τά λοιπά αί μέθοδοι παρασκευής κατατάσσονται εις τρεΐς κατηγορίαι:

A. Μηχανικά μέθοδοι διασκορπίσεως στερεῶν διά τριβής, ή έλαιωδῶν υγρῶν δι' ίσχυράς άναταράξεως κ.τ.τ.

B. Μέθοδοι (χημικά βεβαίως) συσσωματώσεως μορίων εις σωματίδια άρκετά μεγάλα ως αί άναφερθεΐσαι δύο (AgCl καί κολλ. φεΐον).

Γ. Ή μέθοδος άλλαγής διαλύτου. Κατ' αυτήν μια ούσα άδιάλυτος εις ύδωρ, ως π.χ. ή κοινή μαστίχη, διαλύεται πρώτον εις ένα άλλον διαλύτην εις πυκνόν διάλυμα. Ή μαστίχη είναι εύδιάλυτος εις οίνδ-πνευμα. Έξ αυτού τοϋ πυκνοϋ διαλύματος λαμβάνομεν ένα μικρόν όγκον



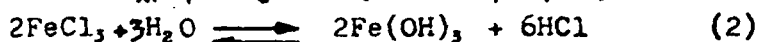
έντος μεγάλου ποτηρίου καὶ προσθέτομεν πολλαπλάσιον ὄγκον ὕδατος. Οὕτως ἡ ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ οὐσία ἀποβάλλεται εἰς λεπτότατα σταγονίδια κολλοειδῶν διαστάσεων. Ἄν γνωστὴν ἀνάλογον φαινόμενον συμβάλει κατὰ τὴν ἀραίωσιν τοῦ οὐζοῦ δι' ὕδατος ἡ ἀδιάλυτος εἰς ὕδωρ ἀλλὰ διαλυτὴ εἰς τὸ οἶνδπνευμα οὐσία εἶναι ἡ ἀνηθόλη, ἡ ἀρωματικὴ οὐσία τοῦ οὐζοῦ.

Εἰς τὴν ἑῶς ἄνω κατηγορίαν ἀνήκουν καὶ αἱ ἐξῆς μέθοδοι παρασκευῆς κολλοειδῶν διαλυμάτων χρησίμων εἰς τὸ Ἔργαστήριον καὶ ἄλλαχοῦ.

Κολλοειδὲς διάλυμα χρυσοῦ: Διάλυμα τριχλωριοῦχου ἢ ἄλλης ἐνώσεως χρυσοῦ φερμαινόμενον μετ' ἀναγωγικοῦ τινὸς ἀποβάλλει μεταλλικὸν χρυσὸν ὑπὸ μορφὴν κολλοειδοῦς διαλύματος. Ὡς ἀναγωγικὸν ἄν ἐπιτυχῶς δύνανται νὰ χρησιμοποιοῦν τὸ ἀσκορβικὸν ὀξύ. Δι' ἀναλόγου μεθόδου, δηλ. δι' ἀναγωγίης, δύνανται νὰ παρασκευασθοῦν κολλοειδοὶ διαλύματα καὶ ἄλλων εὐγενῶν μετάλλων.

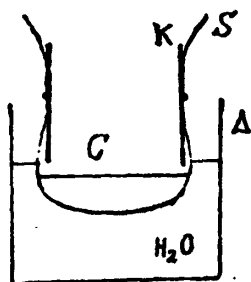
Κολλοειδὲς διάλυμα As_2S_3 : Εἰς διάλυμα ἀρσενικώδους ὀξέος (δηλ. διάλυμα As_2O_3 εἰς ὕδωρ) διαβιβάζομεν ἐν θερμῷ ὑδροθειον. Τὸ σχηματιζόμενον κίτρινον As_2S_3 ὡς ἐπὶ τὸ κλεῖστον παραμένει ἐν αἰωρήσει ὡς κολλοειδὲς καὶ ὀλίγον μόνον ἐξ αὐτοῦ ἐμφανίζεται ὡς ἴζημα. Τὸ ἴζημα ἀπομακρύνεται διὰ διηθήσεως καὶ ἡ περίσσεια τοῦ ὑδροθείου διὰ ζέσεως τοῦ διαλύματος.

Κολλοειδὲς $Fe(OH)_3$: Ἐάν ἀραιὸν οἶγμα ἕλατος τρισθενοῦς σιδήρου τεθῆ εἰς βρασμὸν ἐκ' ὀλίγα λεπτά, ὑφίσταται ὑδρολύσιν ὡς φαίνεται καὶ ἐκ τοῦ χρώματός του (καστανέρυθρον):



Τὰ σωματίδια τοῦ $Fe(OH)_3$ λαμβάνουν κολλοειδεῖς διαστάσεις καὶ, ἐάν ὁ ἠλεκτρολύτης (HCl) ἀπομακρυνθῆ διὰ διακιδύσεως (βλ. κατωτέρω), παραμένει σταθερὸν κολλοειδὲς διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου.

Καθαρισμὸς διὰ διακιδύσεως: Ὁρισμένοι μεμβράναι, ζωτικαὶ ἢ συνθετικά, ἔχουν πόρους ἀρκετὰ μεγάλους ὥστε νὰ δύνανται δι' αὐτῶν νὰ διέλθουν μικρὰ μόρια καὶ ἴοντα ἀλλὰ ὄχι καὶ τὰ κολλοειδοὶ σωματίδια. Οὕτως, ἐάν διὰ μιᾶς τοιαύτης μεμβράνης διαχωρίζεται κολλοειδὲς



Σχ. 1. Διακλύσις.

C, κολλοειδὲς διάλυμα

S, μεμβράνη διακιδύσεως

K, κολινδρὸς στερεώσεως τῆς μεμβράνης ἐξ ὕαλου ἢ ἐκ πλαστικοῦ

διάλυμα ἀπὸ καθαροῦ ὕδατος παρατηρεῖται βραδεία διέλευσις τῶν ἠλεκτρο-



λυτών και τῶν μικρῶν μορίων διά τῆς μεμβράνης. Τό ἐξωτερικόν ὕδωρ ὡς εἶναι εὐνόητον, πρέπει νά ἀνανεοῦται ἅπαξ ἀνά 24-ωρον. Οὕτω τό κολλοειδέες διάλυμα δύναται νά ἀπολλαγῆ ἀπό ἄλλας οὐσίας τὰς ὁποίας τυχόν φέρει ἐκ παρασκευῆς. Ὡς μεμβράνη διαπιδύσεως δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ἡ κοινῆ σέλλοφάνη.

Τά κολλοειδή γενικῶς δέν διέρχονται διά φυτικῶν και ζωϊκῶν μεμβρανῶν.

Ὀπτικά ἰδιότητες Καθάρᾳ κολλοειδή διαλύματα ἄχροα ἢ ἐγχρωμα και ἐντελῶς διαυγῆ εἰς τό διερχόμενον φῶς, φωτιζόμενα πλαγίως διαλύονται. Πρόκειται περί εἰδικῆς περιπτώσεως τοῦ γενικοῦ φαινομένου τῆς σκεδάσεως τοῦ φωτός ὑπό μικροσκοπικῶν ἀνομοιογενειῶν.

Ὡς γνωστόν, ἡ ἐντασις τῆς σκεδαζομένης ἀκτινοβολίας (I) ὠρισμένου μήκους κύματος, λ, εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τοῦ ὄγκου τοῦ σκεδάζοντος σωματιδίου (v^2) και ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετάρτης δυνάμεως τοῦ μήκους κύματος (Lord Rayleigh):

$$I = \frac{k}{d^2} \frac{v^2}{\lambda^4}$$

ὅπου d ἡ ἀπόστασις ἀπό τοῦ παρατηρητοῦ και k μία σταθερά. Εἰς τόν παράγοντα $1/\lambda^4$ ὀφείλεται τό ὅτι κατά τόν πλάγιον φωτισμόν ἄχρου κολλοειδοῦς διά λευκοῦ φωτός τό σκεδαζόμενον φῶς φαίνεται ἐλαφρῶς κυανοῦν.

Ἀφ' ἐτέρου εἰς τόν παράγοντα v^2 ὀφείλεται ὁ πολυχρωτισμός ὠρισμένων κολλοειδῶν. Οὕτως ὀνομάζεται ἡ ἰδιότης κατά τήν ὁποίαν τό φαινόμενον χρῶμα ὠρισμένων κολλοειδῶν δέν εἶναι πάντοτε τό αὐτό ἀλλ' ἐκπηρεάζεται ἐκ τῆς μεθόδου παρασκευῆς των. Ἐπὶ παραδειγματι, κολλοειδή διαλύματα χρυσοῦ ἐμφανίζονται ἄλλοτε ὡς κερασέρυθρα και ἄλλοτε ὡς κυανοῖδα.

Φαινόμενον Tyndall: Ὁ σκεδάσμος τοῦ φωτός φαίνεται καλύτερον ἐάν τό κολλοειδέες διάλυμα (ἐντός δοχείου μέ παράλληλα τοιχώματα) φωτισθῆ πλαγίως μόνον διά μιᾶς λεπτῆς δέσμης φωτός εἰς περιβάλλον σκοτεινόν. Ἡ διαδρομῆ τῆς φωτεινῆς δέσμης ἔξω τοῦ διαλύματος δέν διακρίνεται, ἀλλ' ἐντός αὐτοῦ διακρίνεται, ὡς ἡ πορεία μιᾶς δέσμης διά μέσου σκοτεινοῦ ὁματίου όταν εἰς τόν ἀέρα αἰωροῦνται τεμαχίδια σκόνης.

Ὁ πλάγιος αὐτός φωτισμός εἰς σκοτεινόν πεδόν χρησιμοποιεῖται εἰς τό ὑπερμικροσκόπιον εἰς τό ὁποῖον τά κολλοειδή σωματίδια (ἄν και ἀδιάκριτα λόγω τοῦ μικροῦ μεγέθους των) καθίστανται ἀντιληπτά ὡς σημειακά ἀναλαμπαί.

Κίνησις Brown: Ὑπομονητικῆ παρατήρησις κολλοειδοῦς διαλύματος ὑπό τό ὑπερμικροσκόπιον ἀποκαλύπτει ὅτι τά σωματίδια αὐτοῦ δέν εἶναι τελείως ἀκίνητα, ἀλλ' ἐκτελοῦν μίαν ἀέναον/κίνησιν ("τρεμοβλίσμα"), και ἀκανόνιστον



ἀποκαλύπτουσιν ὅτι ἡ ἐπ' αὐτῶν πρὸς κρούσεις τῶν μορίων τοῦ διαλύτου εἰς δεδομένην στιγμήν εἶναι δυνατόν νὰ μὴν εἶναι ὁμοιόμορφος ἐξ ὅλων τῶν κατευθύνσεων. Ὡς γνωστόν τὸ φαινόμενον αὐτὸ εἶναι μίαν ἀπὸ τῶν ἀμέσους ἀποδείξεις τῆς ὀρθότητος τῆς κινητικῆς θεωρίας τῆς ὕλης.

Ἡλεκτροκίνητικα φαινόμενα: Ἡ σταθερότης τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ σωματίδια τῶν εἶναι ὁμοσῆμως φορτισμένα. Τοῦτο ἄλλωστε ἀποδεικνύεται ἀμέσως καὶ ἐκ τῶν φαινομένων τῆς ἠλεκτροφορῆσεως ὡς κατωτέρω.

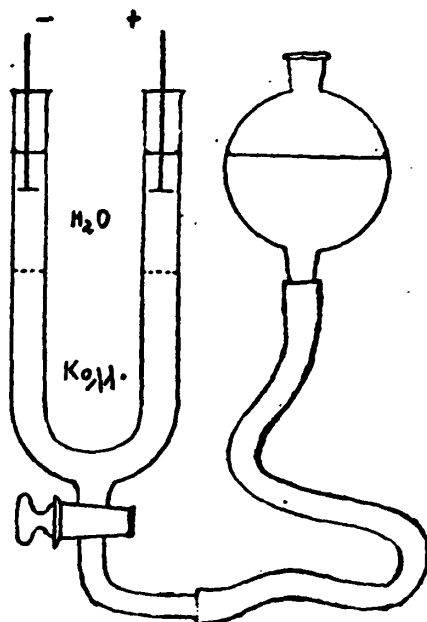
Ἡ συσκευή ἠλεκτροφορῆσεως συνίσταται ἐξ ἑνὸς ὑοειδοῦς σωλή-
νος (σχ. 2) ἐντὸς τοῦ ὁποῦ φέρεται τὸ κολλοειδὲς διάλυμα. Ἰπερ-
νω αὐτοῦ ἐπιστοιβάζομεν ὄσο στήλας ἐξ ἀπεσταγμένου H_2O ὕφους ὀλι-
γων ἑκατοστομέτρων καὶ ἐντὸς αὐτῶν εἰσάγομεν ἐκ τῶν ἄνω ὀδοῦ ἠλεκτρο-
δία ἐκ λευκοχρῶσου (ἢ νικελίου). Τὰ ἠλεκτροδία ἔχουν μορφήν πλατυ-
κεφαλίου καρφίου

καὶ εἰσάγονται ἐν-
ἄνεστραμμένα τῶ-
σον ὥστε ἡ κάτω
ἐπιφάνειά τῶν νὰ
ἀπέχη ἐκ τῆς δια-
χωριστικῆς ἐπιφα-
νείας (H_2O -κολλ.)
κατὰ 5 περίπου cm.

Τὰ ἐξωτερικὰ
ἄκρα τῶν ἠλεκτρο-
δίων συνδέονται
μὲ συνεχῆ τῶσιν
ἀρκετὰ ὑψηλῆν (πε-
ρίπου 100 volt).

Τότε παρατη-
ροῦμεν ὅτι ὑπὸ
τὴν ἐπίδρασιν τοῦ
ἠλεκτρικοῦ πεδίου
τὰ κολλοειδῆ σωμα-
τίδια κινουῦνται

βραδέως πρὸς τὸν ἓνα πόλον καὶ εἰς τὸ ἕτερον σκέλος ἀπομακρύνονται ἀπὸ τοῦ ἑτέρου πόλου. Δηλ. αἰθερο διαχωριστικαὶ ἐπιφάνειαι, ἐνῶ ἀρχικῶς ἦσαν εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος, μετ' ὀλίγον μετατοπιζονται, ἡ μὲν πρὸς τὰ ἄνω καὶ ἡ ἄλλη πρὸς τὰ κάτω. Προφανῶς ἐκ τῆς φορᾶς τῆς μετακινήσεως δυνάμεθα νὰ συμπεράνομεν ἂν τὰ κολλοειδῆ σωματίδια φέρουν φορτίον θετικὸν ἢ ἀρνητικόν. Πάντως παρατηροῦμεν ὅτι ὅλα εἶναι ὁμοσῆμως



Σχ. 2. Συσκευή ἠλεκτροφορῆσεως.



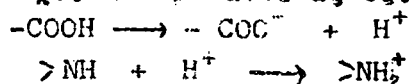
φορτισμένα.

Τά ύδροφοβα κολλοειδή (άνδργανα) έμφανίζονται άλλα μέν συνήθως θετικά καί άλλα συνήθως άρνητικά. Τό φορτίον άποκτάται διά προσροφήσεως επί τής έπιφανείας τών σωματιδίων ώρισμένων ίόντων έκ τοϋ διαλύματος. Έκαστον κολλοειδές προσροφά έκ τοϋ διαλύματος ένα είδος ίόντων, κατά προτίμησιν έν έξ έκείνων έκ τών όποιων καί τό ίδιο συνίσταται. Έπί παραδειγματι, τά σωματίδια τοϋ θειούχου άρσενικοϋ προσροφούν επί τής έπιφανείας των ίόντα S²⁻ καί άποκτοϋν άρνητικό φορτίον.

Έάν τά σωματίδια τοϋ κολλοειδοϋς ήσαν άφορτιστα θα έπεκράτει ή τάσις συσσωματώσεως των είς μεγαλύτερα μέχρι πλήρους κατακρημνήσεως. Κατά συνέπειαν μικρά ποσότητες ήλεκτρολύτου φαίνεται ότι είναι άσφαλα πρὸς έξασφάλισιν σταθερότητος είς ένα κολλοειδές σύστημα.

Έπειδή τά σωματίδια τοϋ κολλοειδοϋς είναι όρωνύμως φορτισμένα, είναι προφανές ότι διά λόγους ήλεκτρικής ουδέτερότητος έντός τοϋ διαλύματος κρέπαι νά ύπάρχουν καί ίσοδύναμα έτερδσημα ίόντα. Αύτά δέ άσφαλώς περιβάλλουν έκαστον σωματίδιον άλλ'είς κάποιαν άπόστασιν. Δηλ. τά σωματίδια τοϋ κολλοειδοϋς περιβάλλονται υπό διπλής ήλεκτρικής στιβάδος, αύτη δέ είναι υπεθυνος δι'όλα τά ήλεκτροκινητικά φαινόμενα τών κολλοειδών συστημάτων.

Παρόμοιος μηχανισμός προσροφήσεως ίόντων επί τής έπιφανείας των είναι δυνατός καί είς τά ύδροφιλα κολλοειδή. Έπί πλέον όμως τό μόριον τών ύδροφίλων κολλοειδών καί πρὸ παντός τών πρωτεϊνών, είς πολλά σημεΐα του έχει κέντρα άσθενώς όξινα ή άσθενώς βασικά



Τούτο εξηγεί διατί τά κολλοειδή σωματίδια τών πρωτεϊνών δεν έχουν σταθερόν φορτίον άλλα είς άκκαλερόν περιβάλλον είναι άρνητικά καί είς όξινον θετικά. Είς ώρισμένην δέ τιμήν τοϋ pH, τήν όνομαζόμενην "ίσοηλεκτρικόν σημεΐον", ο ίοντισμός τών όξίνων καί τών βασικών κέντρων είναι ίσοδύναμος καί τό συνολικόν φορτίον τών σωματιδίων είναι μηδέν. Ούτω κατά τήν ήλεκτροφόρησιν μία πρωτεΐνη είναι δυνατόν νά κινήται πρὸς τόν θετικόν πόλον ή πρὸς τόν άρνητικόν ή καί καθόλου, εάν τό pH τοϋ διαλύματος έχη τήν κατάλληλον τιμήν.

Εΐδική περίπτωσης ύδροφίλων κολλοειδών είναι οί σάπωνες. Ούτως όνομαζονται, ως γνωστόν, τά άλατα τών λιπαρών όξέων ως π.χ. τοϋ στεατικού CH₂(CH₂)₁₆COONa. Τό μόριον τών λιπαρών όξέων συνίσταται έκ μιᾶς μακρᾶς αλυσου (CH₂-CH₂-CH₂-) είς τό άκρον τής όποίας ύπάρχει ή ίοντιζόμενη όμάς -COOH. Είς πυκνά διαλύματα σάπωνος τά άνιόντα, CH₂(CH₂)₁₆COO⁻, συσσωματοϋνται είς σωματίδια κολλοειδών



διαστάσεων με τὰ μη ιονισμένα ἄκρα τῶν πρὸς τὸ ἐσωτερικόν. Τὰ κολλοειδῆ αὐτὰ σωματίδια ὀνομάζονται συνήθως καὶ μικθῶλα. Οὕτως οἱ σάπωνες εἰς τὰ διαλύματα τῶν συνίσταται ἐκ κατιόντων Na^+ καὶ ἐξ ὀγκωδῶν ἀνιόντων, τῶν μικθῶλων, τὰ ὅποια περιχέουσι κατὰ πᾶσαν πιθανότητα καὶ μόρια ὕδατος, διὰ τοῦτο οἱ σάπωνες χαρακτηρίζονται ὡς κολλοειδεῖς ἠλεκτρολύται.

Τὰ σαπυνοδιαλύματα ἔχουν ἠλαττωμένην ἐπιφανειακὴν τάσιν καὶ ἠύξημένον ἐξῶδες καὶ, ὡς γνωστόν, μεγάλην ἀπορροπαντικὴν ἰκανότητα.

Ἐπίδεια ἐπιφάνεια τῶν κολλοειδῶν ἂν ἐνδιαφέρουσαι ἰδιότητες τῶν κολλοειδῶν διαλυμάτων ἀσφαλῶς ὀφείλονται εἰς τὴν μεγάλην ἐπιφάνειαν (ἀνὰ μονάδα μάζης) τὴν ὅποσαν διαθέτουν τὰ ἐν αἰωρήσει σωματίδια.

Εἰς τὰ μακροσκοπικὰ σώματα ἢ προσρόφσεις ὕερων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν, ἢ ἰόντων, δυσκόλως δύναται νὰ γίνῃ αἰσθητὴ, διότι ὁ λόγος τῆς ἐπιφανείας πρὸς τὴν μάζαν τῶν εἶναι μικρὸς. Ἐπὶ παραδειγματι ἡ ἐπιφάνεια ἐνὸς κύβου, ὄγκου $= 1 \text{ cm}^3$, εἶναι 6 cm^2 . Ἐάν ὅμως κατατμήσωμεν αὐτὸν εἰς τεμαχίδια κυβικὰ ἔχοντα ἀκμὴν ἔστω 10^{-6} cm ἕκαστον, θὰ ἔχωμεν 10^{18} σωματίδια κολλοειδῆ (σχετικῶς μέσου μεγέθους) ἕκαστον τῶν ὁποίων θὰ ἔχει ἐπιφάνειαν $6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ ἤτοι συνολικῶς $6 \times 10^{-12} \times 10^{18} \text{ cm}^2 = 6 \times 10^6 \text{ cm}^2$. ἤλ. ἡ αὐτὴ ἀρχικὴ ποσότης ὀσμῆς διασκορπιζομένη εἰς κολλοειδῆ σωματίδια ἀξάνει τὴν ἐπιφάνειάν της κατὰ 1.000.000 φορές.

Εἰς αὐτὴν τὴν κατάστασιν τὰ φαινόμενα τῆς ἐπιφανειακῆς προσρόφσεως εἶναι φυσικόν νὰ ἐμφανίζονται ὡς ἰδιαιτέρως ἔντονα ὡς ἐπίσης καὶ αἱ συνέπειαι τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος. Ἡ τοιαύτη συνέπεια εἶναι ἡ καταλυτικὴ ἰκανότης ἐπὶ διαφόρων ἀντιδράσεων.

Κροκιδώσεις ὡς εἶπομεν, τὰ σωματίδια τοῦ κολλοειδοῦς παραμένουν ἐν αἰωρήσει ἐπειδὴ εἶναι ὁμοειδῶς φορτισμένα. Ἐάν δι' οἰονδῆποτε λόγον ἐλαττωθῆ ἢ μηδενισθῆ τὸ φορτίον τῶν, τείνουσι νὰ συνενωθοῦν εἰς μεγαλύτερα σωματίδια, διότι οὕτω θὰ ἔχουν μικροτέραν ἐπιφάνειαν καὶ, κατὰ συνέπειαν, μικροτέραν ἐλευθέραν ἐνέργειαν. Τότε ὅμως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ βάρους τῶν κατακρημνίζονται εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου ὡς ἓνα συνηθισμένον ἰζημα. Ἡ μετατροπὴ αὐτῆ ὀνομάζεται κροκιδώσεις τοῦ κολλοειδοῦς.

Κροκιδώσεις δύναται νὰ προκληθῆ κατὰ τὴν ἠλεκτροφόρησιν ἐάν τὰ σωματίδια πλησιάζουσιν τὸ ἑτερόσημον ἠλεκτρόδιον καὶ ἀποβάλλουσιν ἐκ' αὐτοῦ τὸ φορτίον τῶν.

Μερικὰ λυοφθορα κολλοειδῆ δύνανται νὰ κροκιδωθοῦν διὰ βρασμοῦ ἢ διὰ συμπυκνώσεως τοῦ διαλύματος.

Ἄλλαν ὅμως ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ περίπτωση τῆς κροκιδώσεως λυοφθῶν κολλοειδῶν ὑπὸ μικρῶν ποσοτήτων ἠλεκτρολυτῶν. Τὰ σωματίδια



τοῦ κολλοειδοῦς προεξοφῶν ἐκ τοῦ διαλύματος ἑτερόσημα ἰόντα, τὰ ὅποια, ἐάν εὑρισκῶνται εἰς συγκέντρωσιν ἄνω ὀρισμένου ὅρου, προκαλοῦν κροκιδῶσιν τοῦ κολλοειδοῦς. Καί μάλιστα ἡ κροκιδωτική ἱκανότης τῶν δισθενῶν ἰόντων εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῶν μονοθενῶν καὶ ἡ τῶν τρισθενῶν πολὺ μεγαλυτέρα τῶν δισθενῶν. Δηλ. τὰ τρισθενῆ προκαλοῦν κροκιδῶσιν τοῦ αὐτοῦ κολλοειδοῦς εἰς πολὺ μικροτέραν συγκέντρωσιν καὶ τὰ ἄλλα ἀναλόγως.

Οὕτω, δοκιμάζοντες διαφόρους ἠλεκτρολύτας εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ κολλοειδοῦς, δυνάμεθα νὰ συμπεράνομεν ἕκαστον κροκιδουῖται ὑπὸ τῶν κατιόντων (ὅποτε θὰ φέρει ἀρνητικὸν φορτίον) ἢ ὑπὸ τῶν ἀνιόντων (ὅποτε θὰ φέρει φορτίον θετικόν). Ἐπὶ παραδειγματι, ἐάν εἰς τρεῖς σειρὰς δοκιμαστικῶν σωληνῶν μὲ τὴν αὐτὴν ποσότητα κολλοειδοῦς τινὸς προσθέσωμεν ἰσοδύναμα διαλύματα NaCl , CaCl_2 καὶ AlCl_3 ἀξιοῦσης κανονικότητος ἀπὸ ἔστω 0,0001 N μέχρι 1 N καὶ παρατηρήσωμεν ὅτι τὸ NaCl προκαλεῖ κροκιδῶσιν εἰς τὰ πυκνὰ διαλύματα ἔστω 1 N ἀλλ' ὅχι εἰς τὰ ἀραιώτερα, τὸ CaCl_2 προκαλεῖ ἔστω μέχρι 0,01 N, ἐνῶ τὸ AlCl_3 προκαλεῖ κροκιδῶσιν ἀκδη καὶ εἰς λίαν ἀραιὸν διάλυμα, θὰ συμπεράνωμεν ὅτι τὸ κολλοειδὸς κροκιδουῖται ὑπὸ τῶν κατιόντων (διδίτι τὰ Cl^- εὑρισκονται εἰς τὴν αὐτὴν συγκέντρωσιν εἰς ἕκαστην τριάδα ἀντιστοίχως). Ἐπομένως τὸ ὑπὸ ἑλεγχον κολλοειδὸς φέρει φορτίον ἀρνητικόν. Ἐάν πάλιν παρατηρήσωμεν ὅτι καὶ εἰς τὰς τρεῖς σειρὰς ἡ κροκιδῶσις φθάνει μέχρι τῆς αὐτῆς κανονικότητος, τότε θὰ συμπεράνομεν ὅτι τὴν κροκιδῶσιν προκαλοῦν τὰ ἀνιόντα. Ἀλλὰ τότε εἶναι προτιμώτερον νὰ χρησιμοποιήσωμεν διὰ τὴν κροκιδῶσιν τρεῖς ἠλεκτρολύτας μὲ τὸ αὐτὸ κατιόν καὶ μὲ διαφόρου σθένους ἀνιόντα ὡς π.χ. NaCl , Na_2SO_4 καὶ Na_3PO_4 ἢ ἄλλους ἀντιστοίχως κατὰ περιπτώσιν, K_2CrO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ κ.λ.π.

Ἐάν ἀναμείξωμεν διαλύματα ἀντιθέτως φορτισμένων κολλοειδῶν λαμβάνει χώραν, ὡς ἀναμένεται, ἀμοιβαία κροκιδῶσις.

Κροκιδῶσις δὲν παρατηρεῖται εἰς τὰ ὑδροφιλα κολλοειδῆ. Μάλιστα δὲ ἐάν εἰς διάλυμα ὑδροφόβου προσθέσωμεν ὀλίγον ὑδροφίλον, εἶναι δυνατόν νὰ αὐξήσωμεν τὴν σταθερότητα τοῦ ὑδροφόβου ἐναντι ἠλεκτρολυτῶν. Δηλ. τὸ ὑδροφόβον προστατεύεται ὑπὸ τοῦ ὑδροφίλου. Τὴν μεγαλυτέραν προστατευτικὴν ἱκανότητα φαίνεται ὅτι ἔχουν τὰ διαλύματα τῆς ζελατίνης.

Ὁδηγία ἐργασίας.

- 1.- Νὰ παρασκευασθῇ ἐν κολλοειδὸς διάλυμα, ὑπὸ τὰς ὁδηγίας τοῦ Προσωπικοῦ, καὶ νὰ τεθῇ εἰς τὴν συσκευὴν διακιδῶσεως πρὸς καθαρισμόν.
- 2.- Νὰ υποβληθῇ κολλοειδὸς διάλυμα ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου εἰς



ήλεκτροφόρησης καὶ νὰ σημειωθῆ ἡ διεθάνουσις καὶ ἡ ταχύτης μετακινήσεως τοῦ ἐξ ὀμ (ἑνὶ ὥρᾳ) ὑπὸ ὠρισμένην ἔντασιν ἡλεκτρ. πεδίου. Ποῖον τὸ φορτίον τοῦ κολλοειδοῦς.

3.- Νὰ εὑρεθῆ τὸ φορτίον τοῦ κολλοειδοῦς As_2S_3 διὰ κροκιδώσεως.

Εἰς τρεῖς σειρὰς δοκιμαστικῶν σωλῆνων παρασκευάζομεν σειρὰς διαλυμάτων $CaCl_2$, $NaCl$, καὶ $AlCl_3$ φθινούσης συγκεντρώσεως διὰ διαδοχικῶν ἀραιώσεων ὡς ἑξῆς:

$NaCl$ 3M, $3/2$ M, $3/4$, $3/8$,

$CaCl_2$ 1,5M, $1/2$, $1/4$, $1/8$,

$AlCl_3$ 1,00M, $1/2$, $1/4$, $1/8$,

Δηλαδή: Εἰς τοὺς δύο πρώτους σωλῆνας τῆς σειρᾶς εἰσάγομεν (διὰ σιφωνίου) ἀνὰ 5 ml ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος 3M $NaCl$ ἢ 1,5M $CaCl_2$ ἢ M $AlCl_3$ ἀντιστοίχως. Τὸ περιεχόμενον τοῦ δευτέρου σωλῆνος ἀραιώνομεν διὰ 5 ml H_2O , ὁμογενοποιοῦμεν διὰ μεταγγίσεως, ἀφαιροῦμεν (διὰ τοῦ ἰδίου σιφωνίου) 5 ml καὶ τὰ μεταφέρομεν εἰς τὸν ἐπόμενον σωλῆνα. Εἰς αὐτὸν πάλιν προσθέτομεν 5 ml ὕδατος, ὁμογενοποιοῦμεν καὶ μεταφέρομεν πάλιν ἐξ αὐτῶν τὰ 5 ml εἰς τὸν ἐπόμενον κ.ο.κ. Οὕτως ἐκάστη τριάς ἀντιστοίχων δοκ. σωλῆνων περιέχει ἰσοδύναμα διαλύματα. Εἰδικώτερον, τὰ ἀνιόντα Cl^- εὐρίσκονται εἰς ἴσας συγκεντρώσεις

εἰς ἐκάστην τριάδα, ἐνῶ αἱ συγκεντρώσεις τῶν κατιόντων εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τοῦ σθένους των $[1^{+++}]/[Na^+] = 1/3$, $[Ca^{++}]/[Na^+] = 1/2$.

Κατόπιν εἰσάγομεν μείξ δλους τοὺς δοκ. σωλῆνας ἀνὰ 5 ml κολλοειδοῦς διαλύματος θειοῦχου ἀρσενικοῦ, ἀρχίζοντες ἀπὸ τὰ ἀραιότερα, ὁμογενοποιοῦμεν καὶ ἀφίνομεν ἐν ἡμέρᾳ.

Μετὰ μίαν ὥραν σημειοῦμεν τὴν ἐλάχιστην συγκέντρωσιν ἐξ ἐκάστου ἡλεκτρολύτου ἢ ὅποια ἐπροκάλεσε κροκιδώσιν. Τὸ αὐτὸ σημειοῦμεν καὶ μετὰ 2 ὥρας.

Ἐκ τῶν παρατηρήσεων συνάγομεν ἐάν τὸ κολλοειδὲς κροκιδουῖται ὑπὸ τῶν ἀνιόντων ἢ ὑπὸ τῶν κατιόντων καὶ ἐπομένως τί φορτίον φέρει.

3β. Τὸ αὐτὸ πείραμα δύναται νὰ γίνῃ διὰ τὴν εὑρεσιν τοῦ φορτίου τοῦ κολλ. $Fe(OH)_3$, ἀλλὰ ἡ κροκιδώσις νὰ γίνῃ μὲ 3M $NaCl$, 1,5M Na_2SO_4 καὶ 1M Na_3PO_4 .

4.- Ἀμοιβαία κροκιδώσεις: Εἰς περίκου 2 ml κολλοειδοῦς γνωστοῦ φορτίου προσθέτομεν ἴσον ὄγκον ἄλλου κολλοειδοῦς διαλύματος καὶ σημειοῦμεν ἐάν ἐμφανισθῆ κροκιδώσις ἢ ὄχι. Τὸ αὐτὸ δι' ὅλα τὰ διαθέσιμα κολλοειδῆ διαλύματα.



7. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

7α. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑΙ ΠΗΓΑΙ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

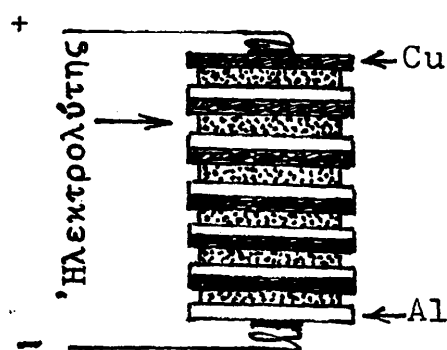
Είναι γνωστόν πόσον χρήσιμα είναι τὰ ξηρά ηλεκτρικά στοιχεία εἰς τὰ σύγχρονα ηλεκτρονικά ὄργανα εἰς τὰ "κλεφτοφάναρα" κλπ. Πρόδρομοὶ των, ὑπῆρξαν τὰ ὑγρά ηλεκτρικά στοιχεία ὡς τὰ τοῦ Daniell καὶ τοῦ Leclanché. Ἡ ἱστορία τῶν στοιχείων ἀρχίζει πράγματι ἀπὸ τὴν περίφημον στήλην τοῦ Volta.

Τὴν στήλην τοῦ Volta δυνάμεθα νὰ ἀναπαραστήσωμεν ἐὰν ἔχωμεν ὀλίγα κέρματα χάλκινα (ὡς π.χ. τὰ δίδραχμα) ἢ ἀργυροῦχα (π.χ. παλαιὰ εἰκοσάδραχμα) καὶ ἰσάριθμα ἐλάσματα ἐκ Zn (π.χ. ἢ λαμαρίνα=σίδηρος ἐπικεκαλυμένος με' ψευδάργυρον) ἢ ἀκόμη καλύτερον ἐξ Al ὡς τὰ τοιχώματα τῶν δοχείων συντηρήσεως χυμῶν. Ἐκαστον στοιχεῖον τῆς στήλης σχηματίζεται διὰ παρεμβολῆς διαλύματος ηλεκτρολύτου (π.χ. 10% NaCl) μεταξὺ δύο ἐλασμάτων Al/διάλυμα NaCl/Cu.

Ὁ ηλεκτρολύτης αὐτός εἶναι πράγματι μία ἢ δύο σταγόνες ἐκ τοῦ διαλύματος NaCl, διὰ τῶν ὁποίων ἔχομεν διαποτίσει ἓνα κυκλικόν δισκίον ἐκ διηθητικοῦ χάρτου μεταξὺ τῶν ἐλασμάτων Cu καὶ Al.

Ἡ στήλη τοῦ Volta ἔχει βεβαίως μόνον ἱστορικὴν σημασίαν πλέον.

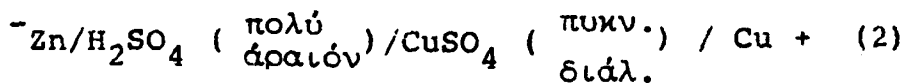
Πρακτικώτερον ὑπῆρξε τό στοιχεῖον Daniell καὶ ἐχρησιμοποιήθη ἐπὶ πολὺ, πρό παντός εἰς τὰ πρῶτα ἔτη τῆς διαδόσεως τοῦ ἡ-



Σχ.1. Στήλη Volta ἐξ 6 στοιχείων.

ήλεκτρισμοῦ. $\underline{=}$

Ἄλλὰ σήμερον καί αὐτό φαίνεται δαπανηρόν. Διά τοῦ συνήθους συμβολισμοῦ τοῦτο εἶναι:



Πρακτικῶς δυνάμεθα νά τό κατασκευάσωμεν ἐάν ἔχομεν ἓνα ἀργυλλόπλαστον πορῶδες δοχεῖον.

Εἰς τό ἐσωτερικόν τοποθετοῦμεν μίαν ράβδον ἐκ ψευδαργύρου καί διάλυμα περιέχον ὀλίγον H_2SO_4 καί πολύ ZnSO_4 (σχεδόν κεκορ.).

Τό πορῶδες μετά τῶν περιεχομένων του εἰσάγεται ἐντός εὐρύτερου δοχείου ἐκ χαλκοῦ περιέχοντος πυκνόν διάλυμα CuSO_4 .

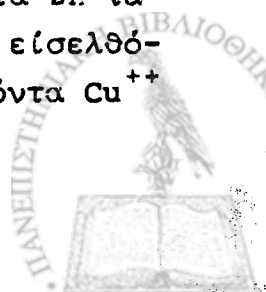
Ὡς εἶναι προφανές εἰς τό χάλκινον δοχεῖον συνδέεται τό σύρμα τῆς ἀνόδου (+) καί εἰς τήν ἐκ Zn ράβδον τό τῆς καθόδου (-).

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν κανονικῶν δυναμικῶν τῶν μετάλλων Cu καί Zn , τό στοιχεῖον Daniell ἀναμένεται νά ἔχη ἡ.έ.δ. 1,10 V.

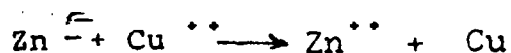
Ἐπειδή ὅμως εἶναι ἱκανόν νά λειτουργήσῃ ὡς πηγὴ παρέχουσα ἀρκετὰ μεγάλην ἔντασιν ρεύματος κατά τήν λειτουργίαν του ἡ τάσις του ἀσφαλῶς θά ἐμφανίζεται μειωμένη.

Θεωρητικῶς ἡ αὐξησης τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ZnSO_4 εἰς τό διάλυμα τῆς καθόδου ἐλαττώνει βεβαίως τήν ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου, προστατεύει ὅμως τόν Zn ἀπό ἀσκοπον διάβρωσιν.

Μετά ἀπό κάθε χρῆσιν του, τό στοιχεῖον καλόν εἶναι νά διαλύεται πρὸς φύλαξιν. Τά διαλύματα φυλάσσονται βεβαίως εἰς φιάλας ἀντιδραστηρίων, ἀλλά ὄχι μέ ὑάλινα ἐσφυρισμένα πώματα. Τά μεταλλικά μέρη ἐκπλύνονται καί στεγνώνονται δι' ὀλίγου οἴνοπνεύματος. Τό πορῶδες ἐκπλύνεται μόνον ἐξωτερικῶς ὥστε νά ἀπαλλαγῇ τοῦ CuSO_4 . Κατόπιν εἶναι δυνατόν νά φυλαχθῇ ἐντός κεκοροεσμένου διαλύματος ZnSO_4 . Ἐντός αὐτοῦ προσθέτομεν καί ὀλίγα ψήγματα Zn τά ὅποια βραδέως ἀπαλλάσσουν τό διάλυμα ἀπό τυχόν εἰσελθόντα διὰ τῶν πόρων τοῦ πορῶδους δοχείου ὀλίγα ἰόντα Cu^{++}



κατά τήν γνωστήν αντίδρασιν



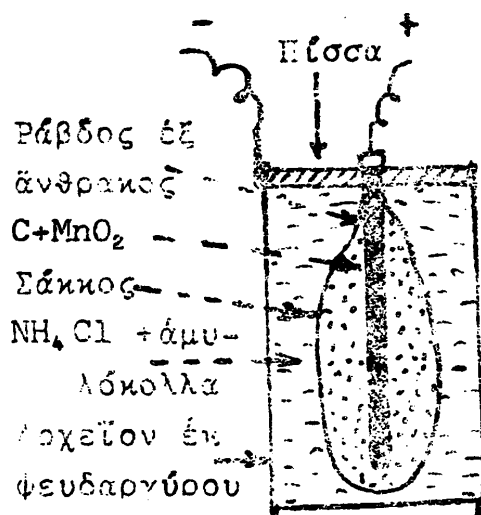
Τό στοιχείον Leclanché έχει ή.έ.δ. 1,5 V. Ὁ ἀρνητικός πόλος εἶναι πάλιν Zn. Ὁ θετικός του πόλος εἶναι ἓνα ἠλεκτρόδιον τό ὁποῖον ἀνήκει εἰς τήν κατηγορίαν τῶν ἠλεκτροδίων ὀξειδοαναγωγῆς. Συγκεκριμένως εἶναι ἓνα ραβδίον ἐκ συμπαγοῦς ἀνθρακος πειβαλλόμενον ἀπό μείγμα κόνεως ἀνθρακος καί πυρολουσίτου (MnO_2), τό ὁποῖον συγκρατεῖται περί τό ραβδίον διά μικροῦ σάκκου. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται διάλυμα NH_4Cl καί ἐντός αὐτοῦ φέρονται βυθισμένα ἡ ράβδος Zn καί ὁ σάκκος μέ τό θετικόν ἠλεκτρόδιον.

Ἡ χρησιμοποίησις ἑνός μόνου ἠλεκτρολυτικοῦ διαλύματος ἀσφαλῶς ἀποτελεῖ πλεονέκτημα ἐναντι τοῦ στοιχείου Daniell. Πραγματική ὁμως πρόοδος ἐπετεύχθη ὅταν εἰς τό ἠλεκτρολυτικόν διάλυμα τοῦ στοιχείου Leclanché προσετέθη ἀλευρόκολλα μέχρι σχηματισμοῦ πηκτῆς.

Οὕτω κατασκευάζονται τά σύγχρονα γνωστά "Ξηρά στοιχεῖα" τά ὁποῖα καί ἐπεκράτησαν. Λέγονται "Ξηρά" διότι οὐδέν μέρος των εἶναι ρευστόν, καί ἡ μεταφορά καί ἡ χρῆσις των δέν παρουσιάζουν πλέον προβλήματα.

Εἰς ὅλα τά ὡς ἄνω στοιχεῖα κατά τήν λειτουργίαν των ἀναλίσσεται ὁ Zn τῆς καθόδου. Ἐπομένως ἡ παραγωγή ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας κατ' αὐτόν τόν τρόπον εἶναι ὀλιγοπρόσβλητα διότι ὁ Zn δέν εἶναι δυνατόν νά ἀνακτηθῇ διά φθινης μεθόδου.

Ἡλεκτρικοί συσσωρευταί. Ὡς συσσωρευταί χαρακτηρίζονται ἠλεκτρικά στοιχεῖα τά ὁποῖα ἀφ' ἑνός μὲν ἔχουν μεγάλην χωρητικότητα, ἀφ' ἑτέρου δέ, μετά τήν ἐκφόρτησίν των δύνανται



Σχ. 2. Ξηρόν ἠλεκτρικόν στοιχείον



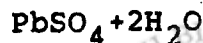
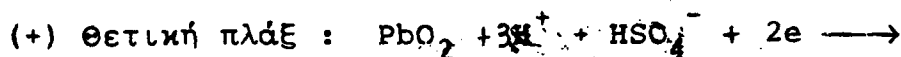
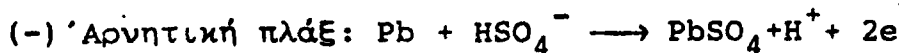
νά επαναφορτισθούν, διά διαβιβόσεως διά μέσου αὐτῶν ἡλεκ-
τρικοῦ ρεύματος κατά φοράν ἀντίθετον. Ἐκ τῶν διαφόρων
γνωστῶν τύπων ἔχουν ἐπικρατήσῃ σχεδόν ἀποκλειστικῶς οἱ
συσσωρευταί μολύβδου. Οὗτοι δέ συνήθως εἶναι συστοιχεῖ-
ται (μπαταρίαί) ἐκ τριῶν, ἕξ, ἢ καί περισσοτέρων στοιχείων
τῶν 2 Volts.

Ἐκαστον στοιχεῖον συσσωρευτοῦ συνίσταται κατ' οὐ-
σίαν ἐκ δύο πλακῶν μολύβδου αἱ ὁποῖαι εἶναι βυθισμένα
ἐντός διαλύματος H_2SO_4 , εἰς μικράν μεταξὺ των ἀπόστα-
σιν. Τά ἄνω ἄκρα τῶν πλακῶν ἐξέχουν τοῦ διαλύματος καί
συνδέονται μέ τούς δύο πόλους (+ καί -).

Ὅταν ὁ συσσωρευτής εἶναι προσφάτως φορτισμένος
καί ἔτοιμος πρός χρῆσιν αἱ ἀρνητικαί πλάκες ὄλων τῶν
στοιχείων του ἔχουν ἐπιφάνειαν ἐκ καθαροῦ Pb. Ἡ ἐ-
πιφάνεια ὁμως τῶν θετικῶν πλακῶν καλύπτεται ἀπό λεπτόν
στρώμα ἐκ διοξειδίου τοῦ μολύβδου, PbO_2 .

Οὕτως ἔχομεν δύο διαφορετικά ἡλεκτρόδια ἐντός τοῦ
αὐτοῦ ἡλεκτρολυτικοῦ διαλύματος καί ὡς εἶναι φυσικόν
εἰς τά ἄκρα των ἐμφανίζεται ἡλεκτρεγερτική δύναμις.
Αὕτη κυμαίνεται περί τά 2V, καί αὐξάνει μετά τῆς πε-
ριεκτικότητος τοῦ διαλύματος. Συνήθως εἰσάγομεν διά-
λυμα H_2SO_4 πυκνότητος $d=1,215$ g/cc.

Ἐάν ἤδη οἱ ἀκροδέκται τοῦ συσσωρευτοῦ συνδεθοῦν
μέ κάποιαν συσκευήν καταναλίσκουσαν ἐνέργειαν (ἢ ὁ-
ποία προφανῶς κατά τήν λειτουργίαν της δέν πρέπει νά
προκαλεῖ ἀντηλεκτρεγερτικήν δύναμιν [ισήν ἢ μεγαλυτέ-
ραν τῆς τάσεως λειτουργίας τοῦ συσσωρευτοῦ] τότε ὁ
συσσωρευτής ἀποδίδει ἐνέργειαν καί ἐκφορτίζεται. Αὕτη
εἶναι ἡ φάσις "λειτουργίας" τοῦ συσσωρευτοῦ. Ἡ κατ'
αὐτήν ἀποδιδόμενη ἐνέργεια πηγάζει ἀπό τὰς χημικὰς
μετατροπὰς αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν ἐπί τῶν ἐπιφα-
νειῶν τῶν πλακῶν ὡς ἐξῆς:



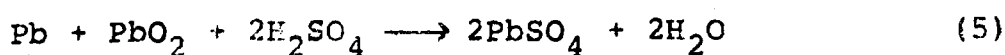
Δηλ. κατά τήν λειτουργίαν τοῦ συσσωρευτοῦ, ὅποτε τά ἠλεκτρόνια ἐξέρχονται ἐκ τοῦ ἀρνητικοῦ ἀκροδέκτου πρὸς τὰ ἔξω, ὁ μὲν Pb τῶν ἀρνητικῶν πλακῶν ὀξειδοῦται πρὸς $PbSO_4$ τὸ δὲ PbO_2 τῶν θετικῶν ἀνάγεται ἐπίσης πρὸς $PbSO_4$. Μετά τήν ἐξάντλησιν ἀμφοτέραι αἱ πλάκες καλύπτονται ὑπὸ λεπτοῦ στρώματος λευκοῦ $PbSO_4$, καί τὸ διάλυμα ἔχει γίνει σημαντικῶς πτωχότερον εἰς H_2SO_4 (δ μικροτέρα τῆς κανονικῆς).

Διὰ νά τόν ἐπαναφορτίσωμεν συνδέομεν τόν συσσωρευτήν μέ πηγὴν συνεχοῦς τάσεως (π.χ. ἀνορθωτήν), ἡ ὁποία πρέπει νά εἶναι, προφανῶς, ὀλίγον μεγαλυτέρα τῆς τοῦ συσσωρευτοῦ. Τήν σύνδεσιν κάμνωμεν κατ'ἀντιστάθμισιν (θετικός μέ θετικόν πόλον καί ἀρνητικός μέ ἀρνητικόν). Οὕτω τά ἠλεκτρόνια ὀδοῦμενα ὑπὸ τῆς πηγῆς ἀναγκάζονται νά εἰσέλθουν εἰς τόν ἀρνητικόν πόλον τοῦ συσσωρευτοῦ ὅποτε ἐντὸς αὐτοῦ κινοῦνται ἀντιθέτως ἀπ'ὅτι προηγουμένως.

Κατά συνέπειαν καί αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν κατὰ τήν ἀντίθετον φοράν καί τὸ διάλυμα ἐμπλουτίζεται εἰς H_2SO_4 .

Τήν πορείαν δὲ τῆς φορτίσεως παρακολουθοῦμεν ἀφ'ἐνός διὰ τῆς αὐξήσεως τῆς τάσεως τοῦ συσσωρευτοῦ ἀφ'ἐτέρου δὲ διὰ τῆς αὐξήσεως τῆς πυκνότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Ἡ συνολικὴ χημικὴ ἀντίδρασις εἶναι κατὰ τήν αὐθόρμητον λειτουργίαν του ($\Delta G < 0$):



ὡς προκύπτει ἐκ τῆς προσθέσεως τῶν δύο ἠλεκτροδιακῶν του δράσεων, ἀντιθέτως δὲ κατὰ τήν φόρτησιν του ($\Delta G > 0$).

Ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται ὅτι ἡ φόρτησις καί ἐκφόρτισις τοῦ συσσωρευτοῦ εἶναι αἱ δύο φοραὶ μιᾶς ἀντιστρεπτῆς μετατροπῆς, τῆς (5).

Πράγματι δὲ τοῦτο εἶναι ἀληθές ἀλλ'ἐν μέρει μόνον διότι εἰς τήν πρᾶξιν παρατηροῦνται ἀπώλειαι ἐνεργείας κατ'ἀμφοτέρας τὰς φάσεις. Ὁ συντελεστὴς ἀποδόσεως τοῦ συσσωρευτοῦ ($\eta = W/W_0$) δηλ. ὁ λόγος τῆς ἐνεργείας, W , τήν ὁποίαν δύναται νά ἀποδόσῃ κατὰ τήν λειτουργίαν του δι'ἐκείνης, W_0 , τήν ὁποίαν κατανα-



λίσκει κατά τήν φόρτισίν του, αν και γενικῶς πολύ καλός οὐδέποτε ὁμως φθάνει τό 100%. Τοῦτο εἶναι προφανές διότι ἡ W_0 κατ'ἀνάγκην εἶναι μεγαλύτερα τῆς $\{ \Delta G \}$ ἡ δέ W ἐπίσης κατ'ἀνάγκην μικροτέρα (διατί).

Διαμόρφωσις τῶν πλακῶν: ὅς εἶναι γνωστόν ἡ χωρητικότης τοῦ συσσωρευτοῦ εἶναι τό φορτίον τό ὁποῖον δύναται νά δώσῃ κατά τήν λειτουργίαν του.

Τοῦτο ὁμως συνήθως ἐκφράζεται ὄχι εἰς Coulomb ἀλλά εἰς ὠριαῖα- ἀμπέρ (A-h) διά λόγους διευκολύνσεως τῶν Τεχνικῶν.

Εἶναι προφανές ὅτι ἡ χωρητικότης τοῦ συσσωρευτοῦ εἶναι εὐθέως ἀνάλογος τῆς μάζης τῶν χημικῶν οὐσιῶν αἱ ὁποῖαι ἀνάγονται ἢ ὀξειδοῦνται ἐπί τῶν ἐπιφανειῶν τῶν πλακῶν του κατά τήν φόρτισιν ἢ τήν ἐκφόρτισίν του ἀντιστοίχως, δηλ. PbO_2 , $PbSO_4$ καί σπογκώδους Pb .

Τό ἐσωτερικόν τῶν πλακῶν εἶναι ἐκ κατασκευῆς συμπαγῆς Pb καί ἐπ'αὐτοῦ φέρονται εἰς ἀρχικῶς τουλάχιστον, λεπτόν στρώμα αἱ δραστικάί οὐσίαι.

Ἀλλά δι'ἐπανελημμένων φορτίσεων καί ἐκφορτίσεων τό στρώμα αὐτό παρατηρεῖται ὅτι "παχαίνει" δηλ. εἰσχωρεῖ βαθύτερον εἰς τό ἐσωτερικόν τῆς πλακός. Συγχρόνως δέ ἐπειδή αἱ σχηματιζόμεναι νέαι οὐσίαι εὐρίσκονται ὑπό μορφήν λεπτοτάτων κόκκων παρουσιάζουν τεραστίαν ἐπιφάνειαν. Τοῦτο σημαίνει ἀνάλογον ἐλάττωσιν τῆς πυκνότητος ρεύματος ἢ, ἂν προτιμοῦμεν, δυνατότητα αὐξήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ ὑπό τοῦ συσσωρευτοῦ παρεχομένου ρεύματος.

Τό φαινόμενον τοῦτο τῆς αὐξήσεως τῆς χωρητικότητος τοῦ συσσωρευτοῦ δι'ἐπανηλειμμένων φορτίσεων καί ἐκφορτίσεων λέγεται "διαμόρφωσις τῶν πλακῶν του".

Οὕτως-ὁ συσσωρευτής ἔχει τήν ἰκανότητα νά βελτιοῦται διά τῆς χρήσεως, ἐφ'ὅσον βεβαίως τυγχάνει τῆς δεούσης μερίμνης. Δηλ. ἡ ἐντασις τοῦ ρεύματος κατὰ τήν λειτουργίαν του καί κατὰ τήν φόρτισίν του νά διατηρεῖται κατὰ τό δυνατόν χαμηλή καί νά μήν ἀφήνεται ἀφόρτιστος ἐπί μακρόν.



Όδηγίαί εργασίας: Έξ όλων τών άνωτέρω οί άσκούμενοι φοιτη-
ταί δύνανται νά έκτελέσουν τās έξής εργασίας:

1. Αναπαράστασις τής στήλης του Volt. Μέ δίδραγμα καί
πλακίδια έκ φύλλου Al ίσης διαμέτρου. Μεταξύ αúτων δισκία
έκ διηθητικού χάρτου όλίγον μικροτέρας διαμέτρου. Βάζομεν
κάθε φορά περίπου 10 δισκία διηθητικού χάρτου (ή άλλου πα-
ρομοίου) ώστε τό συνολικόν των πάχος νά είναι περίπου 1mm
διά νά μή βραχυκυκλώνονται τά δύο μεταλλικά πλακίδια. Μετά
τήν τοποθέτησιν του χονδροú αυτού δισκίου επί του Al τό
διαβρέχομεν μέ 2 σταγόνας (0,1 ml) έξ ενός διαλύματος ήλε-
κτρολύτου τό όποϊον έχομεν παρασκευάσει προηγουμένως, το-
ποθετοῦμεν τό δισκίον Cu (δηλ. τό δίδραχμον) καί έν συνεχεία
πάλιν Al, δισκίον μέ ήλεκτρολύτην, Cu κ.ο.κ. μέχρις ότου
σχηματίσωμεν στήλην έκ 10 περίπου στοιχείων.

Έλέγχομεν δι'ένός βολτομέτρου εάν δεικνύει τάσιν καί τήν
σημειοῦμεν. Δοκιμάζομεν επίσης εάν δύναται νά ανάψη λαμπτή-
ρα χαμηλής τάσεως καί επί πόσην ώραν.

Ός ήλεκτρολύται δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν άραιά δια-
λύματα όξέων π.χ. N/10 HCl ή H₂SO₄ (όχι όξειδωτικά ως τό
HNO₃) περιέχοντα ή μή καί αϊδέτερα άλατα (10% NaCl) ή δια-
λύματα βάσεων ως NaOH, Ca(OH)₂ ή Na₂CO₃, κ.λ.π. Καλόν είναι
κάθε όμάς άσκουμένων φοιτητών νά δοκιμάζη διαφορετικόν ήλε-
κτρολύτην.

2. Στοιχείον Daniell. Νά συνταχθῆ κατά τήν δοθεϊσαν ήδη
περιγραφῆν έκ τών ανταλλακτικῶν τών εύρισκομένων εϊς τό Έρ-
γαστήριον καί νά μετρηθῆ ἡ τάσις του διά βολτομέτρου. Κατό-
πιν νά διαλυθῆ καί τά διάφορα μέρη του νά τοποθετηθοῦν εϊς
τήν θέσιν των κατά τās όδηγίας.

3. Αναγέννησις Ξηρῶν στοιχείων. Οί άσκούμενοι εάν έχουν
παλαιά Ξηρά στοιχεΐα δύνανται νά ανακτήσουν από αυτά χρήσι-
μα ύλικά ήτοι τό ραβδίον άνθρακος καί τό μαγγανιοῦχον μεΐγμα.
Μέ τά ύλικά αυτά καί μέ ένα κυτίον έκ ψευδαργύρου ή καλύτερον
έξ άργιλλίου είναι δυνατόν νά κατασκευάσουν ένα νέον πρώτης
τάξεως στοιχείον αν καί όχι κατ'ανάγκην Ξηρόν.

Τό άνθρακομαγγανιοῦχον κονιῶδες μεΐγμα συλλέγομεν έντός

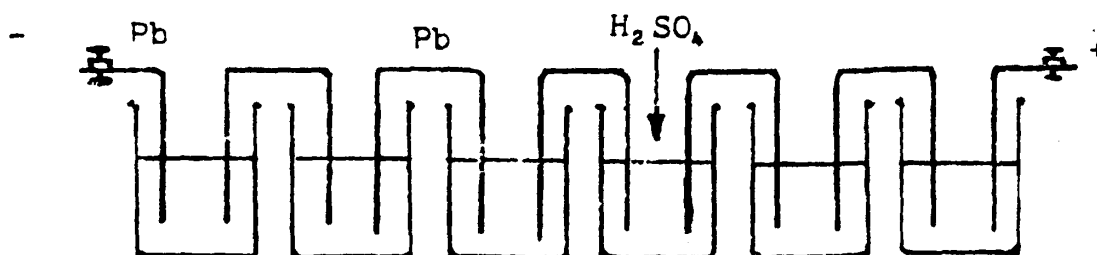


ζέοντος ύδατος καί τό διηθοϋμεν. Έν συνεχεία τόν ίδιον ήθμόν μετά τοϋ πολτόϋ τοϋ περιέχοντος MnO_2 χρησιμοποιοϋμεν ώς σάκκον διά νά περιβάλλομεν τήν ράβδον έξ C καί τό όλον τοποθετοϋμεν έντός τοϋ έξ Al κυτίου. Άμέσως είς τόν χώρον μεταξύ ήθμοϋ καί έξωτερικοϋ τοιχώματος είσάγομεν πυκνόν διάλυμα NH_4Cl μέχρι τοϋ αύτοϋ ύψους ώς καί ό πολτός τοϋ έσωτερικοϋ διαμερίσματος. Μετροϋμεν τήν τάσιν διά βολτομέτρου.

4. Φροντίς συσσωρευτοϋ. Οί άσκούμενοι νά έλέγξουν ένα συσσωρευτήν άνήκοντα είς τό Έργαστήριον ή είς άλλο Έργαστήριον ή είς αύτούς τούς ίδίους καί νά τόν φορτίσουν.

5. Διαμόρφωσις πλακών πειραματικοϋ συσσωρευτοϋ. Οί άσκούμενοι νά έκτελέσουν ένα κύκλον φόρτισις-έκφόρτισις επί ένός πειραματικοϋ συσσωρευτοϋ ό όποιος έχει ήδη ύποβληθή είς ένα γνωστόν άριθμόν τοιοϋτων κύκλων πρός διαπίστωσιν τοϋ φαινομένου τής διαμορφώσεως.

Ός πειραματικόν συσσωρευτήν χρησιμοποιοϋμεν συστοιχίαν έξ έξ στοιχείων τά όποια άρχικώς ώς ήλεκτρόδια έχουν πλάκας έξ άδιαμορφώτου Pb είς άμφοτέρους τους πόλους. Ός ήλεκτρολύτην



Σχ.3 . Στοιχειώδης τρόπος σχηματισμοϋ συσσωρευτοϋ μολύβδου.

θέτομεν τό σύνηθες διάλυμα θειϊκοϋ όξεός πυκνότητας $d = 1.215 \text{ g/cc}$.

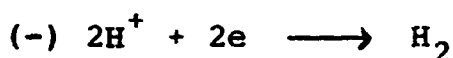
Ός δοχεΐα χρησιμοποιοϋμεν έξ ποτήρια τών 100 ml. Δϋο έλάσματα Pb κεκαμμένα είς σχήμα Γ χρησιμεϋουν ώς άκροδέκται (είς τά δύο άκραΐα ποτήρια) καί πέντε άλλα έλάσματα κεκαμμένα είς σχήμα Π σχηματίζουσι θετικόν πόλον ένός στοιχείου συνδεδεμένον μέ τόν άρνητικόν τοϋ έπομένου. Ός άναμένεται



είς αὐτήν τήν κατάστασιν (ἀρχικὴν) ἢ συστοιχία οὐδεμίαν τάσιν δεικνύει.

Ἐάν ὁμως συνδέδμεν τοὺς ἀκροδέκτας μέ μιαν πηγὴν συνεχοῦς θά προκαλέσωμεν ἠλεκτρόλυσιν εἰς ὅλα τὰ στοιχεῖα μέ ἀρνητικὸν ἠλεκτρόδιον ἐκεῖνο τό ὁποῖον προσκομίζει ἠλεκτρόνια ἐκ τῆς πηγῆς πρὸς τό διάλυμα τοῦ στοιχείου. Εἰς τήν εἰκόνα μέ τήν ὀρισθεῖσαν πολικότητα τῆς πηγῆς ὅλλα τὰ ἀριστερά ἠλεκτρόδια εἶναι ἀρνητικοί πόλοι.

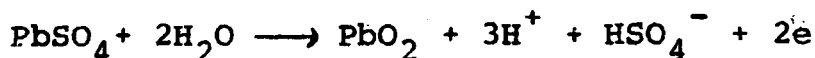
Κατά τήν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως αὐτῆς (πρώτη φόρτισις) εἰς τὰ ἀρνητικά ἠλεκτρόδια πρέπει νά συμβαίνη μία χημική δράσις καταναλίσκουσα ἠλεκτρόνια. Προφανῶς αὕτη εἶναι:



δηλ. εἰς τὰ ἀρνητικά ἠλεκτρόδια ἐκλύεται ὑδρογόνον ἀλλά ὁ Pb οὐδέν ὑφίσταται. Εἰς τὰ ἐναντι αὐτῶν ὁμως ἠλεκτρόδια (τά θετικά) δέν ἐκλύεται ἀέριον O_2 ἀλλ' ὁ Pb ὀξειδοῦται πρὸς PbSO_4 .



καί περαιτέρω ὁ PbSO_4 ὀξειδοῦται πρὸς PbO_2



Ἀρχικῶς δηλ. τὰ θετικά ἠλεκτρόδια λευκαίνονται καί κατόπιν ἀποκτοῦν τό κεραμόχρουν χρῶμα τοῦ PbO_2 . Εἶναι φανερόν ὅτι ἔχει ἤδη διαμορφωθῆ εἰς συσσωρευτῆς ἀλλά βεβαίως πολὺ μικρᾶς χωρητικότητος. Διακόπτομεν τήν φόρτισιν σημειοῦμεν τήν τάσιν καί συνδέομεν τοὺς ἀκροδέκτας διά σύρματος ὥστε νά προκαλέσωμεν ἐκφόρτισιν. Ἐκ τῆς ραγδαίας πτώσεως τῆς τάσεως διαπιστοῦμεν ὅτι ἡ χωρητικότης τοῦ πυκνωτοῦ εἶναι οὐσιαστικῶς μηδέν. Προβαίνομεν εἰς παρομοίαν φόρτισιν καί ἐκφόρτισιν πολλάκις, ἕως ὅτου ὁ συσσωρευτῆς θά δεικνύει σταθερότητα τάσεως τουλάχιστον ἐπὶ 1 λεπτόν μετὰ τήν φόρτισιν.

Ἡ προεργασία αὕτη θά ἔχει γίνῃ ὑπό τοῦ Ἐργαστηρίου προτοῦ ὁ συσσωρευτῆς παραδοθῆ εἰς τοὺς ἀσκουμένους. θά



φαίνεται δέ αὐτὴ εἰς πίνακα, ὡς ὁ Πίν. I, ὁ ὁποῖος θὰ συνδεύει πάντοτε τὸν συσσωρευτὴν καὶ τὸν ὁποῖον θὰ συμπληρώνουν κάθε φορά οἱ φοιτηταί.

ΠΙΝΑΞ I

Αριθμός φορτίσεων	W_0	\bar{V} τάσις λειτουργ.	Q	W	$\eta = W/W_0$	Όνομα	Ημ/νία
1						Προσωπικόν Έργαστ.	
2						"	
3						"	
...						
...						
...						

Οἱ φοιτηταί κανονικῶς θὰ εἶδρουν τὰς πλάκας τοῦ συσσωρευτοῦ ἐντὸς ὕδατος, καὶ τὸ H_2SO_4 ἐντὸς φιάλης μὲ ἐπιμερισμένον πῦμα.

α) Ἐλέγχωμεν τὴν πυκνότητά του καὶ ἐν ἀνάγκῃ τὴν διορθῶμεν.

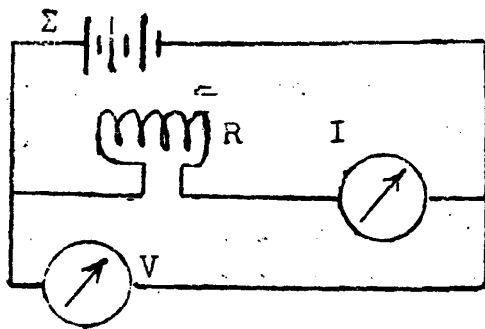
β) Τοποθετοῦμεν τὰς πλάκας εἰς τὰ ποτήρια μετὰ προσοχῆς, εἰσάγωμεν τὰ διάλυμα μέχρι τοῦ κανονικοῦ ὕψους καὶ συνδέωμεν μὲ ἀνορθωτὴν δηλ. συνήθη "φορτιστὴν". Σημειοῦμεν τὸν χρόνον ὡς μηδέν. Ρυθμίζωμεν τὴν ἔντασιν ὥστε νὰ μὴ ἐκλύονται ἀέρια καὶ σημειοῦμεν τὴν τιμὴν αὐτὴν ὡς I_0 .

Προχωροῦμεν τὴν φόρτισιν ὑπο σταθεράν τάσιν V_0 μέχρις ἐξαφανίσεως τῶν λευκῶν κηλίδων τοῦ $PbSO_4$, ὁπότε διακόπτομεν καὶ σημειοῦμεν τὸν χρόνον τῆς φορτίσεως εἰς min ὡς t_0 .

γ) Χρησιμοποιοῦμεν τὸν μόλις φορτισθέντα συσσωρευτὴν, Σ , ὡς πηγὴν διὰ νὰ θερμάνωμεν μίαν ἀντίστασιν R περίπου 100Ω , καὶ σημειοῦμεν τὴν τάσιν V καὶ τὴν ἔντασιν I συναρτήσῃ τοῦ χρόνου μέχρις ὅτου ἡ V ἀρχίσει νὰ πίπτει ραγδαίως, (σχῆμα 4).

δ) Ἐκπλύνωμεν τὰ ἠλεκτρόδια καὶ τὰ ἀφήνωμεν ἐντὸς ἀπεστ. ὕδατος καὶ τὸ διάλυμα τοῦ H_2SO_4 εἰς τὴν φιάλην του.





$R = \text{περ. } 100 \ \Omega$

$V \text{ μέχρι } 20 \text{ V}$

$A \text{ μέχρι } 5 \text{ A}$

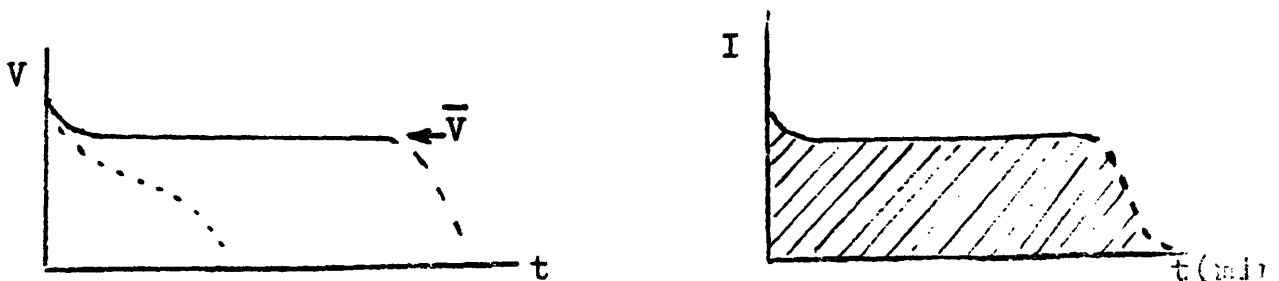
Σχ. 4 .

ε). Ένημερώνομεν τό φύλλον μητρώου τοῦ συσσωρευτοῦ (αὔξων ἀριθμός φορτίσεως, ὄνομα καί ἡμερομηνία). Ἀντιγράφομεν ἐξ αὐτοῦ τά ὑπάρχοντα στοιχεῖα, πλὴν ὀνομάτων, ἐκ τῶν προηγουμένων φορτίσεων. Ἀφοῦ κάμνωμεν τήν ἐπεξεργασίαν τῶν ἀποτελεσμάτων κατ'οἶκον καί συντάξομεν τήν Ἐκθεσίμ μας, τήν ἐπομένην θά συμπληρώσωμεν τό φύλλον μητρώου τοῦ συσσωρευτοῦ μέ τά ἐξ' ἡμῶν εὑρεθέντα νέα στοιχεῖα.

στ). Εἰς τήν Ἐκθεσίμ μας θά ὑπολογίσωμεν τά

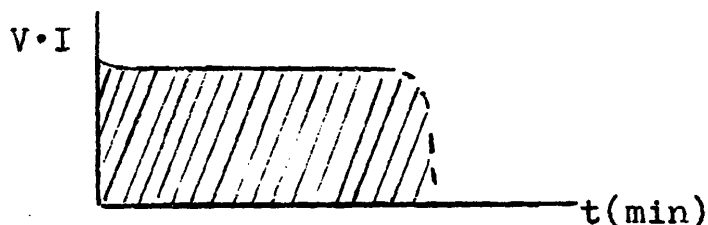
$$W_0 = V_0 \cdot I_0 \cdot t_0 \text{ (Volt amp. min) ἢ Wat-min}$$

Τά διαγράμματα:



Τό ἐμβαδόν τοῦ δευτέρου εἶναι $Q = I \cdot t$

Εἰς τρίτον διάγραμμα παριστῶμεν τήν τιμήν τοῦ γινομένου $V \cdot I$ ἀνά λεπτόν.



Τό ἐμβαδόν αὐτοῦ εἶναι ἡ ὑπό τοῦ Σ ἀποδομένη ἐνέργεια W εἰς Wat-min. Ὑπολογίζεται ὁ συντελεστής ἀποδόσεως $n = W/W_0$. Προφανῶς ἐκεῖνο τό ὄποιον ἀποκαλύπτει τήν ἔκτασιν τῆς διαμόρφωσεως τῶν πλακῶν εἶναι τό Q .

Τοῦτο παρίσταται εἰς διάγραμμα ὡς συνάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν φορτίσεω~~ν~~. Τοῦτο βεβαίως θά δεικνύει καί τὰς τιμὰς τοῦ Q κατὰ τὰς προηγθεῖσας φορτίσεις.

Παραστατικόν θά εἶναι ἐπίσης ἐάν τό διάγραμμα $V=f(t)$ περιλαμβάνει καί τὰς προηγθεῖσας παρατηρήσεις ὡς διακεκομμένας γραμμάς.

7β. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Τά πειράματα διά τῶν ὁποίων μετῶνται ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τῶν ἰόντων ἑνὸς ἠλεκτρολύτου, δεικνύουν ὅτι τὰ ἰόντα ἔχουν ἑκαστὸν ἴδιαν εὐκίνησιν, τὸ ὁποῖον πάλιν σημαίνει ὅτι ὑπὸ τὴν αὐτὴν τάσιν προσλαμβάνουν διάφορον ὀρικὴν ταχύτητα. Ἄρα ὑπὸ τὴν αὐτὴν τάσιν ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος ἐξαρτᾶται ἐκτὸς τῶν ἄλλων καὶ ἀπὸ τοῦ εἶδος τῶν ἰόντων.

Ὅπως εἶναι γνωστὸν ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Ohm μεταξὺ τῶν τριῶν ἠλεκτρικῶν μεγεθῶν V τάσις, I ἔντασις, R ἀντίστασις ἐκεῖνο τὸ ὁποῖον χαρακτηρίζει τὸν ἄγωγόν εἶναι ἡ ἀντίστασις

$$V = IR$$

προκειμένου δὲ περὶ ἄγωγῶν δευτέρου εἶδους (ἠλεκτρολυτῶν) χαρακτηριστικώτερον τῆς ἀντίστασεως μέγεθος εἶναι τὸ ἀντίστροφόν της, δηλ. ἡ ἀγωγιμότης τοῦ ἀγωγοῦ $1/R$.

Τὸ καθαρὸν (πολλάκις ἀποσταχθὲν) ὕδωρ παρουσιάζει τεραστίαν ἀντίστασιν δηλ. ἀγωγιμότητα πρακτικῶς μηδαμινήν. Τὰ διαλύματα ὁμοίως τῶν ἠλεκτρολυτῶν παρουσιάζουν μετρήσιμον ἀγωγιμότητα, ἡ ὁποία αὐξάνει γενικῶς μετὰ τῆς συγκεντρώσεως.

Οὕτως ἡ ἀγωγιμότης ἑνὸς διαλύματος ἠλεκτρολύτου ἐξαρτᾶται καὶ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὸ εἶδος τῶν ἰόντων του. Γι' αὐτὸ αἱ μετρήσεις ἀγωγιμότητος παρουσιάζουν εὐρύτατον ἐνδιαφέρον.

Ὁρισμοί: Ὑπενθυμίζομεν ὅτι ἡ ἀντίστασις R ἑνὸς ἀγωγοῦ ἔχοντος μῆκος l καὶ ἔμβαδὸν ἐγκάρσιου τομῆς S εἶναι

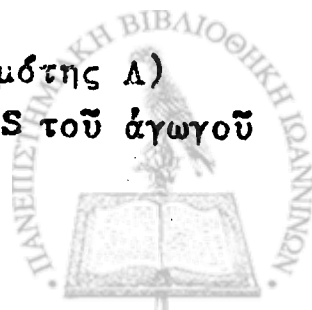
$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

ὅπου ρ ἡ εἰδικὴ ἀντίστασις του.

Ἀγωγιμότης $\Lambda = 1/R$

Εἰδικὴ ἀγωγιμότης $k = \frac{1}{\rho}$

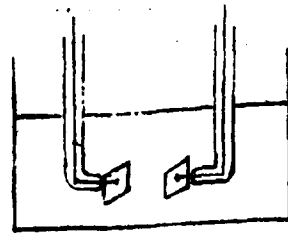
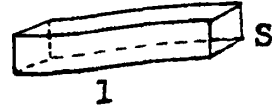
Ἐπειδὴ ἡ ἀντίστασις R (ἄρα καὶ ἡ ἀγωγιμότης Λ) ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ μῆκους l καὶ ἐκ τοῦ πάχους S τοῦ ἀγωγοῦ



εἰς τὰ διαλύματα προτιμοῦμεν τὴν μέτρησιν τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος $k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$ ἥτοι:

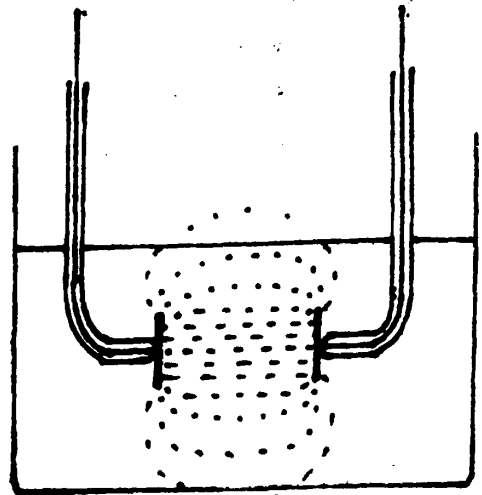
$$k = \Lambda \cdot \frac{l}{S} \quad (2)$$

Κατὰ τὴν (2) διὰ νὰ μετρήσωμεν τὴν k ἐνὸς διαλύματος βυθίζομεν ἐντὸς αὐτοῦ εὐρισκομένου ἐντὸς μεγάλου δοχείου δύο μεταλλικὰς πλάκας (σχ. 1) ἔμβαδοῦ $1 \times 1 \text{ cm}^2$ καὶ εἰς ἀπόστασιν ἀπ' ἀλλήλων 1 cm καὶ μετροῦμεν τὴν ἀντίστασιν R μεταξὺ των. Αὕτη θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν ρ (ἐπειδὴ $l = 1$ καὶ $S = 1$) καὶ τὸ ἀντίστροφόν της θὰ εἶναι ἡ k .



Σχῆμα 1

αἱ μετρήσεις ὅμως μὲ μίαν τοιαύτην διάταξιν ἠλεκτροδίων ὑπόκεινται εἰς τὸν ἐξῆς κίνδυνον: τὸ ἠλεκτρικὸν πεδὸν δὲν περιορίζεται μόνον μεταξὺ τῶν πλακῶν τοῦ πυκνωτοῦ ἀλλὰ ἐπεκτείνεται ἐγκαρσίως, ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 2, λόγῳ τοῦ γνωστοῦ φαινομένου τῆς "ἀπωθήσεως" τῶν δυναμικῶν γραμμῶν. Οὕτως εἶναι δυνατόν νὰ παρεμποδίζεται τὸ πεδὸν ὑπὸ τοῦ πυθμένου ἢ ὑπὸ μιᾶς παρειᾶς τοῦ δοχείου καὶ ἡ ἀντίστασις ἐμφανίζεται ἠϋξημένη καὶ μὴ σταθερά.

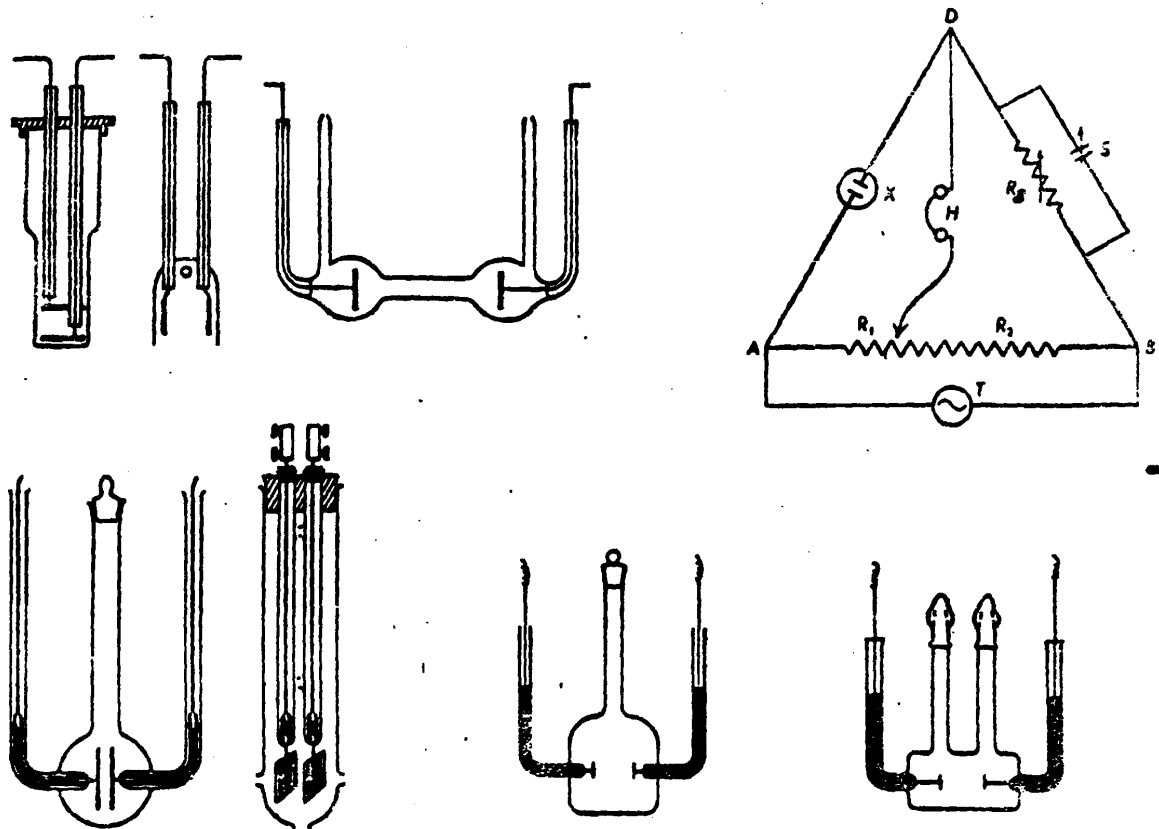


Σχῆμα 2

Οὕτω διὰ τὰς μετρήσεις ἀγωγιμότητος χρησιμοποιοῦμεν εἰδικὰ δοχεῖα (συνήθως κλειστά)

τά ὁποῖα φέρουν τὰ δύο ἠλεκτρόδια εἰς ὠρισμένην θέσιν. Ἡ ἔκτασις τῶν καὶ ἡ ἀπόστασις μεταξύ τῶν δέν ἐνδιαφέρουν. Ἐντ' αὐτοῦ ἕκαστον δοχεῖον ἀγωγιμότητος, ἢ κυψελίς, βαθμολογεῖται ἰδιαιτέρως διὰ μετρήσεως τῆς ἀντιστάσεως διαλύματος KCl ὠρισμένης συγκεντρώσεως. Τὰ διαλύματα τοῦ KCl ἔχουν γνωστὴν τιμὴν εἰδικῆς ἀγωγιμότητος.

Δι' ἓνα τοιοῦτον δοχεῖον ὁ τύπος (2) εἶναι καλύτε-



Σχ.3. Ἀρχὴ τῆς γεφύρας Wheatstone (ἄνω δεξιὰ) καὶ διάφοροι κυψελίδες ἀγωγιμότητος.

ρον νὰ γραφῆ ὡς

$$k = \Lambda \cdot u$$

(3)

ὅπου u θὰ εἶναι μὴ συνάρτησις τῶν l καὶ S . Ἡ u θὰ ἐξαρτᾶται ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς μορφῆς τοῦ ἐλευθέρου χώρου πλησίον τῶν ἠλεκτροδίων. Ὅπωςδήποτε ἐάν ἐντὸς τῆς κυψελίδος θέσωμεν διάλυμα KCl γνωστῆς k καὶ μετρήσωμεν τὴν ἀντίστασιν τοῦ $R = 1/\Lambda$ θὰ ἔχωμεν ἐκ τῆς (3) $u = kR$. οὕτω προσδιορίζομεν ἅπασι διὰ παντὸς τὴν τιμὴν τῆς u ἢ ὅποια συνοδεύει μίαν



ώρισμένην κυφελίδα. Διά τοῦτο ἡ μ ὀνομάζεται σταθερά τῆς κυφελίδος.

Ἐάν ἡ μ εἶναι γνωστή ὁ (3) χρησιμοποιεῖται ἀντιστρόφως, διά τήν μέτρησιν τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος, k , ἀγνώστου διαλύματος,

Ἐν τέλει διά τὰς μετρήσεις χρειαζόμεθα μίαν κυφελίδα γνωστῆς μ καί ἕνα ὄργανον μετρήσεως ἀντιστάσεως. Ἡ ἀπλουστερά μέθοδος εἶναι ἡ γνωστή ἐκ τῆς φυσικῆς γέφυρα τοῦ wheatstone. Συνήθως ὁμοίως χρησιμοποιοῦμεν ὄργανα ἀγωγιμόμετρα καλούμενα τὰ ὁποῖα λειτουργοῦν ἐπὶ τῆ βάσει τῆς ἰδίας ἀρχῆς. Ἐπὶ πλέον οὗ ἡ κλίμαξ αὐτῶν εἶναι βαθμολογημένη ὥστε νά δίδει ἀπ'εὐθείας τήν τιμὴν τῆς ἀγωγιμότητος $\Lambda = 1/R$, ἐνῶ πράγματι τό ὄργανον μετρεῖ ἀντίστασιν R .

Προσδιορισμός τῆς σταθερᾶς διαστάσεως
τοῦ CH_3COOH

Ἡ εἰδική ἀγωγιμότης τῶν διαλυμάτων τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Συνεπῶς διά νά ἔχωμεν συγκρίσιμα ἀποτελέσματα τιμῶν ἀγωγιμότητος τῶν διαφόρων ἠλεκτρολυτῶν, πρέπει νά ἀναφέρονται ταῦτα εἰς ὠρισμένην συγκέντρωσιν. Διά τόν σκοπόν αὐτόν εἰσήχθη ἡ ἔννοια τῆς ἰσοδυναμίου ἀγωγιμότητος.

Ἐάν $l=1\text{cm}$ καί $S = 1\text{cm}^2$ τότε R καί P ἔχουν τήν αὐτήν τιμὴν. Ἄρα εἰδ. ἀγωγιμότης εἶναι ἡ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύματος (δηλ. τό ἀντίστροφον τῆς ἀντιστάσεώς του) ἐάν παρεμβάλεται μεταξὺ ἠλεκτροδῶν ἐπιφανείας 1cm^2 εἰς ἀπόστασιν 1cm . Καί ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης ἐάν ἡ $l = 1\text{cm}$ καί ἡ S τόση, ὥστε μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδῶν νά παρεμβάλλεται ὄγκος διαλύματος ($1000/\text{cm}^3$) περιέχων 1 γραμμοῖσοδύναμον οὐσίας.

Οὕτως ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης ἑνός ἠλεκτρολύτου εἰς ὠρισμένην ἀραίωσιν $V\text{ cm}^3$ ὁρίζεται ἀπὸ τήν σχέσιν

$$\Lambda_{\text{ισ.}} = k \cdot V$$

ὅπου k εἰδική ἀγωγιμότης τοῦ ἠλεκτρολύτου (εἰς $\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1}$) καί V ἡ ἀραίωσις τοῦ διαλύματος δηλ. ὁ ὄγκος, εἰς cm^3 , εἰς τόν ὁποῖον ὑπάρχει 1 gr. equiv τοῦ ἠλεκτρολύτου.



Μονάδες επομένως τῆς ἰσοδύναμου ἀγωγιμότητος εἶναι:

$$\text{mho cm}^2 \text{ gr. equiv.}^{-1}$$

Ἐάν C ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἰς gr. equiv. / lit

$$\text{τότε } \kappa = \frac{1000}{C} \text{ καὶ } \Lambda_{\text{ισ}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} \quad (4)$$

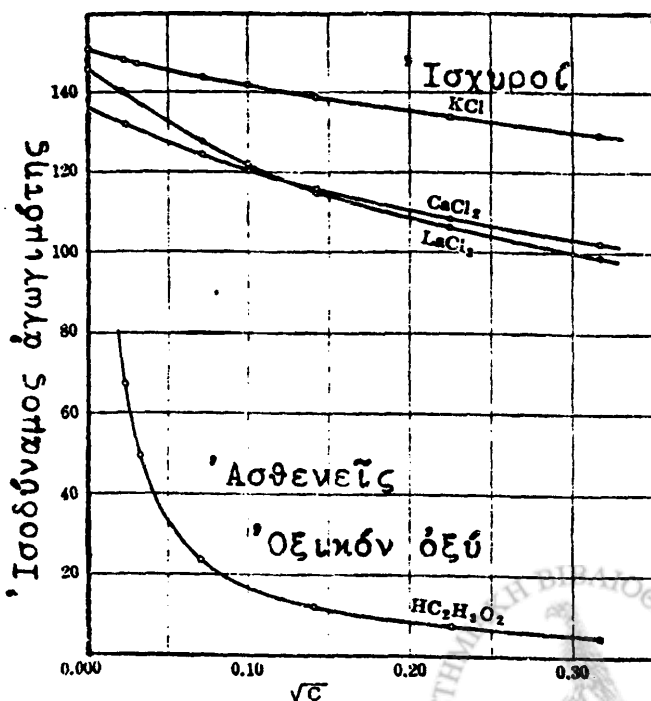
Ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης ποτέ δέν προσδιορίζεται ἀπ' εὐθείας ἀλλὰ ὑπολογίζεται ἐκ τῶν κ καὶ C .

Ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης δι' αὐξήσεως τῆς ἀραιώσεως τείνει νά λάβῃ μίαν ὀρικὴν τιμὴν. Ἡ ὀρικὴ τιμὴ ἡ ὅποια ἀντιστοιχεῖ εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν καλεῖται ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης ἀπέλλου ἀραιώσεως καὶ συμβολίζεται διὰ τοῦ Λ^∞ ἢ Λ^0 .

Εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης τείνει νά λάβῃ τὴν ὀρικὴν τιμὴν εἰς προσιτὰς ἀραιώσεις. Εἰς τὰ ἀραιὰ διαλύματα αὐτῶν ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς συγκεντρώσεως ἢ τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συμπεραίνωμεν ὅτι δυνάμεθα νά εὕρωμεν τὴν ἰσοδύναμον ἀγωγιμότητα ἀπέλλου ἀραιώσεως ἑνὸς ἰσχυροῦ ἠλεκτρολύτου κατασκευάζοντες διάγραμμα μὲ τὰς τιμὰς τῆς \sqrt{C} (διὰ πολὺ ἀραιὰ διαλ.) εἰς τὸν ἄξονα τῶν τεταγμένων καὶ τὰς τιμὰς $\Lambda_{\text{ισοδ}}$ εἰς τὸν ἄξονα τῶν τεταγμένων. Προεκτείνοντες τὴν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον λαμβανομένην εὐθεῖαν μέχρι τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων, εὐρίσκομεν τὴν Λ^0 (σχ.4).

Σχ.4. Προεκβολὴ τῆς $\Lambda_{\text{ισοδ}}$ εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν δι' ἰσχυροὺς καὶ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύτας.



Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ διὰ τοὺς ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύτας, διότι εἰς αὐτοὺς ἀξαναομένης τῆς ἀραιώσεως ἀξάνεται ὁλονέν ἢ $\Delta_{\text{ισοδ.}}$ με ἀποτέλεσμα νὰ λαμβάνεται ἡ καμπύλη τοῦ Σχ. 4 ἐκ τῆς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἀμέσως ἡ Δ° . Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν ὁ προσδιορισμὸς τῆς Δ° γίνεται ὑπολογιστικῶς βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Kohlrausch.

Εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν τὰ ἰόντα ἐνὸς ἠλεκτρολύτου συμπεριφέρονται ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων ἢ ἄλλως ἢ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης ἀπείρου ἀραιώσεως εἶναι ἴση πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν ἀγωγιμοτήτων τοῦ κατιόντος καὶ ἀνιόντος.

$$\text{Ἦτοι } \Delta^{\circ} = \lambda_{+} + \lambda_{-} \quad (5)$$

$$\lambda_{+} = \text{ιοντική ἀγωγιμότης κατιόντος} \\ (\text{εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν})$$

$$\lambda_{-} = \text{ιοντική ἀγωγιμότης ἀνιόντος} \\ (\text{εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν})$$

Οὕτω διὰ τοὺς τέσσαρας ὡς κατωτέρω ἠλεκτρολύτας θὰ ἔχομεν:

$$\Delta^{\circ} \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda^{\circ} \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \lambda^{\circ} \text{H}^{+}$$

$$\Delta^{\circ} \text{CH}_3\text{COONa} = \lambda^{\circ} \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \lambda^{\circ} \text{Na}^{+}$$

$$\Delta^{\circ} \text{HCl} = \lambda^{\circ} \text{H}^{+} + \lambda^{\circ} \text{Cl}^{-}$$

$$\Delta^{\circ} \text{NaCl} = \lambda^{\circ} \text{Na}^{+} + \lambda^{\circ} \text{Cl}^{-}$$

Ἄρα ἐάν λάβωμεν τὸ ἄθροισμα

$$\Delta^{\circ} \text{CH}_3\text{COONa} + \Delta^{\circ} \text{HCl} - \Delta^{\circ} \text{NaCl} =$$

$$\lambda^{\circ} \text{CH}_3\text{COO}^{-} + \lambda^{\circ} \text{H}^{+} = \Delta^{\circ} \text{CH}_3\text{COOH}$$

δηλ. ἡ Δ° τοῦ CH_3COOH εὐρίσκεται ἐκ τοῦ ἄθροισματος τῶν Δ° τοῦ CH_3COONa καὶ HCl ἐάν ἀφαιρέσωμεν τὴν Δ° τοῦ NaCl .

Ἄλλὰ τὰ CH_3COONa , HCl , NaCl εἶναι ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται καὶ αἱ Δ° αὐτῶν δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν εὐκόλως ἐκ διαγράμματος ὡς ἐλέχθη, καὶ ἐξ αὐτῶν νὰ ὑπολογισθῆ ἡ $\Delta^{\circ} \text{CH}_3\text{COOH}$.

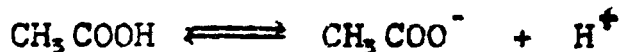
Ὁ βαθμὸς διαστάσεως ἐνὸς ἠλεκτρολύτου (φαινόμενος διὰ ἰσχυρὸν ἠλεκτρολύτην καὶ πραγματικὸς διὰ ἀσθενῆ ἠλεκτρολύτην) δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\alpha = \frac{\Delta}{\Delta^{\circ}} \quad \text{ὅπου } \Delta \text{ ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς ὠρισμένην συγκέντρωσιν αὐτοῦ.}$$



Ἐκ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως, (ὁ ὁποῖος εἰς τὴν ἀγωγιμομετρίαν καλεῖται συντελεστής ἀγωγιμότητος) οὐνόμεθα νά εὕρωμεν τὴν σταθεράν διαστάσεως ἑνὸς ἀσθενοῦς ἠλεκτρολύτου ὡς ἐξῆς:

Ἐστὼ ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ CH_3COOH . Ἐάν C ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις καὶ α ὁ βαθμὸς διαστάσεώς του



ἡ σταθερὰ διαστάσεως δίδεται ὡς γνωστὸν ἀπὸ τὴν σχέσιν

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1-\alpha) \cdot C$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C$$

Συνεπῶς $K = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$ (νόμος τῆς ἀραιώσεως τοῦ Ostwald).

Ἀντικαθιστῶντες τὸ α διὰ $\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ}$ λαμβάνομεν

$$K = \frac{\Lambda^2 C}{(\Lambda^\circ - \Lambda)\Lambda^\circ} \quad (6)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης ὑπολογίζεται ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ἀσθενοῦς ὀξέος.

Π ε ρ α μ α τ ι κ ὸ ν μ ἔ ρ ο ς

Παρασκευάζομεν ἀνά πέντε διαλύματα, συγκεντρώσεων $N/10$, $N/20$, $N/50$, $N/250$ καὶ $N/1250$, δι' ἕκαστον τῶν ἠλεκτρολυτῶν:

Χλωριούχον νάτριον, ὀξικόν νάτριον, ὑδροχλωρικόν ὀξύ καὶ ὀξικόν ὀξύ.

Ἐκαστον διάλυμα ἑνὸς ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἠλεκτρολυτῶν παρασκευάζεται ἐκ τοῦ ἀμέσως προηγουμένου του πυκνοῦ διαλύματος δι' ἀραιώσεως αὐτοῦ. Ἡ ἀραίωσις γίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νά ἐφαρμόζεται ἡ σχέση

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

ὅπου N_1 ἡ κανονικότης τοῦ πυκνοῦ διαλύματος



V_1 = ό όγκος του πυκνού διαλύματος
 N_2 = ή κανονικότης του άραιού διαλύματος
 V_2 = ό όγκος του άραιού διαλύματος

Η μέτρησης του όγκου V_1 γίνεται διά προχοΐδος έκτός
 εάν πρόκειται περί τιμής όγκου δυναμένης να μετρηθῆ
 άκριβώς διά σιφωνίου (5, 10, 20, 25, ή 50 ml).

Αφοῦ παρασκευάσωμεν τά άνωτέρω διαλύματα, μετροῦμεν
 διά του Αγωγιμομέτρου τάς άγωγιμότητας αὐτῶν, χρησι-
 μοποιοῦντες κυφελίδα γνωστῆς σταθεράς u^* καί άρχίζον-
 τες έκ του άραιότερου διαλύματος.

Σημει. Αί μετρήσεις πρέπει να γίνωνται εἰς κατά τό
 δυνατόν σταθεράν θερμοκρασίαν, διότι ή άγωγιμότης έξαρ-
 τᾶται σημαντικῶς έξ αὐτῆς. Τό ποτήριον μετά του μετρου-
 μένου διαλύματος να τίθεται έντος μεγαλύτερου περιέχον-
 τος ὕδωρ εἰς 25°C, ή έντός θερμοστάτου.

Έκ τῶν εύρεθεισῶν τιμῶν άγωγιμότητος, ὑπολογίζομεν
 τάς εἰδικάς άγωγιμότητας, έφαρμόζοντες τήν σχέσηιν

$$k = u \cdot \Lambda \quad (3)$$

όπου k = ή εἰδική άγωγιμότης εἰς mho.cm⁻¹
 Λ = ή άγωγιμότης εἰς mho
 u = ή σταθερά τῆς κυφελίδος εἰς cm⁻¹

Έν συνεχείᾳ ὑπολογίζομεν τήν ἰσοδυναμον άγωγιμότητα
 έκάστου διαλύματος έφαρμόζοντες τήν σχέσηιν (4):

$$\Lambda_{\text{ισ.}} = \frac{k \cdot 1000}{C} \quad (4)$$

όπου $\Lambda_{\text{ισ.}}$ ή ἰσοδυναμος άγωγιμότης του διαλύματος
 εἰς mho cm² gr.equiv⁻¹.

C : ή συγκέντρωσις του διαλύματος εἰς gr.equiv/lit

θέτομεν τάς τιμάς τῆς άγωγιμότητος, εἰδ. άγωγιμότη-
 τος καί ἰσοδυναμου άγωγιμότητος έκάστου ήλεκτρολύτου εἰς
 πίνακα ὡς ό Πίναξ I.

*Ζητήσατε τήν τιμήν της από τον έπιβλέποντα.



Συγκέντρωση C εἰς gr eq./lit	\sqrt{C}	Ο Ν Ο Μ Α Σ Ι Α Η Λ Ε Κ Τ Ρ Ο Λ Υ Τ Ο Υ		
		'Αγωγιμότης εἰς mho	Εἰδ. 'Αγωγιμότης εἰς mho cm ⁻¹	'Ισοδ. 'Αγωγιμότης εἰς mho cm ² gr eq ⁻¹
N/10	—	—	—	—
N/20	—	—	—	—
N/50	—	—	—	—
N/250	—	—	—	—
N/1250	—	—	—	—
N/6250	—	—	—	—

'Ισοδύναμος ἀγωγιμότης ἁπείρου ἀραιώσεως $\Lambda^{\circ} =$

Καταρτίζομεν διαγράμματα δεικνύοντα τὴν ἰσοδύναμον ἀγωγιμότητα ἑκάστου ἠλεκτρολύτου, συναρτήσει τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς συγκεντώσεως αὐτοῦ.

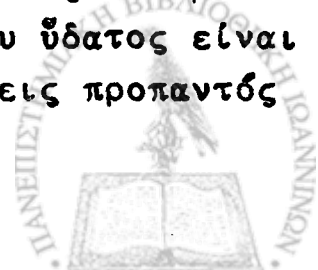
Ἐκ τοῦ διαγράμματος ἑκάστου ὑπολογίζομεν τὰς $\Lambda^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, $\Lambda^{\circ}_{\text{HCl}}$, $\Lambda^{\circ}_{\text{NaCl}}$ καὶ ἐξ αὐτῶν τὴν $\Lambda^{\circ}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Ἰπολογίζομεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως (6) τὴν σταθερὰν διαστάσεως τοῦ CH_3COOH , εἰς ὅλας τὰς τιμὰς τῆς C.

Ἡ ἐκ τῆς Βιβλιογραφίας τιμὴ εἶναι $K_{25}^{\circ}\text{C} = 1,8 \times 10^{-5}$.

Ὡς εἶναι προφανές τὸ ὕδωρ τῆς ἀραιώσεως ὡς καὶ τὰ χρησιμοποιούμενα σκεύη πρέπει νὰ εἶναι ἐπιμελῶς καθαρὰ.

Αἱ ἀκαθαρσαὶ τοῦ συνήθους ἀπεσταγμένου ὕδατος εἶναι δυνατόν νὰ ἐπηρεάσουν σημαντικῶς τὰς μετρήσεις προπαντὸς εἰς τὰ ἄλλα ἀραιὰ διαλύματα.



ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΟΝ

ΜΕΤΡΗΣΙΣ: Συνδέομεν τὸ ὄργανον μέ πηγὴν 220 V.A.C.

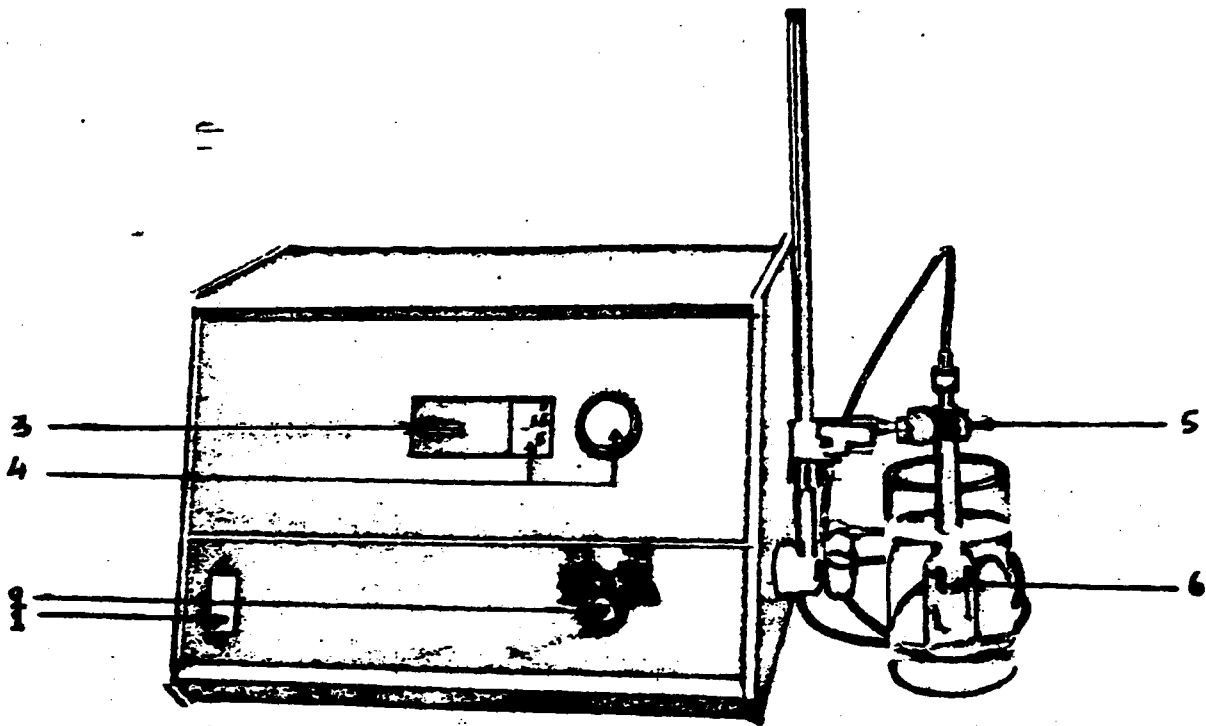
2. Ἐκπλύνομεν καλῶς τὴν κυφελίδα ἀγωγιμότητος μέ ὕδωρ καί κατόπιν μέ ἓν μέρος τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος καί βυθίζομεν ταύτην εἰς τὸ διάλυμα, τὸ ὁποῖον θέτομεν ἐντὸς ἐνὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 100 cc ἢ 150 cc καί τοῦτο ἐντὸς θερμοστάτου.

3. Ὄταν ὁ κύριος διακόπτης (1) εἶναι κλειστός, δηλαδή εὕρεσκειται εἰς τὸ 0, τότε ὁ δείκτης τοῦ μηδενός (3), ἀποτελούμενος ἐκ δύο κατὰ κορυφὴν ἐρυθροῦ χρώματος γωνίας, τέμνεται ἐκ τῆς μαύρης γραμμῆς τῆς ὀθόνης ἀκριβῶς εἰς τὴν κορυφὴν τῶν γωνιῶν.

4. Τοποθετοῦμεν τὸ ποτενσιόμετρον ἰσορροπίας (4) εἰς τὴν ἔνδειξιν 1 τῆς κλίμακος ἀναγνώσεων καί τὸν ἐπιλογέα περιοχῆς ἀγωγιμότητος (2) εἰς τὴν περιοχὴν 1 κάτωθεν τῆς ἐνδείξεως μS ($1S = 1Siemens = 1mho$). Γυρίζομεν τὸν κύριον διακόπτην (1) εἰς τὸ I. Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ δείκτης τοῦ μηδενός (3) μετατοπίζεται πρὸς τὰ ἄνω καί ἡ μαύρη γραμμὴ τῆς ὀθόνης τέμνει τὴν κάτω γωνίαν. Στρέφομεν τότε τὸν διακόπτην (2) πρὸς μεγαλυτέρας περιοχῆς ἀγωγιμότητος, ἕως ὅτου διὰ περιοχὴν τινὰ ὁ δείκτης τοῦ μηδενός μετατοπισθῆ πλεον πρὸς τὰ κάτω. Τότε τοποθετοῦμεν ὀριστικῶς τὸν διακόπτην (2) εἰς τὴν προηγουμένην περιοχὴν καί στρέφομεν τὸ ποτενσιόμετρον πρὸς μεγαλυτέρας τιμᾶς, ὥσπου ὁ δείκτης τοῦ μηδενός (3) νὰ τέμνεται ἐκ τῆς μαύρης γραμμῆς τῆς ὀθόνης εἰς τὴν κορυφὴν τῶν γωνιῶν του. Κλείομεν τὸν κύριον διακόπτην (1) καί ἀναγινώσκομεν ἐπὶ τῆς κλίμακος ἀναγνώσεως τὴν ἔνδειξιν.

5. Τὴν ἔνδειξιν ταύτην πολλαπλασιάζομεν μέ τὸν ἀριθμὸν τῆς περιοχῆς ποῦ δεικνύει ὁ διακόπτης (2) καί εὕρισκομεν τὴν ἀγωγιμότητα τοῦ διαλύματος εἰς μS ἢ mS , ἀναλόγως τοῦ ἂν ἡ περιοχὴ ποῦ δεικνύει ὁ διακόπτης (2) εὕρεσκειται κάτωθεν τῆς ἐνδείξεως μS ἢ mS ($1\mu S = 10^{-6} Ohm^{-1} = 10^{-6} mho$ καί $1mS = 10^{-3} mho$. Δηλαδή $1mS = 10^3 \mu S$). Ἐκπλύνομεν καί συνεχίζομεν ὁμοίως διὰ τὰς ἄλλας μετρήσεις.





1. Κύριος διακόπτης.
2. Έπιλογεύς περιοχής αγωγιμότητας.
3. Δείκτης τοῦ μηδενός.
4. Ποτενσιόμετρον ἰσοροπίας μετὰ κλίμακος ἀναγνώσεων.
5. Κοίλωμα τοποθετήσεως κυφελίδος.
6. Κυφελίς.

Όριακαλ ιοντικαλ άγωγιμοδτητες (λ_+ καλ λ_-)
εις 25° C (εις mho-cm²/equiv)

Κατιόντα	λ_+				
Ag ⁺	61.9	Zn ⁺⁺	52.8	I ⁻	76.8
Al ⁺⁺⁺	61	NH ₄ ⁺	73.5	IO ₃ ⁻	40.5
Ba ⁺⁺	63.9	CH ₃ NH ₃ ⁺	58.3	IO ₄ ⁻	54.5
Ca ⁺⁺	59.5	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	47.2	NO ₂ ⁻	71.8
Cd ⁺⁺	54	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51.5	NO ₃ ⁻	71.4
Ce ⁺⁺⁺	70	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	42.0	OH ⁻	198.6
Co ⁺⁺	53	Ανιόντα	λ_-	PO ₄ ⁻⁻⁻	69.0
Cr ⁺⁺⁺	67	Br ⁻	78.1	SCN ⁻	66
Cu ⁺⁺	55	BrO ₃ ⁻	55.8	SO ₃ ⁻	79.9
Fe ⁺⁺	54	Cl ⁻	76.35	SO ₄ ⁻	80.0
Fe ⁺⁺⁺	68	ClO ₃ ⁻	54.6	CH ₃ COO ⁻	40.9
H ⁺	349.82	ClO ₄ ⁻	67.9	C ₆ H ₅ COO ⁻	32.4
Hg ⁺⁺	53	CN ⁻	78	(CH ₂ Cl)COO ⁻	39.7
K ⁺	73.5	CO ₃ ⁻	72	Κιτρικα	70.2
Li ⁺	38.69	CrO ₄ ⁻	85	Μυρμηκικα	54.6
Mg ⁺⁺	53.06	F ⁻	54.4	HOOC-COO ⁻	40.2
Mn ⁺⁺	53.5	Fe(CN) ₆ ⁻⁻⁻	111	COO.COU ⁻	74.2
Na ⁺	50.11	HCO ₃ ⁻	44.5	Σαλικυλικα	36
Ni ⁺⁺	50	HPO ₄ ⁻	57	Τρυγικα	64
Pb ⁺⁺	71	HS ⁻	65	CCl ₃ COU ⁻	36.6
		HSO ₄ ⁻	50		



78. ΝΟΜΟΙ ΤΟΥ FARADAY. ΚΟΥΛΟΜΜΕΤΡΟΝ

Μεταλλικοί άγωγοί και ήλεκτρολύται: 'Από ήλεκτρικῆς άπόψεως τά σώματα τά διακρίνομεν εἰς καλοῦς και κακοῦς άγωγοῦς τοῦ ήλεκτρισμοῦ, ἢ ἄλλως εἰς άγωγοῦς και μονωτικὰ.

Τοῦς άγωγοῦς πάλιν, τά σώματα δηλ. τά όποῖα έπιτρέπουν δι' αὐτῶν τήν δίοδον τοῦ ήλεκτρικοῦ ρεύματος, τοῦς διακρίνομεν εἰς δύο εἶδη:

'Αγωγοί πρώτου εἶδους εἶναι τά μέταλλα, ὁ άνθραξ και γενικῶς τά σώματα τά όποῖα οὔδεμιαν ἄλλοίωσιν ὑφίστανται ὅταν δι' αὐτῶν διέρχεται ήλεκτρικόν ρεύμα.

'Αγωγοί δευτέρου εἶδους εἶναι γενικῶς αἱ οὐσαι αἱ όποῖαι άποσυν- τρέθενται ὅταν δι' αὐτῶν διέρχεται ήλεκτρικόν ρεύμα. Τοιοῦτοι άγωγοί εἶναι τά ὑδατικά διαλύματα ὡς έπλοης και τά τήγματα ὀξέων, βάσεων και ἁλμάτων. Διά τοῦτο ὡς γνωστόν αἱ οὐσαι αὐταί ὀνομάζονται και ήλεκτρο- λύται.

'Ενδιάμεσον θέσιν μεταξὺ καλῶν και κακῶν άγωγῶν, ὡς πρὸς τήν εἰδι- κήν άγωγιμότητα, καταλαμβάνουν στερεά τινά σώματα ὡς τό πυρίτιον, τό γερμάνιον κλπ. τά όποῖα ὀνομάζονται ήμιαγωγοί και τά όποῖα παρουσιάζουν ἄν ἔνδιαφερούσας ιδιότητες. 'Αλλ' ἔδῶ μᾶς ἔνδιαφέρουν μόνον οἱ ήλεκτρολύται.

Ηλεκτρόλυσις: 'Εν γενικαῖς γραμμαῖς ήλεκτρόλυσις εἶναι ἡ ἐξῆς ἔργασία: 'Εντός τοῦ ὑγροῦ τό όποῖον θέλομεν νά ήλεκτρολύσωμεν και τό όποῖον συνήθως εἶναι ἕνα ὑδατικόν διάλυμα ἢ, σπανιώτερον, τετηγμένον ἄλας, βυθίζομεν τά ἄκρα δύο ήλεκτροδῶν ἢτοι ἔλασμάτων ἢ ράβδων. Τό ὑλικόν ἐκ τοῦ όποῦ εἶναι κατασκευασμένα τά ήλεκτρόδια ἔξαρτάται ἐκ τῆς συστάσεως τοῦ ήλεκτρολυομένου ὑγροῦ, συνήθως δέ εἶναι ἔν μέταλλοι (χαλῖος, νικέλιον, λευκόχρυσος κλπ.) ἢ συμπαγῆς άνθραξ, ὡς τά γνωστά ράβδια άνθρακος τά συνιστῶντα τόν θετικόν πόλον τῶν ξηρῶν ήλεκτρικῶν στοιχείων. Τά ἐκτός τοῦ διαλύματος ἄκρα τῶν ήλεκτροδῶν τά συνδέομεν, διά δύο συρμάτων, μέ τοῦς πόλους μιᾶς πηγῆς συνεχοῦς ρεύματος, ὡς πχ. συσσωρευτοῦ (κ. μπαταρίας).

Τότε παρατηροῦμεν ὅτι ἐφ' ὅσον διέρχεται τό ρεύμα διά μέσου τοῦ ήλεκτρολυομένου ὑγροῦ, τοῦτο ὑφίσταται πάντοτε κάποιαν χημικήν ἄλλοίω- σιν. Ἐμφανίζονται δηλ. εἰς τά ήλεκτρόδια νέα σώματα, τά όποῖα εἶναι προϊόντα διασπάσεως εἴτε τοῦ ήλεκτρολύτου ἢ τοῦ ὕδατος. Εἰς τό ἄρνητι- κόν ήλεκτρόδιον, τό όποῖον ὀνομάζεται κάθοδος, ἔμφανίζονται τά χαρακτη- ριζόμενα ὡς ήλεκτροθετικά στοιχεῖα, εἰς δέ τό θετικόν, τήν ὀνομαζομένην ἄνοδον, τά ήλεκτραρνητικά.

Νόμοι τοῦ Faraday: 'Ο Άγγλος φυσικοχημικός Faraday ἔμελέτησε πρῶτος συστηματικῶς τά φαινόμενα τῆς ήλεκτρολύσεως και συνήγαγε τά κά- τωθι πορίσματα, τά όποῖα εἶναι γνωστά ὡς νόμοι αὐτοῦ:

1. Τά προϊόντα τῆς ήλεκτρολύσεως ἔμφανίζονται πάντοτε ἐπὶ τῶν ήλεκτροδῶν και ὄχι εἰς ἄλλο τι σημεῖον τῆς συσκευῆς.



2. Ἡ ποσότης τῶν ἐμφανιζομένων ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων οὐσιῶν εἶναι ἀνάλογος τῆς συνολικῆς διελευθούσης ἠλεκτρικῆς ποσότητος καὶ μόνον αὐτῆς. Ἡ δὲ ἠλεκτρικὴ ποσότης (εἰς coulomb) εὕρεσκειται, ὡς γνωστόν, ἐάν πολλαπλασιάσωμεν τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος (εἰς ampere) ἐπὶ τὸν χρόνον τῆς ἠλεκτρολύσεως (εἰς sec).

3. Ἡ αὐτὴ ἠλεκτρικὴ ποσότης διαβιβαζομένη διὰ διαφόρων ἠλεκτρολυτῶν προκαλεῖ τὴν ἀπόθεσιν ἐπὶ ὅλων τῶν ἠλεκτροδίων τῶν ποσοτήτων ἐξ ἐκάστης οὐσίας, ὥστε αὗται νὰ εἶναι μετὰ τῶν χημικῶς ἰσοδύναμοι.

Ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ 3ου νόμου, διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ἐπὶ ἑνὸς ἠλεκτροδίου ποσότης ἴση πρὸς τὸ γραμμοῖσοδύναμον ὀξείδησις οὐσίας ἀπαιτεῖται νὰ διέλθῃ διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου μία ὠρισμένη ποσότης ἠλεκτρισμοῦ. Ἡ ποσότης αὕτη ὀνομάζεται σταθερὰ τοῦ Faraday καὶ εἶναι $F=96487$ coulomb ἀνά γραμμοῖσοδύναμον. Ἐν ρεῦμα ἑντάσεως ἑνὸς ampere ἀπαιτοῦνται 26 ὥραι, 48' καὶ 7" (ἧτοι 96487 sec) διὰ νὰ διέλθουν διὰ τοῦ κυκλώματος 96487 coulomb.

Ἰόντα Διὰ νὰ ἐρμηνεύσῃ τὰ φαινόμενα τῆς ἠλεκτρολύσεως ὁ Faraday ἐσκέφθη ὅτι κατὰ τὴν ὁδὸν τοῦ ρεύματος διὰ τῶν ἠλεκτρολυτῶν συμβαίνει μετακίνησις ὕλης, ἡ ὁποία συσσωρεύεται εἰς τὰ ἠλεκτρόδια. Τὸ μῦρον τῶν ἠλεκτρολυτῶν κατὰ τὸν Faraday συνίσταται ἐκ δύο τμημάτων (ἀτόμων ἢ ριζῶν), ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἓν εἶναι φορτισμένον διὰ θετικοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου καὶ τὸ ἕτερον δι' ἀρνητικοῦ. Ταῦτα κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν κινουῦνται, τὰ μὲν θετικὰ πρὸς τὸν ἀρνητικὸν πόλον τὰ δὲ ἀρνητικὰ πρὸς τὸν θετικόν. Διὰ τοῦτο τὰ ἠλεκτρικῶς φορτισμένα ταῦτα ἄτομα ἢ ριζαὶ ὁ Faraday τὰ ὠνόμασεν ἰόντα καὶ τὰ μὲν θετικὰ κατιόντα τὰ δὲ ἀρνητικὰ ἀνιόντα.

Θεωρία ἠλεκτρολυτικῆς διαστίξεως Ἐν συνεχείᾳ ὁ Arrhenius, στηριζόμενος καὶ ἐπὶ ἄλλων φαινομένων, διετύπωσε τὴν θεωρίαν ὅτι τὰ μόρια τῶν ἠλεκτρολυτῶν εὐθὺς ὡς διαλυθοῦν εἰς τὸ ὕδωρ χωρίζονται εἰς τὰ ἰόντα των, τὰ ὁποῖα περιφέρονται πλέον ἀνεξαρτήτως, κινούμενα ἀκανόνιστως ἐντὸς τοῦ διαλύματος. Ὅστε ἡ ἠλεκτρολύσις ὄχι προκλεῖ τὴν διάσπασιν τῶν μορίων τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἀλλ' ἀπλοῦν προσανατολισμὸν τῆς κινήσεως τῶν ἤδη ὑπαρχόντων ἰόντων.

Κουλόμμετρα Τὰ δοχεῖα ἐντὸς τῶν ὁποίων γίνονται αἱ ἠλεκτρολύσεις εἰς τὸ Ἔργαστήριον καὶ εἰς τὴν Βιομηχανίαν ἔχουν πολλὰ καὶ διάφορα μεγέθη καὶ σχήματα, προσηρμοσμένα ἐκάστοτε εἰς τὰς εἰδικὰς ἀπαιτήσεις τῆς συγκεκριμένης περιπτώσεως.

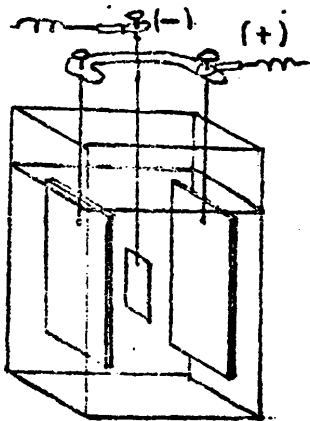
Βολτάμετρα ἢ, συνηθέστερον, Κουλόμμετρα ὀνομάζονται ἐκεῖνα τὰ ἠλεκτρολυτικὰ δοχεῖα εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατόν νὰ μετρηθοῦν μὲ ἀκρίβειαν κατ' ὄγκον ἢ κατὰ βάρος αἱ ἀποτιθέμεναι οὐσίαι εἰς τὰ ἠλεκτρόδια των ἢ τουλάχιστον εἰς ἓν ἐκ τῶν δύο ἠλεκτροδίων.



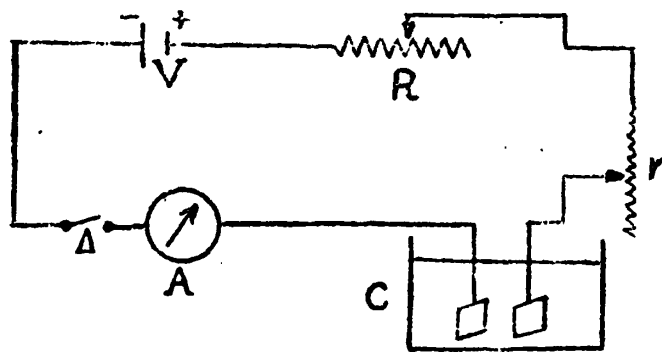
Συμφώνως πρὸς τὸν ἐυτέρων νόμον τοῦ Faraday, ἐκ τῆς μάζης τῆς ἀποτιθεμένης εἰς ἓν ἠλεκτρόδιον οὐσίας κατὰ τὴν διάσκεϊαν μιᾶς ἠλεκτρολύσεως καὶ ἐκ τοῦ γνωστοῦ γραμμοῖσοδυνάμου τῆς, ὑπολογίζομεν τὴν συνολικῶς διεληθοῦσαν διὰ τοῦ κυκλώματος ποσότητα ἠλεκτρικοῦ φορτίου εἰς coulomb. Αὕτη δὲ εἶναι καὶ ἡ χρῆσις τῶν κουλομμέτρων.

Κουλόμμετρον χαλκοῦ. Εἶναι τὸ συνηθέστερον χρησιμοποιούμενον κουλόμμετρον λόγῳ τῆς ἀπλότητός του: Ἐντὸς ὑαλίνου παραλληλεπιπέδου δοχείου (σχ. 1) φέρεται ὑδατικὸν διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ. Ἐντὸς αὐτοῦ βυθίζονται τρεῖς πλάκες ἐκ χαλκοῦ ἀνηρτημέναι διὰ συρμάτων ἐπίσης ἐκ χαλκοῦ, τὰ ἄνω ἄκρα τῶν ὁποίων διερχόμενα διὰ καταλλήλων ὀπῶν τοῦ καλύμματος τοῦ δοχείου ἐξέχουν ἄνωθεν αὐτοῦ. Ἡ μεσαία ἐκ τῶν τριῶν πλακῶν εἶναι λεπτή καὶ ἀποτελεῖ τὴν καθόδον (-). Αὕτη μετὰ τοῦ στελέχους τῆς δύναται νὰ ἀφαιρεθῆ, νὰ καθαρισθῆ, νὰ ζυγισθῆ καὶ νὰ ἐπαποθετηθῆ. Αἱ ἄλλαι δύο πλάκες ἐκατέρωθεν τῆς καθόδου εἶναι παχεῖαι καὶ ἀποτελοῦν τὴν ἀνοδον (+). Ἐξωτερικῶς τὰ ἄκρα τῶν στελεχῶν τῶν εἶναι βραχυκυκλωμένα διὰ παχέος σύρματος ἢ ἐλάσματος.

Βεβαίως τὸ κουλόμμετρον δύναται νὰ λειτουργήσῃ μὲ μιαν ἀνοδον. Ἄλλὰ ἡ τοποθέτησις δύο ἀνόδων προκαλεῖ ὁμαλωτέραν ἀπόθεσιν τοῦ πρὸς ζύγισιν χαλκοῦ ἐκ ἁμφοτέρων τῶν πλευρῶν τῆς καθόδου.



Σχ. 1. Κουλόμμετρον χαλκοῦ



Σχ. 2. Ἀπλοῦν κῶλωμα βαθμολογίας ἀμπερομέτρου διὰ κουλομέτρου.

Τὸ διάλυμα τὸ ὁποῖον εἰσάγωμεν εἰς τὸ κουλόμμετρον παρασκευάζεται ὡς ἑξῆς:

- 150 g κρυσταλλικοῦ θειικοῦ χαλκοῦ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- 50 g θειικοῦ ὀξέος
- 50 g οἶνοπνεύματος
- 1.000 g ὕδατος ἀπεσταγμένου

Τὸ κουλόμμετρον ἀργύρου εἶναι ἀνάλογον μὲ τὸ τοῦ χαλκοῦ, ἀλλὰ τὸ τὸ ὑλικόν τῶν ἠλεκτροδῶν του εἶναι βέβαια καθαρὸς ἄργυρος καὶ τὸ λου-
τρον ὑδατικόν διάλυμα νιτρικοῦ ἄργύρου 15%.

Ἐλεγχος ἀκριβείας ἀμπερομέτρου: Ἐάν συνδέσωμεν ἐν σειρᾷ τὸ ὑπὸ ἔλεγχον ἀμπερόμετρον, A, μετὰ τοῦ κουλομέτρου, C, (σχ. 2) καὶ μετρή-
σωμεν τὸν χρόνον τῆς κυκλοφορίας τοῦ ρεύματος διὰ ἀκριβοῦς χρονομέτρου
μεταξὺ κλεισίματος καὶ ἀνοίγματος τοῦ διακόπτου Δ, θὰ ἔχωμεν:

$$Q(\text{coul}) = i(\text{Amp}) \cdot t(\text{sec}) = 2F \cdot m / 63,54$$

ἤτοι
$$i = \frac{2Fm}{63,54 \cdot t}$$

ὅπου 63,54 τὸ ἀτ.βάρος τοῦ χαλκοῦ, 2 τὸ σθένος τῶν ἰόντων Cu^{++} , F ἡ σταθερὰ τοῦ Faraday καὶ m ἡ μάζα τοῦ Cu εἰς gr ἡ ἀποτεθεῖσα ἐπὶ τῆς καθόδου τοῦ κουλομέτρου

Διὰ τὴν ἀκριβὴν ὁμαλίαν ἢ ἀποθροσύνην τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς καθόδου τοῦ κουλομέτρου ἡ ἔντασις πρέπει νὰ μὴ ὑπερβαίνει μίαν ὀριακὴν τιμὴν. Ἡ ὀριακὴ αὕτη τιμὴ τῆς ἐντάσεως ἐξαρτᾶται φυσικὰ καὶ ἀπὸ τὸ



έμβαδόν τῆς ἐπιφανείας τῆς καθόδου καὶ εἶναι ἀνάλογος αὐτοῦ. Δηλ. σημασίαν ἔχει ἡ λεγομένη πυκνότης ρεύματος, ἡ ὁποία ὀρίζεται ὡς ὁ λόγος

$$d = \frac{i}{S}$$

τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, i , διὰ τοῦ ἔμβαδου S τῆς ἐπιφανείας ἡ ὁποία μᾶς ἐνδιαφέρει (ἐνταῦθα τῆς καθόδου).

Ἐάν εἰς τὸ ὡς ἄνω κουλόμμετρον χαλκοῦ ἡ πυκνότης ρεύματος ἐπὶ τῆς καθόδου ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν $d = 5 \text{ mA/cm}^2$, ὁ ἀποτιθέμενος ἐπ' αὐτῆς χαλκός ὑπὸ μορφήν σπογγώδη δέν προσκολλᾶται καλῶς καὶ, ἐάν καταπέση, ἐκφεύγει τῆς ζυγίσεως ὅποτε ἡ μέτρησις δέν εἶναι ἀκριβής. Ἐάν ὅμως ἡ πυκνότης ρεύματος διατηρηθῇ εἰς χαμηλὰς τιμὰς ἡ ἐπιφάνεια τῆς καθόδου ἐπικαλύπτεται βραδέως ὑπὸ συμπαγοῦς στρώματος κρυσταλλικοῦ καὶ καθαρωτάτου Cu.

Τὸ κύκλωμα περιλαμβάνει ἐν σειρά ἄ δύο μεταβλητὰς ἀντιστάσεις R καὶ r διὰ τὴν ρύθμισιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος i . Ἡ ρύθμισις γίνεται χονδρικῶς μὲν διὰ τῆς R καὶ λεπτομερῶς διὰ τῆς r .

Ὁδηγία: Συνδέσατε τὸ πρὸς βαθμολόγησιν μιλλιαμπερόμετρον καὶ τὰ λοιπὰ μέρη τοῦ κυκλώματος κατὰ τὸ σχῆμα 2. Τὸ ἔμβαδόν τῆς ἐπιφανείας τῆς καθόδου ἡ ὁποία θὰ τοποθετηθῇ εἰς τὸ κουλόμμετρον ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς κλίμακος τοῦ μιλλιαμπερομέτρου, διότι ἡ ἐπὶ τῆς καθόδου πυκνότης ρεύματος δέν πρέπει νὰ ὑπερβαίνει σημαντικῶς τὴν τιμὴν 5 mA/cm^2 . Οὕτως, ἐάν ἔχωμεν π.χ. κάθοδον ἐξ ἐλάσματος $5 \times 5 = 25 \text{ cm}^2$, δηλ. συνολικῆς ἐπιφανείας 50 cm^2 , τὸ ρεῦμα δέν πρέπει νὰ ὑπερβῇ τὴν τιμὴν $i = 250 \text{ mA}$ καὶ, ἐπομένως, δυνάμεθα νὰ βαθμολογήσωμεν μιλλιαμπερόμετρα μὲ κλίμακα μέχρι 250 mA . Βεβαίως διὰ τοῦ αὐτοῦ κυκλώματος δυνάμεθα νὰ βαθμολογήσωμεν καὶ μεγαλύτερας κλίμακος ὄργανα π.χ. 500 mA ἐλέγχοντες τὴν ἀκρίβειαν τῆς ἡμισείας ἐνδείξεώς του.

Ἀφοῦ τοποθετήσωμεν τὴν ἐπιλεγείσαν κάθοδον εἰς τὸ κουλόμμετρον, κλειόμεν τὸν διακόπτην, Δ , φέρομεν τὴν (λεπτὴν) ἀντίστασιν r περὶ τὸ μέσον αὐτῆς καὶ διὰ τῆς R ρυθμιζομεν ὥστε ἡ ἐντασις τοῦ ρεύματος νὰ λάβῃ μίαν σταθερὰν τιμὴν πλησίον τῆς προϋπολογισθείσης. Κατόπιν διὰ τῆς r ἐπιτυχάνομεν καλύτεραν προσέγγισιν πρὸς τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν τῆς i . Ἀφοῦ βεβαιωθοῦμεν ὅτι ἡ τιμὴ αὕτη τῆς i παραμένει σταθερὰ, διακόπτομεν τὸ κύκλωμα, καὶ χωρὶς νὰ πειραξώμεν τὰς ρυθμιστικὰς ἀντιστάσεις, ἀφαιροῦμεν τὴν κάθοδον, τὴν ἐκπλύνομεν καλῶς διὰ τοῦ ὕδροβολέως, διαβρέχομεν τὴν ἐπιφάνειάν της μὲ ὀλίγας σταγόνας καθαροῦ οἰνοπνεύματος διὰ νὰ στεγνώσῃ, καὶ τὴν ζυγίζομεν εἰς ἀναλυτικὸν ζυγόν.

Κατόπιν ἐπανατοποθετοῦμεν τὴν κάθοδον εἰς τὸ κουλόμμετρον. Κλειόμεν τὸν διακόπτην Δ , ἐνῶ συγχρόνως θέτομεν εἰς κίνησιν ἀκριβὲς χρονόμετρον. Ἐν συνεχείᾳ καὶ ἐπὶ μίαν περίπου ὥραν παρακολουθοῦμεν τὴν ἐνδειξιν, i , τοῦ μιλλιαμπερομέτρου καὶ ἐάν αὕτη ἀποκλίνῃ ἀπὸ τὴν καθωρισθεῖσαν τιμὴν, τὴν ἐπαναφέρομεν διὰ τῆς λεπτῆς ρυθμίσεως (r).

Μετὰ πάροδον ἐπαρκοῦς χρόνου (περ. 1h) διακόπτομεν τὸ κύκλωμα διὰ τοῦ Δ , ἐνῶ συγχρόνως διακόπτομεν καὶ τὸ χρονόμετρον. Ἐξάγομεν τὴν κάθο-



δον ἐκ τοῦ κουλομέτρου, τὴν ἐκπλύνομεν καλῶς διὰ ρεύματος ὕδατος, τὴν ξηραίνομεν ὡς καὶ προηγουμένως δι' ὀλίγου οἴνοπνεύματος, καὶ τὴν ζυγίζομεν.

Ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν δύο ζυγίσεων ἔχομεν τὴν μάζαν π τοῦ ἀποτεθέντος Cu εἰς γραμμάρια καὶ ἐξ αὐτῆς καὶ τοῦ χρόνου t εἰς sec ὑπολογίζομεν τὴν πραγματικὴν τιμὴν τῆς ἐντάσεως i_0 . Ἐάν ἡ ἔνδειξις τοῦ ὄργανου, i , κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως διαφέρει τῆς i_0 , ὑπολογίζομεν ἕνα συντελεστὴν διορθώσεως τῶν ἐνδείξεων τοῦ ὄργανου, c :

$$c = \frac{i_0}{i}$$

Ἔίναι προφανές ὅτι κατόπιν αἱ ἐκάστοτε ἐνδείξεις τοῦ ὄργανου πρέπει νὰ πολλαπλασιάζωνται ἐπὶ αὐτὸν τὸν συντελεστὴν



75. ΑΡΙΘΜΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Ἀριθμὸς μεταφορᾶς: Ὅπως εἶναι γνωστὸν, κατὰ τὴν θεωρίαν τῆς λεκτρολυτικῆς διαστάσεως τὰ ἰόντα εὕρισκόμενα ἐντὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου μεταξὺ ἀνόδου καὶ καθόδου κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς ἠλεκτρολύσεως ροσανατολίζουν τὴν (πρῶην ἄτακτον) κίνησιν των παραλλήλως πρὸς τὰς υναμικὰς γραμμὰς τοῦ πεδίου, καὶ τὰ μὲν κατιόντα ὀδεύουν πρὸς τὴν κά-
οδον τὰ δὲ ἀνιόντα πρὸς τὴν ἀνοδον. Μόλις πλησιάσουν ὁ εἰς τὰ ἠλεκτρο-
δια ἐκφορτίζονται, καὶ τὰ μὲν ἀνιόντα ἀποβάλλουν ἠλεκτρόνια ἐπὶ τῆς
νόδου, τὰ δὲ κατιόντα παραλαμβάνουν ἠλεκτρόνια ἀπὸ τὴν κάθοδον. Οὕτως
ὁ δόδος τοῦ ρεύματος διὰ μέσου τοῦ ἠλεκτρολύτου δύναται νὰ πραγματο-
ποιηθῇ διὰ τῆς κινήσεως εἴτε τῶν κατιόντων εἴτε τῶν ἀνιόντων, συνήθως
μὴ ἀμφοτέρων.

Αἱ μετακινήσεις αὐταὶ τῶν ἰόντων ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττω-
σιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τοὺς χώρους παρὰ τὰ ἠλεκτρο-
δια καὶ μάλιστα ὄχι ἴσην εἰς ἀμφοτέρους.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐμελετήθη ὑπὸ τοῦ W. Hittorf, ὁ ὁποῖος τό
υνεσχέτισεν μὲ τὴν διάφορον ταχύτητα ὀδεύσεως ἀνιόντων καὶ κατιόν-
των πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ἠλεκτροδια.

Δι' ἐφαρμογῆς ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐπὶ διαλύματος ἠλεκτρολύτου
τὰ ἰόντα ἄρχονται κινούμενα πρὸς τὰ ἀντίστοιχα ἠλεκτροδια καὶ ἐν-
τὸς ὀλίγου ἀποκτοῦν ὀρισκὴν ταχύτητα, ὡς ἐκ τῆς ἀντισταθμίσεως τῆς
δυνάμεως τοῦ πεδίου ὑπὸ τῆς δυνάμεως τριβῆς.

Ὡς εὐκίνησια ἰόντων ὀρίζεται ἡ ὀρισκὴ ταχύτης εἰς cm/sec, τὴν
ὀποῖαν ἀποκτοῦν τὰ ἰόντα ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐντά-
σεως 1 Volt/cm, καὶ εἶναι ἀνάλογος τοῦ ρεύματος τοῦ φερομένου ὑπὸ
τῶν ἐν λόγῳ ἰόντων.

Τὸ φαινόμενον παρίσταται, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, εἰς τὸ σχ. 1,
ὀπου ὑποτίθεται ὅτι διάλυμα περιέχον τὸν ἠλεκτρολύτην MX μὲ τὰ ἰ-
όντα M^+ καὶ X^- , ὑποβάλλεται εἰς ἠλεκτρολύσιν μεταξὺ τῶν σημειου-
μένων δεξιὰ καὶ ἀριστερά ἠλεκτροδίων + καὶ -. Ὁ χῶρος τὸν ὀποῖ-
ον κατέχει τὸ διάλυμα ὑποτίθεται ὅτι χωρίζεται διὰ δύο νοητῶν ἐ-

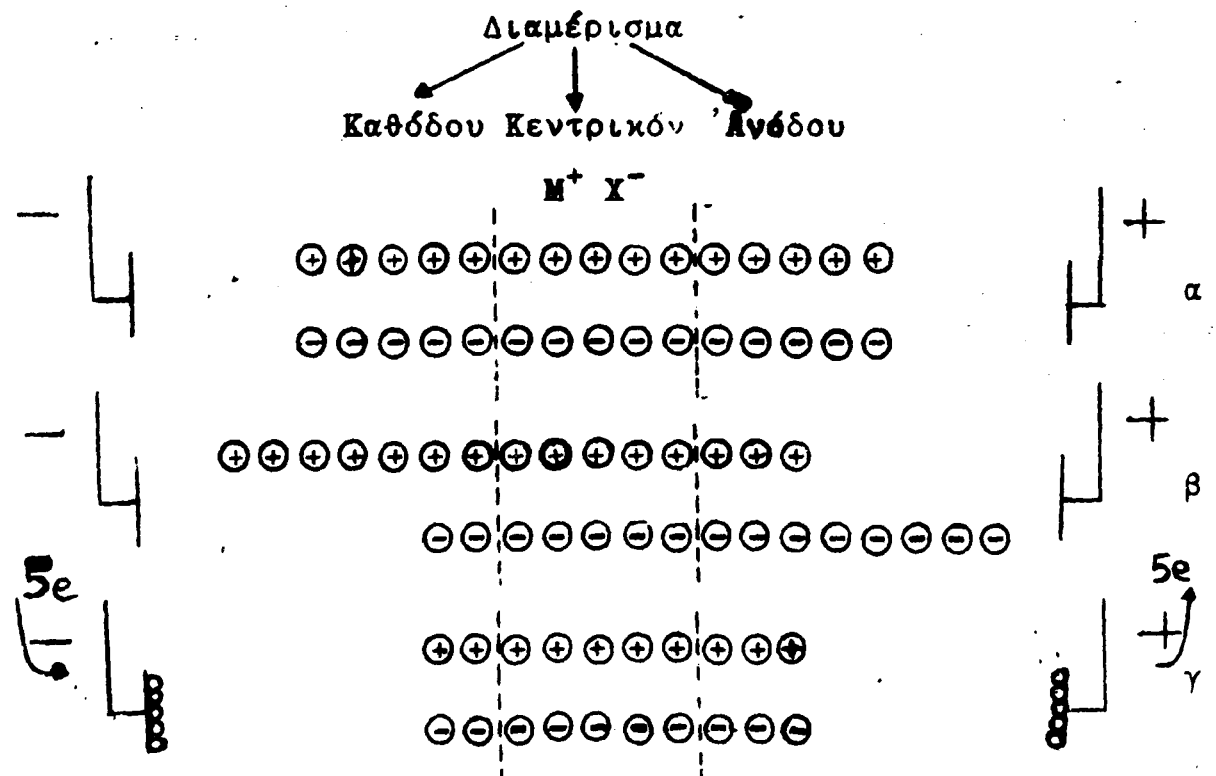


πιφανειῶν εἰς τρία διαμερίσματα. Πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ἠλεκτρολύσεως ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι παντοῦ ἡ αὐτὴ (1, α).

Εἰς τὸ σχ. 1 ὑποτίθεται ὅτι ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος, εἶναι μικροτέρα καὶ συγκεκριμένως τὰ 2/3 τῆς τοῦ ἀνιόντος, u_-

Δηλ.
$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3} \quad (4)$$

Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρολύσεως (σχ. 1, β) ὅλα τὰ ὄντα κινουῦνται πρὸς τὸ ἑτερόσημον ἠλεκτρόδιον, ἀλλὰ ὄχι μετ' αὐτὴν ταχύτητα. Εἰς ἓν ἀρκούντως μικρὸν χρονικὸν διάστημα κατὰ τὸ ὁποῖον τὰ κατιόντα ἔχουν μετακινηθῆ ἔστω κατὰ δύο "θέσεις", πρὸς τὰ ἀριστερά, τὰ ἀνιόντα ἀναλόγως θὰ πρέπη νὰ μετακινηθοῦ



3MX 2MX
"Ελλειμμα"

$q = 5e, \quad \frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3},$

$t_+ = \frac{2}{5}$

$t_- = \frac{3}{5}$

Σχῆμα 1



κατά τρεῖς "θέσεις" πρὸς τὰ δεξιὰ, λόγω τῆς σχέσεως (4). Οὕτως ὅμως συσσωρεύονται 5 κατιόντα M^+ παρὰ τὴν κάθοδον καὶ 5 ἀνιόντα X^- παρὰ τὴν ἀνόδον, τὰ ὁποῖα ἀσφαλῶς ἀποφορτίζονται ἀμέσως, διὰ μετακινήσεως 5 ἠλεκτρονίων εἰς τὸ ἐξωτερικὸν κύκλωμα καὶ ἀποβάλλονται εἰς τὰ δύο ἠλεκτροδία (σχ. 1, γ).

Παρατηροῦμεν οὕτως ὅτι ἐνῶ εἰς τὸ ἐξωτερικὸν κύκλωμα κυκλοφορεῖ ρεῦμα 5 ἠλεκτρονίων, διὰ τοῦ διαλύματος διέρχεται ρεῦμα 3 μόνον ἀρνητικῶν φορτίων κατὰ τὴν αὐτὴν φοράν καὶ συγχρόνως 2 θετικῶν φορτίων κατὰ τὴν ἀντίθετον φοράν. Ἦτοι τὰ 2/5 τοῦ ρεύματος μεταφέρονται διὰ τῶν κατιόντων καὶ τὰ 3/5 διὰ τῶν ἀνιόντων. Αὐτὸ, τὸ κλάσμα τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον μεταφέρει ἕκαστον ἰόν ὀνομάζεται ἀριθμὸς μεταφορᾶς αὐτοῦ, t_+ καὶ t_- ἀντιστοίχως. Εἰς τὸ παράδειγμά μας ἔχομεν $t_+ = 2/5$ καὶ $t_- = 3/5$. Γενικῶς δὲ εἶναι προφανές ὅτι ἰσχύουν αἱ σχέσεις

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{καὶ} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (5)$$

$$\text{ἐνῶ } t_+ + t_- = 1$$

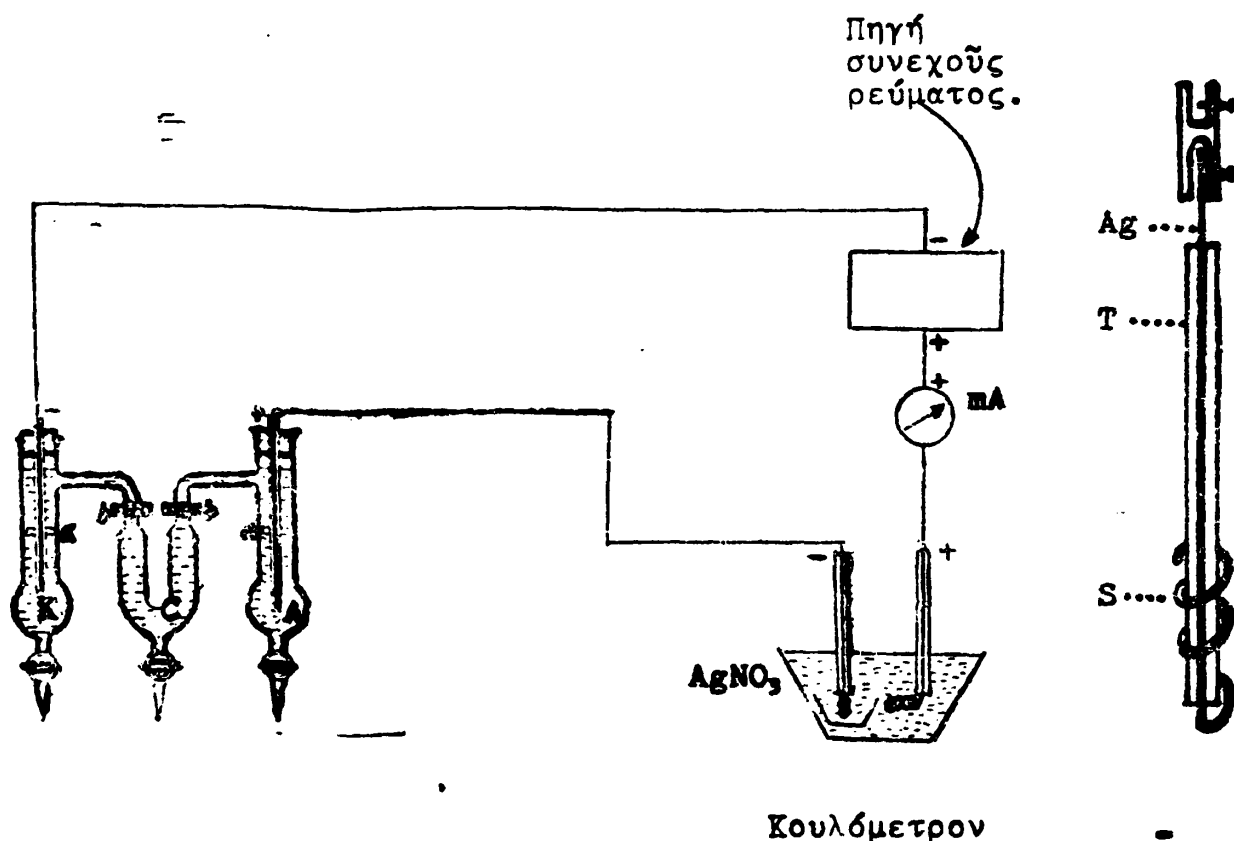
Οὕτως, ὁ προσδιορισμὸς τοῦ λόγου τῶν εὐκινήσειων (4) ἀνάγεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς τῶν ἰόντων (5). Πάλιν ὅμως εἰς τὸ σχ. 1 παρατηροῦμεν ὅτι, μετὰ τὴν διέλευσιν συνολικοῦ φορτίου $5e$ διὰ τοῦ κυκλώματος, τὸ διάλυμα πτωχαίνει κατὰ 3 ζεύγη MX εἰς τὸ διαμέρισμα τῆς καθόδου καὶ κατὰ 2 εἰς τὸ τῆς ἀνόδου, ἐνῶ προφανῶς ἡ συγκέντρωσις τοῦ κεντρικοῦ διαμερίσματος ὄεν ἀλλοιοῦται. Τοῦτο ὑποδεικνύει τί πρέπει νὰ κάμωμεν διὰ νὰ προσδιορίσωμεν τοὺς ἀριθμοὺς μεταφορᾶς τῶν δύο ἰόντων. Δέν ἔχομεν παρὰ νὰ προσδιορίσωμεν (διὰ τινος ἀναλυτικῆς μεθόδου) πόσα γραμμοῖσοδύναμα ἠλεκτρολύτου ἀπεμακρύνθησαν ἐκ τῆς περιοχῆς πλησίον τῆς ἀνόδου, ΔC_+ , καὶ τῆς καθόδου ΔC_- . Τότε:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\Delta C_+}{\Delta C_-} \quad (6)$$

Κατὰ τὴν μέθοδον Hittorf ἡ ἠλεκτρολύσις γίνεται ἐντὸς δοχείου καταλλήλου σχήματος (σχ. 2), ὥστε νὰ διευκολύνεται ὁ διαχωρισμὸς τοῦ ἠλεκτρολυθέντος διαλύματος εἰς τρία μέρη, μετὰ τὸ πέρας τῆς ἠλεκτρολύσεως, χωρὶς νὰ ἐπέλθῃ ἀνάμιξις μεταξύ των.

Τὰ μεγέθη τὰ ὁποῖα ὀφείλομεν νὰ προσδιορίσωμεν κατὰ τὴν





Σχ. 2

ἐκτέλεσιν τοῦ πειράματος, διὰ νὰ δυναθῶμεν νὰ ὑπολογίσωμεν τοὺς ποσότητες μεταφορᾶς τῶν δύο ἰόντων, δέν εἶναι κατ' ἀνάγκην πάντοτε τὰ αὐτά, ἀλλ' ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τῶν ἠλεκτροδίων. Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ συνολικῶς διεληθὸν ἠλεκτρικὸν φορτίον, Q , δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν εἴτε ἐκ τῆς αὐξήσεως τοῦ βάρους τῆς καθόδου (ἐάν τὸ εἰς τὴν κάθodon ἐλευθερούμενον μέταλλον ἐκικᾶσθῃται ὁμαλῶς ἐπ' αὐτῆς) ἢ ἐκ τοῦ ὄγκου τυχόν ἐκλυομένων ἀερίων (εἰς τὴν ἀνόδον ἢ εἰς τὴν κάθodon) ἢ ἐκ τῶν τιμῶν ἀμφοτέρων τῶν ΔC_+ καὶ ΔC_- (ἐάν δέν ἔχωμεν δευτερευούσας ἀντιδράσεις ἢ αὐταὶ εἶναι γνωσταί) ἢ τέλος δι' ἀνεξαρτήτου κουλομέτρου τὸ ὁποῖον φροντίζομεν νὰ συνδέσωμεν εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς ἐν σειρᾷ πρὸς τὸ δοχεῖον ἠλεκτρολύσεως (βλ. σχ. 2).

Αἱ δευτερεύουσαι ἀντιδράσεις εἶναι σχεδόν ἀνασπόμενοι προπαντός παρὰ τὴν ἀνόδον. Εἰς τὴν κάθodon τὰ χημικῶς ἀδρανέστερα μέταλλα ὡς ὁ Cu , ὁ Ag κλπ. ἀποβάλλονται εἰς μεταλλικὴν κατάστασιν ἀνευ περιπλοκῶν καὶ τὸ διάλυμα τοῦ διαμερισματος τῆς καθόδου πράγματι πτωχαίνει εἰς ἠλεκτρολύτην κατὰ ΔC_-^{equiv} . Εἰς αὐτὴν τὴν περίπτω-

σιν υπολογίζομεν τὸ φορτίον q_- τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἔλλειμα ΔC_- ($q_- = F \cdot \Delta C_-$) καὶ τὸ Q ἐκ τοῦ κουλομέτρου, ὁπότε ἔχομεν ἀμέσως $t_- = q_-/Q$ καὶ $t_+ = 1 - t_-$.

Εἰς τὴν ἄνοδον ὅμως, ἐάν αὕτη συνίσταται ἐξ Ag (κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν $AgNO_3$) ἢ ἐκ Cu (κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν $CuSO_4$) κλπ., τὰ ἀνιόντα δέν ἀποβάλλονται, ἀλλὰ προκαλοῦν τὴν διάλυσιν ἰσοδυναμοῦ ποσοῦ μετάλλου κατὰ τάς:



Οὕτω τὸ διάλυμα πράγματι ἐμπλουτίζεται εἰς ἠλεκτρολύτην, ἀλλ' ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ διαφορά θὰ εἶναι πάλιν ΔC_- (θετική μὲν, ἀλλὰ ἀπολύτως ἴση μέ τὴν ΔC_- τῆς καθόδου).

Ἄλλη δυνατὴ περίπτωσις εἶναι ὅταν τὸ κατιόν τοῦ ἠλεκτρολύτου (ὡς τὰ K^+ , Na^+ κλπ.) δέν ἀποβάλλεται εἰς τὴν κάθodon, ἀλλὰ ἐλευθερώνει ἰσοδύναμον ποσόν H_2 καὶ εἰς τὸ διάλυμα δημιουργεῖ ἰόντα OH^- :



Αἱ περιπτώσεις αὗται ἀντιμετωπίζονται ἀναλόγως.

Τέλος ὀφείλομεν νὰ προσέξωμεν ὅτι ἡ μὲν εὐκίνησις εἶναι μία ποσότης χαρακτηριστικὴ τοῦ ἰόντος καὶ διατηρεῖται εἰς ὅλους τοὺς ἠλεκτρολύτας οἱ ὁποῖοι περιέχουν τὸ ἐν λόγω ἰόν. Ὁ αἰθεμὸς μεταφορᾶς ὅμως ἐνός ἰόντος ἰσχύει δι' ἓνα ὠρισμένον ἠλεκτρολύτην μόνον, διότι ὡς εἶδομεν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ λόγου τῶν εὐκινήσιων ὅλων τῶν ἰόντων αὐτοῦ.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ.

A. Εὗρεσις τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος ἀργύρου εἰς διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Hittorf.

Περιγραφή Συσκευῆς.

Κατὰ τὴν μέθοδον τοῦ Hittorf, διὰ τὴν πειραματικὴν μας ἐργασίαν, χρησιμοποιοῦμεν τὴν συσκευὴν τοῦ Findlay, (βλ. σχῆμα 2). Ἡ συσκευή αὕτη εἶναι ἐν ἠλεκτρολυτικόν δοχεῖον, τὸ ὁποῖον χωρίζεται εἰς τρία κύρια διαμερίσματα, συνδεδεμένα μεταξύ των δι' ἐλαστικῶν συνδέσμων. Ταῦτα εἶναι ὁ χῶρος τῆς καθόδου K, ὁ χῶρος τῆς ἀνόδου A καὶ ὁ ἐνδιάμεσος χῶρος E. Τὰ ἠλεκτρόδια συνίστανται ἐκ παχέως σύρματος ἀργύρου (σχ.2 δεξιὰ), τὸ κάτω ἄκρον τοῦ ὁποῦ

ἀπολήγει εἰς σπειράμα , τὸ δέ ἄλλο, διερχόμενον διὰ μέσου λεπτοῦ ὑαλίνου σωλήνος, T, πρὸς τὰ ἄνω βιδώνεται εἰς τὸν ἀκροδέκτην. Τὸ βυθιζόμενον ἐντὸς τοῦ διαλύματος ἄκρον τοῦ σωλήνος κλειόμεν στεγανῶς διὰ κηροῦ ἢ ἄλλως πως, ὥστε νὰ μὴν εἰσέρχεται εἰς αὐτὸν διάλυμα.

Ἐν σειρά πρὸς τὴν συσκευὴν τοῦ Findlay συνδέομεν ἓν μιλλιαμπερόμετρον περιοχῆς 0 - 50 mA καθὼς καὶ ἓν κουλόμετρον ἀργύρου. Ἡ ἄνοδος τοῦ κουλομέτρου ἀποτελεῖται ἐξ ἀργύρου ὡς τὰ ἀνωτέρω ἠλεκτροδία. Τὸ ἠλεκτροδίου τῆς καθόδου συνίσταται ἐκ φύλλου ἢ σπειρώματος λευκοχρύσου, περιβάλλεται δέ ὑπὸ ἐνὸς χωνευτηρίου ἐκ πορσελάνης μέ πορώδην βάσιν.

Τέλος τὸ κύκλωμα συνδέομεν μέ πηγὴν συνεχοῦς ρεύματος.

Ἡ μέθοδος Vohlard.

Ἡ μέθοδος τὴν ὅποσαν θὰ χρησιμοποιήσωμεν διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν AgNO_3 ἐν ὑδατικῷ διαλύματι συνίσταται εἰς ὀγκομέτρησιν τοῦ διαλύματος τοῦ AgNO_3 διὰ προτύπου διαλύματος N/10 NH_4SCN (θειοκυανικὸν ἀμμώνιον) παρουσίᾳ ὀλίγων ἰόντων Fe^{+++} ὡς δείκτου. Αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς μέθοδος Vohlard.

Τὰ ἰόντα Ag^+ σχηματίζουν μετὰ τῶν SCN^- ἓνα ἴζημα λευκὸν λίαν δυσδιάλυτον:



Ἐπιπλέον τὰ ἰόντα Fe^{+++} σχηματίζουν μετὰ τῶν θειοκυανικῶν ἰόντων ἓν εὐδιάλυτον σύμπλοκον ἐντόνως ἐρυθροῦ χρώματος. Ἄλλ' ἐπειδὴ τὸ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ AgSCN εἶναι πολὺ μικρότερον τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ ἐρυθροῦ συμπλόκου, ἐάν εἰς διάλυμα περιέχον ἰσόποια τὰ ἰόντα Ag^+ καὶ Fe^{+++} προσθέτομεν στάγδην διάλυμα NH_4SCN ὑπὸ ζωηρᾶν ἀνάδευσιν, θὰ σχηματίζεται κατὰ προτίμησιν τὸ λευκὸν ἴζημα ἐκ AgSCN μέχρις ὅτου ἐξαντληθοῦν τελείως τὰ ἰόντα Ag^+ . Τότε δὲ καὶ μόνον ἢ ἐπομένη σταγὼν NH_4SCN θὰ δυνηθῆ νὰ ἀντιδράσῃ μετὰ τὰ ἰόντα Fe^{+++} ὅποτε τὸ διάλυμα χρωματίζεται ἀποτόμως πορτοκαλλόχρουν.

Περὶ τὸ τέλος τῆς ὀγκομετρήσεως προσθέτομεν μετὰ προσοχῆς μίαν ἐκάστοτε σταγὸνα ἐκ τῆς προχοῦδος (τῆς περιεχοῦσης τὸ N/10 NH_4SCN) καὶ ἀναδεύομεν μέχρις ἐξαφανίσεως τοῦ προσωρινῶς ἐμφανιζομένου ἐλαφρῶς ἐρυθροῦ χρώματος, ὅποτε προσθέτομεν ἄλλην μίαν σταγὸνα καὶ συνεχίζομεν ὁμοίως. Ὅταν ἡ ἐλαφρὰ πορτοκαλλόχρως χροιά τοῦ διαλύματος δέν ἐξαφανίζεται παρά τὴν ἀνάδευσιν, ἡ ὀγ-

κομέτρησις ἔχει τελειώσει (ἦτοι δέν ὑπάρχουν πλέον ἄλλα ἰόντα Ag^+). Διά τόν ὑπολογισμόν λαμβάνομεν ὑπ' ὄψιν:

$$\text{Ἀτομικόν βάρος } \text{Ag} = 107,87$$

$$\text{Τυπικόν βάρος } \text{AgNO}_3 = 169,9$$

Ἦτοι 1 ml N/10 NH_4SCN ἰσοδυναμεῖ πρὸς 0,010787 gr Ag ἢ πρὸς 0,01699 gr AgNO_3 .

Ὁδηγίαι

1. Πλένομεν καλῶς τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ λευκοχρύσου καί τὸ χωνευτήριόν του καί τὰ ξηραίνομεν εἰς τὸ πυριατήριον εἰς τοὺς $130^\circ - 150^\circ$ ἐπὶ 10 min. Κατόπιν τὰ ἀφίνομεν εἰς ἕνα ξηραντήρα μέχρις ὅτου ψυχθοῦν καί τὰ ζυγίζομεν μέ ἀκρίβειαν δεκάτου τοῦ mgr.
2. Πληροῦμεν τοὺς χώρους τῆς συσκευῆς τοῦ Findlay διά διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου N/20 καί τοποθετοῦμεν τὰ ἠλεκτρόδια. Ἰδιαιτέρην φροντίδα λαμβάνομεν ὥστε νά μὴν ὑπάρχουν φουσαλλίδες ἀέρος εἰς τόν ἐνδιάμεσον χῶρον.
3. Φέρομεν ἐντὸς τοῦ κουλομέτρου 250 cm^3 διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου 15% καί τοποθετοῦμεν χωνευτήριον καί ἠλεκτρόδια εἰς τὰς θέσεις των.
4. Διαπιστοῦμεν ὅτι ὁ ρευματολήπτης τοῦ ὀργάνου συνεχοῦς ρεύματος δέν εἶναι συνδεδεμένος μέ τὴν τάσιν τοῦ δικτύου πῶλεως καί προβαίνομεν εἰς τὴν σύνδεσιν τοῦ κυκλώματος ὡς εἰς τὸ σχῆμα 2 δεικνύεται.
5. Καλοῦμεν τόν ἐπιβλέποντα βοηθόν, ἵνα ἐλέγξη τὸ κύκλωμα καί ἐν συνεχείᾳ προβαίνομεν εἰς τὴν φόρτισιν τοῦ κυκλώματος. Ρυθμίζομεν ὥστε νά διέλθῃ ρεῦμα 4 mA ἐπὶ τρεῖς ὥρας.
6. Διακόπτομεν τὴν παροχὴν ρεύματος, καί ἀπομονώνομεν τοὺς χώρους K, A καί E διά συσφίξεως τῶν ἐλαστικῶν συνδέσμων. Λαμβάνομεν τὰ διαλύματά των εἰς τρεῖς προζυγισμένας κωνικὰς φιάλας τῶν 200 cm^3 , ζυγίζομεν, προσθέτομεν ἀνά 5 ml HNO_3 (1:1) καί 0,5 ml δείκτου καί ὀγκομετροῦμεν διά διαλύματος θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου N/10. Ὡς δείκτην χρησιμοποιοῦμεν τὴν διά σιδήρου καί ἀμμωνίας στυπτηρίαν. Πρὸ τῆς χρήσεώς της παρασκευάζομεν ἐν ψυχρῷ κηκορεσμένον διάλυμα αὐτῆς, εἰς τὸ ὁποῖον προσθέτομεν νιτρικόν ὀξύ 1N, ἕως ὅτου ἐξαφανισθῇ πλήρως ἡ φαῖά χροιά. Εἰς 30 cm^3 ὀγκομετρουμένου διαλύματος προσθέτομεν 0,5 cm^3 δείκτου.



Απαιτεῖται προσοχή εἰς τὴν εὕρεσιν τοῦ τελικοῦ σημείου τῆς ὀγκομετρήσεως καθ' ὅσον τὸ ζητούμενον εἶναι μίᾳ μικρῇ διαφορᾷ μεταξύ δύο ὀγκομετρήσεων.

7. Ἀποσυνδέομεν προσεκτικῶς τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ λευκοχρύσου καὶ τὸ τοποθετοῦμεν ἐντὸς προζυγισμένης κωνικῆς φιάλης. Μὲ τὴν βοήθειαν μιᾶς λαβίδος, φέρομεν τὸ χωνευτήριον εἰς φιάλην διηθήσεως κενοῦ καὶ ἀπομακρύνομεν τὸν περιεχόμενον ἠλεκτρολύτην. Πρὸς πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐπαναλαμβάνομεν τὴν διήθησιν, ἀφοῦ γεμίσωμεν τὸ χωνευτήριον 3 - 4 φορές δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. ἠλεκτρόδιον καὶ χωνευτήριον ξηραίνομεν εἰς τὸ πυριατήριον, φύχομεν εἰς τὸν ξηραντήρα καὶ ζυγίζομεν ἀκριβῶς.

Α Π Ο Τ Ε Λ Ε Σ Μ Α Τ Α .

ἠλεκτρολύτης: N/20 AgNO₃ .

Μέταλλον, Καθόδου Ag, Ἀνόδου Ag.

Πάσις Volt, Ἔντασις mA, Διάρκεια:

Θερμοκρασία: °C.

Κουλόμετρον ἀργύρου. Α' Πρὸ τοῦ πειράματος

..... =

Κωνικὴ φιάλη κενή =

Βάρος καθόδου Pt = _____ gr, Βάρος χωνευτηρίου = gr

Β' Μετὰ τὸ πείραμα:

Κωνικὴ φιάλη μετὰ τῆς καθόδου Pt = Βάρος χωνευτηρίου

Κωνικὴ φιάλη κενή = _____ (+ Ag) =

Βάρος καθόδου Pt (+ Ag)

Συνολικὸν βάρος Ag ἐντὸς τοῦ χωνευτηρίου καὶ ἐπὶ τοῦ Pt = gr

Ὀγκομετρήσεις.

Διαμέρισμα: K E A

Φιάλη + διάλυμα =

Φιάλη κενή = _____

Βάρος διαλύματος =

ml N/10 NH₄ SCN =



Βάρος AgNO_3 =
 Βάρος H_2O =
 AgNO_3 πρό του πειράματος* =

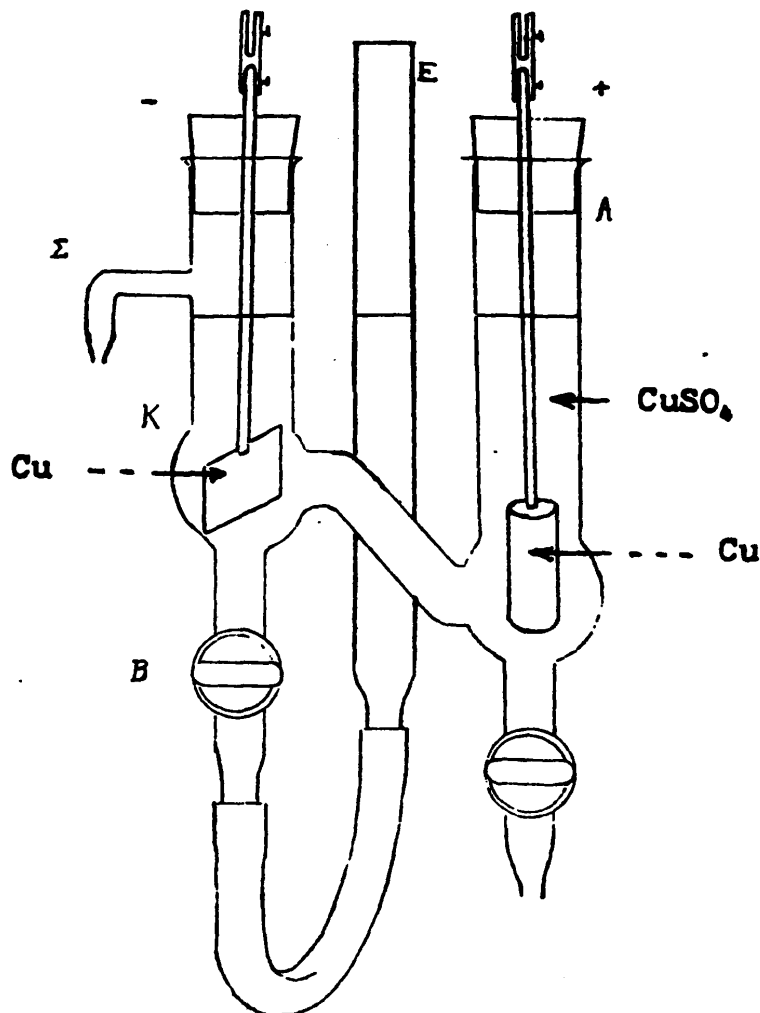
ΔAgNO_3 gr - +
 ΔAg gr (**) = - +

$$t_- = t_{\text{NO}_3^-} = \frac{\Delta \text{AgNO}_3}{\Delta \text{AgNO}_3 + \Delta \text{Ag}} = \frac{\Delta \text{AgNO}_3}{\Delta \text{AgNO}_3 + \Delta \text{Ag}}$$

$$t_+ = t_{\text{Ag}^+} = 1 - t_- = \frac{\Delta \text{Ag}}{\Delta \text{AgNO}_3 + \Delta \text{Ag}}$$

* Υπολογιζόμενος ἐκ τῆς ἀναλογίας $\frac{\text{gr AgNO}_3}{\text{gr H}_2\text{O}}$ τοῦ Ε καὶ διὰ τὴν συγκεκριμένην μάζαν H_2O τῶν Κ καὶ Α.

** Υπολογιζόμενος ἐκ τῆς ἀναλογίας 169,9 gr AgNO_3 περιέχουν 107,87 gr Ag . Κανονικῶς πρέπει νὰ εὑρεθῇ ΔAg (ἀνόδου) = - ΔAg (καθόδου). Ἡ διαφορά αὕτη, κατ'ἀπόλυτον τιμὴν, διὰ τῆς συνολικῆς μάζης Ag τῆς καθόδου τοῦ κουλομέτρου εἶναι ὁ t_- (διότι ὁ συντελεστής μετατροπῆς τῆς μάζης Ag εἰς γραμμοῖσοδύναμα εἶναι προφανῶς ὁ αὐτός εἰς ἀριθμητὴν καὶ παρονομαστὴν).



Σχ. 3 .

B. Ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος Cu^{++} εἰς διάλυμα CuSO_4 .

Ἄς φαντασθῶμεν ὅτι εἰς τὸ σχῆμα 1 τὰ ἰόντα εἶναι ὅλα δισθενῆ, ὅτι δηλ. ἀντικαθίστῶμεν ἕκαστον φορτίον (+) μὲ ἓνα διπλοῦν (++) καὶ κάθε (-) μὲ (--) καὶ ὅτι ἰσχύει πάλιν ἡ ἀναλογία (4). Τότε τὸ μόνο ποῦ θὰ ἀλλάξη εἰς τὸ σχ. 1 θὰ εἶναι τὸ ὅτι τῶρα $q = 10e$, ἀλλὰ ὅλαι αἱ ἄλλαι σχέσεις ἐξακολουθοῦν νὰ ἰσχύουν καὶ διὰ δισθενῆ ἰόντα.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς τῶν ἰόντων Cu^{++} καὶ SO_4^{--} θὰ ὑποβάλομεν εἰς ἠλεκτρόλυσιν ἀραιὸν διάλυμα CuSO_4 μεταξὺ ἠλεκτροδίων ἐκ Cu εἰς τὴν ἐπλουστευμένην συσκευὴν τοῦ σχ. 3. Εἰς τὸ κύκλωμα δέν θὰ παρεμβάλομεν κουλόμμετρον διότι τὴ συνολικῶς διελθόν φορτίον, Q , δυνάμεθα νὰ εὔρωμεν ἐκ τῆς αὔξησεως τοῦ βάρους, m , τοῦ ἀρνητικοῦ ἠλεκτροδίου λόγῳ τοῦ ἐπ' αὐτοῦ ἀποτιθεμένου Cu , $Q = mF / 31,7$. Τὴν πτώχευσιν τοῦ διαμερισματος τῆς καθόδου εἰς Cu^{++} εὔρισκομεν διὰ δύο ὀγκομετρήσεων (πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν), ἔστω δὲ αὕτη ΔC ἰσοδύναμα. Τότε, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσην τοῦ AgNO_3 , $t_- = q_- / Q$ (ὅπου $q_- = F \times \Delta C_-$), καὶ $t_+ = 1 - t_-$.

Τὸ ἠλεκτρολυτικὸν κύτταρον.

Εἰς τὴν συσκευὴν τοῦ σχ. 3 τὸ θετικὸν ἠλεκτρόδιον εἶναι παχὺ (διότι σὺν τῷ χρόνῳ φθείρεται) καὶ κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν εὔρισκεται βυθισμένον βαθύτερα, ὥστε ἡ αὔξις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος περὶ τὸ ἠλεκτρόδιον αὐτὸ νὰ μὴ μπορῇ νὰ ἐπηρεάσῃ τὸν χῶρον τῆς καθόδου.

Τὸ ἠλεκτρόδιον τῆς καθόδου εἶναι λεπτόν ἔλασμα ἐκ χαλκοῦ. Τοῦτο εἶναι εὔκολον νὰ ἀποσυνδεθῇ καὶ νὰ ζυγισθῇ. Ὄταν ἡ συσκευὴ δέν λειτουργεῖ τὸ ἠλεκτρόδιον τῆς καθόδου καλὸν εἶναι νὰ διατηρεῖται ἐντὸς οἴνοπνεύματος διὰ νὰ μὴν ὀξειδουῖται. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν βιδώνεται εἰς θέσιν ὀλίγον ὑψηλότερον τῆς ἀνόδου (ὡς φαίνεται καὶ εἰς τὸ σχῆμα 3). Ἐπειδὴ δὲ τὸ διάλυμα περὶ τὴν κάθodon πτωχαίνει εἰς ἠλεκτρολύτην γίνεται ἐλαφρότερον καὶ ἀνέρχεται εἰς τὸ ἄνω μέρος τοῦ χώρου τῆς καθόδου ἥτοι μακρὰν τῆς ἀνόδου. Μετὰ τὴν διακοπὴν τῆς ἠλεκτρολύσεως δέν ἔχομεν παρὰ νὰ παραλάβομεν τὸ διάλυμα μόνον τῆς καθόδου πρὸς ἀνάλυσιν καὶ

ὄχι τρία δείγματα ὅπως μέ τήν μέθοδον Hittorf. Τήν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος πρό τῆς ἠλεκτρολύσεως προσδιορίζομεν ἐκ δείγματος ἐκ τοῦ διαλύματος πρό τῆς εἰσαγωγῆς του εἰς τήν συσκευήν, τήν δέ αὔξησιν αὐτῆς παρά τήν ἀνοδον, ΔC_+ , δέν τήν χρειάζομεθα. Αὕτη θεωρητικῶς ἀναμένεται νά εἶναι ἴση μέ $-\Delta C_-$, πραγματι ὁμως πολλὰκις εὑρίσκεται λαθασμένη λόγω ἀνεξελέγκτων ὀξειδώσεων ὑπό τοῦ ἀέρος.

Ὁδηγία ἔργασίας.

- 1.- Ἡ συσκευή πρέπει νά εὑρεθῆ καθαρά καί στεγνή καί τά ἠλεκτρόδια της ἐντός οἴνοπνεύματος (ἄλλως εὐθύνονται οἱ τελευταῖοι χρησιμοποίησαντες).
- 2.- Ἐξάγομεν τά ἠλεκτρόδια ἐκ τοῦ δοχείου τοῦ οἴνοπνεύματος καί τά ἐκθέτομεν ἐπ' ὀλίγον εἰς τόν ἀέρα ἐπί τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου διά νά στεγνώσουν.

3. Συγίζομεν τό τῆς καθόδου τά τοποθετοῦμεν εἰς τήν θέσιν των καί τά συνδέομεν μετά τοῦ μιλιαμπερομέτρου, ἐν σειρά, καί μετά τῆς πηγῆς μέ τόν διακόπτην τοῦ κυκλώματος εἰς τήν θέσιν "ἐκτός".

4.- Εἰσάγομεν εἰς τό ἠλεκτρολυτικόν κύτταρον υἰάλυμα $0,1 \text{ M CuSO}_4$ διά τοῦ πλαγίου δοχείου, Ε, καί μέχρις ὀλίγων mm κάτωθεν τοῦ σωλήνος ὑπερεκχυλίσεως, Σ.

5.- Διά νά εἴμεθα βέβαιοι ὅτι δέν ἄλλαξε ἡ σύστασις του, ἐπαναφέρομεν ὁλόκληρον τό διάλυμα εἰς τήν φιάλην του καί ἐπαναλαμβάνομεν τήν ἔργασίαν 4.

6.- Κλείομεν τό κύκλωμα καί ρυθμίζομεν τήν ἀντίστασιν του ὥστε ἡ πυκνότης ρεύματος ἐπί τῆς ἐπιφανείας τῆς καθόδου νά μήν ὑπερβαίνει τά 5 mA/cm^2 . Ἐπειδή τό ἔμβαδόν τῆς καθόδου εἶναι $4-6 \text{ cm}^2$ (ἡ μία μόνον πλευρά, ἡ ἐστραμμένη πρός τό ἕτερον ἠλεκτρόδιον) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος θά εἶναι ἀντιστοίχως $20-30 \text{ mA}$.

7.- Ἀφίνομεν τήν ἠλεκτρολύσιν νά συνεχισθῆ ἐπί 2 ὥρας καί, ἐν τῷ μεταξύ, κάμνομεν ἄλλας ἔργασίας.

8.- Ἐντός ξηρᾶς καί προεξυλισμένης κωνικῆς φιάλης παραλαμβάνομεν περίπου 10 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ CuSO_4 τά συγίζομεν (ἡ κωνική φιάλη πρέπει νά φερῆ πῶμα) προσθέτομεν 3 gr ἰωδιούχον καλίον καί οἰκομετροῦμεν οὐδία $\text{N/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



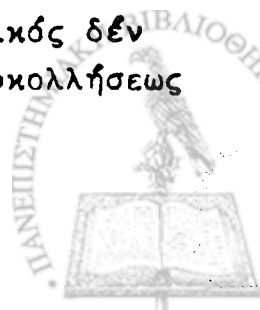
9.- Διά τήν τιτλοδότησιν τοῦ διαλύματος τοῦ θειοθειϊκοῦ νατρίου ζυγίζομεν ἐπὶ μικρᾶς ὑάλου ὠρολογίου περίπου 0,250 gr ἀναλυτικῶς καθαροῦ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ τὰ μεταφέρομεν εἰς (ἐτέραν) κωνικὴν φιάλην τὰ διαλύομεν εἰς ὀλίγον ὕδωρ, προσθέτομεν τὸ ἀπαραίτητον KI καὶ ὀγκομετροῦμεν διὰ τοῦ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ παρουσία ἀμύλου.

10.- Ἐν τῷ μεταξύ τήν δυναμένην νά πωματισθῆ καὶ νά ζυγισθῆ κωνικὴν φιάλην μετὰ τήν ἐκπύσιν της δι' ὕδατος καὶ ἀπεσταγμένου ὕδατος ἐκπύνομεν δι' ὀλίγου οἴνοπνεύματος ἀφίνομεν ἀνεστραμμένην πρὸς ξήρανσιν, καὶ τήν ἀπαναζυγίζομεν.

11.- Μετὰ δίσωρον περίπου διακόπτομεν τήν ἠλεκτροδύσιν.

12.- Παραλαμβάνομεν τὸ διάλυμα τῆς καθόδου ὡς ἐξῆς: Φέρομεν πρῶτον τήν στάθμην τοῦ διαλύματος εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος καὶ εἰς τὰ τρία σκέλη τῆς συσκευῆς (X, A καὶ Σ). Σταθεροποιοῦμεν τὸ ὕψος τοῦ E καὶ κλειόμεν τήν στρόφιγγα B (ὅλα αὐτὰ μὲ ἡρεμῆς κινήσεις διὰ νά μὴ συμβῆ ἀνατάραξις τοῦ διαλύματος). Προσθέτομεν περίπου 20 ml ἐκ τοῦ διαλύματος 0,1 M CuSO_4 εἰς τὸν σωλῆνα E χωρὶς νά ἀλλάξωμεν τήν θέσιν του. Φέρομεν τήν προζυγισμένη κωνικὴν φιάλην κάτωθεν τοῦ στομίου Σ καὶ ἀνοίγομεν βραδύτατα τήν στρόφιγγα B οὕτως ὥστε τὸ διάλυμα νά στάζῃ μὲ ρυθμὸν περίπου μίαν σταγόνα ἀνά δευτερόλεπτον ἐκ τοῦ Σ. Οὕτω θὰ παραλάβομεν εἰς τήν κωνικὴν φιάλην τὰ ἀνώτερα 20 ml τοῦ χώρου τῆς καθόδου ἐντὸς αὐτοῦ δέ θὰ περιλαμβάνεται καὶ τὸ μέρος ἐκεῖνο τοῦ διαλύματος τὸ ὁποῖον ὑπέστη ἀραίωσιν λόγῳ ἀπομακρύνσεως τῶν ἰόντων SO_4^{--} πρὸς τήν ἀνοδὸν καὶ συγχρόνου ἀποθέσεως ἰσορρίθμων Cu^{++} ἀπὸ τῆς καθόδου ὡς Cu

13.- Εὐθὺς ὡς παύσῃ ἡ ἐκροή ἐκ τοῦ Σ, κλειόμεν τήν B πωματίζομεν τήν κωνικὴν φιάλην καὶ τήν ζυγίζομεν. Ἐνῶ δ' εἰς ἐκ τῶν συνεργαζομένων ἀσχολεῖται μὲ τήν ζύγισιν αὐτήν, ὁ ἕτερος ἀποσυνδέει τὸ ἠλεκτρόδιον τῆς καθόδου τὸ ἐκπύνει μὲ ἀπεσταγμένον ὕδωρ εἰς ρεῦμα υδροβολέως καὶ κατόπιν τὸ διαβρέχει μὲ ὀλίγας σταγόνas οἴνοπνεύματος πρὸς ξήρανσιν καὶ ζύγισιν. Ἐάν ο' ἐπ' αὐτοῦ ἀποτεθεῖς χαλκός δέν εἶναι ἀρκετὰ συμπαγῆς ἀλλὰ δεικνύει σημεῖα ἀποκολλησεως



τότε τό πείραμα πρέπει νά θεωρηθῆ ὡς ἀποτυχόν. Ἡ διαφορά τῶν δύο ζυγίσεων τοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι ἡ μάζα τοῦ χαλκοῦ, m , ἐκ τῆς ὁποίας ὑπολογίζομεν τό συνολικῶς διελεθόν φορτίον $Q = m \cdot F / 31,77 \text{ Cb}$

14.- Ὀγκομετροῦμεν τό ἤδη ζυγισθέν διάλυμα τῆς καθόδου κατά τὰ γνωστά.

15.- Ἐκπλύνομεν τό ἠλεκτρόδιον τῆς ἀνόδου. Μεταφέρομεν ὄλον τό διάλυμα τοῦ CuSO_4 εἰς τήν φιάλην του. Ἐκπλύνομεν διά πολλοῦ ὕδατος τῆς βρύσης καί δι' ὀλίγου ἀπεσταγμένου τό ὑάλινον ἠλεκτρολυτικόν κύτταρον καί τό ἀφίνομεν ἀνεστραμμένον (διά νά στεγνώσῃ) ἀλλά κεκαλυμμένον. Φυλάσσομεν ἀμφότερα τὰ ἠλεκτρόδια ἐντός οἴνοπνεύματος. Ἐπλύνομεν καί ἀποστραγγίζομεν τήν προχοΐδα, διακόπτομεν τό ρεῦμα, καλύπτομεν τὰ ἠλεκτρικά ὄργανα, καθαρίζομεν τόν πάγκον κλπ.

Ὀγκομετρικός προσδιορισμός χαλκοῦ ἰωδομετρικῶς.

Εἰς τό δεῖγμα (περ. 20 ml) διαλύματος 0,1 m CuSO_4 ἐντός κωνικῆς φιάλης (τῶν 200 - 300), προσθέτομεν περ. 50 ml H_2O (προσφάτως βρασθέντος καί ψυχθέντος) καί περ. 3gr KI (ἀπηλλαγμένου ἰωδικῶν). Ἀναδεύομεν πρὸς τελείαν διάλυσιν τοῦ KI προσθέτομεν περ. 5 ml διαλύματος H_2SO_4 (1:1) καί ὀγκομετροῦμεν διά προτύπου $\text{N}/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ μέχρις ἐξασθενήσεως τοῦ ἀρχικῶς ἐντόνως καστανοῦ χρώματος εἰς κίτρινον. Τότε προσθέτομεν τόν δείκτην, περ. 2 ml διαλύματος ἀμύλου 1%, καί προχωροῦμεν τήν ὀγκομέτρησιν στάγδην μέχρις ὀριστικοῦ ἀποχρωματισμοῦ.

Π Ι Ν Α Ε Α Π Ο Τ Ε Λ Ε Σ Μ Α Τ Ω Ν

Ἡλεκτρολύτης: 0,1 m CuSO_4

Μέταλλον καθόδου , Ἄνόδου

Τάσις: volt. Ἔντασις: mA

Πυκνότης ρεύματος καθόδου: mA/cm²

Διάρκεια θερμοκρασία: °C

Βάρος καθόδου (+m) μετά τό πέρας :

" " πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως :

Μάζα ἀποτεθέντος χαλκοῦ, $m =$



Τιτλοδότησις προτύπου οιαλύματος

Βάρος ύαλου + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

" " κενῆς :

Μάζα $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Κατανάλωσις $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml

Τίτλος: 1,00 ml προτύπου διαλύματος =

ισοδύναμα = g CuSO_4

Όγκομέτρησις οειγματος E πρό τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Βάρος κωνικῆς φιάλης + οειγμα E :

" " " κενῆς :

Μάζα οειγματος E ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$):

Κατανάλωσις $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml =

= g CuSO_4

Μάζα ύδατος εἰς τό E, $m_E =$ g

Διὰ μεγαλύτερον οειγμα E (ώστε $m_E = m_K$)

ἡ μάζα τοῦ $\text{CuSO}_4 =$ g

Όγκομέτρησις τοῦ οειγματος K (ἐκ τοῦ χώρου τῆς καθόδου μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν):

Βάρος κωνικῆς φιάλης + οειγμα K:

" " " κενῆς:

Μάζα οειγματος K ($\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$): gr

Κατανάλωσις $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: ml =

= g CuSO_4

Μάζα ύδατος εἰς τό K, $m_K =$ g

Ἐλάττωσις τῆς ποσότητος τοῦ CuSO_4

εἰς τόν χώρον τῆς καθόδου:

g πρό

g μετὰ

g =

$\Delta [\text{CuSO}_4] =$

$X \text{ gr χαλκοῦ} = \frac{X}{31,77} \text{ equiv Cu} = \Delta C.$

$q_- = F \cdot \Delta C$

$Q = mF/31,77$

$t_- = \frac{q_-}{Q} = \frac{X}{m}$

$t_+ = 1 - t_-$

Ἄρ. μεταφορᾶς τῶν SO_4 =

Ἄρ. μεταφορᾶς τῶν Cu =



7ε. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑΙ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΑ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Ἀντιστρεπτότης χημικῆς ἀντιδράσεως.

Ὡς γνωστὸν μίᾳ μετατροπῇ ἐνὸς συστήματος ἀπὸ ἀρχικῆς τινὸς καταστάσεως, Α μέχρι τῆς τελικῆς, Τ, συνοδεύεται μὲ ἀπορρόφησιν θερμότητος ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, q , καὶ μὲ παραγωγὴν ἔργου, w , τὸ ὁποῖον ἀποδίδεται πρὸς τὸ περιβάλλον. Ἐὰν δὲ ἡ μετατροπὴ αὕτη γίνεται κατὰ τρόπον τυχαῖον (μὴ ἀντιστρεπτή) τότε τὰ q καὶ w δύνανται νὰ ἔχουν τιμὴν ἀκαθορίστον, ἀρκεῖ ἡ διαφορὰ των νὰ εἶναι σταθερὰ διότι αὕτη εἶναι ἡ διαφορὰ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας (U) τοῦ συστήματος:

$$\Delta U = U_T - U_A = q - w \quad (1)$$

Ἡμεῖς βεβαίως ἐνδιαφερόμεθα ἰδιαιτέρως διὰ χημικὰς ἀντιδράσεις δηλ. διὰ μετατροπὰς κατὰ τὰς ὁποίας τὰ Α καὶ Τ εἶναι τὰ ἀντιδρώντα καὶ τὰ προϊόντα μιᾶς ἀντιδράσεως.

Ὁ συνήθης τρόπος διεξαγωγῆς μιᾶς ἀντιδράσεως, δηλ. δι' ἀναμιξεως τῶν οὐσιῶν εἰς ἀνοικτὸν δοχεῖον δὲν ἐξασφαλίζει τὴν παραγωγὴν ἔργου. Ὀλόκληρη, ἢ σχεδὸν Ὀλόκληρη, ἡ διαφορὰ ΔU ἐμφανίζεται ὡς θερμότης q , συνήθως ἀρνητικὴ καθ' ὅσον αἱ πλεῖστα τῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἐξώθερμοι. Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας ἐὰν τὰ προϊόντα εὐρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν πρῆσιν μὲ τὰς ἀρχικὰς οὐσίας ἢ θερμότης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ διαφορὰ ἐνθαλπίας $\Delta H = H_{\pi\rho} - H_{\alpha\nu}$.

Χαρακτηριστικὸν ὄλων αὐτῶν τῶν ἀντιδράσεων ὅπως συνήθως τὰς πραγματοποιοῦμεν εἰς τὸ ἐργαστήριον εἶναι ὅτι δὲν εἶναι ἀντιστρεπτά. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἐκ τῶν προϊόντων δὲν δυνάμεθα νὰ ἀναδημιουργήσωμεν τὰς ἀρχικὰς οὐσίας, ἐπιστρέφοντες εἰς τὸ σύστημα (κατὰ κάποιον τρόπον) τὴν θερμότητα τὴν ὁποίαν ἔχασε. Τοῦτο θὰ ἐπετρέπετο ἐκ τοῦ Α' θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Ἀπαγορεύεται ὁμως ὑπὸ τοῦ δευτέρου.

Τὸ Β' θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα ἀπαιτεῖ ὅπως προσφέρομεν εἰς τὸ σύστημα ἓνα ποσὸν ἔργου τουλάχιστον ΔG ἢ περισσότερον, ἐὰν θέλομεν νὰ ἐπαναφέρομεν τὸ σύστημα εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν, ὅπως π.χ. κάμνομεν κατὰ τὰς ἠλεκτρολύσεις.



Τὸ ἔργον αὐτὸ κατ'ἀρχὴν δύναται νὰ εἶναι ἐνέργεια οἰασθή-
ποτε μορφῆς ἡλεκτρικῆ, μηχανικῆ, φωτεινῆ (πάντως ὄχι θερ-
μότης), συνήθως ὅμως ποδεκται περὶ ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας.

Αὐτὴ ἡ ἐλαχίστη ποσότης ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας ἡ ὅποια
μόλις ἐπαρκεῖ διὰ νὰ ἐπαναφέρει τὸ σύστημα.

Ἐντιδρωῖντα → Προῖδοντα (2)

εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν (Ἐντ.) εἶναι προφανῶς ἴση
μέ τὴν μεγίστην ποσότητα ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας τὴν ὅποιαν
θα ἠδύνατο νὰ ἀποδώσῃ πρὸς τὸ περιβάλλον ἢ αὐθόρμητος χη-
μικὴ ἀντίδρασις (Ἐντ.-Πρ.) ἐάν αἱ συνθήκαι τὸ ἐπέτρεπον.

Τοῦτο ἀκριβῶς ἐπιτυγχάνομεν κατὰ τὴν λειτουργίαν ἐνὸς
γαλβανικοῦ στοιχείου. Μεταξὺ τῶν πόλων τοῦ στοιχείου ὑπάρχει
διαφορὰ δυναμικοῦ, ἡ ὅποια ὑποχρεώνει ἡλεκτρόνια νὰ ἐξέλ-
θουν ἐκ τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου, νὰ κυκλοφορήσουν εἰς τὸ ἐξω-
τερικὸν μέρος τοῦ κυκλώματος (διερχόμενα ἐνδεχομένως διὰ
τοῦ πηνίου ἡλεκτρικοῦ κινητήρος) καὶ νὰ ἐπανέλθουν διὰ τοῦ
θετικοῦ πόλου τοῦ στοιχείου εἰς τὸ ἐσωτερικὸν του. Συγχρό-
νως εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου λαμβάνει χώ-
ραν μὲν χημικὴ ἀντίδρασις, τῆς ὅποιας τὰ προῖδοντα εἶναι πτω-
χότερα τῶν ἀντιδρώντων εἰς Ἐλευθέραν Ἐνέργειαν (Gibbs)
κατὰ $\Delta G = G_{\text{πρ}} - G_{\text{αντ}} < 0$. Ἐάν ὅμως ὁ κινητήρ ἔχει μικ-
ρὴν σχετικῶς ἰσχύν τότε καταναλίσκει ἡλεκτρικὸν ἔργον σχε-
τικῶς μικρὸν ($w < \Delta G$) ἀλλὰ κινῆται ταχέως. Αὐξάνοντες τὴν
ἰσχύν τοῦ κινητήρος (π.χ. τὰ βάρη τὰ ὅποια ἀνυψώνει) αὐξά-
νομεν τὸ w , ἀλλὰ τῶρα ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος εἰς τὸ κύκλω-
μα ἐλαττοῦται καὶ ἡ χημικὴ μετατροπὴ ἐντὸς τοῦ στοιχείου
γίνεται βραδύτερον. Εἶναι προφανές ὅτι τὸ μέγιστον ἡλεκτρι-
κὸν ἔργον τὸ ὅποιον δύναται νὰ μᾶς δώσῃ τὸ στοιχεῖον θὰ εἶναι
(ἀπολύτως) ἴσον μέ τὴν ΔG τῆς ἀντιδράσεως, τοῦτο δὲ θὰ ἐπι-
τευχθῆ ἐάν αἱ ὑπαιτήσεις τῆς καταναλώσεως εἶναι τόσαι ὥστε
νὰ ὑποχρεώνουν τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν ἐντὸς τοῦ στοιχείου
νὰ προχωρεῖ βραδύτατα.

Ἐπ'αὐτὰς τὰς συνθήκας λέγομεν ὅτι ἡ μετατροπὴ εἶναι
ἀντιστρεπτή.

Ἐντιστρεπτή δηλ. εἶναι μὲν μετατροπὴ ὅταν κατ'αὐτὴν ἀπο-
δίδεται πρὸς τὸ περιβάλλον τόσον ἔργον ὅσον εἶναι ἀρκετὸν διὰ
νὰ προκαλέσῃ (ὅταν τὸ ἐπιθυμήσωμεν) τὴν ἀντίθετον μετατροπὴν.



Κατ' ἀρχὴν οἰαδῆποτε ὀξειδοαναγωγικὴ ἀντίδρασις δύναται νὰ λάβῃ χώραν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν ἐντός καταλλήλου γαλβανικοῦ στοιχείου. Τὸ μέγιστον παραγόμενον ἔργον (ὑπὸ σταθερὰν T καὶ πῦσιν) θὰ εἶναι

$$- \Delta G = nF \cdot E \quad (3)$$

ὅπου n ἡ μεταβολὴ εἰς τὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεως τοῦ ὀξειδωτικοῦ (ἢ τοῦ ἀναγωγικοῦ) καὶ F ἡ σταθερὰ τοῦ Faraday.

E εἶναι ἡ ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου, δηλ. ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν πόλων του ὅταν τὸ δι' αὐτοῦ διερχόμενον ρεῦμα ἔχει ἔντασιν πρακτικῶς μηδέν.

Ἡ ἐξέλιξις Gibbs - Helmholtz.

Ἡ σχέσις (3) ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἐκ τῆς ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου.

Τοῦτο εἶναι ἐπιτρεπτόν διότι, ὡς εἶπομεν, τὸ φαινόμενον τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου εἶναι ἀντιστρεπτόν, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ διὰ τοῦ στοιχείου διερχομένη ἔντασις ρεύματος πρὸς οἰανδῆποτε φορὰν εἶναι κατὰ τὸ δυνατόν μικρὰ ὡς ἐπίσης καὶ ὁ χρόνος κατὰ τὸ ὁποῖον τὸ κύκλωμα κλείεται.

Ἄλλὰ εἰς μίαν ἰσοθερμον καὶ ἀντιστρεπτήν μεταβολήν, ὡς γνωρίζομεν, ὄχι μόνον τὸ ἀποδιδόμενον ἔργον ἰσοῦται μετὰ τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ($-\Delta G$), ἀλλὰ συγχρόνως καὶ ἡ ἀπορροφουμένη θερμότης, διαιρουμένη διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας, ἰσοῦται μετὰ τὴν αὔξησιν τῆς ἐντροπίας.

$$\Delta S = Q_{\text{ἀντ.}}/T \quad (4)$$

Τὴν θερμότητα ὅμως αὐτὴν (Q ἀντ.) δέν δύναμεθα νὰ μετρήσωμεν πειραματικῶς, προφανῶς λόγῳ τῆς βραδύτητος τῆς μετατροπῆς κατὰ συνέπειαν δέ οὔτε καὶ τὴν ΔS δύναμεθα νὰ μετρησῶμεν ἀμέσως.

Τὸ πρόβλημα ὅμως τοῦτο λύεται διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ 2ου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, τὸ ὁποῖον εἰς ἰσοθέρμους καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν μετατροπὰς ἐκφράζεται διὰ τῆς (5):

$$\Delta S = -\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (5)$$



Ἐπειδή, ὡς εἶπομεν, $\Delta G = -nFE$,

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = -nF \left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -\Delta S \quad (6)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (7)$$

Ἄρα ἡ μέ ΔG τῆς ἀντιδράσεως ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, E , τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, ἡ δέ ΔS ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς E μετὰ τῆς θερμοκρασίας $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$.

Ἡ μεγάλη ἀξία τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Helmholtz, ἡ ὁποία συγχωνεύει τὰ ἀνωτέρω εἰς μίαν σχέσιν (8),

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (8)$$

ἔγκειται εἰς τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῶν θερμικῶν δεδομένων μιᾶς ἀντιδράσεως (ΔH) ἐξ ἠλεκτροχημικῶν (ἢ ἄλλων ἀναλόγων) δεδομένων. Διότι πολλακίς ἡ ἄμεσος (εἰς τὸ θερμοδόμετρον) μέτρησις τῆς ΔH μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι ὡς ἐκ τῆς φύσεώς της ἀδύνατος.

Αὕτη τροποποιουμένη κατὰ τὰ προηγουμένα γίνεται.

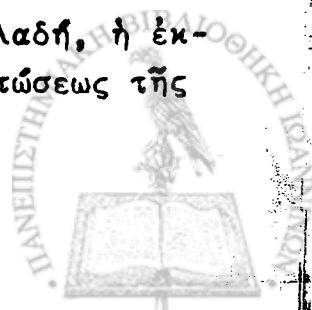
$$\Delta H = \Delta G + nFT \left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (9)$$

Ὁ θερμικός συντελεστής τῆς ἡ.έ.δ. δύναται νὰ εἶναι θετικός ἀρνητικός ἢ μηδέν. Ἄς ἴδωμεν τί σημαίνει τοῦτο.

Ὅταν τὸ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 0$, δηλαδή, ὅταν ἡ ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου δέν μεταβάλλεται μετὰ τῆς θερμοκρασίας, τότε $\Delta H = \Delta G$. Τοῦτο ἰσχύει εἰς τὰ στοιχεῖα τοῦ Daniel καὶ τοῦ Weston. Εἰς αὐτὰ, τὸ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ εἶναι πάρα πολὺ μικρὸν, ὥστε πρακτικῶς νὰ θεωρῆται ἴσον πρὸς τὸ μηδέν.

Ὅταν τὸ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p > 0$ τότε $\Delta H > \Delta G$ ἢ $-\Delta H < -\Delta G$. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτήν, ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ($-\Delta G$) δηλαδή ἡ παραγομένη ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ στοιχείου, εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐκλυομένης θερμότητος ($-\Delta H$) κατὰ τὴν ὑπὸ σταθεράν πρῆσιν τελουμένην ἀντίδρασιν. Ἡ ἐπιπλέον ἐνέργεια ἀπορροφεῖται ἐκ τοῦ περιβάλλοντος. Κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ στοιχείου ἡ θερμοκρασία του ἐλαττοῦται, ἐλαττουμένης τῆς ἡ.έ.δ.

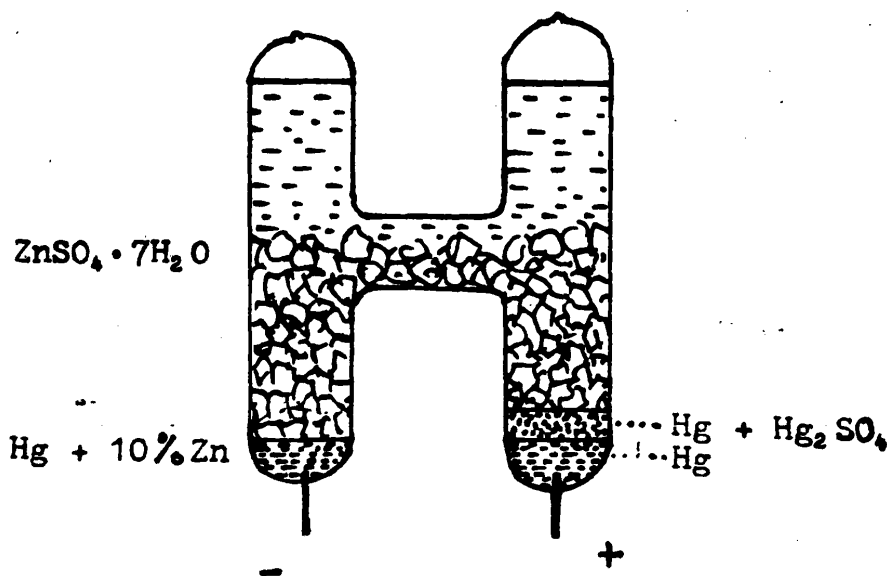
Ὅταν τὸ $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p < 0$ τότε $\Delta H < \Delta G$ καὶ $-\Delta H > -\Delta G$. Δηλαδή, ἡ ἐκλυομένη θερμότης ($-\Delta H$) εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἐλαττώσεως τῆς



έλευθέρως ενέργειας ($-\Delta G$) και συνεπώς της παραγομένης ηλεκτρικής ενέργειας κατά την λειτουργία του στοιχείου. Η διαφορά αυτή της ενέργειας εκλύεται προς το περιβάλλον, με συνέπεια η θερμοκρασία του στοιχείου να αυξάνεται, κατά την λειτουργία αυτού και η ή.έ.δ. να ελαττώνεται.

Τό στοιχείον Clark.

Τό στοιχείον Clark αποτελείται από δύο δοκιμαστικούς σωλήνας, εκ των οποίων ο εις φέρει τό αρνητικόν ηλεκτρόδιον και περιέχει άμάλγαμα ψευδαργύρου (10% εις Zn), ο δε άλλος τό θετικόν ηλεκτρόδιον και περιέχει μεταλλικόν υδράργυρον και επ' αυτού Hg_2SO_4 . Άνωθεν αυτών, εις άμφότερους τους σωλήνας υπάρχει κεκορεσμένον διάλυμα θειϊκού ψευδαργύρου, μέ περίσσειαν κρυστάλλων του $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (σχήμα 1). Οί δύο δοκ. σωλήνες επικοινωνούν δι' όριζοντίου διώρυγος. Τό όλον δοχείον έχει σχήμα Η.

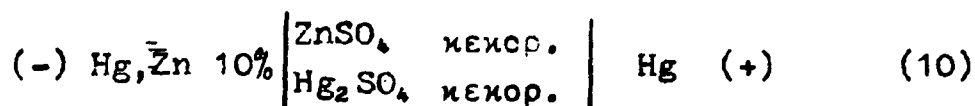


Σχήμα 1

Στοιχείον Clark.



Τό στοιχείον του Clark παρίσταται ὡς ἐξῆς:



Κατά τήν λειτουργίαν του στοιχείου εἰς τό ἀρνητικόν ἠλεκτρόδιον προχωρεῖ ἡ ἡμιαντίδρασις.



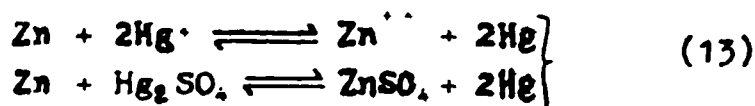
Δηλαδή, ὁ ψευδάργυρος του ἀμαγάλματος διαλύεται σχηματίζων ἰόντα ὑπό σύγχρονον ἐλευθέρωσιν δύο ἠλεκτρονίων. Τά ἠλεκτρόνια αὐτά διαρρέουν ἐξωτερικῶς τό κύκλωμα καί παρέχουν ἠλεκτρικόν ρεῦμα σταθερόν ἀρκετά.

Εἰς τόν θετικόν πόλον (ἠλεκτρόδιον) λαμβάνει χώραν ἡ ἡμιαντίδρασις:



Δηλαδή τά ἰόντα Hg^{+} ἐκ του Hg_2SO_4 λαμβάνουν τά δύο ἠλεκτρόνια καί μετατρέπονται εἰς μεταλλικόν ὑδράργυρον.

Ἡ συνολική ἀντίδρασις εἶναι:



Σημειωτέον ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀντιστρεπτή εἰς τρόπον ὥστε, εὐθύς ὡς ἐπὶ του στοιχείου ἀεφαρμοσθῆ ἀντίθετος ἡ.έ.δ. κατά τι μεγαλυτέρα τῆς ὑπ' αὐτοῦ περιεχομένης (1,4324 v διά 20 °C), νά παρατηρηθῆ ἀντιστροφή τῶν ἠλεκτροχημικῶν δράσεων.

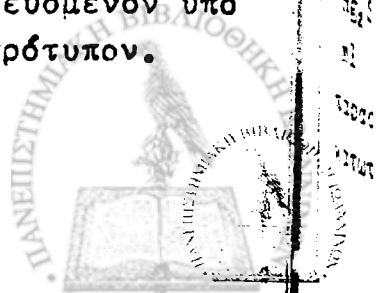
Τό στοιχείον Weston.

Τό στοιχείον Weston εἶναι παρόμοιον μέ τό του Clark (σχ. 1) μέ τήν διαφοράν ὅτι χρησιμοποιεῖ κάδμιον ἀντὶ Zn καί, φυσικά, διάλυμα καί κρυστάλλους θειικοῦ καδμίου. Ἔχει λίαν σταθεράν ἡ.έ.δ., E_w :

$$E_w = 1.01865 - 4,05 \times 10^{-5} (t-20)$$

ὅπου t εἰς °C.

Συνήθως πωλεῖται ὑπό τῆς Βιομηχανίας συνοδευόμενον ὑπό πιστοποιητικοῦ ἐλέγχου καί χρησιμοποιεῖται ὡς πρότυπον.



Άλλα στοιχεΐα άνευ συνδέσμου.

Χαρακτηριστικόν τῶν στοιχείων Clark καὶ Weston εἶναι ὅτι τὸ διάλυμα ἔχει τὴν αὐτὴν σύστασιν εἰς τοὺς χώρους τῆς ἀνόδου τῆς καθόδου καθὼς καὶ εἰς τὸν ἐνδιάμεσον. Τοῦτο εἶναι οὐσιῶδες προτέρημα διότι οὕτω δέν ἐμφανίζονται ἀνεπιθύμητα δυναμικὰ διαχύσεως, ὅπως εἰς τὰ στοιχεΐα μετὰ γεφύρας. Ἐπίσης ἡ ἀνυπαρξία συνδέσμου βοηθᾷ εἰς τὴν ἀντιστρεπτότητα τοῦ στοιχείου καὶ ἐξασφαλίζει ὥστε ἡ ἡ.έ.δ. αὐτοῦ νὰ εἶναι πράγματι ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν Δ G τῆς ἀντιδράσεως (13) ἢ τῆς ἀντιστοίχου τοῦ στοιχείου Weston.

Πολλὰ ἄλλα παρόμοια στοιχεΐα δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν συνδιάζοντες ἠλεκτροδία τὰ ὁποῖα γνωρίζομεν ἤδη ἐξ ἄλλων παραδειγμάτων ὅτι λειτουργοῦν ἀντιστρεπτικῶς.

Πρακτικόν μέροςὉδηγία διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ στοιχείου Clark.

α.-"Ἀνοδος: Διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ ἠλεκτροδίου Hg_2SO_4 | Hg θὰ χρησιμοποιηθῇ προσφάτως κατακρημνισθεὶς Hg_2SO_4 λόγῳ τοῦ ὅτι ἀκόμη καὶ ὁ ὑψηλῆς ποιότητος στερεὸς Hg_2SO_4 πιθανῶς νὰ μὴ δίδῃ ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Εἰς ποτήριον ζέσεως τοῦ 1 lit. περιέχον 250 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος προσθέτομεν προσεκτικῶς, ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, (διὰ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος) 50 ml πυκνοῦ H_2SO_4 (διάλυμα α).

Εἰς ἕτερον ποτήριον ζέσεως τῶν 500 ml, περιέχον 160 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος, προσθέτομεν 40 ml πυκνοῦ HNO_3 καὶ διαλύομεν (ἀνευ θερμάνσεως) 22 gr στερεοῦ $HgNO_3$ μέχρις ὅτου νὰ διαλυθῇ πλήρως (διάλυμα β).

Ἐπὶ συνεχῆ ἀνάδευσιν ἀναμειγνύομεν τὰ διαλύματα α καὶ β προσθέτοντες προσεκτικῶς τὸ διάλυμα β εἰς τὸ α.

Μεταγγίζομεν τὸ ἐν περισσειᾷ ὑγρὸν, ἐκ τοῦ κατακρημνισθέντος Hg_2SO_4 καὶ ἐκπλύνομεν τὸ ἴζημα ἐκ τοῦ Hg_2SO_4 δύο φορές μὲ 0,05 M H_2SO_4 καὶ δύο φορές μὲ 100 ml κεκορεσμένου διαλύματος $ZnSO_4$. (Αἱ ὁδηγίαι διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος $ZnSO_4$ δίδονται κατωτέρω).



Έν συνεχεία τοποθετούμεν τόν Hg_2SO_4 έντός λυδίου, προσθέτομεν 2 ml Hg καί άναμειγνύομεν έπλ 10 min. θέτομεν όλιγον ύδραργυρον έντός τοῦ καθαροῦ καί στεγνοῦ άνοδικοῦ διαμερισματος καί καλύπτομεν τήν έπιφάνειαν τοῦ ύδραργύρου μέ στρωμα-πάστας Hg_2SO_4 | Hg.

β.- Κάθοδος: Ὡς κάθοδον θά χρησιμοποιήσωμεν προσφάτως καθορισθεῖσαν ράβδον Zn ἄν καί τό άμάλγαμα Zn θά εἶδιδε πλεόν συνεπῆ άποτελέσματα.

γ.- Ηλεκτρολύτης: Έντός ποτηρίου ζέσεως τῶν 500 ml διαλύομεν $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ μέχρις οὔτου τό διάλυμα γίνη άκριβῶς κεκορεσμένον. Πρὸ τῆς διαλύσεως τοῦ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ προστίθεται καί όλιγη κόνις ZnO. Καθ'όλην τήν διάρκειαν τῆς παρασκευῆς τοῦ διαλύματος, ὡς έπίσης καί κατά τήν διάρκειαν τοῦ πειράματος, πρέπει νά λαμβάνωνται τά κατάλληλα μέτρα ὡστε ἡ θερμοκρασία, νά μήν υπερβαίνει τοῦς 39°C, διότι ἄνωθεν τῆς θερμοκρασίας αὐτῆς ὁ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ μετατρέπεται εἰς $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$. Μετά τήν διήθησιν τοῦ διαλύματος, εἰσάγομεν αὐτό άργά καί προσεκτικά έντός τοῦ στοιχείου, εἶτσι ὡστε νά πληρωθῆ ὁ σωλῆν, ὁ συνδέων τά δύο ἡμιστοιχεῖα.

Τελικῶς, θέτομεν έντός τοῦ στοιχείου ένα ποσο κρυστάλλων $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ διά νά εἰσασφαλισθῆ ὁ κορεσμός καθ'όλην τήν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

δ.- Σύνδεσις: Τοποθετούμεν τό στοιχεῖον έντός θερμοστάτου (σχῆμα 2) καί συνδέομεν τά ἡλεκτροδία αὐτοῦ μέ τό κύκλωμα μετρήσεως τῆς ἡ.έ.δ.

Μετρήσεις:

Κανονικῶς πρέπει νά γίνη μία σειρά μετρήσεων τῆς ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου Clark εἰς τήν περιοχὴν θερμοκρασιῶν ἀπὸ 0°C ἔως 39°C (μεταβατική θερμοκρασία), ἀνά διαστήματα 5°C Κατ' αὐτόν τόν τρόπον θά ληφθῆ μέ μεγάλη άκρίβεια ἡ καμπύλη $E=f(t)$. Αἱ μετρήσεις δύνανται νά γίνουν εἴτε διά συνεχοῦς άνωψώσεως τῆς θερμοκρασίας τοῦ λουτροῦ, εἴτε αντίστρόφως διά βαθμιαίας ψύξεως τοῦ ἤδη θερμανθέντος ἔως τοῦς 39°C λουτροῦ.

Λόγω ὁμως τοῦ ὅτι άπαιτεῖται άρκετός χρόνος διά τήν άποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν καί λόγω τοῦ ὅτι γνωρίζομεν ἐξ άρχῆς ὅτι ἡ καμπύλη $E=f(t)$ διά μικράν περιοχὴν θερμοκρασιῶν (0° - 20°) πρέπει νά εἶναι σχεδόν εὔθετα

δυνάμεθα νά περιορισθῶμεν εἰς δύο μόνον μετρήσεις τῆς ἡ.έ.δ., μίαν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ὀωματοῦ (ὑποτίθεται ὅτι τὸ στοιχεῖον εἶναι ἕτοιμον ἀπὸ καιρὸν καὶ ὅτι εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν ἔχει ἤδη ἀποκατασταθῆ ἰσορροπία) καὶ μίαν εἰς τὴν θερμοκρασίαν 0°C τὴν ὁποίαν ἐπιτυγχάνομεν διὰ τοποθετήσεως τοῦ στοιχείου ἐντὸς παγοτριμμάτων.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου Clark θά χρησιμοποιηθῆ ἡ μέθοδος τῆς ἀντισταθμῆσεως τοῦ Roggendorff. Αὕτη, ὡς γνωστὸν, στηρίζεται εἰς τὴν σύγκρισιν τῆς ἡ.έ.δ. τοῦ πρὸς μέτρησιν στοιχείου, μετὰ τῆς ἡ.έ.δ. προτύπου στοιχείου (Weston).

Ἐάν l_x καὶ l_w τὰ μήκη τῆς ἀντιστάσεως (δηλαδὴ τοῦ τεταμένου σύρματος τῆς διατάξεως) διὰ τὰ ὁποῖα ἐπιτυγχάνεται ἀντιστάθμησις (ἀπόκλισις γαλβανομέτρου ἴση μὲ μηδέν) καὶ τὰ ὁποῖα ἀναφέρονται εἰς τὸ στοιχεῖον Clark καὶ τὸ στοιχεῖον Weston ἀντιστοίχως, τότε δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου Clark ἐκ τῆς σχέσεως:

$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{l_x}{l_w}$$

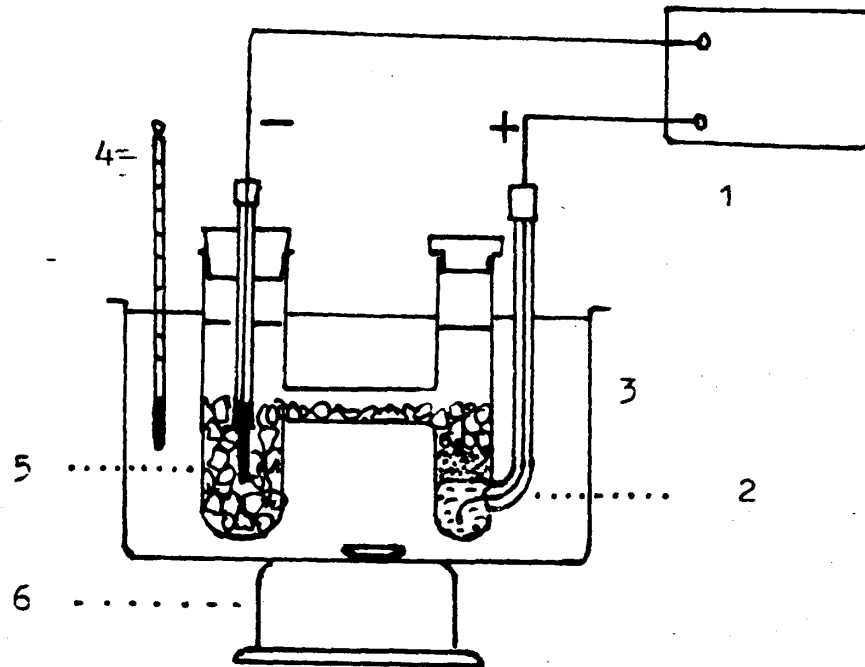
ὅπου E_w ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου Weston τῆς ὁποίας ἡ ἐξάρτησις ἐκ τῆς θερμοκρασίας δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$E = 1,01865 - 4,06 \times 10^{-5} (t-20) - 9,5 \times 10^{-7} (t-20)^2 + 1 \times 10^{-9} (t-20)^3 \quad (14)$$

Βάσει τῶν τιμῶν τῆς E_x τοῦ στοιχείου Clark καταρτίζομεν τὸ διάγραμμα $E = f(t)$ (σχῆμα 3) καὶ ὑπολογίζομεν τὴν τιμὴν τοῦ $\left(\frac{dE}{dt}\right)$, θέτοντες εἰς τὰς ἐξισώσεις (3), (9) καὶ (7) τὰς τιμὰς τῆς E καὶ τοῦ $\left(\frac{dE}{dt}\right)$ τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς μίαν ἐνδιάμεσον θερμοκρασίαν π.χ. εἰς τοὺς 15°C , εὐρίσκομεν τὰς μεταβολὰς τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας (ΔG), ἐνθαλπίας (ΔH) καὶ ἐντροπίας (ΔS) διὰ τὴν ἀντίδρασιν τὴν τελουμένην ἐντὸς τοῦ στοιχείου Clark καὶ διὰ τὴν ὡς ἄνω θερμοκρασίαν.

..//..

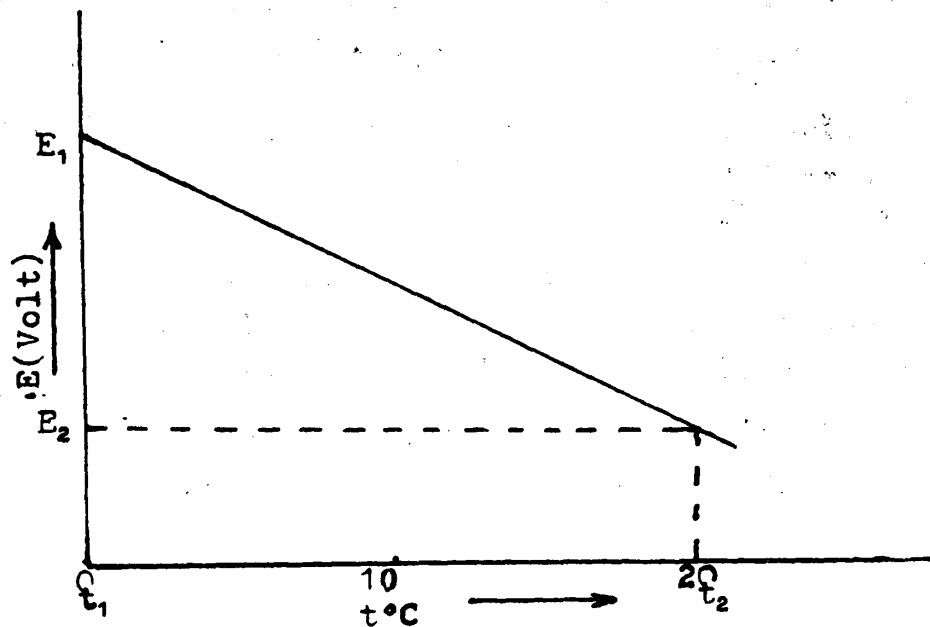




Σχήμα 2

Διάταξις μετρήσεως

1 ποτενσιόμετρον, 2 άνοδος, 3 θερμοστάτης, 4 θερμοόμετρον, 5 κάθοδος (έλασμα Zn), 6 μαγνητικός άναδευτήρ.



Σχήμα 3

Γραφική παράστασις τής συναρτήσεως $E = f(t)$

Νά σημειωθούν αι συνθήκαι του πειράματος ως καί τά αποτελέσματα είς πίνακα, ως ό κάτωθι:

№	στοιχείον Weston			στοιχείον Clark		
	t, °C	l _w , cm	E _w , volt	t, °C	l _x , cm	E _x , volt
1	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	-----	-----	-----	-----	-----	-----

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{(E_1 - E_2) \cdot 10^3}{l_1 - l_2} = \dots \text{ mV. grad}^{-1}$$

$$\Delta G_{298} = \frac{-nFE_{298}}{4,182} = \dots \text{ cal ανάgratom Zn}$$

$$\Delta S_{298} = \frac{nF}{4,182} \left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \dots \text{ cal. grad}^{-1} \text{ ανά gratom Zn}$$

$$\Delta H_{298} = \frac{nF}{4,182} \left[T \left(\frac{dE}{dT}\right)_p - E \right] = \dots \text{ cal ανά gratom Zn}$$

2.- Νά παρασκευασθῆ άλλο ένα στοιχείον άνευ συνδέσμου καί νά μετρηθῆ παρομοίως ή ή.έ.δ. αὐτοῦ, εἰ δυνατόν είς δύο θερμοκρασίας.

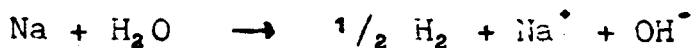


7στ. ΠΡΟΤΥΠΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΚΑΙ ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Σχετική όξειδοαναγωγική τάσις.

Ἡ ἄγνωστος ὀξειδωσις εἶναι ἡ ὑπόλειπτα ἠλεκτρονίων (αὐξησης τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως) ἐνῶ ἀναγωγή εἶναι ἡ πρόσληψις ἠλεκτρονίων (ἥτοι ἐλάττωσις τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως).

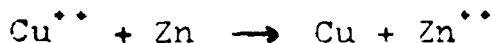
Ἡ εὐκόλως μὲ τὴν ὁποῖαν ἐν οὐδέτερον ἄτομον (π.χ. μέταλλον) ἀποβάλλει ἠλεκτρόνια μετατρέπόμενον εἰς κατιόν, πρέπει νὰ εἶναι ἓνα καλόν μέτρον τῆς ἀναγωγικῆς του ἱκανότητος. Διότι τὰ ἠλεκτρόνια αὐτὰ μεταβιβάζομενα εἰς ἕτερον ἄτομον (ἢ ἰόν) θὰ προκαλέσουν, βεβαίως, ἀναγωγήν αὐτοῦ, ὡς οὐ ἔχομεν ὀρίσει, οὐσα συναμμένη νὰ προκαλέσῃ ἀναγωγὰς χαρακτηρίζεται ὡς ἀναγωγικῆ. Ἐπὶ παραδειγματι, τὰ ἴσων ἀναγωγικὰ μέταλλα Na καὶ K ἔχουν τὴν τάσιν νὰ ἀποβάλλουν ἐν ἠλεκτρονίον ὥστε, κατορθώνουν νὰ διασπᾶσιν ἀκόμη καὶ τὸ ὕδωρ μεταβιβάζοντα εἰς αὐτὸ τὸ ἠλεκτρονίον των:



Ἄλλὰ μέταλλα, ὡς π.χ. ὁ Zn, ἔχουν προφανῶς μικροτέραν ἀναγωγικὴν ἱκανότητα διότι δὲν διασποῦν τὸ καθαρὸν ὕδωρ. Ἐλευθερώνουν ὁμως H_2 ἐκ διαλύματος HCl , εἰς τὸ ὅποιον, ὑπάρχουν τὰ ἰόντα H^{\bullet} καὶ Cl^{\bullet} . Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι πάλιν μεταβίβασις ἠλεκτρονίων, ἐκ τοῦ Zn εἰς τὸ H^{\bullet} , ὡς ἐξῆς:



Ὁ Cu πρέπει νὰ ἔχη ἀκόμη μικροτέραν ἀναγωγικὴν ἱκανότητα διότι δὲν διαλύεται οὔτε εἰς τὸ πυκνὸν HCl . Ἀντιθέτως μάλιστα, τὸ ἰόν αὐτοῦ, $\text{Cu}^{\bullet\bullet}$, δέχεται ἠλεκτρόνια ἐκ τοῦ μεταλλικοῦ Zn



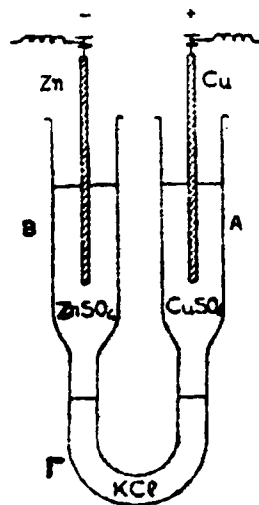
Ἡ ἀντίδρασις αὕτη πραγματοποιεῖται, ἐάν εἰς διάλυμα ἁλτος χαλκοῦ (π.χ. CuSO_4) εἰσαγάγωμεν τεμαχίον ψευδαργύρου. Μετ' ὀλίγα λεπτά θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι τὸ κυανοῦν χρῶμα τοῦ διαλύματος (ὀφειλόμενον εἰς τὰ ἰόντα $\text{Cu}^{\bullet\bullet}$) ἐξαφανίζεται διότι τὰ ἰόντα $\text{Zn}^{\bullet\bullet}$ εἶναι ἄχρῳα, ἡ δὲ ἐπιφάνεια τοῦ τεμαχίου τοῦ Zn καλύπτεται ὑπὸ κόνεως μεταλλικοῦ χαλκοῦ. Ἐπομένως, ὁ Zn ἔχει μεγαλυτέραν τάσιν ἀποβολῆς ἠλεκτρονίων ἐν συγκρίσει μὲ τὸν Cu, ἥτοι εἶναι ἀναγωγικώτερος τοῦ χαλκοῦ.



Τὸ αὐτὸ λέγεται καὶ ἀντιθέτως, ὁπλ. ὅτι τὰ ἰόντα εἶναι ὀξειδωτικότερα τῶν ἰόντων Zn^{++} .

Cu^{++}

Τὴν τοιαύτην σχετικὴν ἀναγωγικὴν ἢ ὀξειδωτικὴν τάσιν τῶν διαφόρων μετάλλων πρὸς ἄλληλα δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν, σχετικῶς εὐκόλως, ὡς ἠλεκτρικὴν τάσιν (εἰς Volt) ὡς κατωτέρω.



Γ α λ β α ν ι κ ἄ
σ τ ο ι χ ε ῖ τ α μ ἔ μ ε-
τ α λ λ ι κ ἄ ἡ λ ε κ τ ρ ὀ-
δ ι α : Ἐν γαλβανικὸν στοιχεῖον συνίσταται γενικῶς ἐκ δύο ἡμιστοιχείων καὶ μιᾶς ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας. Ἐκαστὸν ἡμιστοιχεῖον εἶναι ἐν διάλυμα (συνήθως ὕδατικόν) ἐνδὸς ἢ περισσοτέρων ἠλεκτρολυτῶν (ὀξέων, βάσεων ἢ ἀλάτων) φερόμενον ἐντὸς καταλλήλου δοχείου, ἐντὸς τοῦ ὁποῦ (διαλύματος) ἔχομεν βυθίσαι ἐν μέρει ἐν ἠλεκτροδίων μὲ τὸ ἐν ἄκρον ἐκτὸς τοῦ διαλύματος (σχ.1).

Σχ. 1. Ἀπλὴ μορφή γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ δύο ἡμιστοιχείων (A καὶ B) καὶ ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας (Γ).

Ἡ γέφυρα εἶναι πυκνὸν διάλυμα ἐνδὸς ἁλατος, συνήθως χλωριούχου καλίου, τὸ ὁποῖον ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μετὰ δύο διαλύματα τῶν ἡμιστοιχείων.

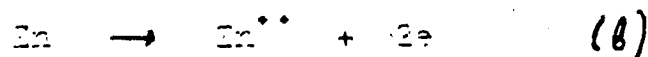
Τὰ μέταλλα ἐκ τῶν ὁποῶν εἶναι κατασκευασμένα τὰ ἠλεκτροδία, ὡς καὶ ἡ σύστασις τῶν διαλυμάτων τῶν ἡμιστοιχείων, ποικίλλουν κατὰ τὰς ἀπαιτήσεις τοῦ πειράματος. Ἐνταῦθα ἔχομεν ὡς παράδειγμα ἐν ἡμιστοιχεῖον (A) μὲ ἠλεκτροδίων ἐκ χαλκοῦ βυθισμένον ἐντὸς διαλύματος ἁλατος χαλκοῦ καὶ ἐν ἑτερον (B) μὲ ἠλεκτροδίων ἐκ ψευδαργύρου ἐντὸς διαλύματος ἁλατος ψευδαργύρου.

Μεταξὺ τῶν ἐλευθέρων ἄκρων τῶν ἠλεκτροδίων ἐμφανίζεται μία διαφορὰ δυναμικοῦ, ἢ ὁποῖα ὀνομάζεται ἡ λ ε κ τ ρ ε γ ε ρ τ ι κ ἣ δ ὕ ν α μ ι ς τοῦ στοιχείου (ἡ.ε.δ.). Τὴν ἡ.ε.δ.

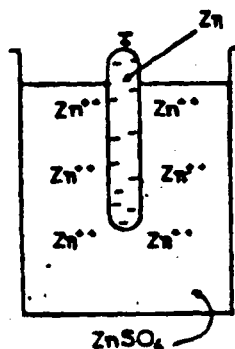


τοῦ στοιχείου δυνάμεινα νὰ μετρήσωμεν συνδέοντες τοὺς ἀκρο-
δέκτας τῶν ἡλεκτροδίων μὲ κατάλληλον ὄργανον ἀντισταθμίσεως,
ὡς διδάσκει ἡ Φυσική. Αὕτη ἀνέρχεται συνήθως εἰς ὀλίγα δε-
κάτα τοῦ volt καὶ κατὰ προτίμησιν μετρεῖται εἰς χιλιοστο-
βόλτ (mv). Ἐπὶ παραδειγματι, εἰς τὸ ἐν προκειμένῳ γαλβα-
νικὸν στοιχεῖον (σχ. 1) ἡ ἡ.ε.δ. ἀνέρχεται εἰς 1.1 volt ἢτοι 1100 mv, μὲ θετικὸν πόλον τὸ ἡλεκτροδῖον τοῦ χαλκοῦ.

Ἡ διαφορά δυναμικοῦ, ἡ ὁποία ἐμφανίζεται εἰς τοὺς
πόλους τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ὁ Zn
καὶ ὁ Cu δὲν ἔχουν τὴν αὐτὴν τάσιν ἀποβολῆς ἡλεκτρονίων.
Μεγαλυτέραν ὡς εἶπομεν, ἔχει ὁ Zn. Διὰ τοῦτο, μερικὰ ἄτο-
μα ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μεταλλικοῦ Zn, ἀποβάλλοντα δύο
ἡλεκτρόνια ἕκαστον ἐπὶ τοῦ ἡλεκτροδίου, εἰσέρχονται ἐντὸς
τοῦ διαλύματος ὡς ἰόντα (Zn^{++}) θετικῶς φορτισμένα



Οὕτω τὸ ἡλεκτροδῖον τοῦ ψευδαργύρου καθίσταται ἀρνη-
τικὸν ἔναντι τοῦ διαλύματος τοῦ $ZnSO_4$ (σχ.2).



Σχ. 2. Δημιουργία
ἡλεκτροδιακοῦ
δυναμικοῦ

Ἀνάλογα φαινόμενα, ἀλλ' εἰς μικροτέραν ἔκτασιν λαμβάνουν
χώραν κατ' ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἡλεκτροδίου τοῦ Cu.



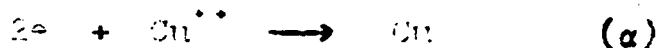
Ἄλλ' ἐπειδὴ ὑπεριοχθεῖ ἡ τάσις τοῦ Cu, τὸ ἡλεκτροδῖον τοῦ Cu
ἐμφανίζεται ὡς θετικώτερον (ὀλιγώτερον ἀρνητικὸν) τοῦ Zn.

Βεβαίως, ἡ ποσότης τοῦ ψευδαργύρου, ἡ ὁποία ἐγκαταλεί-
πει τὸ μεταλλικὸν ἡλεκτροδῖον καὶ εἰσέρχεται εἰς τὸ διάλυμα

ὕπο μορφήν ἰόντων Zn^{2+} , εἶναι ἐντελῶς ἀνεπαίσθητος, πολὺ δὲ μικροτέρα ἢ τοῦ χαλκοῦ, οἷδιτι λῆαν συντόμως ἢ ἀναπτυσσομένη διαφορᾶ δυναμικοῦ, ὡς ἀντιτιθεμένη, διακόπτει τὸ φαινόμενον.

Τὸ θά-συμβῆ, ὅμως, ἐάν συνδέσωμεν τοὺς ἀκροδέκτας τῶν ἠλεκτροδίων δι' ἐνὸς σφραγιστοῦ. Τότε, λόγῳ τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ, θὰ μετακινηθοῦν ἠλεκτρόνια ἐκ τοῦ ἀρνητικοῦ πόλου (Zn) πρὸς τὸν θετικόν (Cu) διὰ μέσου τοῦ σφραγιστοῦ.

Οὕτω νέα ἰόντα Zn^{2+} δύνανται νὰ εἰσέλθουν εἰς τὸ διάλυμα συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν (β). Ἄφ' ἑτέρου τὰ συσσωρευόμενα ἐπὶ τοῦ Cu ἠλεκτρόνια θὰ ἀναγκάσουν τὴν ἀντίδρασιν (α') νὰ ἀντιστραφῆ, ἤτοι:



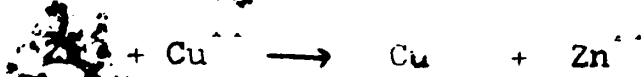
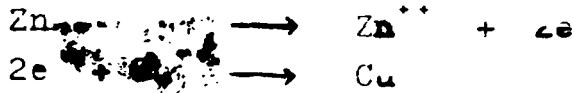
Αἱ δύο ἀντιδράσεις (α) καὶ (β) ἐξακολουθοῦν νὰ λαμβάνουν χώραν, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατὴ ἡ μετακίνησις ἠλεκτρονίων διὰ μέσου τοῦ σφραγιστοῦ, ἐκ τοῦ ἀρνητικοῦ πρὸς τὸν θετικόν πόλον.

Συγχρόνως, ἐντὸς τοῦ στοιχείου τὰ ἰόντα τῶν διαφόρων διαλυμάτων του (Α, Β καὶ Γ) κινοῦνται κατὰ τὴν ὀξείαν φοράν, ἤτοι τὰ μὲν κατιόντα (+) ἐκ τοῦ διαλύματος Β πρὸς τὸ Γ καὶ ἐκεῖθεν πρὸς τὸ Α, τὰ δὲ ἀνιόντα (-) ἀντιθέτως.

Οὕτω, τὸ διάλυμα Α, ἀφ' ἐνὸς μὲν χάνει ἰόντα Cu^{2+} λόγῳ τῆς ἀντιδράσεως (α), ἀφ' ἑτέρου δὲ χάνει ἰόντα Zn^{2+} λόγῳ τῆς μετακινήσεως τῶν πρὸς τὸ διάλυμα τῆς γεφύρας. Ἀντιθέτως, τὸ διάλυμα Β ἀφ' ἐνὸς μὲν ἐμπλουτίζεται εἰς ἀνιόντα (ἐρχόμενα ἐκ τῆς γεφύρας) ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐμπλουτίζεται εἰς κατιόντα Zn^{2+} λόγῳ τῆς ἀντιδράσεως (β). Δηλ. τὸ μὲν διάλυμα Β ἀποκτᾶ καὶ νέον ἅλας ψευδαργύρου ἐπὶ πλεον τοῦ ἀρχικοῦ, τὸ δὲ διάλυμα Α πτωχαίνει εἰς θετικόν χαλκόν, ἐνῶ συγχρόνως, τὸ μὲν ἠλεκτρόδιον τοῦ Zn φθειρεται, τὸ δὲ τοῦ Cu διογκοῦται, λόγῳ ἀποθέσεως ἐπ' αὐτοῦ νέου μεταλλικοῦ χαλκοῦ (κατὰ τὴν ἀντίδρασιν α').

Οὕτως, ἐνῶ εἰς τὰ δύο ἠλεκτρόδια λαμβάνουν χώραν κεχωρισμένως αἱ ἀντιδράσεις (α) καὶ (β), ἡ συνολικὴ χημικὴ μεταβολὴ κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, εἶναι τὸ ἄθροισμά των:





Τὴν τελευταίαν ταύτην ἀντίδρασιν δυνάμεθα νὰ πραγματοποιήσωμεν καὶ ἐντός ἐνὸς ἀπλοῦ ποτηρίου, ὡς εἵπομεν, ἐάν ριψώμεν τεμάχια ψευδαργύρου ἐντός διαλύματος θειικοῦ χαλκοῦ. Τὸ ὅτι ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἀθρομήτως ἀποκαλύπτει ὅτι τὰ προϊόντα (Cu καὶ ZnSO₄) εἶναι πτωχότερα εἰς ἐλευθέραν ἐνέργειαν ἔναντι τῶν ἀντιδρώντων (Zn καὶ CuSO₄). Ἡ διαφορὰ αὕτη ἐλευθέρας ἐνεργείας εἶναι ἡ ἐμφανιζομένη ὡς ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου 1. Ἐάν ὅμως ἡ αὕτη ἀντίδρασις πραγματοποιηθῇ δι' ἀπλῆς ἐμβαπτίσεως μεταλλικοῦ Zn ἐντός διαλύματος CuSO₄, ἡ ἐν λόγῳ διαφορὰ ἐλευθέρας ἐνεργείας ἐκδηλοῦται ὡς θερμότης.

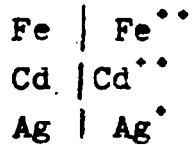
Κατὰ τὰς ἀντιδράσεις (α) καὶ (β), ὁ μὲν ψευδάργυρος ὀξειδοῦται αὐξάνων τὸν ἀριθμὸν ὀξειδώσεώς του κατὰ 2 (ἀπὸ Zn εἰς Zn⁺⁺) ὁ δὲ χαλκὸς ἀντιστοίχως ἀνάγεται (ἀπὸ Cu⁺⁺ εἰς Cu). Δηλ. ἡ μετρουμένη ἡ.ε.δ. τοῦ στοιχείου 1 μετρεῖ τὴν τάσιν τὴν ὅποσαν ἔχουν τὰ ἴοντα Cu⁺⁺ νὰ ὀξειδώσουν τὸν Zn. Ὡς εἶναι δὲ εὐνόητον, θὰ ἦτο λίαν χρησιμὸν νὰ ἔχωμεν ἓνα πλῆνακα, ὁ ὁποῖος νὰ δεικνύη τὴν ὀξειδωτικὴν τάσιν τῶν διαφόρων μετάλλων πρὸς ἄλληλα, ὡς ἐπίσης καὶ τὴν τοιαύτην διαφόρων ὀξειδωτικῶν διαλυμάτων. Τοιοῦτοι πλῆνακες ἔχουν πραγματικῶς καταρτισθῆ. Δεικνύουν τὰ λεγόμενα δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς (εἰς πν) τῶν διαφόρων συστημάτων.

Ἡ λ ε κ τ ρ ο δ ι α κ α Δ υ ν α μ ι κ α : Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς ἐνὸς "συστήματος" ἐκ τῶν ἀναφερομένων εἰς τοὺς πλῆνακας I καὶ II, πρέπει πρῶτον νὰ συνθέσωμεν τὸ κατάλληλον ἡμιστοιχεῖον, ἐντός τοῦ ὁποίου νὰ εἶναι δυνατὴ μίαν ἡμιαντίδρασιν (ὡς π.χ. ἡ β ἢ ἡ α'). Ἡμιαντίδρασις δὲ λέγεται μίαν ὑποθετικὴν χημικὴν ἀντίδρασιν εἰς τὴν ὅποσαν μεταξὺ τῶν προϊόντων ἀναφέρονται καὶ ἠλεκτρόνια. Μίαν ἡμιαντίδρασιν, ἀσφαλῶς, δέν δύναται νὰ λάβῃ χώραν, εἰ μὴ μόνον πλησίον τῆς ἐπιφανείας ἐνὸς μεταλλικοῦ ἠλεκτροδίου, ἀπαραιτήτου διὰ τὴν μεταβίβασιν τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὸ ἐξωτερικὸν μέρος τοῦ κυκλώματος.

Τό ἀπλούτερον εἶδος ἡμιστοιχειῶν εἶναι ὡς τὰ Α καὶ Β, δηλ. ἓν μέταλλον ἐμβαπτισμένον εἰς διάλυμα περιέχον τὰ ἴδοντα αὐτοῦ. Τὰ συμβολίζομεν δὲ ὡς ἐξῆς:



Οὕτω π.χ. τὰ ἡμιστοιχεῖα



θα εἶναι διαλύματα διαλυτῶν ἀλάτων τοῦ σιδήρου (π.χ. FeCl_2 ἢ FeSO_4) τοῦ καδμίου (π.χ. CdSO_4) καὶ τοῦ ἀργύρου (π.χ. AgNO_3), ἐντός τῶν ὁποῶν ἔχομεν βυθίσει τὰ ἄκρα ἠλεκτροδίων ἐκ σιδήρου, καδμίου καὶ ἀργύρου ἀντιστοίχως, ὡς περὶ τοῦ εἰς τὸ σχῆμα 1.

Συνδυάζοντες δύο τοιαῦτα ἡμιστοιχεῖα, μὲ μίαν ἐνδιάμεσον ἠλεκτρολυτικὴν γέφυραν (ὡς εἰς τὸ σχ. 1), δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν ποῖον ἐκ τῶν δύο μετάλλων εἶναι ὀξειδωτικότερον (ἐκεῖνο δηλ. τὸ ὁποῖον θὰ ἐμφανισθῇ ὡς θετικὸς πόλος).

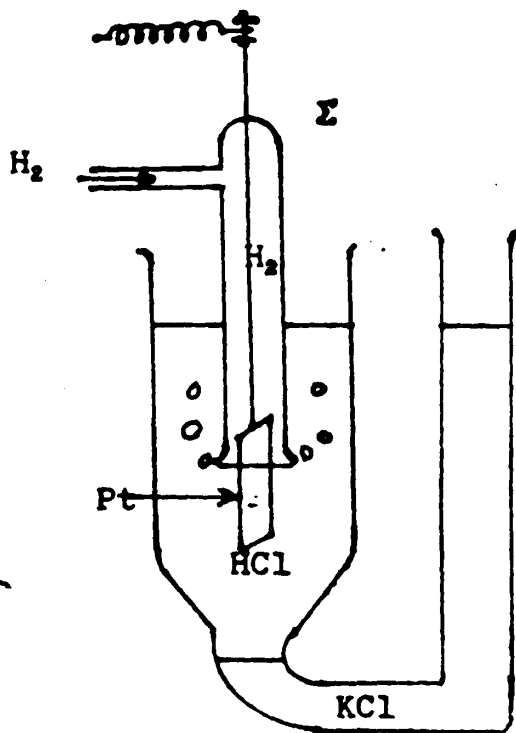
Ἐν τοῦτοις, ἀντὶ νὰ συγκρίνωμεν ὅλα τὰ ἡμιστοιχεῖα ἀνὰ δύο μεταξὺ τῶν, εἶναι πολὺ ἀπλούτερον νὰ τὰ συγκρίνωμεν κεχωρισμένως μὲ ἓν καὶ τὸ αὐτὸ πρότυπον. Τοῦτο εἶναι ὡς νὰ μετρώμεν τὸ ὕψος τῶν διαφορῶν κορυφῶν μιᾶς ὀροσειρᾶς ἀπὸ ἐνὸς προτύπου, π.χ. τῆς ἐπιφανείας τῆς θαλάσσης, εἰς τὸ ὁποῖον θεωροῦμεν τὸ ὕψος ὡς μηδέν. Κατόπιν, ἐὰν θέλωμεν τὴν διαφορὰν ὕψους δύο κορυφῶν, εἶναι εὐκόλον νὰ τὴν ἔχωμεν ἐκ τοῦ καταρτισθέντος πίνακος διὰ μιᾶς ἀπλῆς ἀφαιρέσεως.

Τὸ αὐτὸ πράττομεν καὶ διὰ τὰ δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς τῶν διαφορῶν ἡμιστοιχειῶν. Λαμβάνομεν ἓν πρότυπον ἠλεκτροδίου, τὸ ὁποῖον θεωροῦμεν ὡς ἔχον δυναμικὸν μηδέν καὶ πρὸς αὐτὸ συγκρίνομεν ὅλα τὰ ἄλλα. Ὡς πρότυπον δὲ λαμβάνεται τὸ λεγόμενον ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου.

Τὸ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου εἶναι ἓν ἔλασμα ἐκ λευκοχρῶσου (καταλλήλως ἐπεξεργασμένου) τὸ ὁποῖον κατὰ τὸ ἡμισυ εἶναι ἐμβαπτισμένον ἐντός διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ κατὰ τὸ ἕτερον ἡμισυ περιβάλλεται ὑπὸ ἀτμοσφαίρας καθαροῦ H_2 . Μίαν ἀπλῆν τοιαύτην διάταξιν δεικνύει τὸ σχῆμα 3.

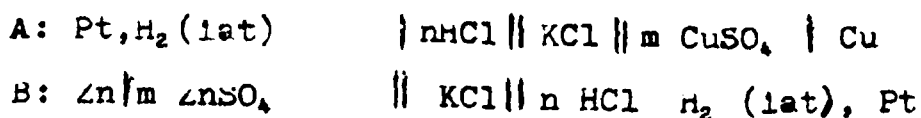


Τὸ ἔλασμα τοῦ λευκοχρύσου (Pt) φέρεται εἰς τὸ κάτω ἄκρον σύρματος ἐπίσης ἐκ λευκοχρύσου, τὸ ὁποῖον κατὰ τὸ ἕτερον ἄκρον εἶναι συντετηγμένον εἰς τὸν πυθμένα ὑαλίνου σωλήνος (Σ) ἀνεστραμμένου, ἐξερχόμενον αὐτοῦ κατὰ τι ἵνα συνδεθῇ μέ τὸν ἀκροδέκτην. Ὁ σωλήν Σ φέρει πλευρικὸν ἀγωγὸν διὰ τοῦ ὁποῦ εἰσάγεται σταθερὸν ρεῦμα λίαν καθαροῦ ἀερίου H_2 , τὸ ὁποῖον ὑποτίθεται ὅτι πρέπει νὰ εὑρίσκηται ὑπὸ πλεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιρας. Τὸ κάτω ἄκρον τοῦ σωλήνος Σ εἶναι, βεβαίως, ἀνοικτὸν καὶ ἐξ αὐτοῦ ἐξέρχεται κατὰ τὸ ἡμισὸν τοῦ ἔλασμα τοῦ λευκοχρύσου. Τὸ διάλυμα τοῦ HCl ὑποτίθεται ὅτι περιέχει ἓν γραμμομόριον (δωλ. 36.46 g HCl) ἀνὰ λίτρον. Τὸ διάλυμα τοῦτο, διὰ μέσου τῆς ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας, ἐπικοινωνεῖ μέ τὸ ἕτερον ἡμιστοιχεῖον, τοῦ ὁποῦ, πρόκειται νὰ μετρήσωμεν τὸ δυναμικόν.

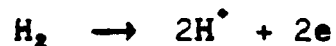


Σχ. 3. Ἡλεκτρόδιον ὑδρογόνου

Ἐάν, ἐπὶ παραδειγματι, θέλωμεν νὰ μετρήσωμεν τὰ δυναμικά τῶν ὡς ἄνω ἡμιστοιχείων Α καὶ Β, τὰ στοιχεῖα τὰ ὁποῖα θὰ συνθέσωμεν συμβολίζονται ὡς ἐξῆς:

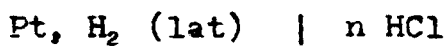


Ἡ εἰς τὸ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου λαμβάνουσα χώραν ἡμιαντιδράσεις εἶναι ἡ ἐξῆς:



Συνδυάζοντες ἤδη ἓν ἡμιστοιχεῖον μέ τὸ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου σχηματίζομεν γαλβανικὸν στοιχεῖον, τοῦ ὁποῦ μετροῦμεν τὴν ἠλεκτρεγερτικὴν δυνάμιν καὶ τὴν καταγράφομεν (εἰς πλῆνακα) ὡς δυναμικὸν τοῦ ἐν λόγῳ ἡμιστοιχείου.

Τό ηλεκτρόδιον τοῦ ὑδρογόνου συμβολίζεται:



ἢ κατ' ἀντίστροφον σειράν ὅταν φέρεται δεξιὰ (πρβλ. τὰς δύο περιπτώσεις Α καὶ Β). n καὶ m εἶναι αἱ περιεκτικότητες τῶν χρησιμοποιουμένων διαλυμάτων.

Ἐάν λοιπὸν μετρήσωμεν τὴν ἡ.ε.δ. τῶν δύο αὐτῶν στοιχείων, θὰ εὑρωμεν εἰς τὸ Α 0.337 volt μέ θετικὸν πόλον τὸ ηλεκτρόδιον τοῦ Cu καὶ εἰς τὸ Β 0.763 volt μέ θετικὸν τὸ ηλεκτρόδιον τοῦ ὑδρογόνου. Δηλ. τὸ μὲν ηλεκτρόδιον τοῦ Cu εἶναι θετικώτερον τοῦ ὑδρογόνου, τὸ δὲ τοῦ Zn ἀρνητικώτερον.

Οὕτω θεωροῦμεν ὅτι ἕκαστον ἡμιστοιχεῖον (ἢ ηλεκτρόδιον) ἔχει ἐν δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς, θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν, τὸ δὲ ὡς ἄνω περιγραφέν ηλεκτρόδιον ὑδρογόνου θεωροῦμεν ὅτι ἔχει δυναμικὸν μηδέν. Τὰ κατ' αὐτὴν τὴν ἔννοιαν δυναμικὰ διαφορῶν ηλεκτροδίων ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα I.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Κανονικὰ δυναμικὰ μεταλλικῶν ηλεκτροδίων (εἰς volt)

Li Li ⁺	— 3.045	Cd Cd ⁺⁺	— 0.403
K K ⁺	— 2.925	Ni Ni ⁺⁺	— 0.250
Ca Ca ⁺⁺	— 2.87	Sn Sn ⁺⁺	— 0.136
Na Na ⁺	— 2.714	Pb Pb ⁺⁺	— 0.126
Mg Mg ⁺⁺	— 2.37	Pt, H ₂ (lat) n HCl	0.000
Al Al ⁺⁺⁺	— 1.66	Cu Cu ⁺⁺	0.337
Mn Mn ⁺⁺	— 1.18	Hg 1/2 Hg ₂ ⁺⁺	0.789
Zn Zn ⁺⁺	— 0.763	Ag Ag ⁺	0.7991
Cr Cr ⁺⁺⁺	— 0.74	Au Au ⁺⁺⁺	1.50
Fe Fe ⁺⁺	— 0.440		

Εἰς ἕκαστον ἐκ τῶν εἰς τὸν Πίνακα I ἀναφερομένων ἡμιστοιχείων λαμβάνουν χώραν ἡμιαντιδράσεις, ὡς αἱ (α') καὶ (β), ἔάν τὸ ἡμιστοιχεῖον ἐμφανίζεται ὡς ἀρνητικὸς πόλος. Ἐάν τὸ αὐτὸ ἡμιστοιχεῖον συνδιασθῇ μέ ἐν ἄλλο ἀρνητικώτερον, ὅποτε ἀναγκαστικῶς θὰ ἐμφανισθῇ ὡς θετικὸς πόλος, τότε ἡ ἐν αὐτῷ ἡμιαντιδράσις ἀναστρέφεται ὡς ἡ (α). Τοῦτο εἶναι εὐκόλον νὰ μαντεύωμεν ἐκάστοτε, ἐπὶ τῇ βᾶσει τῆς ἀπαιτήσεως, ὁ μὲν ἀρνητικὸς πόλος τοῦ στοιχείου νὰ παρέχη ηλεκτρόνια εἰς τὸ



έξωτερικόν μέρος τοῦ κυκλώματος, ὁ δέ θετικὸς νὰ ἀποσῶρη ταῦτα ἐξ' αὐτοῦ.

Διὰ νὰ μαντεύωμεν δέ, ἐκαστοτε ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος I, ποῖος εἶναι ὁ θετικὸς πόλος σκεπτόμεθα ὡς ἐξῆς: Ἐάν θέλωμεν νὰ συνδυάσωμεν δύο ἡμιστοιχεῖα A καὶ B, εὕρισκομεν πρῶτον τὰ δυναμικὰ αὐτῶν E_A καὶ E_B . Κατόπιν σχηματίζομεν τὴν διαφορὰν $E_B - E_A$, ἐάν δέ αὕτη εἶναι θετικὴ, τότε ὁ θετικὸς πόλος θὰ εἶναι τὸ B. Ἐάν, ὅμως ἡ διαφορὰ $E_B - E_A$ εἶναι ἀρνητικὴ (ὅποτε προφανῶς ἡ $E_A - E_B$ θὰ εἶναι θετικὴ) τότε ὁ θετικὸς πόλος θὰ εἶναι τὸ ἠλεκτροδίου A. Καθοριζομένων, οὕτω, τῶν δύο πόλων, γράφομεν τὰς ἡμιαντιδράσεις, ὡς εἴπομεν ἀνωτέρω. Κατὰ τὸν συμβολισμόν δέ ὁλοκλήρου τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου φροντίζομεν ὥστε ὁ θετικὸς πόλος νὰ εἶναι δεξιὰ.

Παράδειγμα 1ον: Ἔστω ὅτι μᾶς ζητεῖται νὰ ἀποφανθῶμεν ἐάν, προστιθεμένου τεμαχίου μεταλλικοῦ ἀργύρου ἐντός διαλύματος θειϊκοῦ χαλκοῦ, θὰ λάβῃ χώραν ἡ ἀντίδρασις:



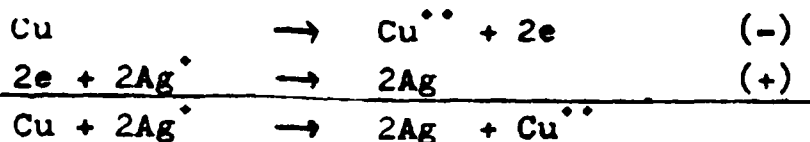
Ἐνατρέχομεν εἰς τὸν πίνακα I καὶ σημειοῦμεν τὰ δυναμικὰ τῶν ἠλεκτροδίων χαλκοῦ καὶ ἀργύρου.

$$E_{Cu} = 0.337 \text{ v} \quad \text{καὶ} \quad E_{Ag} = 0.7991 \text{ v}$$

Διαπιστοῦμεν ὅτι ἡ διαφορὰ $E_{Ag} - E_{Cu} = 0.462 \text{ v}$ εἶναι θετικὴ. Ἄρα εἰς τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον Cu-Ag ὁ θετικὸς πόλος θὰ εἶναι τὸ ἠλεκτροδίου τοῦ Ag:



Αἱ ἡμιαντιδράσεις καὶ ἡ συνολικὴ χημικὴ ἀντίδρασις θὰ εἶναι:

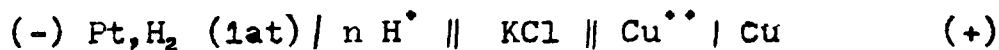


Ἄρα ἡ δοθεῖσα χημικὴ ἀντίδρασις δέν λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν δοθεῖσαν κατεύθυνσιν, ἀλλὰ κατὰ τὴν ἀντίθετον.

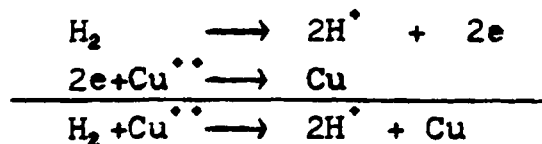
Παράδειγμα 2ον. Ἐρωτήσεις: Ὁ μεταλλικὸς χαλκὸς δναλβεται εἰς ἀραιὸν ὀξύ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



Ἐφ' ὅσον τὸ ἠλεκτροδίδιον ὑδρογόνου ἔχει δυναμικὸν μηδέν, ἡ διαφορά $E_{Cu} - E_{H_2} = 0,337$ εἶναι θετικὴ. Ἄρα εἰς τὸ στοιχεῖον



θετικὸς πόλος θὰ εἶναι τὸ ἠλεκτροδίδιον τοῦ χαλκοῦ. Αἱ ἡμιαντιδράσεις καὶ ἡ ὅλική ἀντίδρασις θὰ εἶναι :



Ἄρα, ὁ μεταλλικὸς χαλκὸς δέν διαλύεται εἰς τὰ ὀξεῖα ὑπὸ ἔκλυσιν ὑδρογόνου. Ἀντιστρόφως μάλιστα, τὰ ἰόντα Cu^{++} δύνανται νὰ ὀξειδώσουν τὸ ἄερίον H_2 πρὸς ἰόντα H^+ .

Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν παραδειγμάτων δύνανται νὰ ἐξαχθοῦν τὰ ἑξῆς γενικώτερα συμπεράσματα:

1ον. Τὰ μέταλλα τῶν ὀπίστων τὸ ἠλεκτροδιακὸν δυναμικὸν εἶναι θετικὸν (ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτροδίδιον ὑδρογόνου) δέν διαλύονται εἰς τὰ ὀξεῖα ὑπὸ ἔκλυσιν ἀερίου H_2 . Τοῦτο δύναται νὰ συμβῆ εἰς τὰ ἔχοντα ἀρνητικὸν τοιοῦτον δυναμικὸν.

2ον. Τὰ περισσότερον ἀναγωγικὰ μέταλλα εἶναι τὰ ἔχοντα μεγάλας ἀπολύτους τιμὰς ἠλεκτροδιακοῦ δυναμικοῦ, ἀλλ' ἀρνητικὰς ὡς π.χ. τὸ λίθιον.

3ον. Τὸ πλεόν ἀναγωγικὸν μέταλλον ἐκδιώκει ἐκ τῶν διαλυμάτων του ἓν ἕτερον, ὀλιγώτερον ἀναγωγικὸν (ὡς ὁ ψευδάργυρος τὸν χαλκὸν) ἀναγκάζον τὰ ἰόντα τοῦ τελευταίου νὰ ἀποβληθοῦν ὑπὸ μεταλλικὴν μορφήν.

Παρατηρήσεις: Τὸ δυναμικὸν ἑνὸς ἠλεκτροδίου ἐπηρεάζεται καὶ ἀπὸ τὴν περιεκτικότητα τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ διαλύματος κατὰ ὀλίγα μν. Π.χ. ἠλεκτροδίδιον Cu ἐντὸς πυκνοῦ διαλύματος ἁλατος χαλκοῦ ἔχει δυναμικὸν κατὰ τι μεγαλῦτερον (καὶ ἐντὸς λίαν ἀραιοῦ κατὰ τι μικρότερον) τοῦ εἰς τὸν πίνακα I ἀναφερομένου. Διὰ τοῦτο αἱ τιμαὶ τοῦ πίνακος I χαρακτηρίζονται ὡς "κανονικὰ δυναμικὰ". Τὰ λεπτομερεῖας τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς ἐκάστοτε ἀπαιτουμένης διορθώσεως διδάσκει ἡ θεωρητικὴ Ἠλεκτροχημεία.



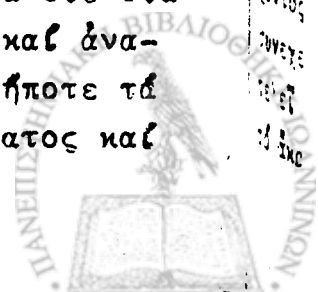
Τὸ ἠλεκτροδῖον καλομέλανος.

Ὡς εἶπομεν, τὸ κανονικὸν ἠλεκτροδῖον ὑδρογόνου λαμβάνεται ἀϋθαιρέτως ὡς ἔχον ἠλεκτροδιακὸν δυναμικὸν μηδέν καὶ ὡς πρὸς αὐτὸ μετρῶνται τὰ δυναμικὰ τῶν ἄλλων ἠλεκτροδῶν. Ἀλλὰ γενικῶς δὲν εἶναι εὐκόλον νὰ ἔχωμεν ἐν ἠλεκτροδῖον ὑδρογόνου ὅποτε τὸ χρειασθῶμεν. Ἡ παρασκευὴ του ἀπαιτεῖ ἰδιαιτέραν μέριμναν (προσφάτως ἐπιλευκοχρυσωμένον ἔλασμα Pt, ἀπολύτως καθαρὸν H_2 κλπ) καὶ ἡ χρῆσις του ἰδιαιτέραν προσοχὴν. Ὅπουδῆποτε δὲ καὶ ἐὰν χρειασθῇ νὰ τὸ μεταφέρομεν πρέπει νὰ τὸ συνοδεύει καὶ ἡ πηγὴ τοῦ H_2 (π.χ. ὄβρις συμπεπιεσμένου H_2). Λύσιν εἰς αὐτὸ τὸ πρόβλημα ἀποτελεῖ ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος ὡς προτύπου (ἀντὶ τοῦ H_2).

Ἐξωτερικῶς ἡ μορφή τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος ποικίλλει ἀναλόγως τῶν ἐκαστοτε ἀπαιτήσεων. Εἰς τὸ σχ. 4 φαίνεται ἐν ἠλεκτροδῖον καλομέλανος εἰς φυσικὸν μέγεθος κατὰλληλον πρὸς συνδιασμόν μετ' ἄλλου ἠλεκτροδίου. Γενικῶς εἶναι εὐκόλον νὰ κατασκευασθῇ εἰς οἰονδῆποτε Ἔργαστήριον. Εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου εἰσάγομεν μίαν στοιβάδα μεταλλικοῦ ὑδραργύρου καὶ ἄνωθεν αὐτῆς ὀλίγον καλομέλανα, Hg_2Cl_2 . Ὁ χλωριούχος ὑψυδραργυρὸς ἢ καλομέλας εἶναι ὡς γνωστὸν μία λευκὴ κόνις ἀδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ. Ἐν τέλει γεμίζομεν τὸ δοχεῖον μὲ κεκορεσμένον διάλυμα KCl καὶ διὰ νὰ ἐξασφαλίσωμεν τὸν κορεσμόν του προσθέτομεν καὶ ὀλίγους κρυστάλλους KCl.

Ὁ Hg εἶναι βεβαίως τὸ μέταλλον τοῦ ἠλεκτροδίου. Οὗτος πρέπει νὰ κάμη καλὴν ἐπαφὴν μὲ τὸ ἄκρον σέρματος ἐκ Pt τὸ ἕτερον ἄκρον τοῦ ὀποίου συνδέεται μὲ τὸ ἐξωτερικὸν κύκλωμα. Αὐτὸ τὸ σέρμα τοῦ Pt διέρχεται διὰ τῆς ὑάλου εἰς τὸν πυθμένα τοῦ δοχείου καὶ πρὸς τὰ ἔσω ἐξέχει μόνον ὀλίγον.

Πρὸς τὸ ἄλλο ἄκρον τὸ ἠλεκτροδῖον καταλήγει εἰς πλευρικὸν σωλῆνα τὸ ἄκρον τοῦ ὀποίου κλείεται διὰ πορώδους διαφράγματος. Τὸ ἄκρον αὐτοῦ τοῦ ἠλεκτροδίου βυθίζεται (ὅταν θέλομεν νὰ σχηματίσωμεν γλαβανικὸν στοιχεῖον) εἰς τὸ ἠλεκτρολυτικὸν διάλυμα τοῦ ἑτέρου ἠλεκτροδίου. Οὕτω τὰ δύο διαλύματα χωρίζονται διὰ τοῦ πορώδους διαφράγματος καὶ ἀναμιγνύονται μόνον μέσα εἰς τοὺς πόρους του. Ὅπωςδῆποτε τὰ ἴδοντα δύνανται νὰ κινηθοῦν διὰ μέσου τοῦ διαφράγματος καὶ



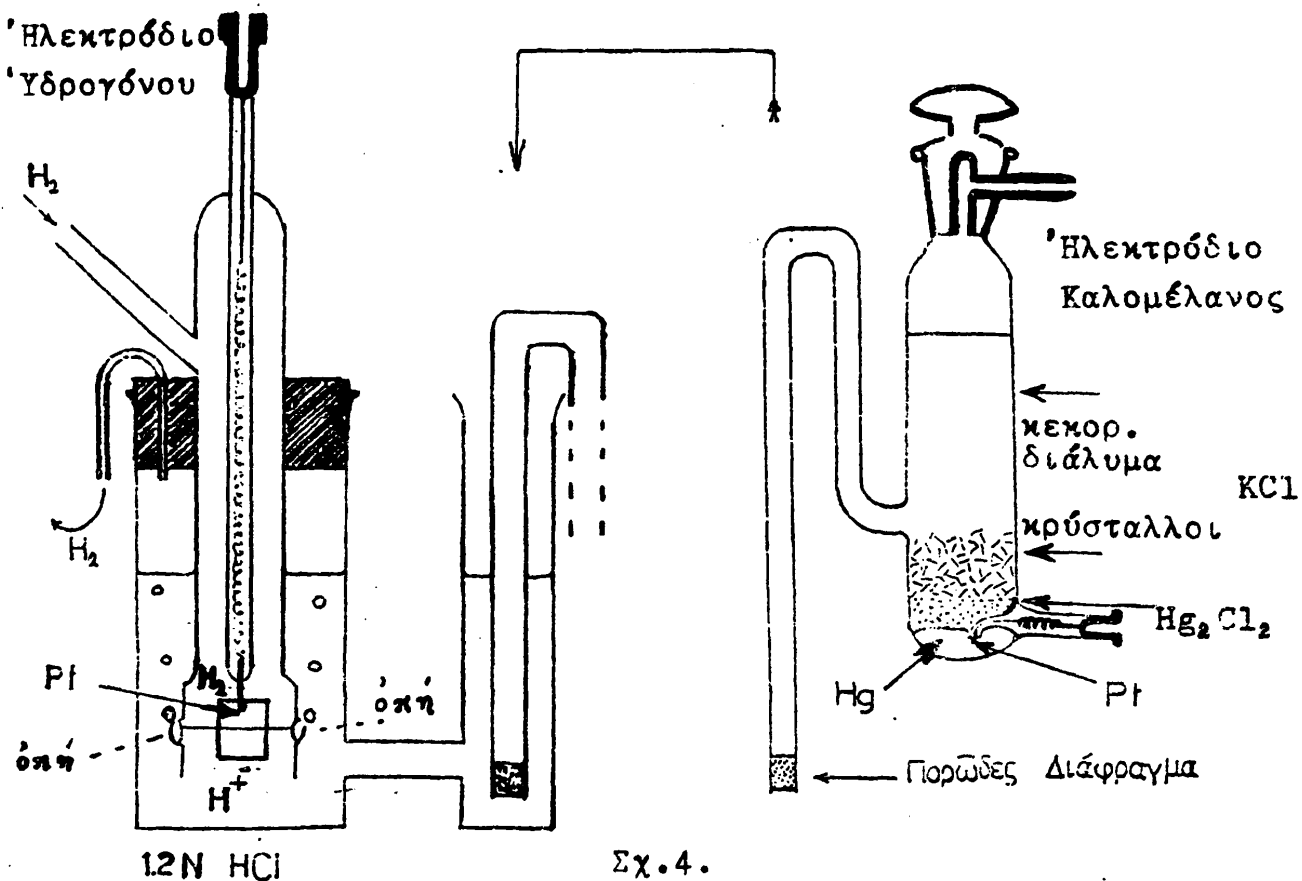
ἔτσι ἐξασφαλίζεται τὸ κλεισιμο τοῦ κυκλώματος.

Ἡλεκτρόδια καλομέλανος συνήθως ἀγοράζωμεν ἔτοιμα ἐκ τῆς Βιομηχανίας ἐπιστημονικῶν ὀργάνων.

Τὸ περιγραφέν κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος (οὕτω λέγεταί διότι τὸ διάλυμά ἔιναι κεκορεσμένον εἰς KCl) ἔχει σταθερὸν δυναμικόν, ἐάν ἡ θερμοκρασία διατηρεῖται σταθερά, καὶ γνωστόν. Ἐπειδὴ δέ εἶναι τόσο εὐχρηστον, χρησιμοποιεῖται κατὰ κανόνα διὰ τὰς μετρήσεις τοῦ δυναμικοῦ ἄλλων ἠλεκτροδίων ὡς πρότυπον, ὡς ἐξῆς:

Μετρήσεις μὲ πρότυπον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος.

Ἔστω ὅτι θέλωμεν νὰ μετρήσωμεν τὸ δυναμικόν ἑνὸς μεταλλικοῦ ἠλεκτροδίου ὡς π.χ. τὸ τοῦ σχ. 5. Τὸ μέταλλον (ἐνταῦθα Cu)



εἶναι βυθισμένον κατὰ τὸ ἓν ἄκρον ἐντὸς διαλύματος περιέχοντος ἰόντα τοῦ ἰδίου μετάλλου (Cu^{++}). Τὸ διάλυμα αὐτὸ ἐν συνεχεῖα ἔρχεται εἰς ἐπαφὴν μὲ διάλυμα KCl , τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ τὴν γέφυραν. Εἰς τὸ ἄλλο ἄκρον τῆς γεφύρας εἰσάγεται τὸ ἄκρον τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος.



Οὕτω σχηματίζεται γαλβανικόν στοιχείον τοῦ ὁποῦ δυνά-
μεθα νά μετρήσωμεν τήν ἡ.έ.δ., E_x (ὡς θά ἴδωμεν κατωτέρω).
Αὕτη θά εἶναι ἡ διαφορά δυναμικοῦ τῶν δύο ἠλεκτροδίων $E_A - E_K$
ὅπου A εἶναι τὸ ἠλεκτροδίου τὸ ὁποῖον κατὰ τήν μέτρησιν διε-
πιστώθη ὅτι ἀποτελεῖ τὸν θετικὸν πόλον. Ἐάν ἔχωμεν ὡς εἰς
τὸ σχ.5 τὰ ἠλεκτροδία Cu καὶ καλομέλανος, ἡ μετρουμένη ἡ.έ.δ.
εἶναι

$$E_x = E_{Cu} - E_{καλ}$$

Ἐάν προσθέσωμεν καὶ ἀφαιρέσωμεν συγχρόνως τὸ δυναμικὸν τοῦ
κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου $E_{H_2}^0$,

$$E_x = E_{Cu} - E_{H_2}^0 - (E_{καλ} - E_{H_2}^0)$$

παρατηροῦμεν ὅτι:

$(E_{Cu} - E_{H_2}^0)$ εἶναι ἡ.έ.δ. ἑνὸς στοιχείου τοῦ ὁποῦ ὁ
ἕνας πόλος εἶναι τὸ κανονικὸν ἠλεκτροδίου H_2 καὶ ὁ ἕτερος
εἶναι τὸ ὑπὸ ἔλεγχον μέταλλον. Ἀλλὰ ἐξ ὀρισμοῦ ἡ διαφορά αὐ-
τὴ λαμβάνεται ὡς τὸ δυναμικὸν τοῦ ὑπὸ μελέτην ἠλεκτροδίου E_m .
Ἀφ' ἑτέρου ἡ διαφορά $E_{καλ} - E_{H_2}^0$ εἶναι ἡ.έ.δ. ἑνὸς στοιχείου συ-
νισταμένου ἐκ τῶν ἠλεκτροδίων καλομέλανος καὶ ὑδρογόνου ὡς τὸ
τοῦ 4. Ἀλλὰ πάλιν ἐξ ὀρισμοῦ ἡ ἡ.έ.δ. αὐτοῦ τοῦ στοιχείου
εἶναι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος (διότι
 $E_{H_2}^0 = 0$).

Ἐπομένως διὰ νά μετρήσωμεν τὸ δυναμικὸν, E_m , ἑνὸς ἠλεκ-
τροδίου ὡς πρὸς H_2 , ἀρκεῖ νά μετρήσωμεν τὸ δυναμικὸν του ὡς
πρὸς καλομέλανα ($E_x = E_m - E_{καλ}$) ὑπὸ τήν προϋπόθεσιν βε-
βαίως ὅτι γνωρίζομεν τὸ δυναμικὸν, $E_{καλ}$, τοῦ ἠλεκτροδίου
καλομέλανος ὡς πρὸς ὑδρογόνον. Εἶναι προφανές ὅτι ἡ γνῶσις
τῆς τιμῆς τοῦ $E_{καλ}$ ἔχει μεγάλην σημασίαν.

Θ Ε Μ Α Τ Η Σ Α Σ Κ Η Σ Ε Ω Σ

1.- Νά προσδιορισθῇ ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ κεκορεσμένου
ἠλεκτροδίου καλομέλανος ὡς πρὸς ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου.

2.- Νά μετρηθῇ τὸ δυναμικὸν διαφόρων ἠλεκτροδίων ὡς πρὸς
καλομέλανα.

Οἰαδήποτε μέτρησις δυναμικοῦ εἶναι πράγματι μέτρησις
τῆς ἡ.έ.δ. ἑνὸς καταλλήλου γαλβανικοῦ στοιχείου. Ἐνταῦθα
τὸ γαλβανικὸν στοιχείον θά εἶναι τὸ τοῦ σχ.4 διὰ τήν βαθμο-
λόγησιν τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος καὶ τὸ τοῦ σχ.5 διὰ τὰς
μετρήσεις τῶν E_m .

Σημειωτέον ότι όταν τὸ ἓν ἐκ τῶν δύο ἠλεκτροδίων εἶναι τὸ κεκορεσ. καλομέλανος ἢ χρησιμοποιοῦν ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας ἐκ διαλύματος KCl μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων εἶναι ἐντελῶς περιττὴ, ἐφ' ὅσον αὐτὸ τοῦτο τὸ ἄκρον τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος παίζει τὸν ρόλον γεφύρας. Ἡ γέφυρα εἶναι ἀπαραίτητος εἰς συνδιασμούς ἠλεκτροδίων τῶν ὁποίων τὰ διαλύματα διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν σύστασιν ἢ τὴν συγκέντρωσιν, ἢ ὅταν τὸ διάλυμα τοῦ ἑνὸς διαχεόμενον ἐντὸς τοῦ ἄλλου εἶναι δυνατόν νὰ τὸ μολύνη σοβαρῶς.

Τὸ ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου διὰ νὰ ἔχη τὸ δυναμικὸν μηδέν πρέπει νὰ εὑρίσκεται ἐντὸς διαλύματος ὀξεὸς ἔχοντος "ἐνεργότητα" ἰσὴν μετὰ τὴν μονάδα. Τόσην ἐνεργότητα ἔχουν τὰ H^+ ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ HCl εἶναι 1,2. Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ἐλαττοῦται δι' αὐξήσεως τῆς πίεσεως τοῦ H_2 . Αὕτη εἶναι κατ' ἀνάγκην ἴση μετὰ τὴν ἐπικρατοῦσαν ἀτμοσφαιρικὴν ἢ ὅποια δέν εἶναι πάντοτε ἴση μετὰ 1.00 ἀτμ. Ἐάν αὕτη εἶναι P_{H_2} mm Hg τὸ ἠλεκτρόδιον θὰ ἔχη δυναμικόν:

$$E_{H_2} = \frac{2,3 RT}{2 F} \log \frac{760}{P_{H_2}}$$

Ἡ διόρθωσις αὕτη πρέπει νὰ γίνεται πάντοτε ὅταν ἡ P_{H_2} εἶναι διάφορος τῶν 760 mm Hg. Οὕτω π.χ. κατὰ τὴν βαθμολόγησιν τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος ἢ μετρουμένη ἢ.ἔ.δ. τοῦ στοιχείου 4 θὰ εἶναι E_x , ὅπου

$$E_x = E_{καλ} - E_{H_2}$$

$$καὶ \quad E_{καλ} = E_x + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{760}{P_{H_2}}$$

ὅπου $P_{H_2} =$ ἡ βαρομετρικὴ εἰς mm Hg.

Δέν μένει παρὰ νὰ μετρήσωμεν τὴν ἠλεκτρεγερτικὴν δυνάμιν (ἢ.ἔ.δ.) τῶν στοιχείων τὰ ὁποῖα θὰ συγκροτήσωμεν (τῆς μορφῆς 4 ἢ 5 ἢ ἄλλης). Ταῦτην θὰ συμβολίζομεν γενικῶς διὰ E_x διότι εἶναι ἡ πρὸς μέτρησιν ἄγνωστος ποσότης.

Ἡ μέθοδος τῆς ἀντισταθμίσεως (Poggendorff). Πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι δέν εἶναι δυνατόν νὰ μετρήσωμεν τὴν ἢ.ἔ.δ. ἑνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου διὰ συνδέσεως τῶν πόλων του μετὰ τοὺς ἀκροδέκτας ἑνὸς βολτομέτρου. Τοῦτο εἶναι δυνα-



τόν όταν ή πηγή είναι πραγματική πηγή ρεύματος μέ ισχύν μικράν ίσως αλλά πάντως όχι μηδαμινήν. Μηδαμινήν, πρακτικώς μηδενικήν, ισχύν έχουν τά γαλβανικά στοιχεΐα τής ήλεκτροχημείας. Έάν δι' αὐτῶν διέλθῃ ρεῦμα ἐπί διάστημα ἑνός δευτερολέπτου ἢ περισσότερον, τότε δημιουργοῦνται ἀλλοιώσεις εἰς τήν ἐπιφάνειαν μεταξύ τοῦ μετάλλου καί τοῦ διαλύματός των αἱ ὁποῖαι μεταβάλλουν τό δυναμικόν των.

Διά τοῦτο ή μέτρησθς τής ή.έ.δ. ἑνός γαλβανικοῦ στοιχείου πρέπει νά γίνῃ κατά τοιοῦτον τρόπον ὥστε νά μή διέλθῃ δι' αὐτοῦ ήλεκτρικόν φορτίον. Τοῦτο ἐπιτυγχάνομεν φέροντες μίαν ἄλλην πηγήν τάσεως (συνεχοῦς βεβαίως) εἰς ἀντιστάθμισιν μέ τήν μετρουμένην E_x . Τοῦτο φαίνεται εἰς τό σχ. 6:

Ένα σύρμα ἐκ κωνσταντάνης ἢ ἐκ χρωμονικελίνης φέρεται τεταμμένον ἐνώπιον μιᾶς κλίμακος Α Β μήκους δύο μέτρων.

Εἰς τά ἄκρα του Α, Β ἐφαρμόζομεν μίαν σταθεράν τάσιν 200 volt. Τοῦτο ἐπιτυγχάνομεν διά τής ρυθμιστικῆς ἀντιστάσεως R καί πηγῆς Π, ή ὁποῖα δύναται νά εἶναι συσσωρευτής ἢ ξηρά ήλεκτρικά στοιχεΐα.

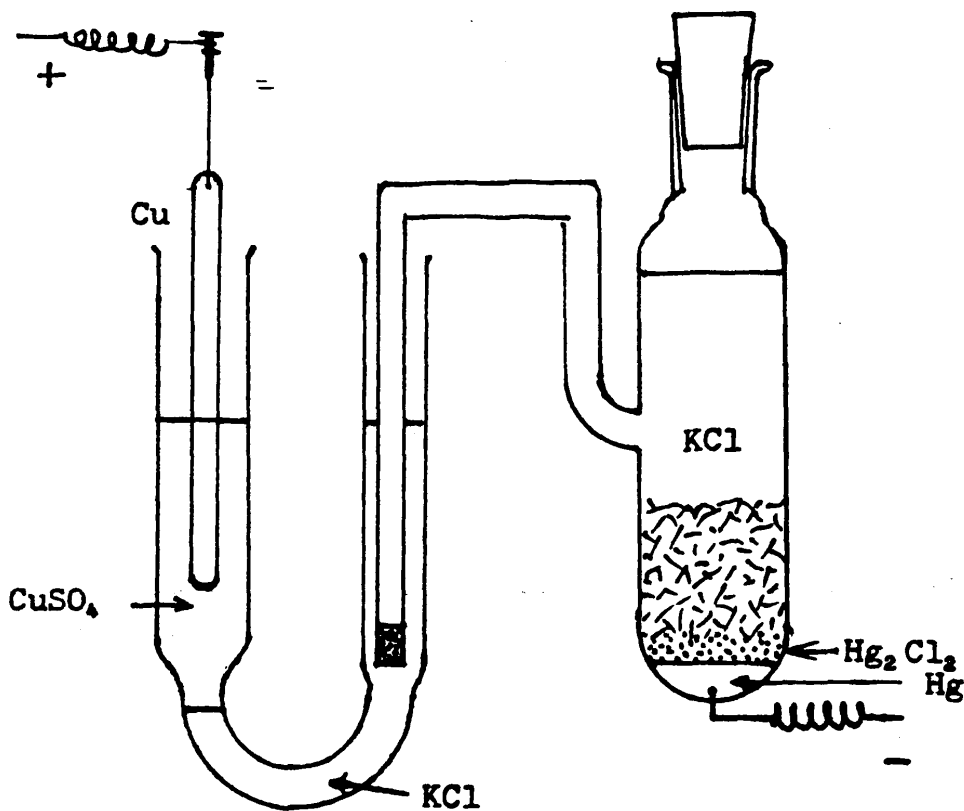
Ὁ δρομεύς Δ εἰς τό κάτω ἄκρον ἔχει μορφήν καταβιδιοῦ. Οὗτος εἶναι δυνατόν νά κρατηθῇ κατακορύφως ὥστε ή κάτω "κόψη" του νά ἐφάπτεται ἐγκαρσίως ἐπί τοῦ σύρματος ΑΒ εἰς ἕνα σημεῖον Γ. Εἶναι φανερόν ὅτι ή ἀπόστασις τοῦ Γ ἀπό τό Α εἶναι δυνατόν νά ἀναγνωσθῇ ἐπί τής κλίμακος μέ ἀκρίβειαν $\pm 0,5 \text{ mm}$ ἢ καλυτέραν.

Οὕτως εἶναι δυνατόν νά τροφοδοτήσωμεν ἕνα παράπλευρον κύκλωμα, ὡς τό κάτω τής γραμμῆς ΑΒ, διά τάσεως, V_x τήν τιμήν τής ὁποίας δύναμεθα νά μεταβάλωμεν κατά βούλησιν ἀπό 0 μέχρι 2 volt. Πρός τοῦτο ἔχομεν συνδέσει μονίμως τό ἕν ἄκρον τοῦ παραπλεύρου κυκλώματος εἰς τό σημεῖον Α καί τό ἕτερον εἰς τόν δρομέα Δ. Εἶναι φανερόν ὅτι ή τάσις V_x θά ἔχῃ σχέσιν μέ τήν τάσιν V_{AB} οἷαν τό μήκος ΑΓ πρὸς τό ΑΒ.

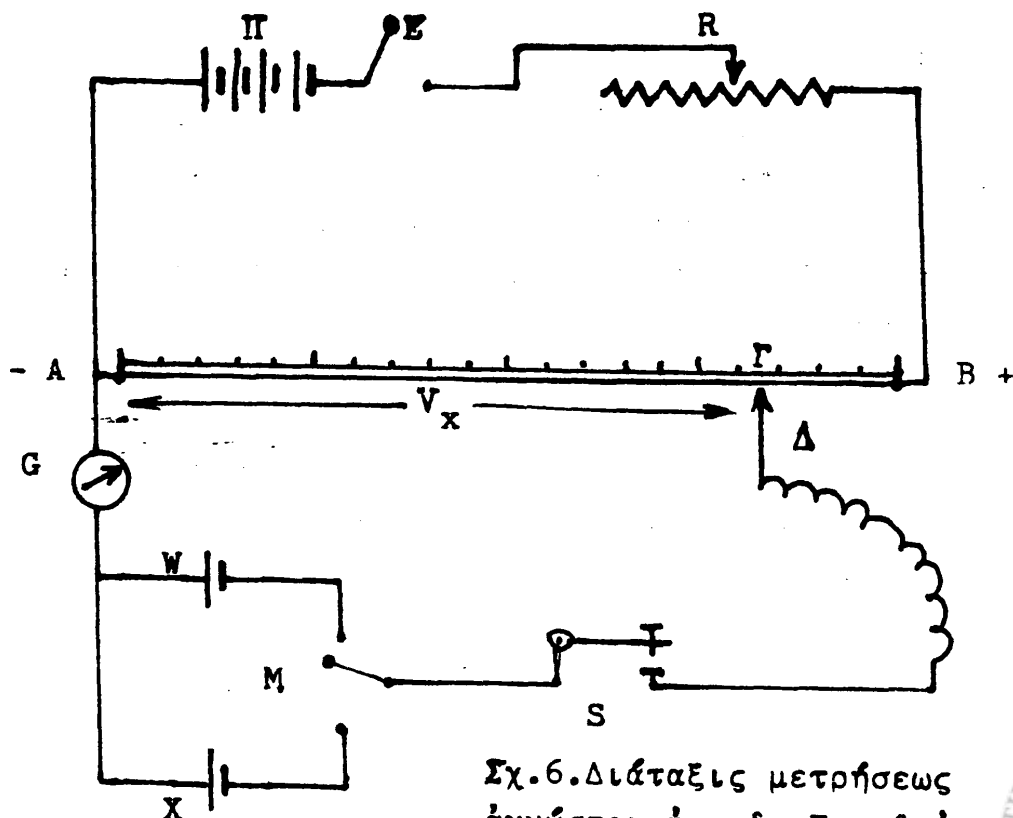
$$\frac{V_x}{V_{AB}} = \frac{(AG)_{\text{mm}}}{200}$$

...//... 359





Σχ.5. Τό στοιχείον : Κεκορ.καλομ. || CuSO_4 | Cu



Σχ.6. Διάταξις μετρήσεως
 άγνωστου ή.ε.δ. E_x δι'
 360 αντίσταθμίσεως



Τό παράπλευρον αὐτό κύκλωμα περιλαμβάνει: Τό γαλβανόμετρον G τόν τηλεγραφικόν διακόπτην S καί ἕνα γαλβανικόν στοιχεῖον, τό ὁποῖον δύναται νά εἶναι εἴτε τό πρός μέτρησιν ἄγνωστον στοιχεῖον X ἢ ἕνα πρότυπον W , τῆς ἐπιλογῆς τοῦ ἑνός ἢ τοῦ ἄλλου ἐπιτυγχανομένης διά τοῦ μεταλλάκτου M .

Ὅπως φαίνεται καί εἰς τό σχῆμα, ὁποῖον στοιχεῖον καί ἐάν ἔχομεν εἰς τό κύκλωμα, τοῦτο εὐρίσκεται συνδεδεμένον κατ' ἀντιστάθμισιν. Δηλ. ἡ τάσις V_x τέλνει νά διαβιβάσει διά τοῦ γαλβανομέτρου ἠλεκτρόνια κατὰ φοράν ἀντίθετον ἐκεῖνης τοῦ μετρουμένου στοιχείου. Ποῖα ἐκ τῶν δύο θά ὑπερισχύσῃ ἐξαρτᾶται βεβαίως ἐκ τοῦ μήκους AG , δι' ὠρισμένην δέ θέσιν τοῦ δρομέως τό γαλβανόμετρον δέν δεικνύει ἀπόκλισιν οὔτε πρός τά δεξιὰ οὔτε πρός τά ἀριστερά. Τότε ἡ V_x ἰσοῦται μέ τήν ἡ.έ.δ. τοῦ μετρουμένου E_x (ἢ τοῦ προτύπου E_w).

Ἄλλὰ διά νά γνωρίζομεν εἰς πόσα mV ἀντιστοιχεῖ ἕκαστον mm ἐπί τῆς γεφύρας πρέπει νά τήν βαθμολογήσωμεν:

α) Γυρίζομεν τόν μεταλλάκτην ὥστε νά εἰσαγάγωμεν τό γνωστόν στοιχεῖον, W , εἰς τό κύκλωμα. Τοῦτο εἶναι συνήθως ἕνα στοιχεῖον Weston τοῦ ὁποῦ ἡ ἡ.έ.δ. εἶναι:

$$E_w = 1,01865 \text{ Volt} \quad (\text{εἰς } 20^\circ\text{C})$$

β) Φέρομεν τόν δρομέα Δ εἰς τήν θέσιν 1,01865 καί κλειόμεν στιγμιαίως τόν διακόπτην S παρατηροῦντες τό γαλβανόμετρον. Ἐάν ὁ δείκτης του κινήθῃ, ἀλλάσσομεν τήν ἀντίστασιν R καί γ) δοκιμάζομεν πάλιν στιγμιαίως τό S , μέχρις ὅτου ἐπιτύχομεν μίαν θέσιν τῆς R εἰς τήν ὁποῖαν ἔχομεν πλήρη ἀντιστάθμισιν.

Πρῶτον ἐξασφαλίζομεν αὐτήν τήν ρύθμισιν, ὁπότε ἡ γέφυρα παρέχει ἀπ' εὐθείας mV . Κατόπιν γυρίζομεν τόν μεταλλάκτην κίε ἀντισταθμίζομεν τό ἄγνωστον στοιχεῖον, ἀλλά τῶρα δέν ἀλλάσσομεν τήν θέσιν τῆς ἀντιστάσεως R . Τήν ἀντιστάθμισιν κάμνομεν διά μετακινήσεως τοῦ δρομέως Γ . Οὕτως ἀναγινώσκομεν ἀπ' εὐθείας τήν τιμήν τῆς E_x ἐπί τῆς γεφύρας εἰς τό σημεῖον Γ .

Καλύτερον, πρός ἐπιβεβαίωσιν ἐπαναλαμβάνομεν τήν ρύθμισιν καί τήν μέτρησιν ὡς ἀνωτέρω, ἴσως καί διά τρίτην φοράν μέχρι σταθερότητος τῶν ἀποτελεσμάτων.



Προσοχή! Ποτέ δέν κρατάμε τόν διακόπτην S κλειστόν επί πολύ διότι τά γαλβανικά στοιχεῖα καταστρέφονται. Ἀφοῦ τοποθετήσωμεν τόν δρομέα εἰς μίαν θέσιν πιέζομεν στιγμιαίως τόν S καί παρατηροῦμεν ἐάν ἡ βελόνη τοῦ γαλβανομέτρου ἀποκλίνῃ-δεξιὰ ἢ ἀριστερά. Ἀλλάσσομεν τήν θέσιν τοῦ Δ καί πιέζομεν τόν S πάλιν στιγμιαίως ἕως ὅτου ἐπιτύχομεν δύο σημεῖα ἐπί τῆς γεφύρας πλησίον ἀλλήλων εἰς τά ὅποια τοποθετούμενος ὁ δρομέας προκαλεῖ ἀπόκλισιν τῆς βελόνης (κατά τό στιγμιαῖον κλείσιμον τοῦ διακόπτου) μόλις πρός τά ἀριστερά καί μόλις πρός τά δεξιὰ. Εἶναι προφανές ὅτι ὡς σημεῖον ἀντισταθμισέως πρέπει νά ληφθῇ τό μέσον μεταξύ τῶν δύο αὐτῶν σημείων.

Κατά τά ἀνωτέρω διά νά ἐπιτευχθῇ ἀντιστάθμισις πρέπει τό μετρούμενον στοιχεῖον, X ἢ W, νά εἶναι συνδεδεμένον κατ' ἀντιστάθμισιν. Ἐάν, λόγω ἀγνοίας τῶν πόλων του, τό μετρούμενον εἶναι συνδεδεμένον κατ' ἀντίθετον ἔννοιαν, τότε, ἀπλοῦστατα, εἰς οὐδέν σημεῖον τῆς γεφύρας θά ἐπιτευχθῇ ἀντιστάθμισις. Τότε δέν ἔχομεν παρά νά ἀνταλλάξωμεν τήν σύνδεσιν τῶν πόλων του καί νά ξαναδοκιμάσωμεν.

Κατά τήν παρουσίαν τῶν ἀποτελεσμάτων πρέπει νά φαίνεται πόσος ἐκ τῶν δύο ἀκροδεκτῶν εἶναι ὁ θετικὸς πόλος. Τοῦτο εἶναι δυνατόν νά ἀναφέρεται ρητῶς ἢ νά φαίνεται σαφῶς ἐκ τοῦ συμβολισμοῦ. Π.χ. ἐάν ἀναφέρομεν διά τό στοιχεῖον τοῦ σχ. 1 ὅτι ἔχει ἡ.ἔ.δ. 1,1 Volt τοῦτο δέν εἶναι πλήρες. Ἐάν ὁμως εἴπομεν ὅτι αὕτη εἶναι $E_X = E_{Cu} - E_{Zn} = 1,1 \text{ Volt}$ εἶναι φανερόν ὅτι θετικὸς πόλος εἶναι ὁ χαλκός.

Κατά τήν παρουσίαν τῶν ἀποτελεσμάτων θά ἀναφέρετε ἐπίσης πῶς ἐλειτουργεῖ τό ἠλεκτρόδιον τοῦ ὑδρογόνου. θά σχεδιάσετε ἐπίσης τὰ ἠλεκτρόδια H_2 , καλομέλανος κλπ. δι' ἀντιγραφῆς ἐκ μιᾶς εἰκόνας ἀλλά ὄχι δι' ἐπιθέσεως. Ἐπίσης θά σχεδιάσετε τήν ἠλεκτρικὴν συνδεσμολογίαν ὅπως τήν ἐχρησιμοποίησατε.



75. ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ NERNST ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ὡς γνωστόν ἔν γαλβανικὸν στοιχεῖον συνίσταται ἐκ δύο ἡμιστοιχείων τῶ ὁποῖα συνήθως καλοῦνται ἠλεκτροδία, ἐνίοτε δὲ καὶ ἐκ τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου ὁ ὁποῖος παρεμβάλλεται μεταξὺ τῶν διαλυμάτων τῶν δύο ἠλεκτροδίων.

Τὸ ἀπλοῦστερον εἶδος ἠλεκτροδίων εἶναι τὸ συνιστάμενον ἐξ ἑνὸς ἀπλοῦ σύρματος (ἢ λεπτῆς ράβδου) ἐκ καθαροῦ τινὸς μετάλλου, βυθισμένου κατὰ τὸ ἔν ἄκρον ἐντὸς διαλύματος περιέχοντος ἰόντα τοῦ αὐτοῦ μετάλλου. Ἐάν ἐπὶ παραδείγματι τὸ μέταλλον εἶναι ἄργυρος τὸ διάλυμα θὰ περιέχη ἰόντα Ag^+ , ἢτοι $AgNO_3$ ἐν διαλύσει, ἢ ἕτερον ἄλας ἀργύρου εὐδιάλυτον ἢ μὴ. Τὸ ἠλεκτροδίου αὐτὸ καλεῖται ἠλεκτροδίου ἀργύρου καὶ συμβολίζεται διὰ $Ag|Ag^+$ ἢ, καλῦτερον διὰ $Ag|mAgNO_3$, ὅπου m ἡ συγκέντρωσις τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς m ἂν $1000\text{ g H}_2\text{O}$.

Ἄλλα παρόμοια ἠλεκτροδία, ὀνομαζόμενα ἠλεκτροδία πρῶτου εἴδους εἶναι τὰ ἠλ. χαλκοῦ $Cu|Cu^{++}$, ἠλεκτροδία ψευδαργύρου $Zn|Zn^{++}$,
" καδμίου $Cd|Cd^{++}$, κ.λ.π.

Τὸ δυναμικὸν τῶν ἠλεκτροδίων πρῶτου εἴδους προβλέπεται ὅτι πρέπει νὰ εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ λογαρίθμου τῆς ἐνεργότητος, a_+ , τῶν ἰόντων τοῦ μετάλλου εἰς τὸ διάλυμα

$$E_m = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_+ \quad (\text{Nernst}) \quad (1)$$

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m$$

n = τὸ φορτίον τῶν ἰόντων M^{n+} (ἢτοι 1 διὰ τὸν Ag^+ , 2 διὰ τὸν Cu^{++} κλπ).

Ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος, γ_+ , τῶν ἰόντων M^{n+} ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος τοῦ διαλύματος. Ἐάν αὕτη παραμένῃ σταθερὰ καὶ ὁ γ_+ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς σταθερὸς.

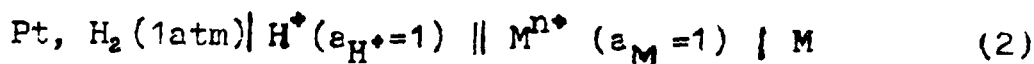


Είς άραιά δέ διαλύματα, ό $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ καί ή ενεργότης ταυτίζεται μέ τήν συγκέντρωσιν.

Ό τύπος (1) έκφράζει τόν νόμον τοῦ Nernst. Άντιστρεπτά ήλεκτροδία πρώτου είδους, δηλ. έκείνα τά όποια άκολουθοῦν τόν νόμον τοῦ Nernst άρκετῶ ίκανοποιητικά, είναι όλίγα μόνον ώς τά άνωτέρω άναφερθέντα. Τά περισσότερα είναι μή άντιστρεπτά διά διαφόρους λόγους.

E_M^0 είναι τό κανονικόν δυναμικόν τοῦ ήλεκτροδίου, μέ άπό τάς πλέον χρησίμους φυσικάς σταθεράς τοῦ μετάλλου. Προφανώς $E_M = E_M^0$, όταν $a_{\pm} = 1$.

Τό δυναμικόν E_M (καί E_M^0) άναφέρεται ώς πρός κανονικόν ήλεκτροδίου υδρογόνου, είναι ή ή.έ.δ. τοῦ στοιχείου (2) τοῦ συγκροτουμένου έκ τοῦ ήλεκτροδίου M καί υδρογόνου.



Έάν ό θετικός πόλος τοῦ στοιχείου (2) είναι τό ήλεκτροδίου M τότε $E_M = \text{ή.έ.δ.} > 0$. Έάν είς τό στοιχείον (2) τό M είναι άρνητικός πόλος τότε τό δυναμικόν του λαμβάνεται ώς άρνητικόν $E_M = -(\text{ή.έ.δ.}) < 0$ (προφανώς ή ή.έ.δ. ενός στοιχείου, ώς μετροῦμενον μέγεθος, είναι πάντοτε θετικόν ποσόν). Οὔτω, έκ τῶν άναφερθέντων, θετικά μέν ώς πρός H_2 είναι ό άργυρος καί ό χαλκός, άρνητικά δέ ό ψευδάργυρος, τό κάδμιον κλπ.

Είς τήν πράξιν πολλάκις χρησιμοποιεῖται ώς ήλεκτροδίου άναφοράς όχι τό τοῦ υδρογόνου αλλά τό κατά πολῦ περισσότερον εὔχρηστον ήλεκτροδίου καλομέλανος καί μάλιστα τό κεκορεσμένον. Τοῦτο είναι γνωστόν ότι ἔχει σταθερόν καί άναπαραγώγιμον δυναμικόν καί συγκεκριμένως είναι κατά 0,2412 volt θετικώτερον τοῦ υδρογόνου είς 25°C. Άκριβέστερον τό δυναμικόν του, $E_{\text{καλ.}}^{\text{κεκ.}}$, ώς πρός υδρογόνον έξαρτάται έκ τῆς θερμοκρασίας, t , κατά τόν κατωτέρω διδόμενον τύπον (3b)

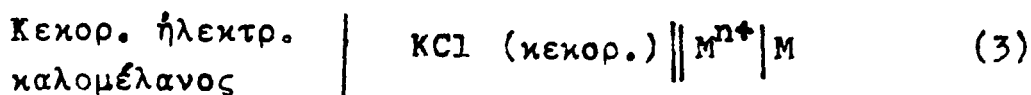
Οὔτως, εάν τό ὑπό μέτρησιν ήλεκτροδίου M είναι κατά E_x θετικώτερον τοῦ καλομέλανος τότε θά είναι, προφανώς, κατά $E_x + 0,2412 \text{ volt}$ θετικώτερον τοῦ υδρογόνου.

$$(E_x = E_M - E_{\text{καλ.}}^{\text{κεκ.}} \quad \text{καί} \quad 0,2412 = E_{\text{καλ.}}^{\text{κεκ.}} - E(\text{H}_2))$$

Έάν πάλιν, τό M εὔρεθῆ άρνητικώτερον τοῦ καλομέλανος κατά E_x (όποτε $E_x = E_{\text{καλ.}}^{\text{κεκ.}} - E_M$), τότε τό δυναμικόν του, ώς πρός υδρογόνον, θά είναι 0,2412 - E_x .



Ἦτοι διὰ νά εὑρωμεν τὸ δυναμικὸν ἑνὸς ἠλεκτροδίου Μ ὡς πρὸς H_2 , μετροῦμεν τὴν ἡ.έ.δ., Εχ, τοῦ στοιχείου (3), τὴν θεωροῦμεν θετικὴν ἢ ἀρνητικὴν, ἀντιστοίχως ἔάν τὸ ἠλεκτροδίου Μ εἶναι ὁ θετικὸς ἢ ὁ ἀρνητικὸς πόλος καὶ προσθέτομεν τὸ δυναμικὸν τοῦ καλομέλανος ἐκ τοῦ τύπου (3b) διὰ τὴν θερμοκρασίαν $t^{\circ}C$, εἰς τὴν ὁποῖαν ἔγιναν μετρήσεις.



$$E_{\text{καλ.}}^{\text{κεκ.}} = 0.2415 - 0,0007 \times (t-25) \text{ volt, διὰ } t^{\circ}C \quad (3b)$$

Ἴοντική ἰσχύς καὶ συντελεστής ἐνεργότητος ἰόντος.

Ἡ ἰοντική ἰσχύς (I) ἑνὸς διαλύματος περιέχοντος πολλὰ ἰόντα εἶναι ἕνας τρόπος ἐκφράσεως τῆς συνολικῆς συγκεντρώσεώς των, ὁ ὁποῖος προέκυψεν ἐκ τῆς θεωρίας Debye-Hückel ἐπὶ τῶν ἰοντικῶν ἔλξεων.

Εἰς ἀραιὰ διαλύματα, ὁ συντελεστής ἐνεργότητος, γ_i , ἑνὸς ἰόντος i ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἰοντικὴν ἰσχύν, I, τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν σχέσιν

$$\log \gamma_i = -0,5 Z_i^2 \sqrt{I} \quad (4)$$

ὅπου Z_i τὸ σθένος τοῦ ἰόντος.

Ὁ τύπος (4) ἐκφράζει τὸν ὀριακὸν νόμον Debye-Hückel ὁ ὁποῖος ἰσχύει δι' ἀραιὰ διαλύματα. Εἰς πυκνότερα διαλύματα ἡ σχέσηις μεταξὺ $\log \gamma$ καὶ \sqrt{I} δέν εἶναι πλέον γραμμική.

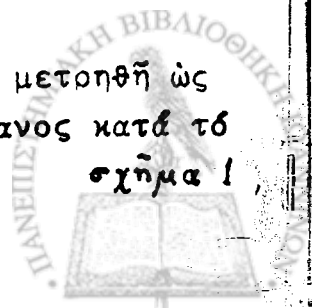
Ἡ ἰοντική ἰσχύς I ὀρίζεται ὡς $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ (5) ὅπου C_i ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος i εἰς καλὰνὰ 1000 gr H_2O (ἴσχι εἰς γραμμοῖσοδυναμα). εἰς περίπτωσιν μονο-μονοθενοῦς ἠλεκτρολύτου, ($Z_+ = 1$ καὶ $Z_- = 1$), ἡ I ταυτίζεται μετὰ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου.

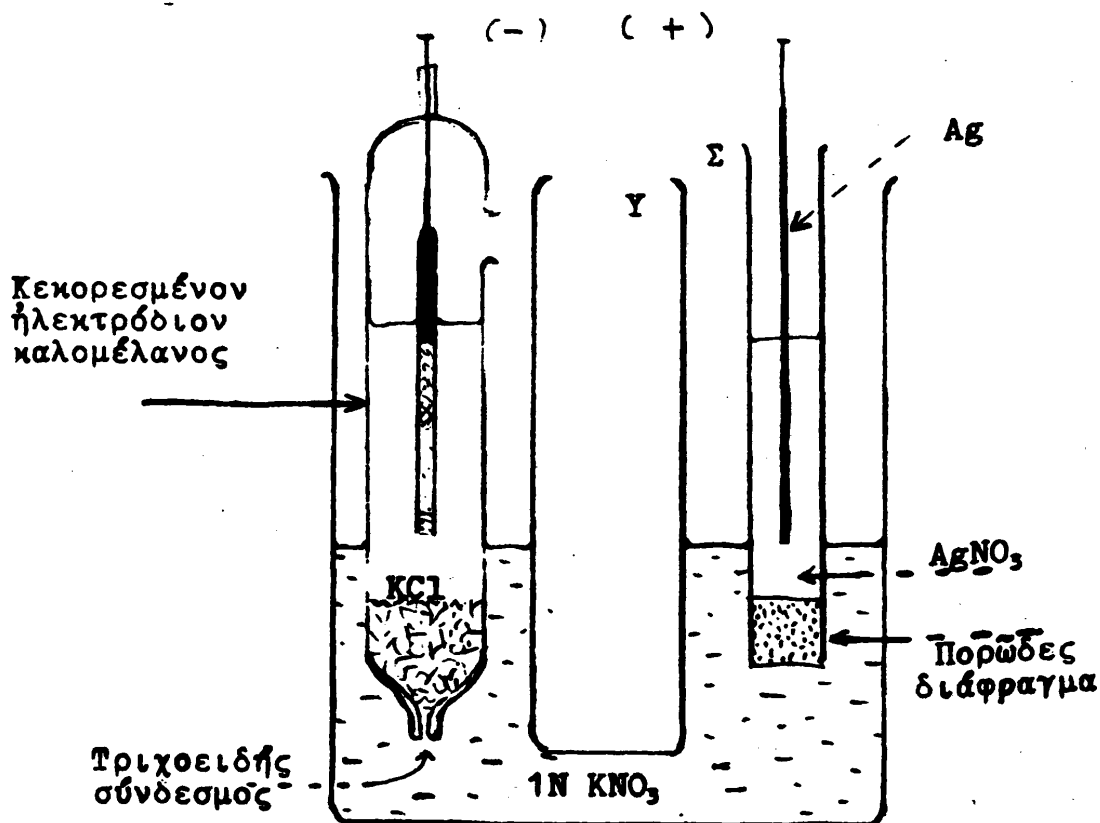
Ὁδηγία ἐργασίας.

Θέμα τῆς παρουσίας ἐργασίας εἶναι ἡ μελέτη τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Nernst εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκτροδίου ἀργύρου.

Τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ἀργύρου θὰ μετρηθῇ ὡς πρὸς τὸ τοῦ κεκορεσμένου ἠλεκτροδίου καλομέλανος κατὰ τὸ

σχῆμα 1





Σχῆμα 1

ἦτοι ὡς ἡ.έ.δ. τοῦ γαλβανικαῦ στοιχείου (6):



Ἐντός ὑοειδοῦς σωλῆνος, Y, περιέχοντος ὡς ἠλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον (γέφυραν) 1N KNO₃ βυθίζομεν τὰ δύο ἠλεκτρόδια ὡς ἐξῆς:

Ὡς πρότυπον κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος χρησιμοποιοῦμεν ἔν ἔτοιμον βιομηχανικῆς κατασκευῆς.

Τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ ἀργύρου τὸ κατασκευάζομεν ἐκ

366.//..



τεμαχίου υαλίνου σωλήνος, Σ, τό κάτω μέρος τοῦ ὁποῖου φράσσομεν διά πορώδους διαφράγματος (σχ. 1). Ἐντός αὐτοῦ εἰσάγομεν διαδοχικῶς τά πρὸς μέτρησιν διαλύματα τοῦ AgNO_3 καί τό σύρμα ἐκ καθαροῦ ἀργύρου τό ὁποῖον ἀποτελεῖ τόν θετικόν πόλον τοῦ στοιχείου.

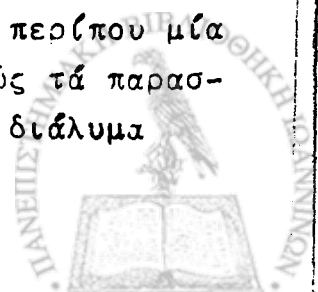
Τά διαλύματα φροντίζομεν νά καλύπτουν μίαν περιοχὴν συγκεντρώσεων ἰόντων Ag^+ (0,001 ἕως 1) καί νά ἔχουν ὅλα τήν αὐτήν ἰοντικὴν ἰσχύν $I=1,00$. Ἐάν ὁ AgNO_3 δέν ἐπαρκεῖ διά νά ἐπιτευχθῇ ἡ τιμὴ τῆς $I=1,00$, προσθέτομεν τήν ἀπαιτουμένην ποσότητα οὔδετέρου ἠλεκτρολύτου π.χ. KNO_3 .

Παρασκευάζομεν ἕξ διαλύματα, συμφῶνως πρὸς τόν Πίνακα I. Ἦτοι, εἰς σειρὰν ἕξ ἕξ ὀγκομετρικῶν φιαλῶν τῶν 100 ml ἠριθμημένων εἰσάγομεν (διά σιφωνίου) α ml (10 ἢ 30) ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου διαλύματος 1M, 0,1M ἢ 0,01M AgNO_3 ὡς δεικνύει ἡ πρώτη στήλη τοῦ Πίνακος I, καί β ml ἕξ ἑνὸς διαλύματος 2M KNO_3 (ἐκ προχοῦ ὕδατος) καί συμπληροῦμεν δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς (100 ml). Εἰς τὰς ἐπομένους στήλας τοῦ πίνακος ὑπολογίζομεν τήν συγκέντρωσιν τῶν $[\text{Ag}^+]$, τήν τοῦ $[\text{KNO}_3]$ καί τήν ἰοντικὴν ἰσχύν τῶν διαλυμάτων, I, ὡς δεικνύεται. Ἐάν ὑπελογίσασμεν καλῶς τὰς ποσότητας τῶν ἀλάτων AgNO_3 καί KNO_3 ἡ I πρέπει νά εὐρεθῇ σταθερὰ εἰς ὅλα τὰ παρασκευασθέντα διαλύματα.

Ὡς ἑβδομοῦ διάλυμα θά μετρήσωμεν ἐπίσης τό 1M AgNO_3 εἰς αὐτό ἡ ἰοντικὴ ἰσχὺς μόνον ἐκ τοῦ AgNO_3 ἀνέρχεται εἰς 1,00 καί δέν χρειάζεται νά προσθέσωμεν KNO_3 .

Τά διαλύματα καί τὰ ἠλεκτροδία (πρὸ παντός τό τοῦ καλομέλανος) καλόν εἶναι νά φυλάσσονται εὐθύς ἐξ ἀρχῆς εἰς τήν θερμοκρασίαν εἰς τήν ὁποίαν θά γίνουν αἱ μετρήσεις.

Ἀφοῦ παρασκευάσωμεν τό πορώδες διάφραγμα τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ἀργύρου περιτυλίτσομεντες λωρίδω καθαροῦ διηθητικοῦ χάρτου εἰς κύλινδρον, δοκιμάζομεν πρῶτον τήν στεγανότητά του ὡς ἔστι εἰσάγομεν ἐντός τοῦ σωληνίσκου ἀπεσταγμένον ὕδωρ μέχρις ὕψους περίπου 10 cm ὑπεράνω τοῦ πορώδους διαφράγματος καί τό ἀφίνομεν κατακόρυφον παρακολουθοῦντες τήν ταχύτητα ἐκροῆς του. Αὕτη πρέπει νά εἶναι περίπου μία σταγὼν ἀνά λεπτόν. Κατόπιν εἰσάγομεν διαδοχικῶς τά παρασκευασθέντα διαλύματα 1 ἕως 7 καί, δι' ἕκαστον διάλυμα



μετροῦμεν τὴν ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου (1), Εχ, εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν. Πρὸς τοῦτο θὰ χρειαθοῦν πολλαὶ ἴσως ἀντισταθμίσεις (βλ. Πίναξ II) τῶν ὁποίων ἐν τέλει παύρομεν τὴν μέσην τιμὴν (ἢ τὴν ὀριακὴν) καὶ τὴν σημειοῦμεν εἰς τὴν ἔνδειξιν Εχ.

Ἀρχίζομεν ἀπὸ τοῦ ἀραιότερου διαλύματος, 1ον. - Ἀφαιρούμεν τὸν σωληνίσκον Σ πλήρη διαλύματος εἰς τὸν ἀέρα ὥστε νὰ στάξῃ δύο ἢ τρεῖς σταγόνες (ἐκπλυσίς τοῦ πορώδους) καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰσάγομεν τὸ σύρμα τοῦ Αβ τὸ ὁποῖον προηγουμένως ἔχομεν καθαρῖσει καὶ ἐκπλύει διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος (βλ. κατωτέρω).

Τὸ οὕτω παρασκευασθὲν ἡμιστοιχεῖον ἀργύρου εἰσάγομεν εἰς τὸν ὑοειδῆ σωλῆνα (σχ. 1) ὡς ἐπίσης καὶ τὸ ἠλεκτροδίδιον τοῦ καλομέλανος. Ὁ ὑοειδῆς σωλῆν, ὁ ὁποῖος ἤδη εὐρίσκεται ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου, περιέχει τὸν ἠλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον (ἐνταῦθα 1N KNO_3), μέχρι τοιοῦτου ὕψους, (ὡς εἰς τὸ σχ. 1) ὥστε νὰ μὴν πιέζεται τὸ διάλυμα τοῦ συνδέσμου νὰ εἰσέλθῃ εἰς τὰ ἠλεκτροδία λόγω ὑδροστατικῆς πίεσεως, ἀλλ' ἀντιθέτως.

Ἀνὰ διαστήματα ὀλίγων λεπτῶν παρακολουθοῦμεν, οἰὰ ποτενσιομέτρου τὴν ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου μέχρις ἱκανοποιητικῆς σταθερότητος, ± 1 mV.

Κατόπιν: Ἀφαιροῦμεν τὸ σύρμα τοῦ Αβ τὸ ξεπλένομεν διὰ τοῦ ὑδροβολέως καὶ τὸ εἰσάγομεν ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλῆνος πλήρους οἴνοπνεύματος. Ἀφαιροῦμεν βραδέως τὸν σωληνίσκον Σ μετὰ τοῦ μετρηθέντος διαλύματος, ἀποχύνομεν τὸ διάλυμα τοῦτο καὶ τὸν πληροῦμεν διὰ τοῦ ἐπομένου (π.χ. ὑπ' ἀρ. 2) ἄνευ ἐνδιαμέσου ἐκπλύσεως δι' ὕδατος. Τὸν κρατοῦμεν κατακορύφως ἕως ὅτου στάξουν δύο σταγόνες καὶ ἀπορρίπτομεν τὸ περιεχόμενον. Ἡ ἐκπλυσίς αὕτη δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ μίαν ἢ δύο φορές.

Ἐν τέλει εἰσάγομεν τὸ ὑπὸ μέτρῃσιν διάλυμα εἰς τὸν σωληνίσκον Σ μέχρι τοῦ ἐνδεδειγμένου ὕψους (σχ. 1) καὶ εἰς μικρὸν βοηθητικὸν δοκ. σωλῆνα. Ἐντὸς αὐτοῦ τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλῆνος μετὰ τὸ ὑπὸ μέτρῃσιν διάλυμα εἰσάγομεν τὸ σύρμα τοῦ Αβ πρὸς ἐκπλυσίν του ἐκ τοῦ οἴνοπνεύματος ἐπὶ ὀλίγα δευτερόλεπτα.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ σύρμα τοῦ Αβ τὸ μεταφέρομεν ταχέως



είς τόν σωλήνα Σ καί τοῦτον μετά τῶν περιεχομένων του εἰς τόν ὑοειδῆ σωλήνα Υ (έντός τοῦ θερμοστάτου) φροντίζοντες ὥστε νά προκαλέσωμεν τήν ἐλαχίστην δυνατήν ἀνατάραξιν τοῦ ἐντός τοῦ ὑοειδοῦς σωλήνος διαλύματος $1N$ KNO_3 . Ἐάν τοῦτο ἐπιτευχθῆ δέν παρίσταται ἀνάγκη ἀντικαταστάσεως τοῦ διαλύματος τῆς γεφύρας εἰμή μόνον ἐν ἀρχῇ (πρό τῆς μετρήσεως).

Μετά τό πέρας τῶν μετρήσεων, ἄσφαλίσατε τό ἠλεκτροδίδιον καλομέλανος, τό σύρμα Ag , ξεπλύνετε τοὺς σωλήνας Υ, Σ κλπ. ὑπό τὰς ὑποδείξεις τοῦ προσωπικοῦ. Ἄσφαλίσατε τό γαλβανόμετρον, ἀποσυνδέσατε τήν πηγὴν ρεύματος (συσσωρευτήν) καί καλύψατε τὰ εὐπαθῆ ὄργανα διὰ τῶν καλυμμάτων των.

Ἀποτελέσματα: Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος μετρήσεων II ὑπολογίσατε τήν $h.e.d.$ τῶν μετρηθέντων γαλβανικῶν στοιχείων, E_x , (μέσος ὄρος μετρήσεων, ἢ ὀριακὴ τιμὴ ἀναλόγως). Ὑπολογίσατε τό δυναμικόν τοῦ ἠλεκτροδίδου Ag ὡς πρὸς ὑδρογόνον εἰς τὴν ἐπομένην στήλην (E_{Ag}). Ὑπολογίσατε ἐκείνης τόν $\log [Ag^+]$ ὡς ἡμιαρνητικόν καί ὡς πλήρως ἀρνητικόν (δίδεται: $\log 3 = 0,477$).-

Καταστρώσατε τό διάγραμμα E_{Ag} ἐναντι $\log [Ag^+]$. Ὑπολογίσατε τὴν κλίσιν καί τὴν E_{Ag}^0 στηριζόμενοι κατὰ προτίμησιν εἰς τὰ ἀραιότερα διαλύματα (διὰ τὴν δέν συνιστάται ἡ μέθοδος τῶν ἐλαχίστων τετραγῶνων).

Ἐρμηνεύσατε τὰς τυχόν παρατηρουμένας ἀσυμφωνίας μὲ τὰ διεθνή δεδομένα ἢ μὲ τὴν θεωρίαν (πειραματικὰ σφάλματα, ἀνεξέλεγκτα δυναμικά, μὴ ἰδανικότης διαλυμάτων κλπ.).-



Π Ι Ν Α Ξ Ι

Πίναξ παρασκευής διαλυμάτων

α/α	α ml	Stock διαλυ- μα AgNO ₃	2 M	[Ag ⁺]	[KNO ₃]	I
			KNO ₃	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
			β ml			
1	10.0	0,01 M AgNO ₃	49.95	0.001		
2	30.0	"	49.65	0.003		
3	10.0	0.1 M AgNO ₃	49.50	0.010		
4	30.0	"	48.50	0.030		
5	10.0	1 M AgNO ₃	45.00	0.100		
6	30.0	"	35.00	0.300		
7	Καθαρόν 1 M AgNO ₃		0.000	1.000		

Π Ι Ν Α Ξ ΙΙ

Πίναξ μετρήσεων. Εχ ή β.έ.ο. του στοιχείου (6)

.....

t = ° ° C

'Η μερομ.

α/α	Ag ⁺	Μετρήσεις	Εχ volt	E _{Ag} = Εχ + Ε _{ωχ} volt	log [Ag ⁺]
1	0.001				
2	0.003				



Γινόμενον διαλυτότητας.

Όταν ἓν ἀδιάλυτον ἄλας, ὡς π.χ. ὁ AgCl , εὑρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ κεκορεσμένου διαλύματός του, ἀποκαθίσταται χημικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τοῦ ἀδιαλύτου στερεοῦ καὶ τῶν ἐν τῇ ὑγρᾷ φάσει ἰόντων του:



Ἡ ἀντιστοιχὸς σταθερὰ ἰσορροπίας ὀνομάζεται, ὡς γνωστόν, Γινόμενον διαλυτότητας

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (2)$$

Αἱ ἀγκύλαι παριστοῦν γενικῶς τὰς ἐνεργότητας τῶν ἀντιστοιχῶν ἰόντων, ἀλλ' ἐπειδὴ πρόκειται κατὰ κανόνα περὶ ἀραιῶν διαλυμάτων, αἱ ἐνεργότητες ταυτίζονται μὲ τὰς συγκεντρώσεις.

Σκοπὸς καὶ μέθοδος.

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν θὰ προσπαθήσωμεν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ γινομένου διαλυτότητας τοῦ AgCl (2) εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ἠλεκτρομετρικῶς, ἥτοι:

θὰ παρασκευάσωμεν σειρὰν οἰαλυμάτων KCl γνωστῆς συγκεντρώσεως, δι' ἀραιώσεων ἐκ δεκατοκανονικοῦ. Εἰς ἓν ἕκαστον ἐξ αὐτῶν θὰ προσθέσωμεν μικρὰν ποσότητα διαλύματος AgNO_3 , ὥστε διὰ τῆς κατακρημνίσεως AgCl κατὰ τὴν (3)



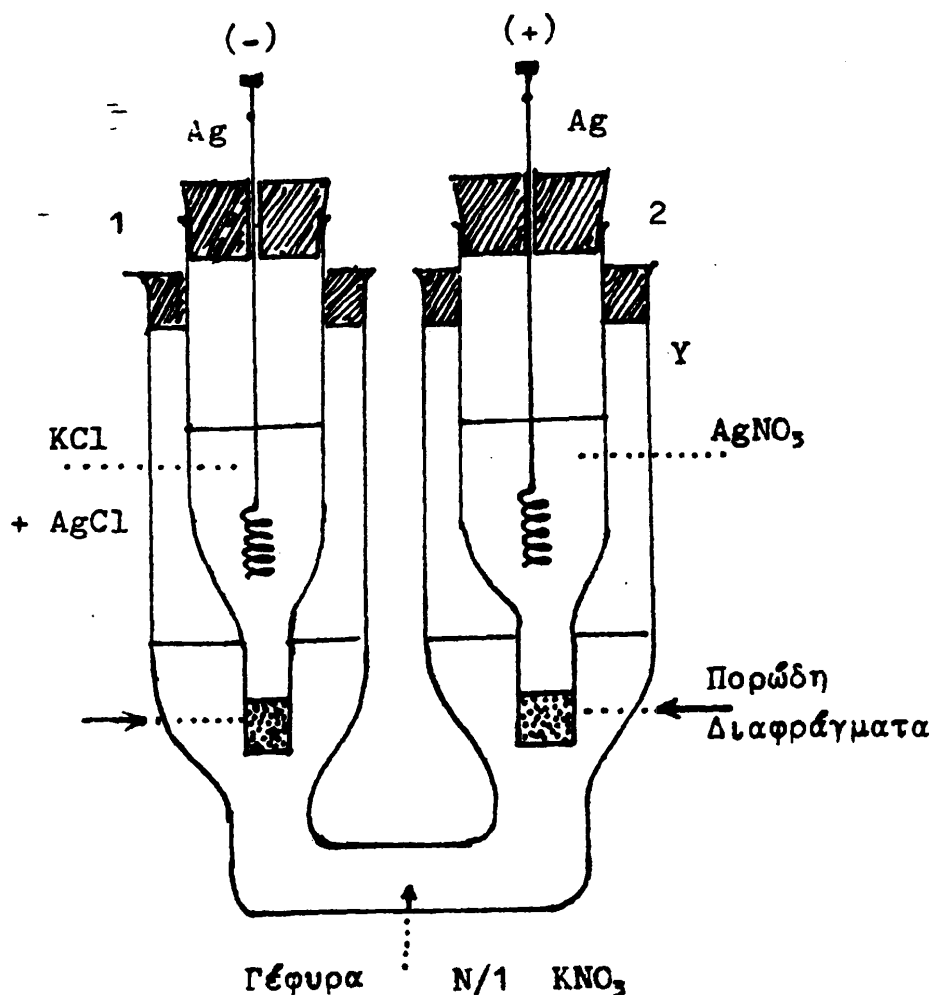
τὸ διάλυμα καθίσταται κεκορεσμένον εἰς AgCl , καὶ νὰ ὑπολείπεται γνωστὴ συγκέντρωσις ἰόντων Cl^- ἔστω C .

εἶναι προφανές ὅτι ἐντὸς ἐνὸς τοιοῦτου διαλύματος (γνωστῆς $[\text{Cl}^-]$) ἀρκεῖ νὰ προσδιορίσωμεν τὴν $[\text{Ag}^+]$ διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν τὸ K_s ἐκ τῆς (2). Ἀλλὰ τὴν $[\text{Ag}^+]$ ἐνὸς διαλύματος δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἐκ τοῦ δυναμικοῦ ἐνὸς σφοματος Ag βυθισμένου εἰς τὸ ἐν λόγω διάλυμα, ἀρκεῖ νὰ μετρήσωμεν τοῦτο ὡς πρὸς ἓν ἕτερον ἠλεκτρόδιον γνωστῆς $[\text{Ag}^+]$. Τοῦτο ἀκριβῶς ἐπιτυγχάνωμεν διὰ τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου τοῦ Σχ. 2.

Ὁδηγίαι ἐργασίας.

Οἱ ἠλεκτρολυτικοὶ σύνδεσμοι μὲ τὴν γέφυραν γίνονται





Σχ. 4 .- Το στοιχείον $\text{Ag}|\text{AgCl} (\text{S}), \text{Cl}^-|| \text{Ag}^+|\text{Ag}$

διὰ μέσου τῶν πορώδων διαφραγμάτων, τὰ ὁποῖα συνίστανται ἐκ λεπτῆς ταινίας διηθητικοῦ χάρτου (πλάτους περίπου 1cm) περιστραμμένης εἰς συμπαγῆ κύλινδρον (ὄχι ἐντελῶς ἀδιάπεραστον).

Παρασκευάζομεν δύο σειρὰς διαλυμάτων, KCl καὶ AgNO₃ συγκεντρώσεων 0,001 ἕως 0,1 δι' ἀραιώσεων ἐκ προτύπων δεκατοκανονικῶν, κατὰ τὸν Πίνακα III, καὶ τὰ τοποθετοῦμεν ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου. Τὰ διαλύματα τοῦ KCl ὡς φαίνεται εἶναι ἀπὸ τῆς παρασκευῆς των κεκορεσμένα εἰς AgCl, καὶ συνοδεύονται καὶ ἀπὸ ὀλίγον ἀδιάλυτον ἕζημα AgCl.

..//..

Π Ι Ν Α Κ Σ ΙΙ. Παρασκευή διαλυμάτων KCl

	1	2	3	4
α/α	KCl	+ AgNO ₃	+ H ₂ O	C = [Cl ⁻]
1	20 ml 0,01 N	Είς ἅπαντα προσ- τίθενται 10 ml AgNO ₃	70	0,001
2	30 "		60	0,002
3	60 "		30	0,005
4	11 ml 0,1 N		79	0,01
5	21 "		69	0,02
6	51 "		39	0,05
7	90 "		0	0,089

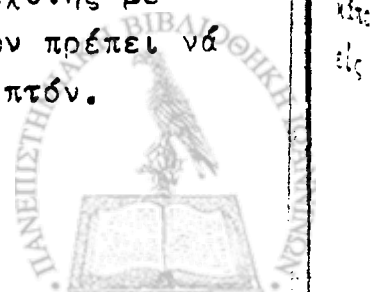
Συνολικός όγκος έκαστου = 100 ml

Ὡς φαίνεται τὰ τρία πρῶτα διαλύματα τὰ παρασκευάζομεν δι'ἀραιώσεων ἐξ ἑκατοστοκανονικοῦ 0,01N KCl, τὸ ὁποῖον παρασκευάζομεν πρῶτον δι'ἀραιώσεως τοῦ 0,1N (20,00 ml εἰς 200,0). Κατόπιν εἰς σειρὰν ἐξ 7 κωνικῶν φιαλῶν εἰσάγομεν ὠρισμένα ml ἐκ τοῦ 0,01N ἢ ἐκ τοῦ 0,1N KCl ὡς φαίνεται εἰς πρώτην στήλην τοῦ Πίνακος I, προσθέτομεν εἰς ἅπαντα στάγδην καὶ ὑπὸ ἀνάδευσιν ἀνά 10 ml 0,01N AgNO₃ (διὰ σιφωνίου) συμπληροῦμεν τὸν ὄγκον δι'ὑδατος μέχρις 100 καὶ ἀναδεύομεν. Τὰ τοποθετοῦμεν εἰς τὸν θερμοστάτην

Εἰς ἑτέραν σειρὰν ἐξ 7 κωνικῶν φιαλῶν εἰσάγομεν διαλύματα AgNO₃ συγκεντρώσεως 0,089, 0,05, 0,02 καὶ 0,01 (παρασκευαζόμενα δι'ἀραιώσεων ἐκ τοῦ 0,1N AgNO₃) καὶ 0,005, 0,002 καὶ 0,001 (δι'ἀραιώσεων ἐκ τοῦ 0,01N AgNO₃) καὶ τὰ τοποθετοῦμεν ἐπίσης εἰς τὸν θερμοστάτην.

Οὕτως ἔχομεν 7 ζεύγη διαλυμάτων ἰόντων Ag⁺(AgNO₃) καὶ Cl⁻(KCl) ἴσης συγκεντρώσεως, C, ἀλλὰ τὰ τοῦ KCl εἶναι κεκορεσμένα εἰς AgCl.

Ἐλέγχομεν τὴν στεγανότητα τῶν πορωδῶν διαφραγμάτων τῶν δύο ἡμιστοιχείων (Σχ. 2). Πρὸς τοῦτο ἀναρτῶμεν τὰ δύο δοχεῖα ἐλεύθερα καὶ τὰ πληροῦμεν ὑδατος. Ἡ ταχύτης μὲ τὴν ὁποῖαν στάζει τὸ ὕδωρ διὰ τῶν διαφραγμάτων πρέπει νὰ μὴν εἶναι μεγαλυτέρα τῆς μιᾶς σταγόνης ἀνά λεπτόν.



Εισάγομεν ὀλίγον N/1 KNO_3 , εἰς τὸν ὑοειδῆ σωλήνα, Y, (γέφυρα) ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου.

Ἐν συνεχεῖα σχηματίζομεν τὰ δύο ἡμιστοιχεῖα (ἀφοῦ πρῶτον ἀποχύσωμεν τὸ ὕδωρ καὶ τὰ ξηρά νομεν διὰ τεμαχίου ἀπορροφητικοῦ χάρτου) ὡς ἐξῆς:

Εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἀνόδου (+) εἰσάγομεν ὀλίγα ml ἐκ τοῦ ἀραιότερου διαλύματος AgNO_3 (0,001 N) καὶ τὸ ἠλεκτροδῖον (2), σύρμα ἀργύρου.

Εἰς τὸ ἔτερον δοχεῖον (-) εἰσάγομεν τὸ ἀντίστοιχον διάλυμα KCl (ἴσης συγκεντρώσεως) καὶ τὸ ἠλεκτροδῖον του (1), ἀφοῦ πρῶτον τὸ ἀναδεύσωμεν ὀλίγον ἵνα συμπαρασυρθῇ καὶ μικρὰ ποσότης ἰζήματος AgCl . Ἀφίνομεν τὰ δύο ἡμιστοιχεῖα εἰς τὸν ἀέρα διὰ νὰ στάξουν μίαν σταγόνα (ἔκπλυσις τῶν διαφραγμάτων) τὰ εἰσάγομεν εἰς τὸ ὑοειδές Y ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου καὶ παρακολουθοῦμεν τὴν ἡ.έ.δ. τοῦ στοιχείου μέχρι σταθερᾶς τιμῆς διὰ ποτενσιομέτρου. Τὰς μετρήσεις σημειοῦμεν εἰς τὴν δευτέραν στήλην τοῦ Πίνακος μετρήσεων IV καὶ τὴν τελικὴν τιμὴν (ἢ τὴν μέσην) εἰς τὴν τελευταίαν στήλην, ὡς Εχ.

Ἐν συνεχεῖα ἀποχύνομεν τὰ μετρηθέντα διαλύματα*, ξηραίνομεν τὰ δοχεῖα πάλιν διὰ χάρτου (ὄχι δι' ὕδατος) εἰσάγομεν τὰ δύο ἀντίστοιχα τῆς ἀμέσως μεγαλύτερας συγκεντρώσεως, ἀφίνομεν νὰ στάξουν πάλιν ἑκά μίαν σταγῶνα, τὰ εἰσάγομεν εἰς τὸ ὑοειδές καὶ μετροῦμεν πάλιν τὴν ἡ.έ.δ. κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον κ.ο.κ. δι' ὅλα τὰ παρασκευασθέντα διαλύματα.

Ἐπεξεργασία τῶν ἀποτελεσμάτων.

Ὡς γνωστὸν, τὸ δυναμικὸν ἠλεκτροδίου Ag δίδεται γενικῶς ὑπὸ τῆς (4):

$$E_{\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}} + \frac{2,3RT}{F} \log [\text{Ag}^+] \quad (4)$$

* Προσοχή: Τὰ ἀπορριπτόμενα διαλύματα AgNO_3 ἔχουν κάποια ἔστω καὶ μικρὰν ἀξίαν. Τὰ ἀπορριπτομεν πάντοτε εἰς τὴν πρὸς τοῦτο φιάλην.



Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν ἔχομεν στοιχεῖον μὲ ἀμφότερα τὰ ἠλεκτρόδια ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου, ἀλλ' ἕκαστον εἰς διάφορον συγκέντρωσιν ἰόντων (στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων). Ἐπομένως ἡ ἠ.έ.δ. τοῦ στοιχείου

$$E_x = E_{Ag_2} - E_{Ag_1}$$

δίδεται ὑπὸ τῆς (5)

$$E_x = \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} \quad (5)$$

Αἱ ἀγκύλαι παριστοῦν τὰς ἐνεργότητες τῶν ἀντιστοιχῶν ἰόντων.

$$[Ag^+] = \gamma_+ \cdot C_{Ag^+} \text{ καὶ } [Cl^-] = \gamma_- \cdot C_{Cl^-} \quad (6)$$

ὅπου C αἱ συγκεντρώσεις καὶ γ_+ , γ_- οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος τῶν κατιόντων, ἢ ἀνιόντων ἀντιστοιχῶς.

Εἰς τὸ ἡμιστοιχεῖον 1 ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων Ag^+ εἶναι καθωρισμένη λόγῳ τῆς ἰσχύος τῆς σχέσεως (2)

$$[Ag^+]_1 = \frac{K_s}{[Cl^-]_1} \quad (7)$$

Ἄρα ἡ (5) γίνεται

$$E_x = \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[Ag^+]_2 \cdot [Cl^-]_1}{K_s} \quad (8)$$

καὶ, λόγῳ τῆς (6)

$$E_x = \frac{2.3RT}{F} \log (C_{Ag_2} \cdot C_{Cl_1}^-) + \frac{2.3RT}{F} \log(\gamma_+ \gamma_-) - \frac{2.3RT}{F} \log K_s$$

Ἐνθυμοῦμεθα ὅτι ἐκ παρασκευῆς

$$C_{Ag_2} = C_{Cl_1}^- = C \quad (10)$$

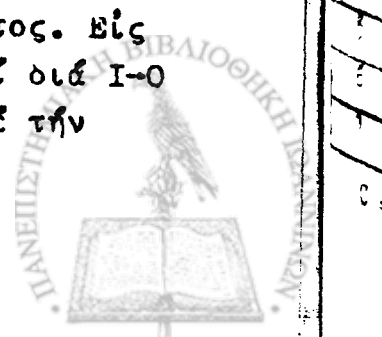
καὶ ἐξ ὀρισμοῦ $\gamma^2 = \gamma_+ \cdot \gamma_-$, ὅπου γ ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου. Οὕτως ἡ (8) γράφεται

$$E_x = 2 \cdot S_N \log C + 2 \cdot S_N \cdot \log \gamma - S_N \log K_s \quad (11)$$

ὅπου τὸ σύμβολον S_N ἐτέθη χάριν συντομίας ἀντὶ τῆς κατὰ Nernst κλίσεως:

$$S_N = \frac{2.3RT}{F} \quad (12)$$

Κατὰ τὴν θεωρίαν Debye-Huckel ὁ $\log \gamma$ εἶναι συνάρτησις τῆς \sqrt{I} , ὅπου I ἡ ἰοντικὴ ἰσχύς τοῦ διαλύματος. Εἰς ἀραιὰ δὲ διαλύματα ὁ $\log \gamma$ εἶναι ἀνάλογος τῆς \sqrt{I} καὶ διὰ I=0 ὁ $\log \gamma=0$ (καὶ ὁ $\gamma=1$). Ἐνταῦθα ἡ I ταυτίζεται μὲ τὴν



συγκέντρωσιν (διδότι δέν υπάρχουν πολυσθενή ιόντα). 'Ακριβέστερον εἰς τήν κάθοδον εἶναι $I = C + 0,001$, ὅπου τὸ 0,001 προέρχεται ἐκ τῆς κατακρημνίσεως (3) (KNO_3).

'Αλλά δέν θά κάνωμεν λάθος ἐάν θεωρήσωμεν ὅτι πρακτικῶς $I = C$.

'Εάν ἐκ τῶν γνωστῶν C καὶ ἐκ τῶν μετρουμένων E_x , ὑπολογισθῇ ἡ τιμὴ τῆς συναρτήσεως Φ ,

$$\Phi = E_x - 2 \cdot S_N \cdot \log C \quad (13)$$

αὕτη κατὰ τήν (11) θά εἶναι

$$\Phi = 2 \cdot S_N \log \gamma - S_N \log K_s \quad (14)$$

'Επομένως, ἐάν αἱ τιμαὶ τῆς Φ παρασταθοῦν εἰς διάγραμμα ὡς συνάρτησις τῆς \sqrt{C} καὶ αὕτη προεκβληθῇ εἰς $C = 0$ ἢ οὕτω προσδιοριζομένη Φ_0 θά εἶναι

$$\Phi_0 = - S_N \log K_s \quad (15)$$

διδότι, διὰ $C=0$, ὁ $\log \gamma$, ὡς εἴπομεν, μηδενίζεται.

Ἀποτελέσματα.

Συμπληρώνομεν τοὺς Πίνακας IV καὶ V καὶ καταστρώνομεν τὸ διάγραμμα $\Phi = \Phi(\sqrt{C})$. Προσδιορίζομεν τὴν Φ_0 διὰ προεκβολῆς εἰς $\sqrt{C} = 0$. 'Εν τέλει ἐκ τῆς Φ_0 ὑπολογίζομεν τὸ K_s κατὰ τήν (15) καὶ τὸ συγκρίνομεν μὲ τὸ εἰς τήν Βιβλιογραφίαν ἀναφερόμενον.

Πίναξ IV

α/α	$C \text{ mol/l}$	Μετρήσεις	$E_x \text{ Volt}$
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			

$$C = C_{Ag^+} = C_{Cl^-}, \quad t = \text{ } ^\circ C, \quad T = \text{ } ^\circ K$$



7η. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Είσαγωγή

Ὡς γνωστόν, ὡς ὀξειδωτική χαρακτηρίζεται μὲν οὐσία, Α, ἐάν δύναται νὰ ἀφαιρέσῃ ἠλεκτρόνια ἀπὸ κάποιαν ἄλλην, Β. Ἄλλὰ καὶ ἡ Β εἶναι δυνατόν νὰ ἔχῃ ὀξειδωτικὴν ἰκανότητα, δηλ. "τάσιν" νὰ προσλάβῃ ἠλεκτρόνια. Οὕτως ἡ ὀξειδωτικὴ ἰκανότης εἶναι ἔννοια σχετικῆ. Ἐάν



δηλ. ἡ ὑποθετικὴ ἀντίδρασις (1) λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν σημειουμένην φοράν, λέγομεν ὅτι ἡ οὐσία Α εἶναι περισσότερον ὀξειδωτικὴ τῆς Β. Ἐάν πάλιν ἀναμιγνύοντες τὰς οὐσίας $A^{(-)}$ καὶ $B^{(+)}$ παρατηρήσωμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις (1) λαμβάνει χώραν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ $B^{(+)}$ εἶναι περισσότερον ὀξειδωτικὴ τῆς $A^{(-)}$.

Κάθε ὀξειδωτικὴ οὐσία προσλαμβάνουσα ἠλεκτρόνια (ἀπὸ κάποιαν ἄλλην) μετατρέπεται εἰς τὴν ἀνηγμένην αὐτῆς μορφήν:



Ἄτομα, ἢ συγκροτήματα ἀτόμων, διαφέροντα μεταξὺ των κατὰ ἓν ἢ περισσότερα ἠλεκτρόνια, ὡς τὰ Α καὶ $A^{(-)}$ ἢ Β καὶ $B^{(+)}$ ἀνωτέρω, λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν ἓν ὀξειδοαναγωγικὸν ζεύγος ἢ σύστημα. Παραδείγματα ὀξειδωμένης καὶ ἀνηγμένης μορφῆς ὀξειδοαναγωγικῶν τινῶν ζευγῶν ἀναφέρονται εἰς τὸν Πίνακα I.



Π Ι Ν Α Κ Ι
Δυναμικά οξειδοαναγωγής (εις volt)

$\text{Cr}^{+++} + e$	\rightarrow	Cr^{++}	-0.41
$\text{Pb SO}_4 + 2e$	\rightarrow	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{--}$	-0.356
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	HCOOH	-0.196
$\text{S}_4\text{O}_6^{--} + 2e$	\rightarrow	$2\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	0.07
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	H_2S	0.141
$\text{Sn}^{4+} + 2e$	\rightarrow	Sn^{++}	0.15
$\text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$\text{AgCl} + e$	\rightarrow	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e$	\rightarrow	$\text{S}_2\text{O}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.40
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e$	\rightarrow	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
$\text{I}_2 + 2e$	\rightarrow	2I^-	0.5355
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{Fe}^{+++} + e$	\rightarrow	Fe^{++}	0.771
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
$2\text{Hg}^{++} + 2e$	\rightarrow	Hg_2^{++}	0.920
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e$	\rightarrow	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e$	\rightarrow	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2e$	\rightarrow	2Br^-	1.0652
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	2HNO_2	1.07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e$	\rightarrow	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.119
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6e$	\rightarrow	$2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2e$	\rightarrow	2Cl^-	1.3595
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$	\rightarrow	$\text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{Pb SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.685
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	\rightarrow	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07



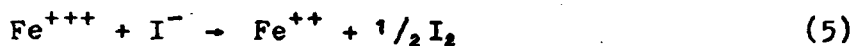
"Ολοι αι οξειδοαναγωγικαι αντιδρασεις της χημειας δυνανται να παρασταθουν ως ανταγωνισμος μεταξυ δυο συστηματων δια την προσληφιν των ηλεκτρονιων. 'Επι παραδειγματι τα ιοντα Fe^{+++} εχουν μιαν οξειδωτικην τάσιν, δηλ. μιαν τάσιν να προσλάβουν ηλεκτρόνια και να μετατραπουν εις Fe^{++}



'Αφ'έτερου το ιώδιον εν διαλυσει εχει ανάλογον τάσιν

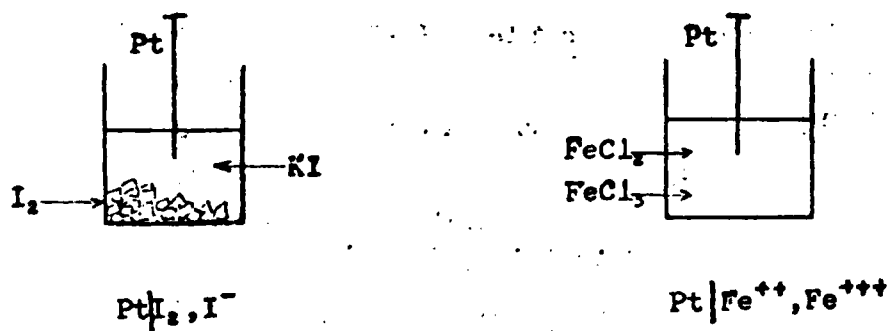


'Αλλά η τάσις προς πραγματοποιησιν της (3) είναι μεγαλύτερα και, δια τουτο, εάν αναμελξωμεν εν διάλυμα περιέχον $FeCl_3$ και $FeCl_2$ μεθ'ένος έτερου περιέχοντος I_2 εν διαλυσει εις KI , θα λάβη χώραν η αντίδρασις(5)



και όχι η αντίστροφος.

'Η "τάσις" αυτή ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, ως τά ανωτέρω, δύναται να εκδηλωθῆ και να μετρηθῆ ως ηλεκτρική τάσις, εάν εντός ποτηρίου περιέχοντος τά συστατικά του ζεύγους αυτού βυθίσωμεν τό ακρον σφραματος εξ αδρανούς μετάλλου (συνήθως Pt) (σχ.1). Τότε



Σχ. 1. 'Ηλεκτροδία οξειδοαναγωγής

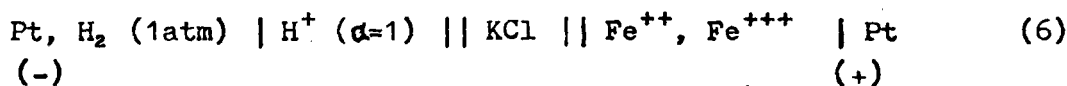
το διάλυμα αφαιρεί ηλεκτρόνια εκ του μετάλλου, το ελεύθερον ακρον του οποιου αποκτά, ούτω, εν δυναμικόν τσον μεγαλύτερον οσον μεγαλύτερα είναι η οξειδωτική τάσις του διαλύματος. Τοῦτο είναι το καλούμενον δυναμικόν οξειδοαναγωγής του υπ'όφιν οξειδωτικού μείγματος. Το δε υάλινον δοχεῖον μετά των περιεχομένων του αποτελεί εν "ηλεκτροδίων οξειδοαναγωγής" (σχ.1).

'Ο συμβολισμός των ηλεκτροδίων οξειδοαναγωγής γίνεται, ως φαίνεται εις τό σχῆμα 1, ήτοι δια του χημικού συμβόλου του αδρανούς μετάλλου και μιᾶς καθέτου γραμμῆς συμβολιζομένης ἐπιφάνειαν διαχωρίζουσαν στερεά



καὶ ὑγρὰν φάσιν, Pt |, ἀκολουθουμένων ὑπὸ τῶν χημικῶν συμβόλων ὄλων τῶν συστατικῶν τοῦ μείγματος εἰς τὴν ὠξειδωμένην καὶ τὴν ἀνηγμένην αὐτοῦ μορφήν. Τὰ συστατικὰ αὐτὰ φαίνονται ἀπὸ τὴν ἀντιστοιχόν ὀξειδοαναγωγικήν ἡμιαντιδράσιν ὡς εἰς τὸν πίνακα I. Εἰς τὸν συμβολισμόν δὲν ἀναφέρεται τὸ H_2O (ἐὰν συμμετέχη εἰς τὴν ἡμιαντιδράσιν) οὔτε καὶ τὰ ἠλεκτρόνια (e).

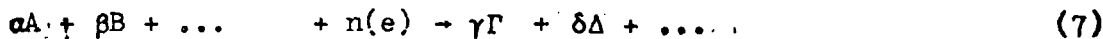
Διὰ νὰ μετρήσωμεν τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς ἐνὸς τοιοῦτου ἠλεκτροδίου τὸ συνδέομεν (δ' ἠλεκτρολυτικῆς γεφύρας KCl) μετὰ τοῦ κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου καὶ μετροῦμεν τὴν ΗΕΔ τοῦ σχηματιζομένου γαλβανικοῦ στοιχείου (6). Ὡς γνωστὸν, τὸ ἠλεκτρόδιον H_2 θεωρεῖται ὅτι ἔχει κανον. δυναμικὸν μηδέν



Ἐὰν εἰς τὸ στοιχεῖον (6) ὁ θετικὸς πόλος εἶναι τὸ ἠλεκτρόδιον ὀξειδοαναγωγῆς, τότε τὸ δυναμικὸν του λαμβάνεται ὡς θετικόν (ὡς πρὸς H_2), ἄλλως ὡς ἀρνητικόν (βλ. Πίν. I).

Αἱ περισσότερον ὀξειδωτικὰ οὐσῆαι ἔχουν ὑψηλὰ δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς (θετικὰ), αἱ ἀναγωγικὰ δὲ χαμηλὰ ἢ καὶ ἀρνητικὰ.

Κανονικὸν δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς: Ἐὰν ἡ εἰς ἓν ἠλεκτρόδιον λαμβάνουσα χώραν ἡμιαντιδράσεις εἶναι ἡ (7),



τότε ἀποδεικνύεται θερμοδυναμικῶς ὅτι τὸ δυναμικόν, E, τοῦ ἠλεκτροδίου αὐτοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς (8)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)^a \cdot (B)^b}{(\Gamma)^\gamma \cdot (\Delta)^\delta} \quad (8)$$

ὅπου n ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων τὰ ὅποια εἶναι ἀπαραίτητα διὰ νὰ συμπληρωθῇ ἡ ἡμιαντιδράσις (7). Διὰ παρενθέσεων εἰς τὴν (8) συμβολίζονται αἱ ἐνεργότητες τῶν ἀντιστοιχῶν μορίων ἢ ἰόντων. Ἐκάστη φέρεται ὑψωμένη εἰς δύναμιν ἴσην μὲ τὸν ἀντιστοιχόν στοιχειομετρικὸν συντελεστήν. Νὰ προσεχθῇ ὅτι εἰς τὸν ἀριθμητὴν τοῦ κλάσματος, τοῦ ὁποίου σημειοῦται ὁ φυσικὸς λογάριθμος, τίθενται αἱ ἐνεργότητες τῶν συστατικῶν τῆς ὠξειδωμένης μορφῆς τοῦ μείγματος, δηλ. τῆς πλευρᾶς τῆς (7) εἰς τὴν ὁποίαν εἰσέρχονται τὰ ἠλεκτρόνια. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν ἡ (8) δίδει τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ ὑπ' ὄψιν ἠλεκτροδίου ὡς πρὸς ὑδρογόνον, δηλ. τὴν ΗΕΔ τοῦ στοιχείου (6). Ἡ (8) ἐκφράζει τὸν νόμον τοῦ Nernst ὑπὸ τὴν γενικευμένην του μορφήν. Ἡ σταθερὰ E^0 εἶναι τὸ κανονικὸν δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ἐκφράζει, ὡς εἶπομεν, τὴν ὀξειδωτικὴν ἰκανότητα τοῦ μείγματος. Ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Παραδείγματα. Ἡ (8) διὰ τὰ ἠλεκτρόδια σιδήρου καὶ ὑπερμαγγανικοῦ



καλού λαμβάνει την μορφήν, αντίστοιχως:

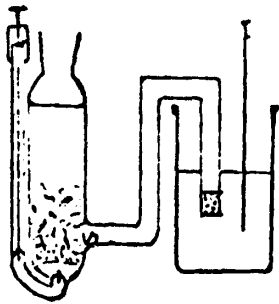
$$E = 0.771 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(Fe^{+++})}{(Fe^{++})} \quad \text{Volt.} \quad (9)$$

$$\text{καὶ } E = 1.51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(MnO_4^-)(H^+)^8}{(Mn^{++})} \quad \text{Volt} \quad (10)$$

Τὰ E^0 ἐλήφθησαν ἐκ τοῦ Πίνακος I.

Διὰ νὰ μετρήσωμεν πειραματικῶς τὸ κανονικὸν δυναμικόν E^0 ἑνὸς ἠλεκτροδίου εἶναι προφανές ὅτι πρέπει νὰ συνθέσωμεν τὸ κατάλληλον στοιχεῖον (ὡς τὸ στοιχεῖον 6) καὶ νὰ φροντίσωμεν ὥστε αἱ ἐνεργότητες τῶν διαφόρων ἰόντων τοῦ ὀξειδωτικοῦ μείγματος νὰ δίδουν εἰς τὸ ὑπὸ τὸν λογάριθμον κλάσμα (8) τιμὴν ἴσην μετὴν μονάδα. Π.χ. διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκτροδίου σιδήρου, τὸ E θὰ εἶναι ἴσον μετὸ E^0 ἐάν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων Fe^{+++} καὶ Fe^{++} εἶναι ἴσαι. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑπερμαγγανικῶν, διὰ νὰ μηδενίζεται ὁ λογάριθμος τοῦ κλάσματος, εἰς τὴν (10), πρέπει τὸ pH τοῦ διαλύματος νὰ εἶναι μηδέν ($a_{H^+} = 1$) καὶ αἱ συγκεντρώσεις $KMnO_4$ καὶ $MnSO_4$ ἴσαι.

Μολονότι ἐξ ὀρισμοῦ τὰ δυναμικὰ ὅλων τῶν ἠλεκτροδίων ἀναφέρονται ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου, εἰς τὴν πρᾶξιν ἡ μέτρησις τῶν γίνεται, ὡς γνωστὸν, ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτροδίου τοῦ καλομέλανος. Μετροῦμεν δηλ. τὴν



Σχ. 2. Μέτρησις δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς ὡς πρὸς κεκορ. ἠλεκτροδίου καλομέλανος.

ΗΕΔ τοῦ στοιχείου (11):



καὶ εἰς αὐτὴν προσθέτομεν τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου καλομέλανος ὡς πρὸς H_2 ἤτοι, π.χ. διὰ τοὺς $25^\circ C$, $E_X = \text{ΗΕΔ στοιχ. (11)} + 0.244 \text{ V}$. Τὸ στοιχεῖον (11) σκιαγραφεῖται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Ὀγκομετρήσεις: Ὡς γνωστὸν δυναμέθα νὰ μετρήσωμεν ποσοτικῶς μίαν εὐοξειδωτὸν οὐσίαν π.χ. Fe^{++} , H_2SO_3 , $HOOC-COOH$ κλπ. δι' ὀγκομετρήσεως μετὰ διάλυμα μιᾶς ὀξειδωτικῆς οὐσίας, π.χ. μετὰ $N/10 KMnO_4$, ὁπότε τὸ πέρασ τῆς ὀγκομετρήσεως δεικνύεται διὰ τῆς ἐπικρατήσεως τοῦ χρώματος μιᾶς σταγόνης $KMnO_4$. Ἀν' αὐτοῦ ὁμως, πρὸς διαπίστωσιν τοῦ πέρατος τῆς ὀγκο-



μετρήσεως, ως δεικτική δύναμη να χρησιμοποιήσωμεν αυτό τοῦτο τὸ δυναμικὸν ὀξειδοαναγωγῆς, E_{χ} , τοῦ ὀγκομετρομένου διαλύματος. θέτομεν τὸ εὐοξειδωτὸν διάλυμα εἰς τὸ δοχεῖον τοῦ σχήματος 3 (βλ. κατωτέρω), λαμβάνομεν τὸ δυναμικὸν τοῦ διὰ ποτενσιομέτρου ἀκριβεῖας ± 1 mV ἢ καλύτερας, καὶ προσθέτομεν ἐκ προχοῦδος $N/10$ $KMnO_4$ κατὰ μικρὰ διαστήματα ὑπὸ συνεχῆ παρακολοθησιν τοῦ δυναμικοῦ E_{χ} . Εἰς τὰς περιοχὰς ραγδαίας μεταβολῆς τοῦ E_{χ} ἢ ἀνάγνωσις τοῦ ποτενσιομέτρου γίνεται μεθ' ἐκάστην σταγόνα $KMnO_4$, ἄλλως ἀνὰ 1ml ἢ 0,5ml.

Εἶναι προφανές ὅτι ἐν ἀρχῇ αἱ τιμαὶ τοῦ E_{χ} θὰ εὐρίσκωνται περὶ τὸ 0,170 Volt ἐφ' ὅσον εἰς τὸ διάλυμα θὰ συμπληροῦται ἡ ὀξειδωσις τοῦ H_2SO_3 πρὸς H_2SO_4 (βλ. πλν. I). Μετὰ τὸ πέρας ὅμως αὐτῆς, καὶ μετὰ ὀλίγας σταγόνας $KMnO_4$, τὸ E_{χ} θὰ ἀνέλθῃ ἀποτόμως εἰς τιμὰς περὶ τὸ κανονικὸν δυναμικὸν τοῦ $KMnO_4$ καὶ συντόμως θὰ λάβῃ πάλιν ὀριζοντίαν κατεψυθυσιν. Οὕτως, ἡ καμπύλη δυναμομετρικῆς ὀγκομετρήσεως $E_{\chi} = f(V)$, ὅπου V ὁ ὄγκος τοῦ προστεθέντος προτύπου διαλύματος ($KMnO_4$), θὰ παρουσιάσῃ μίαν βαθμίδα, ὅπως ἡ γνωστὴ πεχαμετρικὴ καμπύλη ἐξουδετερώσεως ἰσχυροῦ ὀξέος ὑπὸ ἰσχυρᾶς βάσεως. Τὸ κατακόρυφον τμήμα τῆς βαθμίδος αὐτῆς δεικνύει τὸ πέρας τῆς ὀξειδώσεως.

Ὅπωςδήποτε ἡ τιμὴ τοῦ V εἰς τὴν ὁποίαν παρατηρεῖται ἡ μεγίστη τιμὴ κλίσεως ($\Delta E_{\chi} / \Delta V$) λαμβάνεται ὡς ὁ ὄγκος τοῦ προτύπου διαλύματος ($KMnO_4$) ὁ στοιχειομετρικῶς ἰσοδύναμος μετὰ τὴν ἄγνωστον οὐσίαν. Ἐπομένως, ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ κλίσις τῆς καμπύλης εἰς τὸ σημεῖον ἰσοδυναμίας, τόσον ἀκριβέστερον εἶναι καὶ τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ὀγκομετρήσεως. Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ τοῦτο πρέπει, βεβαίως, ἡ διαφορά μεταξὺ τῶν κανονικῶν δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ ἀγνώστου καὶ τοῦ προτύπου νὰ μὴ εἶναι πολὺ μικρὴ, διότι, τότε, ἡ "βαθμὶς" εἰς τὴν καμπύλην δυσκόλως διακρίνεται.

Ἐάν τὸ ὀγκομετροῦμενον διάλυμα περιέχῃ δύο εὐοξειδωτοὺς ὑπὸ τοῦ $KMnO_4$ οὐσίας καὶ ἐφ' ὅσον τὰ δυναμικὰ των διαφέρουν κατὰ 100, τουλάχιστον, mV, εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθοῦν ἀμφότεραι αἱ οὐσίαι διὰ μιᾶς ὀγκομετρήσεως. Ἡ ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας λαμβανομένη καμπύλη $E_{\chi} = f(V)$, ἀναμένεται, ὡς εἶναι εὐνόητον, νὰ παρουσιάσῃ δύο βαθμίδας μετὰ δύο σημεῖα στοιχειομετρικῆς ἰσοδυναμίας.

Σημειωτέον ὅτι ὁ ὡς ἄνω σύγχρονος προσδιορισμὸς δύο (ἢ περισσοτέρων) οὐσιῶν διὰ μιᾶς ὀγκομετρήσεως δέν εἶναι δυνατός εἰς τὴν κλασικὴν ὀγκομετρικὴν ἀνάλυσιν, ὅπου αἱ δύο οὐσίαι θὰ ἔπρεπε πρῶτον νὰ διαχωρισθοῦν κλπ. Ἄλλο μειονέκτημα τῆς κλασικῆς μεθόδου, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ πέρας τῆς ὀγκομετρήσεως συμπεραίνεται ἐκ τῆς ἐμφανίσεως τοῦ χρώματος μιᾶς (ἐν περισσεῖα) σταγόνας $KMnO_4$, εἶναι ὅτι αὕτη προφανῶς δέν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ ἐάν τὸ ὀγκομετροῦμενον διάλυμα εἶναι ἤδη κεχρωσμένον

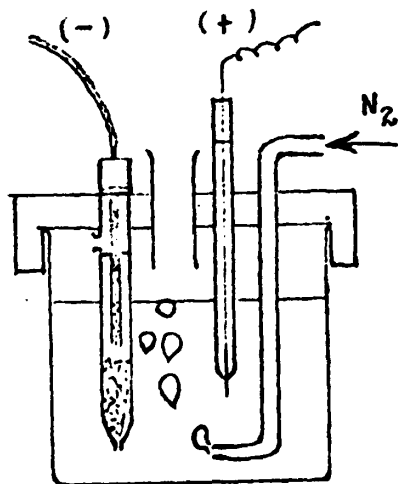


ἐκ προσμίξεων, ἢ θολόν.

Ἡ διὰ παρακολούθησως τοῦ δυναμικοῦ ὀγκομέτρησης, προφανῶς, δὲν ἐπη-
ραάζεται ἐκ τοῦ χρώματος ἢ ἐκ τῆς διαυγείας τοῦ διαλύματος κλπ.

Τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον.

Τὸ εἰς τὴν παροῦσαν ἄσκησιν χρησιμοποιούμενον διὰ τὰς μετρήσεις
γαλβανικὸν στοιχεῖον συνίσταται ἐξ ἑνὸς ποτηρίου ζέσεως (περίπου 250 ml)



Σχ. 3. Ἄπλοῦν γαλβα-
νικὸν στοιχεῖον διὰ
μετρήσεις δυναμικῶν
ὀξειδοαναγωγῆς ὑπὸ
ἀδρανῆ ἀτμοσφαιραν.

κεκαλυμμένου, διὰ τοῦ καλύμματος τοῦ ὀποῦ διέρχονται τὰ ἠλεκτρόδια
τοῦ Pt καὶ τοῦ καλομέλανος. Τὸ τελευταῖον τοῦτο εἶναι βιομηχανικῆς κα-
τασκευῆς (τὸ σημειούμενον εἰς τὸ σχ. 3 διὰ (-)).

Διὰ τοῦ διαλύματος διαβιβάζεται συνεχῶς καθαρὸν N_2 ὥστε αἱ ἐν
αὐτῷ εὐοξειδωτοὶ οὐσαι (ὡς π.χ. ὁ Fe^{++}) νὰ μὴ προσβάλλωνται ὑπὸ τοῦ O_2
τοῦ ἀέρος. Τὸ ρεῦμα τοῦ N_2 χρησιμεύει ἐπίσης καὶ διὰ τὴν ἀνάδευσιν τοῦ
διαλύματος.

Διὰ τοῦ καλύμματος εἶναι δυνατόν ἐπίσης νὰ διέρχεται τὸ κάτω μέ-
ρος θερμομέτρου.

Τὸ κάλυμμα τοῦ ποτηρίου ἐπίσης φέρει ἓν ἄνοιγμα διὰ τοῦ ὀποῦ
εἶναι δυνατὴ ἡ προσθήκη ἀντιδραστηρίων κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν μετρήσεων.
Δι' αὐτοῦ π.χ. διέρχεται τὸ ἄκρον προχοῦδος ἐὰν θέλομεν νὰ κάμωμεν τὰς
μετρήσεις ὑπὸ συνεχῆ ὀγκομέτρησην. Ἄλλως, τὸ ἄνοιγμα τοῦτο πρέπει νὰ
εἶναι ἐπίσης κεκαλυμμένον πρὸς προστασίαν ἀπὸ τοῦ ἔξω ἀέρος.

Τὸ ὡς ἄνω γαλβανικὸν στοιχεῖον εἶναι δυνατόν νὰ εἶναι τοποθετημέ-
νον ἐντὸς ὕδατος θερμοστατουμένου ἐντὸς εὐρυτέρου δοχείου.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Τὸ ὕδωρ τὸ ὁποῖον θὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὰς μετρήσεις πρέπει νὰ
εἶναι ἀπηλλαγμένον ὀξειδίου. Τοῦτο εἶναι τὸ πρῶτον διὰ τὸ ὁποῖον πρέπει
νὰ φροντισώμεν: Ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης θέτομεν εἰς βρασμόν ἐπ' ὀλίγα
λεπτὰ περίπου ἓν λίτρον ὕδατος ἀπεσταγμένου. Μετὰ τὴν διακοπὴν τοῦ
βρασμοῦ ἐφοδιαζόμεν τὴν φιάλην διὰ πύματος δὲς διατρήτου φέροντος ὀδο

σωληνας κεκαμμένους ἐκ τῶν ὁποίων ὁ εἰς βυθίζεται μέχρι περίπου δύο ἑκατοστομέτρων ἀπὸ τοῦ πυθμένος. Ὡς τοιαύτη φιάλη δύναται νὰ χρησιμοποιοῦν ἓνας κοινὸς ὑάλινος ὑδροβολεὺς κλασικοῦ τύπου. Συνδέομεν τὸ ἐξωτερικὸν ἄκρον τοῦ μακροῦ σωληνος μετὰ ὀβλίδος πεπιεσμένου ἀζώτου καὶ ρυθμιζομεν τὴν βαλβίδα ὥστε νὰ διέρχεται διὰ τῆς μάζης τοῦ (θερμοῦ εἰσέτι) ὕδατος βραδύ ρεῦμα ἀζώτου. Οὕτω, μετὰ τὴν ψύξιν του, τὸ ὕδωρ θὰ ἔχη διαλελυμένον μόνον ἀζωτον.

Ἐν τῷ μεταξῦ, ζυγίζομεν τὰ δείγματα οὐσιῶν εἰς τὰ σωληνάρια ζυγίσεως ὡς κατωτέρω. Τὰ σωληνάρια εἶναι ἠοιθημένα, ἐπὶ ἑκάστου δὲ ἀναγράφεται τὸ βάρος του μετὰ τοῦ πώματος του.

Ὡς οὐσία παρέχουσα ἰόντα Fe^{++} νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ἄλας τοῦ Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (τυπικὸν βάρος 320,14), καὶ διὰ τὰ ἰόντα Fe^{+++} ἡ στυπτηρία σιδήρου - ἀμμωνίου $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (τυπικὸν βάρος 482,19)

Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι

Σύστασις τῶν μετρηθέντων διαλυμάτων

α/α	Οὐσία	Βάρος σωλ. καὶ οὐσίας	Ἀπόβαρον	Βάρος οὐσ- σίας gr	E mV
A	Στυπτηρία Fe(III)			6.-	
1	ἄλας Fe(II) Mohr			0.5	
2	"			1.-	
3	"			2.-	
4	"			2.5	
B	ἄλας Fe(II) Mohr			6.5	
5	Στυπτηρία Fe(III)			0.5	
6	"			1.-	
7	"			2.-	
8	"			2.5	

Διαλύτης N/1 H_2SO_4 = ...ml, $t = \dots^\circ C$ θετικὸς πόλος τὸ ἠλεκτροδίου...



Προσδιορισμός του κανονικῆς δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς τοῦ συστήματος $Fe^{++} - Fe^{+++}$. Ἡ ἐργασία αὕτη θά γίνη ἐνὸς τοῦ στοιχείου τοῦ δεικνυομένου εἰς τὸ σχ. 3.

Ἐκπύνομεν τὸ ἐσωτερικόν τοῦ ποτηρίου καὶ τὰ ἠλεκτρόδια καὶ εἰσάγωμεν 100 ἕως 200 ml ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ ἀπηλλαγμένου ὀξυγόνου. Ἡ μέτρησις τοῦ ὄγκου τοῦ διαλύτου νά γίνη μέ τὴν ἐπιβαλλομένην ἀκρίβειαν π.χ. δι' ὀγκομετρικῆς φιάλης.

Ἄνευ χρονοτριβῆς καλύπτομεν τὸ ποτήριον καὶ διαβιβάζομεν βραδύ ρεῦμα ἀζώτου. Προσθέτομεν περ. 6 ml H_2SO_4 (1:1) ἀνά 100 ml H_2O .

Ἐν τῷ μεταξῦ, εἰς σειρὰν ἐκ 10 σωληναρίων, ζυγίζομεν διαφόρους ποσότητας ἀλάτων δισθενοῦς καὶ τρισθενοῦς σιδηρουῶς εἰς τὸν Πίνακα II. Προφανῶς τὸ βάρος τοῦ ἐκάστοτε παρασκευαζομένου δείγματος πρέπει νά εὑρίσκεται πλησίον τοῦ δεικνυομένου εἰς τὸν Πίνακα II, ἀλλὰ ὄχι καὶ νά συμπλήρηται μετ' αὐτοῦ. Μὴ χρονοτριβεῖτε προσπαθοῦντες νά ζυγίσετε "ἀκριβῆ" ποσότητα δείγματος π.χ. 1,0000 gr. Σημειοῦμεν εἰς αὐτὴν τὴν σειρὰν ζυγίσεων μόνον τὸ μεικτὸν βάρος (δείγμα μετὰ τοῦ σωληναρίου) καὶ ἀργότερον θά λάβωμεν τὸ ἀπόβαρον.

Μετρήσεις: Εἰσάγομεν εἰς τὸ ποτήριον μέ τὰ ἠλεκτρόδια τὸ δείγμα Α διὰ τοῦ καταλλήλου ἀνολίγματος τοῦ καλύμματός του καὶ, μετὰ τὴν διάλυσίν του, τὸ δείγμα 1. Τὰ σωληνάρια ζυγίσεως δέν κειράζει ἐάν τυχόν συγκρατήσουν προσκολλημένους εἰς τὸ ἐσωτερικόν των ὀλίγους κρυστάλλους. Τὰ ἐπαναπωματίζομεν ἀμέσως καὶ τὰ φυλάσσομεν διὰ νά λάβωμεν ἀργότερον τὸ ἀπόβαρον.

Μετροῦμεν τὴν ἡ.έ.δ., Ε, τοῦ σχηματιζομένου γαλβανικοῦ στοιχείου τὴν ὅποσαν σημειοῦμεν εἰς τὸν πίνακα μετρήσεων.

Ἐν συνεχεῖα εἰσάγομεν ὁμοίως τὰ δείγματα 2, 3 καὶ 4 καὶ μετροῦμεν ἐκάστοτε τὴν Ε, ὑπὸ συνεχῆ διαβίβασιν N_2 .

Κατόπιν ἀπορρίπτομεν τὸ διάλυμα, ἐκπύνομεν τὰ ἠλεκτρόδια καὶ τὸ δοχεῖον, εἰσάγομεν νέαν ποσότητα ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ ἀπηλλαγμένου ὀξυγόνου, προσθέτομεν H_2SO_4 καὶ ἐπαναλαμβάνομεν τὰς μετρήσεις ὁμοίως μέ τὰ δείγματα Β καὶ 5, 6, 7, 8.

Ζυγίζομεν τὰ ἀπόβαρα τῶν δειγμάτων καὶ σημειοῦμεν τὴν



διαφοράν των από του μεικτού βάρους εις την οικειαν στήλην του πίνακος μετρήσεων.

Ἐκπλύνομεν καὶ ἀσφαλίζομεν τὰ χρησιμοποιηθέντα ὄργανα.

Κατὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τῶν ἀποτελεσμάτων, καταστρώνομεν τρίτον πίνακα (III) μετὰ τὰς στήλας: Ἀριθμὸς σωληναρίου, Οὐσία, Βᾶρος οὐσίας (gr), Mole οὐσίας, Mole Fe^{+++} / Mole Fe^{++} , E (mV) καὶ L.

Εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τοῦ Πίνακος III, ὑπὸ τὴν ἔνδειξιν L, σημειοῦμεν τὸν λογάριθμον τοῦ λόγου τῶν γραμμομορίων: $\lg (\text{mole } Fe^{+++} / \text{mole } Fe^{++})$.

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ Πίνακος III καταστρώνομεν τὰ διαγράμματα E - λόγος $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$ καὶ E - L.

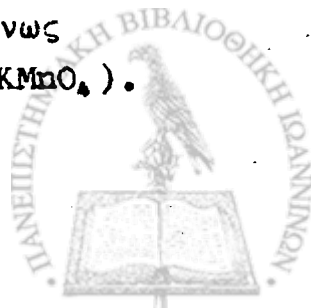
Προσδιορίζομεν τὸ E^0 τοῦ συστήματος $Fe^{+++} - Fe^{++}$, τὴν κλίσιν τῆς συναρτήσεως $E = f(L)$ καὶ παραβάλλομεν ταῦτα μετὰ τὰς τιμὰς τῆς βιβλιογραφίας.

Ὀγκομετρήσεις: Ἐκπλύνομεν τὸ δοχεῖον καὶ τὰ ἠλεκτρόδια, εἰσάγομεν 100 - 200 ml ὕδατος ἀπεσταγμένου καὶ ἀηλλαγμένου ὀξυγόνου, καὶ διαβιβάζομεν βραδύ ρεῦμα ἀζώτου. Προσθέτομεν περ. 6 ml H_2SO_4 (1:1) ἀνά 100 ml H_2O .

Ἐν τῷ μεταξὺ γεμίζομεν τὴν προχοῖδα διὰ N/10 $KMnO_4$ μέχρι τοῦ μηδενὸς καὶ εἰσάγομεν τὸ ἄκρον αὐτῆς εἰς τὸ κατάλληλον ἄνοιγμα τοῦ καλύμματος τοῦ δοχείου ὀγκομετρήσεως.

Εἰσάγομεν, διὰ σιφωνίου τῶν 10 ml, τὸ δείγμα τοῦ πρὸς ὀγκομέτρῃσιν ἀγνώστου διαλύματος, θέτομεν εἰς βραδείαν κίνησιν τὸν ἀναδευτήρα καὶ μετροῦμεν τὴν E. Ἐν συνεχείᾳ προσθέτομεν στάγδην τὸ πρότυπον διάλυμα ($KMnO_4$) καὶ ἀνά διαστήματα σημειοῦμεν τὴν E εἰς πίνακα μετρήσεων.

Ἐπειδὴ, διὰ τὴν ἐπίτευξιν καλυτέρας ἀκριβείας, εἰς τὰς περιοχὰς ἀποδόμου ἀξίσεως τῆς E αἱ μετρήσεις πρέπει νὰ γίνωνται εἰ δυνατόν ἀνά σταγδὸν ἀντιδραστηρίου, αἱ δὲ περιοχαὶ αὗται δὲν εἶναι ἐκ τῶν προτέρων γνωσταί, καλὸν εἶναι ἢ ὀγκομέτρῃσιν νὰ γίνῃ δύο φορές. Κατὰ τὴν πρώτην (κατατοποστικὴν) προσθέτομεν τὸ ἀντιδραστήριον ἀνά 1 ml, σημειοῦμεν τὴν E εἰς τὸν πίνακα μετρήσεων καὶ συγχρόνως θέτομεν τὰ σημεῖα ἐπὶ προχείρου διαγράμματος E - ml ($KMnO_4$).



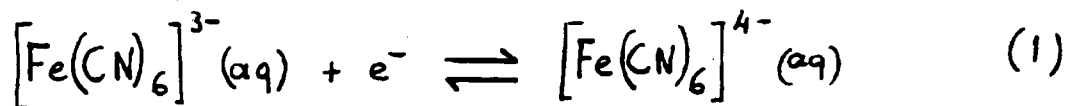
Ἐκ τοῦ διαγράμματος αὐτοῦ ὀδηγοῦμεθα ὥστε κατὰ τὴν δευτέραν ὀγκομέτρῃσιν νὰ λάβωμεν πυκνοτέρας μετρήσεις (ἀνά σταγόνα ἀντιδραστηρίου) εἰς τὰς περιοχὰς μεγάλης κλίσεως τῆς καμπύλης. Ἐπίσης κατὰ τὴν δευτέραν ὀγκομέτρῃσιν δυνάμεθα νὰ λάβωμεν πρὸς ὀγκομέτρῃσιν δείγμα ὄχι ἀπαραίτητως ἐκ 10,0 ml ἀλλὰ ὀλιγότερον (5,0 ml) ἢ περισσότερον (20,0 ml) οὕτως ὥστε ἡ κατανάλωσις τοῦ $KMnO_4$ νὰ εἶναι 20 - 25 ml.

Ἐν τέλει καταστρώνομεν τὸ ὀριστικὸν διάγραμμα $E=f(V_{ml})$ καὶ ἐξάγομεν συμπεράσματα ὡς πρὸς τὸ ποῖον ἢ ποῖας οὐσίας περιεῖχε τὸ δείγμα (ἐκ τῶν ἀντιστοίχων E^0) καὶ εἰς ποῖαν συγκέντρωσιν.



7η ΜΕΡΟΣ Β' ΕΠΙΒΕΒΑΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ NERNST,
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΝΟΝΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΟΣ

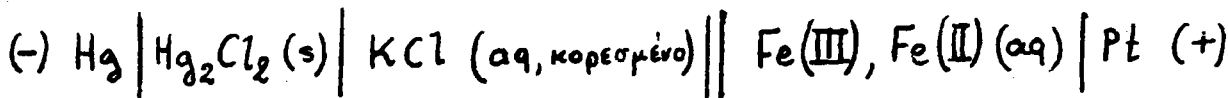
Στην άσκηση αυτήν* θα χρησιμοποιήσετε το οξειδοαναγωγικό σύστημα



σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, προκειμένου να επιτύχετε τα εξής:

- 1) Να επιβεβαιώσετε την εξίσωση του Nernst.
- 2) Να προσδιορίσετε το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής του παραπάνω οξειδοαναγωγικού συστήματος.
- 3) Να δείτε στην πράξη τις επιπτώσεις των αλληλεπιδράσεων ιόντος-ιόντος (θεωρία Debye-Hückel).

Χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ για το παραπάνω σύστημα, το ηλεκτροχημικό στοιχείο που θα σχηματίσετε συμβολίζεται ως εξής:



Το ΔΕ του στοιχείου αυτού είναι

$$\Delta E_{\text{στοιχείου}} = E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})} - E_{\text{καλομέλανος}} + E_{\text{συνδέσμου}} \quad (2)$$

$$\text{ή } \Delta E_{\text{στοιχείου}} \cong E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})} - \text{σταθερά} \quad (3)$$

Εξάλλου, από την εξίσωση Nernst έχουμε

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})} &= E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})}^{\circ} - \beta \log \frac{a_{\text{II}}}{a_{\text{III}}} \\ &\cong E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})}^{\circ} - \beta \left(\log \frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{III}}} + \log \frac{\gamma_{\text{II}}}{\gamma_{\text{III}}} \right) \\ &= E_{\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})}^{\circ} - \beta \left(\log \frac{n_{\text{II}}}{n_{\text{III}}} + \log \frac{\gamma_{\text{II}}}{\gamma_{\text{III}}} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Τώρα από την θεωρία Debye-Hückel έχουμε

$$\log \gamma_i = - A z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5)$$

* A. Arévalo and G. Pastor, J. Chem. Educ., 62, 882 (1985).



άρα

$$\log \frac{\gamma_{II}}{\gamma_{III}} = \frac{-A\sqrt{I}(z_{II}^2 - z_{III}^2)}{1 + \sqrt{I}} = -\frac{7A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (6)$$

Εξάλλου, αν χρησιμοποιήσουμε V_{II} mL διαλύματος $Fe(II)$ συγκεντρώσεως C_0 και V_{III} mL διαλύματος $Fe(III)$ συγκεντρώσεως επίσης C_0 , τότε $n_{II}/n_{III} = V_{II}/V_{III}$ και η (4), λαμβανομένης υπόψιν και της (6), γίνεται:

$$E_{Fe(III)/Fe(II)} = E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} - \beta \left(\log \frac{V_{II}}{V_{III}} - \frac{7A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) \quad (7)$$

άρα

$$\Delta E_{στοιχείου} \cong E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} - \beta \left(\log \frac{V_{II}}{V_{III}} - \frac{7A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - \text{σταθερά} \quad (8)$$

Από την (8) έπεται ότι η γραφική παράσταση του $\Delta E_{στοιχείου}$ συναρτήσει του $\log(V_{II}/V_{III}) - \frac{7A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ θα δίδει ευθεία γραμμή με κλίση $-\beta$.

Σε υδατικά διαλύματα, στους $25^{\circ}C$, $A=0,507$. Εξάλλου, μπορεί να δειχθεί ως άσκηση ότι (βλέπε παράρτημα)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = 2 C_0 \left(3 + 2 \frac{1}{1 + \frac{V_{III}}{V_{II}}} \right) \quad (9)$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 1) Να παρασκευάσετε* 100 mL διαλύματος $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,016M (διάλυμα $Fe(II)$) και 100 mL διαλύματος $K_3[Fe(CN)_6]$ επίσης 0,016M (διάλυμα $Fe(III)$). ΠΡΟΣΟΧΗ. ΣΕ ΚΥΑΝΙΟΥΧΑ ΔΕΝ ΠΡΟΣΘΕΤΟΜΕ ΟΞΥ.
- 2) Να γεμίσετε δύο προχσίδες με τα διαλύματα αυτά.
- 3) Να συνδέσετε με το ψηφιακό χιλιοστοβολτόμετρο τα δύο ηλεκτρόδια, ένα καλομέλανος (ηλεκτρόδιο αναφοράς, πάει στην θέση REF του οργάνου) και ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου.
- 4) Να τοποθετήσετε σε καθαρό μικρό ποτήρι ζέσεως των 50 mL, στο οποίο υπάρχει μαγνητικός αναδευτήρας, 16 mL διαλύματος $Fe(II)$ και 1 mL διαλύματος $Fe(III)$.
- 5) Να βυθίσετε τα δύο ηλεκτρόδια στο διάλυμα και να θέσετε σε λειτουργία τον μαγνητικό αναδευτήρα.
- 6) Να συνδέσετε στο ρεύμα το χιλιοστοβολτόμετρο και να πατήσετε το κουμπί mV. Να περιμένετε ωσότου σταθεροποιηθεί η ένδειξη. Να πά-

* Τα διαλύματα πρέπει να είναι φρεσκοφτιαγμένα διότι τα σιδηρικυανιούχα $[Fe(CN)_6]^{4-}$, διασπώνται βραδέως. Εξάλλου για την παρασκευή των διαλυμάτων θα χρησιμοποιηθεί βρασμένο απιοντισμένο νερό.

ρετε την θερμοκρασία του διαλύματος.

7) Μετά την πρώτη μέτρηση, να προσθέσετε στο ποτήρι άλλο 1mL διαλύματος $Fe(III)$ και να μετρήσετε το δυναμικό-του, κ.ο.κ. σύμφωνα με την δεύτερη στήλη του Πίνακος Μετρήσεων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

θερμοκρασία: \pm °C

V_{II} (mL) \pm	V_{III} (mL) \pm	I \pm	$7A \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ \pm	$\log(V_{II}/V_{III})$ \pm	$\log \frac{V_{II}}{V_{III}} - 7A \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$ \pm	$\Delta E_{\text{στοιχείο}}$ \pm
16	+1					
	+1=2					
	+1=3					
	+1=4					
	+1=5					
	+3=8					
	+4=12					
	+4=16					
	+4=20					

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1) Να συμπληρώσετε τις στήλες του Πίνακος Μετρήσεων.

2) Να παραστήσετε γραφικώς την $\Delta E_{\text{στοιχείο}}$ συναρτήσεως του $\log(V_{II}/V_{III})$.

3) Να παραστήσετε γραφικώς την $\Delta E_{\text{στοιχείο}}$ συναρτήσεως του $\log(V_{II}/V_{III}) - 7A \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$. $A(\text{στους } 25^\circ C) = 0,507$.

4) Να υπολογίσετε την κλίση β του δεύτερου διαγράμματος.

Η θεωρητική τιμή της κλίσεως είναι $\beta = \frac{2,303RT}{nF} = \frac{0,059}{1} = 0,059 V$ (στους $25^\circ C$).

5) Από την τεταγμένη επί την αρχή, να υπολογίσετε το

$$E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} \quad \text{θεωρώντας ότι } E_{\text{συνδένον}} = 0$$

$$\text{και } E_{\text{καλομέλανος}} = 0,2415 - 7 \cdot 10^{-4}(\theta - 25) \quad (\text{Volt, στους } \theta^\circ C)$$

Δίδονται κατωτέρω βιβλιογραφικές τιμές του $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ}$
στους $25^\circ C$ σε mV : 356,0 364,4

370,4 \pm 0,5 355 \pm 1 361,0 \pm 0,5.



6) Να διατυπώσετε τα συμπεράσματα από τα αποτελέσματά σας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΤΗΣ ΣΧΕΣΕΩΣ (9)

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \\
 &= \frac{1}{2} \left(16 \frac{C_0 V_{II}}{V_{II} + V_{III}} + 9 \frac{C_0 V_{III}}{V_{II} + V_{III}} + 4 \frac{C_0 V_{II}}{V_{II} + V_{III}} + 3 \frac{C_0 V_{III}}{V_{II} + V_{III}} \right) \\
 &= \frac{C_0}{2} \left(\frac{20 V_{II} + 12 V_{III}}{V_{II} + V_{III}} \right) = \frac{C_0}{2} \left(12 + \frac{8 V_{II}}{V_{II} + V_{III}} \right) \\
 &= \frac{4 C_0}{2} \left(3 + \frac{2 V_{II}}{V_{II} + V_{III}} \right) \\
 &= 2 C_0 \left(3 + 2 \frac{1}{1 + \frac{V_{III}}{V_{II}}} \right) \quad \text{ο.ε.δ.}
 \end{aligned}$$



79. ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΙΑΣΠΑΣΕΩΣ. ΥΠΕΡΤΑΣΙΣ

Πόλωσις τῶν ἠλεκτροδίων: Ἡ ἐμφάνισις τῶν προκόντων τῆς ἠλεκτρολύσεως παρὰ τὰ δύο ἠλεκτρόδια καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἀλλοιώνουν γενικῶς τὴν ἐπιφάνειαν τῶν ἠλεκτροδίων ἢ τὴν πηλοσὸν αὐτῆς εὐρισκομένην περιοχὴν τοῦ διαλύματος ἢ καὶ ἀμφότερα. Καὶ ἀρχικῶς μὲν τὰ δύο ἠλεκτρόδια ἔμπορεῖ νὰ ᾖσαν ὅμοια (π.χ. ἀμφότερα ἐκ Pt). Εὐρισκόμενα δὲ καὶ ἐντὸς τοῦ αὐτοῦ διαλύματος δὲν θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάζουν διαφορὰν δυναμικοῦ.

Μὲ τὴν πρόδοσιν ὅμως τῆς ἠλεκτρολύσεως ἡ ἀναφερθεῖσα ἀλλοίωσις τῶν ἠλεκτροδίων, ἢ τοῦ διαλύματος, δημιουργεῖ οὐσιαστικὰ ἓνα γαλβανικὸν στοιχεῖον μὲ ὠρισμένην ἠλεκτρεγερτικὴν δύναμιν, ἀντιτιθεμένην εἰς τὴν ἔξωθεν ἐφαρμοζομένην τάσιν. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται πόλωσις τῶν ἠλεκτροδίων.

Ἐάν τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι ἄνόμοια, θὰ παρουσιάζουν γενικῶς μίαν διαφορὰν δυναμικοῦ εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς. Αὕτη ὅμως θὰ ἀυξηθῇ κατὰ τὴν διάρκειαν

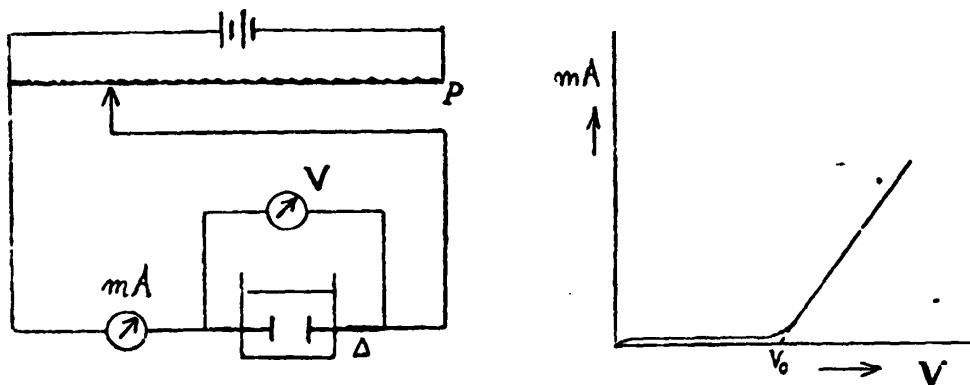


τῆς ἠλεκτρολύσεως πάλιν λόγῳ πολώσεως.

Δυναμικὸν διασπάσεως: Εἰς τὰς ἠλεκτρολύσεις γενικῶς παρατηροῦμεν ὅτι, διὰ νὰ ἐπιτύχωμεν ἠλεκτρόλυσιν ἐνὸς ὠρισμένου διαλύματος πρέπει νὰ ἐφαρμοδῶμεν ἔξωθεν τάσιν μεγαλυτέραν μιᾶς ὠρισμένης τιμῆς, ἡ ὅποια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν ἠλεκτροδίων καὶ τοῦ διαλύματος, ὡς ἐπίσης καὶ ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις, τὴν πρῆσιν καὶ τὴν θερμοκρασίαν. Διὰ τιμὰς τῆς ἐξωτερικῆς τάσεως μικροτέρας δὲν διέρχεται ρεῦμα διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Εἶναι προφανές ὅτι τοῦτο ὁφείλεται εἰς πῶλωσιν τῶν ἠλεκτροδίων τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν ἐάν γνωρίζομεν τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἡ ἀπλουστερά περίπτωση ἠλεκτρολύσεως ἀπαντᾶται ὅταν τὸ διάλυμα εἶναι ὑδατικὸν διάλυμα ὠρισμένου ἠλεκτρολύτου καὶ τὰ ἠλεκτρόδια ἐκ



Σχ. 1. Προσδιορισμὸς δυναμικοῦ διασπάσεως. Ἀριστερά: συνδεσμολογία, δεξιά: διάγραμμα τάσεως-έντασεως

λευκοχρύσου (σχ. 1). Ἐάν ἐφαρμοδῶμεν μιᾶν τάσιν κάτω μιᾶς τιμῆς V_0 , ἠλεκτρόλυσις πρακτικῶς δὲν γίνεται (ἡ ἔντασις τοῦ διερχομένου ρεύματος εἶναι μηδαμινή). Ἄνω ὅμως τῆς V_0 ἡ ἔντασις αὐξάνει ραγδαίως καὶ εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἐμφανίζονται τὰ προϊόντα τῆς ἠλεκτρολύσεως. Ἡ ὀριακὴ αὕτη τιμὴ, V_0 , ὀνομάζεται τάσις ἢ δυναμικὸν διασπάσεως ἢ ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν θεωρητικῶς τὸ δυναμικὸν διασπάσεως ἐνὸς ἠλεκτρολύτου εἰς ὠρισμένην συγκεντρωσιν πρέπει νὰ γνωρίζομεν τὰς οὐσίας αἱ ὁποῖαι ἀναμένονται νὰ ἐμφανισθοῦν ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων. Αἱ οὗσαι αὗται θὰ διαμορφώσουν τὰ δύο ἀπλᾶ ἔλασματα P_1 εἰς ἠλεκτρόδια γαλβανικοῦ στοιχείου, μὲ ὠρισμένον δυναμικὸν παρεχόμενον ὑπὸ πινάκων. Ἡ δὲ διαφορὰ τῶν δύο αὐτῶν δυναμικῶν θὰ εἶναι ἡ ἡ.έ.δ. τοῦ σχηματισθησομένου γαλβανικοῦ στοιχείου ἢτοι ἡ V_0 .

Ὡς παράδειγμα ἔστω τὸ δυναμικὸν διασπάσεως τοῦ HCl εἰς συγκέντρωσιν $[\text{Cl}^-] = 1,2$ (ὡς γνωστὸν εἰς αὐτὴν τὴν συγκέντρωσιν ἡ ἐνεργότης τῶν ἰόντων H^+ εἶναι 1,00). Κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν, εἰς τὴν κάθοδον θὰ ἐμφανισθῇ ἄεριον H_2 καὶ τὸ ἔλασμα τοῦ Pt τῆς καθόδου θὰ λάβῃ τὸ δυναμικὸν τοῦ κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου (τὸ ὁποῖον, ὡς γνωστὸν, λαμβάνεται ὡς 0,00). Ἀναλόγως τὸ ἔλασμα τῆς ἀνόδου θὰ λάβῃ τὸ δυναμικὸν τοῦ κανονικοῦ ἠλεκτροδίου Cl_2 . Ἀπὸ τὸν πίνακα τῶν κανονικῶν δυναμικῶν ὀξειδοαναγωγῆς εὐρίσκομεν ὅτι τὸ ἠλεκτροδίου $\text{Pt}, \text{Cl}_2 (1 \text{ at}) | \text{Cl}^- (m=1)$ ἔχει δυναμικὸν 1,36 volt. Ἡ διαφορά $V_0 = 1,36 - 0,00 = 1,36 \text{ v}$ εἶναι προφανῶς ἡ ἐλάχιστη τάσις ἡ ὅποια δύναται νὰ προκαλέσῃ ἠλεκτρολύσιν. Ἐάν ἐφαρμόσωμεν εἰς τὰ ἠλεκτρόδια τάσιν $V < V_0$, θὰ κινήθωυν βεβαίως ὀλίγα ἰόντα H^+ καὶ Cl^- πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια καὶ θὰ ἐμφανισθοῦν ὀλίγα μόρια H_2 καὶ Cl_2 , ἀλλὰ ὑπὸ πλεσιν μικροτέραν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς. Διὰ τοῦτο ἐάν ἡ V εἶναι μικροτέρα τῆς V_0 , δέν βέβομεν νὰ ἐξέρχωνται φουσαλλίδες, ἡ δὲ μικρὰ ἔντασις ρεύματος ὀφείλεται εἰς αὐτὴν τὴν μετακίνησην τῶν ἰόντων καὶ εἰς βραδεῖαν διάχυσιν τῶν ἀερίων ἐκ τῶν ἠλεκτροδίων πρὸς τὸ διάλυμα.

Ἐάν τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου ἔχῃ συγκέντρωσιν διάφορον τῆς μονάδος, τὸ δυναμικὸν τῶν ἠλεκτροδίων ἐπηρεάζεται ὅσον προβλέπεται ἀπὸ τὸν νόμον τοῦ Nernst καὶ, ἀναλόγως, καὶ τὸ δυναμικὸν διασπάσεως.

Ὁδηγία. Α. Νὰ ἐκπλυθῇ πρῶτον καλῶς τὸ δοχεῖον Δ καὶ τὰ ἐν αὐτῷ ἠλεκτρόδια δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Κατόπιν νὰ εἰσαχθῇ ἐντὸς αὐτοῦ διάλυμα $\text{N}/1 \text{ HCl}$ καὶ νὰ ληφθῇ ἡ ἔντασις (mA) συναρτήσῃ τῆς τάσεως V . Ἀρχίζομεν ἐφαρμόζοντες τὴν ἐλάχιστην δυνατὴν τιμὴν τῆς V καὶ εἰς τὰς ἐπομένους μετρήσεις τὴν ἀυξάνομεν διαδοχικῶς ἀνὰ 0,1 volt μέχρι περὶπου 1 v, καὶ περαιτέρω ἀνὰ 0,05 v μέχρις ὅτου ἡ ἔντασις λάβῃ τὴν μεγίστην ἐπιτρεπομένην ὑπὸ τοῦ ὄργανου τιμὴν. Σημειοῦμεν ἐκάστοτε εἰς πίνακα μετρήσεων τὴν τιμὴν τάσεως καὶ ἔντάσεως.

Τὸ αὐτὸ νὰ ἐπαναληφθῇ διὰ τὰ διαλύματα $\text{N}/10$ καὶ $\text{N}/100 \text{ HCl}$. Ἐκ τῶν μετρήσεων νὰ καταστρωθοῦν αἱ τρεῖς καμπύλαι ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ διαγράμματος καὶ νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα.

Σημ.: Ἐάν αἱ μετρήσεις γίνωνται μὲ ἠλεκτρόδια ἐξ ἐπιλευκοχρυσωμένου λευκοχρῦσου, τότε τὰ ἐπ' αὐτῶν ἄερια H_2 καὶ Cl_2 δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὅτι σχηματίζουν ἀντιστρεπτά ἠλεκτρόδια.

Β. Νὰ ἐπαναληφθῇ ἡ ὡς ἄνω ἐργασία μὲ $\text{N}/1 \text{ HCl}$ εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει προστεθῇ ὀλίγον KBr (1 ml διαλύματος $\text{KBr N}/10$ ἀνὰ 100 ml διαλύματος $\text{N}/1 \text{ HCl}$).

Τὸ αὐτὸ μὲ ὀλίγον KI (1 ml) ὡς καὶ μὲ διπλασίαν ποσότητα KI (2 ml).

Τὸ αὐτὸ μὲ ὀλίγον KBr καὶ KI συγχρόνως.

Ἐκ τῆς μορφῆς τῶν λαμβανομένων καμπυλῶν τάσεως-ἐντάσεως νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα.



Υπέρτασις

Εἰς ἠλεκτρολύσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὰ προϊόντα εἶναι ἄερια πολ-
λάκις παρατηρεῖται ὅτι ἐάν εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἐφαρμοσθῇ ἐξωτερικὴ τάσις,
 V^0 , ὅση ἢ ὑπολογιζομένη ἐκ τῶν πινάκων τῶν κανονικῶν δυναμικῶν τῶν
ἠλεκτροδίων, δέν εἶναι ἀρκετὴ, καὶ ὅτι διὰ νὰ ἀρχίσῃ ἡ ἔκλυσις ἀερίου,
ἀπαιτεῖται μία σημαντικῶς μεγαλυτέρα τάσις, $V^0 + V_x$. Τοῦτο ὀφείλεται γεν-
νικῶς εἰς τὸ ὅτι ἐνῶ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς V^0 ἐκ τῶν πινάκων προϋποθέτει
ὅτι τὰ ἠλεκτρόδια λειτουργοῦν ἀντιστρεπτικῶς, εἰς τὴν πρᾶξιν ταῦτα εἶναι
συνήθως μὴ ἀντιστρεπτά. Ἡ ἐπὶ πλέον ἀπαιτούμενη αὕτη διαφορὰ τάσεως
 V_x , ὀνομάζεται γενικῶς υπέρτασις καὶ εἶναι δυνατόν νὰ ὀφείλεται εἰς
υπέρτασιν τοῦ ἑνὸς ἠλεκτροδίου ἢ καὶ ἀμφοτέρων. Πρὸ παντὸς υπέρτασιν
ἐμφανίζουσι τὰ ἄερια H_2 καὶ O_2 .

Ὅταν τὸ H_2 ἐκλύεται ἐπὶ ἐλάσματος Pt, τὸ ὑποῖον προηγουμένως ἔχει
ἐπικαλυφθῆ ὑπὸ στρώματος μέλανος λευκοχρῦσου, τὸ οὕτω σχηματιζόμενον
ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου λειτουργεῖ ἀντιστρεπτικῶς καὶ δέν παρουσιάζει υπέρ-
τασιν. Ἐπὶ στιλπνοῦ ὁμως ἐλάσματος (μὴ ἐπιλευκοχρυσωμένου) λευκοχρῦ-
σου τὸ H_2 παρουσιάζει μίαν μικρὰν υπέρτασιν. Ἀκόμη δὲ μεγαλυτέραν
υπέρτασιν παρουσιάζει τὸ H_2 ἐπὶ καθόδων ἐξ ἄλλων μετάλλων, Pb, Hg κλπ.

Τὸ O_2 παρουσιάζει σημαντικὴν υπέρτασιν ἀκόμη καὶ εἰς ἐπιλευκοχρυσω-
μένον Pt, ἀκόμη δὲ μεγαλυτέραν εἰς ἄλλα ἠλεκτρόδια. Οὕτω κατὰ τὴν ἠλε-
κτρολύσιν ἀραιῶν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν ὡς H_2SO_4 , Na_2SO_4 κλπ. μεταξὺ
ἠλεκτροδίων ἐκ στιλπνοῦ λευκοχρῦσου, ὅποτε ὡς γνωστὸν ἔχομεν ἠλεκτρο-
λύσιν τοῦ H_2O , τὸ παρατηρούμενον δυναμικὸν διασπάσεως τοῦ ὕδατος εἶναι
περίπου 1,7 V, ἐνῶ ἡ ἀντιστρεπτικὴ τιμὴ του εἶναι 1,23 V. Ἡ διαφορὰ
ὀφείλεται εἰς υπέρτασιν καὶ τοῦ H_2 καὶ τοῦ O_2 .

Ἐνας εὐκόλος τρόπος διὰ νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑπαρξιν υπέρτασεως,
 V_x , ἐπὶ ἑνὸς ἠλεκτροδίου X, εἶναι νὰ προσδιορίσωμεν τὸ δυναμικὸν δια-
σπάσεως χρησιμοποιοῦντες τὸ ἠλεκτρόδιον X. Κατόπιν νὰ τὸ ἀντικαταστή-
σωμεν μὲ ἕν ἀντιστρεπτικὸν ἠλεκτρόδιον καὶ νὰ ἐπαναλάβωμεν τὸ πείραμα
ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ μὲ τὸ αὐτὸ βεβαίως ἑτερόσημον ἠλεκτρό-
διον εἰς ἀμφοτέρω τὰ πειράματα. Ἡ διαφορὰ εἰς τὰ δύο παρατηρούμενα
δυναμικὰ διασπάσεως θὰ ὀφείλεται προφανῶς εἰς υπέρτασιν ἐπὶ τοῦ ἠλε-
κτροδίου X.

Ὁδηγία ἐργασίας Προσδιορίσατε τὰ δυναμικὰ διασπάσεως διαφόρων

* Ἐνα τοιοῦτον ἔλασμα ὀνομάζεται συνήθως ἐπιλευκοχρυσωμένος
λευκόχρυσος.



διαλυμάτων με διάφορα ηλεκτρόδια ως εξής:

	Ηλεκτρολύτης	Ηλεκτρόδια	Δυναμικόν διασπός.
1.-	H ₂ SO ₄ 0,1N	Αμφότερα εξ επιλευκο- χρυσωμένου λευκοχρυσού	
2.-	Na ₂ SO ₄ 0,1N		
3.-	ZnSO ₄ 0,1N		
4.-	CuSO ₄ 0,1N		
5.-	H ₂ SO ₄ 0,1N	Ανοδος(+): Επιλευκ. Pt Κάθοδος(-) Pb	
6.-	H ₂ SO ₄ 0,1N	Ανοδος(+): Ni Κάθοδος(-): Επιλευκ. Pt	

Αι μετρήσεις θά γίνουν ως εις την σελ.2 (σχ.1).

Ο συντελεστής ενεργότητας του H₂SO₄ εις συγκέντρωσιν 0,1N είναι $f_1=0,4$. Κατά συνέπειαν η ενεργότης των ιόντων H⁺ είναι $a_{H^+}=0,04$. Νά υπολογισθῆ ἡ ὑπέρτασις O₂ ἐκ τῶν Δυναμ. Διασπ. 1 καὶ 6. Ἡ ἀντιστρεπτικὴ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ηλεκτροδίου O₂ εἰς ὄξινον διάλυμα εἶναι 1,23 v.

Ἐφόσον εἰς τὰ πειράματα 1-5 ἡ ἀνοδος εἶναι πάντοτε ἡ αὐτή, ἐξηγήσατε τὰς παρατηρουμένας διαφορὰς εἰς τὰ Δυν. Διασπάζσεως. Ὁ συντελεστής ενεργότητος τῶν ηλεκτρολυτῶν ZnSO₄ καὶ CuSO₄ εἰς συγκέντρωσιν 0,1N εἶναι $f_2=0,2$.



71. ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ (Pt, Ni)

Διά νά γίνουν κατανοηταί αι συνθήκαι υπό τας οποίας επιτυγχάνεται επικάλυψις μιᾶς ἐπιφανείας υπό ἄλλου τινός μετάλλου ἠλεκτρολυτικῶς, εἶναι ἀπαραίτητος ἡ γνῶσις τῶν ἐννοιῶν τῶν συναφῶν πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ δυναμικοῦ διασπάσεως τῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ τοῦ δυναμικοῦ ἀποθέσεως, τῶν διαφόρων κατιόντων.

Γενικῶς ἐπιμετάλλωσις εἶναι μία ἠλεκτρόλυσις ἐνός διαλύματος ἀλάτων (τό ὁποῖον λέγεται λουτρόν) κατὰ τὴν ὁποίαν ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται τό ἀντικείμενον τό ὁποῖον θέλομεν νά ἐπιμεταλλώσωμεν. Τοῦτο εἶναι ἤδη μεταλλικόν π.χ. σιδηροῦν ἢ χάλκινον. Διά τῆς ἐπιμεταλλώσεως ὁμως ἐπιδιώκομεν νά καλύψωμεν τὴν ἐπιφάνειάν του υπό λεπτοῦ στρώματος ἐξ ἄλλου εὐγενεστέρου μετάλλου μέ σκοπόν νά αὐξήσωμεν τὴν ἀντοχήν του ἐναντι ὀξειδώσεως (ἐπινικέλωσις, ἐπιχρωμίωσις κλπ.) ἢ μέ σκοπόν ἐξωραΐσμοῦ (ἐπιχρύσωσις) κλπ.

Αἱ πλέον συνήθεις ἐπιμεταλλώσεσις εἰς τὴν τεχνικὴν εἶναι ἡ ἐπινικέλωσις, ἡ ἐπιχρωμίωσις, ἡ ἐπιχρύσωσις, ἡ ἐπαργύρωσις, εἰς τό Ἔργαστήριον δέ ἐπί πλέον καὶ ἡ ἐπιλευκοχρύσωσις. Ἐκτός δέ αὐτῶν αἱ ὁποῖαι γίνονται ἠλεκτρολυτικῶς εἰς τὴν βιομηχανίαν ἐφαρμόζονται καὶ μὴ ἠλεκτρολυτικαί μέθοδοι, ὡς ἡ ἐπιψευδαργύρωσις τοῦ σιδήρου δι' ἐμβάπτισεως τῶν σιδηρῶν ἐλασμάτων ἐντός τετηγμένου ψευδαργύρου (παρασκευὴ λαμαρίνας) ἢ κασιτέρου (παρασκευὴ τενεκέ) ὡς ἐπίσης καὶ ἡ επικάλυψις χαλκίνων ἀντικειμένων υπό τετηγμένου κασιτέρου (κοινῶς γάνωμα).



Διά νά είναι επιτυχής μία επιμετάλλωσις πρέπει βεβαίως τό επικάλυμμα νά προσφύεται στερεῶς ἐπί τοῦ ὑποστρώματος (νά μή "ξεκολάη") καί τοῦτο δέν εἶναι πάντοτε εὐκόλον. Μεγάλην σημασίαν ἔχει ἡ καθαρότης τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑποστρώματος, ἡ πυκνότης ρεύματος ἐπί τῆς καθόδου, ἡ θερμοκρασία κλπ. Τό λουτρόν πρέπει βεβαίως νά περιέχει ἕνα ἄλας τοῦ μετάλλου τοῦ ἐπικαλύμματος, μέ τό μέταλλον αὐτό ἐνίοτε ὡς κατιόν (π.χ. Ni^{++}) συνήθως ὁμως ὡς σύμπλοκον ἀνιόν. Συνήθως ἐπίσης προστίθενται καί ἄλλα ἄλατα πρός αὐξησιν τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λουτροῦ ἢ διά τήν ρύθμισιν του pH κλπ.

Ἡ ἐφαρμοζομένη τάσις πρέπει ἐπίσης νά ἔχη ὠρισμένην τιμήν διότι, προφανῶς, πέραν ὠρισμένου ὁρίου εἶναι δυνατόν νά ἀποβληθοῦν καί ἄλλα ἀνεπιθύμητα κατιόντα ἐπί τῆς καθόδου. Γενικῶς δηλ. ἡ ἠλεκτρολυτική ἐπιμετάλλωσις εἶναι μία πολύ ἀπαιτητική ἐργασία.

Εἰς τήν παροῦσαν ἀσκησιν θά χρησιμοποιηθῇ εἰδική συσκευή (Galvanofix) παρέχουσα χαμηλάς τάσεις συνεχοῦς ἔξ ἀνορθώσεως τοῦ ρεύματος τῆς πόλεως.

Προσοχή: Τά διαλύματα εἶναι ὡς ἐπί τό πλεῖστον κυανιούχα. Δέν πρέπει νά τά σκορπάμε ἐπί τοῦ πάγκου ἢ νά τά χύνωμεν εἰς τόν νιπτῆρα κττ. Ἡ ὀξύνισις κυανιούχου διαλύματος εἶναι σφάλμα θανάσιμον.

Καθαρισμός τῆς πρός ἐπιμετάλλωσιν ἐπιφανείας: Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ἀντικειμένου εἶναι δυνατόν νά καλύπτεται ὀλικῶς ἢ μερικῶς ὑπό 1) ὀξειδίων ἢ ἄλλων προϊόντων δράσεως διαβρωτικῶν καί (ἢ) 2) ὑπό λιπαρῶν οὐσιῶν.

α) Καθαρισμός μή ἠλεκτρολυτικός.

Πρῶτον πρέπει νά ἀπομακρυνθοῦν αἱ λιπαραί οὐσίαι π.χ. δι' οἶνοπνεύματος ἢ αἰθέρος καί κατόπιν τά ὀξείδια δι' ὑαλοχάρτου. Τά ὀξείδια δύνανται ἐπίσης νά ἀπομακρυνθοῦν δι' ἐμβαπτίσεως ἐντός καταλλήλου ὀξέος π.χ. μετρίως πυκνοῦ H_2SO_4 (ἐκτός βεβαίως ἐάν τό ἀντικείμενον εἶναι εὐπρόσβλητον).

Ἡ προετοιμασία αὐτή τῆς ἐπιφανείας πρό τῆς ἐπιμεταλλώσεως μπορεῖ νά γίνῃ καί ἠλεκτρολυτικῶς. Κατά τήν ἠλεκτρολυτικήν κάθαρσιν χρησιμοποιοῦνται διαλύματα περιέχοντα ἄρκετά μεγάλην συγκέντρωσιν ἀλκάλεως. Προστίθενται ἐπίσης καί



άλκαλικά άλατα ώς π.χ. Na_3PO_4 και Na_2CO_3 προς ρύθμισιν τής άλκαλικότητος του διαλύματος και προς διευκόλυνσιν τής γαλακτωματοποιήσεως των λιπαρών ούσιων.

β) Ήλεκτρολυτικός καθαρισμός.

Παρασκευή του λουτρού: Διαλύομεν τό άλας ή τό είδικόν μίγμα των άλάτων είς άπεσταγμένον ύδωρ του άναγκαίου όγκου και τό θερμαίνωμεν έλαφρώς ($50^\circ - 60^\circ\text{C}$). Τό προς καθαρισμόν άντικείμενον άναρτάται έντός του λουτρού συνδεόμενον ήλεκτρικώς μέ τήν κάθοδον (-) τής πηγής. Ής άνοδος (+) χρησιμοποιεΐται έλασμα νικελίου ή έπινικελωμένου σιδήρου.

Ή πυκνότης ρεύματος ρυθμίζεται είς 100 mA ανά τετρ. έκατοστόν τής έπιφανείας τής καθόδου. Τοϋτο άπαιτεΐ 5 έως 10 Volt (κυανή περιοχή του βολτομέτρου τής συσκευής Galvanofix) Κατά τήν κατεργασίαν αύτήν έκλύεται βεβαίως επί τής καθαριζομένης έπιφανείας άφθονον H_2 . Διάρκεια 1 έως 2 λεπτά. Ήπακολουθεΐ καλή έκπλυσις μέ νερό τής βρύσης και έν συνεχεία ή κυρίως έπιμετάλλωσις.

Χρυσός: Τό υπόστρωμα πρέπει νά έχη καθαρισθῆ προηγουμένως ώς άνωτέρω.

Τό λουτρόν περιέχει σύμπλοκον κυανιοϋχον άλας του χρυσου συνήθως $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

Περιεκτικότης: 2,1g χρυσου (υπό μορφήν κυανιοϋχου), 15 g KCN, 4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ανά λίτρον.

Κανονικώς ώς άνοδος πρέπει νά χρησιμοποιηθῆ ράβδος έκ χρυσου. Άντ' αύτου όμως δύναται νά χρησιμοποιηθῆ Pt, ή ράβδος έξ άνθρακος, ή άκόμη και άνοξειδωτος χάλυψ.

Τά άλατα διαλύονται είς όλίγον θερμόν (60°C περ.) άπεσταγμένον ύδωρ και κατόπιν συμπληροϋται ό όγκος μέχρι του προβλεπομένου. Τό προς έπιχρύσωσιν άντικείμενον άναρτάται έντός του λουτρού ώς κάθοδος (-).

Τάσις 1,5 - 3,5 Volts (κιτρίνη περιοχή). Πυκνότης ρεύματος (καθόδου): 1-5 mA ανά cm^2 . Διάρκεια όλίγα λεπτά.

Ήπακολουθεΐ έκπλυσις και στέγνωμα είς τόν άέρα δι' όλίγου οίνοπνεύματος.

Άργυρος: Βραδυτάτη ήλεκτρόλυσις (24 ώρων) ενός διαλύματος 1N AgNO_3 μέ μηδαμινή έντασιν ρεύματος και μέ



άνοδον έξ Ag, δύναται νά προκαλέση επικάλυψιν τής καθόδου υπό στρώματος άργύρου καταφανούς κρυσταλλικής ύφης.

Έάν όμως θέλομεν νά προκαλέσωμεν έπαργύρωσιν μέ στιλπνόν στρώμα Ag τό λουτρόν πρέπει νά περιέχη κυανιοϋχον σύμπλοκον άλας του Ag κατά προτίμησιν $K Ag (CN)_2$ χωρίς νά αποκλείεται τό $Na Ag (CN)_2$.

Λουτρόν: 36 g AgCN, 52 g KCN, 38g K_2CO_3 ανά λίτρον. Άνοδος έξ Ag. Πυκνότης ρεύματος 3-8 mA/cm² θερμοκρασία συνήθης. Τάσις 1-1,5 Volts (έρυθρά περιοχή). Διάρκεια όλίγα λεπτά. Έ απόστασις μεταξύ άνόδου καί καθόδου πρέπει νά είναι 10cm.

Νικέλιον: Έ επίνικέλωσις είναι ή πλέον συνηθισμένη επιμετάλωσις. Αϋτη γίνεται μέ λουτρόν περιέχον $NiSO_4$ καί μέ άνοδον χονδρή πλάκα έκ καθαρού Ni.

Σύστασις: 25g $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$, 100g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 20 g NH_4Cl καί 20g βορικόν όξύ ανά λίτρον. Διαλύομεν πρώτον τά άλατα εις όλίγον θερμόν ύδωρ καί κατόπιν συμπληρούμεν μέχρι του προβλεπομένου όγκου.

Τό αντικείμενον θά είναι πλάκα έκ χαλκού 5x5 cm². Τοϋτο αναρτάται ως κάθοδος ένω ως άνοδος τίθεται πλάκα έκ καθαρού Ni.

Τάσις 1,5- 3,5 Volts (κιτρίνη περιοχή).
θερμοκρασία 50°-60°C, pH 3.5- 4.0 .

Έντασις 500 mA ήτοι πυκν. ρεύματος επί τής καθόδου $d=0,5/50 = 0,01 A/cm^2$. Διάρκεια όλίγα λεπτά έως 1 ώρα, αναλόγως του επιθυμητού πάχους.

Έ έντός του λουτροϋ επιφάνεια τής άνόδου πρέπει νά είναι ίση μέ τήν τής καθόδου.

Έ άνοδος προφανώς φθείρεται.

Χρώμιον : Έπιχρωμίωσις δύναται νά γίνη επί νικελίνου (ή επίνικελωμένου) αντικειμένου, μέ λουτρόν έκ χρωμικού όξέος μέ άνοδον έκ μολύβδου, εις 55°C καί μέ μεγάλην πυκνότητα ρεύματος (10 A επί 45 min δι'έλασμα 5 x 5 cm²). Διά τήν παρασκευήν του λουτροϋ χρησιμοποιούμεν αντιδραστήριον τριοξειδιον χρωμίου CrO_3 (250 g) καί H_2SO_4 (1,25-2.5g ανά λίτρον).



Στίλβωσις : Είς τήν Τεχνικήν, μετά τήν έπιμετάλλωσιν τά άντικείμενα συνήθως στίλβουνται διά διαφόρων μεθόδων πρός Βελτίωσιν τής έμφανίσεώς των.

Έπιλευκοχρύσωσις διά μέλανος Pt. Πηγή: δύο συσσωρευταί. Σύστασις λουτροϋ: Δύο gr τετραχλωριούχου λευκοχρύσου και 0,02 gr όξεικού μολύβδου είς 100 ml ύδατος άπεσταγμένου. Ή ένταση του ρεύματος ρυθμίζεται δι'ένός ροοστάτου οϋτως ώστε νά έκλύεται μόνον ένα μέτριον ρεύμα άερίων. Περίπου 5-10 λεπτά είναι άρκετά.

Έάν έπιπλατινώνουμε δύο ήλεκτρόδια συγχρόνως τότε τά συνδέουμε τό ένα μέ τήν κάθοδον και τό άλλο μέ τήν άνοδο και αλλάζουμε τήν πολικότητα κάθε μισό λεπτό, επί 10 λεπτά.

Μετά τήν έπιπλατινώσιν πλύνωμεν καλώς και, διά νά άποκρυνθοϋν άκόμη και τά τυχόν προσροφηθέντα ίχνη έκ του λουτροϋ, κάνομεν ήλεκτρόλυσιν ένός άραιού διαλύματος H_2SO_4 (0,1 N) χρησιμοποιούντες ως κάθοδον τό προηγουμένως έπιπλατινωθέν ήλεκτρόδιον. Έν τέλει έκπλύνομεν καλώς και διατηρούμεν τά ήλεκτρόδια έντός καθαρωτάτου ύδατος.

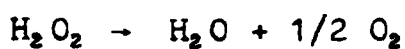
Βιβλ. C.L. Mantell, Ph.D. Industrial Electrochemistry . Mc Graw-Hill Book Co. 2nd Ed 1940.



8. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

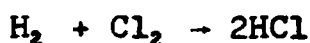
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μοριακότητα: Μονομοριακή λέγεται μία χημική αντίδρασις εάν κατ'αυτήν ἔν μόνον εἶδος μορίων (ἀτόμων ἢ ἰόντων) ὑφίσταται κάποιαν μετατροπήν, π.χ.



ἢ γενικῶς $A \rightarrow$ προϊόντα.

Διμοριακή εἶναι ἀντιστοίχως ἡ



$A + B \rightarrow$ προϊόντα

τριμοριακή ἢ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ κ.ο.κ.

Δηλ. μοριακότης (m) μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τοῦ ἀριστεροῦ μέλους τῆς στοιχειομετρικῶς ὀρθῆς χημικῆς ἐξισώσεως ἡ ὁποία τὴν ἀποδίδει.

Οὕτως ἡ $aA + bB + cC \rightarrow$ προϊόντα

ἔχει μοριακότητα $m = a + b + c$

Παράδειγμα πολυμοριακῆς ἀντιδράσεως ($m = 14$), ἡ γνωστὴ κλασσικὴ ἀντίδρασις ὀξειδώσεως:



Μηχανισμός: Εἶναι προφανές ὅτι ἡ στοιχειομετρικὴ ἐξίσωσις μιᾶς ἀντιδράσεως, πρῶπαντός εάν αὕτη εἶναι πολυμοριακὴ, δίδει ἐσφαλμένην εἰκόνα τοῦ πραγματικοῦ μηχανισμοῦ διὰ τοῦ ὁποίου πολλὰ μόρια συγχρόνως κατορθώνουν νὰ ὑποστοῦν τὴν προβλεπομένην μεταβολήν. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὴν ὡς ἄνω ὀξειδώσει τῶν ἰόντων Fe^{++} ὑπὸ τῶν MnO_4^- θὰ ὑπέθετε κανεὶς, ἐκ πρώτης ὄψεως, ὅτι πρέπει νὰ συναντηθοῦν 14 ἰόντα εἰς ἓν σημεῖον διὰ νὰ δυνηθοῦν νὰ ἀντιδράσουν! Ἐπὶ τῆ βάσει ὅμως τῆς πιθανότητος μιᾶς τοιαύτης συναντήσεως ἡ συνολικὴ ἀντίδρασις θὰ ἦτο βραδυτάτη.

Ἐν σχέσει πρὸς τὴν γνωστὴν ταχύτητα μὲ τὴν ὁποίαν λαμβάνουν χώραν αἱ πλεῖστα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἡ πιθανότης μιᾶς τριμοριακῆς συναντήσεως εἶναι ἤδη μικρά. Τετραμοριακαὶ δέ συναντήσεις (καὶ ἄνω) δέν εἶναι δυνατόν νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν ὡς ὀλως ἀπίθανοι.



Συμπεραίνομεν επομένως ὅτι αἱ πολυμοριακαὶ ἀντιδράσεις λαμβάνουν χώραν δι' ἐνδιαμέσων βαθμίδων, μονομοριακῶν καὶ διμοριακῶν κυρίως. Ἡ σειρά δὲ διαδοχῆς αὐτῶν τῶν ἐνδιαμέσων βαθμίδων εἶναι ὁ λεγόμενος μηχανισμὸς τῆς συνολικῆς ἀντιδράσεως.

Ὁ μηχανισμὸς μιᾶς ἀντιδράσεως εὐρίσκεται πειραματικῶς διὰ παρακολουθήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ὑπὸ διαφόρους πειραματικὰς συνθήκας (συγκεντρώσεις, θερμοκρασίας, πιέσεις, κλπ). Τὸ δὲ κεφάλαιον τῆς Φυσικοχημείας εἰς τὸ ὁποῖον ἀναπτύσσονται αἱ πρὸς τοῦτο θεωρητικαὶ καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι λέγεται Χημικὴ Κινητικὴ.

Ταχύτης: Ὡς ταχύτητα μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως ὀρίζομεν τὴν παράγωγον τῆς συγκεντρώσεως μιᾶς ἐκ τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν ὡς πρὸς τὸν χρόνον:

$$v \equiv \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Εἰς περίπτωσιν μονομοριακῆς ἀντιδράσεως C εἶναι ἀναμφιβόλως ἡ συγκέντρωσις τῆς ἀρχικῆς οὐσίας (μορίου, ἀτόμου, ἰόντος ἢ ρίζης) καὶ πάντοτε εἰς mol ἀνά μονάδα ὄγκου (ποτέ εἰς γραμμοῖσοδύναμα).

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἶναι πραγματικῶς μονομοριακὴ, ὡς ἡ διάσπαισις ἐνὸς ῥαδιενεργοῦ ἰσοτόπου, τότε ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τῆς μετατρεπομένης οὐσίας:

$$v \equiv \frac{dC}{dt} = K_1 C$$

Ἐπειδὴ δὲ τὸ dC ἔχει ἀρνητικὴν τιμὴν (πρόκειται περὶ ἐλαττώσεως τῆς C) καὶ διὰ νὰ ἀποφύγωμεν τὸ παράδοξον ἢ μὲν ἀντίδρασις νὰ προχωρῇ καὶ ἡμεῖς νὰ ἐκφράζωμεν τὴν ταχύτητά της δι' ἀρνητικῶν ἀστρῶν, λαμβάνομεν τὸ dC μὲ τὴν ἀπόλυτον αὐτοῦ τιμὴν καὶ γράφομεν:

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C \quad (2)$$

Ἐάν ἔχωμεν δύο ἀντιδρῶντα μόρια (A + B → ...) τότε εἶναι προφανές ὅτι

$$v \equiv \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt}$$

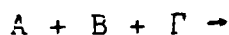
Πάλιν ἐάν πρόκειται περὶ καθαρῶς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, διὰ τὴν πραγματοποίησιν δηλ. τῆς ὁποίας ἀπαιτεῖται συνάντησις ἐνὸς μορίου A καὶ ἐνὸς B καὶ μόνον αὐτῶν, ἡ ταχύτης θά ἔξαρτᾶ-



ται από αμφοτέρας τās συγκεντρώσεις

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -K_2 C_A \cdot C_B \quad (3)$$

Είς καθαρῶς τριμοριακάς ἀντιδράσεις (ὑπό τήν αὐτήν ὡς ἄνω ἔννοιαν) θά ἔχωμεν ἀναλόγως



$$V \equiv \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_\Gamma}{dt} = -K_3 C_A \cdot C_B \cdot C_\Gamma \quad (4)$$

Ἐάν δέ $A + 2B \rightarrow$

$$V \equiv \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = -K_5 C_A \cdot C_B^2 \quad (5)$$

Βλέπομεν ὅτι ἡ ταχύτης ἐξ ὀρισμοῦ μὲν ἀναφέρεται εἰς ἓν ἐκ τῶν ἀρχικῶν μορίων δύναται ὁμως νά ἐκφρασθῆ καί ὡς πρός ἕτερον, ἢ ἀκόμη καί ὡς αὔξεις τῆς συγκεντρώσεως ἑνός ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, τηρουμένων βεβαίως τῶν ἀπαραιτήτων στοιχειομετρικῶν ἀναλογιῶν.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἀπό τās συγκεντρώσεις, κατὰ τās σχέσεις (2), (3), (4), (5), κλπ., ἐκφράζει τήν βασικὴν ἀρχὴν τῆς Χημικῆς Κινητικῆς ἢ ὁποῖα εἶναι γνωστὴ ὡς "νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν". Κατ' αὐτήν, ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως



ἐξαρτᾶται ἀπό τās συγκεντρώσεις μόνον τῶν ἀντιδρώντων κατὰ τήν σχέσιν

$$V = K C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_\Gamma^\gamma \dots \quad (6)$$

ἐάν πράγματι ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς μίαν βαθμίδα ὡς παρίσταται.

Ἡ σταθερά ἀναλογίας K ὀνομάζεται σταθερά ταχύτητος ἢ εἰδικὴ ταχύτης (καθόσον ἰσοῦται μέ τήν ταχύτητα ἐάν ὅλαι αἱ C λάβουν τήν τιμὴν 1 mol/l) καί ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας (αὐξάνουσα μετ' αὐτῆς) ἐκ γεωμετρικῶν παραγόντων ὀφειλομένων εἰς τό σχῆμα τοῦ μορίου κ.τ.τ. Ὡς εἶναι φανερόν ἡ K δέν ἔχει πάντοτε τās αὐτās διαστάσεις.

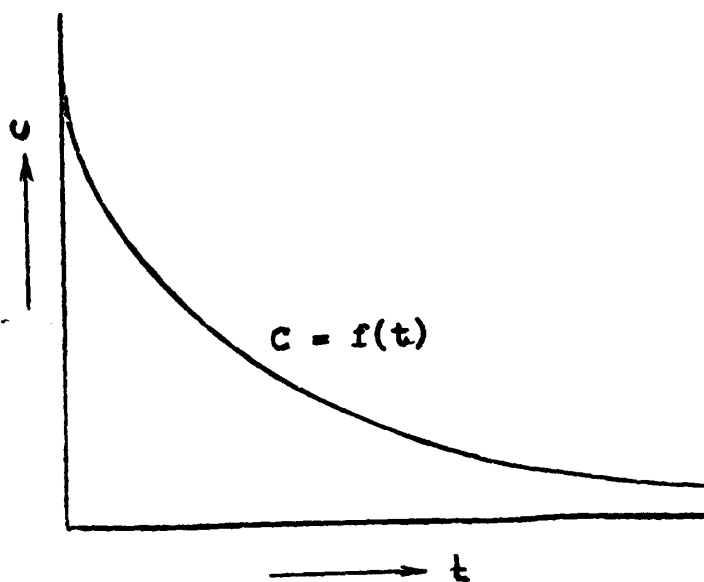
Πᾶξις: Διὰ νά προσδιορίσωμεν πειραματικῶς τήν ἐξάρτησιν τῆς ταχύτητος ἐκ τῶν συγκεντρώσεων, ἤτοι τόν λεγόμενον νόμον τῆς ἀντιδράσεως, παρασκευάζομεν μῖγμα μέ καταλλήλους ἀρχικὰς συγκεν-



τρώσεις και είς ώρισμένην θερμοκρασίαν και παρακολουθοῦμεν τήν τιμήν τῆς συγκεντρώσεως ἐνός ἢ περισσοτέρων συγχρόνως ἐκ τῶν ἀρχικῶν συστατικῶν ἢ και ἐκ τῶν προϊόντων, καθώς προχωρεῖ ἡ ἀντίδρασις.

Ἡ εὐκολωτέρα (ἢ ἡ ἀσφαλεστέρα) μέθοδος διά τήν παρακολουθήσιν τῶν ἐνδιαμέσων τιμῶν τῆς συγκεντρώσεως μιᾶς οὐσίας ὑποδεικνύεται πολλάκις ὑπό αὐτῶν τούτων τῶν φυσικῶν ἢ χημικῶν ἰδιότητων τῆς οὐσίας. Ἐπί παραδείγματι ἡ συγκέντρωσις μιᾶς ἐγχρώμου οὐσίας προσδιορίζεται χρωματομετρικῶς ἀνά πᾶσαν στιγμὴν ἐκ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἀπορροφήσεώς της. Ἐάν ἐν ἐκ τῶν προϊόντων εἶναι ἴερίον προσδιορίζεται ἐκ τοῦ ὄγκου του κ.ο.κ. Ἐάν δέ οὐδεμία φυσικὴ μέθοδος προσφέρεται διά τὸν προσδιορισμὸν μιᾶς οὐσίας καταφεύγομεν εἰς κανονικὴν χημικὴν ἀνάλυσιν. Δηλ. ἐκ τοῦ ἀντιδρώντος μίγματος ἀφαιροῦμεν κατὰ καιροῦς δείγματα μικροῦ ὄγκου (π.χ. 10 ml ἕκαστον) εἰς τὰ ὅποια προκαλοῦμεν διακοπὴν τῆς ἀντιδράσεως εἰς δεδομένην χρονικὴν στιγμήν, οὐὰ προσθήκης περισσεύας ἰσχυροῦ ὀξεόσ ἢ βάσεως ἢ ἄλλου καταλλήλου ἀντιδοσστηρίου, οὔτως ὥστε ἡ οὐσία τήν ὁποῖαν θέλομεν νά προσδιορίσωμεν νά παραμείνη εἰς τήν συγκέντρωσιν τήν ὁποῖαν εἶχεν τήν στιγμήν αὐτήν και, ὅταν εὐκαιρήσωμεν, τήν προσδιορίζομεν διά τῶν μεθόδων τῆς Ἀναλυτικῆς Χημείας.

Ὅπωςδήποτε, ἐάν παραστήσωμεν εἰς διάγραμμα τήν συγκέντρωσιν μιᾶς ἐκ τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν συναρτήσει τοῦ χρόνου θά λάβωμεν καμπύλην τείνουσαν ἀσυμπτωτικῶς εἰς τὸν ἄξονα τῶν τετμημένων (Σχ. 1).



Ἡ καμπύλη αὕτη, $C = f(t)$, θά εἶναι προφανῶς τό ὀλοκληρωμα μιᾶς σχέσεως τῆς μορφῆς (2), (3), (4), (5) ἢ κάποιας παρομοίας. Συνεπῶς τὰς θεωρητικὰς αὐτὰς σχέσεις πρέπει νά τὰς ὀλοκληρώσωμεν διὰ νά δυνάμεθα νά τὰς συγκρίνωμεν μέ τά πειραματικά δεδομένα:

Ἡ (2) ὀλοκληροῦται εὐκόλως:

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C \implies \frac{dC}{C} = -K_1 dt \implies \ln \frac{C}{C_0} = -Kt$$

$$\log C = \log C_0 - \frac{K}{2,303} t \quad (7)$$

Συνεπῶς, ἐάν ἡ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ τήν διαφορικήν σχέσιν (2) (ταχύτης ἀνάλογος τῆς C), πρέπει ὁ λογάριθμος τῆς C κατά τήν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως νά εἶναι γραμμική συνάρτησις τοῦ χρόνου. Ἄρα, ἐάν τὰς εὐρεθείσας τιμάς συγκεντρώσεως σχεδιάσωμεν ἐπί ἡμιλογαριθμικοῦ χάρτου θά εὕρωμεν εὐθεῖαν γραμμήν, ὡς καί εἰς τήν γνωστήν περίπτωσιν ῥαδιενεργοῦ διασπάσεως. Ἄλλως θά συμπεράνωμεν ὅτι ἡ ταχύτης δέν ὑποκοῦει εἰς τήν σχέσιν (2) καί θά δοκιμάσωμεν τήν ἀμέσως ἐπομένην.

Ὡς παράδειγμα ὀλοκληρώσεως τῆς σχέσεως (3) ἄς λάβωμεν τήν ἀπλουστέραν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν αἱ δύο ἀρχικά οὐσίαι A καί B ἔχουν ἀναμιχθῆ εἰς ἴσας ἀρχικάς συγκεντρώσεις $C_A^0 = C_B^0 = C^0$. Ἐπειδή δέ ὑποθέτομεν καθαρῶς διμοριακήν ἀντίδρασιν



αἱ οὐσίαι A καί B θά ἔχουν ἀπ' ἀρχῆς μέχρι τέλους ἴσας συγκεντρώσεις $C_A = C_B = C$. Ἄρα

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C^2 \implies \frac{dC}{C^2} = -K_2 dt \implies$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + Kt \quad (8)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι εἰς αὐτήν τήν περίπτωσιν τό ἀντίστροφον τῆς συγκεντρώσεως εἶναι γραμμική συνάρτησις τοῦ χρόνου.

Γενικῶς, τήν ἐκάστοτε δοκιμαζομένην διαφορικήν σχέσιν (3), (4), (5) κλπ. ὀλοκληρώνομεν ἀπό $t_0 = 0$ μέχρι t καί ἐκ τοῦ ὀλοκληρώματος φροντίζομεν νά ἀπομονώσωμεν συνάρτησιν τινά τῆς C ἢ ὁποία νά εἶναι γραμμική ὡς πρός t ἢ ὡς πρός συνάρτησιν τοῦ t .



Τάς θεωρητικὰς αὐτὰς εὐθείας ἐν συνεχείᾳ δοκιμάζομεν νὰ ἐπαληθεύσωμεν χρησιμοποιοῦντες τὰ πειραματικὰ ζεύγη τιμῶν C καὶ t . Εἶναι προφανές ὅτι μία μόνον ἐξ ὄλων θὰ ἐπαληθευθῆ.

Οὕτως ἐπιτυχάνομεν πειραματικὴν διαπίστωσιν τοῦ νόμου τῆς ἀντιδράσεως, ἥτοι τῆς μορφῆς τὴν ὁποίαν ἔχει ἡ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητός της ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις. Ἐξ αὐτῆς δέ προκύπτει καὶ ἡ λεγομένη τάξις τῆς ἀντιδράσεως:

Ἄντιδράσεις 1^{ης} τάξεως εἶναι ἐκεῖναι τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως ἑνὸς μόνου μορίου (ἀτόμου, ἰόντος κλπ.) καὶ εἰς τὴν πρώτην δύναμιν ὡς προβλέπει ἡ σχέση (2).

Ἄντιδράσεις 2^{ης} τάξεως εἶναι ἐκεῖναι τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων δύο μορίων, ὡς εἰς τὴν σχέση (3), ἢ ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς συγκεντρώσεως ἑνὸς μόνου μορίου.

Ἀναλόγως, εἰς τὰς ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως (σπανίας, ὡς εἴπομεν) ἡ ταχύτης εἶναι τρίτου βαθμοῦ συνάρτησις τῶν συγκεντρώσεων.

Τὴν ἐκάστοτε σταθερὰν ταχύτητα χαρακτηρίζομεν δι' ἑνὸς ὑποθέτου δείκνυοντος τὴν τάξιν, K_1 , K_2 , K_3 , ὡς εἰς τὰς σχέσεις (2), (3), (4) καὶ (5).

Ἐπειδὴ αἱ σταθεραὶ K γενικῶς ἐπηρεάζονται ἐκ τῆς θερμοκρασίας λίαν σημαντικῶς, αἱ μετρήσεις ταχύτητος πρέπει νὰ γίνωνται εἰς αὐστηρῶς σταθερὰν θερμοκρασίαν.

Τάξις καὶ μετρήσιμος: Ὡς εἴπομεν ἡ μοριακότης μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι θέμα Ἀναλυτικῆς Χημείας. Εὐρίσκεται δηλ. διὰ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ ὄλων τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως λαμβανομένης ὑπ' ὄφιν καὶ τῆς γνωστῆς (ἐκ παρασκευῆς) ἀρχικῆς συστάσεως τοῦ συστήματος. Ἡ ἀρχικὴ καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις τοῦ συστήματος ἀποοῖδονται ὑπὸ τῆς ἀντισταίχου στοιχειομετρικῆς χημικῆς ἐξισώσεως ἐκ τῆς ὁποίας φαίνεται ἡ μοριακότης τῆς ἀντιδράσεως.

Ἀφ' ἑτέρου ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἓνα ἀνεξάρτητον πειραματικὸν μέγεθος τὸ ὁποῖον, ἐπειδὴ προσδιορίζεται ἐκ μετρήσεων ταχύτητος, ἀναφέρεται ἀσφαλῶς εἰς τὰς ἐνδιαμέσους καταστάσεις τοῦ συστήματος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καὶ δύναται νὰ ἀποκαλύψῃ τὸν μηχανισμόν τῆς ἀντιδράσεως.

Εἰς σχετικῶς ἀπλᾶς ἀντιδράσεις εὐλόγως ἀναμένεται ὅτι ἡ



τά τῆς K_2 δίδει μίαν νέαν σταθεράν

$$K_1 = K_2[H_2O] \quad (12)$$

Κατά συνέπειαν ἡ ὑδρολύσις τοῦ ἐστέρος εἰς ὄξινον περιβάλλον ἐμφανίζεται ὡς ἀντίδρασις 1^{ης} τάξεως

$$\frac{d[\text{έστ.}]}{dt} = -K_1[\text{έστ.}] \quad (13)$$

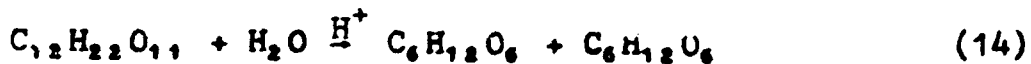
Ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις τῆς ὑδρολύσεως σακχάρων καὶ γενικῶς, τῶν ἀντιδράσεων κατὰ τὰς ὁποίας ἓν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων εἶναι αὐτός οὗτος ὁ διαλύτης.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἄσκησιν θά ἐπιχειρήσωμεν νά προσδιορίσωμεν πειραματικῶς τὸν νόμον, τὴν τάξιν, καὶ τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς K μιᾶς (μὴ πολυπλόκου) ἀντιδράσεως.

β. ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ: ΙΜΒΕΡΤΟΠΟΙΗΣΙΣ ΚΑΛΑΜΟΣΑΚΧΑΡΟΥ

Τὸ καλαμοσάκχαρον, ὡς γνωστόν, εἶναι δισακχαρίτης καὶ διασπάζεται δι' ὑδρολύσεως εἰς D- γλυκόζην καὶ D- φρουκτόζην. Ἡ διάσπασις αὕτη καλεῖται ἀναστροφή ἢ ἰμβερτοποίησης καὶ τὸ δι' αὐτῆς λαμβανόμενον ἰσομοριακὸν μίγμα D- γλυκόζης καὶ D- φρουκτόζης, ἀνάστροφον σάκχαρον ἢ ἰμβερτοσύκχαρον:

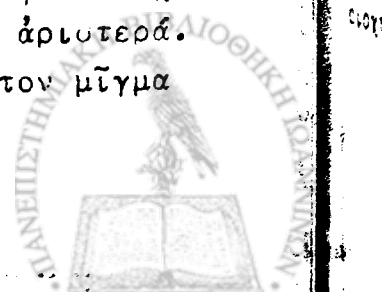


καλαμοσάκχαρον : D- γλυκόζη + D- φρουκτόζη

Ἡ ἰμβερτοποίησης τοῦ καλαμοσάκχαρου καταλύεται ὑπὸ τῶν ἰόντων H^+ , τὰ ὁποῖα δέν καταναλίσκονται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως.

Τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως ταύτης δυνήμεθα νά παρακολουθήσωμεν διὰ τοῦ πολωσιμέτρου.

Τὸ καλαμοσάκχαρον στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός πρὸς τὰ δεξιὰ. Ἐκ τῶν προϊόντων τῆς ὑδρολύσεως, ἡ μὲν D- γλυκόζη στρέφει τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός πρὸς τὰ δεξιὰ, ἡ δὲ D- φρουκτόζη πρὸς τὰ ἀριστερά. Ἡ εἰδικὴ στροφικὴ ἰκανότης τῆς D- φρουκτόζης εἶναι μεγαλυτέρα κατ' ἀπόλυτον τιμὴν τῆς εἰδικῆς στροφικῆς ἰκανότητος τῆς D- γλυκόζης, μέ ἀποτέλεσμα μετὰ τὸ πέρας τῆς ὑδρολύσεως τὸ παραχθέν ἀνάστροφον σάκχαρον νά στρέφῃ τὸ ἐπίπεδον τοῦ πεπολωμένου φωτός πρὸς τὰ ἀριστερά. Αὐτός εἶναι ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον ἐκλήθη τὸ προκῦπτον μίγμα



ἀνάστροφον σάκχαρον καί τό φαινόμενον ἀνάστροφή ἢ ἱμπερτοποίησης. Συνεπῶς κατά τήν πορείαν τῆς ὑδρολύσεως θά παρατηρηται συνεχῆς μεταβολή τῆς γωνίας στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός, ἐκ θετικῶν τιμῶν πρός τό μηδέν καί κατόπιν πρός ἀρνητικᾶς τοιαύτας.

Λ ε ι τ ο υ ρ γ ί α - τ ο ῶ - Π ο λ ω σ ι μ έ τ ρ ο υ

Τό πολωσίμετρον εἶναι ὄργανον διά τοῦ ὁποίου μετῶνται ἡ γωνία κατά τήν ὁποίαν στρέφεται τό ἐπίπεδον ταλαντώσεων τοῦ πεπολωμένου φωτός, ὅταν τοῦτο διέρχεται διά διαλύματος ὀπτικῶς ἐνεργοῦ οὐσίας.

Εἰς τήν ἀπλουστέραν του μορφήν ἀποτελεῖται ἀπό τά ἑξῆς μέρη (σχ.2.):

- 1) Λυχνία φωτισμοῦ (Λ), ἥτις ἐκπέμπει μονοχρωματικόν φῶς, γνωστοῦ μήκους κύματος.
- 2) Ἐκ συστήματος φακῶν (Α) οἱ ὁποῖοι δίδουν παράλληλον δέσμην φωτός.
- 3) Ἐκ τοῦ πολωτοῦ.
- 4) Ἐκ τοῦ ὑαλίνου κυλινδρικοῦ δοχείου (μήκους 10 cm) εἰς τό ὅποῖον τίθεται τό ὀπτικῶς ἐνεργόν ὑγρόν τοῦ ὁποίου μετῶνται ἡ γωνία στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου ταλαντώσεων τοῦ πεπολωμένου φωτός.
- 5) Ἐκ τοῦ ἀναλύτου ὁ ὁποῖος φέρει γωνιομετρικόν κύκλον (Κ) καί διόπτραν παρατηρήσεως.

Ὁ πολωτής καί ὁ ἀναλύτης εἶναι πρίσματα Nicol.

Πρῶτον τίθεται εἰς τόν ὑάλινον σωλῆνα ἀπεσταγμένον ὕδωρ καί ρυθμίζεται τό ὄργανον διά νά εὐρεθῆ θέσις τοῦ ἀναλύτου διά τήν ὁποίαν οὗτος εἶναι διεσταυρωμένος μέ τόν πολωτήν. Εἰς τήν θέσιν ταύτην, εἰς τήν ὁποίαν ὡς γνωστόν ἔχομεν ἀπόσβεσιν τοῦ φωτός ἀναγιγνώσκωμεν τήν ἔνδειξιν τοῦ γωνιομετρικοῦ κύκλου. Ἐν συνεχείᾳ τίθεται εἰς τό ὑάλινον δοχεῖον τό ὀπτικῶς ἐνεργόν ὑγρόν καί στρέφεται πάλιν ὁ ἀναλύτης ὥστε νά εὐρεθῆ ἐκ νέου ἡ θέσις ἀποσβέσεως. Ἡ διαφορά τῶν δύο ἐνδείξεων μᾶς δίδει τήν γωνίαν στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός. Ἐπειδή ὅμως ἀπόσβεσις τοῦ φωτός ἐπέρχεται δι' ἄρκετά μεγάλην περιοχὴν γωνιῶν περί τήν θέσιν καθετότητος τοῦ ἐπιπέδου ταλαντώσεων



τοῦ φωτός μετά τοῦ χαρακτηριστικοῦ ἐπιπέδου τοῦ ἀναλύτου (π.γ. περιοχή 1^ο), ἡ θέσις ἀποσβέσεως δέν εἶναι δυνατόν νά ὑπολογισθῇ μέ μεγάλην ἀκρίβειαν. Ἔνεκα τούτου ἔχουν γίνει διάφοροι τροποποιήσεις εἰς τόν ἀοχικόν τύπον πολωσιμέτρου.

Οὕτω π.χ. τό πολωσίμετρον εἶναι δυνατόν νά ἔχη δύο πολωτάς ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστος καλύπτει τό ἥμισυ τῆς παραλλήλου δέσμης. Ἐάν δέ τά χαρακτηριστικά ἐπίπεδά των δέν συμπίπτουν, ἀλλά σχηματίζουν μικράν γωνίαν, εἶναι προφανές ὅτι εἰς οὐδεμίαν θέσιν τοῦ ἀναλύτου εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῇ ἀπόσβεσις ὁλοκλήρου τοῦ ὀπτικοῦ πεδίου. Ἐάν εἰς ὠρισμένην θέσιν τοῦ ἀναλύτου παρατηρεῖται τελεῖα ἀπόσβεσις τοῦ ἀριστεροῦ π.χ. ἡμίσεως τοῦ ὀπτικοῦ πεδίου (σχ.3, 1) τότε τό ἕτερον θά εἶναι ἐλαφρῶς φωτισμένον. Διά μικροῦς ἐπί πλέον στροφῆς τοῦ ἀναλύτου ἡ εἰκὼν ἀναστρέφεται (σχ.3, 2). Οὕτως εἶναι δυνατόν νά εὑρεθῇ μέ μεγάλην ἀκρίβειαν μία ἐνδιάμεσος θέσις τοῦ ἀναλύτου εἰς τήν ὁποίαν τά δύο ἡμικύκλια εἶναι ἰσοφωτισμένα καί αὐτή λαμβάνεται ὡς θέσις ἀναγνώσεως. Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἀναγνώσεως βελτιοῦται ἔτι περαιτέρω ἂν ὁ ὀφθαλμός τοῦ παρατηρητοῦ ἔχη ἤδη προσαρμοσθῇ εἰς τό σκότος.

Τό χρησιμοποιούμενον εἰς τό ἐργαστήριον πολωσίμετρον δεικνύεται εἰς τό σχ.4. Εἰς τοῦτο διακρίνομεν τρία μέρη:

Τόν μετασχηματιστήν (Α), τήν λυχνίαν Νατρίου (Β), καί τό κυρίως πολωσίμετρον (Γ).

Τό κυρίως πολωσίμετρον φέρει ὑάλινον κυλινδρικό δοχεῖον, μήκους 10cm, ἐντός τοῦ ὁποίου τίθεται ἡ ὀπτικῶς ἐνεργός οὐσία. Τό δοχεῖον τοῦτο τίθεται ἐντός τοῦ σωλήνος (7) τοῦ πολωσιμέτρου καί καλύπτεται μέ συρόμενον μεταλλικόν κάλυμμα. Τό ὀπτικόν πεδῖον παρατηρεῖται διά τοῦ προσοφθαλμίου φακοῦ (4), ὁ ὁποῖος περιβάλλεται ἀπό κοχλίαν δυνάμενον νά στρέφεται, διά τήν ρύθμισιν τῆς καθαρότητος τοῦ εἰδώλου. Ἡ περιστροφή τοῦ ἀναλύτου ἐπιτυγχάνεται διά τοῦ κοχλίου (5), ἡ δέ ἀνάγνωσις τῆς γωνίας στροφῆς τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός γίνεται ἐπί φωτεινῆς κλίμακος μέσω τοῦ προσοφθαλμίου φακοῦ (6), ὁ ὁποῖος ἐπίσης περιβάλλεται ἀπό κοχλίαν διά τήν ρύθμισιν τῆς καθαρότητος τοῦ εἰδώλου. Ἡ λυχνία τίθεται εἰς λειτουργίαν διά τοποθετήσεως τοῦ διακόπτου τοῦ μετασχηματιστοῦ εἰς τό "01m". Στρέφομεν καταλλήλως τήν λυχνίαν ὥστε τό ὀπτικόν πεδῖον νά παρουσιάζῃ τήν μορφήν τελείου κύκλου.

Σημειώσεις: Ἡ ρύθμισις αὕτη γίνεται ὑπό τοῦ προσωπικοῦ τοῦ ἔργαστηρίου.



Προσδιορίζομεν πρῶτον τὸ μηδέν τῆς κλίμακος, θέτοντες ἐντὸς τοῦ σωλῆνος ἀπεσταγμένον ὕδωρ καὶ εὐρίσκοντες τὴν θέσιν ἰσοφωτισμοῦ διὰ καταλλήλου στροφῆς τοῦ κοχλίου (5). Μετὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μηδενὸς προβαίνομεν εἰς τὰς μετοῆσεις.

Παρατηρήσεις.

Ὁ ἰσοφωτισμὸς ἐπιτυγχάνεται διὰ γωνίας φ καὶ $\varphi + 180^\circ$ ὅπου φ γωνία μικρότερα τῶν $\pm 90^\circ$. Φροντίζομεν λοιπὸν νὰ στρέψωμεν κατὰ τέτοιον τρόπον τὸν ἀναλύτην ὥστε νὰ εὐρισκώμεθα εἰς τὸ α' ἢ εἰς τὸ δ' τεταρτημόριον. Ὄταν εὐρισκώμεθα εἰς τὸ δ' τεταρτημόριον ($270^\circ - 360^\circ$) εὐρίσκομεν τὴν ἀντίστοιχον ἀρνητικὴν τῆς μετρηθείσης γωνίας ἀφαιροῦντες αὐτὴν ἀπὸ τὸ 360° . Ἡ οὕτως εὐρεθεῖσα γωνία εἶναι μικρότερα κατ' ἀπόλυτον τιμὴν τῶν 90° . Ἡ ὀπτικῶς ἐνεργὸς οὐσία χαρακτηρίζεται ὡς δεξιόστροφος ἢ ἀριστερόστροφος ἀναλόγως ἐὰν ἡ μετρουμένη γωνία εἶναι θετικὴ ἢ ἀρνητικὴ.

Ὁδηγίαι ἐργασίας:

Παρασκευάζομεν διάλυμα καλαμοσακχάρου 20% κατὰ βάρος. Πρὸς τοῦτο ζυγίζομεν ἀκριβῶς 20 gr καθαροῦ καλαμοσακχάρου, τὰ διαλύομεν μὲ ὀλίγον ἀπεσταγμένον ὕδωρ, θέτομεν τὸ διάλυμα εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 ml καὶ συμπληροῦμεν δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς τῆς φιάλης. Παρασκευάζομεν διάλυμα ὑδροχλωρικοῦ ὀξεῖος κανονικότητος 1N.

Θέτομεν 25 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ καλαμοσακχάρου εἰς κωνικὴν φιάλην καὶ περίπου 40 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξεῖος εἰς ἑτέραν κωνικὴν. Διατηροῦμεν τὰ δύο αὐτὰ διαλύματα εἰς χῶρον σταθερᾶς θερμοκρασίας ὁμοῦ μετὰ τοῦ πολωσιμέτρου. Αἱ κωνικαὶ φιάλαι πρέπει προηγουμένως νὰ εἶναι καθαραὶ καὶ ἀπολύτως στεγναί.

Ρυθμίζομεν τὸ πολωσίμετρον προσδιορίζοντες τὸ μηδέν αὐτοῦ ὅπως ἀναφέρεται εἰς τὰς ὁδηγίας λειτουργίας τοῦ ὀργάνου. (Σημ. Ἡ ρύθμισις αὕτη εἰς τὸ παρὸν ὄργανον ἔχει ἤδη γίνῃ ὥστε διὰ καθαρὸν H_2O , $\varphi = 0^\circ, 0', 0''$).

Μετροῦμεν ἀκριβῶς 25 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ ὀξεῖος τὸ ὅποῖον περιέχει ἢ ὡς ἄνω κωνικὴ φιάλη καὶ ἀναμειγνύομεν αὐτὰ μὲ τὰ ἐντὸς τῆς ἑτέρας κωνικῆς περιεχόμενα 25 ml διαλύματος καλαμοσακχάρου. Ἡ ἀνάμειξις πρέπει νὰ γίνῃ ταχέως καὶ ἐπιμελῶς διὰ νὰ ἔχωμεν ὁμογένειαν εἰς τὸ μῖγμα. Σημειοῦμεν τὴν ἔνδειξιν τοῦ ὠ-



ρολογίου τήν στιγμήν τῆς ἀναμείξεως.

(Ἡ στιγμή αὕτη εἶναι ἢ $t = 0$). Ἀμέσως μετά τήν ἀνάμειξιν καί ὅσο τό δυνατόν ταχύτερα, πληροῦμεν τήν κυφελίδα, ἠ.λ. τό ὑάλινον κυλινδρικόν δοχεῖον τοῦ πολωσιμέτρου μέ τό σχηματισθέν μῖγμα, ἀφοῦ προηγουμένως ἐκπλύνομεν καί ξηράνομεν τό δοχεῖον τοῦτο. Τό ὑπόλοιπον μῖγμα, - ἡ χωρητικότης τῆς κυφελίδος δέν ὑπερβαίνει τά 10 ml - πωματίζεται καί φυλάσσεται διά νά ληφθῇ ἐξ αὐτοῦ ἡ τελική γωνία στροφῆς φ_{∞} .

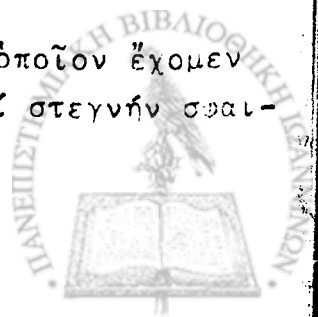
Μετροῦμεν τάς γωνίας στροφῆς τοῦ πεπολωμένου φωτός ὑπό τοῦ διαλύματος περίπου ἀνά 10 λεπτὸν καί λαμβάνομεν συνολικά περίπου 12 μετρήσεις.

Αἱ μετρήσεις δέν εἶναι ἀπαραίτητον νά γίνωνται ἀνά ἴσα χρονικά διαστήματα. Μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν ἐπιτυγχάνομεν ἐάν, ἀντιθέτως, προσπαθοῦμεν νά λάβωμεν βεβαίας τιμάς τῆς γωνίας στροφῆς ἀδιαφοροῦντες διά τήν τιμήν τοῦ χρόνου. Τήν στιγμήν δέ κατὰ τήν ὁποίαν εἴμεθα βέβαιοι διά τήν τιμήν τῆς μετρομένης γωνίας παρατηροῦμεν τό ὥρολόγιον καί σημειοῦμεν τόν χρόνον μέ προσέγγισιν $1/2$ ἢ $1/4$ τοῦ λεπτοῦ, ἢ ἑνός sec ἐάν ἡ ταχύτης τῆς μετρήσεως τό ἐπιτρέπει. Σημειοῦμεν δέ τήν πραγματικήν τιμήν τῆς ὥρας (π.χ. 4 . 42' . $3/4$) εἰς τήν πρώτην στήλην τοῦ πίνακος μετρήσεων καί ὄχι τήν τιμήν τοῦ χρόνου t ἀπό τῆς ἐνάρξεως τοῦ πειράματος (αὐτήν θά τήν ὑπολογίσωμεν ἀργότερον κατὰ τήν ἐπεξεργασίαν τῶν μετρήσεων).

Μετά τάς πρώτας 6-8 μετρήσεις, ἡ ἀντίδρασις ἔχει γίνει ἤδη ἀρκετά βραδεῖα ὥστε αἱ μετρήσεις δύνανται νά γίνωνται κατὰ μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Τότε φροντίζομεν ὥστε, ἐκ παραλλήλου, νά προσδιορίσωμεν καί τήν τιμήν τῆς τελικῆς γωνίας στροφῆς, φ_{∞} , εἰς ἄπειρον χρόνον, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς πλήρη ὑδρόλυσιν τοῦ καλαμοσακχάρου. Τό μῖγμα ἀφ' ἑαυτοῦ θά λάβῃ τήν κατάστασιν ταύτην μετά 2-3 ἡμέρας ἐάν ἀφεθῇ νά ἀντιδράσῃ μέχρι τέλους εἰς τήν αὐτήν θερμοκρασίαν.

Γενικός ὅμως κανὼν οἱ ὅλας τάς χημικὰς ἀντιδράσεις εἶναι ὅτι ἡ ταχύτης αὐτῶν ἀυξάνει ραγδαίως δι' ἀνυψώσεως τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω καί τό ὑπό μελέτην ὄξινον οἰάλυμα καλαμοσακχάρου, ἐάν τεθῇ εἰς βρασμόν ὑφίσταται πλήρη ἱμμερτοποίησην ἐντός ὀλίγων λεπτῶν.

ῥέτομεν λοιπόν τό ὑπόλοιπον τοῦ δείγματος τό ὁποῖον ἔχομεν φυλάξει διά τόν προσδιορισμόν τῆς φ_{∞} εἰς καθαρὴν καί στεγνήν σφαι-



ρικήν φιάλην ἐφοδιασμένην μέ κάθετον φυκτῆρα καί διατηροῦμεν τοῦτο εἰς ἥπιον βρασμόν ἐπί 30 ἕως 60 ἄλεπτά. Κατόπιν διακόπτομεν τήν θέομανσιν καί, ἄνευ διακοπῆς τοῦ ὕδατος τῆς φύξεως, φύχομεν τήν φιάλην ἐξωτερικῶς μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Τό περιεχόμενον τῆς εἶναι ἤδη πλήρως ἱμμερτοποιημένον.

Μετά δίωρον τοῦλάχιστον ἀπό τῆς ἐνάρξεως τῶν κανονικῶν μετρήσεων, ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς κυφελίδος τοῦ πολωσιμέτρου τό μετρούμενον διάλυμα καί τήν ἐκπλύνομεν καλῶς. (Σημ. Ἡ ἐκπλυσίς αὕτη νά γίνεται ὄχι ὑπό τῶν ἀσκουμένων ἀλλά ὑπό τινος Βοηθοῦ).

Ἐν τέλει πληροῦμεν τήν κυφελίδα διά τοῦ πλήρως ἱμμερτοποιημένου δείγματος καί μετροῦμεν τήν γωνίαν στροφῆς σημειοῦντες ὡς τιμήν χρόνου $t = \infty$.

Τάς τιμάς τῆς γωνίας φ καί τοῦ χρόνου σημειοῦμεν εἰς τάς οἰκειάς στήλας τοῦ Πίνακος Μετρήσεων.

Ἀποτελέσματα:

Ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ἱμμερτοποίηση τοῦ καλαμοσακχάρου εἰς ὄξινον διάλυμα ἀκολουθεῖ τόν νόμον τῶν ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως θά ἰσχύη ἡ σχέσις (2)

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C \quad (2)$$

ὅπου C ἡ συγκέντρωσις τοῦ $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ἡ μετρομένη ὅμως γωνία στροφῆς κατά τήν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως δέν ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς C , ἀλλά εἶναι ἡ συνισταμένη τριῶν ὀπτικῶν ἐνεργοτήτων, τῆς τοῦ καλαμοσακχάρου, τῆς γλυκόζης καί τῆς φρουκτόζης.

Γενικῶς ἡ γωνία στροφῆς, φ , τοῦ ἐπιπέδου τοῦ πεπολωμένου φωτός ὑπό διαλύματος ὀπτικῶς ἐνεργοῦ οὐσίας συγκεντρώσεως c , εἶναι ἀνάλογος τῆς c καί τοῦ μήκους τῆς κυφελίδος, l

$$\varphi = a \cdot c \cdot l \quad (15)$$

ἡ δέ σταθερά ἀναλογίας, a , ὀνομάζεται εἰδική στροφική ἱκανότης καί ἔχει τιμήν ὠρισμένην δι' ἐκάστην οὐσίαν.

Ἐνταῦθα θά ἔχωμεν:

$$\text{Εἰς χρόνον } t = 0, \quad \varphi_0 = \alpha_{\text{καλ.}} \cdot C_0 \cdot l$$

$$\text{Εἰς } t = \infty \quad \varphi_\infty = \alpha_{\text{γλ.}} \cdot C_0 l - \alpha_{\text{φρ.}} \cdot C_0 l \quad (\text{ἐπειδή αἱ τε-}$$

λικαί συγκεντρώσεις γλυκόζης καί φρουκτόζης θά εἶναι προφανῶς



Ίσαι με την αρχικήν, C_0 , του καλαμοσακχάρου).

Ένδιαμέσως εις χρόνον t ή συγκέντρωσις του καλαμοσακχάρου θά είναι, ως είπομεν, C , αι δέ της γλυκόζης και της φρουκτόζης εκάστη ίση με $C_0 - C$. "Αρα ή γωνία

$$\begin{aligned}\varphi_t &= \alpha_{καλ.} \cdot C \cdot l + \alpha_{γλ.} \cdot (C_0 - C)l - \alpha_{φρ.} \cdot (C_0 - C)l \\ &= \alpha_{καλ.} \cdot C \cdot l + \alpha_{γλ.} \cdot C_0 \cdot l - \alpha_{φρ.} \cdot C_0 \cdot l + (\alpha_{φρ.} - \alpha_{γλ.})C \cdot l \\ &= \alpha_{καλ.} \cdot C \cdot l + \varphi_\infty + (\alpha_{φρ.} - \alpha_{γλ.})C \cdot l\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi_t - \varphi_\infty &= (\alpha_{καλ.} + \alpha_{φρ.} - \alpha_{γλ.})C \cdot l \\ \text{και } C &= \frac{\varphi_t - \varphi_\infty}{(\alpha_{καλ.} + \alpha_{φρ.} - \alpha_{γλ.}) \cdot l}\end{aligned}\quad (16)$$

Ός ειδομεν, δι' ολοκληρώσεως της σχέσεως (2) λαμβάνομεν την (7)

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt$$

Αλλά εκ της (16) και διά $t = 0$ έχομεν

$$C_0 = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{(\alpha_{καλ.} + \alpha_{φρ.} - \alpha_{γλ.}) \cdot l}\quad (17)$$

$$\text{και } \frac{C}{C_0} = \frac{\varphi_t - \varphi_\infty}{\varphi_0 - \varphi_\infty}$$

Όστε εν τέλει θά έχωμεν

$$\log (\varphi_t - \varphi_\infty) = \log (\varphi_0 - \varphi_\infty) - \frac{K}{2,303} t\quad (18)$$

έάν, βεβαίως, ή αντίδρασις είναι πρώτης τάξεως ως υπετέθη.

Πρός επαλήθευσιν της σχέσεως (18) συμπληρούμεν τάς στήλας του πίνακος μετρήσεων διά των τιμών των $\varphi_t - \varphi_\infty$ και $\log (\varphi_t - \varphi_\infty)$ και καταστρώνομεν τό διάγραμμα του $\log (\varphi_t - \varphi_\infty)$ συναρτήσεϊ του t . Έάν τουτο είναι εύθεια γραμμή τότε ισχύει ή σχέσις (2) και ή εξ αύτης (18). Έκ της υπολογιζομένης κλίσεως της εύθειας αύτης υπολογίζομεν την τιμήν της K , εκ δέ της τεταγμένης επί την αρχήν, $\log (\varphi_0 - \varphi_\infty)$, την φ_0 .

Έκ της φ_0 και εκ της συγκεντρώσεως του διαλύματος του καλαμοσακχάρου δυνάμεθα νά υπολογίσωμεν την $\alpha_{καλ.}$ εις μοίρας cm^2/gr .



Π Ι Ν Α Κ Ε Μ Ε Τ Ρ Η Σ Ε Ω Ν

α/α	Ένδεξεις ώρολογίου	t min	φ_t εἰς μοίρας	$\varphi_t - \varphi_\infty$	$\log(\varphi_t - \varphi_\infty)$
		0			
		∞	$\varphi_\infty =$		

θερμοκρασία

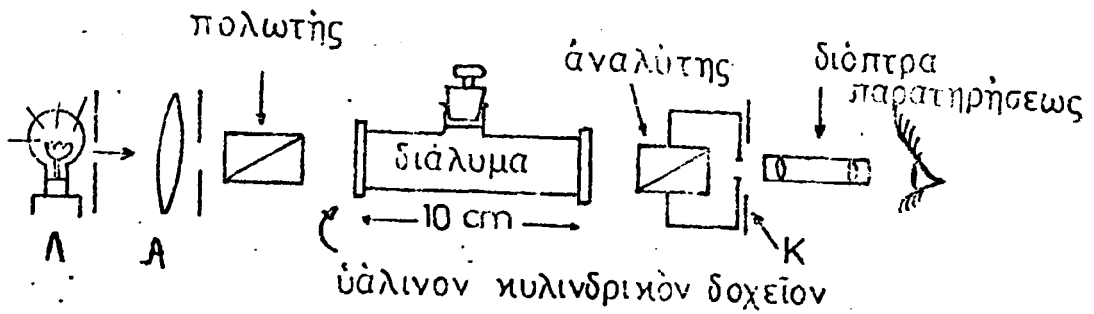
 $C_{H^+} =$ Υπολογισμός τῆς κλίσεως:

Ἡ κλίσις δύναται νά ὑπολογισθῇ γραφικῶς ἐκ τοῦ διαγράμματος, ἢ διά τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων. Εἰς τήν πρώτην περίπτωσιν καλόν εἶναι νά ὑπολογίζεται ἡ κλίσις ἀπό δύο σημεῖα τῆς εὐθείας, ἀπέχοντα πολύ μεταξύ των. Ἡ ἀκρίβεια τῆς ἐκτιμήσεως ἐξαρτᾶται ἀφ' ἑνός μὲν ἀπό τήν ἐπιτυχῆ (ἢ μή) ἐκλογὴν τῶν κλιμάκων τῶν δύο ἀξόνων, ἀφ' ἑτέρου δέ ἀπό τήν ἐπιτυχῆ (ἢ μή) τοποθέτησιν τῆς εὐθείας.

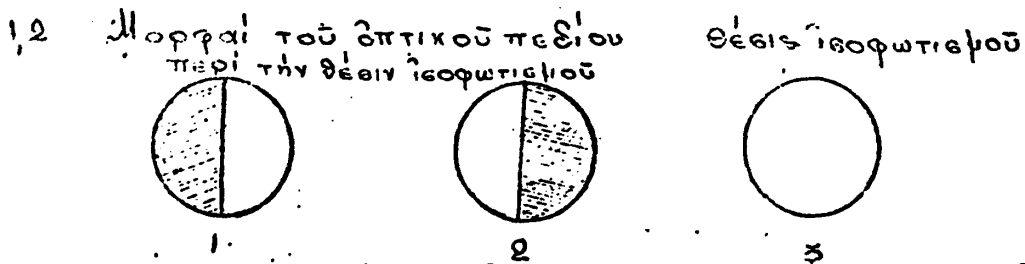
Ἀντιθέτως, ἡ μέθοδος τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων εἶναι ἀπηλλαγμένη τοιοῦτων προσωπικῶν σφαλμάτων.



ΑΡΧΗ ΤΟΥ ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΟΥ

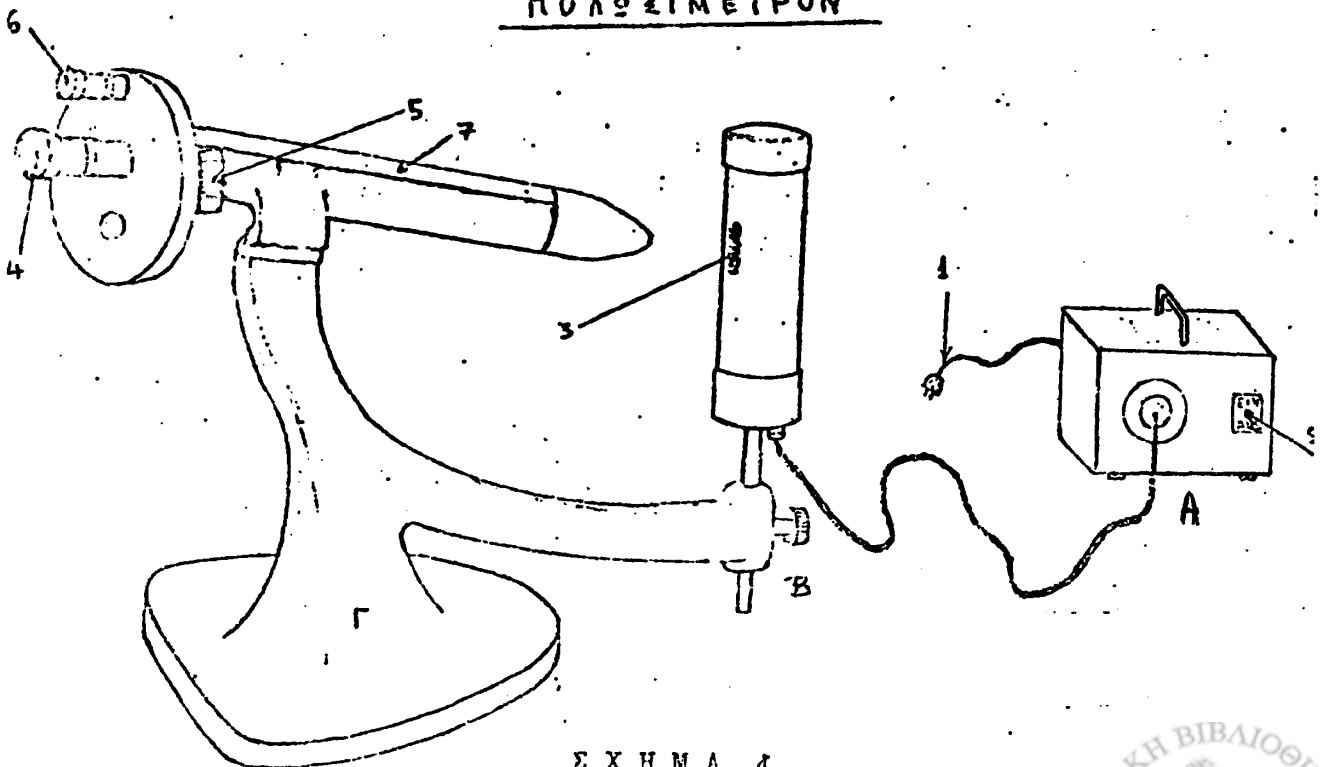


ΣΧΗΜΑ 2



ΣΧΗΜΑ 3

ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΟΝ



ΣΧΗΜΑ 4



8χ. ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΙΣ

Ὡς, γνωστὸν κατὰλυσις εἶναι τὸ φαινόμενον κατὰ τὸ ὁποῖον ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως αὐξάνει διὰ τῆς ἀπλῆς παρουσίας ἐνὸς σώματος ξένου πρὸς τὰς ἀντιδρώσας οὐσίας, τὸ ὁποῖον ὀνομάζεται καταλύτης. Ὁ καταλύτης φαινομενικῶς δὲν ἀντιδρᾷ καὶ δὲν καταναλισκεται ἀλλ' ἀνευρίσκεται ἀνέπαφος μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως.

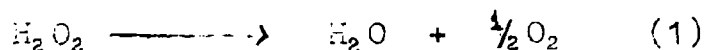
Οἱ καταλύτες εἶναι συνήθως στερεὰ σπογγώδη καὶ καταλύουν ἀντιδράσεις μεταξὺ ἀερίων ἢ ἐντὸς ὑγρᾶς φάσεως. Τότε ἡ κατάλυσις λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου καὶ καλεῖται ἑτερογενῆς.

Σχετικῶς σπανιώτεροι εἶναι αἱ ὁμογενεῖς καταλύσεις. Κατ' αὐτὰς ὁ καταλύτης καὶ τὰ ἀντιδρῶντα εὐρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν, ὑγρὴν ἢ ἀέριον.

Τὸ ὅτι ὁ καταλύτης δὲν καταναλισκεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν οὐδὲν σημαίνει κατ' ἀνάγκην ὅτι δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, δὲν ἀποκλείεται π.χ. νὰ σχηματίζῃ ἐνδιάμεσα προϊόντα μὲ τὰς ἀντιδρώσας οὐσίας καὶ εἰς μεταγενεστέραν βαθμίδα νὰ ἀναγεννᾶται.

Λόγω τῆς μεγάλης σημασίας ποῦ ἔχει ἡ κατάλυσις εἰς τὴν κημελίαν, καθαρὰν καὶ ἐφαρμοσμένην, ἔχει ἀναλόγως μεγάλην σημασίαν καὶ ἡ διερεῦνησις τῆς κινητικῆς τῆς καταλύσεως μὲ σκοπὸν τὴν διαλευκάνωσιν τοῦ μηχανισμοῦ τῆς. Ἐπειδὴ γενικῶς τὰ προβλήματα τῆς ὁμογενοῦς χημικῆς κινητικῆς εἶναι σχετικῶς ἀπλοῦστερα θὰ προτιμήσωμεν εἰς τὴν παροῦσαν ἀσκήσιν ὡς παράδειγμα κατάλυσεως μίαν ὁμογενῆ κατάλυσιν καὶ, συγκεκριμένως τὴν κατάλυσιν τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 εἰς ἀραιὸν ὑδατικὸν διάλυμα ὑπὸ ἰόντων I^- .

Εἶναι γνωστὸν ὅτι τὸ H_2O_2 εἰς ἀραιὸν ὑδατικὸν διάλυμα εἰς συνήθους θερμοκρασίας διασπᾶται βραδέως πρὸς H_2O καὶ O_2



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη καταλύεται ὑπὸ διαφόρων κόνεων ὡς π.χ. ὑπὸ MnO_2 (ἑτερογενῆς κατ.) ἀλλὰ καὶ ὑπὸ πολλῶν ὁμογενῶν καταλυτῶν ὡς εἶναι τὸ KI ἐν διαλύσει.

418.//..



Ὡς γνωστόν, οἶα νά διερευνήσωμεν τόν μηχανισμόν τῆς ἀπλῆς διασπάσεως (1) ὡς καί τῆς καταλύσεώς της πρέπει, τουλάχιστον εἰς πρῶτον στάδιον, νά εὕρωμεν πειραματικῶς ἀπό τί ἐξαρτᾶται ἡ ταχύτης αὐτῆς. ἀηλ. πρέπει πρῶτον νά εὕρωμεν τήν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς τὰ διάφορα μέρια ἢ ἰόντα τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατόν νά τήν ἐπηρεάζουν. Αὐτά δε εἶναι τὰ H_2O_2 , H^+ , I^- , K^+ καί Fe^{2+} .

Ὡς ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως πρέπει κανονικῶς νά ὀρισθῇ ἡ χρονική παράγωγος $-dC/dt$, ὅπου C εἶναι ἡ συγκέντρωσις τοῦ H_2O_2 . Ἀδῶν ὁμως τῆς στοιχειομετρικῆς ἰσοδυναμίας $\Delta n(O_2) = -2\Delta n(H_2O_2)$ (δηλ. γιά κάθε ἐμφανιζόμενον μέρος O_2 πρέπει νά ἔχουν καταστραφῇ 2 μέρια H_2O_2) ἡ ταχύτης μπορεῖ νά μετρηθῇ καί ἀπό τόν ὄγκον V τοῦ παραγομένου O_2 :

$$\text{ταχύτης } S = -dC/dt = D \cdot dV/dt \quad (2)$$

ὅπου D ἕνας συντελεστής μετατροπῆς (διὰ νά συμφωνοῦν αἱ μονάδες).

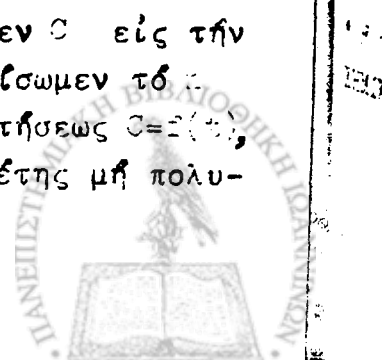
Ἡ μέτρησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ H_2O_2 (C) οὐδὲν εἶναι δύσκολος. θά ἔπρεπε νά ἀπομακρυνόμεν ἐκ τοῦ ἀντιδρώντος μελῆματος κατά διαστήματα (π.χ. ἀνά 1 ἢ 2 λεπτά ἢ καί περισσοτέρον) δείγματα ἐκ 10 ml τὰ ὁποῖα νά ῥίπτομεν ἐντός κωνικῆς φιάλης περιεχομένης $N/10$ $KMnO_4$ ἐν περισσειᾷ καί, ἀσφύτερον, νά προσδιορίζομεν τήν περισσειάν τοῦ $KMnO_4$. κατὰ πολὺ ἀπλουστερά ὁμως εἶναι ἡ μέθοδος τῆς μετρήσεως τοῦ ὄγκου V τοῦ ἐκλυομένου O_2 καί αὐτήν θά ἀκολουθήσωμεν (σχ. 1).-

Προσδιορισμός τῆς τάξεως τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς γνωστόν (βλ. προηγουμένην ἀσκῆσιν), τάξις τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς τὸ εἶδος X εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ n εἰς τὴν ἔκφρασιν (3):

$$-\frac{dC}{dt} = k [X]^n \quad (3)$$

εἰς τὴν (3) ἡ σταθερὰ ἀναλογίας k δύναται νά περιέχει καί τὰς συγκεντρώσεις (εἰς κάποιαν δύναμιν) ὅλων τῶν ἄλλων οὐσιῶν, πλην τῆς X , αἱ ὁποῖαι ἐπηρεάζουν τὴν ταχύτητα.

Ἐάν θέλωμεν τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς αὐτὸ τοῦτο τὸ ἀντιδρῶν μέρος H_2O_2 , τότε εἰς τὴν (3) θά θέσωμεν C εἰς τὴν θέσιν τοῦ $[X]$, θά τὴν ὁλοκληρώσωμεν καί θά προσδιορίσωμεν τὸ k διὰ παραβολῆς μετὰ τὴν πειραματικὴν μορφήν τῆς συναρτήσεως $C=f(t)$, ὡς ἐπράξαμεν εἰς τὴν περίπτωσην τῆς κινητικῆς μελέτης μὴ πολυ-

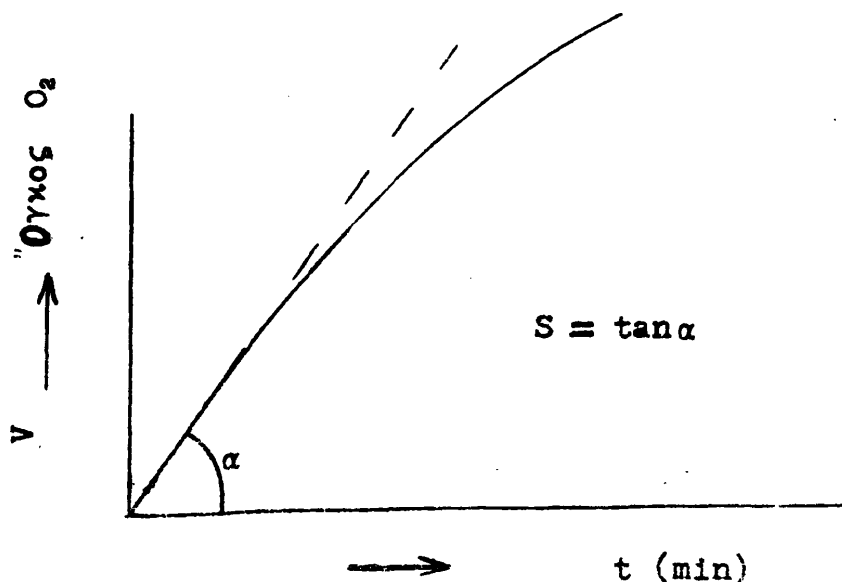


πλοίων αντιδράσεων *

Για να προσδιορίσουμε την ταχύτητα ως προς τα ιόντα I^- (ή ως προς οποιδήποτε άλλο μόριο αναλόγως) πρέπει να μετρούμε την ταχύτητα ($\frac{dc}{dt}$ ή $\frac{dv}{dt}$) εις διάφορα αντιδρώντα μείγματα κρατώντας όμως εις όλα σταθερά την συγκέντρωσιν του H_2O_2 , του προστιθεμένου οξέος κλπ. και μεταβάλλοντες μόνον την του KI

$$S = \frac{dv}{dt} = k[I^-]^n \quad (4)$$

Ἡ τιμὴ τῆς ταχύτητος S προσδιορίζεται πειραματικῶς. Εἶναι ἡ κλίσις τῆς καμπύλης ἢ ὅποια παρουσιάζει τὸν ὄγκον τοῦ ἐκλυομένου O_2 συναρτησῆς τοῦ χρόνου. Ἀλλὰ ἡ καμπύλη αὕτη οὐκ εἶναι πιθανόν νὰ ἔχη μικρὰν καμπυλότητα ἐπὶ πολὺ διάστημα, διότι, ἐπὶ τέλος, κάποτε θὰ πάψῃ ἡ ἐκλυσις O_2 καὶ τότε ἡ V θὰ πάρῃ κατεύθυνσιν ὀριζοντίαν. Ἐπομένως ἡ S ἔσθουσα εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως κάποιαν τιμὴν βαίνει σὺν τῷ χρόνῳ ἐλαττουμένη καὶ τείνει εἰς τὸ μηδέν (σχ. 1).



Σχ. 1. Μέτρησης τῆς ταχύτητος S
Ἐκ τοῦ ὄγκου, τοῦ ἐκλυομένου O_2

* Ἡ παροῦσα ἄσκησης προϋποθέτει τὴν γνῶσιν τῆς προηγουμένης
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ I.

420
..//..



"Αρα διά να μετρήσωμεν τήν ταχύτητα πρέπει να καταστρώσωμεν τὸ διάγραμμα ὄγκος ὀξυγόνου-χρόνος (ὡς τὸ σχ. 2) καὶ να πάρωμεν τήν τιμὴν τῆς κλίσεως εἰς τὴν ἀρχήν. Οὕτω δυνάμεθα να θεωρήσωμεν ὅτι κατὰ τὸ μικρὸν διάστημα τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ πρῶτον (τὸ εὐθύ) τμήμα τῆς καμπύλης $V=V(t)$ (σχ. 1) αἱ συγκεντρώσεις τῶν διαφόρων μορίων ἐξακολουθοῦν να ἔχουν τιμὴν μὴ ἀπέχουσαν σημαντικῶς τῆς ἀρχικῆς.

Οὕτως ἐξ ἐκείτης καμπύλης $V=V(t)$ θὰ ἔχομεν μίαν τιμὴν ταχύτητος δι' ἐκάστην τιμὴν συγκεντρώσεως $[I^-]$, ὑπὸ σταθερὰν συγκέντρωσιν $[H_2O_2]$ σταθερὰν $[H^+]$ καὶ γενικῶς ὑπὸ σταθερᾶς ὁλας τὰς ἄλλας συγκεντρώσεις κλήν τῆς τοῦ I^- .

"Ἦδη παρατηροῦμεν ὅτι ἐάν λογαριθμήσωμεν τὴν (4) θὰ ἔχωμεν:

$$\log S = \log K + n \log [I^-] \quad (5)$$

Τοῦτο ὑποδεικνύει ὅτι τὰς τιμὰς S καὶ $[I^-]$ πρέπει να λογαριθμησωμεν καὶ να παραστήσωμεν εἰς διάγραμμα μὲ ἀξονας τοὺς $\log S$ καὶ $\log [I^-]$. Ἡ κλίσις τῆς γραμμῆς αὐτῆς ἴσούται μὲ n .

Πειραματικὸν μέρος:

Μέτρησις τῆς ταχύτητος: Ἐάν ἀναμιχθῶμεν τὰ διαλύματα H_2O_2 καὶ KI καὶ προσπαθῶμεν να μετρήσωμεν τὸν ὄγκον τοῦ ἐκλυομένου O_2 θὰ διαπιστώσωμεν ὅτι ἐπὶ τι διάστημα δὲν παρατηρεῖται ἐκλύσις ἀερίου διότι τὸ διάλυμα πρέπει πρῶτον να κορεσθῆ εἰς ὀξυγόνο. Ἀλλὰ ὡς εἶπομεν αὐτὸ ἀκριβῶς τὸ χρονικὸν διάστημα εἶναι τὸ πλεον πολυέμουν. Πρὸς ἀποφυγὴν αὐτῆς τῆς καθυστερήσεως πρέπει να φροντισωμεν τὸ διάλυμα να εἶναι ἤδη κεκορεσμένον εἰς O_2 πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ KI .

"Ἡ ἀντίδρασις θὰ διεξαχθῆ ἐντὸς κωνικῆς φιάλης, Φ , φεροῦσης πλάγιον σωλήνα διὰ τοῦ ὁποῦ ἐπικοινωνεῖ μὲ τὸ ἄνω μέρος προχοῦδος (σχ. 2). Ἡ προχοῦδος εἶναι πλήρης ὕδατος ἢ στάθμη τοῦ ὁποῦ δύναται να ρυθμισθῆ διὰ ταπεινώσεως ἢ ἀνυψώσεως ρυθμιστικῆς φιάλης, L , συγκοινωνήσεως μετὰ τῆς προχοῦδος κάτωθεν. Ἡ φιάλη Φ οὐ δύναται να κωματισθῆ δι' ἐλαστικοῦ πώματος. Διαθέτει ἐπίσης καὶ ἕτερον διάτρητον πῶμα διὰ τοῦ ὁποῦ διέρχεται προσαγωγὸς ὕδατος σωλήν καὶ διὰ τοῦ ὁποῦ δυνάμεθα να οἰαβιβῶμεν ἀέριον ὀξυγόνο.

α) εἰς δοκιμαστικὸν σωλήνα Δ θέτομεν $\delta \approx 1$ $0,1$ m KI προσφάτως παρασκευασθέντος καὶ τὸν Δ φυλάσσομεν ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου.



β) Τὴν φιάλην Φ πλύνομεν καλῶς ὥστε νὰ μὴν ἔχη ἕχνη καταλυτῶν ἐπὶ προγενεστέρων χρῆσιν. Εἰσάγομεν 20,0ml ἐξ ἑνὸς διαλύματος H_2O_2 3% καὶ (80-δ) ml ὕδατος ἀπεσταγμένου. Τοποθετοῦμεν τὴν φιάλην εἰς τὸν θερμοστάτην καὶ διαβιβάζομεν βραδύ ρεῦμα ἀερίου O_2 ἐπὶ 10 λεπτά ὑπὸ βραδείαν ἀνακίνησιν διὰ τῆς χειρὸς.

γ. Ἐν τῷ μεταξὺ ρυθμιζομεν τὴν στάθμην τοῦ ὕδατος εἰς τὴν προχοῖδα εἰς τὸ μηδέν. Εἶναι προφανές ὅτι τὸ πῦμα τῆς φιάλης Φ κατὰ τὴν διαβίβασιν O_2 δέν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ εἶναι στεγανῶς κλειστόν (τὸ O_2 εἶναι βαρύτερον τοῦ ἀέρος). Παρακολουθοῦμεν τὰς ἐνδείξεις ὡρολογίου χειρὸς καὶ ἀποφασίζομεν ποῖαν στιγμὴν θὰ λάβωμεν ὡς χρόνον μηδέν.

δ. Δέκα περίπου δευτερόλεπτα πρὸ τῆς στιγμῆς $t=0$ ἀπομακρύνομεν (ἠρέμως) τὸν σωλήνα διαβίβασεως O_2 , ἀνασύρομεν τὸν δοκ. σωλήνα δ ἐκ τοῦ θερμοστάτου, τὸν σπογγίζομεν διὰ τεμαχίου χάρτου καὶ εἰς $t=0$ ἀδειάζομεν τὸ περιεχόμενον του εἰς τὴν φιάλην ἀντιδράσεως Φ . Τὴν πωματίζομεν καλῶς ἄνευ χρονοτριβῆς καὶ ἐξακολουθοῦμεν τὴν ἀνακίνησιν.

ε. Ἡ στάθμη τοῦ ὕδατος εἰς τὴν προχοῖδα θὰ ἀρχίσῃ νὰ κατέρχεται. Φροντίζομεν ὥστε ἡ ἐλευθέρα ἐπιφάνεια τοῦ ὕδατος εἰς τὴν φιάλην L νὰ διατηρεῖται εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος μὲ τὴν ἐντὸς τῆς προχοῖδος. Ἀναγινώσκομεν τὰς ἐνδείξεις τῆς προχοῖδος ἀνά λεπτὸν ἢ ἀνά ml καὶ προχωροῦμεν ἐπὶ 20 λεπτά ἢ μέχρι $V=20\text{ml}$. Διακόπτομεν καὶ ἐκπλύνομεν.

Καταγραφή τῶν μετρήσεων

$\Delta \text{ E I } \Gamma \text{ M A}$ 1ον

O_2 KI=.....ml = δ

H_2O_2 3%=.....ml

H_2O =.....ml

Σύνολον 100ml t =..... $^{\circ}\text{C}$

Διὰ $t=0$ ὡρα H_2O_2 = [I]=

t min	V ml	t min	V ml	t min	V ml
0.0	0.0				



Δ Ε Ι Γ Μ Α 2ον όμοιος κ . ο . κ .

θα κáμνωμεν τέσσαρας σειράς μετρήσεων διά δ=10,20,30, καὶ 40 ml 0,1M KI.

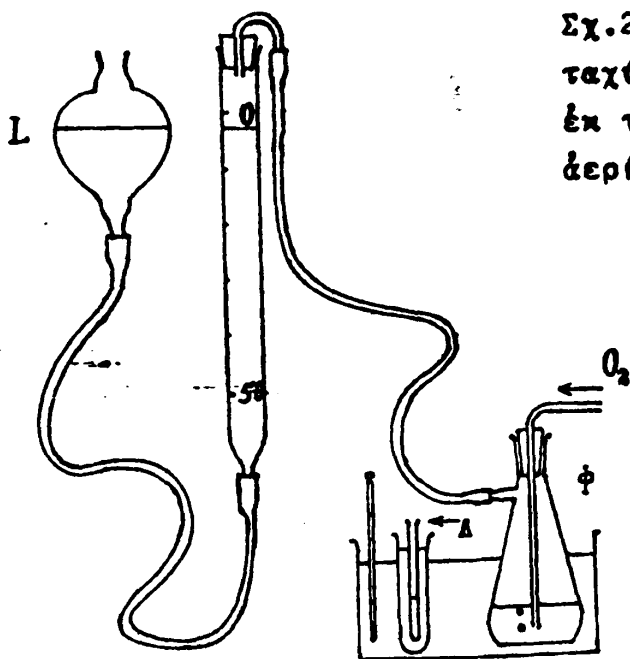
Νά εὐρεθοῦν αἱ τιμαὶ τῆς ταχύτητος καὶ ἡ τάξις τῆς ἀντιδράσεως ὡς πρὸς I.

Εὐρεσις τῆς τάξεως ὡς πρὸς H_2O_2 .

Κάμνωμεν τέσσαρας σειράς μετρήσεων μέ δ πάντοτε 10ml 0,1 M KI, ἀλλά μέ 10,20,30 καὶ 40 ml ἐκ τοῦ διαλύματος H_2O_2 3% ἀντιστοίχως, καὶ μέ ὕδωρ τόσον ὥστε συνολικῶς ὀγκος νά εἶναι 100 ml. Ὑπολογίζομεν τὰς συγκεντρώσεις καὶ ἐν τέλει τὰς ταχύτητας καὶ τὴν τάξιν ὡς εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον.

Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας

Κάμνωμεν δύο σειράς μετρήσεων μέ μελγματα εἰς ἀμφοτέρας τὰς σειράς τῆς αὐτῆς συστάσεως (20 ml H_2O_2 3%, 20ml 0,1M KI, 60ml H_2O) ἀλλά τὸ μὲν εἰς θερμοκρασίαν περιβάλλοντος τὸ δὲ εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν κατὰ $10^{\circ}C$. Ἀπὸ τὰς ὑπολογιζομένας ταχύτητας θά εὐρεθῇ ὁ θερμικὸς συντελεστῆς ἀντιδράσεως, ἥτοι πῶσας φοράς αὐξάνεται ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ὅταν ἡ θερμοκρασία αὐξάνεται κατὰ $10^{\circ}C$.



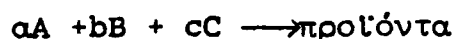
Σχ.2. Συσκευή μετρήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τοῦ ὀγκοῦ τοῦ ἐκλυομένου ἀερίου.

86. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΩΣ - ΤΟΥ ΙΟΝΤΟΣ ΙΩΔΙΟΥ ΥΠΟ ΤΟΥ ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

1. Σκοπός: Ζητείται νά προσδιορισθεί η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, η καταλυτική δράση και η ιοντική ισχύς πάνω στην ταχύτητα της αντίδρασης του I^- από $S_2O_8^{=}$.

2. Θεωρητική εισαγωγή

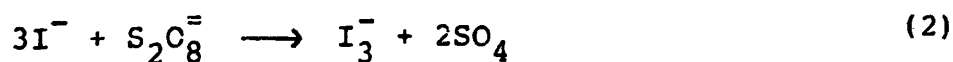
Η συνήθης διαδικασία που ακολουθείται για να βρούμε την σχέση ανάμεσα στην συγκέντρωση και την ταχύτητα είναι να εργασθούμε με σταθερές συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων εκτός από ένα και να μελετήσουμε την επίδραση των μεταβολών της συγκέντρωσης αυτού του συστατικού πάνω στην ταχύτητα της αντίδρασης. Κάθε συστατικό που πιστεύεται ότι επιδρά στην ταχύτητα μελετάται με την σειρά του με αυτό τον τρόπο. Τα αποτελέσματα συνήθως συμπεριλαμβάνονται στόν νόμο της ταχύτητας που δηλώνει τό τρόπο εξάρτησης της ταχύτητας από όλες τις συγκεντρώσεις από τις οποίες επηρεάζεται. Εάν π.χ. Α, Β και C αντιδρούν η ταχύτης σχηματισμού του προϊόντος είναι ανάλογη προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων αυτών των αντιδρώντων κάθε μιας υψωμένης σε μια δύναμη που πρέπει να προσδιορισθεί πειραματικά:



$$\text{ταχύτης} = r = k (A)^X (B)^Y (C)^Z \quad (1)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.

Στό παρόν πείραμα μελετούμε την αντίδραση



Γιά την αντίδραση αυτή ο νόμος της ταχύτητας έχει την μορφή:



$$r = - \frac{d(S_2O_8^{=})}{dt} = k (S_2O_8^{=})^m (I^-)^n \quad (3)$$

Η πειραματική μέθοδος που ακολουθούμε για την μελέτη της αντίδρασης αυτής έχει ως εξής: Παρ'όλον ότι η ταχύτης και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται συνεχώς κατά την διάρκεια της αντίδρασης, εάν παρατηρηθεί για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα πολύ λίγο θά καταναλωθεί από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα οι συγκεντρώσεις μπορούν να θεωρηθούν σταθερές και κατά συνέπεια και η ταχύτης να θεωρηθεί σταθερή.

Υπό αυτές τις συνθήκες μπορούμε να εκφράσουμε την μέση ταχύτητα ως τον λόγο μικρής μεταβολής στην συγκέντρωση του υπερθειϊκού ιόντος προς το μικρό χρονικό διάστημα κατά τό οποίο παρατηρείται η αντίδραση:

$$r = - \frac{\Delta (S_2O_8^{=})}{\Delta t} = k (S_2O_8^{=})^m (I^-)^n \quad (4)$$

Αυτή η μέθοδος γνωστή σαν η μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων καθώς η μετρούμενη ταχύτης είναι η αρχική ταχύτης δηλαδή η ταχύτης όταν η αντίδραση μόλις αρχίσει.

Τώρα για να προσδιορίσουμε του εκθέτες m και n της εξίσωσης (4) κρατούμε σταθερή την συγκέντρωση του I^- π.χ., και εκτελούμε την αντίδραση για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του $S_2O_8^{=}$. Έτσι έχουμε:

$$r = k' (S_2O_8^{=})^m \quad (5a)$$

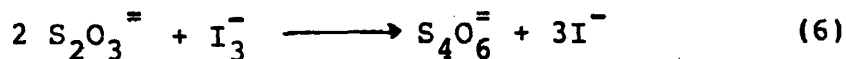
και

$$\log r = \log k' + m \log (S_2O_8^{=}) \quad (5b)$$

Γραφική παράσταση του $\log r$ ως προς τις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις του $(S_2O_8^{=})$ μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τον εκθέτη m . Ανάλογα προσδιορίζεται και ο εκθέτης n . Εν συνεχεία προσδιορίζεται η σταθερά της αντίδρασης k από την εξίσωση (4).



Γιά να προσδιορίσουμε την ποσότητα $\Delta (S_2O_8^{=})$ εισάγομε δύο πρόσθετες αντιδράσεις που και οι δύο έχουν τήν ιδιότητα ότι είναι πολύ ταχύτερες από την μελετώμενη. Οι αντιδράσεις αυτές είναι:



Εάν μιιά μικρή σταθερή συγκέντρωση $S_2O_3^{=}$ υπάρχει σέ κάθε αρχικό μίγμα προς αντίδραση, θα καταναλώσει αμέσως μια σταθερή ποσότητα I_3^- που θά παραχθεί και το επιπλέον παραγόμενο I_3^- θα δώσει έντονο χρωματισμό σύμφωνα με την αντίδραση (7). Η εμφάνιση του χρώματος αυτού μπορεί να χρησιμεύσει σαν σημείο ότι ένα χρονικό σύστημα Δt κατά τό οποίο η συγκέντρωση του υπερθειϊκού έχει υποστή μετρούμενη μεταβολή έχει παρέλθει. Συγχρόνως η συγκέντρωση του $S_2O_3^{=}$ μας δίνει το ποσόν του I_3^- σε Δt και κατά συνέπεια την μεταβολή $\Delta (S_2O_8^{=})$. Εάν N είναι ο αρχικός αριθμός των moles του $S_2O_3^{=}$ τότε

$$\Delta(S_2O_8^{=}) = - N/2V \quad \text{και}$$

$$r = \frac{- \Delta (S_2O_8^{=})}{\Delta t} = \frac{N/2V}{\Delta t} \quad (8)$$

όπου V είναι ο συνολικός όγκος του διαλύματος.

Η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από την θερμοκρασία ακολουθεί σχεδόν ικανοποιητικά την ακόλουθη εξίσωση Arrhenius :

$$k = A e^{-Ea/RT} \quad (9a)$$

$$\text{ή} \quad \log k = \frac{-Ea}{2.3RT} + \log A \quad (9b)$$



Εα είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και Α είναι η σταθερά Arrhenius. Εάν η αντίδραση μελετηθεί σε μιά σειρά θερμοκρασιών η τιμή του $\log k$ για τις διάφορες θερμοκρασίες σε γραφική παράσταση ως προς $1/T$ δίνει ευθεία γραμμή από την κλίση της οποίας μπορεί να προσδιορισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης.

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Στο σύστημα που μελετούμε και τά δύο αντιδρώντα είναι αρνητικά ιόντα. Η ταχύτης της αντίδρασης εξαρτάται από την συχνότητα συγκρούσεως μεταξύ I^- και $S_2O_8^{=}$ τα οποία απωθούν τό ένα το άλλο λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Οι μεταβολές στην σταθερά ταχύτητας εξ αιτίας αυτών των φαινομένων μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων μη αντιδρώντων ιονικών συστατικών. Με την προσθήκη αυτή επιτυγχάνεται μια σχετικά σταθερή ιονική ατμόσφαιρα σε όλη την σειρά των πειραμάτων. Αυτός είναι ο σκοπός της προσθήκης KNO_3 και $(NH_4)_2 SO_4$ σε μερικά πειράματα. Η ποσοτική σχέση μεταξύ της σταθεράς ταχύτητας και της ιοντικής ισχύος δεν είναι εύκολο να προσδιορισθεί. Για το συγκεκριμένο σύστημα έχει προσδιορισθεί η ακόλουθη ημειμπειρική σχέση:

$$\log k = \log k_0 + \frac{4A}{1+a} \frac{I}{I} - BI \quad (10a)$$

ή

$$\log k = 2.992 + \frac{2.023 I}{1+0.133 I} - 0.062 I \quad (10b)$$

όπου k_0 είναι η σταθερά ταχύτητας σε $I=0$, Α είναι η σταθερά Debye-Huckel και α, Β είναι παράμετρος. Η εξίσωση (10b) ισχύει για την θερμοκρασία 24°C.

Τέλος η μελετώμενη αντίδραση έχει αποδειχθεί ότι καταλύεται από μερικά μεταλλικά ιόντα. Μπορούμε να ερευνήσουμε το φαινόμενο της καταλυτικής επίδρασης ιόντων χαλκού



3. Πειραματική διαδικασία

Η παρασκευή των διαλυμάτων ακολουθεί τον κατωτέρω πίνακα:

Πείραμα #	0,2 M KI	0,2M KNO ₃	0,25% άμυλο	0,01M Na ₂ S ₂ O ₃	0,2M (NH ₄) ₂ SO ₄	0,1M EDTA	αποσταγμέ-νο H ₂ O	0,2M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
1	10ml	25ml	5ml	10ml	25 ml	1σταγό-να	να γίνου-ν 90ml	10 ml
2	10ml	25ml	5ml	10ml	15ml	1σταγό-να	να γίνου-ν 80 ml	20 "
3	10"	25"	5"	10"	0"	1 "	να γίνου-ν 65 ml	" 35
4	20"	15"	5"	10"	0"	1"	να γίνου-ν 65	" 35
5	35"	0"	5"	10"	0"	1"	να γίνου-ν 65	" 35

1) Παρασκευάζουμε το διάλυμα του πειράματος $\neq 1$ όσο ακριβέστερα μπορούμε προσθέτοντας τα επί μέρους συστατικά με την ενδεικνυόμενη σειρά εκτός από το διάλυμα του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ σε καθαρό ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml. Χύνουμε τό μίγμα σε καθαρό, στεγνό ποτήρι ζέσεως. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μετρήσουμε τούς όγκους του KI και του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ με μεγάλη ακρίβεια.

Τοποθετούμε το ποτήρι ζέσεως πάνω σε άσπρο χαρτί ώστε η μεταβολή του χρώματος να παρατηρείται κατά τό δυνατόν ευχερέστερα. Όταν εν συνεχεία προσθέτομε τα 10 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ αρχίζομε μέτρηση του χρόνου με χρονόμετρο ακριβείας. Ανακατεύομε συνεχώς το μίγμα και σταματούμε το χρονόμετρο αμέσως με τήν εμφάνιση του πρώτου ανεπαίσθητου χρώματος σε ολόκληρο τό σύστημα.

Σημειώνουμε την θερμοκρασία και τόν χρόνο μέτρησης και επαναλαμβάνομε την διαδικασία για τα άλλα τέσσερα πειράματα. Είναι σημαντικό ότι όλα τα πειράματα διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία και για τόν σκοπό αυτό χρησιμοποιείται λουτρό ύδατος.

2) Εξέταση της επίδρασης των καταλυτών: Επαναλαμβάνομε τό πείραμα $\neq 3$ τρείς φορές χωρίς την προσθήκη EDTA και με την προσθήκη μιας, δύο καί τριών σταγόνων διαλύματος 0,02M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Όλες οι άλλες συνθήκες παραμένουν σταθερές. Αυτές οι φορές αποτελούν πειράματα $\neq 6$, $\neq 7$, $\neq 8$.

3) Εξέταση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος: Επαναλαμβάνομε τα πειράματα 1 έως 5, χωρίς την προσθήκη KNO_3 ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Στή θέση τους μπαίνει απεσταγμένο νερό. Αυτά αποτελούν πειράματα $\neq 9$, $\neq 10$, $\neq 11$, $\neq 12$ και $\neq 13$.

4) Επίδραση της θερμοκρασίας: Επαναλαμβάνομε τό πείραμα $\neq 3$ σε τρείς άλλες θερμοκρασίες, στην περιοχή 0 έως 60°C. Χρησιμοποιούμε λουτρό νερού καί πάγου και λουτρό σε δύο ακόμη άλλες θερμοκρασίες.

Αυτά αποτελούν πειράματα $\neq 14$, $\neq 15$ και $\neq 16$.



Υπολογισμοί:

Από τὰ δεδομένα των πειραμάτων 1 έως 5 υπολογίζομε τους εκθέτες m και n και προσδιορίζομε την σταθερά ταχύτητας k για κάθε πείραμα.

Για τα πειράματα 6, 7, και 8 προσδιορίζομε την k και συγκρίνομε με την k του πειράματος 3.

Τις k των πειραμάτων 9, 10, 11, 12 και 13 εξετάζομε εάν ταιριάζουν στην εμπειρική εξίσωση (10) αφού υπολογισθεί η ιοντική ισχύς του διαλύματος.

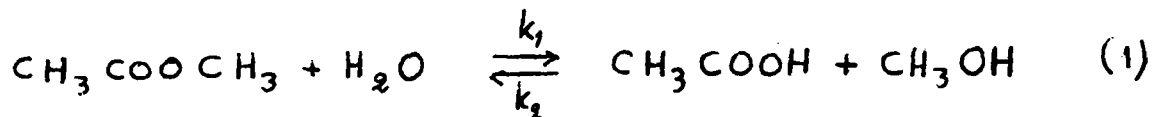
Τέλος από τὰ πειράματα 3, 14, 15, 16 από τό διάγραμμα $\log k$ ως προς $\frac{1}{T}$ προσδιορίζομε την ενέργεια ενεργοποίησης E_a .



8ε. ΥΔΡΟΛΥΣΙΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΚΟΥ ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΟΣ

1. Θεωρητική Εισαγωγή

Η υδρόλυση του οξικού μεθυλεστέρα παρουσιάζει αρκετά ενδιαφέροντα σημεία. Η αντίδραση είναι εξαιρετικά βραδεία σε καθαρό νερό αλλά καταλύεται από υδρογονοκατιόντα:



Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το νερό ως διαλύτης ευρίσκεται σε περίσσεια, μπορούμε να γράψουμε για την ταχύτητα της αντίδρασης

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}] \quad (2)$$

Κατά τα αρχικά στάδια της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέος και της μεθυλικής αλκοόλης είναι πολύ μικρές, ώστε ο όρος που τις περιέχει να είναι αμελητέος. Έτσι η εξίσωση (2) μπορεί να προσεγγισθεί από την σχέση

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

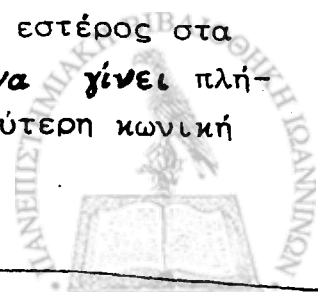
η οποία αποτελεί εξίσωση 1^{ης} τάξεως, η δε σταθερά k_1 μπορεί να προσδιορισθεί με μία από τις μεθόδους τις κατάλληλες για αντιδράσεις 1^{ης} τάξεως.

2. Πειραματική Διαδικασία

Η συγκέντρωση του οξικού μεθυλεστέρα σε ορισμένο χρόνο προσδιορίζεται με τιτλοδότηση δειγμάτων τού αντιδρώντος διαλύματος με πρότυπο διάλυμα NaOH. Κωνική φιάλη που περιέχει περίπου 15 mL οξικού μεθυλεστέρος τοποθετείται σε θερμοστάτη στους 25°C. Περίπου 250 mL πρότυπου 1N διαλύματος HCl τοποθετούνται μέσα σε φιάλη επίσης στον θερμοστάτη. Μετά 10 min, ώστε να επιτευχθεί θερμική ισορροπία, το NaOH τιτλοδοτείται με 5 mL HCl 1N, με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.

Μετά τοποθετούνται από 100 mL HCl σε 2 κωνικές φιάλες των 250 mL, τοποθετημένων στον θερμοστάτη και σημειωμένων Α και Β, και από 5 και 7 mL εστέρος αντίστοιχα.

Η μέτρηση του χρόνου αρχίζει με την προσθήκη των mL εστέρος στα 100 mL οξέος. Το μίγμα της αντίδρασης ανακινείται ώστε να γίνει πλήρης ανάμιξη. Η προσθήκη των δεύτερων mL εστέρος στην δεύτερη κωνική



γίνεται 10 λεπτά αργότερα.

Μόλις γίνει η προσθήκη του εστέρος, λαμβάνεται δείγμα 5 mL ακριβώς αντιδρώντος διαλύματος, αραιώνεται σε περίπου 100 mL απεστ. ύδατος και ογκομετρείται με NaOH. Η ογκομέτρηση του αντιδρώντος διαλύματος επαναλαμβάνεται με δείγματα 5 mL κατά τον ίδιο τρόπο ανά 15 min περίπου για πέντε ακόμη φορές. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για το δεύτερο αντιδρών διάλυμα. Οι μετρήσεις περιλαμβάνουν δύο πίνακες, ένα για κάθε αντιδρών διάλυμα που περιέχουν τα mL του NaOH ως προς τον χρόνο.

3. Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Τα mL NaOH σε χρόνο t , συμβολιζόμενα με V_t αντιστοιχούν στα γραμμοίσοδύναμα του HCl και του οξικού οξέος που περιέχονται σε 5 mL δείγματος του αντιδρώντος διαλύματος. Έστω V_∞ ο όγκος NaOH που θα καταναλωνόταν εάν η υδρόλυση ήταν πλήρης. Η διαφορά $V_\infty - V_t$ μετρά τον αριθμό των ισοδυνάμων του εστέρος που παραμένουν μη υδρολυμένα σε 5 mL δείγματος σε χρόνο t , γιατί ^{για} κάθε μόριο υδρολυόμενου εστέρος παράγεται ένα μόριο οξικού οξέος. Η αντίστοιχη συγκέντρωση του εστέρος που δεν έχει ακόμη αντιδράσει είναι $N(V_\infty - V_t)/5$, όπου N είναι η κανονικότητα του διαλύματος NaOH από την ογκομέτρησή του με HCl. Επειδή η αντίδραση δεν φθάνει σε πλήρη υδρόλυση, ο όγκος V_∞ πρέπει να υπολογισθεί. Έστω V_S ο όγκος των 100 mL HCl + 5 mL εστέρος. Έστω ότι ο αριθμός των mL του NaOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν τα 5 mL HCl 1N είναι V_x . Ο αριθμός των mL NaOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν το HCl σε 5 mL αντιδρώντος διαλύματος είναι $V_x \cdot 100/V_S$, με την υπόθεση ότι ο ολικός όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός καθώς προχωρεί η υδρόλυση. Ο αρχικός αριθμός γραμμομορίων εστέρος είναι $5\rho/M$ όπου ρ η πυκνότητα του εστέρα και M το μοριακό του βάρος. Στα 5 mL δείγματος αρχικού είναι $(5\rho/M) \cdot 5/V_S$ και τόσα θα είναι τα μόρια του παραχθέντος οξικού οξέος εάν η υδρόλυση ήταν πλήρης. Άρα ο ολικός αριθμός mL NaOH που απαιτούνται για να εξουδετερώσουν και το HCl και το οξικό οξύ από πλήρη υδρόλυση είναι

$$V_\infty = V_x \frac{100}{V_S} + \frac{1000}{N} \frac{25\rho}{M \cdot V_S}$$

Για τον προσδιορισμό της k , κατασκευάζεται διάγραμμα του $\log(V_\infty - V_t)$ ως προς τον χρόνο για όλα τα πειραματικά σημεία. Φέρεται η καλλίτερη δυνατή ευθεία και από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται η k .

9. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

9α. ΑΤΟΜΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Ἡ φασματοσκοπία εἶναι ἕνας κλάδος τῆς συγχρόνου Ἐπιστήμης ἀπὸ τοὺς πλέον δυναμικούς. Περιλαμβάνει τὴν τεχνικὴν τῆς ἐπιτεύξεως τῶν διαφόρων φασμάτων ὡς καὶ τὴν ἀπαραίτητον θεωρίαν πρὸς ἐρμηνείαν καὶ ἀξιολογήσιν των.

Φάσματα ὑπάρχουν πολλῶν εἰδῶν. Εἰς τὴν παροῦσαν ἀσκήσιν θὰ μελετήσωμεν τὰ ἀτομικὰ (γραμμικὰ) φάσματα ἐκπομπῆς.

Πολλὰ ἄνργανα οὐσίαι, ἐὰν διαπυρωθῶν διὰ φλογὸς λύχνου, διασπῶνται εἰς ἄτομα ἢ ἰόντα ἐν ἀερίῳ καταστάσει τὰ ὁποῖα, λόγῳ τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας, εὐρίσκονται εἰς ἠλεκτρονιακῶς διεγερμένους καταστάσεις. Ἀλλὰ ἐν ἄτομον δέν εἶναι δυνατόν νά παραμείνη ἐπὶ πολὺ εἰς διεγερμένην κατάστασιν. Ἰσχύ σύντομα τὸ διεγερμένον ἠλεκτρόνιον τοῦ θά "πέση" εἰς στάθμην ἐνεργειακῶς χαμηλοτέραν, ἢ δὲ διαφορά ἐνεργείας μεταξὺ ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως ἔστω ΔΕ. Ὡς γνωστὸν θεμελιῶδες αἶτημα τῆς κβαντομηχανικῆς εἶναι ὅτι ἡ διαφορά αὕτη θὰ μετατραπῆ εἰς ἐνέργειαν ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας ὠρισμένης συχνότητος, ν ,

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

ὅπου h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck. Ἐπειδὴ δὲ αἱ καταστάσεις εἰς τὰς ὁποίας δύναται νά εὐρεθῆ ἐν ἄτομον, ἔστω καὶ ἐπ' ὀλίγον μόνον, εἶναι ἐνεργειακῶς κβαντωμένοι, ἢ οὕτως ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία θὰ περιέχῃ ὀλίγας μόνον συχνότητας, ἤτοι θὰ ἔχη φάσμα γραμμικόν.

Συχνότης καὶ ἀριθμὸς κυμάτων ἀνά cm. Ἡ φασματοσκοπία εἶναι εἰς θέσιν νά μετρήσῃ τὸ μῆκος κύματος ὠρισμένων φασματικῶν γραμμῶν μὲ πολὺ μεγάλην ἀκρίβειαν, ὄχι ὅμως καὶ τὴν συχνότητα.

Ὡς γνωστὸν τὰ δύο ταῦτα μεγέθη ἔχουν γινόμενον τὴν ταχύτητα τοῦ φωτός ($C = \lambda \cdot \nu$), ἢ ὁποία εἶναι γνωστὴ μὲ μικροτέραν ἀκρίβειαν.

Διὰ νά μὴ χάνωμεν εἰς ἀκρίβειαν, ὅταν πρόκειται νά ἐφαρμόσωμεν τὴν σχέσιν (1), ἀντὶ νά ὑπολογίσωμεν τὴν συχνότητα $\nu = C/\lambda$ ἀνά sec, λαμβάνομεν ἀπλῶς τὸ ἀντίστροφον τοῦ μῆκους κύματος (εἰς τὸ κενόν)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \quad (\text{εἰς } \text{cm}^{-1}) \quad (2)$$

Τὸ $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ὀνομάζεται ἀριθμὸς κυμάτων ἀνά ἑκατοστόμετρον καὶ εἶναι, προφανῶς, μέγεθος ἀνάλογον τῆς συχνότητος.

Συνδυαστικὴ ἀρχὴ καὶ φασματικοὶ ὄροι. Διὰ νά εἶναι ἀπ' εὐθείας χρήσιμος ἢ κατὰ τὴν (2) ἐκφραζομένη συχνότης μιᾶς φασματικῆς γραμμῆς εἰς ἀριθμὸν κυμάτων ἀνά cm, εἰσάγομεν μιᾶν ἀντίστοιχον συμβατικὴν ἔκφρασιν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων καταστάσεων ἑνὸς μικροείδους (ἀτόμου, ἰόντος,



ή μορίου). Αντί δηλ. νά δίδωμεν τās τιμές τής ένεργείας E_1, E_2, E_3, \dots εἰς μονάδας ένεργείας, διαιροῦμεν ταύτας διά τοῦ γινομένου τῶν δύο σταθερῶν hc καί οὕτω λαμβάνομεν ἀντιστοίχως τά μεγέθη

$$\frac{E_1}{hc} \quad \frac{E_2}{hc} \quad \frac{E_3}{hc} \quad \dots \quad (3)$$

τά ὅποια καλοῦνται φασματικοί ὄροι.

Ἦδη εἶναι προφανές ὅτι διά τήν διαφοράν ένεργείας π.χ. $E_2 - E_1$ θά ἔχωμεν, κατά τήν (1):

$$E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad \text{καί} \\ \nu = \frac{1}{\lambda} \frac{E_2 - E_1}{hc} \quad (4)$$

ἦτοι ἡ συχνότης μιᾶς φασματικῆς γραμμῆς εἰς ἀριθμόν κυμάτων ανά cm εἶναι ἀπλῶς ἡ διαφορά τῶν δύο ἀντιστοίχων φασματικῶν ὄρων.

Οὕτω, ἀντί τῆς ένεργείας τῶν διαφόρων στασίμων καταστάσεων τοῦ μικροείδους ἀναζητοῦμεν πειραματικῶς πρῶτον τόν φασματικόν ὄρον ἐκάστης ἐξ αὐτῶν.

Πρέπει δέ νά μαντεύσωμεν ἢ νά ὑπολογίσωμεν τόσον ἐπιτυχῶς τούς φασματικούς ὄρους ενός ἀτόμου (ἢ γενικῶς ενός μικροείδους) ὥστε ἡ συχνότης (ν) οἷα σδήποτε φασματικῆς γραμμῆς τοῦ φάσματός του, νά ἰσοῦται μέ τήν διαφοράν δύο ὄρων.

Φασματικάί σειραί καί κβαντικοί ἀριθμοί: Ὅταν αἱ συχνότητες φασματικῶν τινων γραμμῶν ἀποδίδονται ὑπό ενός τύπου περιέχοντος μίαν παράμετρον (n) διά διαδοχικάς ἀκεραίας τιμές τῆς παραμέτρου ταύτης, λέγομεν ὅτι αἱ γραμμαί αὗται ἀποτελοῦν μίαν φασματικήν σειράν. Ἐπί παραδείγματι ἡ εἰς τό ὑπεριώδες φασματική σειρά τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου, ἡ γνωστή ὡς σειρά Lyman, ἀποδίδεται ὑπό τοῦ τύπου

$$\nu = \frac{E_1}{h} \left(\frac{1}{n^2} - 1 \right) \quad (5)$$

ὅπου $E_1 = 2.1528 \times 10^{-11}$ erg (ἡ ένεργεια ἰονισμοῦ τοῦ H) καί h ἡ σταθερά τοῦ Planck. Ἐάν ὁ n λάβῃ τās τιμές 2, 3, 4, ..., ὁ τύπος (5) δίδει τās συχνότητας (εἰς sec^{-1}) τῶν γραμμῶν τῆς σειρᾶς Lyman ἀντιστοίχως.

Θεμελιώδους σημασίας διά τήν κατανόησιν τῆς ἐσωτερικῆς δομῆς τοῦ ἀτόμου ὑπῆρξεν ἡ διαπίστωσις ὅτι αἱ γραμμαί τοῦ φάσματος πλείστων (πράγματι ὅλων τῶν ἀτόμων) δύνανται νά διακριθοῦν εἰς φασματικάς σειράς. Συγκεκριμένως, αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τās ὁποίας χαρακτηρίζομεν ὅτι ἀνήκουν εἰς μίαν σειράν, δύνανται νά παρασταθοῦν ὡς διαφορά δύο ὄρων, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πρῶτος παραμένει σταθερός ἐνῶ ἡ τιμή τοῦ δευτέρου ἐξαρτᾶται ἐκ μιᾶς παραμέτρου δυναμένης νά λάβῃ διαδοχικάς ἀκεραίας τιμές.



Ούτω προκύπτει και η αρίθμησης αυτών των μεταβλητών όρων της σειράς. Οι αριθμοί δέ αυτοί άργότερον άπεδείχθη ότι ήσαν αι τιμαί του κυρίου κβαντικού αριθμού εις την αντίστοιχον άτομικήν κατάστασιν.

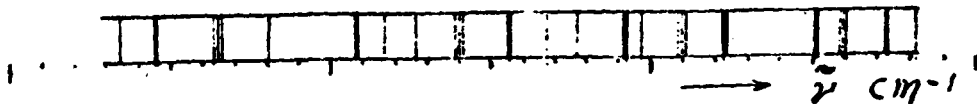
Όδηγίαι έργασίας

α) Παρατηρήσατε τά φάσματα έκπομπής διαφόρων ατόμων θέτοντες κοκία εκ τινος ένώσεως αυτών (άλατος ή όξειδίου) επί μικροϋ κοχλιαρίου εκ λευκοχρύσου έντός άχρούς φλογός λύχνου. Σημειώσατε επίσης τόν έκάστοτε χρωματισμόν της φλογός.

β) Όπό τας όδηγίας του Προσωπικού μετρήσατε τό μήκος κύματος, λ , όσον τό δυνατόν περισσοτέρων φασματικών γραμμών του φάσματος ένός ατόμου χρησιμοποιούντες βαθμολογημένον φασματοσκόπιον κατά τό δυνατόν μεγαλύτερας άκριβείας. Δι' έκάστην γραμμήν σημειώσατε επίσης και την σχετική έντασιν της (κατ' έκτίμησιν δι' ένός αριθμού 1 έως 10).

γ) Μετατρέψατε τά μήκη κύματος λ εις αριθμούς κυμάτων, $\tilde{\nu}$, ανά cm (δι' άριθμομηχανής)

δ) Παραστήσατε τό φάσμα διά καθέτων γραμμών (άναλόγου έντάσεως) επί κλίμακος συχνότητος ($\longleftrightarrow \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$)



ε) Προσπαθήσατε νά τό αναλύσετε εις φασματικές σειράς έκάστην εις ιδιαίτερον σχήμα.

98. ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΟΝΗΣΕΩΣ - ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ

Τά ηλεκτρόνια ενός μορίου δύνανται νά εύρεθούν εἰς διαφόρους καταστάσεις μέ διάφορον ἐνέργειαν. Ἡ ηλεκτρονιακή αὐτή ἐνέργεια τῶν μορίων εἶναι ἐπίσης κβαντωμένη ὅπως καί ἡ τῶν ἀτόμων. Ἐπομένως αἱ μεταβάσεις ἐνός μορίου ἀπό μιᾶς ηλεκτρονιακῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην διαφέρουσιν κατά ΔE συνοδεύονται μέ ἀπορρόφησιν ἢ ἐκπομπήν ἀκτινοβολίας συχνότητος $\Delta E = h\nu$, ὡς συνήθως.

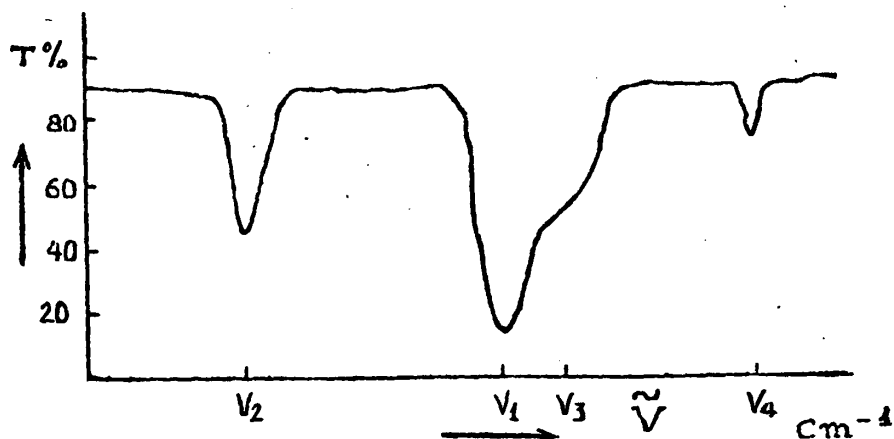
Εἶναι ὅμως δύσκολον νά ἐπιτύχωμεν φάσματα ἐκπομπῆς εἰς τήν περίπτωσιν τῶν μορίων, διότι προφανῶς οἰαδήποτε ἀπόπειρα διαφυρώσεως ἐνός μορίου μέ σκοπόν τήν ηλεκτρονιακήν του διεγερσιν προκαλεῖ τήν διάσπασιν τοῦ μορίου. Συνήθως ἔχομεν φάσματα ἀπορροφῆσεως, τά ὅποια ὀφείλονται εἰς διεγέρσεις τοῦ μορίου ἀπό τῆς θεμελιώδους εἰς κάποιαν κατάστασιν ηλεκτρονιακῶς διεγερμένην. Αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας μεταξύ τούτων καταστάσεων εἶναι τόσαι ὥστε αἱ συχνότητες ἐμπίπτουν εἰς τήν ὀρατὴν καί ὑπεριώδη περιοχὴν ἀκτινοβολιῶν.

Ἀκτινοβολία συχνότητος μικροτέρας τῶν τοῦ ἐρυθροῦ, αἱ λεγόμεναι ὑπέρυθροι, συνήθως δέν δύνανται νά προκαλέσουν ηλεκτρονιακὰς διεγέρσεις.

Ἐν τούτοις ὅλα τὰ μόρια - πλὴν τῶν ὁμοπυρηνικῶν διατομικῶν (N_2 , O_2 , H_2 , F_2 καί Cl_2) - παρουσιάζουν γενικῶς φάσμα ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ ὑπέρυθρον (IR).

Τὰ μόρια καί ὅταν ἀκόμη εἶναι ηλεκτρονιακῶς εἰς τήν θεμελιώδη κατάστασιν δύνανται νά ἔχουν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν ὀφειλομένην εἰς τήν ἐλαστικότητα τῶν χημικῶν δεσμῶν. Αὕτη εἶναι ἡ καλουμένη ἐνέργεια δονήσεως καί εἶναι ἐπίσης κβαντωμένη. Δηλ. τὸ μόριον δέν δύναται νά ἔχη οἰανδήποτε τιμὴν δονητικῆς ἐνεργείας, ἀλλὰ δύναται μόνον νά εὑρεθῇ εἰς ὀρισμένας (δονητικὰς) καταστάσεις χαρακτηριζόμενας ὑπὸ ὀρισμένης τιμῆς ἐνεργείας. Κατά τὰς μεταβάσεις τοῦ μορίου ἀπό μιᾶς δονητικῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην, διαφέρουσιν κατά ΔE , ἀπορροφᾶται πάλιν ἀκτινοβολία συχνότητος $\nu = \Delta E/h$ ἢ $\bar{\nu} = \Delta E/hc$. Αἱ συχνότητες αὐταὶ ἐμπίπτουν εἰς τήν περιοχὴν τοῦ συνήθους ὑπερύθρου, $100-4000 \text{ cm}^{-1}$, καί συνιστοῦν τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τῆς οὐσίας. Τὸ σχ.1 δεικνύει μίαν περίπτωσιν ἀπλοῦ ὑπερύθρου φάσματος συνισταμένου ἐκ τεσσάρων ταινιῶν ἀπορροφῆσεως μέ κέντρα τὰ τιμὰς ν_1 , ν_2 , ν_3 καί ν_4 (cm^{-1}). Ἐξ αὐτῶν ἡ ν_1 χαρακτηρίζεται ὡς λίαν ἰσχυρά, ἡ ν_2 ὡς ἰσχυρά, ἡ ν_3 ὡς μετρία καί ἡ ν_4 ὡς ἀσθενής. Εἰς τὸ σχῆμα δεικνύεται ὅτι, ὡς παρατηρεῖται συχνά, ὁ κῶδων τῆς ν_3 συγχωνεύεται μετά τοῦ παρακειμένου ἰσχυροτέρου τῆς ν_1 .





Σχ. 1 Συνήθης μορφή υπέρυθρου φάσματος. T , ή επί τοις % διαπερατότης

Τήν μορφήν αὐτήν ἔχουν τὰ υπέρυθρα φάσματα τῶν οὐσιῶν εἰς στερεάν καί υγρὰν κατάστασιν. Εἰς τὰς δύο αὐτάς καταστάσεις (συμπεπυκνωμένα καταστάσεις) τὸ μόριον δύναται μὲν νὰ ἐκτελῇ τὰ ἐνδομοριακὰς του κινήσεις, δηλ. τὰς δονήσεις, ἀλλὰ δὲν εἶναι ἐλεύθερον, ὅπως ὅταν εὐρίσκεται εἰς ἀέριον κατάστασιν, νὰ ἐκτελῇ ἐπὶ πλέον καί μεταφορικὴν καί περιστροφικὴν κίνησιν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀερίου τὸ μόριον ἔχει μίαν ἐπὶ πλέον δυνατότητα δηλ. τὴν ἐλευθέραν περιστροφήν.

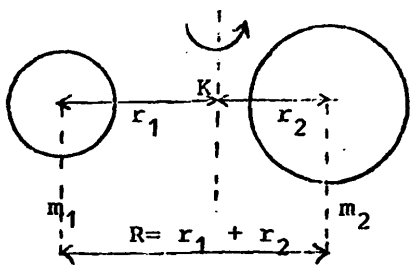
Ἡ μεταφορικὴ ἐνέργεια τοῦ ἀερίου μορίου δὲν εἶναι κβαντωμένη καί ὡς ἐκ τούτου δὲν προκαλεῖ φάσμα. Ἡ περιστροφικὴ του ὁμοῦς ἐνέργεια εἶναι, δηλ. τὸ ἐλεύθερον μόριον δύναται νὰ εὐρεθῇ εἰς ὠρισμένας μόνον περιστροφικὰς καταστάσεις. Ἀλλὰ αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας μεταξὺ δύο διαδοχικῶν περιστροφικῶν καταστάσεων εἶναι τόσον μικραὶ ὥστε τὸ φάσμα περιστροφῆς ἐμφανίζεται εἰς τὸ ἀπὸ υπέρυθρον ἄκρον τῶν θερμικῶν ἀκτινοβολιῶν, εἰς τὴν περιοχὴν, κυρίως, $\tilde{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$. Τὸ καθαρὸν περιστροφικὸν φάσμα μελετᾶται διὰ τῆς τεχνικῆς τῶν "μικροκυμάτων".

Περιστροφικὴ ἐνέργεια διατομικοῦ μορίου

Ἐάν m_1 καί m_2 εἶναι αἱ μᾶζαι τῶν δύο ἀτόμων τοῦ μορίου, τὸ κέντρον βάρους, K , εὐρίσκεται εἰς ἀποστάσεις ἀντιστρόφως ἀναλόγους, r_1 , r_2 , τὸ δὲ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εἶναι τὸ ἄθροισμα αὐτῶν R . Τότε, ὡς γνωστὸν, τὸ σύστημα δύναται νὰ περιστραφῇ περὶ ἄξονα κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου καί διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους. Ὡς πρὸς αὐτὸν τὸν ἄξονα ἡ ροπή ἀδρανείας τοῦ μορίου εἶναι:

$$I = \mu R^2 \quad (1)$$





$$r_1/r_2 = m_2/m_1$$

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu R^2$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Σχήμα 2. Άξων ελεύθερας περιστροφής αερίου διατομικού μορίου

όπου μ η άνηγμένη μάζα του μορίου όριζομένη (γενικώς διά πολυατομικών μόριων) διά της σχέσεως:

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{m_i} \quad (2)$$

Είναι επίσης γνωστόν εκ της φυσικής ότι η ενέργεια περιστροφής θα είναι $E = P^2 / 2I$ όπου P η στροφορμή.

Κλασικώς η στροφορμή καί, κατά συνέπειαν, καί η ενέργεια περιστροφής δύνανται νά λάβουν οιαδήποτε τιμήν. Η κβαντομηχανική όμως απαιτεί κβάντωσιν της στροφορμής εις μονάδας $h/2\pi$. Τό μέγεθος του άνύσματος της στροφορμής δύναται νά λάβη μόνον τās τιμές

$$P = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

δι' άκεραίας τιμές του J , ό όποϊος είναι ό "περιστροφικός κβαντικός άριθμός".

Άντιστοίχως η περιστροφική ενέργεια δύναται νά λάβη μόνον τās τιμές

$$E_j = \frac{1}{2I} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 J(J+1) \quad (4)$$

διά $J = 0, 1, 2, \dots$

Ός ανεφέρθη εις τά περί άτομικών φασμάτων τήν ενέργειαν τών διαφόρων κβαντωμένων καταστάσεων προτιμούμεν νά έκφράζομεν διά του άναλόγου πρός ατήν φασματικού όρου (E/hc) εις μονάδας cm^{-1} , όποτε η διαφορά δύο όρων δίδει άπ' εϋθείας τήν συχνότητα, $\tilde{\nu}$, της άντιστοίχου φασματικής γραμμής. Διαιρούντες τήν (4) διά hc έχομεν:

$$\frac{E_j}{hc} = BJ(J+1) \quad (5)$$

διά $J=0, 1, 2, \dots$

Η B όνομάζεται περιστροφική σταθερά καί είναι, έξ όρισμού, άντιστρόφως άνάλογος της ροπής άδρανεϊας του μορίου:

$$B = h/8\pi^2 cI \quad (6)$$



Είναι φανερόν ότι ο ύπολογισμός της περιστροφικής σταθεράς ενός μορίου τη βοηθεία του φάσματός του ίσοδυναμεί με μέτρησην της ροπής αδρανείας του μορίου. Γνωστών δέ των ατομικών μαζών και της I , υπολογίζεται εύκολως (εκ της (1)) ή R ήτοι τό μήκος του χημικού δεσμού.

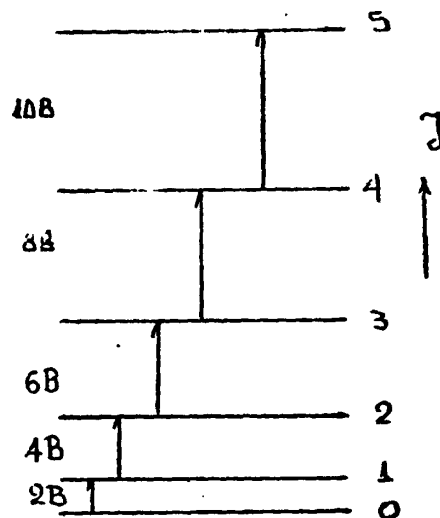
Εάν τό μόριον έχη μόνιμον διπολικήν ροπήν, ως είναι γενικώς τά έτεροπυρηνικά διατομικά μόρια (HCl , HBr , CO , NO κλπ), τότε-ως αποδεικνύεται κυματομηχανικώς- κατά την δίοδον ακτινοβολίας διά του αερίου επιτρέπονται μεταβάσεις αυτού από μιās καταστάσεως (J) εις την άμέσως γειτονικήν ($J+1$) και τουτο προκαλεί απορρόφησην της ακτινοβολίας εις την αντίστοιχον συχνότητα. Εις αυτές τάς περιπτώσεις, ως γνωστόν, λέγομεν ότι ο κανών επιλογής είναι

$$\Delta J = \pm 1$$

Κατά τά άνωτέρω, τό φάσμα του έτεροπυρηνικού διατομικού μορίου εις την περιοχόν των μικροκυμάτων συνίσταται εκ σειράς γραμμών εις συχνότητας ή μέν πρώτη $2B \text{ cm}^{-1}$, ή δευτέρα $4B$, ή τρίτη $6B$ κλπ. (βλ. σχ. 3), ήτοι ή συχνότης εκάστης γραμμής είναι $2B \text{ cm}^{-1}$ μεγαλύτερα της προηγούμενης.

Επομένως, όσον μεγαλύτερα είναι ή ροπή αδρανείας του μορίου, τόσον μικροτέρα ή απόστασις μεταξύ των γραμμών του φάσματος περιστροφής του.

Πολυατομικά μόρια: Εκ των πολυατομικών μορίων περιστροφικών φάσμα έξ ίσου άπλόν, δηλ. αποτελούμενον από γραμμάς διαφερούσας εις συχνότητα κατά $2B \text{ cm}^{-1}$, παρουσιάζουν τά εύθύγραμμα μόρια (π.χ. HCN , OCS κλπ) και εκ των μή εύθυγράμμων τά έχοντα ένα άξονα συμμετρίας τρίτης ή άνωτέρας τάξεως, επί του οποίου εύρίσκεται ή διπολική ροπή του μορίου ως π.χ. $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$, $\text{HC}-\text{Cl}_3$ κλπ. Η μετρουμένη εκ του φάσματος B , είναι πάντοτε ή αντίστοιχούσα (κατά τον όρισμόν (6)) εις την ροπήν αδρανείας (I_B) κατά την περιστροφήν περί άξονα κάθετον επί την διεύθυνσιν της διπολικής

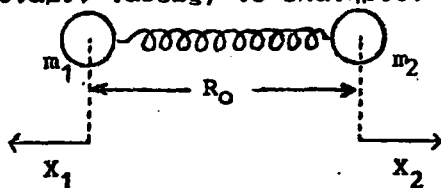


Σχ.3. Στάθμαι περιστροφικής ενεργείας κατά την σχέσιν (5)

ροπής του μορίου. Ής είπομεν δέ εάν τό μόριον δέν έχει μόνιμον διπολικήν ροπήν δέν εμφανίζει περιστροφικόν φάσμα.

Ής είναι εύνόητον εις τά πολυατομικά μόρια μόνη ή μέτρησης τής I_B δέν έπαρκει διά τόν προσδιορισμόν του μήκους καί τής γωνίας όλων τών χημικών δεσμών του μορίου. Συμπληρωματικά δεδομένα αναζητούμεν διά τής μεθόδου τής ίσοτοπικής υποκαταστάσεως.

Δόνησις διατομικού μορίου: Τό μηχανικόν πρότυπον πρός τό όποϊον δυνατόν να προσομοιάσωμεν τό δονούμενον διατομικόν μόριον είναι δύο μάζαι (ίσαι ή άνισοι) συγκρατούμεναι εις ώρισμένην απόστασιν μεταξύ των, R_0 , δι'ένός άβαροϋς έλατηρίου. Ήάν επί του συστήματος αυτού εφαρμόσωμεν δύναμιν τάσεως, τό έλατήριον εκτείνεται



$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad x = x_1 - x_2 = R - R_0$$

Σχ.4 Δόνησις διατομικού μορίου.

κατά x (Σχ.4) καί δι'άντιθέτου δυνάμεως συστέλλεται κατά x . Δεχόμεθα ότι ή δύναμις είναι ανάλογος τής προκαλουμένης παραμορφώσεως (κατά τόν γνωστόν νόμον του Hooke) $F = -kx$, όπου F ή δύναμις έπαναφοράς τών μαζών εις τήν απόστασιν ίσορροπίας R_0 καί $k = \text{σταθ.}$

Μεταβολή του μήκους του δεσμού δύναται να προκληθῆ π.χ. κατά τήν πρόσκρουσιν του μορίου επ'άλλου. Ήν συνεχεία ή δύναμις F θα προκαλέση απλήν αρμονικήν κίνησιν τών μαζών m_1 καί m_2 με τήν αύτήν συχνότητα ν (ανά sec) έξαρτωμένην εκ τής k κατά τήν σχέσηιν

$$\frac{k}{\mu} = 4\pi^2\nu^2 \quad (7)$$

Εις τήν (7) μ είναι ή άνηγμένη μάζα του μορίου (κατά τήν (2)) καί k ή σταθερά ή χαρακτηρίζουσα τήν έλαστικότητα του χημικού δεσμού κατά τόν νόμον του Hooke. Ή σταθερά αύτη, k , ονομάζεται σταθερά δυνάμεως του χημικού δεσμού.

Ανωτέρω τά δύο άτομα του μορίου υπετέθησαν άνόμοια. Ήν τοιοϋτον μόριον χαρακτηρίζεται ως έτεροπυρηνικόν καί γενικώς αναμένεται να έχη μόνιμον διπολικήν ροπήν διότι δέν θα συμπίπτουν τά κέντρα του θετι-

κοῦ καὶ ἀρνητικοῦ φορτίου. Συνεπῶς κατὰ τὴν δόνησιν τοῦ μορίου θά αὐξομειοῦται μέ τὴν ἰδίαν συχνότητα καὶ ἡ διπολικὴ του ροπή. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ μόριον δύναται νὰ ἀπορροφήσῃ ἢ ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν τῆς ἰδίας συχνότητος.

Κατὰ τὴν Κυματομηχανικῆν αἱ στάθμαι ἐνεργείας τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ χαρακτηρίζονται δι' ἑνὸς κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, u , κατὰ τὴν σχέσιν

$$E_u = \left(u + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (8)$$

$$u = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν ($u=0$) ἡ ἐνέργεια τοῦ ταλαντωτοῦ, E_0 , δέν εἶναι μηδέν ἀλλὰ $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ (ἐνέργεια μηδενός). Εἰς τὰς διηγεργμένας καταστάσεις, διὰ $u=1, 2$ κλπ. ἡ ἐνέργεια εἶναι ἀντιστοίχως $E_1 = \frac{3}{2} h\nu$, $E_2 = \frac{5}{2} h\nu$ κ.ο.κ. Δηλ. ἡ διαφορά ἐνεργείας μεταξὺ δύο γειτονικῶν καταστάσεων εἶναι

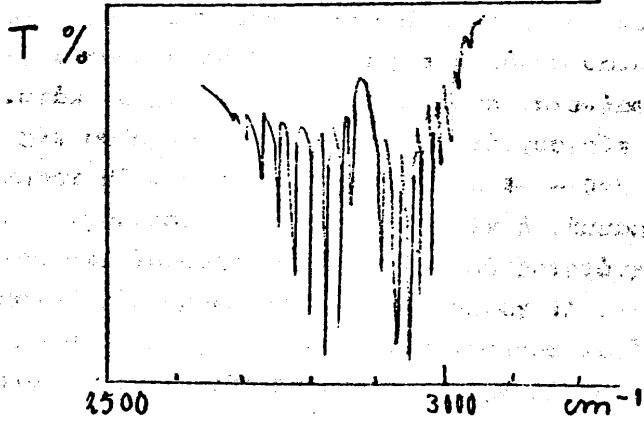
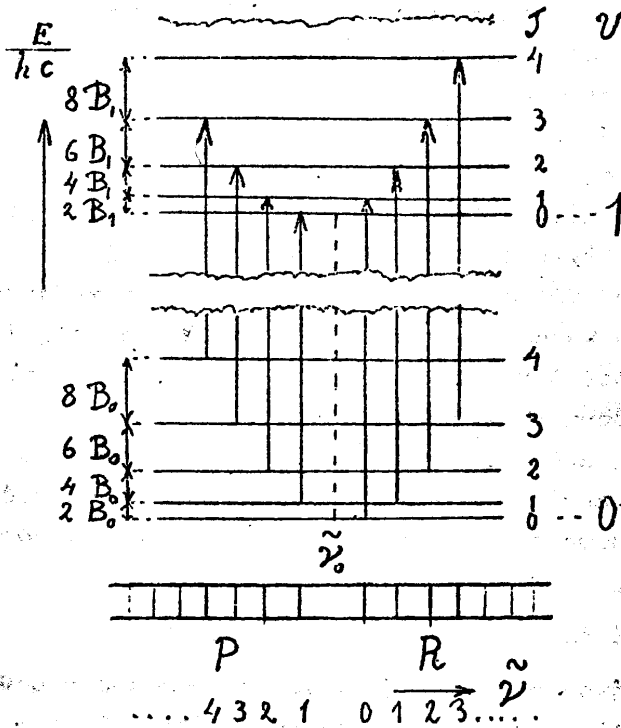
$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu \\ \text{διὰ } \Delta u &= \pm 1 \end{aligned} \quad (9)$$

Διὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ μετὰ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας ὁ κανὼν ἐπιλογῆς εἶναι $\Delta u = \pm 1$ (ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὡς εἶπομεν, ὅτι ἡ δόνησις τοῦ μορίου προκαλεῖ ἁρμονικὴν αὐξομείωσιν τῆς ἠλεκτρικῆς διπολικῆς του ροπῆς).

Εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν σχεδόν ὅλα τὰ μόρια εὐρίσκονται δονητικῶς εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν ($u=0$), ἐλάχιστα δέ μόνον εἰς τὴν διηγεργμένην μέ $u=1$. Ὅθεν ἐάν ἡ οὐσία προσβληθῇ ὑπὸ ὑπερύθρου συνεχοῦς ἀκτινοβολίας θά ἀπορροφήσῃ εἰς τὴν συχνότητα ν , ἴσην μέ τῆς ὀριζομένην ὑπὸ τῆς (9), λόγῳ τῆς διεγέρσεως τῶν μορίων τῆς ἀπὸ $u=0$ εἰς $u=1$. Ἡ ἀπορρόφησις αὕτη θά προκαλέσῃ μίαν ταινίαν εἰς τὸ φάσμα, τὴν ὀνομαζομένην θεμελιώδη. Ὡς τῆς συχνότητος τοῦ κέντρου τῆς καὶ ἐκ τῶν ἀτομικῶν μαζῶν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ κατὰ τὴν (7) ἡ σταθερὰ δυνάμειος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, k .

Περιστροφικὴ ὑψηλὴ δονητικῆς ταινίας. Ὡς ^{εἶπομεν} τὰ μόρια ἑνός ἀερίου εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν εὐρίσκονται ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν. Δύναται ὁμοίως νὰ ἔχουν περιστροφικὴν ἐνέργειαν (κατὰ τὴν (5)) διὰ τιμὰς τοῦ J μέχρι 10-20 ἢ καὶ ἀκόμη μεγαλυτέρας. Εἰς τὸ σχῆμα 5 δεικνύονται παραστατικῶς δύο στάθμαι δονητικῆς ἐνεργείας μέ $u=1$ (ἄνω) καὶ $u=0$ (μέσον). Διὰ τὴν δονητικῶς θεμελιώδη κατάστασιν ($u=0$) δεικνύονται ὀλίγαι στάθμαι περιστροφικῆς ἐνεργείας (μέ $J=0$ ἕως 4).





Σχ. 5 Δονητική ταινία με περιστροφική ύψην.



Ἡ ἐνεργεία των δίδεται ὑπό τῆς (5), ἡ δέ διαφορά ἐνεργείας μεταξύ δύο διαδοχικῶν σταθμῶν φαίνεται εἰς τό σχ.5 ἀριστερά. Ἡ περιστροφική σταθερά B_0 ἀντιστοιχεῖ, κατά τήν (6), εἰς τήν ροπὴν ἀδρανείας τῆς δονητικῶς θεμελιώδους καταστάσεως.

Διὰ τῆς ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας δυνάμεθα νά διεγείρομεν τὰ μόρια ἐνός ἐτεροπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου εἰς τήν δονητικῶν πρώτην διηγεμένην κατάστασιν, $u=1$. Ἐπί πλέον ὅμως τῆς δονητικῆς ἐνεργείας, τὰ μόρια δύνανται νά ἔχουν καί περιστροφικήν τοιαύτην. Εἰς τήν στάθμην μέ $u=1$ καί $J=0$ τό μόριον ἔχει μόνον δονητικὴν ἐνέργειαν. Εἰς τὰς ἀνωτέρας αὐτῆς (σχ.5) ἔχει ἐπί πλέον καί περιστροφικήν.

Αἱ διαφοραὶ μεταξύ τῶν σταθμῶν περιστροφικῆς ἐνεργείας εἰς τήν δονητικῶς διηγεμένην κατάστασιν ἔχουν γενικῶς ὡς καί εἰς τήν θεμελιώδη, μέ τήν διαφορὰν ὅτι ἡ περιστροφικὴ σταθερά B_1 συνδέεται μέ τήν ροπὴν ἀδρανείας τῆς δονητικῶς διηγεμένης καταστάσεως.

Ἡ B_1 εἶναι γενικῶς μικρότερα τῆς B_0 . Εἰς τήν παρούσαν ὅμως δοκῆσιν θά τὰς θεωρήσωμεν ὡς περίπου ἴσας, $B_1 \approx B_0 = B$, χάριν ἀπλουστεύσεως.

Διὰ τό φάσμα ἀπορροφῆσεως ἐξακολουθοῦν νά ἰσχύουν οἱ δύο ἀναφερθέντες κανόνες ἐπιλογῆς

$$\Delta u = \pm 1 \quad \text{καί} \quad \Delta J = \pm 1 \quad (10)$$

Ἐπ' αὐτάς τὰς συνθήκας ἡ δονητικὴ ταινία ἀπορροφῆσεως $u=0 \rightarrow u=1$, θά συνίσταται ἐκ πολλῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἐκάστη τῶν ὁποίων θά ἀντιστοιχῆ εἰς διέγερσιν τοῦ μορίου ἀπό μιᾶς περιστροφικῆς στάθμης τῆς καταστάσεως $u=0$, εἰς μίαν στάθμην τῆς $u=1$ μέ J κατά μονάδα μεγαλύτερον ἢ μικρότερον. Τοῦτο φαίνεται παραστατικῶς εἰς τό σχ.5, κάτω.

Ἡ κεντρικὴ γραμμὴ εἰς συχνότητα ν_0 , ὡς ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν ἀπηγορευμένην μετάβασιν $J=0 \rightarrow J=0$, δέν ἐμφανίζεται. Ἡ γραμμὴ αὕτη ὀνομάζεται μηδενικὴ γραμμὴ, ἢ κέντρον ἢ ἀρχὴ τῆς ταινίας.

Εἰς ὑψηλότερας συχνότητας ἐμφανίζονται αἱ γραμμαὶ τῶν μεταβάσεων κατά τὰς ὁποίας $\Delta J = +1$. Αἱ γραμμαὶ αὗται ἀποτελοῦν τὸν λεγόμενον κλάδον R τῆς ταινίας. Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ συχνότης τῆς γραμμῆς R_0 εἶναι κατά $2B \text{ cm}^{-1}$ μεγαλύτερα τῆς ν_0 . Ἡ συχνότης τῆς R_1 εἶναι κατά $4B - 2B = 2B$ μεγαλύτερα τῆς R_0 κ.ο.κ.

Ἀντιστοιχῶς αἱ γραμμαὶ τῶν μεταβάσεων μέ $\Delta J = -1$ ἐμφανίζονται εἰς συχνότητας χαμηλότερας τῆς ν_0 καί ἀποτελοῦν τὸν P κλάδον τῆς ταινίας. Εἶναι προφανές ὅτι καί αὗται ἀπέχουν μεταξύ των κατά $2B$, ἡ δέ διαφορά μεταξύ τῶν γραμμῶν P_1 καί R_0 ἐκατέρωθεν τοῦ κέντρον τῆς ταινίας εἶναι $4B \text{ cm}^{-1}$.



Οδηγία εργασίας

Λάβετε την δονητική ταινία ενός έτεροπυρηνικού διατομικού μορίου εις αέριον κατάσταση, δι' όργανου (IR) όσον τό δυνατόν μεγαλύτερας διαχωριστικής ικανότητας.

Δοκιμάσατε διαφόρους συνδυασμούς εύρους σχισμής, ταχύτητος σαρώσεως και συγκεντρώσεως, έως ότου επιτύχετε τά καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

Έκ τής συχνότητας του κέντρου τής ταινίας υπολογίσατε τήν σταθεράν δυνάμεως του χημικού δεσμού.

Έφ όσον ή επιτευχθεΐσα περιστροφική ύφή τό επιτρέπει χαρακτηρίσατε διά τών συμβόλων $R_0, R_1, R_2 \dots$ και $P_1, P_2, P_3 \dots$ τās διακρινομένας περιστροφικής γραμμάς τών δύο κλάδων P και R.

Έκτιμήσατε κατά τό δυνατόν ακριβέστερον τήν περιστροφικήν σταθεράν B του μορίου και έξ αυτής τό μήκος του δεσμού.

Έκ τής σχετικής έντάσεως τών περιστροφικών γραμμών συμπεράνατε ποία έκ τών περιστροφικών καταστάσεων του μορίου (εις τήν δονητικώς θεμελιώδη) έχει τόν μεγαλύτερον πληθυσμόν.



96. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Ἡ φασματοφωτομετρία ὑπεριώδους - ὄρατοῦ εἶναι μία εὐρύτατα χρησιμοποιουμένη φυσική μέθοδος, διὰ τῆς ὁποίας ἐπιλύομεν διάφορα χημικά προβλήματα. Ἡ ἐπίλυσις τῶν προβλημάτων τούτων στηρίζεται εἰς τὴν μελέτην τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτός (ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας), ὅταν τοῦτο διέρχεται διὰ μέσου μιᾶς οὐσίας. Ἡ ἀπορρόφηση τοῦ φωτός εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην (ὑπεριώδες - ὄρατόν) ὀφείλεται εἰς διεγέρσεις τῶν ἠλεκτρονίων σθένους, τὰ ὅποια μεταπίπτουν εἰς διαφορετικὴν ἠλεκτρονικὴν κατάστασιν (δεσμική - ἀντιδεσμική καὶ ἀντιστρόφως), χωρὶς ὅμως νὰ ἐπέρχεται καὶ ἀλλαγὴ τῆς ἠλεκτρονικῆς στοιβάδος αὐτῶν.

Οὕτω, λοιπόν, ἐκ μετρήσεων τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀπορροφουμένου φωτός δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν τὴν ὑπαρξιν μιᾶς χρωμοφόρου ὁμάδος (C=O, C=C, C=N, N=O, N=N κ. ἄ.), ἢ νὰ εὕρωμεν τὸν ἐμπειρικὸν τύπον ἑνὸς συμπλόκου. Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ προσδιορίσωμεν τὸν βαθμὸν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν, τὴν ἄγνωστον συγκέντρωσιν ἑνὸς ἐγχρώμου διαλύματος καὶ νὰ μελετήσωμεν τὴν κινητικὴν διαφόρων ἀντιδράσεων.

Ἐάν εἰς μὲν τὸν ἄξονα τῶν τεταγμένων ἑνὸς διαγράμματος θέσωμεν τὰς ἀπορροφήσεις τοῦ φωτός, ὅταν τοῦτο διέρχεται διὰ μιᾶς οὐσίας σταθεροῦ πάχους στοιβάδος καὶ σταθερᾶς συγκεντρώσεως, ἐφ' ὅσον πρόκειται διὰ διάλυμα, εἰς δὲ τὸν ἄξονα τῶν τεταγμένων τὰς τιμὰς τοῦ μήκους κύματος, τότε διὰ μίαν θέσιν τοῦ μήκους κύματος, λ_{max} , ἔχομεν ἕν μέγιστον ἀπορροφῆσεως. Αἱ μετρήσεις τῆς ἐντάσεως τοῦ ἀπορροφουμένου φωτός, διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν ἀνωτέρω προβλημάτων, δεόν νὰ γίνωνται εἰς τὸ λ_{max} .

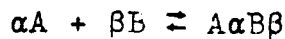
Εἰς τὴν παρούσαν ἄσκησιν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν εὕρεσιν τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου ἑνὸς συμπλόκου καὶ ἐν συνεχείᾳ θὰ διαπιστώσωμεν ἐάν τὸ σύμπλοκον τοῦτο ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τοῦ Beer.



ΕΜΠΕΙΡΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

Κατά την μέθεσον Job όταν αναμιγνύομεν ίσομοριακά διαλύματα δύο ούσιων, αί όποϊαι σχηματίζουν ένα σύμπλοκον, τότε ή μεγαλύτερα ποσότης τοῦ συμπλόκου σχηματίζεται εἰς τήν περίπτωσιν ἐκείνην, κατά τήν όποϊαν οἱ ὄγκοι τῶν μιγνυομένων διαλυμάτων εἶναι ανάλογοι πρός τόν ἀριθμόν τῶν μορίων τῶν ούσιῶν των, ὑπό τόν όποϊον αὔται ὑπεισέρχονται εἰς τόν ἐμπειρικόν τύπον τοῦ συμπλόκου.

Ἐάν Α καί Β εἶναι αἱ δύο ούσαι καί ΑαΒβ τό σχηματιζόμενον σύμπλοκον, τότε διά τήν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας θά ἔχωμεν:



Συμφώνως πρός τά ἀνωτέρω ή μεγαλύτερα ποσότης τοῦ συμπλόκου θά σχηματισθῆ όταν αναμίξωμεν α ὄγκους τῆς Α ούσιᾶς μέ β ὄγκους τῆς Β.

Ἡ ἀναλογία μορίων, ὑπό τήν όποϊαν ἐκάστη ούσία ὑπεισέρχεται εἰς τόν τύπον τοῦ συμπλόκου, εἶναι σχέσις ἀπλῶν ἀκεραίων ἀριθμῶν. Δυνάμεθα συνεπῶς, διά παράσκευῆς μικροῦ σχετικῶς ἀριθμοῦ μιγμάτων ἐκ τῶν ἰσομοριακῶν διαλυμάτων τῶν δύο ούσιῶν, νά ἐπιτύχωμεν τήν ἀναλογίαν ταύτην. Αἱ τιμαί τοῦ κατωτέρου πίνακος δεικνύουν σαφῶς κατά ποῖον τρόπον συνδυάζονται οἱ ὄγκοι τῶν ἰσομοριακῶν διαλυμάτων τῶν δύο ούσιῶν πρός παρασκευῆν τῶν ἀπαιτουμένων μιγμάτων.

α/α	A εἰς cm ³	B εἰς cm ³	α/α	A εἰς cm ³	B εἰς cm ³
1	0	10	7	6	4
2	1	9	8	7	3
3	2	8	9	8	2
4	3	7	10	9	1
5	4	6	11	10	0
6	5	5			

Ἐφ' ὅσον τό σχηματιζόμενον σύμπλοκον ἀπορροφᾷ εἰς τήν περιοχὴν ὑπεριώδους-όρατοῦ, τότε μετρῶμεν εἰς τό λ ~~μέτρον~~ τήν



έντασιν, τοῦ ἀπορροφουμένου φωτός διὰ τὰ παρασκευασθέντα μίγματα τοῦ πίνακος καί βλέπομεν εἰς ποῖον ἐκ τῶν μιγμάτων ἔχομεν τήν μεγίστην ἀπορρόφησιν. Ἐπειδή δέ ἀπορρόφησις καί συγκέντρωσις εἶναι ποσά ἀνάλογα, τοῦτο σημαίνει ὅτι εἰς τό μίγμα μεγίστης ἀπορροφήσεως ἔχομεν τήν μεγαλυτέραν ποσότητα τοῦ συμπλόκου. Συνεπῶς, ἡ ἀναλογία τῶν μορίων τῶν οὐσιῶν εἰς τό σύμπλοκον θά εἶναι ὡς ἡ ἀναλογία τῶν ὀγκῶν των εἰς τό μίγμα μεγίστης ἀπορροφήσεως.

Ν Ο Μ Ο Σ - Τ Ο Υ - Β Ε Ε R

Ἡ μαθηματική ἔκφρασις τοῦ νόμου τούτου εἶναι:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C d} \quad (1)$$

Διὰ λογαριθμώσεως τῆς σχέσεως ταύτης λαμβάνομεν:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon C d \quad (2)$$

ὅπου I καί I_0 αἱ έντάσεις τοῦ διερχομένου (I) καί προσπίπτοντος (I_0) ἐπὶ τινος διαλύματος μονοχρωματικοῦ φωτός, d τό πάχος τῆς στοιβάδος τοῦ διαλύματος, C ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος καί ϵ μία σταθερά δι' ὠρισμένον μῆκος κύματος, καλουμένη μοριακός συντελεστής ἀποσβέσεως.

Τό πηλίκον I/I_0 καλεῖται διαπερατότης ἐπὶ τοῖς % καί συμβολίζεται διὰ τοῦ T , ἐνῶ ὁ λογάριθμος τοῦ ἀντιστρόφου τῆς διαπερατότητος, $-\log I/I_0$, καλεῖται ὀπτική πυκνότης ἢ ἀπορροφητικότης καί συμβολίζεται διὰ τοῦ D .

Συνεπῶς ἡ (2) γίνεται:

$$D = \epsilon C d$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης φαίνεται, ὅτι ἡ ὀπτική πυκνότης ἐνός διαλύματος, διὰ δεδομένον πάχος στοιβάδος καί ὠρισμένον μῆκος κύματος, εἶναι γραμμική συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος.

Συνεπῶς, ἐάν ἡ καμπύλη ὀπτικῆς πυκνότητος - συγκεντρώσεως ἐνός διαλύματος εἶναι εὐθεῖα γραμμή, τότε ἡ ἐν διαλύσει οὐσία ἀκολουθῆ τόν νόμον τοῦ Beer. Ἡ καμπύλη αὕτη βαθμολογίας δύναται νά χρησιμοποιηθῆ ἐν συνεχείᾳ διὰ τόν ποσο-



τικόν προσδιορισμόν άγνώστων διαλυμάτων.

Π Ε Ι Ρ Α Μ Α Τ Ι Κ Ο Ν - Μ Ε Ρ Ο Σ

I. Μελέτη συμπλόκου μεταξύ σαλικυλικού όξεός και ίόντων Fe^{+++}

Τό εύνοϊκώτερον pH διά τήν σταθερότητα τοῦ συμπλόκου τούτου εἶναι 2,6 - 2,8. Τοῦτο ἐπιτυγχάνομεν, ἐάν παρασκευάσωμεν πολύ ἀραιά διαλύματα οὐσιῶν καί μάλιστα ὄχι δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος ἀλλά διά N/500 HCl.

Ἀ ν τ ι δ ρ α σ τ ῆ ρ ι α

Παρασκευάζομεν, λοιπόν, διάλυμα 500 cm³ C₆H₄(OH)COOH 10⁻³ M (0,069 gr στερεοῦ σαλικυλικού όξεός διαλύομεν εἰς ὀλίγον N/500 HCl καί ἀραιώνομεν ἕως τά 500 cm³ διά τοῦ αὐτοῦ διαλύματος HCl). Ἐπίσης παρασκευάζομεν ἰσομοριακόν διάλυμα 500 ml στυπτηρίας μετά σιδήρου καί ἀμμωνίου, τό ὁποῖον περιέχει 10⁻³ gr. ἰόντα Fe^{+++} (0,241 gr στυπτηρίας διαλύομεν εἰς N/500 HCl καί ἀραιώνομεν ἕως τά 500 cm³). Ἐπειδή τό διάλυμα τῆς στυπτηρίας ὑδρολύεται κατά τήν παραμονήν, διά τοῦτο πρέπει νά εἶναι πάντα πρόσφατα παρασκευασμένον.

1. Συνολικόν φάσμα ἀπορροφήσεως.

Ἐκ τοῦ διαλύματος τῆς στυπτηρίας λαμβάνομεν 5 ml, ἀραιώνομεν ἕως τά 10 cm³ καί προσθέτομεν περίσσειαν στερεοῦ σαλικυλικού όξεός, διά νά μετατρέψωμεν ὀλόκληρον τήν ποσότητα τοῦ Fe^{+++} εἰς σύμπλοκον. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος τούτου εἶναι 0,5 · 10⁻³ gr. ἰόντα Fe^{+++} . Διά τό σύμπλοκον τοῦτο λαμβάνομεν τό συνολικόν φάσμα ἀπορροφήσεως καί εὐρίσκομεν τό λ_{max}, εἰς τό ὁποῖον πρέπει νά γίνουσι αἱ μετρήσεις τῶν παρακάτω σκελῶν τοῦ πειράματος. Τάς μετρήσεις, δηλαδή τήν % διαπερατότητα συναρτήσῃ τοῦ μήκους κύματος παρέχομεν ἀντιστοιχῶς εἰς τόν πίνακα 1 καί διάγραμμα 1.

2. Προσδιορισμός τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου.

Ἐξ ἐκάστου διαλύματος πληροῦμεν μίαν προχοῖδα καί ἐν συνεχείᾳ παρασκευάζομεν μίαν σειράν μιγμάτων, τήν ἀναλογία τῶν ὁποίων ὡς καί τάς μετρήσεις τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος, D,



είς τό λ_{\max} , παρέχομεν είς τόν πίνακα 2, τήν δέ D συναρτήσει τῶν cm^3 τῶν διαλυμάτων είς τό διάγραμμα 2.

3. Ἐφαρμογή τοῦ νόμου τοῦ Beer

Ἐκ τοῦ ἀρχικοῦ διαλύματος τῆς στυπτηρίας παρασκευάζομεν διαλύματα τῶν 10 cm^3 , συγκεντρώσεων $0,75 \cdot 10^{-3}$, $0,5 \cdot 10^{-3}$, $0,25 \cdot 10^{-3}$, καί $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Διά τήν παρασκευήν τούτων ἔχομεν ὑπ' ὄψιν τήν γνωστήν σχέσιν $M_1 V_1 = M_2 V_2$. Ἐντός τῶν διαλυμάτων τούτων, ὡς καί είς 10 cm^3 τοῦ ἀρχικοῦ, δηλ. τό 10^{-3} M , προσθέτομεν περίσσειαν στερεοῦ σαλικυλικοῦ ὀξέος, διάνά μετατρέψωμεν τόν Fe^{+++} ἐξ ὀλοκληροῦ είς σύμπλοκον. Τάς μετρήσεις, ὡς καί τήν μεταβολήν τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μετά τῆς συγκεντρώσεως δεικνύομεν είς τόν πίνακα 3 καί τό διάγραμμα 3. Τό διάγραμμα χρησιμοποιοῦμεν διά τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν Fe^{+++} είς ἄγνωστον δείγμα.

II. Σύμπλοκον μεταξύ Fe^{+++} καί SCN^-

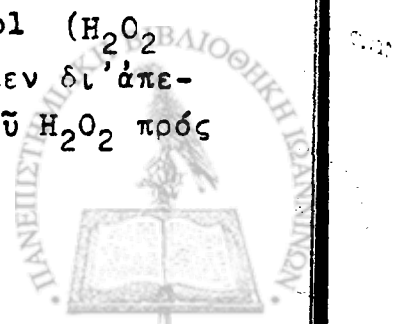
Είς ὄξινον διά HNO_3 διάλυμα ὁ τρισθενῆς σίδηρος μετά τῶν θειοκυανικῶν ἰόντων σχηματίζει ἕν εὐδιάλυτον σύμπλοκον χαρακτηριστικοῦ ἐντόνως ἐρυθροῦ χρώματος. Πρός σχηματισμόν τοῦ συμπλόκου τούτου ἀναμιγνύομεν διαλύματα θειϊκοῦ τρισθενοῦς σιδήρου καί θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου (NH_4SCN) ἢ καλίου (KSCN).

Ἀ ν τ ι ὀ ρ ε σ τ ῆ ρ ε ι ε

Νιτρικόν ὄξύ (1:1). Είς 240 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος προσθέτομεν 250 ml πυκνοῦ ἀναλυτικῶς καθαροῦ HNO_3 .

Διά τήν παρασκευήν προτύπων διαλυμάτων σιδήρου ζυγίζομεν τήν ἀπαιτουμένην ποσότητα ἄλατος τοῦ Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ἐπειδή τό ἄλας τοῦτο εἶναι σταθερόν είς τήν ἀτμόσφαιραν καί δι' ἀνακρουσταλλώσεων δύναται νά ἄληθῆ λίαν καθαρόν ($1 \text{ mol} = 392,148 \text{ gr}$ περιέχει $55,847 \text{ gr}$ σιδήρου). Ἐν αὐτῷ ὅμως ὁ σίδηρος περιέχεται ὡς δισθενῆς. Ἐάν θέλωμεν διαλύματα τρισθενοῦς Fe^{+++} ὀξειδοῦμεν τά διαλύματα τοῦ Fe^{++} δι' ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου.

Διάλυμα H_2O_2 3%. Μεταφέρομεν 10 ml perhydrol (H_2O_2 30%) είς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 ml καί ἀραιοῦμεν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς. Τά διαλύματα τοῦ H_2O_2 πρὸς



ἀποφυγήν ταχείας δισπάσεώς των φυλάσσονται ἐντός σκοτεινῶν
φιαλῶν καί εἰς μέρος δροσερόν.

Α διάλυμα σιδήρου. Ἐντός ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 1000
ml φέρομεν 3,512 gr ἄλατος τοῦ Mohr (0,5 gr Fe) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot$
 $6\text{H}_2\text{O}$. Προσθέτομεν 20 ml HNO_3 (1:1) διαλύομεν, συμπληρώνομεν
μέχρι τῆς χαραγῆς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καί ἀναμιγνύομεν πλή-
ρως.

Β διάλυμα σιδήρου. Ἐκ τοῦ Α διαλύματος εἰσάγομεν ἐντός ὀγκο-
μετρικῆς φιάλης τῶν 100 ml 20 ml, ἀραιώνομεν ἕως τὴν χαραγὴν
δι' ἀπεσταγμένου H_2O καί ἀναμιγνύομεν πλήρως. (1 ml = 0,1 mgr
 Fe^{+++}).

Α διάλυμα θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου. Ἐντός ὀγκομετρικῆς
φιάλης τῶν 500 ml φέρομεν 57 gr NH_4SCN , διαλύομεν δι' ἀπεσταγ-
μένου ὕδατος, ἀραιώνομεν ἕως τὴν χαραγὴν καί ἀναμιγνύομεν πλή-
ρως.

Β διάλυμα θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου. Φέρομεν 0,76 gr στερεοῦ NH_4SCN
ἐντός ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 1000 ml, διαλύομεν δι' ἀπεσταγμέ-
νου ὕδατος, ἀραιώνομεν καί ἀνακατεύομεν.

1. Συνολικὸν φάσμα ἀπορροφήσεως.

Φέρομεν 28 ml ἐκ τοῦ Α διαλύματος σιδήρου ἐντός ὀγκο-
μετρικῆς φιάλης τῶν 100 ml. Προσθέτομεν 5 ml HNO_3 (1:1), 0,5 ml
 H_2O_2 3%, ἀραιώνομεν δι' ὕδατος ἕως τὴν χαραγὴν καί ἀναμιγνύο-
μεν. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος τούτου εἶναι $2,5 \cdot 10^{-3}$
gr ἰόντα Fe^{+++} . (α διάλυμα).

Εἰς ἑτέραν ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 ml φέρομεν 25
ml ἐκ τοῦ Β διαλύματος NH_4SCN , ἀραιώνομεν δι' ὕδατος ἕως τὴν χα-
ραγὴν καί ἀνακατεύομεν καλῶς. Τὸ διάλυμα τοῦτο εἶναι $2,5 \cdot 10^{-3}$
M. (β διάλυμα).

Ἐκ τῶν ἰσομοριακῶν τούτων διαλυμάτων ἀναμιγνύομεν κα-
λῶς 6 ml τοῦ α μετὰ 4 ml τοῦ β καί λαμβάνομεν τὸ συνολικὸν φά-
σμα ἀπορροφήσεως. Λαμβάνομεν τοιοῦτοτρόπως τὸ λmax, εἰς τὸ ὁποῖ-
ον θά ἐργασθῶμεν εἰς τὰ ἐπόμενα δύο σκέλη τοῦ πειράματος. Ὁ πί-
ναξ 4 δεικνύει τὰς τιμὰς τῆς % διαπερατότητος διὰ τὰ ἀντίστοιχα
μήκη κύματος, ἐνῶ τὸ διάγραμμα 4 τὴν ἐπὶ τοῖς % διαπερατότητα
συναρτήσῃ τοῦ λ.



2. Προσδιορισμός του εμπειρικού τύπου.

Έκ τῶν α καὶ β ἰσομοριακῶν διαλυμάτων τοῦ 1 παρασκευάζομεν μίαν σειράν μιγμάτων, τὰς D τῶν ὁποίων δεικνύομεν εἰς τὸν πίνακα 5. Τὴν μεταβολὴν D - ml τῶν διαλυμάτων ἐκάστου μίγματος παρέχομεν εἰς τὸ διάγραμμα 5.

3. Ἐφαρμογὴ τοῦ Νόμου τοῦ Beer.

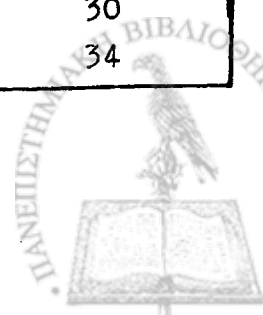
Ἐκ τοῦ B διαλύματος σιδήρου φέρομεν ἐντὸς ἕξι ὀγκομετρικῶν φιαλῶν τῶν 100 ml 0,5, 1, 2, 3, 4, καὶ 5 ml ἀντιστοίχως. Εἰς ἐκάστην φιάλην προσθέτομεν 5 ml HNO_3 (1:1), 50 ml ἀπεσταγμένου H_2O , 0,5 ml H_2O_2 3%, 20 ml ἐκ τοῦ A διαλύματος τοῦ θειοκυανικοῦ ἀμμωνίου, ἀραιώνομεν δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος ἕως τὴν χαραγὴν καὶ ἀναμιγνύομεν καλῶς.

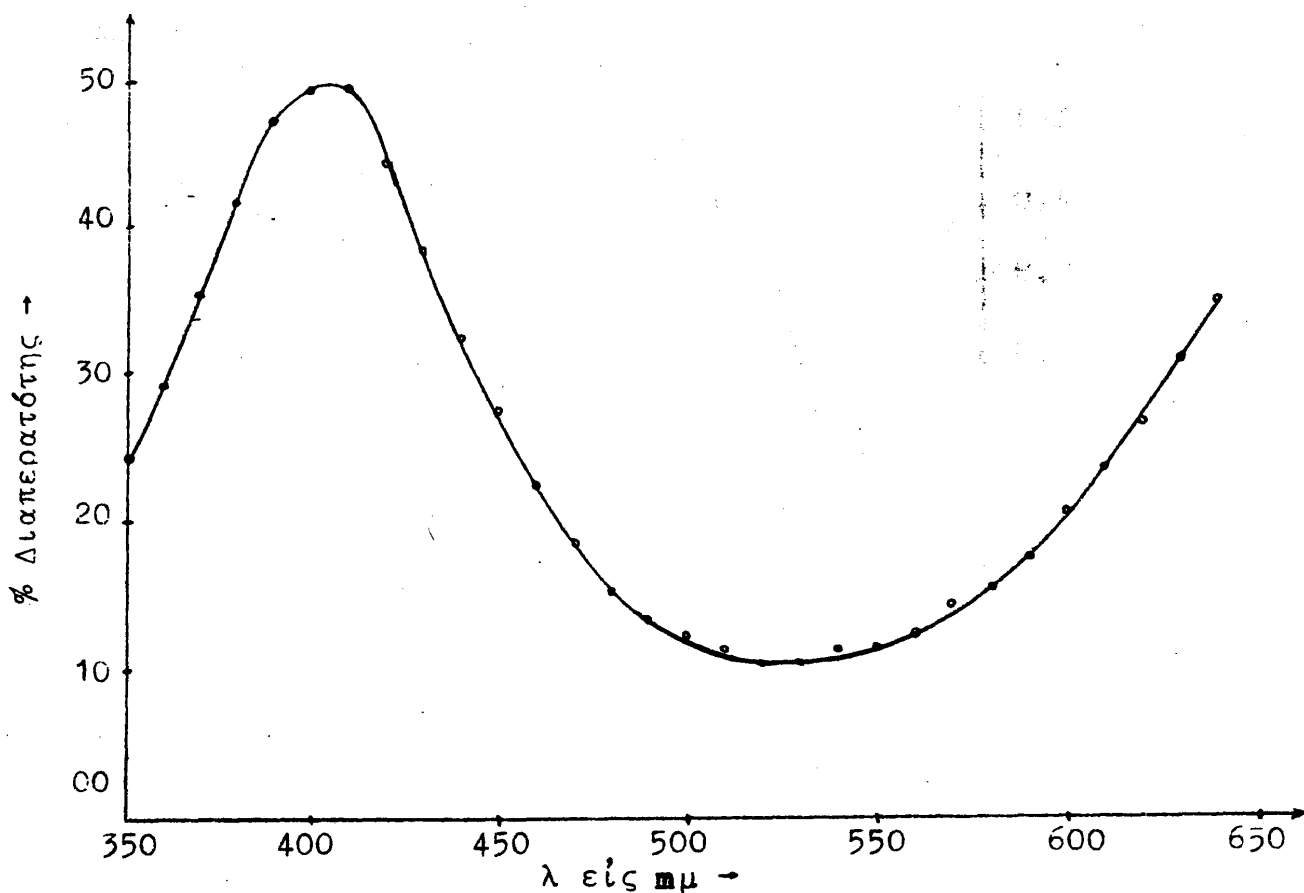
Ἀμέσως μετὰ λαμβάνομεν τὰς μετρήσεις τῆς D, τὰς ὁποίας διὰ τὰς ἀντιστοίχους συγκεντρώσεις Fe^{3+} παρέχομεν εἰς τὸν πίνακα 6. Εἰς τὸ διάγραμμα 6 παρέχομεν τὴν καμπύλην τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μετὰ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ Fe^{+++} εἰς ἑκατὸν ml διαλύματος.

Ἐν τέλει τῇ βοήθειᾳ τῆς καμπύλης αὐτῆς προσδιορίζομεν τὴν συκέντρωσιν ἀγνώστου διαλύματος σιδήρου.

Π Ι Ν Α Κ Ε 1.

λ εἰς μμ	% Διαπερατότης	λ εἰς μμ	% Διαπερατότης	λ εἰς μμ	% Διαπερατότης
350	24	450	27	550	11
360	29	460	22	560	12
370	35	470	18	570	14
380	43	480	15	580	15
390	47	490	13	590	17
400	49	500	12	600	20
410	49	510	11	610	23
420	44	520	10	620	26
430	38	530	10	630	30
440	32	540	11	640	34





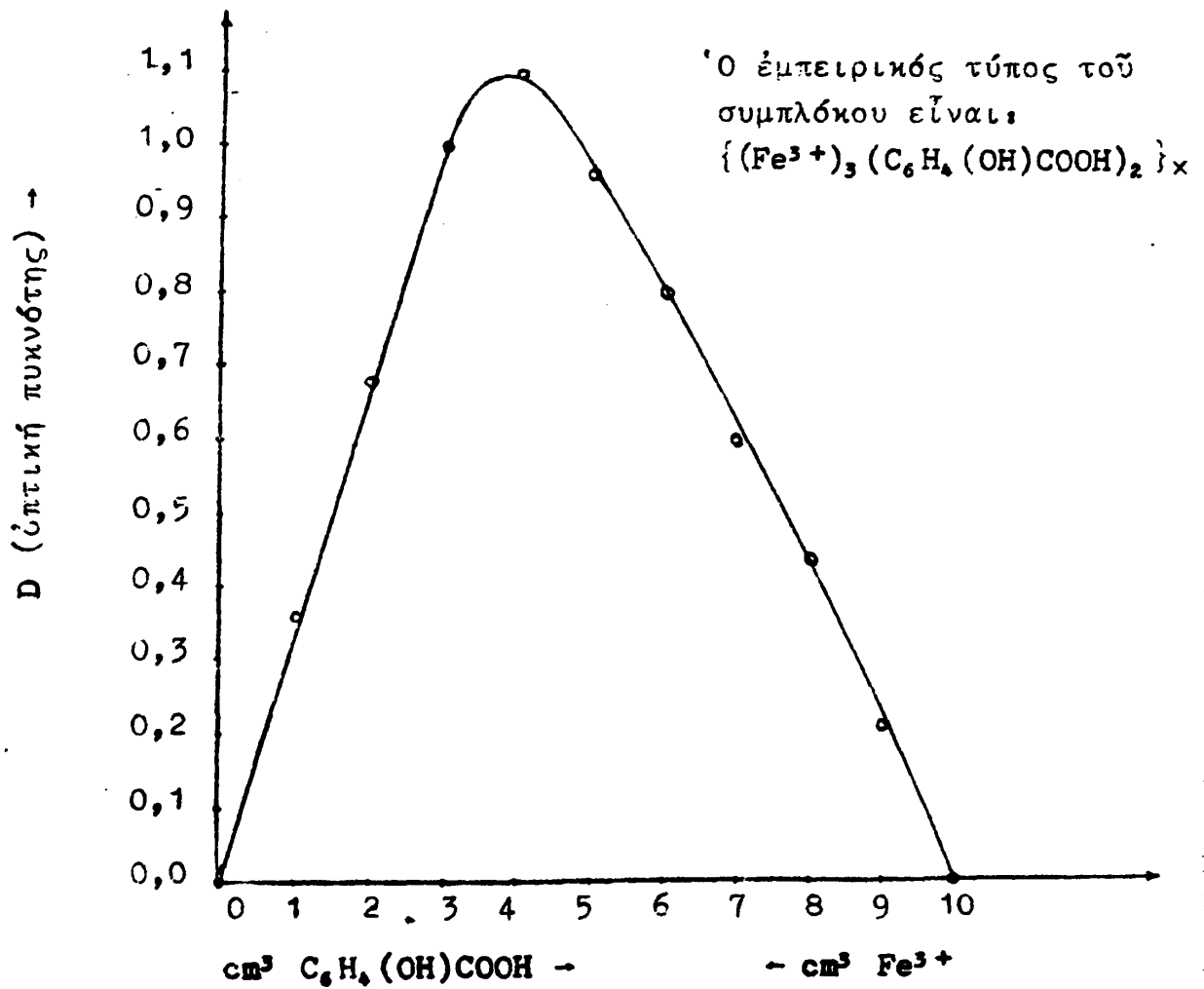
Δ Ι Α Γ Ρ Α Μ Μ Α 1.

Συνολικόν φάσμα άπορροφήσεως τοῦ συμπλόκου σαλικυλικοῦ ὀξέος - στυπτηρίας μετά σιδήρου καί άμμωνίας, συγκεντρώσεως $0,5 \times 10^{-3}$ γραμμοϊόντων Fe^{3+} , εἰς τό διάλυμα τοῦ ὁποῦ προσετέθη περίσσεια στερεοῦ $C_6H_4(OH)COOH$. ($d = 1 \text{ cm}$)

Π Ι Ν Α Ε 2.

ml $C_6H_4(OH)COOH$ $C=1 \times 10^{-3} \text{ M}$	ml Fe^{3+} $C=1 \times 10^{-3}$ gram-ions	% Διαπερατότης	D
0	10	100,0	0,00
1	9	43,5	0,36
2	8	21,0	0,68
3	7	10,0	1,00
4	6	8,0	1,10
5	5	11,0	0,96
6	4	16,0	0,80
7	3	25,0	0,60
8	2	38,0	0,44
9	1	62,0	0,21
10	0	100,0	0,00





Δ Ι Α Γ Ρ Α Μ Μ Α 2.

Διάγραμμα εύρεσεως του έμπειρικού τύπου του συμπλόκου, τό όποϊον προκύπτει δι' άναμίξεως διαλύματος $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH})\text{COOH}$ συγκεντρώσεως 10^{-3} M μετά τοιούτου στυπτηρίας μετά σιδήρου καί άμμωνίας συγκεντρώσεως $10^{-3} \text{ gram-ions Fe}^{3+}$.
 ($d = 1 \text{ cm}$)

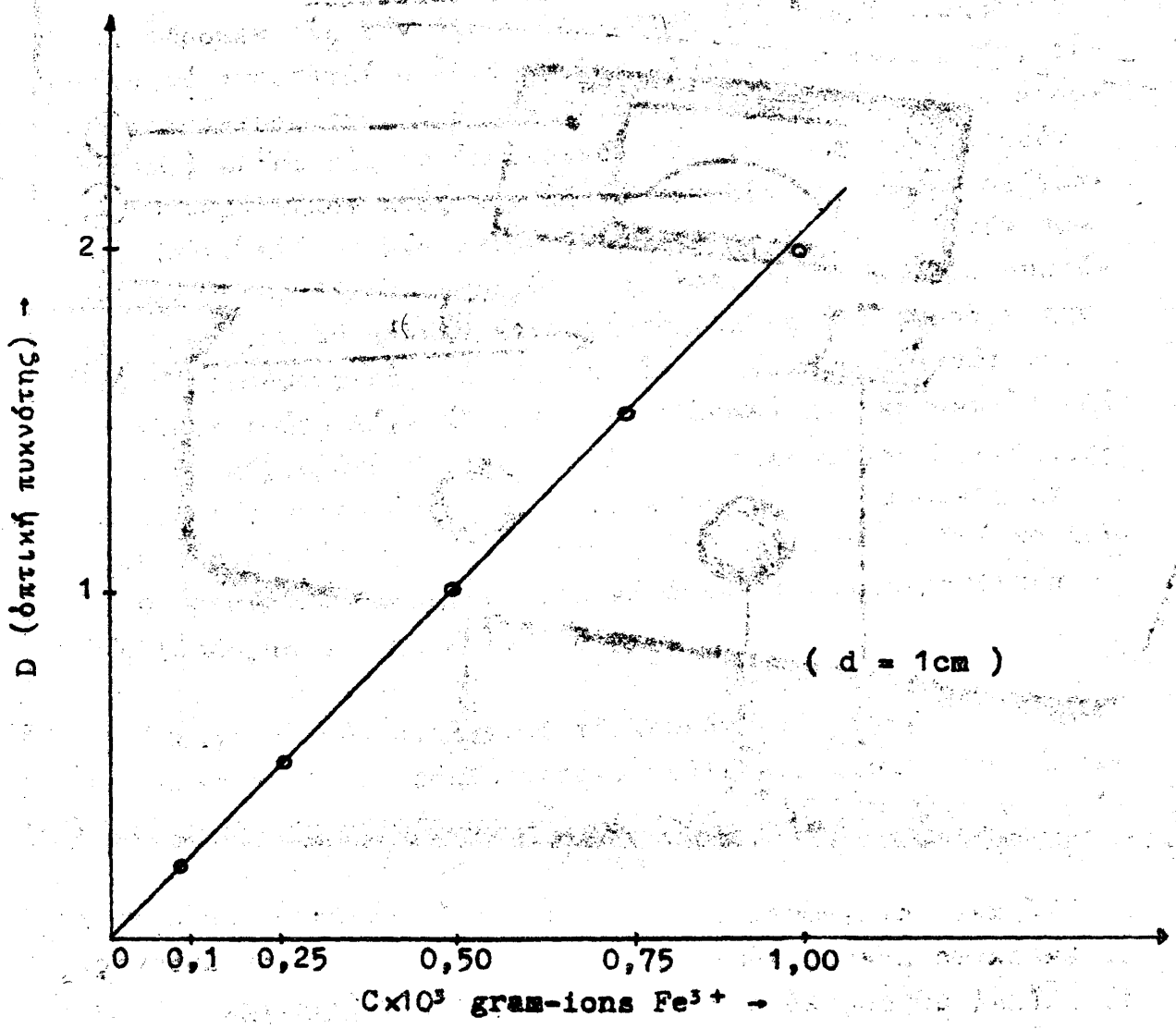
Π Ι Ν Α Ε 3.

Συγκέντρωση $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ὀπτική Πυκνότης D
$0,10 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,20
$0,25 \times 10^{-3} \text{ M}$	0,50
$0,50 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,00
$0,75 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,58
$1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$	1,98

$\lambda = 525 \text{ m}\mu \quad d = 1 \text{ cm}$



17-59



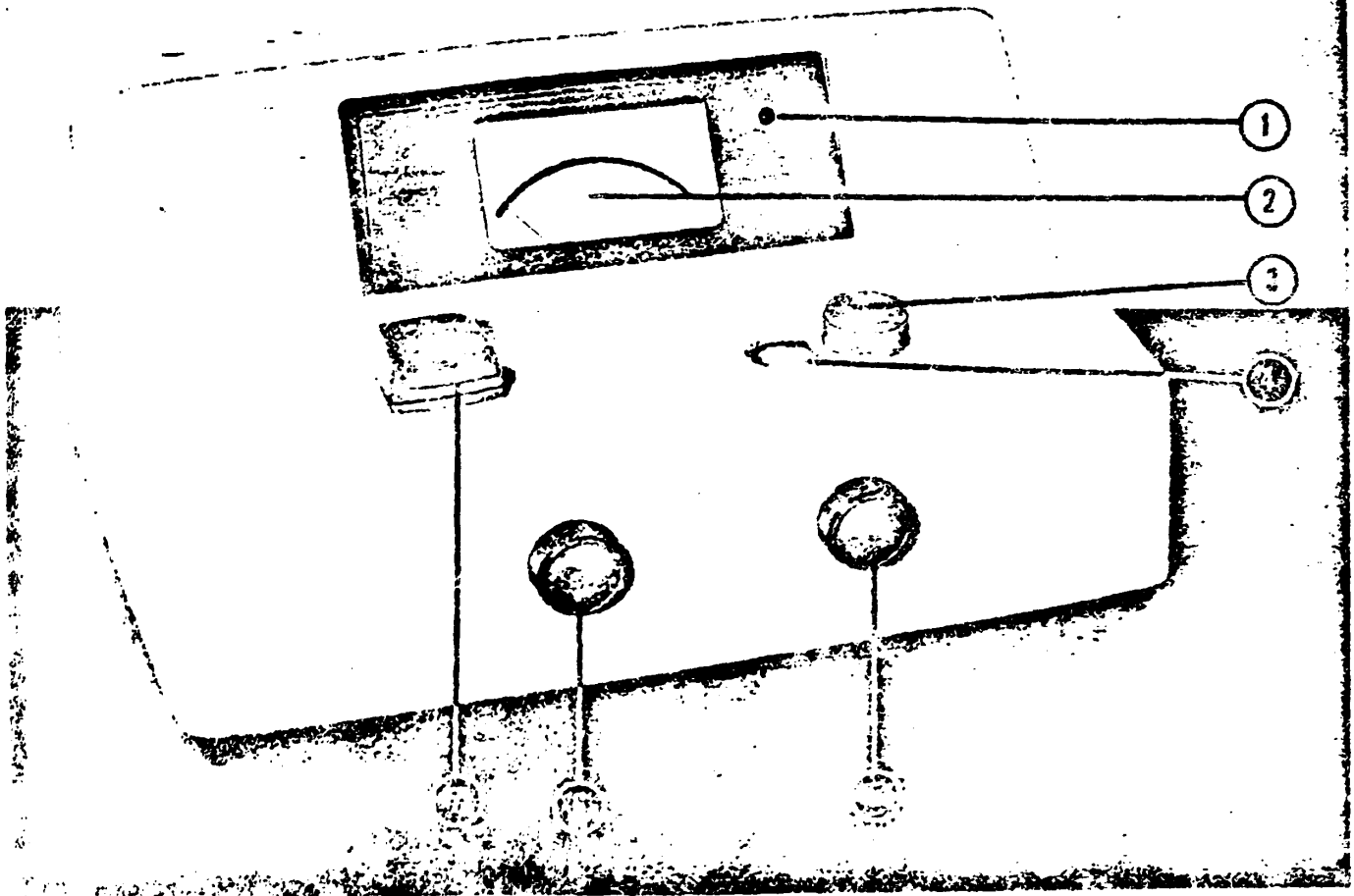
C x 10³ gram-ions Fe³⁺

(d = 1cm)

Δ Ι Α Γ Ρ Α Μ Μ Α 3.



Φ Α Σ Μ Α Τ Ο Φ Ω Τ Ο Μ Ε Τ Ρ Ο Ν



- | | |
|--|---|
| 2. Κλίμακες αναγνώσεων. | 6. Λαβή διακόπτου ρεύματος και έλέγχου του μηδενός. |
| 3. Έκλέκτωρ μήκους κύματος. | 7. Θέσις δείγματος. |
| 4. ΕΛΤΙΜΑΞ μήκους κύματος. | |
| 5. Λαβή έλέγχου διερχομένου εκ του διαλύτου φωτός (I). | |

Μέθοδος μετρήσεων: 1. Στρέφωμεν τόν διακόπτην (6) κατά τήν φοράν τῶν δεικτῶν τοῦ ὥρολογίου, ἀνοίγομεν δηλαδή τό ὄργανον, τό ὁποῖον ἀφήνομεν νά ζεσταθῆ διά πέντε τοῦλάχιστον λεπτά.

2. Έκλέγομεν διά τοῦ ἐκλέκτωρος (3) τό μήκος κύματος εἰς τό ὁποῖον θά λάβη χώραν ἡ μέτρησις τῆς ἀπορροφήσεως.

3. Στρέφωμεν τόν (6) ἕως ὅτου ἡ βελόνη μετρήσεως ἔλθῃ εἰς τό 0, τῆς ἄνω κλίμακος μετρήσεων. Κατά τόν χειρισμόν τοῦτον τό κάλυμα τῆς θέσεως δείγματος (7) πρέπει νά εἶναι κλειστόν καί ἐντός τῆς θέσεως δέν πρέπει νά ὑπάρχῃ δοκιμαστικός σωλήν.

4. Φέρομεν εις τήν θέσιν δείγματος (7) Ένα δοκιμαστικό σωλήνα μέ άπεσταγμένο ύδωρ. Ο δοκιμαστικός ούτος σωλήν, ειδικά κατασκευασμένος δια τήν έργασίαν ταύτην (κυφελίς άπορρορήσεως) φέρει εις τό έξωτερικόν του τοίχωμα μίαν λευκήν γραμμήν παράλληλον πρός τόν άξονά του. Είς τήν θέσιν δείγματος ύπάρχει επίσης μία μαύρη γραμμή. Φέρομεν λοιπόν τόν σωλήνα έντός τής θήκης ούτως, ώστε αί γραμμαί τούτων νά συμπίπτουν. Κλείομεν τό κάλυμα καί δια τής λαβής (5) φέρομεν τήν βελόνην μετρήσεως εις τό 100 τής άνω κλίμακος άναγνώσεων. Τό διάλυμα τοϋτο λέγεται "λευκόν" (**blank**), καί κανονικώς πρέπει νά περιέχει όλα τά συστατικά τοϋ μελετωμένου διαλύματος (καί εις τήν αύτήν συγκέντρωσιν) πλην τής μετρομένης έγχρώμου ούσίας. Αύτός είναι ο λόγος δια τόν όποϊον δια τό λευκόν τό όργανον ρυθμίζεται ώστε νά δεικνύει διαπερατότητα 100 % (άπορρόφησιν μηδέν).

5. Έξάγομεν τόν σωλήνα μέ τό λευκόν καί εισάγομεν έναν άλλον σωλήνα μέ τό πρός μέτρησιν διάλυμα. Κλείομεν τό κάλυμα καί ή βελόνη μετρήσεως μās δεικνύει εις μέν τήν άνω κλίμακα τήν επί τοίς % διαπερατότητα (T), εις δέ τήν κάτω τήν όπτικήν πυκνότητα D.

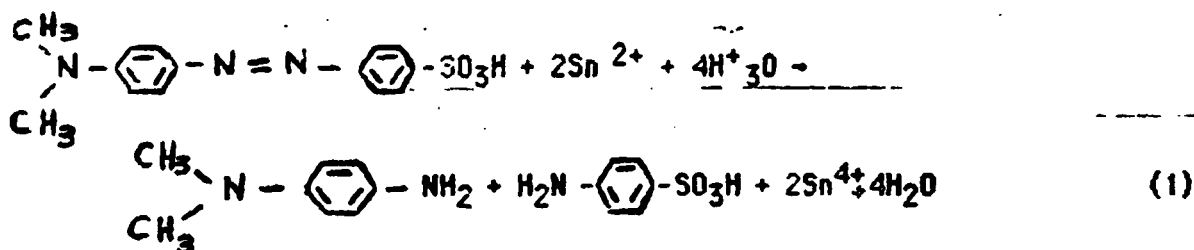
Σημείωσις: Τήν ρύθμισιν τής παραγράφου 4 επαναλαμβάνομεν κάθε φορά πού μεταβάλλομεν τό μήκος κύματος.



Παρακολούθηση Κινητικής με Φασματοφωτομετρία

Α. θεωρητική Εισαγωγή.

Μία από τις σημαντικότερες φυσικές μεθόδους για την παρακολούθηση της κινητικής μιας χημικής αντίδρασης είναι οι φασματοσκοπικές μέθοδοι. Σαν παράδειγμα θα μελετήσουμε φασματοφωτομετρικώς την αναγωγή του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου από χλωριούχο κασσίτερο δισθενή, η οποία στοιχειομετρικώς λαμβάνει χώρα κατά την ακόλουθη εξίσωση:



Ο λεπτομερής μηχανισμός της αντίδρασης είναι πολύπλοκος, έχει δε παρατηρηθεί ότι η παρουσία χλωριούχων ιόντων καταρτίζει την αντίδραση. Για την καταλυόμενη αντίδραση ο νόμος της ταχύτητας μπορεί να γραφεί ως

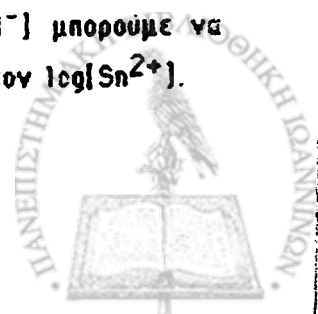
$$\text{Ταχύτης} = -d(\text{MeO})/dt = k[\text{MeO}] [\text{Sn}^{2+}]^x [\text{Cl}^-]^y \quad (2)$$

όπου (MeO) είναι η συγκέντρωση του πορτοκαλόχρου του μεθυλίου και x, y εκθέτες που πρέπει να προσδιορισθούν.

Η διαδικασία που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό των x και y είναι η ακόλουθη: Όταν οι συγκεντρώσεις του Sn^{2+} και Cl^- είναι πολύ μεγαλύτερες από την συγκέντρωση του MeO δεν αλλάζουν σημαντικά με τον χρόνο, έτσι ώστε μπορούν να θεωρηθούν σταθερές και να συμπεριληφθούν μαζί με την σταθερά ταχύτητας ώστε να δώσουν

$$-d(\text{MeO})/dt = k' [\text{MeO}] \quad (3)$$

Η σταθερά k' προσδιορίζεται φτιάχνοντας το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MeO συναρτήσει του χρόνου και παίρνοντας την αρνητική τιμή της κλίσης. Εν συνεχεία μετρώντας την k' για μια σειρά συγκεντρώσεων $[\text{Sn}^{2+}]$ κρατώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις $[\text{H}^+]$ και $[\text{Cl}^-]$ μπορούμε να προσδιορίσουμε τον εκθέτη x από το διάγραμμα του $\log k'$ ως προς τον $\log [\text{Sn}^{2+}]$.



Τέλος μεταβάλλοντας μόνον την $[Cl^-]$ προσδιορίζουμε τον εκθέτη ψ .

ΑΣΚΗΣΗ 1: Να ολοκληρώσεις την εξ(3) και να υπολογίσεις την σταθερά ολοκληρώσεως. Από την ολοκληρωμένη εξίσωση να επιβεβαιώσεις τον τρόπο υπολογισμού του k' .

ΑΣΚΗΣΗ 2: Από την σχέση $k' = k[Sn^{2+}]^x[Cl^-]^y$ να επιβεβαιώσεις τον τρόπο υπολογισμού των x και y .

Ο βαθύτερος σκοπός αυτής της κινητικής μελέτης είναι να καταλάβουμε τον μηχανισμό της αντίδρασης. Ο μηχανισμός αυτός πρέπει να περιλαμβάνει σύγκρουση μεταξύ ενός μορίου MeO και ενός συμπλόκου του Sn^{2+} . Το γεγονός ότι το MeO δεν αντιδρά πολύ γρήγορα με τον Sn^{2+} απουσία Cl^- επιβεβαιώνει ότι το ενδιάμεσο στάδιο δεν περιλαμβάνει απλά MeO και Sn^{2+} αλλά ηχηαίνει μέσω κάποιου συμπλόκου Sn^{2+} και Cl^- . Η φύση αυτού του συμπλόκου μπορεί να προταθεί από τον προσδιορισμό των εκθετών x και y .

Β. Πειραματικό Μέρος.

Αντιδραστήρια και όργανα.

Διάλυμα $MeO \cdot 10^{-4} M$ σε $2M HClO_4$, διάλυμα $2M HClO_4$

διάλυμα $0.25M SnCl_2 \cdot 2H_2O$

Φασματοφωτόμετρο, 2 ογκομετρικές φιάλες των 10 ml, σιφόνια.

(α) Νόμος του Beer. Καμπύλη μετατροπής απορρόφησης σε συκέντρωση (calibration curve). Χρησιμοποιώντας το ανώτερο διάλυμα MeO κατασκευάζουμε 7 διαλύματα συγκεντρώσεων 1.0×10^{-4} , 0.5×10^{-4} , 1.0×10^{-5} , 0.5×10^{-5} , 1.0×10^{-6} , 0.5×10^{-6} και $0.5 \times 10^{-7} M$ με διαδοχικές αραιώσεις χρησιμοποιώντας για τις αραιώσεις διάλυμα $2M HClO_4$. Μετρούμε την απορρόφηση κάθε διαλύματος στα 515 nm που αποτελεί το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης του MeO .

Συμφωνα με τον νομο του Beer η συκέντρωση συνδέεται με την απορρόφηση με τις ακόλουθες σχέσεις:

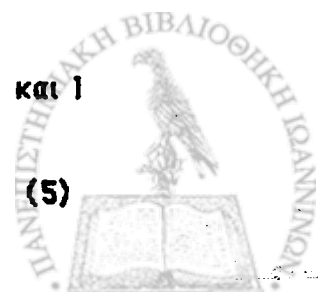
$$I = I_0 e^{-\alpha Cl}$$

(4)

όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, C η συκέντρωση του διαλύματος και l το μήκος του δοχείου. Συνήθως λογαριθμίζουμε την σχέση αυτή οπότε έχουμε

$$\log(I/I_0) = -\epsilon Cl$$

(5)



όπου $\epsilon = a / 2.303$ είναι ο συνήθης συντελεστής απορρόφησης, η δε ποσότητα $D = \epsilon C l$ καλείται οπτική πυκνότητα του δείγματος, ή απορρόφηση.

Κατασκευάζουμε το διάγραμμα της απορρόφησης ως προς την συγκέντρωση του MeO . Ενώνουμε τα σημεία με την απαλότερη δυνατή γραμμή. Η γραμμή αυτή αποτελεί την καμπύλη βαθμολόγησης με την βοήθεια της οποίας πηγαίνομε από την μετρούμενη ποσότητα, δηλ. την απορρόφηση, στην συγκέντρωση για να κατασκευάσομε εν συνεχεία το διάγραμμα \log συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο.

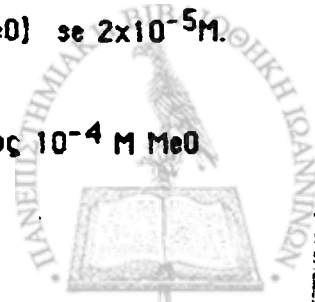
b) Εξέταση της εξάρτησης της ταχύτητας από την συγκέντρωση του Sn^{2+} . Παίρνομε 10ml διαλύματος 0,25 M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (αποφεύγομε την έκθεση στον αέρα κατά το δυνατόν για να μη οξειδωθεί) και παρασκευάζομε μίγματα αντιδράσεων περιέχοντα Sn^{2+} συγκεντρώσεων από 0.005 έως 0.010 M με σταθερή συγκέντρωση χλωριούχων 0.3 M, σταθερή συγκέντρωση ιόντος υδρονίου 2M και σταθερή συγκέντρωση MeO 2×10^{-5} M. Αυτό επιτυγχάνεται συνδυάζοντας 2ml διαλύματος 10^{-4} M MeO σε 2M HClO_4 , 1.5ml διαλύματος HCl 2M και 6.5ml διαλύματος HClO_4 2M σε βαθμολογημένο κύλινδρο των 10 ml και προσθέτοντας διαφορετικές ποσότητες του διαλύματος 0.25M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για τις διάφορες δοκιμές ως ακολούθως:

1	0.20 ml	που δίδει συγκέντρωση	0.005 M Sn^{2+}
2	0.24		0.006
3	0.28		0.007
4	0.32		0.008
5	0.36		0.009
6	0.40		0.010

Στην αρχή κάθε δοκιμής ($t=0$) τοποθετούμε την αντίστοιχη ποσότητα Sn^{2+} στον κύλινδρο. Ανακατεύομε και τοποθετούμε αμέσως στο φασματοφωτόμετρο. Διαβάζομε την απορρόφηση κάθε 30 sec μέχρις ότου πάρουμε 30 μετρήσεις. Προσοχή να μηδενίζεται το όργανο πριν από κάθε δοκιμή.

(c) Εξέταση της εξάρτησης της ταχύτητας από την συγκέντρωση Cl^- . Γίνεται ανάλογα με την προηγούμενη αλλά τα μίγματα της αντίδρασης περιέχουν Cl^- από 0.1M σε 0.5M, η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ κρατείται σταθερή σε 2M και η $[\text{MeO}]$ σε 2×10^{-5} M.

δηλαδή σε κύλινδρο των 10 ml τοποθετούμε 2ml του διαλύματος 10^{-4} M MeO



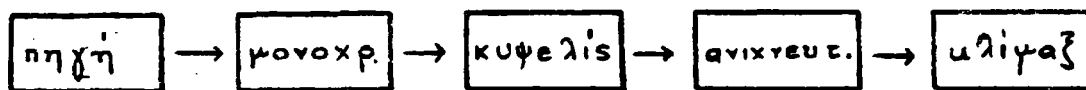
σε 2M HClO₄ και προσθέτομε στις διαδοχικές δοκιμές τις ακόλουθες ποσότητες 2M HCl:

1	0.5ml που δίδει συγκέντρωση	0.1 M Cl ⁻
2	1.0ml	0.2
3	1.5ml	0.3
4	2.0ml	0.4
5	2.5ml	0.5

Αραιώνουμε μέχρι τα 10 ml με 2M HClO₄. Μεταφέρομε στην κυψελίδα αμέσως αφού προσθέσομε 0.2ml του 0.25 M SnCl₂ και διαβάζομε την απορρόφηση κάθε 30 sec μέχρι να σταματήσει να αλλάζει. Για κάθε μία από τις δοκιμές προσδιορίζομε την k' από το διάγραμμα ln[MeO] ως προς τον χρόνο και εν συνεχεία τους εκθέτες x και y από διαγράμματα του log k' ως προς [Sn²⁺] και [Cl⁻] αντίστοιχα.

C. Αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου και περιγραφή αυτού.

Το φασματοφωτόμετρο είναι το όργανο με το οποίο μετρούμε το κλάσμα της προσπίπτουσας δέσμης φωτός που διαπερνά ένα δείγμα σε κάθε μήκος κύματος. Γενικά τα φασματοφωτόμετρα αποτελούνται από πέντε βασικά εξαρτήματα όπως φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



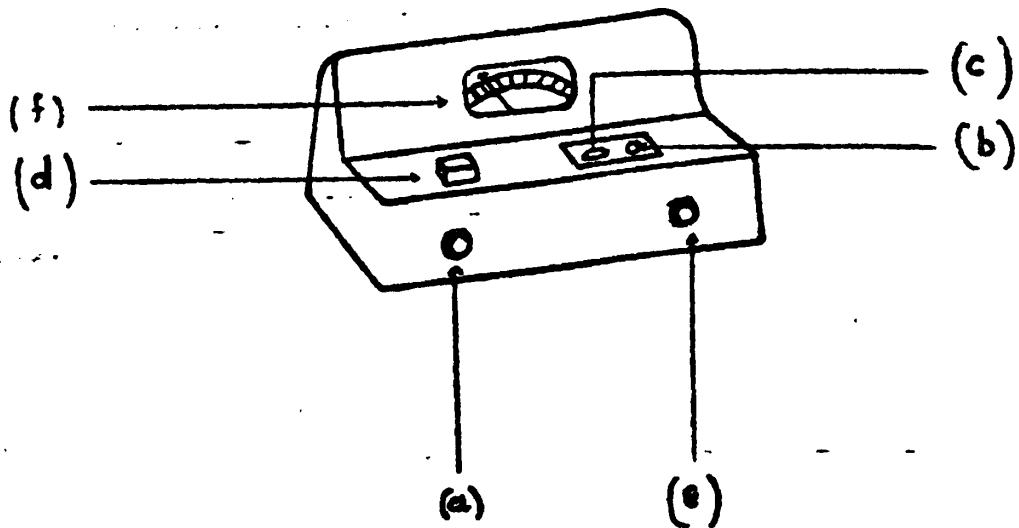
Μια πηγή φωτός εκπέμπει φως μιας ευρείας κλίμακος μηκών κύματος. Ο μονοχρωματόρως επιλέγει μια πολύ στενή δέσμη ωρισμένου μήκους κύματος και το στέλλει με ένταση I₀ επάνω στο δείγμα. Εκεί ενδεχόμενα λαμβάνει χώρα απορρόφηση, το φως δε που εξέρχεται από την κυψελίδα με ένταση I μικρότερη ή ίση από I₀ ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή.

Τα φάσματα απορρόφησης μπορούν κατά διάφορους τρόπους. Ένας τρόπος είναι να προσδιορίσομε την επί τοις εκατό διαπερατότητα T σε κάθε μήκος κύματος: $T=100(I/I_0)$. Εάν το δείγμα είναι διάλυμα I₀ είναι η ένταση του φωτός που διαπερνά την κυψελίδα όταν περιέχει μόνον τον διαλύτη. Άλλος τρόπος είναι η μέτρηση της απορρόφησης A η οποία ορίζεται ως $A=\ln(I_0/I)$ ως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ένα τελείως διαφανές δείγμα έχει T=100% και A=0 ενώ ένα τελείως απορροφών δείγμα έχει T=0 % και A=



Το μοντέλλο Spectronic 20 είναι ένα μικρό φασματοφωτόμετρο μιας δέσμης που μετρά απορρόφηση φωτός σε υγρά δείγματα. Γενικά λειτουργεί σε μήκη κύματος 375-650 nm.

Οδηγίες λειτουργίας: 1) Ανοίγουμε το όργανο από τον διακόπη (α) και το αφήνουμε 10 λεπτά να θερμανθεί. Με τον ίδιο διακόπη ρυθμίζουμε το μηδέν της διαπερατότητας επάνω στην κλίμακα (f). Επιλέγουμε το επιθυμητό μήκος κύματος με τον διακόπη (b) επάνω στην κλίμακα (c). 2) Για να σταντάρομε το όργανο χεμίζουμε την κυψελίδα μέχρι την χαραγή και την τοποθετούμε στον υποδοχέα (d). Με την βοήθεια του διακόπη (ε) ρυθμίζουμε διαπερατότητα 100% επάνω στην κλίμακα (f). 3) Για να πάρουμε μέτρηση χεμίζουμε δεύτερη κυψελίδα με το δείγμα μας μέχρι την χαραγή και διαβάζουμε την ένδειξη στην κλίμακα (f). 4) Όταν αλλάξουμε μήκος κύματος επαναλαμβάνουμε όλη την ανωτέρω διαδικασία.



10. ΥΓΡΑ

10α. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΙΣ

Διά τῶν σταγονομέτρων εὐρίσκομεν τήν σχετικήν ἐπιφανειακήν τάσιν ἑνός ὑγροῦ ὡς πρὸς ἄλλο, κυρίως ὡς πρὸς ὕδωρ. Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νά μετρήσωμεν τόν ἀριθμόν τῶν σταγόνων τὰς ὁποίας σχηματίζει ὠρισμένος ὄγκος ὕδατος, καί ὁ αὐτός ὄγκος τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ ὑπὸ τὰς αὐτάς συνθήκας.

Αἱ ἐπιφανειακαὶ τάσεις εἶναι ἀνάλογοι τῶν πυκνοτήτων καί ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τοῦ ἀριθμοῦ σταγόνων

1) Σταγονόμετρον Götze (σχ. 1. G).

Ἄφου μετρήσωμεν τόν ἀριθμόν σταγόνων ὕδατος καί οἴνοπνεύματος (ἀπολ.), τουλάχιστον τρίς ἢ τετράκις, παρασκευάζομεν μίγματα αὐτῶν περιεκτικότητος π.χ. 80, 40, 20, 10, 5%, μετροῦμεν ὁμοίως καί καταστρώνομεν τήν καμπύλην ἐπιφανειακῆς τάσεως (σχετικῆς), περιεκτικότητος.

Τήν πυκνότητα τῶν παρασκευασθέντων μιγμάτων εὐρίσκομεν ἐκ τῶν πινάκων.

2) Σταγονόμετρον Traube (σχ. 1, T).

Τό σταγονόμετρον τοῦτο εἶναι κατεσκευασμένον οὕτως ὥστε νά ἐπιβραδύνη τήν ροήν τοῦ μετρούμενου ὑγροῦ καί ὡς ἐκ τούτου παρέχει μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν εἰς ταχέως ρέοντα ὑγρά ὡς π.χ. τὰ σαπυνοδιαλύματα τὰ ὁποῖα δέν εἶναι δυνατὸν νά μετρηθοῦν εἰς τό σταγονόμετρον Götze. Αἱ ὑποδιαίρέσεις τὰς ὁποίας φέρει ἑκατέρωθεν τῶν σημείων ἀρχῆς καί πέρατος τῆς μετρήσεως, χρησιμεύουν διὰ τήν ἐκτίμησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σταγόνων μέχρι πρώτου δεκαδικοῦ ψηφίου. Ἐπί παραδείγματι, ὡς ἀναφέρεται ἐπὶ τοῦ ὄργανου, διὰ τό ὕδωρ ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς δύναται νά εἶναι 23,4 σταγ./cm³.

α) Παρασκευάζομεν ἀραιότατα διαλύματα σάπυνης ἢ ἀπορυπαντικοῦ 0,5, 0,2, 0,1, 0,05 καί 0,025% .

Μετροῦμεν τήν ἐπιφανειακὴν τῶν τάσιν καί καταστρώνομεν τήν σχετικὴν καμπύλην.

Διὰ νά ἤμεθα βέβαιοι ὅτι αἱ καταπίπτουσαι σταγόνες ἔχουν τό κανονικόν μέγεθος, βυθίζομεν πρό τῆς σταγονομετρήσεως τό



10α-2

Άκρον του σταγονόμετρου εντός του μετρούμενου υγρού, διά να διαβραχούν τα χείλη του καλώς.

Ο λόγος d/d_{H_2O} διά τα ως άνω διαλύματα ελάχιστα μόνον διαφέρει της μονάδος.

β) Αφού καθαρίσωμεν καλώς τό σταγονόμετρον μετρούμεν την επιφανειακήν τάσιν του τολουολίου. θεωρούντες γνωστήν την του ύδατος εύρίσκομεν την επιφανειακήν τάσιν του τολουολίου εις dyn/cm.

Ελέγχομεν την μοριακήν κατάστασιν του υγρού υπολογίζοντες την τιμήν της σταθεράς K του τύπου Ramsey-Shields* ή εκ της κανονικής τιμής ταύτης τό μοριακόν βάρος του τολουολίου.

Ελέγχομεν τόν συντακτικόν τύπον του τολουολίου διά παραβολής του θεωρητικού και εύρεθέντος παραχώρου.

Πρός σύγκρισιν υπολογίζωμεν την σταθεράν K και διά τό οινόπνευμα.

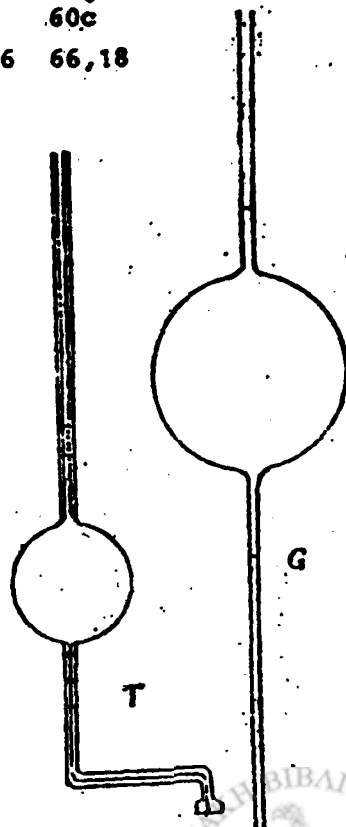
Κρίσιμοι θερμοκρασίαι: C_2H_5OH $t_c = 243,1^\circ C$

$C_6H_5CH_3$ $t_c = 320,6^\circ C$

Επιφ. τάσεις ύδατος	$0^\circ C$	$20^\circ C$	$40^\circ C$	$60^\circ C$
εις dyn/cm	75,64	72,75	69,56	66,18

* S.Glasstone, σελ. 492, 526.

Σχ.1. Σταγονόμετρα

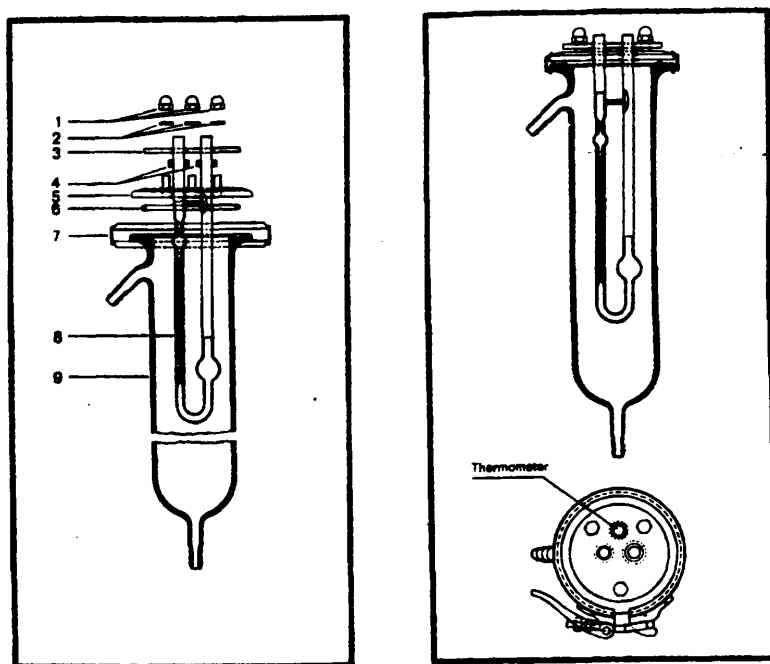


10β. ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΤΡΙΒΗ

Ο συντελεστής έσωτερικής τριβής είναι ανάλογος του χρόνου ο οποίος απαιτείται να έκρευση ώρισμένος όγκος υγρού δι' ώρισμένου σωλήνος και ανάλογος της πυκνότητας του υγρού

$$\frac{n}{n'} = \frac{dt}{d't'}$$

Έπί της αρχής ταύτης στηρίζεται τό ίξωδόμετρον Ostwald διά του οποίου εύρισκομεν τόν σχετικόν συντελεστήν η ενός υγρού ως πρός άλλο κυρίως ως πρός ύδωρ.



Σχ.1. Ίξωδόμετρον

Εισάγομεν ώρισμένον πάντοτε όγκον υγρού (π.χ. 5cc) και μετρούμεν τόν χρόνον έκροης τρίς ή τετράκις.

1) Έπίδρασις της θερμοκρασίας. Μετρούμεν τόν χρόνον έκροης ύδατος εις 20, 30, 40, 50 και 60°C και ύπολογίζομεν τούς συντελεστάς έσωτερικής τριβής ως πρός ύδωρ 20°C.



Τά αποτελέσματα έκφράζομεν εἰς σχετικὴν καμπύλην.

2) Μίγματα $H_2O-C_2H_5OH$. Παρασκευάζομεν ἀνά 20 περίπου κυβ. ἐκ. μίγματος περιέχοντος 20, 40, 50, 60, 70 καὶ 80% οἶνοπνευμα διὰ καταλλήλου ἀναμίξεως ὕδατος καὶ ἀπολ. οἶνοπνεύματος .

Ὑπὸ σταθεράν θερμοκρασίαν μετροῦμεν τὸν συντελεστὴν ἐσωτερικῆς τριβῆς αὐτῶν (ὡς καὶ τοῦ 95%) καὶ τὰ αποτελέσματα παριστῶμεν διὰ καμπύλης. Τὴν πυκνότητα ἐκάστου ἀνευρίσκομεν εἰς πίνακας σταθερῶν.

3) Δεδομένου ὅτι ὁ συντελεστὴς ἐσωτερικῆς τριβῆς τοῦ ὕδατος εἰς $20^{\circ}C$ εἶναι 1 centipoise, ἐκφράζομεν γραφικῶς διὰ τὸ ὕδωρ καὶ τὴν συνάρτησιν $\log \eta = \sigma (1/T)$, ἡ ὁποία πρέπει νὰ εἶναι εὐθεῖα κατὰ τὸν ἐμπειρικὸν τύπον $\log \eta = \frac{A}{T} + B$ (*)

* S. Glasstone, σελ. 499.



Σκοποί. Τρεις είναι οι βασικοί σκοποί της άσκησης.

- 1) Κατανόηση της έννοιας και της φύσης των επιφανειακών ενεργών ουσιών (ΕΕΟΥ).
- 2) Έξοικίωση με την μέτρηση της επιφανειακής τάσεως, α) με την μέθοδο άνυψώσεως του υγρού σε τριχοειδή σωλήνα και β) με τον μετροπή επιφανειακής τάσεως De Noüy.
- 3) Μελέτη του φαινομένου προσροφήσεως στην διεπιφάνεια υγρό-αέρας και χαρακτηρισμός του μονομοριακού επιφανειακού στρώματος από τα δεδομένα της ισοθέρμου του Gibbs και των εξισώσεων του Langmuir και του Shishkovsky.

1. Θεωρία

1.1 Γενικά περί επιφανειακής τάσεως.

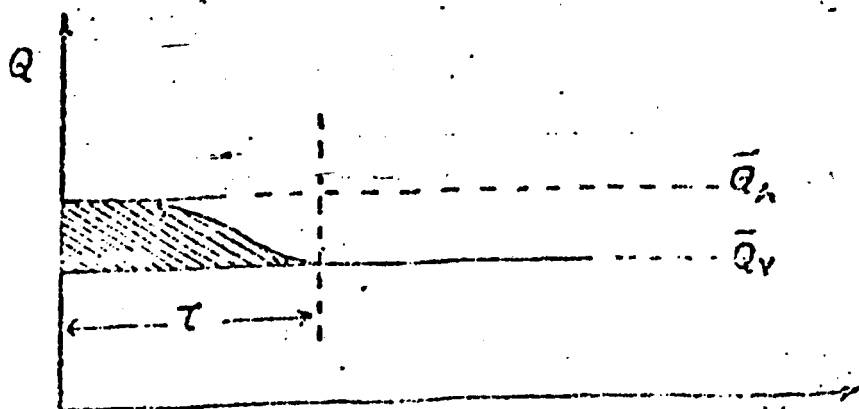
Είναι γνωστό ότι στα υγρά σώματα οι τιμές μιας οποιασδήποτε έκτακτης ιδιότητας* Q στο έσωτερικό και στην επιφάνειά τους διαφέρουν. Το γεγονός αυτό μπορεί να εκφρασθεί με την σχέση

$$Q = \bar{Q}_V \cdot V + \bar{Q}_A \cdot A \quad (1)$$

όπου

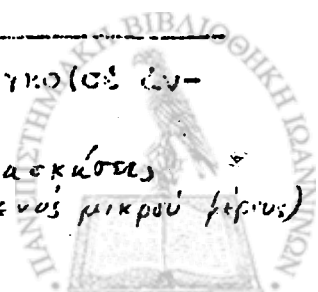
- \bar{Q}_V - μέση τιμή της ιδιότητας στο έσωτερικό ανά μονάδα όγκου V
- \bar{Q}_A - μέση τιμή της αυτής ιδιότητας στην επιφάνεια ανά μονάδα επιφανείας A .

και απεικονίζεται στο σχήμα 1 σαν συνάρτηση της Q με την απόσταση x από την επιφάνεια



Σχήμα 1. Η έκτακτη ιδιότητα Q έχει διαφορετική τιμή στο έσωτερικό και στην επιφάνεια (\bar{Q}_A) του σώματος. Έκτακτες ιδιότητες είναι αυτές που μετρούνται από τον όγκο (σε ένδειξη ή με τις έντατες).

* Η άσκηση αυτή έχει ληφθεί από τις εργαστηριακές ασκήσεις του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας (με παράλειψη ενός μικρού τμήματος)



Σε περίπτωση που το υπό εξέταση σώμα έχει i διαφορετικές ως προς το είδος επιφάνειες (A_i) όπως π.χ ένας κρύσταλλος, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συνεισφορά της κάθε επιφάνειας Q_{A_i} και η σχέση i εκφράζεται ως εξής:

$$Q = \bar{Q}_v \cdot V + \sum_{i=1}^n Q_{A_i} \cdot A_i \quad (2)$$

Από την άλλη πλευρά είναι επίσης γνωστό ότι κάτω από συνθηκές σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας ή πλέον σταθερή κατάσταση ισοσοπίας ενός συστήματος είναι αυτή που έχει την ελάχιστη ελεύθερα ενέργεια του Gibbs G.

Θεωρώντας ως έκτακτη ιδιότητα το κριτήριο αυτό G ή παραπάνω εξίσωση (2) γράφεται:

$$G = G_0 + \sum \sigma_i \cdot A_i \quad (3)$$

όπου $G_0 = \bar{G}_v \cdot V$ και

$\sigma_i = Q_{A_i}$ είναι η επιφανειακή ελεύθερα ενέργεια ή επιφανειακή τάση για την περίπτωση υγρό-αέριο ή διεπιφανειακή τάση αν πρόκειται για διεπιφάνεια υγρού-υγρού ή υγρού-υστερεού.

Εύμφωνα με το II θερμοδυναμικό αξίωμα ή ελάττωση της ελεύθερας ενέργειας πρέπει να συνοδεύεται με ελάττωση της επιφάνειας ή οποία αποτελεί φαινόμενο αυθόρμητο*. Έτσι τα υγρά, προκειμένου να αποκτήσουν την μικρότερη δυνατή ελεύθερα ενέργεια τείνουν να λάβουν το κατάλληλο σχήμα που επιτρέπει την εξασφάλιση μικρότερης επιφάνειας**.

Κάθε διεργασία αύξησης της επιφάνειας συνεπάγεται κατανάλωση έργου $W = -\Delta G$.

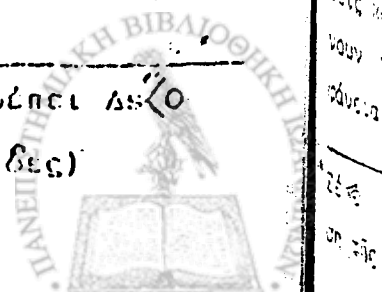
Η επιφανειακή τάση σ παριστάνει το έργο που δαπανάται για την αύξηση της όλης επιφάνειας κατά μία μονάδα και επομένως θα εκφράζεται σε μονάδες erg/cm^2 ή dyn/cm .

Η επιφανειακή τάση είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, ο δέ ρυθμός ελαττώσεως αυτής με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι αρκετά μεγάλος. Για το λόγο αυτό κατά την εκτέλεση παρόμοιων πειραμάτων ή θερμοκρασία πρέπει να ελέγχεται με θερμοστάτη εντός μικρής περιοχής ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

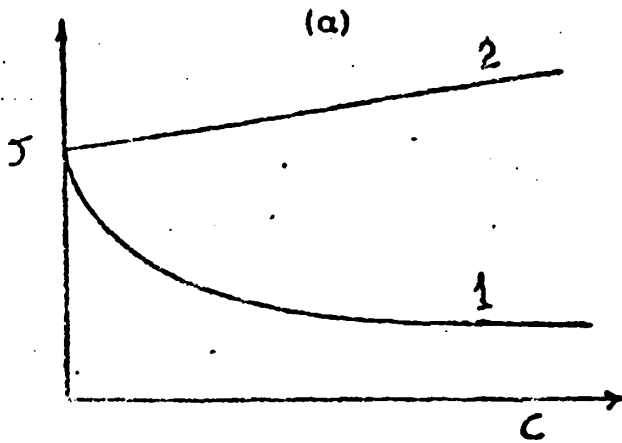
Ενδεικτικές τιμές της σ μερικών υγρών στην διεπιφάνεια υγρού-αέριου ή υγρού-ατμών που δίνονται στον πίνακα 1-1

* Για αυθόρμητες διεργασίες $\Delta G < 0$ δηλαδή $\Delta G = \sigma \cdot \Delta s < 0$ πρέπει $\Delta s < 0$

** σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων, (ισογονία, φεραλλίδες)

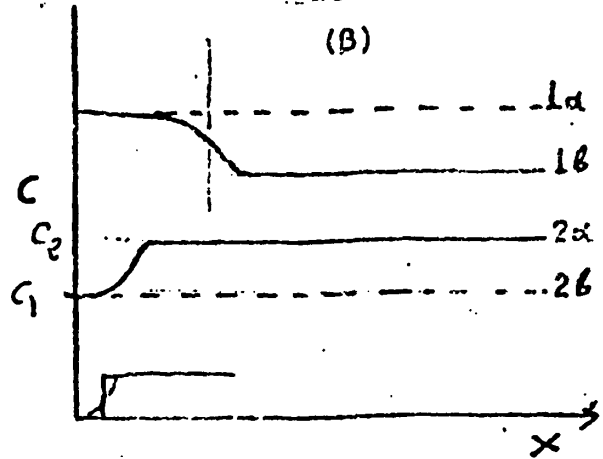


Στό σχήμα 2 φαίνεται η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης σ από την συγκέντρωση C του διαλυμένου σώματος καθώς και η μεταβολή της συγκέντρωσης με την απόσταση από την επιφάνεια για ΕΕΟΥ και μη ΕΕΟΥ.



Σχήμα 2α

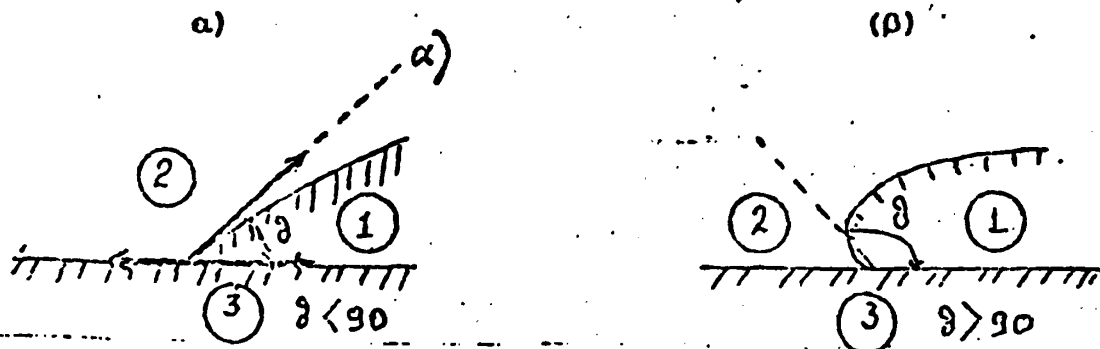
Η μεταβολή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος σ από την συγκέντρωση C ΕΕΟΥ (1) και μη ΕΕΟΥ (2).



Σχήμα 2β

Η μεταβολή της συγκέντρωσης C στην επιφάνεια (α) και στο έσωτερικό (β) του διαλύματος για ΕΕΟΥ (1) και μη ΕΕΟΥ (2)

Οι ΕΕΟΥ έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές οι οποίες σχετίζονται με τον τρόπο διαβροχής των επιφανειών από αυτές. Ο βαθμός διαβροχής μιας επιφάνειας από κάποιο υγρό εξαρτάται από την γωνία θ που σχηματίζει η επιφάνεια αυτή με την επιφάνεια του υγρού που εφάπτεται σ' αυτό. (σχήμα 3)



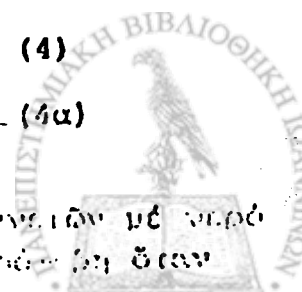
Σχήμα 3. Γωνία διαβροχής θ του γυαλιού με H_2O (α) και Hg (β)

Η γωνία διαβροχής εξαρτάται από τις διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ υγρού-στερεού σ_{13} , υγρού-αερίου σ_{12} και αερίου-στερεού σ_{23} . Στην ισορροπία θα πρέπει

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cos \theta \quad (4)$$

$$\text{και } \cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} \quad (4a)$$

Αν ληφθεί σαν βάση η διαβροχή των διαφόρων επιφανειών με νερό τότε η επιφάνεια καλείται υφρώσαλη όταν $\theta < 90^\circ$ και υγράνη όταν

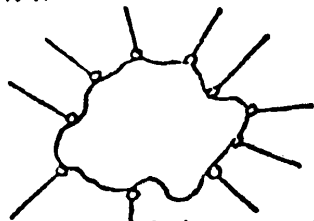


$>90^\circ$. Τα υδρόφιλα πολικά άκρα τών μορίων ΕΕΟΥ προσανατολίζονται προς τις υδρόφιλες επιφάνειες.

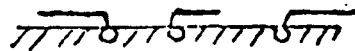
Ο προσανατολισμός τέτοιων ΕΕΟΥ στην επιφάνεια διαφόρων στερεών σωμάτων φαίνεται στο σχήμα 4.



(α)



(β)



(γ)

συμπυκνωμένο μο-
νομοριακό στρώμα
ΕΕΟΥ στην επιφά-
νεια υγρού με τό
πολικό άκρο στην
υδρόφιλη επιφάνεια.

Τά μόρια τής ΕΕΟΥ
προσκολλημένα επί
υδρόφιλου στερεού
σωματιδίου με τό πο-
λικό άκρο.

Μόρια ΕΕΟΥ σε δισδιάστα-
τη επιφάνεια πρίν τόν
σχηματισμό μονοστρώμα-
τος.

Η περίπτωση (β) είναι χαρακτηριστική στον εμπλουτισμό μεταλευ-
μάτων με τή μέθοδο επικλεύσεως. Τά σωματίδια του όρυκτου επεξεργά-
ζονται με ξανθογονικά άλατα $R-O-C \begin{matrix} S \\ S \end{matrix}$ και σαν υδρόφιλα προσροφούν
τό υδρόφιλο άκρο ενώ τό υδρόφοβο άκρο R απομακρύνεται από αυτά. Τό
όλο σύστημα είναι πλέον υδρόφοβο και δύναται να ανέλθει στην επιφά-
νεια προσκολλημένο π.χ. σε φυσαλλίδες. Η αντίστροφη εικόνα από αυτήν
πού περιγράψαμε παρουσιάζεται στην απομάκρυνση υδρόφοβου ρύπου με
σαπωνοδιάλυμα πού περιέχει μόρια άλάτων λιπαρών όξέων $RCOOM$.

Ο όργανικής προέλευσης ρύπος έλκει τό υδρόφοβο όργανικό άκρο
του μορίου R και τό υδρόφιλο άκρο-COOM προσανατολίζεται προς τό υ-
δατικό περιβάλλον πού απομακρύνει τόν ρύπο.

Η διαβροχή τών επιφανειών έχει επίσης πρακτική σημασία στην
βαφή και γενικά επεξεργασία τών ύφασμάτων, στον ψεκασμό τών φυτών,
στην τυπογραφία, και στην διάνοιξη τών πετρελαιοκηγών.

1.3. Η Ισόθερμος του Gibbs

Ο τρόπος πού μεταβάλλεται ή επιφανειακή τάση σ ενός άραιού
διαλύματος όταν αλλάζει ή συγκέντρωση c του διαλύματος αυτός δίδε-
ται με τήν Ισόθερμος έξίσωση του Gibbs

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = - \frac{c}{RT} \cdot G \quad (5)$$



- Γ - επιφανειακή συγκέντρωση ουσίας*, mole/cm^2
 σ - επιφανειακή τάση του διαλύματος, erg/cm^2
 c - συγκέντρωση διαλύματος, mole/cm^3
 $\frac{d\sigma}{dc} = G$ - επιφανειακή ενέργεια (ή Gibbs)
 R - $8,31 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} \cdot \text{°K}$
 T - απόλυτη θερμοκρασία, (°K)

* Η εξίσωση Gibbs (5) συσχετίζει ουσιαστικά την επιφανειακή συγκέντρωση Γ με την ικανότητα της ουσίας να ελαττώνει την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Ο πιο αυστηρός τρόπος εξαγωγής της εξίσωσης Gibbs είναι ο θερμοδυναμικός με βάση τα χημικά δυναμικά (βλ. S. V. Novotzky, Colloid Chemistry, Mir, Moscow, p.p 135-136)

* Εδώ θα αναφέρουμε την εξαγωγή αυτής με βάση την ωσμωτική πίεση. Θεωρούμε ένα διάλυμα όγκου V , επιφανείας ω , συγκεντρώσεως c και ωσμωτικής πίεσεως Π , σε θερμοκρασία T .

* Εστω ακόμη ότι στο επιφανειακό στρώμα του διαλύματος βρίσκεται 1 mole ουσίας έτσι ώστε να ισχύει

$$\Gamma \cdot \omega = 1 \quad \text{καί} \quad \Gamma = \frac{1}{\omega} \quad (6)$$

όπου ω - επιφάνεια διαθέσιμη ανά mole, (cm^2/mole)

* Υποθέτουμε επίσης ότι στον όγκο V του διαλύματος περιέχεται 1 mole ουσίας. Αν προσπαθήσουμε να μεταφέρουμε μία ποσότητα του διαλελυμένου σώματος από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια πρέπει να καταναλώσουμε ένα έργο ίσο προς $V \Delta \Pi$ όπου $\Delta \Pi$ είναι η μεταβολή στην ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκάλεσε αυτή η διεργασία. Η διεργασία αυτή μετέβαλε και την επιφανειακή τάση σ κατά $d\sigma$ και το έργο που καταναλώθηκε για την αλλαγή αυτή θα είναι $\omega d\sigma$. Για να υπάρξει ισοροπία θα πρέπει

$$\omega d\sigma = -V \Delta \Pi \quad (7)$$

* Έχοντας υπόψη ότι για αραιά διαλύματα ισχύει

$$\Pi V = RT \quad (7a)$$

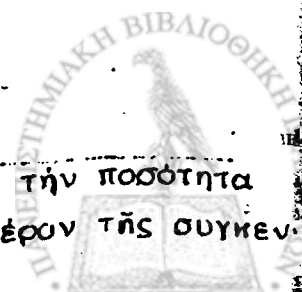
η εξίσωση (7), γράφεται

$$\omega d\sigma = - \frac{RT \cdot d\Pi}{\Pi} \quad (8)$$

* Από την σχέση (7a) έχουμε $\Pi = cRT$ και $d\Pi = RTdc$

* Έτσι η εξίσωση (8) γράφεται

* Η επιφανειακή συγκέντρωση της ουσίας αντιπροσωπεύει την ποσότητα της ουσίας που απορροφήθηκε από επιφανειακό στρώμα πέραν της συκεν-



$$\omega_{10} = -RT \frac{dc}{c} \quad (9)$$

10α-γ

συνδιασμός της (9) και (6) δίνει τελικά την εξίσωση

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (5)$$

Από αυτή την εξίσωση προκύπτει ότι αν $d\sigma/dc > 0$ τότε $\Gamma < 0$, δηλαδή αν η επιφανειακή τάση σ αυξάνεται με την συγκέντρωση c , τότε η συγκέντρωση Γ της διαλελυμένης ουσίας στο επιφανειακό στρώμα είναι μικρότερη από το έσωτερικό του υγρού, και αντίστροφως αν $d\sigma/dc < 0$ τότε $\Gamma > 0$. Έτσι εξηγείται η μεταβολή της συγκέντρωσης των ΕΕΟΥ ή της ΕΕΟΥ στην επιφάνεια των διαλυμάτων που αναφέραμε προηγουμένως.

1.4 Η Ισόθερμος του Langmuir

Η Ισόθερμος εξίσωση προσροφήσεως του Langmuir εξάγεται με βάση κινητικές αρχές και αναφέρεται συνήθως στην προσρόφηση αερίων μορίων σε στερεά επιφάνεια. Έν τούτοις με τις κατάλληλες παραδοχές μπορεί να περιγράψει την ηύξημένη συγκέντρωση των ΕΕΟΥ στην επιφάνεια του υγρού. Οι παραδοχές στις οποίες στηρίζεται αυτή η Ισόθερμος μπορούν να βρεθούν σε ειδικά κείμενα, εδώ αναφέρουμε μόνο ότι η εξίσωση αυτή περιγράφει μονομοριακή προσρόφηση, δηλαδή τον σχηματισμό ενός μόνο προσροφημένου στρώματος μορίων.

Τά μόρια τά οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια βρίσκονται σε Ισοροπία με τά μόρια στο έσωτερικό του διαλύματος. Η ταχύτητα προσροφήσεως $R_{\text{πρ}}$ θά είναι

$$R_{\text{πρ}} = K_{\text{πρ}} c (1-\Gamma_0) \quad (9)$$

όπου $K_{\text{πρ}}$ είναι σταθερά, c η συγκέντρωση του διαλύματος και $1-\Gamma_0$ είναι τό κλάσμα της ολικής επιφάνειας, ή οποία εδώ λαμβάνεται ίση προς την μονάδα, που δέν έχει προσροφήσει μόρια της ΕΕΟΥ. Αντίστοιχα η ταχύτητα έκροφήςσεως $R_{\text{εκ}}$ θά είναι

$$R_{\text{εκρ}} = K_{\text{εκρ}} \Gamma_0 \quad (10)$$

όπου $K_{\text{εκρ}}$ είναι σταθερά και Γ_0 είναι τό κλάσμα της επιφάνειας που έχει προσροφήσει μόρια της ΕΕΟΥ. Εξισώνοντας τις σχέσεις (9) και (10) για την περίπτωση Ισοροπίας θά έχομε

$$K_{\text{πρ}} c (1-\Gamma_0) = K_{\text{εκρ}} \Gamma_0 \quad (11)$$

και

$$\frac{K_{\text{πρ}}}{K_{\text{εκρ}}} = K = \frac{\Gamma_0}{c(1-\Gamma_0)} \quad (11a)$$

$$\Gamma_0 = \frac{Kc}{1+Kc} \quad (12)$$



470

Η εξίσωση αυτή είναι η Ισοθερμος του Langmuir και μας δείχνει το κλάσμα της επιφάνειας Γ_0 που καλύπτεται από τα μόρια της ΕΒΟΥ σε κάθε συγκέντρωση ...

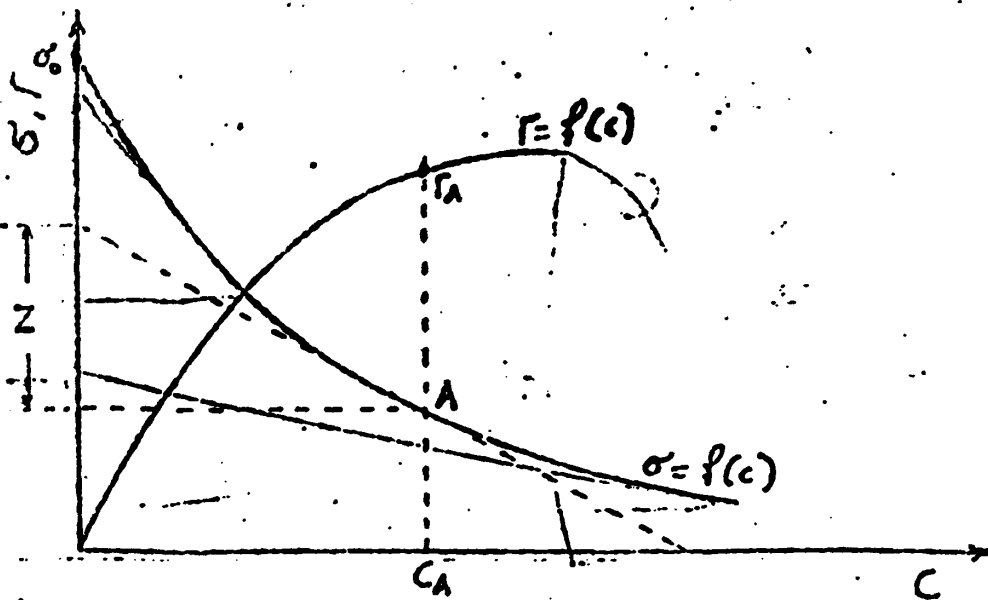
Αν θεωρήσουμε ότι διανύει η επιφάνεια έχει καλυφθεί από μονομοριακό στρώμα ή συγκέντρωση των μορίων της ΕΒΟΥ είναι $\Gamma_{\max} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^2}$ τότε το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από τα προσροφημένα μόρια θα είναι $\Gamma_0 = \Gamma / \Gamma_{\max}$ όπου Γ είναι επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων σε mole/cm^2 , και η εξίσωση (12) γράφεται

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1+Kc} \quad (13)$$

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{c}{\Gamma_{\max}} \quad (14)$$

1.5 Γραφική μέθοδος προσδιορισμού της Ισοθερμου προσροφήσεως

Μετρώντας με μία από τις μεθόδους που περιγράφονται παρακάτω (βλ. πειραματικό μέρος) την επιφανειακή τάση σ διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων λαμβάνεται η Ισοθερμος της Επιφανειακής τάσεως της ΕΒΟΥ $\sigma = f(c)$ (σχήμα 5).

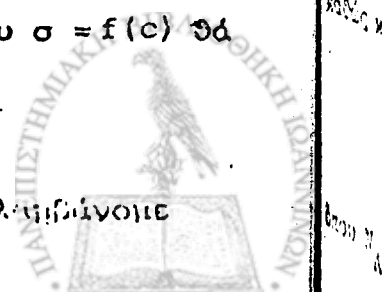


Σχήμα 5. Γραφικός προσδιορισμός της Ισοθερμου προσροφήσεως $\Gamma = f(c)$ από την Ισοθερμο επιφανειακής τάσεως $\sigma = f(c)$

Για την εφαπτομένη σε ένα σημείο (π.χ Α) της Ισοθερμου $\sigma = f(c)$ θα ισχύει

$$\frac{z}{c_A} = - \frac{d\sigma}{dc} = G \quad (14a)$$

Αντικαθιστώντας την $-\frac{d\sigma}{dc}$ στην εξίσωση Gibbs (5) λαμβάνουμε



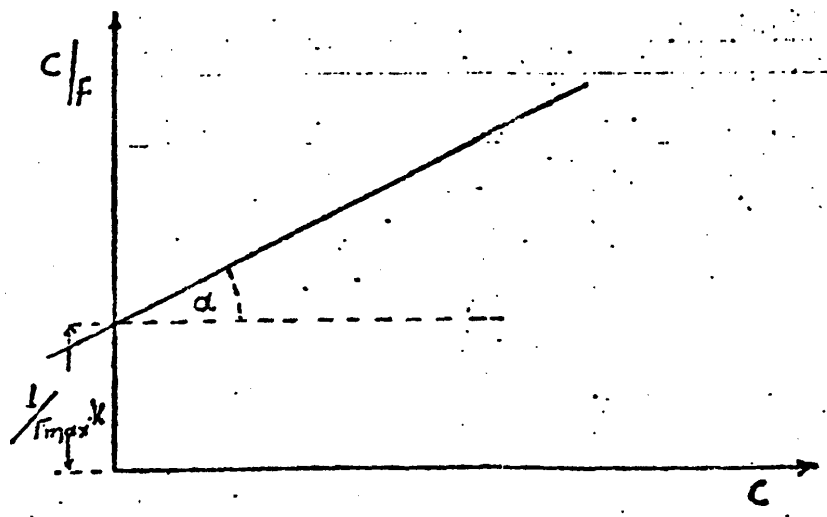
$$\Gamma_A = - \frac{C_A}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT} \quad (16)$$

Έτσι προσδιορίζοντας για μερικά σημεία της $\sigma = f(C)$ την z δίνε-
ται η δυνατότητα προσδιορισμού του Γ από την (16) με αποτέλεσμα
τόν σχεδιασμό της ισουθέρμου προσροφήσεως $\Gamma = f(C)$. Από την άλλη
πλευρά έχοντας τις τιμές των Γ με την βοήθεια της εξίσωσης Lan-
gmuir μπορούμε να βρούμε την μέγιστη προσρόφηση Γ_{max} που αντι-
στοιχεί στο σχηματισμό μονομοριακού επιφανειακού προσροφητικού
στρώματος.

Από την εξίσωση (14)

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot K} + \frac{C}{\Gamma_{max}} \quad (14)$$

είναι προφανές ότι ένα διάγραμμα με συντεταγμένες $\frac{C}{\Gamma}$ και C θα δώ-
σει εύθεια γραμμή (σχ. 6) με κλίση ίση με $1/\Gamma_{max}$ = έφα. και τετη-
μένη $1/\Gamma_{max} \cdot K$



Σχήμα 6. Έξίσωση Langmuir $C/\Gamma = f(C)$

Υπολογίζοντας την Γ_{max} από την κλίση της εύθειας του σχήματος 6
μπορεί να υπολογιστεί η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα mole σε
 $cm^2/mole$

$$\omega_{mole} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad (15)$$

καθώς και την επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο σε $cm^2/μόριο$

$$\omega_{μόριο} = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot N_A} \quad (15α)$$

όπου N_A - αριθμός Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$



472

Από την άλλη πλευρά έχοντας υπόψη την σχέση

$$\Gamma_{\max} \cdot M = \delta \cdot \rho \quad (17)$$

όπου M - μοριακό βάρος της ουσίας

ρ - πυκνότητα ουσίας

δ - πάχος επιφανειακού στρώματος που αναφέρεται στην μάζα ενός παραλληλεπίπεδου επιφανείας 1cm^2 και πάχος δ μπορούμε να υπολογίσουμε το πάχος του στρώματος δ .

$$\delta = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{\rho} \quad (17a)$$

Συγκρίνοντας αυτό με τις διαστάσεις του μορίου (από δεδομένα δομής μπορούμε να συμπεράνουμε περί προσανατολισμού των μορίων της ΕΕΟΥ στο προσροφημένο στρώμα. Αν πρόκειται περί κατακορύφου προσανατολισμού ως στο σχήμα 4 τότε η δ πρέπει να συμπίπτει με το μήκος του μορίου.



II. Πειραματικό μέρος

73

Για την μέτρηση της επιφανειακής τάσεως χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι όπως:

α) Η μέθοδος βάρους σταγόνος κατά την οποία μετράται το βάρος σταγόνος υγρού που εκφεύγει από σωλήνα γνωστής διαμέτρου.

β) Η μέθοδος πίεςεως φυσαλιδίων κατά την οποία μετράται η πίεση που απαιτείται για την δημιουργία φυσαλιδίων σε ένα υγρό.

γ) Η μέθοδος άνυψώσεως του υγρού σε τριχοειδή σωλήνα και

δ) Η μέθοδος του ζυγού επιφανειακής τάσεως de Noüy κατά την οποία μετράται η δύναμις που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός μεταλλικού δακτυλίου που εφάπτεται στην επιφάνεια υγρού.

Επίς δύο τελευταίες μεθόδους θα αναφερθούμε λεπτομερώς.

2.1. Προσδιορισμός επιφανειακής τάσεως δια της άνυψώσεως της στάθμης του υγρού σε τριχοειδή σωλήνα.

Εστω ένα υγρό με επιφανειακή τάση σ_1 σε επαφή με ένα στερεό με επιφανειακή τάση σ_2 , η δέ σχηματιζόμενη διεπιφάνεια έχει επιφανειακή τάση σ_{12} . Για να διαβρέξει το υγρό την επιφάνεια θα αύξηθει η επιφάνειά του και η διεπιφάνεια, ενώ θα μειωθεί η διεπιφάνεια του στερεού. Αυτό σημαίνει ότι για να είναι αυθόρμητη αυτή η διεργασία η ολική ελεύθερη ενέργεια πρέπει να μειώνεται.

$$(\sigma_1 + \sigma_2) - \sigma_{12} < 0 \quad (24)$$

Αν η συνθήκη αυτή ισχύει, και συνήθως ισχύει επειδή η επιφανειακή τάση του στερεού σ_2 είναι κατά πολύ μεγαλύτερη των υγρών, τότε αν τοποθετήσουμε ένα τριχοειδή σωλήνα μέσα σε ένα υγρό, το υγρό θα τον διαβρέξει και ένα λεπτό στρώμα υγρού θα τείνει να ανέλθει στο τοίχωμα του σωλήνα. Το υγρό για να μειώσει την επιφάνειά του θα τείνει να ακολουθήσει αυτό το λεπτό στρώμα και θα σχηματιστεί ένας μηνίσκος που θα ανέρχεται στον σωλήνα. Η άνοδος του μηνίσκου θα σταματήσει όταν το βάρος B της υγρᾶς στήλης

$$\begin{aligned} B &= \pi r^2 h \rho g + \frac{1}{3} \pi r^3 \rho g \\ &= \pi r^2 (h + r/3) \rho g \end{aligned} \quad (25)$$

είναι ίσο με την τάση A της επιφάνειας στην διατομή $2\pi r$ του σωλήνα ή οποία είναι

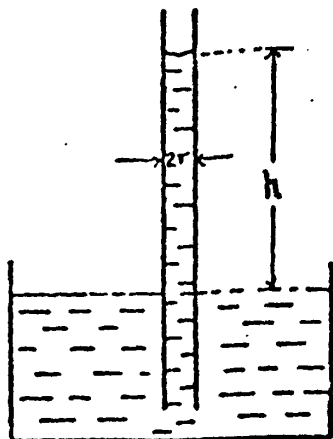
$$A = 2\pi r \sigma \quad (26)$$



$$2\pi r \sigma = \pi r^2 (h + r/3) \rho g$$

$$\eta \quad \sigma = \frac{1}{2} (h + r/3) r \rho g \quad (27)$$

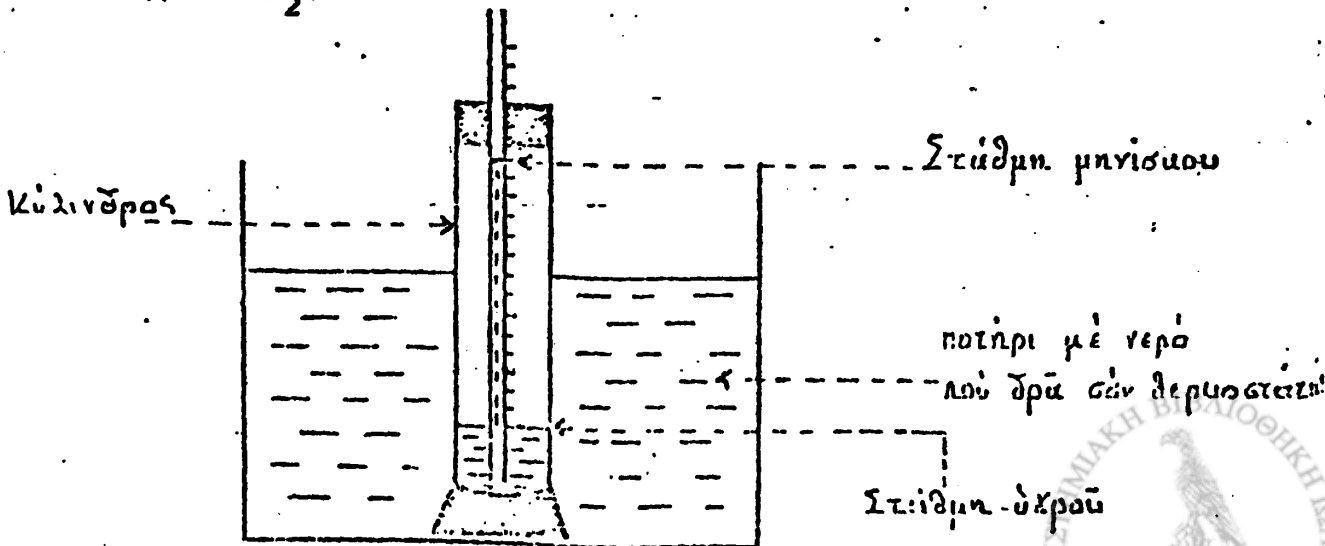
Η ανύψωση του υγρού στον τριχοειδή σωλήνα που περιγράψαμε φαίνεται στο επόμενο σχήμα 8.



Σχήμα 8: Ανύψωση υγρού σε τριχοειδή σωλήνα, όποτε μετρώντας το ύψος h και γνωρίζοντας το r εύρισκομε το σ .

2.1.1. Διεξαγωγή του πειράματος

Καθαρίζουμε τον τριχοειδή σωλήνα με διάλυμα HNO_3 και ξεπλένουμε προσεκτικά με άπεσταγμένο H_2O . Τοποθετούμε τον σωλήνα στην συσκευή όπως δείχνει το επόμενο σχήμα 9 χρησιμοποιώντας για υγρό προσδιορισμού άπεσταγμένο H_2O .



Σχήμα 9. Τρόπος διεξαγωγής πειράματος με τριχοειδή σωλήνα

475 Μετράμε τό ύψος h πού άνοιφώνεται τό άπεσταγμένο νερό τουλάχιστον τέσσερες φορές. Άν τά άποτελέσματα δεν συμφωνούν καθαρίζουμε ξανά τό σωληνάκι.

Άπό τό ύψος h , τήν πυκνότητα του άπεσταγμένου νερού (1gr/cm^3) και τήν επιφανειακή τάση του νερού από τόν πίνακα I εύρίσκομε τήν άκτίνα του τριχοειδή σωλήνα χρησιμοποιώντας τήν εξίσωση 27.

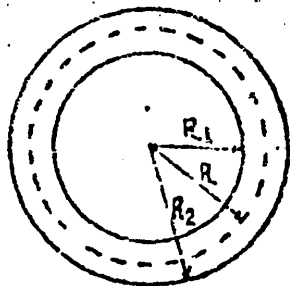
Επαναλαμβάνουμε τό πείραμα για 8 ύδατικά διαλύματα βουτανόλης 0,8M, 0,7M, 0,6M, 0,5M, 0,4M, 0,3M, 0,2M και 0,1M. Κάθε φορά πρίν πάρουμε τήν μέτρηση ξεπλένουμε τό σωληνάκι 2 φορές μέ λίγος από τό διάλυμα πού θά χρησιμοποιήσουμε. Τά άποτελέσματα καταγράφονται και επεξεργάζονται σύμφωνα μέ τίς οδηγίες πού παρέχονται στην παράγραφο 2.3.

2.2 Προσδιορισμός επιφανειακής τάσεως μέ τήν μέθοδο του μετρητή επιφανειακής τάσεως του de Noüy

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εξής αρχή: Ένας δακτύλιος έσωτερικής άκτίνας R_1 και έξωτερικής R_2 συνδέεται από ένα ζυγό στρέψης και μετράται ή δύναμη F πού άπαιτείται για να άπομακρυνθεί ή δακτύλιος από τήν επιφάνεια ενός υγρού. Η επιφανειακή τάση πού αντίτίθεται στην άπομάκρυνση του δακτυλίου από τήν επιφάνεια του υγρού δρά στην έσωτερική $2\pi R_1$ και έξωτερική $2\pi R_2$ περιμετρο του δακτυλίου. Ο δακτύλιος άπομακρύνεται από τήν επιφάνεια όταν

$$\begin{aligned} F &= 2\pi R_1\sigma + 2\pi R_2\sigma \\ &= 2\pi\sigma(R_1 + R_2) = 4\pi R\sigma \end{aligned} \quad (28)$$

όπου $R = \frac{R_1 + R_2}{2}$ είναι ή μέση τιμή της έσωτερικής και έξωτερικής άκτίνας του δακτυλίου όπως φαίνεται στο έπόμενο σχήμα 10.

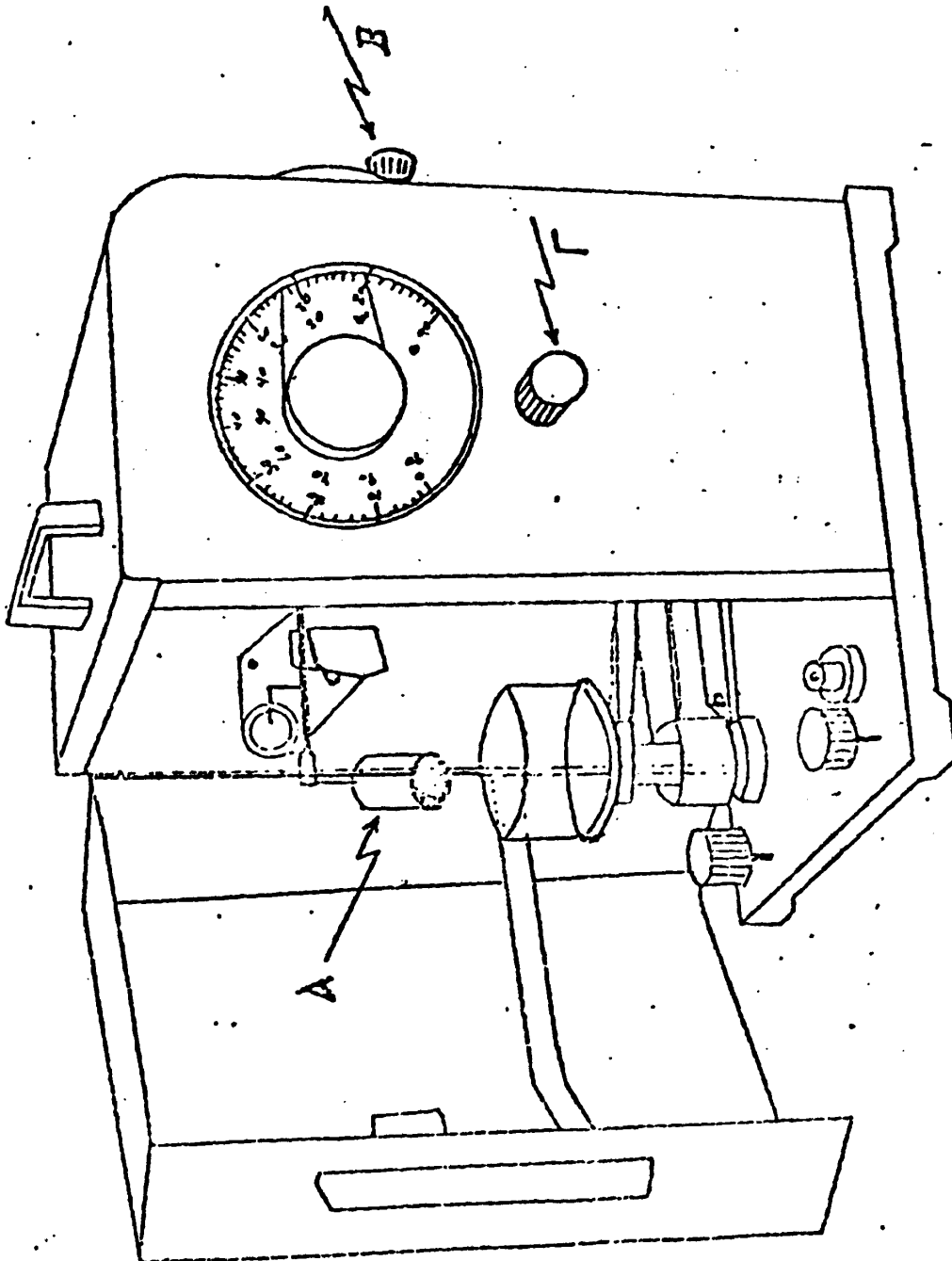


Σχήμα 10: Προσδιορισμός της μέσης άκτίνας R του δακτυλίου.

Άπό τήν σχέση 28 προκύπτει



476



Σχῆμα 11: ΣΥΓΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΡΩΣΟΣ ΔΕ ΝΟΥ

177 $\sigma = \frac{F}{4\pi R} = \frac{mg}{4\pi R} \quad (29)$

Ο μετρητής επιφανειακής τάσεως του de Noüy δίνει απ'εύθείας την σ σε dyn/cm ή erg/cm².

2.2.1. Ρύθμιση του ζυγού (Βλέπε σχήμα 11)

Κρεμάμε τον δακτύλιο πλατίνας-Ιριδίου από το άγκιστρο Α στο άριστερό άκρο του βραχίονα. Κόβουμε ένα μικρό κομμάτι χαρτιού και τον τοποθετούμε στον δακτύλιο σαν πλατφόρμα για το βάρος που θα χρησιμοποιηθεί στην ρύθμιση. Έλευθερώνουμε τον βραχίονα και ρυθμίζουμε το κουμπί Β στην δεξιά πλευρά της συσκευής μέχρις ότου ο δείκτης και το είδωλο του βρίσκονται ακριβώς στην ίδια ευθεία με την ευθεία αναφοράς του καθρέπτη. Γυρνάμε το κουμπί Γ κάτω από τον κύριο δίσκο μπροστά από όργανο μέχρις ότου ο βενιέρος να διαβάζει μηδέν στην έξωτερική κλίμακα. Κρατάμε τον βραχίονα. Τοποθετούμε μία γνωστή μάζα για ρύθμιση πάνω στη χάρτινη πλατφόρμα (600mg είναι κατάλληλο) έλευθερώνουμε τον βραχίονα. Γυρνάμε το κουμπί Β στη δεξιά πλευρά της συσκευής αντίθετα με την κατεύθυνση των δεικτών του ωρολογίου μέχρις ότου ο δείκτης και το είδωλό του συμπίπτουν ακριβώς με την γραμμή αναφοράς στον καθρέπτη. Καταγράφουμε την ένδειξη του δείκτη στην κοντινότερη κλίμακα χρησιμοποιώντας βενιέρο.

Η επιφανειακή τάση παρέχεται από τον τύπο $\sigma = \frac{F}{4\pi R} = \frac{Mg}{4\pi R} = \frac{Mg}{2L}$ 203

$\sigma = \frac{F}{4\pi R} = \frac{Mg}{4\pi R} = \frac{Mg}{2L} \quad (29)$

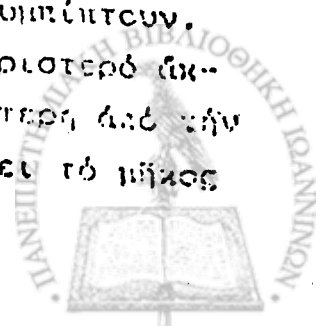
- όπου M = η μάζα έκπεφρασμένη σε gr
- και g = επιτάχυνση της βαρύτητας σε cm/sec²
- L = 2πR = μήκος περιφέρειας του δακτυλίου σε cm
- σ = ένδειξη επιφανειακής τάσης σε dynes/cm

980
12 = 81

Εάν παράδειγμα έστω βάρος 600mg. Η περιφέρεια του δακτυλίου έχει μήκος 6cm και τιμή του g είναι 980cm/sec². Έτσι βρίσκουμε

$\sigma = \frac{Mg}{2L} = \frac{0,6 \cdot 980}{2 \cdot 6} = 49,00 \text{ dynes/cm}$

Εάν η ένδειξη διαφέρει από την υπολογιζόμενη τιμή το μήκος του βραχίονος πρέπει να ρυθμισθεί μέχρις ότου οι δύο τιμές να συμπίπτουν. Η ρύθμιση αυτή επιτυγχάνεται στρέφοντας το κουμπί στο άριστερό άκρο του μοχλού. Εάν η καταγεγραμμένη ένδειξη είναι μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη τιμή μετακινούμε το άγκιστρο ώστε να κοντινέει το μήκος



478

του βραχίονος. Εάν η ένδειξη είναι μικρότερη από την υπολογισθείσα τιμή μετακινούμε το άγκιστρο ώστε να μακρύνει το μήκος του βραχίονος. Επαγαλαμβάνουμε τη ρύθμιση μέχρις ότου η τιμή του βερνιέρου και η υπολογισθείσα τιμή να συμπίπτουν.

2.2.2. Λειτουργία του ζυγού για την μέτρηση επιφανειακής τάσεως

Τό δείγμα τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως ή κυλινδρικό δοχείο με διάμετρο τουλάχιστον 45cm. Τό ποτήρι καθαρίζεται με άκετόνη και νερό, κατόπιν έμβαπτίζεται σε θερμό διάλυμα χρωμοθειϊκού όξεος και έκπλύνεται με άπεσταγμένο νερό. Πρέπει να ξηραθεί εκτός άν χρησιμοποιηθεί άμέσως. Ο δακτύλιος πλατίνας-ιριδίου πρέπει να καθαριστεί με άκετόνη που αφήνεται να εξατμιστεί.

Ο καθαρισμένος διακτύλιος πρέπει να κρεμαστεί υπό τό άγγιστρο στό άκρο του βραχίονος. Τό υπό μέτρηση ύγρό μεταφέρεται στό καθαρό δοχείο και τοποθετείται στό στήριγμα των δειγμάτων, τό στήριγμα μετακινείται μέχρις ότου βρεθεί άκριβώς κάτω από τόν δακτύλιο. Σηκώνουμε τό στήριγμα μέχρις ότου ο δακτύλιος βυθίζεται στό ύγρό κατά 0,3cm.

Ο βραχίονας έλευθερώνεται τώρα και η ένδειξη του όργάνου μηδενίζεται. Γυρίζουμε τό κουμπί Β στην δεξιά πλευρά της συσκευής μέχρις ότου ο δείκτης και τό είδωλό του βρίσκονται άκριβώς στην γραμμή αναφοράς στον καθρέπτη. Χρειάζεται προσοχή για να διατηρηθεί ο δακτύλιος μέσα στό ύγρό κατά τή διάρκεια αύτου του χειρισμού ύψώνοντας ή χαμηλώνοντας τό στήριγμα των δειγμάτων, άν είναι άναγκαίο, μέσω του κουμπιού κάτω από τό στήριγμα. Τώρα στρέψουμε τό κουμπί Γ κάτω από τόν κύριο δείκτη μισοδιά από την συσκευή μέχρις ότου ο βερνιέρος διαβάσει μηδέν στην έξω κλίμακα του δείκτη.

Χαμηλώνουμε τό στήριγμα των δειγμάτων μέχρις ότου ο δακτύλιος βρεθεί στην έπιφάνεια του ύγρου ρυθμίζοντας τό κουμπί Ε στην δεξιά πλευρά της συσκευής για να διατηρηθεί ο δείκτης στην ίδια γραμμή με τήν εύθετα στον καθρέπτη. Η έπιφάνεια του ύγρου θα έρχεται να εκτείνεται αλλά ο δείκτης πρέπει να παραμένει σταθερός. Συνεχίζουμε τις δύο ταυτόρονες ρυθμίσεις μέχρις ότου τό έπιεινόμενο φίλμ στην έπιφάνεια του ύγρου σπάσει. Η κλίμακα άναγνώσεως στό σημείο θραύσεως του έπιεινόμενου φίλμ παρέχει τήν επιφανειακή τάση.

2.2.3. Μέτρηση όρεσιφανειακής τάσεως

Η όρεσιφανειακή τάση από τά περιουότερο πυκνά ύγρά προς τά ε-



λιγότερο πυκνά υγρά γίνεται εφαρμόζοντας μία προς τα πάνω δύναμη στον δακτύλιο. Η πορεία είναι παρόμοια για την μέτρηση της επιφανειακής τάσης. Ο καθορισμός του δακτυλίου και του δοχείου του δείγματος είναι όπως στην προηγούμενη περίπτωση. Τα περισσότερα πυκνά υγρά μεταφέρονται στο καθαρό δοχείο και τοποθετούνται στο στήριγμα των δειγμάτων κάτω από τον δακτύλιο πλατίνας-ίριδίου. Το στήριγμα ανυψώνεται έως ότου ο δακτύλιος να βυθιστεί περίπου 0,3cm και θά υγρανθεί από το βαρύτερο υγρό. Ο βραχίονας τώρα ελευθερώνεται και το όργανο ρυθμίζεται στην ένδειξη μηδέν. Ρυθμίζουμε το κουμπί Β στην δεξιά πλευρά της συσκευής μέχρις ότου ο δείκτης και το είδωλό του να συμπίπτουν με την γραμμή αναφοράς. Στρέφουμε το κουμπί Γ κάτω από τον κύριο δείκτη μπροστά από τη συσκευή έως ότου ο βερνιέρος διαβάσει μηδέν στην έξω κλίμακα του δίσκου. Τοποθετούμε το ελαφρότερο υγρό στην επιφάνεια του βαρύτερου σε βάθος περίπου 0,6 ή 1,2cm πράγμα που εξαρτάται από τα δύο υγρά. Το στρώμα του ελαφρότερου υγρού πρέπει να είναι αρκετά βαθύ ώστε ο δακτύλιος δεν θά εξέρχεται από την επιφάνεια του ελαφρότερου υγρού πριν από την διάσπαση του μεσεπιφανειακού φιλμ.

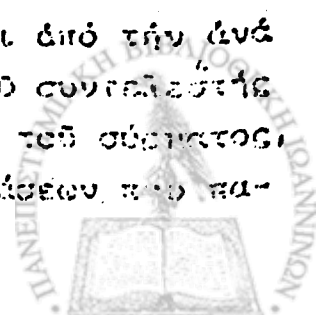
Χαμηλώνουμε το στήριγμα μέχρις ότου ο δακτύλιος βρίσκεται στην μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο υγρών. ρυθμίζουμε το κουμπί Β στην δεξιά πλευρά της συσκευής ώστε ο δείκτης να βρίσκεται ευθυγραμμισμένος με την διεύθυνση αναφοράς στον καθρέπτη. Η μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο υγρών θά αρχίσει να εκτείνεται αλλά ο δείκτης πρέπει να διατηρηθεί σταθερός. Συνεχίζουμε τους δύο χωρισμούς μέχρις ότου το εκτεινόμενο φιλμ στην μεσεπιφάνεια σπάσει. Η κλίμακα ανάγνωσης στο σημείο θραύσεως του μεσεπιφανειακού φιλμ παρέχει την διεπιφανειακή τάση σε dyne/cm^2

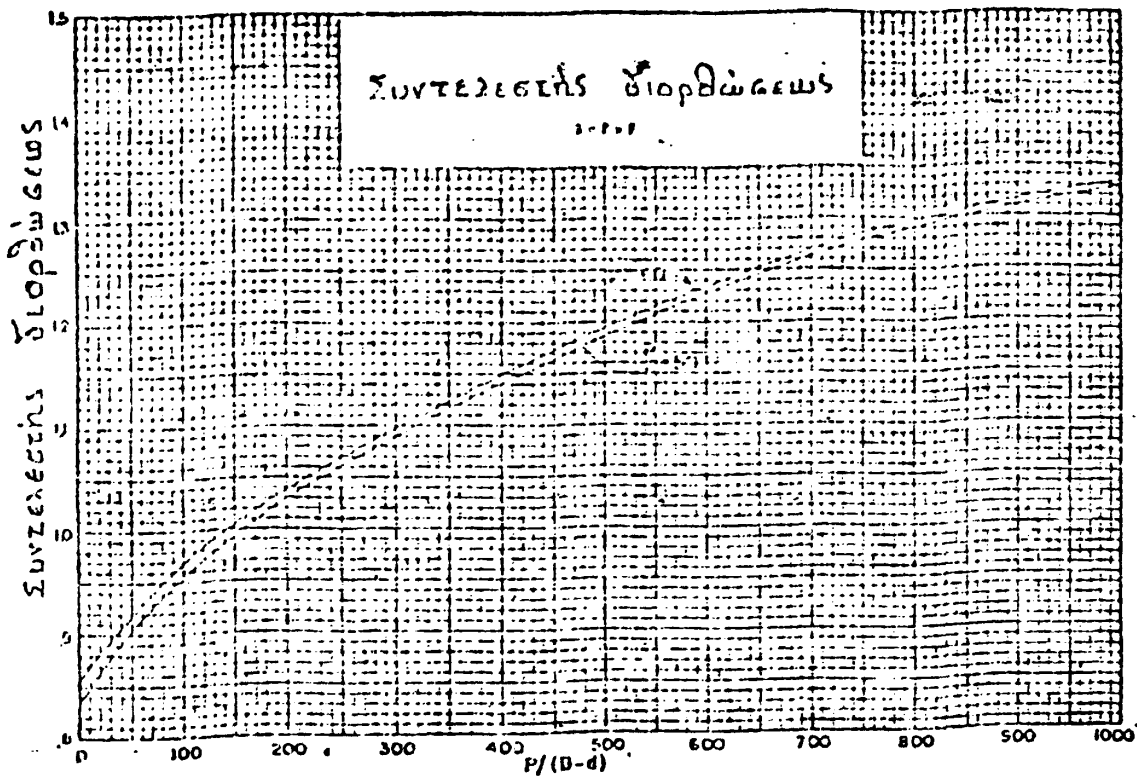
2.2.4. Διόρθωσις των μετρήσεων.

Η ανάγνωση της κλίμακας δίνει την επιφανειακή τάση σε dyne/cm^2 για την εύρεση της πραγματικής επιφανειακής τάσης χρησιμοποιείται η σχέση .

$$S = P \cdot F$$

όπου S είναι η πραγματική τιμή, P η τιμή που προάχεται από την ανάγνωση της κλίμακας και F ένας συντελεστής διορθώσεως. Ο συντελεστής F εξαρτάται από το μέγεθος του δακτυλίου και το μέγεθος του σφαιρικού από την διεπιφανειακή τάση και τις πυκνότητες των δύο υγρών και προάχεται από το ακόλουθο διάγραμμα .





Στό διάγραμμα αυτό ο συντελεστής F δίδεται σαν συνάρτηση της σχέσεως $P/(D-d)$ όπου P είναι η τιμή του δείκτη του ζυγού, D η πυκνότητα της κατώτερης φάσης και d η πυκνότητα της άνωτερης φάσης.

2.2.5: Διεξαγωγή του πειράματος

Ρυθμίζουμε τόν ζυγό σύμφωνα με τις οδηγίες που παρέχονται στα προηγούμενα. Μετράμε την επιφανειακή τάση διαλυμάτων βουτανόλης 0,8M, 0,7M, 0,6M, 0,5M, 0,4M, 0,3M, 0,2M και 0,1M που παρέχονται στο Εργαστήριο. Τα αποτελέσματα καταγράφονται και επεξεργάζονται σύμφωνα με τις οδηγίες που παρέχονται στην επόμενη παράγραφο 2.3.

2.3 Γενικές οδηγίες

1. Παρασκευάστε διαλύματα μιας ΕΕΟΥ στο νερό που θα υποδείξει το διδακτικό προσωπικό.

2. Μετρήστε με μία από τις μεθόδους που περιγράφονται παραπάνω (παραγ. 2.1 και 2.2) την επιφανειακή τάση τών διαλυμάτων αυτών καθώς και του καθαρού νερού και καταγράψτε τα αποτελέσματα στον πίνακα 2-1



Πίνακας 2-1

Κυκέντρωση ΕΕΟΥ, mole/l	Επιφανειακή τάση σ , dyne/cm	Θερμοκρασία (σταθερή)

3. Καταστρώνετε τό διάγραμμα $\sigma = f(c)$ (βλ. σχ. 5). Σέ συνέχεια ακολουθήστε μία από τίς παρακάτω μέθοδες:

Μέθοδος υπολογισμού-αποτελεσμάτων I;

- 4.1. Επιλέξατε διάφορα σημεία τής καμπύλης $\sigma = f(c)$, σχεδιάστε τήν έφαπτομένη στό κάθε σημείο και προσδιορίστε τά Z (βλ. σχ. 5).
- 4.2. Από τήν εξίσωση (16) υπολογίσατε τήν προσρόφηση Γ και σχεδιάστε τήν καμπύλη τής ισοθέρμου προσροφήσεως $\Gamma = f(c)$ (βλ. σχ. 5).
- 4.3. Υπολογίσατε τά c/Γ και ^{σχ. 6} συντάξατε τήν συνάρτηση $c/\Gamma = f(c)$ (βλ. σχ. 6) πού έκφράζει τήν εξίσωση Langmuir.
- 4.4. Από τήν κλίση τής $c/\Gamma = f(c)$, έσα $= \frac{1}{\Gamma_{\max}}$ υπολογίσατε τήν μεγίστη προσρόφηση Γ_{\max} .
- 4.5. Από τήν τετμημένη αυτής $1/\Gamma_{\max} \cdot k$ υπολογίσατε τήν σταθερά Langmuir k και δώστε συγκεκριμένη μορφή στην εξίσωση Langmuir (13).
- 4.6. Υπολογίσατε τήν έπιφάνεια πού καταλαμβάνει ένα mole ω_{mole} και ένα μόριο $\omega_{\text{μόριο}}$ από τίς σχέσεις (15) και (15α)
- 4.7. Υπολογίσατε τό πάχος του στρώματος δ από τήν σχέση 17α και συμπεράνατε περί πρόσανατολισμού των μορίων τής ΕΕΟΥ στό στρώμα έχοντας υπόψη τά δεδομένα δομής αυτής.
- 4.8. Υπολογίσατε τήν έπιφάνεια $\omega = \frac{1}{\Gamma}$ και τήν $\Delta = \sigma_0 - \sigma$ και καταστρώσατε τήν ισοθερμο $\Delta = f(\omega)$
- 4.9. Καταγράψατε τά αποτελέσματα στον πίνακα 2-2



40α-29
482

Πίνακας 2-2.

Συγκέντρωση ΕΞΟΥ, mole/l	σ , dyne/cm	Z dyne/cm	Γ mole/cm ²	c/ Γ	$\omega = 1/\Gamma$ cm ² /mole	$\Delta = \sigma_0 - \sigma$ dyne/cm

$\Gamma_{\max} = \dots \text{ mole/cm}^2$
 $\omega_{\text{mole}} = \dots \text{ cm}^2/\text{mole}$
 $\omega_{\text{μόριο}} = \dots \text{ cm}^2/\text{μόριο}$
 $\delta = \dots \text{ \AA}^0$





Τυπώθηκε στο Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο
με δαπάνη του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ
Τυπογραφείο
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Copyright: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντιγραφικών από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Πανεπιστημιακό Βιβλιοπωλείο,
Πανεπιστημιούπολη, Τηλ.: 26510 96490

Διανέμεται Δωρεάν στους φοιτητές.



