

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Πρωταρχικής σημασίας δι' ένα χημικόν σύστημα είναι βεβαίως η γνώσις της θέσεως της χημικής ισορροπίας και επομένως δι' ένα σύστημα κείμενον έντεθεν ή εκείθεν της θέσεως ταύτης ή σχετική αύξησις της έλευθέρας ένεργείας τούτου. Επομένως εκ της γνώσεως της θέσεως της χημικής ισορροπίας αποφαινόμεθα εάν είναι δυνατή ή όχι ή μεταβολή τυχαίου χημικού συστήματος πρός την έπιθυμητήν κατεύθυνσιν, εάν δηλ. είναι δυνατή ή έπιθυμητή χημική δράσις.

Ο ύπολογισμός του δυνατού ή όχι μιας χημικής δράσεως δέν αποτελεί τόσον από θεωρητικής όσον και πρακτικής πλευράς τό μοναδικόν πρόβλημα. Ενδιαφέρει έξ ίσου πρός την δυνατότητα αντίδράσεως μεταξύ των χημικών ούσιών και ο μηχανισμός καθ' όν ή δράσις θά έξελιχθή, αλλά και ο χρόνος ό οποίος θά διαρρεύση μεχρι της συμπληρώσεως της χημικής δράσεως δηλ. ή ταχύτης μέ την οποίαν θά όδευση πρός την ισορροπίαν.

Η μελέτη της ταχύτητος των αντιδράσεων έν συνδυασμώ πρός τās συνθήκας διεξαγωγής εκ των οποίων σπουδαιότεραι είναι αί συγκεντρώσεις, ή θερμοκρασία, ή άκτινοβολία και ή παρουσία καταλυτικών ούσιών αποτελούν τό κεφάλαιον της Χημικής Κινητικής.

Εάν θεωρήσωμεν ως μοναδικάς μεταβλητάς έπηρεάζούσας την κινητικήν μιας αντίδράσεως τās συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ούσιών ή των προϊόντων, εργασθώμεν δηλ. υπό σταθεράς ύπολοίπουσ συνθήκας (θερμοκρασίαν κλπ.), αί υπάρχουσαι μαθηματικά σχέσεις μεταξύ ταχύτητος και συγκεντρώσεων αποτελούν τούς νόμους της κινητικής των αντιδράσεων.

Η ταχύτης αντίδράσεως δύναται νά παρακολουθηθή είτε εκ της έλαττώσεως της συγκεντρώσεως μιας των αντιδρωσών ούσιών είτε εκ της αύξήσεως της συγκεντρώσεως ενός των προϊόντων συναρτήρει του χρόνου. Ούτω εις περίπτωσιν καθ' ήν εις δεδομένον χρόνον t ή συγκέντρωσις μιας των αντιδρωσών ούσιών είναι c , ή ταχύτης της αντίδράσεως εις τόν χρόνον t είναι

$$- \frac{dc}{dt} \cdot \text{Εν σχέσει δέ πρός την συγκέντρωσιν } x \text{ ενός των προϊόντων } \frac{dx}{dt}$$

Ο τρόπος κατά τον όποιον ή ταχύτης αντιδράσεως μεταβάλλεται μέ τās συγκεντρώσεις των αντιδρωσών

ούσιων συνήθως εκφράζεται διά καθορισμού της τάξεως της αντιδράσεως δηλ. του αριθμού των ατόμων ή μορίων των οποίων αι συγκεντρώσεις καθορίζουν την ταχύτητα της αντιδράσεως.

Η ταχύτης μιας αντιδράσεως ως απόρροια του Νόμου δράσεως των μαζών εξαρτάται από τας συγκεντρώσεις των αντιδρωσών ούσιων κατά την γενικήν έκφρασιν:

$$\text{ταχύτης} = Kc_A^\alpha c_B^\beta \dots \dots \dots (1)$$

Η τάξις της αντιδράσεως n διαπιστούται εκ της σχέσεως $n = \alpha + \beta + \dots$ (2). Ούτω έχομεν αντιδράσεις Αης τάξεως, Βας τάξεως κλπ. εάν $n = 1, n = 2, \dots$ κλπ. Ο συντελεστής αναλογίας K, ο εμφανιζόμενος εις την ανωτέρω σχέσιν, είναι η λεγομένη ειδική ταχύτης αντιδράσεως ή άλλως σταθερά ταχύτητος.

Είς προβλήματα συνυφασμένα με τον μηχανισμό μιας στοιχειώδους αντιδράσεως ενδιαφέρει αριθμός των αντιδρώντων ατόμων ή μορίων προς σχηματισμόν συμπλόκου τό οποίον οδηγεί άμέσως προς τά προϊόντα. Αναλόγως του αριθμού τούτου διακρίνομεν τας αντιδράσεις εις μονομοριακάς, διμοριακάς κλπ. Ενώ η τάξις μιας αντιδράσεως εξαγεται άπ' εύθείας από πειραματικά δεδομένα, αντιθέτως η μοριακότης απαιτεί πρόσθετα τεκμήρια διά τά όποια πολλάκις εκφράζονται άμφιβολίαι. Είς πολλάς πάντως περιπτώσεις τάξις και μοριακότης ταυτίζονται.

Α' τάξις. $A \rightarrow P$. Εάν c η συγκέντρωσις της αντιδρώσης ούσιαις εις χρόνον t έχομεν $-\frac{dc}{dt} = kc$ ή $-\ln \frac{c}{a} = kt$ (3) όπου a η άρχική συγκέντρωσις, ή άλλως $c = ae^{-kt}$

Ισοδύναμος μαθητική επεξεργασία δύναται να ακολουθηθή δι' έκφράσεως της ταχύτητος από πλευράς προϊόντων δηλ. $\frac{dx}{dt}$. Είς την περίπτωσιν ταύτην $\frac{dx}{dt} = kc = k(a-x)$ και δι' ολοκληρώσεως έχομεν $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ (5)

Β' Τάξεως. $2a \rightarrow$ προϊόντα, $A+B \rightarrow$ προϊόντα (Α και Β υπό τας αυτές άρχικάς συγκεντρώσεις).

Έχομεν κατ' αναλογίαν $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ ή $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

$$= kt \quad (6) \quad \text{ή} \quad k = \frac{x}{ta(a-x)} \quad (7)$$

Είς τήν περίπτωσιν $A+B = \text{προϊόντα}$, αλλά τά A καί B παρίστανται υπό διαφορετικὰς ἀρχικὰς συγκεντρώσεις ἢ ἔχωμεν:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(\beta-x) \quad \text{δι' ὀλοκληρώσεως δέ:}$$

$$k = \frac{1}{t(a-\beta)} \ln \frac{\beta(a-x)}{a(\beta-x)} \quad (8)$$

Γενική περίπτωση $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ δι' ὀλοκληρώσεως δέ

$$k = \frac{1}{t^{n-1}} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (9)$$

Ἡ ἐξίσωσις ἰσχύει δι' οἰαδήποτε περίπτωσιν ἐκτός διὰ $n=1$

Προσδιορισμός τῆς τάξεως καί εἰδικῆς ταχύτητος.

Ἡ τάξις καί ἡ εἰδική ταχύτης ἀντιδράσεως δύναται νά προσδιορισθοῦν ἐκ μετρήσεων τῆς συγκεντρώσεως μιᾶς ἀντιδρώσεως οὐσίας ἢ ἑνός ἐκ τῶν προϊόντων καί ἐφαρμογῆς μιᾶς τῶν ἀκολουθῶν μεθόδων.

α) Μέθοδος ὀλοκληρώσεως. Ἀποτελεῖ αὕτη τὸν μᾶλλον ἄμεσον τρόπον προσδιορισμοῦ τῆς τάξεως καί τῆς εἰδικῆς ταχύτητος. Πρὸς τοῦτο λαμβάνονται αἱ ὀλοκληρωμένα σχέσεις τῶν διαφόρων τάξεων καί ἐφαρμόζονται εἰς ταύτας τὰ πειραματικὰ δεδομένα (συγκεντρώσεις, χρόνος). Ἀναζητεῖται ἡ ἐξίσωσις ἢ δίδουσα τὰς μᾶλλον ἱκανοποιητικὰς τιμὰς σταθερότητος k . Οὕτω ὑπολογίζεται ἡ τάξις καί ἡ τιμὴ τῆς k . Ἀντὶ τοῦ ὑπολογισμοῦ τῆς k διὰ ποικίλα χρονικά διαστήματα, δύναται νά ἐφαρμοσθῇ γραφικὴ μέθοδος καλύπτουσα ὀλόκληρον τὴν περίοδον ἀντιδράσεως.

Οὕτω διὰ τὴν πρώτην τάξιν ἡ ἐξίσωσις (5) δύναται νά γραφῆ:

$$t = \frac{2,303}{k} \log a - \frac{2,303}{k} \log (a-x) \quad (10)$$

Δι' ἀναγραφῆς τοῦ t ἔναντι τοῦ $\log (a-x)$ πρέπει νά προκύψῃ εὐθεῖα ἐφ' ὅσον ἡ ἀντίδρασις εἶναι A τάξεως. Ἡ κλίσις τῆς εὐθείας δίδει τὸ $-\frac{2,303}{k}$ ἐπομένως ὑπολογίζεται ἡ εἰδική ταχύτης.

Διά τας αντιδράσεις Β' τάξεως ή εξίσωσις (6) δύ-
νεται νά γραφή : $t = \frac{1}{k(a-x)} - \frac{1}{ka}$ (11)

Επομένως ή εξάρτησις μεταξύ x και $\frac{1}{k(a-t)}$ πρέπει
νά είναι εϋθύγραμμος ή δέ κλίσις δίδει τό $\frac{1}{k}$.

Είς περίπτωσιν καθ'ήν πρέπει νά εφαρμοσθῇ ή
σχέσις (8) αϋτή μετασχηματίζεται ως ακολούθως :

$$t = \frac{2,303}{k(a-\beta)} \log \frac{\beta}{a} + \frac{2,303}{k(a-\beta)} \log \frac{a-x}{\beta-x} \quad (12)$$

Είναι φανερόν ότι ή εξάρτησις μεταξύ t και
 $\log \frac{a-x}{\beta-x}$ είναι εϋθύγραμμος, ή δέ κλίσις δίδει τό
 $\frac{2,303}{k(a-\beta)}$ έξ ου υπολογίζεται ή k . Τέλος εάν ή μία

των αντιδρωσών ούσιων παρίσταται έν μεγάλη περισεεία
τότε ή σχέσις (8) π.χ. διά β πολύ μεγαλύτερον του a
και λαμβάνει τήν μορφήν $k = \frac{1}{\beta t} \ln \frac{a}{a-x}$ (13) και

δεδομένου ότι τό β είναι σχεδόν σταθερόν, ταυτίζεται
μέ τήν σχέσιν (5) των αντιδράσεων Α' τάξεως. Παραδείγ-
ματα τοιαύτης συμπεριφοράς αποτελοϋν αί όνομαζόμενα
ψευδομονομοριακαί αντιδράσεις.

β) Μέθοδος ήμιπεριόδου. Κατά ταύτην υπολογί-
ζεται ό χρόνος τ ό απαιτούμενος πρός κατανάλωσιν
του ήμισους τής αρχικώς ληφθείσης ούσίας δηλ. διά
 $x = \frac{a}{2}$.

Διά Α' τάξεως αντιδράσεις $c = \frac{1}{k} \ln 2$ (14)

Διά Β' τάξεως αντιδράσεις $c = \frac{1}{k}$ (15)

Γενικώς $\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Είναι φανερόν ότι, υπό τήν προϋπόθεσιν των
αϋτών αρχικών μοριακών συγκεντρώσεων όλων των παρι-

σταμένων ούσιων, η ήμιπερίοδος είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την $n-1$ δύναμιν της αρχικής συγκεντρώσεως δηλ. $\tau = a_n \frac{1}{n-1}$ (17). Διά δύο πειράματα με αρχι-

κάς συγκεντρώσεις a_1 και a_2 έχομεν $\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$ (18)

$$\text{έπομένως } n = 1 + \frac{\log \frac{c_1}{c_2}}{\log \frac{a_2}{a_1}} \quad (19)$$

Αι ήμιπερίοδοι υπολογίζονται δι' αναγραφής των συγκεντρώσεων έναντι του χρόνου.

γ) Διαφορική Μέθοδος.

Προκειμένου δι' αντιδράσεις περιλαμβανούσας μίαν αντιδρώσαν ουσίαν δύναται να εφαρμοσθή διαφορική μέθοδος κατά VAN'T HOFF στηριζομένη εις το γεγονός ότι η ταχύτης αντιδράσεως εις δεδομένην στιγμήν είναι ανάλογος της δυνάμεως της συγκεντρώσεως δηλ.

$-\frac{dc}{dt} = kc^n$ (20). Διά δύο πειραματισμούς με διαφορετικές αρχικάς συγκεντρώσεις c_1 και c_2 έχομεν:

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n \quad \text{και} \quad -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n \quad \text{Διά λο-}$$

γαριθμήσεως και αφαιρέσεως κατά μέλη προκύπτει η σχέση:

$$n = \frac{\log \frac{dc_1}{dt} - \log \frac{dc_2}{dt}}{\log c_1 - \log c_2} \quad (21)$$

Έκ της καμπύλης συγκεντρώσεως -χρόνος υπολογίζεται η ταχύτης εις δύο διαφορετικούς χρόνους (κλίσεις των εφαπτομένων εις τας αντίστοιχους θέσεις) και εφαρμόζεται η σχέση (21). Επίσης δι' αναγραφής του

$\log -\frac{dc}{dt}$ έναντι του $\log c$ δι' αριθμόν τιμών ανταποκρινομένων εις σημαντικά κλάσματα της αρχικής συγκεντρώσεως (π.χ. 5-50 ο/ο) προκύπτει εὐθεία δι' αντιδράσεις ὄχι πολυπλόκους. Ἡ κλίσις τῆς εὐθείας παρέχει τὴν τάξιν n .

δ) Μέθοδος ἀπεμονώσεως.

Προκειμένου διὰ περισσότερας τῆς μίᾶς ἀντιδρώ-

σας ούσις δύναται νά εφαρμοσθῇ ἡ ἀκόλουθος μέθοδος. Ἐάν αἱ συγκεντρώσεις τῶν ὑπολοίπων οὐσιῶν πλὴν μιᾶς εὐρίσκωνται ἐν περισσειᾷ, ἡ ὑπολογιζομένη διὰ μιᾶς τῶν ὡς ἄνω μεθόδων φαινομένη τάξις ἀποτελεῖ τὴν τάξις τῆς "μονωθείσης οὐσίας". Οὕτω ὑπολογίζεται ἡ τάξις n_A ὡς πρὸς τὴν οὐσίαν Α. Ἀκολουθῶς κατὰ παρόμοιον τρόπον ἡ τάξις n_B ὡς πρὸς τὴν οὐσίαν Β, n_C ὡς πρὸς τὴν Γ κλπ. Ἡ πραγματικὴ τάξις n τῆς ἀντιδράσεως εὐρίσκεται ἐκ τοῦ ἀθροίσματος $n_A + n_B + n_C + \dots$

Ἄπαντα τὰ ὡς ἄνω ἐκτεθέντα περιορίζονται διὰ ὁμοιογενεῖς πρακτικῶς μονοπλευροῦς ἀντιδράσεις καὶ γενικῶς ἀνευ συγχρόνου ἐξελίξεως ἐτέρας ἀντιδράσεως πλὴν τῆς θεωρουμένης.

Θερμικὸς συντελεστής εἰδικῆς ταχύτητος. Ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως.

Ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων γενικῶς αὐξάνεται σημαντικῶς μέ τὴν θερμοκρασίαν. Ὁ λόγος

k_{T+10} ὀνομάζεται θερμικὸς συντελεστής τῆς εἰδικῆς

k_T ταχύτητος κυμανόμενος δι' ὁμοιογενεῖς ἀντιδράσεις μεταξύ 2-3. Διεπιστώθη ὑπὸ VAN'T HOFF ὅτι ὁ λογάριθμος τοῦ k ὀφείλει νά εἶναι εὐθύγραμμος συνάρτησις τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας. Ἐν συνεχείᾳ ὁ ARRHENIUS διετύπωσε τὴν ἐξίσωσιν $\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT^2}$ (22) ὅπου k ἡ εἰδικὴ ταχύτης καὶ E ἡ

ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως. Ἡ σχέση (22) δι' ὀλοκληρώσεως μετατρέπεται εἰς τὴν $\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{σταθ.}$ ἢ

$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$ (23) (A συντελεστής συχνότητος). Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι $\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_1 - T_2)}{2,303RT_1 T_2}$ (24)

Ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως προσδιορίζεται καὶ γραφικῶς δι' ἀναγραφῆς τοῦ $\log k$ ἐναντι τοῦ $\frac{1}{T}$ ὅποτε ἡ κλίσις τῆς λαμβανομένης εὐθείας παρέχει τὴν τιμὴν τοῦ $-\frac{E}{2,303R}$.

Πειραματικά μέθοδοι.

Ἡ παρακολούθησις τῆς κινητικῆς ἀντιδράσεων εἰς διαλύματα εἶναι γενικῶς εὐχερεστέρα. Ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἀπαιτεῖται ἡ παρακολούθησις τῆς συνθέσεως τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος ὡς πρὸς ἓνα τοῦλάχιστον συστατικόν συναρτήσεως τοῦ χρόνου. Ὡς ἤδη ἐλέχθη ἡ ταχύτης τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἑξαιρετικῶς εὐαίσθητος ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν. Οὕτω εἰάν ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς ταχύτητος ἔχει τὴν τιμὴν 2, μεταβολὴ εἰς τὴν θερμοκρασίαν κατὰ $0,14^{\circ}$ συνεπάγεται μεταβολὴν τῆς ταχύτητος κατὰ 10/o. Ἐάν δέ ὁ θερμικὸς συντελεστὴς ἔχη τὴν τιμὴν 7, μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας κατὰ μόνον $0,04^{\circ}$ μεταβάλλει τὴν ταχύτητα κατὰ 10/o. Ἐπομένως εἶναι ἀπαραίτητος ἡ χρησιμοποίησις ἐνὸς ἀκρίβους θερμοστατικοῦ συστήματος. Δι' ἐργασίας μεταξὺ 0° καὶ 60° δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ λουτρόν ὕδατος θερμαινόμενον διὰ θερμοκρασίας ὑπὲρ τὸ περιβάλλον ἡλεκτρικῶς. Ἡ παροχὴ θερμότητος εὐθὺς ὡς τὸ λουτρόν φθάσῃ τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν διακόπτεται διὰ καταλλήλου ὑδραργυρικοῦ ρυθμιστοῦ. Διὰ θερμοκρασίας ὑπὲρ τοῦς 60° πρὸς πρόληψιν ἐξατμίσεως ὕδατος καλύπτεται τὸτο δι' ἐλαιώδους στοιβάδος ἢ ἀντὶ καθίσταται δι' ἐλαιώδους λουτροῦ. Διὰ θερμοκρασίας ὑπὲρ τοῦς 100° συνίσταται ἡ χρησιμοποίησις ὑγρῶν μέσων ζέσεως τὴν ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν. Ἐάν ἡ ἀντίδρασις εἰς συνῆθεις θερμοκρασίας εἶναι πολὺ βραδεία, κατάλληλα ποσὰ τῶν πρὸς ἀντίδρασιν οὐσιῶν τοποθετοῦνται εἰς σωλήνας οἱ ὁποῖοι ἐν συνεχείᾳ σφραγίζονται πρὸς πρόληψιν ἐξατμίσεως καὶ τοποθετοῦνται εἰς τὸν θερμοστάτην. Σημειοῦται ὁ χρόνος ἐμβαπτίσεως. Εἰς διάφορα χρονικά διαστήματα ἐξάγεται ἀνά εἰς σωλήν καὶ τὸ περιεχόμενον ὑποβάλλεται εἰς ἀνάλυσιν.

Εἰς περίπτωσιν ταχειῶν ἀντιδράσεων αἱ πρὸς ἀντίδρασιν οὐσίαι τοποθετοῦνται κεχωρισμένως εἰς κατάλληλα δοχεῖα, ἐντὸς τοῦ θερμοστάτου ἐπὶ $10'$ τοῦλάχιστον. Ἐν συνεχείᾳ τὸ περιεχόμενον τοῦ ἐνὸς δοχείου ρίπτεται ἐντὸς τοῦ ἑτέρου, λαμβανομένου ὡς χρόνου ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως τῆς στιγμῆς καθ' ἣν τὸ ἡμισυ τῆς μιᾶς οὐσίας εἰσέρρουσε ἐντὸς τοῦ δοχείου τῆς ἑτέρας. Ἐν συνεχείᾳ ἐξάγονται εἰς ὠρισμένα χρονικά διαστήματα δείγματα ἐκ τοῦ μείγματος καὶ ὑποβάλλονται εἰς ἀνάλυσιν διὰ καταλλήλου μεθόδου. Πρὸς παρακολούθησιν τῆς συνθέσεως τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος συναρτῆσει τοῦ χρόνου πλεῖστοι μέθοδοι ὑπάρχουν κατανεμέ-

μεναι. εἰς φυσικὰς καὶ χημικὰς. Δεδομένου ὅτι αἱ πλείο-
σται τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων εἶναι συνάρτησις τῆς χημι-
κῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, δυνάμεθα νὰ χρησι-
μοποιήσωμεν ἐκάστην τούτων ὡς βοηθητικὸν μέσον ἐξα-
κριβώσεως τῆς συνθέσεως, προτιμῶντες τὴν μᾶλλον πρόσ-
θορον καὶ ἀκριβῆ. Τὰς πρὸς τοῦτο χρησιμοποιουμένας
ιδιότητες διακρίνομεν εἰς γενικὰς καὶ εἰδικὰς. Εἰς
τὰς πρώτας ἀνήκουν ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι ἔχουν πεπερασμέ-
νην τιμὴν ὄχι μόνον διὰ τὴν ὑπὸ προσδιορισμὸν οὐσί-
αν, ἀλλὰ καὶ διὰ ἅπαντα τὰ συστατικά τοῦ συστήματος
π.χ. ὁ εἰδικὸς ὄγκος, ἡ θερμοχωρητικότης κλπ. Εἰς τὰς
δευτέρας ἀνήκουν αἱ ιδιότητες ἐκεῖναι αἱ ὁποῖαι παρου-
σιάζουν πεπερασμένην τιμὴν μόνον δι' ὠρισμένα συστατι-
κά, ἐνῶ διὰ τὰ πλείοστα τῶν υπολοίπων ἔχουν τὴν τιμὴν
μηδέν, π.χ. ὀπτική στροφικότης, ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης,
ἐκλεκτικὴ προσρόφσις, διαλυτότης εἰς ἄλλο διαλυτικὸν
μέσον (μὴ μίγνύμενον μὲ τὸ πρῶτον) κλπ. Αἱ τελευταῖ-
αι δέον νὰ προτιμῶνται δεδομένου ὅτι εἰς ἓνα διάλυ-
μα μεταβάλλονται ἀναλόγως ἢ ὡς ἔγγιστα ἀναλόγως τῆς
εἰς τὴν ἀνήκουν οὐσίας καὶ ἐπομένως τὸ λάθος εἰς
τὴν ἐκτίμησιν τῆς ιδιότητος ταύτης ὀδηγεῖ εἰς λάθος
τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς ὑπὸ
προσδιορισμὸν οὐσίας. Ἀντιθέτως εἰς τὰς γενικὰς ἡ
μεταβολὴ τῆς θεωρουμένης ιδιότητος ἐμφανίζεται ὡς
διαφορὰ δύο ἀριθμῶν αἱ ὁποῖοι ἀπεικονίζουσιν τὸ ἄθροι-
σμα τῶν ἐπὶ μέρους ιδιοτήτων ἁπάντων τῶν συστατι-
κῶν εἰς τὰς συγκρινόμενας καταστάσεις. Τοῦτο σημαί-
νει ὅτι τὸ σφάλμα εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς ιδιότητος
ταύτης μεταφραζόμενον εἰς σφάλμα μιᾶς ἐπὶ μέρους
οὐσίας πολλαπλασιάζεται καὶ δὴ πολλάκις μὲ συντελε-
στὰς ὡς οἱ ἀριθμοὶ 100 καὶ 1000. Ἐπομένως διὰ νὰ
εἶναι ἐφικτὴ ἡ χρησιμοποίησις μιᾶς γενικῆς ιδιότη-
τος πρέπει αὕτη νὰ δύναται νὰ μετρηθῇ μὲ μεγίστην ἀ-
κρίβειαν. Ἐκ τῶν χημικῶν σταθμικῶν καὶ ὄγκομετρικῶν
μεθόδων ἀναλύσεως αἱ τελευταῖαι πλεονεκτοῦν λόγῳ τῆς
ταχυτέρας τῶν διεξαγωγῆς. Βεβαίως ὁ περιορισμὸς εἰς
τὴν ἐκλογὴν τῆς ἀναλυτικῆς μεθόδου εἶναι μικρότερος
ὅσον βραδύτερον ἐξελλίσσεται ἡ ἀντίδρασις. Γενικῶς
αἱ ἀλκαλιμετρικαὶ καὶ αἱ ἰωδομετρικαὶ μετρήσεις προ-
τιμῶνται.

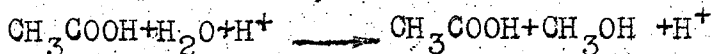
Γενικῶς ὅσον ταχύτερα ἢ ὑπὸ παρακολούθησιν ἀν-
τίδρασις καὶ ὅσον βραδύτερα ἢ χρησιμοποιουμένη ἀνα-
λυτικὴ μέθοδος (φυσικὴ ἢ χημικὴ) τοσοῦτον μεγαλύτερον
τὸ σφάλμα. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἐπιβάλλεται

έπιβράδυνσις τής ταχύτητος τής αντίδρασεως διά φυσικῶν ἢ χημικῶν μέσων. Ἐκ τούτων ἀναφέρουν τήν ψύξιν τοῦ μίγματος κατά τήν ἀνάλυσιν, τήν ἀραίωσιν, τήν ἀλλαγὴν διαλυτικῶν μέσων, τήν προσθήκην ὀρισμένων οὐσιῶν ὡς ὀξέων, ἀλάλεως κλπ. ἀναλόγως τῶν περιπτώσεων Π.χ. ἔάν ἡ ἀντίδρασις παρέχῃ ἰόντα ὑδρογόνου, εἰς ἀλκαλικόν δέ περιβάλλον δέν λαμβάνει χώραν, ἡ προσθήκη ἀλάλεως ἀποτελεῖ ἀποτελεσματικόν κατασταλτικόν μέσον τής ἀντιδράσεως. Τέλος τὸ χρησιμοποιούμενον διαλυτικόν μέσον πρέπει νά εἶναι ἀπολύτως καθαρὸν καθ' ὅσον ἐλάχιστα προσμείξεις δύνανται νά ἐπηρεάσουν σημαντικῶς τήν ταχύτητα ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν φυσικῶν μεθόδων ἀναλύσεως συνήθως χρησιμοποιοῦνται αἱ ἀκόλουθοι: Προσδιορισμὸς πυκνότητος, σημείου τήξεως, ἰξώδους, διαστολῆς, ἡ ἀγωγιμωμετρία, ἡ χρωματομετρία κλπ. Κατωτέρω παρέχονται μερικὰ τυπικὰ παραδείγματα παρακολουθήσεως κινητικῆς ἀντιδράσεων εἰς διαλύματα.

Γ. Ὑδρολύσις ὀξεικοῦ μεθυλεστέρος.

Τυπικόν παράδειγμα ἀντιδράσεως ἀκολουθοῦσης τῆς μαθηματικῆς σχέσεως ἀντιδράσεων Α' τάξεως παρέχουν αἱ ὑδρολύσεις ἐστέρων. Π.χ. ὁ ὀξεικὸς μεθυλεστήρ ὑδρολύεται κατά τήν ἐξίσωσιν.



Ἡ ἀντίδρασις αὕτη καταλύεται διά ἰόντων ὑδρογόνου εἰς δέ καθαρὸν οὐδέτερον ὕδωρ βαίνει μέ σχεδὸν μὴ μετρητὴν ταχύτητα. Ἀπὸ ἀπόψεως μηχανισμοῦ εἶναι διμοριακὴ ἀντίδρασις. Ἐν τούτοις λόγω τῆς μεγίστης περισείας τῆς μιᾶς τῶν ἀντιδρώσων οὐσιῶν, τοῦ ὕδατος, ἡ κινητικὴ τῆς ταυτίζεται μέ τήν τῶν ἀντιδράσεων Α' τάξεως (ψευδομονομοριακῆ). Ἡ συγκέντρωσις ἰόντων ὑδρογόνου προερχομένη κυρίως ἐκ τῆς προσθήκης ὀρισμένου ποσοῦ ἰσχυροῦ ὀξέως παραμένει ἀμετάβλητος τοῦλάχιστον μέχρι συμπληρώσεως ταύτης κατά 60 ο/ο ὁπότε πλεον τὰ προερχόμενα καί ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ ἐστέρος H^+ ἀποτελοῦν ποσὸν οὐχί τελείως ἀσήμαντον.

Συσκευή. Θερμοστάτης, 4 δοχεῖα ERLLENMEYER τῶν 150 c. cm σιφώνιον τῶν 5 c. cm, χρονόμετρον. Ὄξεικός μεθυλεστήρ 2 λίτρα 0,2 N NaOH, 500 c. cm 2N HCl, 1 λίτρον ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἐλεύθερον CO_2 , φαινοφθαλεΐνη.

Διεξαγωγή. Παρακολουθεῖται ἡ συγκέντρωσις τοῦ παρα-

γομένου CH_3COOH δι' όγκομετρήσεως δειγμάτων λαμβανόμενων εις ώρισμένα χρονικά διαστήματα εκ του αντιδρώντος μείγματος. Η επιτυχία των πειραμάτων εξαρτάται εκ της καλής λήψεως των δειγμάτων και της ακριβείας των όγκομετρήσεων. Τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα πρέπει να είναι ελεύθερα CO_2 . Το NaOH παρασκευάζεται δι' αραίωσης ολίγων c .cm . κεκορεσμένου διαλύματος τούτου. Το ύπάρχον Na_2CO_3 εις τó κεκορεσμένον διά-

λυμα NaOH ως ολιγώτερον διαλυτόν του τελευταίου έχει αποβληθή. Το χρησιμοποιούμενον προς παρασκευήν των διαλυμάτων απεσταγμένον ύδωρ απαλλάσσεται του CO_2 διά διόδου δι' αυτού επί 10' αέρος διελθόντος προηγουμένως διά πύργου περιέχοντος μίγμα ύδροξειδίου του Νατρίου και όξειδίου του ασβεστίου προς κατακράτησιν του CO_2 . Ωσαύτως τó ύδωρ δύναται να απαλλαγῆ του εν διαλύσει CO_2 διά παρατεταμένης ζέσεως και εν συνεχείᾳ ψύξεως εις κλειστόν δοχείον. Η τυχόν παρουσία CO_2 εις τά διαλύματα καθιστά τó πέρας της όγκομετρήσεως με φαινοφθαλεϊνήν άσαφές. Το διάλυμα τιτλοδοτεΐται δι' όξέως γνωστού τίτλου.

Τίθεται εις λειτουργίαν ό θερμοστάτης έσω εις θερμοκρασίαν $25,0^\circ$ 50c.cm . 2N HCl όμοσ με 45c.cm ύδατος τοποθετούνται εις ERLENMEYER των 150 πωματιζομένην άμέσως. Έτερον παρόμοιον διάλυμα παρασκευάζεται προς έλεγχον.

Άμφότεραι αι φιάλαι εισάγονται εις τόν θερμοστάτην καθώς και δοκιμαστικός σωλήν περιέχων ποσότητα έστερος. Αφίεται επί 10-15 λεπτά προς άπόκτησιν της θερμοκρασίας του θερμοστάτου. Έν συνεχείᾳ ακριβώς 5c.cm εκ του έστερος ληφθέντα διά σιφωνίου ρίπτονται εις την μίαν ERLENMEYER και αναδεύονται. Λαμβάνεται άκολούθως δείγμα εκ 5c.cm ακριβώς και ρίπτεται εις ERLENMEYER περιέχουσαν 50c.cm ύδατος απηλαγμένου CO_2 . Η άραίωσις έχει βεβαίως ανασταλτικήν επίδρασιν επί της ταχύτητος αντιδράσεως. Έν τούτοις η όγκομετρησις πρέπει να γίνη τó ταχύτερον. Τó σφάλμα έλαττωται περισσότερον εάν η φιάλη με τó προς άραίωσιν ύδωρ ψύχεται διά πάγου. Σημειούται ακριβώς ό χρόνος καθ' όν τó περιεχόμενον του σιφωνίου έχει έκρεύσει καθώς και τά καταναλωθέντα προς όγκομετρησιν c.cm αλκάλως. Τó αυτό επαναλαμβάνεται και με

τό διάλυμα ελέγχου. Έτερα δύο δείγματα όγκομετρούνται ομοίως εις διαστήματα 5 λεπτών έτερα δύο εις διαστήματα 10 λεπτών καθώς και μερικά εις διαστήματα 20 λεπτών. Η τελική όγκομέτρησης εκτελείται μετά παραμονήν του διαλύματος επί 48ωρον. Έν τούτοις είναι δυνατόν νά επιταχυνθῆ ἡ τελική τιμή ως ακολούθως. Εφ' όσον έχει διαπιστωθῆ ὅτι ἡ αντίδρασις ἐξελίσσεται βραδείως λαμβάνεται εις καλῶς κλειομένην φιάλην δείγμα και τοποθετεῖται ἐπί εν τέταρτον εις ατμόλουτρον. Ακολουθως ψύχεται μέχρι τῆς αρχικῆς θερμοκρασίας και όγκομετρεῖται. Δέον νά σημειωθῆ ὅτι ἡ υδρολύσις λόγω τῆς περισεΐας του ὕδατος είναι πρακτικῶς πλήρης.

Ἡ σταθερότης του k και ἡ τιμή τούτου εὑρίσκειται δι' εφαρμογῆς τῆς ολοκληρουμένης σχέσεως τῶν αντιδράσεων πρώτης τάξεως (ἐξ. 5). Ἐάν T τά καταναλωθέντα $c \cdot cm$ ἀλάλεως κατά τὴν ἀρχικὴν όγκομέτρησιν, T_{∞} τά τῆς τελικῆς όγκομέτρησεως και T_n τά εις χρόνον t_n εἶναι φανερόν ὅτι ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις a εἶναι ἀνάλογος τῆς διαφορᾶς $T_{\infty} - T_0$. ἡ δὲ $(a-x)$ ἀνάλογος τῆς διαφορᾶς $T_{\infty} - T_n$, τοῦ χρόνου μετρουμένου εις λεπτά ἀπό τῆς ἐνάρξεως τῆς ἀντιδράσεως. Δηλ. ἡ ἐξίωσις (5) λαμβανει τὴν μορφήν $k = \frac{2,303}{t_n} \log \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_n}$

Εἶναι δυνατόν ἐπίσης ὁ χρόνος νά μετρεῖται ἀπό όγκομέτρησεως εις όγκομέτρησιν. Ἐάν δηλ. αἱ τιμαί όγκομέτρησεως T_x και T_y εις χρόνον t_x και t_y θά ἔχωμεν:

$$k = \frac{2,303}{t_y - t_x} \log \frac{T_{\infty} - T_x}{T_{\infty} - T_y}$$

Ἡ αὐτὴ διαδικασία ἀκολουθεῖται και δι' ἄλλους ἑστέρας. Ἡ ταχύτης εἶναι μικροτέρα ὅσον πολυπλοκότερος ὁ ἑστέρ. Ἐνδεικνυται διὰ τοῦτο πειραματισμός εις υψηλοτέραν θερμοκρασίαν.

Ἡ παρακολούθησις τῆς ταχύτητος υδρολύσεως του μεθυλεστέρος δύναται νά χρησιμοποιηθῆ πρὸς προσδιορισμόν συγκεντρώσεως ἰόντων υδρογόνου. Ἐπίσης ἡ ἔκτασις υδρολύσεως ἁλατος δύναται νά προσδιορισθῆ διὰ μετρήσεως τῆς ταχύτητος υδρολύσεως μεθυλεστέρος μετά προσθήκην διαλύματος του ἁλατος τούτου.

Διὰ παρακολούθησεως τῆς ταχύτητος και εις ἑτέραν θερμοκρασίαν ὑπολογίζεται ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως. Ἡ ἐπίδρασις ἑτέρων καταλυτικῶν οὐσιῶν, ὀξεῶν,

Ακολουθως και επί μίαν ώραν εις διαστήματα των 10 λεπτών λαμβάνονται μετρήσεις σημειουμένου του χρόνου. Συνήθως λαμβάνεται εκάστοτε η μέση τιμή 5 μετρήσεων και ως χρόνος η μέση τιμή αρχικής και τελικής μετρήσεως. Αι μετρήσεις εξακολουθούν επί τριών εις διαστήματα συνεχώς αύξανόμενα. Τα αυτά επαναλαμβάνονται παραλλήλως και με το δευτερον οξύ. Η τελική τιμή στροφής λαμβάνεται μετά δύο ημέρας προκειμένου διά το τριχλωροξεικόν, μίαν δε εβδομάδα διά το μονοχλωροξεικόν. Προς αποφυγήν της ως άνω πολυήμερου παραμονής, η τελική στροφή δύναται να υπολογισθῆ και εκ της σχέσεως:

$a_{\infty} = a_0 (0,44 - 0,005 \theta)$. a_{∞} είναι τελική προς τα άριστερά στροφή, a_0 η σημειωθείσα αρχική στροφή και θ η θερμοκρασία εις βαθμούς Κελσίου. Η ως άνω εκτίμησις δέν είναι βεβαίως απολύτως ακριβής, έν τούτοις το σφάλμα δέν υπερβαίνει το 10/ο εξαλειφόμενον τελείως εις σχετικές μετρήσεις. Ως και εις το προηγούμενον παράδειγμα, εάν το a_0 παριστᾷ τήν αρχικήν στροφήν, τό a_{∞} τήν τελικήν μετά τήν πλήρη ίμβερτοποίησιν στροφήν, τό a_n τήν στροφήν εις χρόνον t_n από της αρχής είναι φανερόν ότι η αρχική συγκέντρωσις του καλαμοσακχάρου είναι ανάλογος προς τήν επεληθούσαν ολικήν μεταβολήν στροφής δηλ. προς $a_0 - a_{\infty}$, η δέ συγκέντρωσις του καλαμοσακχάρου εις τινα χρόνον t_n ανάλογος της διαφορᾶς $a_0 - a_n$ δηλ.

$$k = \frac{2,303}{t_n} \log \frac{a_0 - a_{\infty}}{a_n - a_{\infty}} \quad \eta \quad k = \frac{2,303}{t_y - t_x} \log \frac{a_x - a_{\infty}}{a_y - a_{\infty}}$$

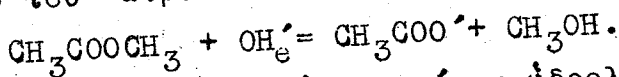
Εις τας άνωτέρω σχέσεις αι τιμαί των στροφών νοούνται με το κατάλληλον σημείον δηλ. + διά δεξιάν στροφήν και - δι' άριστεράν. Δι' εφαρμογής των ως άνω σχέσεων διαπιστοῦται η τάξις και η τιμή της k.

Δι' άναγραφής επίσης του $\log (a_n - a_{\infty})$ έναντι του χρόνου προκύπτει εὐθεΐα, εκ της κλίσεως δε ταύτης κατά τά εκτεθέντα υπολογίζεται η σταθερά.

Όμοίως δύναται να υπολογισθῆ η ενέργεια ενεργοποίησεως δι' υπολογισμὸν της σταθερᾶς k και εις ἑτέραν θερμοκρασίαν. Τέλος η υδρολύσις ἁλατος ως και η συγκέντρωσις ιόντων υδρογόνου διαλύματος δύναται να υπολογισθοῦν.

III. Χαπνοποίησης έστερος.

Παράδειγμα αντιδράσεως Β' τάξεως και συγχρόνως διμοριακής αποτελεί η σαπυνοποίησης έστερος δι' άλκαλεως. Π.χ. η υδρολύσις του όξεικού μεθυλεστερος δι' υδροξειδίου του νατρίου κατά τó σχήμα :



Διαφέρει αυτή τής αντίστοιχου υδρολύσεως δι' όξεων καθ' όσον ουδεμία των αντιδρωσών ουσιών εύρισκται έν μεγάλη περισσειά.

α. Η παρακολούθησις τής κινητικής τής αντιδράσεως ταύτης γίνεται κατ' ανάλογον τρόπον προς τήν τής υδρολύσεως. Δεδομένου ότι είναι ταχύτερα απαιτείται ιδιαίτερα προσοχή εις τήν αναστολήν τής αντιδράσεως εϋθύς μετά τήν λήψιν του προς άναλύσιν δείγματος.

ΰσκειυή. Θερμοστάτης, δύο ERLENMEYER των 1000, φιάλη των 250, σιφώνιον των 50, 0,01 M όξεικός μεθυλεστήρ, 0,02 N NaOH, 0,02 N HCl (άηλλαγμένα CO₂).

Διεξαγωγή. Παρασκευάζεται διάλυμα περίπου 500 c. cm. όξεικού μεθυλεστερος 0,01 M έξ αποσταχθέντος, ουδετέρας αντιδράσεως, έστερος. Επίσης έτοιμάζονται τά ως άνω διαλύματα όξεως και βάσεως μέ ιδιαίτεραν, ως έξετέθη εις προηγούμενον παράδειγμα, προσοχήν προς αποφυγήν CO₂, 250 c. cm. ακριβώς έκ του διαλύματος του έστερος και του υδροξειδίου κεχωρισμένως εισάγονται εις τόν θερμοστάτην θερμοκρασίας έστω 25,00. Μετά πάροδον 15 λεπτών ρίπτεται τó περιεχόμενον τής μιας φιάλης έντός τής έτέρας κατά τó δυνατόν ταχέως, ως χρόνος δέ ένάρξεως τής αντιδράσεως σημειούται η στιγμή καθ' ήν τó ήμισυ του ένδος διαλύματος έχει εισρεύσει εις τó έτερον. Εξάγονται ανά 500 c. cm. διά σιφώνιου εις διαστήματα 2,5 και 8 λεπτών προστίθεται εις γνωστήν περίσσειαν HCl όξεως καλύτερον ψυχομένου διά πάγου. Τόσον τó υδροχλωρικόν όξύ όσον και η ψύξις αποτελοϋν ανασταλτικά μέσα τής αντιδράσεως. Ως χρόνος σιγής αντιδράσεως λαμβάνεται η στιγμή καθ' ήν τó ήμισυ του δείγματος εισέρρευσεν εις τó αντίστοιχον διάλυμα όξεως. Προς ταχύτεραν εισροήν τó σιφώνιον αναστρέφεται. Τó αυτό εξακολουθεί εις άραιότερα χρονικά διαστήματα άφιεμένης ποσότητος έξ 100 c. cm. εις τó δοχείον αντιδράσεως διά τήν τελικήν μέτρησιν. Έν τούτοις δύναται νά έπιτα-

χυνθή ή τελική μέτρησης κατά τά έκτεθέντα είς τήν περίπτωσιν ύδρολύσεως έστέρως. Η περίσσεια τοϋ όξεως είς τά άνωτέρω δείγματα ύπολογίζεται δι' όγκομετρήσεως μέ NaOH.

Υπολογισμός. Εάν T_0 , T_t , T_∞ τά άπειτηθέντα c. cm όξεως προς έξουδετέρωσιν τοϋ άλάλεως είς τήν άρχήν χρόνον t και είς τό τέλος τής αντίδράσεως, ή εξίσωσις τών αντίδράσεων Β' τάξεως είς τήν προκειμένην περίπτωσιν έχει τήν μορφήν:

$$k = \frac{2,303}{T_\infty t} \log \frac{T_t (T_0 - T_\infty)}{T_0 (T_t - T_\infty)}$$

Είς περίπτωσιν καθ' ήν άρχικαί συγκεντρώσεις έστέρως και άλάλεως είναι αι άυται, χρησιμοποιείται ή σχέσης : $k = \frac{1}{t} \frac{T_0 - T_x}{T_0 T_x}$

Η τελευταία αϋτη είναι προτιμητέα και είς ήν περίπτωσιν τό NaOH εύρίσκεται είς πολύ μικράν περίσσειαν έναντι τοϋ έστέρως. Ίνα τά άποτελέσματα έκφρασθούν είς λίτρα mol⁻¹ sec., πρέπει νά διαιρεθή ή τιμή τής k διά $\frac{N}{V}$ όπου N ή κανονικότης τοϋ χρησιμοποιηθέντος όξεως και V ό όγκος τοϋ ληφθέντος αντιδρώντος μίγματος δι' εκάστην όγκομέτρησην. Είς τήν περίπτωσίν μας $N=0,02$ και $V=50$.

Η τιμή τής k εύρίσκεται είτε ύπολογιστικώς βάσει τών ως άνω σχέσεων, είτε γραφικώς. Είς τήν τελευταίαν περίπτωσιν διά μετασχηματισμό τής πρώτης τών ως άνω σχέσεων έχομεν:

$$t = \frac{2,303}{k T_\infty} \log \frac{T_0 - T_\infty}{T_0} + \frac{2,303}{k T_\infty} \log \frac{T_x}{T_x - T_\infty}$$

Δι' άναγραφής έπομένως τοϋ $\log \frac{T_x}{T_x - T_\infty}$ έναντι τοϋ t λαμβάνεται εύθετα τής οποίας ή κλίσις δίδει τό $\frac{2,303}{k T_\infty}$

Ανάλογος είναι και ό μετασχηματισμός τής δευτέρας εξισώσεως προς γραφικήν άπεικόνισιν.

β'. Η κινητική τής σαπωνοποίησης δύναται νά παρακολουθηθή εύχερέστερον διά παρατηρήσεως τής μεταβολής τής άγωγιμότητος τοϋ αντιδρώντος μίγματος συνατήσει τοϋ χρόνου.

Εκ τής εξισώσεως τής αντιδράσεως είναι φανερόν ότι κατά ταύτην λαμβάνει χώραν συνεχής και βαθμιαία αντικατάστασις τών μεγαλύτερας εύκνησιος ύδροξυλιόντων διά τών σχετικώς βραδυτέρων όξεικων ανιόντων. Έστω α ή αρχική συγκέντρωσις του έστερος, β τών ύδροξυλιόντων και x τών σχηματιζομένων όξεικων ανιόντων. Θεωρήσωμεν πρός τούτοις ως ισχύοντα διά τας συγκεντρώσεις πειραματισμοϋ τόν νόμον τής ανεξαρτησίας τής οδεύσεως τών ιόντων διατυπούμενον εις τήν περίπτωσιν ταύτην διά τής σχέσεως:

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c} = 1_1 + 1_2 \quad \text{όπου } \Lambda \text{ ή μοριακή άγωγιμότης, } 1$$

ή ιοντική άγωγιμότης ή άλλως εύκνησία τών ιόντων και κ ή ειδική άγωγιμότης του διαλύματος. Εφαρμοζοντες τήν άνωτέρω σχέσιν εις τήν περίπτωσιν του σαπνοποιημένου έστερος έχομεν διά τήν εις τινά χρονικήν στιγμήν t ειδικήν άγωγιμότητα κ_t του αντιδρώντος μίγματος

$$1000\kappa_t = 1_{Na} \beta + 1_{OH} (\beta - x) + 1_{\text{οξ.}} x \quad (1) \text{ Είς τήν}$$

προκειμένην περίπτωσιν ή συγκέντρωσις τών ιόντων Νατρίου παραμένει σταθερά, ίση πρός τήν αρχικήν (β). Η αύτή σχέσις εφαρμοζομένη εις τήν αρχήν τής αντιδράσεως δίδει ότι $1000\kappa_\beta = \beta(1_{Na} + 1_{OH})$ (II)

όπου κ_β ή αρχική άγωγιμότης του μίγματος. Εκ τής σχέσεως (II) είναι δυνατός ο ύπολογισμός τής χρησιμοποιηθησομένης συγκεντρώσεως NaOH εκ μετρήσεως τής ειδικής άγωγιμότητος. Η τιμή $(1_{Na} + 1_{OH})$ διά τας συγκεντρώσεις πειραματισμοϋ ως εξάρτησις τής θερμοκρασίας -- δίδεται υπό τής σχέσεως $(1_{Na} + 1_{OH}) = 198 +$

$+3,7(\theta - 18)^\circ$ (III). Εκ συνδυασμοϋ τής εξισώσεως (1) και (II) ύπολογίζεται ή συγκέντρωσις x τών όξεικων ανιόντων. Ούτω έχομεν :

$$x = \frac{\kappa_\beta - \kappa_t}{1_{OH} - 1_{\text{οξ}}} = \frac{\kappa_\beta - \kappa_t}{\Delta 1} \quad (IV)$$

Η αρχική συγκέντρωσις του έστερος, δεδομένου ότι μέ τό πέρας τής αντιδράσεως καταναλίσκεται πλήρως ως εκ τής λαμβανομένης περισεείας NaOH, ίσοϋται πρός τά άνευρισχόμενα τελικώς όξεικά ανιόντα.

Δηλαδή ή σχέσις (IV) εφαρμοζομένη διά τήν τελικήν

μέτρησιν έχει $a = \frac{\kappa_{\beta} - \kappa_{\alpha}}{\Delta_1} (V)$ όπου κ_{α} ή τελική τιμή
 ειδικής αγωγιμότητας του μίγματος. Αί τιμαί 1 και έπο-
 μέτως ή Δ_1 μεταβάλλονται όλίγον λόγω μεταβολής των
 συγκεντρώσεων κατά την πορείαν της αντίδρασης. Έν
 τούτοις κατά προσέγγισιν δύναται νά γινή χρήση της
 σχέσεως $\Delta_1 = 135 + 2,1(\theta - 18)^{\circ}$ (VI)

Συσκευή. Συσκευή μετρήσεως αγωγιμότητας, θερμοστά-
 της, δοχείον αγωγιμότητας, χρονόμετρον, όξεικός μεθυλε-
 στήρ, καυστικόν νάτριον (περίπου 0,1 N).

Διεξαγωγή. Τοποθετούνται 20 c.cm. NaOH εις τό δοχεί-
 ον αγωγιμότητας και άραιούνται άκριβώς εις τό ήμισυ.
 Μετά παραμονήν επί 10' εις τόν θερμοστάτην μετράται ή άν-
 τίστασις του διαλύματος και έκ ταύτης υπολογίζεται ή άν-
 ειδική αγωγιμότης κ_{β} . Ακολουθώς αναμιγνύονται εις ώ-
 ρισμένην χρονικήν στιγμήν ($t=0$) 20 c.cm. NaOH μέ 20 c.cm
 διαλύματος έστέρου ($\frac{1}{2}$ c.cm. έστέρου εις 100 c.cm. ύ-
 δατος). Τό διάλυμα έστέρου είναι άραιότερον του NaOH
 πρός πλήρη σαπωνοποίησιν. Παρακολουθείται ή ειδική
 αγωγιμότης κ_t του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου
 επί μίαν τουλάχιστον ώραν, εις διαστήματα των 5' κατ' άρ-
 χάς, εις συνεχώς δέ άραιότερα διαστήματα καθόσον
 συμπληροῦνται ή αντίδρασις. Ως τελική τιμή κ_{α} λαμβάνε-
 ται ή τιμή έκείνη ή παραμείνασα σταθερά επί μίαν του-
 λάχιστον ώραν. Έκ των μετρωμένων ειδικών αγωγιμοτήτων
 κ_{α} και κ_{β} τή βοηθεία των σχέσεων (II) και (V) υπολο-
 γίζονται αί συγκεντρώσεις a και β , έκ δέ των έκάστο-
 τε τιμών κ_t υπολογίζεται βάσει της σχέσεως (IV),
 ή συγκεντρώσις x των σχηματιζομένων όξεικων ανιόντων.
 Αί τιμαί αύται όμοῦ μετά του χρόνου t αναγράφονται
 εις πίνακα κατά τό κατωτέρω υπόδειγμα και δι' είσαγω-
 γής των εις την έξίσωσιν (8) λαμβάνεται σειρά τιμών της
 σταθεράς k .

Επίσης επί χιλιοστομετρικού χάρτου αναγράφε-
 ται δι' έφαρμογής της σχέσεως (12) $\delta \log \frac{a-x}{\beta-x}$ ως τετ-
 μημένη έναντι του χρόνου ως τεταγμένης. Έκ της
 κλίσεως της λαμβανομένης ευθείας δίδεται ό συντελε-
 στής $\frac{2,303}{k(a-\beta)}$ έξ οῦ υπολογίζεται ή k .

Δοθέντων άγνωστώτερος σθερεός C = 0,2

	t	R	$x_t = \frac{C}{R_t}$	$x_\beta = \frac{x_t - x_\infty}{\Delta l}$	$k = \frac{2,303}{t(a-\beta)} \log \frac{\beta(a-x)}{a(\beta-x)}$
$\theta =$					
$(I_{Na} + 1_{OH}) = 198 + 3,7(\theta - 18)^\circ =$	3				
$\Delta l = 136 + 2,1(0 - 18)^\circ =$	5				
$R_0 =$	10				
$R_\infty =$	15				
$x_\beta = \frac{C_0}{R_0} =$	25				
$x_\alpha = \frac{C}{R_\infty} =$	35				
$\beta = \frac{x_\beta}{(1_{Na} + 1_{OH})} =$	50				
$\alpha = \frac{x_\beta - x_\alpha}{\Delta l} =$	70				
	∞	R_∞	$x_\alpha = \frac{C}{R_\infty}$	$a =$	Μέση τιμή k =