

- 4) Ἀφοῦ καθαρισθῆ ἡ κυψέλη λαμβάνεται ἡ καμπύλη $I = f(V)$ διά διαλύματα $N/2, N/4, N/8, M/16$ HCl ὀξέ-
 ρος. Ἐκ τῶν καμπυλῶν αὐτῶν ἐξάγονται συμπεράσματα
 ὡς πρὸς τὰ δυναμικὰ ἀποσυνθέσεως τῶν διαφόρου συγ-
 κεντρώσεως διαλυμάτων τοῦ HCl ὀξέος.

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

Τὰ αέρια, ὡς γνωστόν, διαλυόμενα εἰς ὑγρά σχημα-
 τίζουν πραγματικά διαλύματα. Ἡ διαλυτότης αερίου εἰς
 ὑγρὸν ἔχει καθορισμένην τιμὴν ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς φύσεως
 τοῦ αερίου καὶ τοῦ ὑγροῦ, ὅπως ἐπίσης ἀπὸ τὴν θερμοκρα-
 σίαν καὶ πίεσιν.

Εἰς H_2O , ὡς διαλυτικόν, ἄλλα μὲν διαλύονται εὐκό-
 λως ἄλλα δὲ δυσκόλως π.χ. $1cc H_2O$ διαλύει $1500 cc$ αε-
 ρίου ἀμμωνίας ὑπὸ πίεσιν $1atm$ καὶ $10^{\circ}C$ ἐνῶ εἰς τό αὐ-
 τό ποσόν H_2O ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας διαλύεται μόνον
 $0,1cc He$. Ἡ διαλυτότης τῶν ἄλλων αερίων κεῖται μεταξύ τῶν
 δύο τούτων ὀριακῶν τιμῶν.

Δι' ἓν σύστημα ἐκ δύο συστατικῶν (αέριον-ὑγρὸς δια-
 λύτης) καὶ ἐκ δύο φάσεων (ὑγρὰ-αέριος) συμφώνως πρὸς
 τὸν νόμον τῶν φάσεων ἔχομεν

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Τὸ σύστημα συνεπ ὡς ἔχει δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλη-
 τὰς. Μὲ ἄλλους λόγους ἵνα καθορισθῆ ἡ κατάστασις ἰσορ-
 ροπίας ἀπολύτως θά πρέπει νὰ καθορισθοῦν δύο μεταβλη-
 ταί.

Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι ἡ πίεσις καὶ θερμοκρα-
 σία παίζουν κύριον ρόλον.

Πρὸς ἔκφρασιν τῶν μετρήσεων διαλυτότητος χρησι-
 μοποιοῦνται δύο συντελεσταί. Ὁ συντελεστής ἀπορροφή-
 σεως ($Bunsen$) ὅστις καθορίζεται ὡς ὁ ὄγκος τοῦ αε-
 ρίου ἀνηγμένος εἰς $0^{\circ}C$ καὶ $1 atm$ πίεσιν διαλυόμενος εἰς
 τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου τοῦ διαλυτικοῦ εἰς τὴν θερμοκρα-
 σίαν πειραματισμοῦ καὶ ὑπὸ μερικὴν πίεσιν τοῦ αερίου
 $1 atm$. Ἐάν V_0 εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ διαλυομένου αερίου
 ἀνηγμένος εἰς τὴν κανονικὴν κατάστασιν, V ὁ ὄγκος τοῦ
 διαλυτικοῦ καὶ P ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ αερίου εἰς ἀτμο-

σφαίρας τότε ο συντελεστής απορρόφησης (Bunsen) δίδεται υπό της σχέσεως

$$a = \frac{V_0}{V_p} \quad (1)$$

Ο δεύτερος συντελεστής εισαχθείς υπό του Ostwald (συντελεστής διαλυτότητας) χρησιμοποιείται συνηθέστερον. Καθορίζεται ως ο όγκος του αερίου μετρούμενος υπό πίεσιν και θερμοκρασίαν εκείνων, αι οποῖαι υπάρχουν κατά τήν διάλυσιν, εἰς τήν μονάδα του όγκου του διαλυτικού. Εάν V εἶναι ο όγκος του διαλυομένου αερίου εἰς τήν θερμοκρασίαν πειραματισμοῦ και ὑπο μερικὴν πίεσιν P atm. τότε, $\beta = \frac{V}{V_0}$ (2) και ὑπό τήν προϋπόθεσιν τῆς

ισχύος του νόμου τῶν τελείων αερίων θά ἔχωμεν

$$\beta = \frac{V}{V_0} = \frac{T_0 V_0}{T_0 V} \quad (3)$$

ἐκ τῆς σχέσεως (1) ἔχομεν $a = \frac{V_0}{V_p}$ και ἡ (3) γίνεται

$$\beta = \frac{aT}{T_0} = \frac{aT}{273} .$$

Ο συντελεστής αὐτός διά δεδομένην θερμοκρασίαν εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς πίεσεως. Εἰς πλείστας περιπτώσεις εἶναι προτιμητέα ἡ ἔκφρασις τῆς διαλυτότητας τῆ βοηθεία του γραμμομοριακοῦ κλάσματος. Ἐν τούτοις οἱ ως ἄνω συντελεσταί χρησιμοποιοῦνται εὐρέως. Κατά τήν διάλυσιν αερίου εἰς ὕδωρ γενικῶς ἀπελευθεροῦται θερμότης και συνεπῶς αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἔχει ως ἀποτέλεσμα ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητας. Τοῦτο ἐξηγεῖ και τήν διά βρασμοῦ ἐκδίωξιν τῶν αερίων.

Μολονότι γενικῶς αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἐλαττώγει τήν διαλυτότητα ἐν τούτοις αέρια τινά δυσκόλως διαλυόμενα ἐμφανίζουσι ἀποκλίσεις ἰδίως εἰς μή ὕδατικά διαλύματα.

Εἰς τό ὕδωρ κατ' ἀρχάς ἡ διαλυτότης ἐλαττοῦται ἀξιομένης τῆς θερμοκρασίας φθάνει εἰς ἐν ἐλάχιστον και εἶτα τείνει νά αὐξηθῆ. Πλέον σημαντικὴν εἰς τήν διαλυτότητα εἶναι ἡ ἐπίδρασις τῆς πίεσεως. Ἀπό κινητικῆς ἀπόψεως αὐξήσις τῆς πίεσεως αὐξάνει τήν διαλυτότητα. Ἡ ποσοτικὴ σχέσις μεταξύ πίεσεως και διαλυτότητας παρέχεται ὑπό του γνωστοῦ νόμου του Henry καθ' ὃν ἡ μᾶζα αερίου ἡ διαλυομένη εἰς δεδομένον όγκον διαλύτου, ὑπό

σταθεράν θερμοκρασίαν, είναι ανάλογος τής πίεσεως του αερίου εν ισορροπία ευρισκομένου προς τόν διαλύτην.

Εάν m είναι ή μάζα του αερίου του διαλυομένου ανά μονάδα "ογκου διαλυτικού εις τήν πίεσιν ισορροπίας, τότε

$$m = Kp$$

ένθα K σταθερά

Εάν εκφράσω τήν μάζαν του διαλυομένου αερίου εις τήν μονάδα μάζης του διαλυτικού θά έχωμεν .

$$\frac{w_2}{w_1} = K'p_2$$

ένθα w_1 τό βάρος του διαλυτικού και w_2 τό βάρος του διαλυομένου εις αυτό αερίου ή

$$\frac{\frac{M_2}{w_1}}{M_1} = K''p_2 \quad \text{ή} \quad \frac{n_2}{n_1} = K''P_2$$

Εις τήν περίπτωσιν άραιών διαλυμάτων και αερίου μή πολύ διαλυτού τότε τό n_2 είναι μικρόν έν σχέσει προς τό n_1 ότε δύναται νά αντικατασταθῆ υπό του $n_1 + n_2$

έξ αυτού έχομεν
$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = K'' P_2$$

έκφραζομένου τοιουτοτρόπως του νόμου του Henry τῆ βοήθεια του γραμμομοριακού κλάσματος .

Δαμβάνοντες υπ' όψιν και τόν νόμον του Raoult δυνάμεθα νά είπωμεν ότι εις ένδιάλυμα ό νόμος του Raoult εφαρμόζεται διά τό διαλυτικόν διά τήν περιοχήν δι' ήν ό νόμος του Henry εφαρμόζεται διά τό διαλυόμενον.

Ο νόμος του Henry άποτελεϊ μερικήν περίπτωσιν του νόμου κατανομής. Τά άποτελέσματα τής σπουδής τής διαλυτότητος τών αερίων δεικνύουν ότι, ό νόμος του Henry εφαρμόζεται ίκανοποιητικώς δι' άέρια μικράς διαλυτότητος έφ' όσον ή πίεσις δεν είναι πολύ ύψηλή και ή θερμοκρασία πολύ χαμηλή.

Κάθε απόκλισις από τήν ιδανικήν συμπεριφοράν θά προκαλέση απόκλισιν από τόν νόμον του Henry .

Τοιαύται απόκλισεις αναμένονται εις χαμηλάς θερμοκρασίας και ύψηλάς πιέσεις, ιδίως επί εύκόλως υγροποιουμένων αερίων.

Απόκλισις εκ του νόμου του Henry θά παρατηρηθή επίσης λόγω ιονισμού ή σχηματισμού συμπλόκων. Η άμμωνία π.χ. δεικνύει τοιαύτας απόκλισεις λόγω τής αντίδρασεως $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Έν τοιαύτη περιπτώσει λαμβάνονται υπ' όψιν ή συγκέντρωσις τής έλευθέρας άμμωνίας (NH_3) εις τήν υγράν φάσιν.

Υδατικόν διάλυμα HCl απόκλινει αίσθητώς του νόμου του Henry . Τοϋτο έξηγεϊται εκ του ότι τό διάλυμα αποτελεί ισχυρόν ήλεκτρολύτην διασπώμενον σχεδόν πλήρως.

Εις τήν περίπτωσιν διαλυτότητος μίγματος αερίων ο Dalton εύρε έκαστον συστατικόν συμφώνως προς τήν μερικήν αύτου πίεσιν, μέ άλλους λόγους ο νόμος του Henry εφαρμόζεται εις έκαστον άέριον ανεξαρτήτως. Βεβαίως ή σταθερά K θά είναι διάφορος δι' έκαστον άέριον.

Γενικώς είπειν τά άέρια είναι όλιγώτερον διαλυτά εις ύδατικά διαλύματα ήλεκτρολυτών παρά εις καθάρων H_2O , τοϋτο αποτελεί παράδειγμα του φαινομένου τής εξαλατώσεως. Φαίνεται δε ότι ή σχετική επίδρασις δεδομένου άλατος είναι περίπου ανεξάρτητος τής φύσεως του άερίου.

Η διαλυτότης εξαρτάται εκ τής φύσεως του διαλυτικού. Πάντως ή χημική όμοιότης και άνομοιότης δεν αποτελεί ασφαλές κριτήριον τής διαλυτότητος, δι' άέρια τής αύτης πολικότητος π.χ. H_2 , N_2 , O_2 κλπ., τά όποια δεν αντιδρουν μέ τό διαλυτικόν, ή σχέσις διαλυτότητος εις διάφορα διαλυτικά θά έπρεπε νά είναι ανεξάρτητος τής φύσεως του άερίου. Η γενίκευσις αύτη ανταποκρίνεται μόνον χονδροειδώς προς τήν πραγματικότητα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

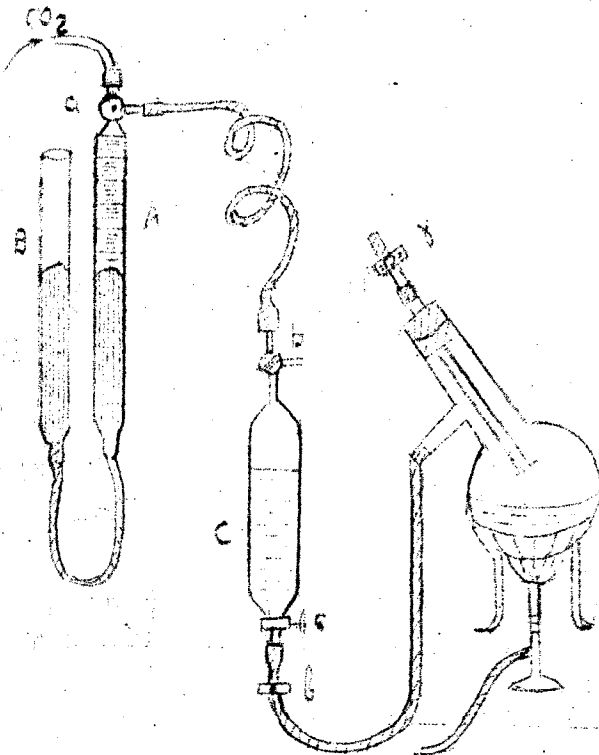
Λαμβάνεται υγρόν άπηλλαγμένον άέρος δι' άποστάξεως . Τοϋτο γίνεται διά τής συσκευής του σχήματος 1. Τίθεται εις βρασμόν τό υγρόν έντός τής φιάλης μέ τόν

πλευρικών σωλήνα. Όταν επιτευχθή ὁ βρασμός δι' ὀλίγον χρόνον μέ ανοικτή τήν ἄνω στρόφιγγα γ καί κλειστή τήν στρόφιγγα β, κλείεται ἡ γ καί ἀνοίγεται ἡ β. Δίδεται μία κλίσις εἰς τήν φιάλην οὕτως ὥστε τό ὑγρόν νά ρεῦσῃ διά τοῦ πλευρικοῦ σωλήνος εἰς τό δοχεῖον Θ).

Γεμίζεται τό δοχεῖον ἀπορροφῆσεως ὡς ἄνωτέρω ἐλέχθη καί τίθεται ἐντός τοῦ θερμοστάτου. Τό ὑγρόν εἰς τήν ἀσκήσιν εἶναι τό ὕδωρ.

Ὁ ὑδράργυρος ἀνυψοῦται εἰς τό δοχεῖον Α, τό ὁποῖον εἶναι ἠριθμημένον, μέχρι πληρώσεως αὐτοῦ διά μετακινήσεως τοῦ δοχείου Β. Διαβιβάζεται ἀέριον ἐκφεύγον διά τῶν σωληνώσεων εἰς τήν ἀτμόσφαιραν.

Αἱ τριπλαῖ στρόφιγγες α καί β ἔχουν τοιαύτην θέσιν οὕτως ὥστε νά μὴν εἰσέρχεται ἀέριον εἰς τά δοχεῖα Α καί Θ.



Ὄταν ὄλος ὁ ἀήρ ἀπομακρυνθῆ ἀνοίγεται ἡ τριπλαῖ στρόφιγγε α καί τό ἠριθμημένον δοχεῖον Α πληροῦται ἀερίου. Ρυθμίζομεν τό ὕψος τοῦ Hg οὕτως ὥστε ὁ Hg νά εὕρεσκαται εἰς τό αὐτό ὕψος εἰς τό δοχεῖον Α καί Β.

Ἀναγιγνώσκαται ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου εἰς τό δοχεῖον Α. Ἀνοίγεται ἡ στρόφιγγε α ὥστε νά ἐπέλθῃ ἐπικοινωνία μεταξύ τοῦ δοχείου Α καί τοῦ δοχείου Θ. Ἀνοίγονται αἱ στρόφιγγες β καί γ τοῦ δοχείου καί μία μικρά ποσότης (20-30κ.κ.) ὕδατος ἐκρέουν ἐντός φιάλης. Ζυγίζεται τό ὕδωρ. Ὁ ὄγκος τοῦ ὕδατος καί ὁ ἐλεύθερος χῶρος ὑπολογίζονται ἐφ' ὅσον ὁ ὄγκος

τοῦ δοχείου Θ εἶναι γνωστός.

Τό δοχεῖον φέρεται ἐκ νέου εἰς τόν θερμοστάτην καί ἀναταράσκαται κατὰ διαστήματα τοῦ ἀερίου τοῦ δοχείου

ου Α πάντοτε συγκοινωνούντες μετά του δοχείου C: 'Εφ' ὅσον ἡ διάλυσις τοῦ ἀερίου προχωρεῖ ἡ στάθμη τοῦ Hg εἰς τό δοχεῖον Α ἀνυψοῦται ἐνῶ συγχρόνως μετατίθεται τό δοχεῖον Β διά νά εὕρισκεται ἡ στάθμη τοῦ Hg εἰς τό αὐτό ὕψος καί εἰς τά δύο δοχεῖα Α καί Β οὕτως ὥστε τό ἀέριον νά εὕρισκεται πάντα ὑπό τήν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν.

Ἐάν ἡ διαλυτότης τοῦ ἀερίου εἰς τό ὑγρόν καθορίζεται ὡς ἡ σχέσηις ὄγκου διαλυομένου ἀερίου καί διαλυτικού, τότε ἔχομεν,

$$S = \frac{v_1 - (v_2 + V_1)}{V_2} \quad \text{καί διά διόρθωσιν τῆς θερμοκρασίας}$$

καί τῆς πιέσεως γίνεται

$$S = \frac{v_1 \left(\frac{P_1 - p_1}{P_2 - p_2} \right) \frac{T_3}{T_1} - v_2 \frac{T_3}{T_2} \cdot \left(\frac{P_2 - p_1}{P_2 - p_2} \right) - V_1}{V_2}$$

ἐνθα v_1 καί v_2 εἶναι ὁ ἀρχικός καί τελικός ὄγκος τοῦ ἀερίου εἰς τό δοχεῖον Α P_1 καί P_2 ἡ ἀρχική καί τελική βαρομετρική πίεσις (ἐάν αὕτη ἀλλάσσει κατά τήν διάρκεια τοῦ πειράματος).

P_1 ἡ μερική τάσις ἀτμῶν H_2O εἰς τήν ἀρχικὴν (ἀπόλυτον) θερμοκρασίαν τοῦ δοχείου Α καί p_2 ἡ μερική πίεσις τῶν ὕδρατμῶν εἰς τήν θερμοκρασίαν τοῦ θερμοστάτου.

T_1 καί T_2 ἡ ἀρχική καί τελική θερμοκρασία (ἀπόλυτος) εἰς τό δοχεῖον Α καί T_3 ἡ θερμοκρασία τοῦ θερμοστάτου V_1 ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου χώρου καί V_2 ὁ ὄγκος τοῦ ὑγροῦ εἰς τό δοχεῖον.

Ἐάν δέν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ὕδατος καί ἡ βαρομετρική πίεσις ληφθῇ ἡ αὐτή ὁ ἀνω τύπος γίνεται

$$S = \frac{[(v_1 - v_2) \frac{P}{P - p_2} \frac{T_3}{T_1}] - V_1}{V_2}$$

$$P_1 = P_2$$

Ὁ ὄγκος τοῦ δοχείου C εἶναι 120 cm^3

$$P_2 = 23 \text{ mm Hg}$$