

Φυσική ἀνατάραξις εἰς φυγόκεντρον πεδῖον

ὑπὸ Θ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ καὶ Α. ΦΑΜΠΡΙΚΑΝΟΥ

Παρέχεται σύντομος εἰσαγωγή εἰς τὸ πρόβλημα τῆς στιβάδος διαχύσεως, ὡς τοῦτο διεμορφώθη μετὰ τὴν ἀναγνώρισιν καὶ τοῦ ὑδροδυναμικοῦ χαρακτῆρος ταύτης, ἰδιαιτέρως ὑπὸ συνθήκας φυσικῆς ἀνατάραξεως εἰς τὸ πεδῖον βαρύτητος.

Τὸ αὐτὸ πρόβλημα ἐξετάζεται ὑπὸ συνθήκας φυσικῆς ἀνατάραξεως εἰς φυγόκεντρον πεδῖον καὶ παρατίθενται τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα εἰς περιπτώσεις διαλύσεως ἀλάτων καὶ κατανομῆς.

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις διαπιστοῦται ἡ σημαντικὴ ἐπίδρασις τοῦ φυγόκεντρον πεδίου ἐπὶ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς ὕλης.

Τέλος τὸ πρόβλημα διερευνᾶται τόσο ἀπὸ θεωρητικῆς ὥσον καὶ ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς.

Τὸ πρόβλημα τῆς μεταφορᾶς ὕλης πρὸς ἢ ἀπὸ τὰς μεσεπιφανείας ἑνὸς μὴ ἐν ἰσορροπία ἕτερογενοῦς συστήματος εἶναι οὐσιώδεις ἀπὸ πολλῶν ἀπόψεων. Τὰ φαινόμενα διαλύσεως, κρυσταλλώσεως, προσροφήσεως, κατανομῆς καὶ γενικῶς αἱ ἕτερογενεῖς χημικαὶ ἀντιδράσεις, εἶναι συνυφασμένα ἀφ' ἑνὸς μὲν μετὰ τὴν ταχύτητα μετὰ τὴν ὅποιαν ἡ ἀντιδρώσα ὕλη τροφοδοτεῖ τὸν χῶρον ἀντιδράσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ μετὰ τὴν ταχύτητα μετὰ τὴν ὅποιαν τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπαλλάσσουσι τοῦτον.

Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἐνδιαφέρει ἰδιαιτέρως τοὺς ἀσχολουμένους μετὰ τὴν μελέτην τῶν φαινομένων ἠλεκτρολύσεως καὶ μάλιστα τῆς ἠλεκτροαποθέσεως τῶν μετάλλων.

Ἡδὴ ὁ Nernst (1) καὶ ὁ Brunner (2) ἐπεξεργάστησαν τοῦτο, δεχθέντες ὅτι ὑπὸ συνθήκας ἀναδέυσεως τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως καὶ μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν μονίμου καταστάσεως (ἀνεξαρτησία πυκνότητος ρεύματος ἀπὸ τὸν χρόνον διὰ σταθερὰν ἐξωτερικὴν τάσιν), ἡ μεταφορὰ ὕλης πρὸς τὴν κάθοδον διενεργεῖται ἀφ' ἑνὸς μὲν δι' ἠλεκτρικῶν δυνάμεων (ὀδευσις), ἀφ' ἑτέρου δὲ διὰ δυνάμεων (ὄχι ὑπὸ τὴν νευτώνειον ἔννοιαν) θερμοδυναμικῆς φύσεως (διάχυσις). Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἡ ταχύτης διαχύσεως καθορίζεται ποσοτικῶς διὰ τοῦ πρώτου νόμου τοῦ Fick.

Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν μονίμου καταστάσεως, ἡ διάχυσις πρακτικῶς λαμβάνει χώραν διὰ μέσου μῖας λεπτῆς (πάχους $10^{-2} - 10^{-3}$ cm) προσηρημένης εἰς τὴν κάθοδον στιβάδος. — Ἡ στιβάς αὕτη εἶναι γενικῶς γνωστὴ ὡς *στιβάς διαχύσεως*, εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν καθοδικῆς ἀποθέσεως καὶ γενικῶς ἀντιδράσεως, ὡς *καθοδικὴ στιβάς διαχύσεως*.

Ἡ στιβάς διαχύσεως ἔθεωρεῖτο, διὰ δεδομένους πειραματικὰς συνθήκας, ὡς ἰσοπαχῆς καθ' ὅλην τὴν ἔκτασιν τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ γενικώτερον τῆς μεσεπιφανείας ἀντιδράσεως καὶ ἐπομένως τὸ πάχος τῆς στιβάδος ἀπετέλει φυσικὴν σταθεράν. Ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ταύτην ἐχρησιμοποιήθη τοῦτο εὐρύτατα διὰ τὴν ποιοτικὴν κατανόησιν τῶν φαινομένων μεταφορᾶς ὕλης εἰς τὴν ἐγγὺς τῶν ἠλεκτροδίων περιοχὴν.

Ἡ βασικὴ αὐθαιρεσία εἰς τὴν ἔννοιαν τῆς στιβάδος διαχύσεως ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αὕτη

ἔθεωρήθη ὡς μία «λιμνάζουσα» περιοχὴ, διὰ τῆς ὁποίας ἢ πρὸς ἀντίδρασιν ὕλη διέρχεται διὰ διαχύσεως. Μόνον κατὰ τὰς τελευταίας δύο δεκαετίαι ἀνεγνωρίσθη ὡς ἐσφαλμένη ἢ ὡς ἄνω ἀντίληψις καὶ τὸ ὅλον πρόβλημα ἐπιανεξητάσθη θεωρητικῶς, ληφθεῖσάν ὑπ' ὄψιν καὶ τῶν ὑδροδυναμικῶν ἰδιοτήτων τῆς στιβάδος διαχύσεως.

Αἱ πλεῖστοι τῶν γενομένων θεωρητικῶν ἐπεξεργασιῶν ἀναφέρονται εἰς ἐπίπεδα ἠλεκτρόδια τοποθετημένα κατακορυφῶς ἐντὸς τοῦ λουτροῦ ἠλεκτρολύσεως. Ἀφητηριαν διὰ τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ προβλήματος ἀποτελεῖ τὸ γεγονός ὅτι, κατὰ κανόνα, παράλληλος πρὸς τὴν πτώσιν τῆς συγκεντρώσεως κατὰ τὸ πάχος τῆς στιβάδος εἶναι καὶ ἡ πτώσις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Τὸ γεγονός τοῦτο, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν δυνάμεων βαρύτητος, προκαλεῖ κίνησιν τοῦ διαλύματος ἐντὸς τῆς στιβάδος. Ἡ ταχύτης καὶ ἡ κατεύθυνσις τοῦ ρεύματος ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν ἐνεργὸν βαρύτητα

$$G = \frac{\Delta \rho_m}{\rho_1} g, \quad (I)$$

ὅπου g ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς βαρύτητος, $\Delta \rho_m$ ἡ μέση μείωσις τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου καὶ ρ_1 ἡ πυκνότης τοῦ διαλύματος ἐκτὸς τῶν ὁρίων τῆς στιβάδος.

Εἰς τὸ σχῆμα I δίδονται αἱ φυσικαὶ καὶ γεωμετρικαὶ ποσότητες, αἱ συνυφασμένα μετὰ τὴν διαμόρφωσιν τῆς στιβάδος.

Ἡ εἰς τὰς δυνάμεις βαρύτητος ὀφειλομένη κίνησις τοῦ διαλύματος ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως εἶναι γνωστὴ ὡς *φυσικὴ ἢ αὐθόρμητος ἀνατάραξις* (natural or spontaneous convection).

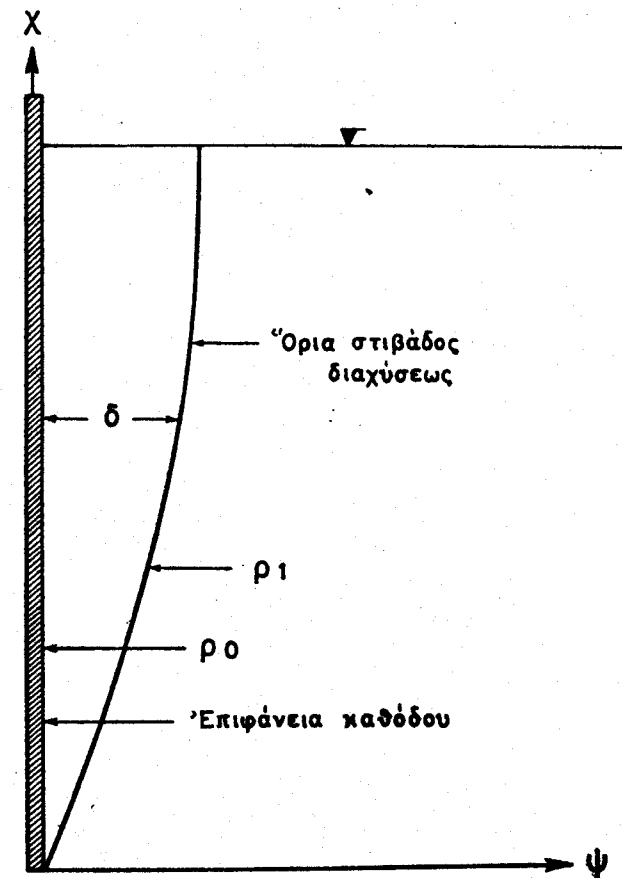
Μεταξὺ τῶν ἐπεξεργασθέντων τὸ πρόβλημα τῆς φυσικῆς ἀνατάραξεως ὑπὸ προϋποθέσεις κατακορυφου ἠλεκτροδίου καὶ ἐν ἀπουσίᾳ οἰασδήποτε ἐξαναγκασμένης (π.χ. μηχανικῆς) ἀνατάραξεως, εἶναι οἱ Agar (3), Levich (4), Wagner (5), Keulegan (6), Wilke, Tobias καὶ Eisenberg (7) καὶ ἄλλοι.

Οἱ ἐρευνηταὶ οὗτοι παρέχουν, σὺν τοῖς ἄλλοις, σχέσεις ὑπολογισμοῦ τῆς ὀριακῆς τιμῆς πυκνότητος ρεύματος, διαφερούσας μόνον ὡς πρὸς τὰς ἀριθμητικὰς σταθερὰς τῶν διατυπουμένων ἐξισώσεων.

Ο Keulegan δίδει την ακόλουθον σχέσιν διὰ τὸ πάχος τῆς στιβάδος διαχύσεως δ εἰς δεδομένον ὕψος x ἀπὸ τῆς κατωτάτης αἰχμῆς τοῦ ἠλεκτροδίου:

$$\delta = 3,33 \left(\frac{\mu D}{G} \right)^{1/4} x^{1/4}, \quad (II)$$

ὅπου μ τὸ κινηματικὸν ἰξῶδες τοῦ διαλύματος, D ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῆς ἀντιδρώσης εἰς τὸ



Σχ. 1. Γεωμετρικαὶ καὶ φυσικαὶ ποσότητες σχετιζόμεναι μετὰ τὴν στιβάδα διαχύσεως.

ἠλεκτροδίου οὐσίας καὶ G ἡ ἐνεργὸς βαρύτης, ὡς αὕτη ὠρίσθη διὰ τῆς (I). Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως ταύτης προκύπτει τὸ ἐνδιαφέρον ἀποτέλεσμα, ὅτι τὸ πάχος τῆς στιβάδος αὐξάνεται (ἐφ' ὅσον τὸ ρεῦμα ἔχει κατεύθυνσιν ἐκ τῶν κάτω πρὸς τὰ ἄνω, δηλαδὴ ἔαν τὸ Δr_m ἔχη θετικὴν τιμὴν) μετὰ τὸ ὕψος τοῦ ἠλεκτροδίου εἰς μίαν κλασματικὴν δύναμιν, ἀποτέλεσμα ἀντίθετον πρὸς τὰς παλαιωτέρας ἀντιλήψεις.

Εἰς τὸ σχῆμα 2 δίδεται σχηματικὴ ἀπεικόνισις τῆς πραγματικῆς πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως εἰς κάθετον πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον τομὴν, τῆς ἰσοδυναμίου πτώσεως τῆς συγκεντρώσεως κατὰ Nernst, ὡς καὶ τοῦ πάχους δ τῆς ἰσοδυναμίου στιβάδος.

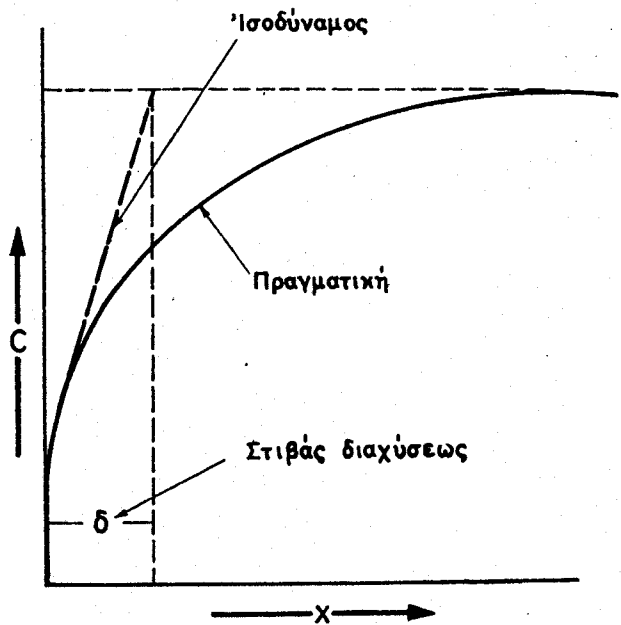
Ἄτερον ἐνδιαφέρον στοιχεῖον τῆς κατὰ Keulegan (6) θεωρητικῆς ἐπεξεργασίας εἶναι καὶ ὁ υπολογισμὸς τῶν συνιστωσῶν τῆς ταχύτητος, μεθ' ἧς

τὸ διάλυμα κινεῖται ἐντὸς τῆς στιβάδος. Διὰ τὴν παράλληλον πρὸς τὸ ἠλεκτρόδιον συνιστώσαν ὁ υπολογισμὸς δίδει τιμὴν τάξεως μεγέθους μερικῶν χιλιοστομέτρων κατὰ δευτερόλεπτον, αὐξανομένην δὲ μετὰ τὴν τετραγωνικὴν ρίζαν τῆς ἐνεργοῦ βαρύτητος, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως

$$u = k (G)^{1/2}. \quad (III)$$

Ἄναλογοι σχέσεις δίδονται καὶ διὰ τὴν περίπτωσιν περιστρεφομένων περὶ κατακόρυφον ἄξονα ἠλεκτροδίων.

Παράλληλως πρὸς τὴν θεωρητικὴν ἐπεξεργασίαν τῆς ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω συνθήκας στιβάδος διαχύσεως, διετυπώθησαν καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι ἐρεύνης ταύτης. Περιοριζόμεθα εἰς παραπομπὰς τῶν



Σχ. 2. Πραγματικὴ καὶ ἰσοδύναμος (Nernst) πτώσις συγκεντρώσεως ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως.

ἐπεξεργασθέντων τὰς κυριωτέρας ἐξ αὐτῶν: Samarsen (8), Read and Graham (9), Brenner (10), Ibl, Barada and Trümpner (11) καὶ Γιαννακόπουλος καὶ Brenner (12).— Τὰ πειραματικὰ δεδομένα συμφωνοῦν ἱκανοποιητικῶς εἰς πολλὰ σημεῖα μετὰ τὴν θεωρίαν.

Εἶναι φανερόν ὅτι ὅσον μικρότερον εἶναι τὸ πάχος τῆς στιβάδος διαχύσεως, διὰ δεδομένης πειραματικῆς συνθήκας, τόσον μεγαλυτέρα καὶ ἡ πτώσις συγκεντρώσεως εἰς τὴν στιβάδα καὶ ἐπομένως τόσον μεγαλυτέρα καὶ ἡ ταχύτης τῆς διὰ διαχύσεως μεταφερομένης ὕλης. Οἰουδήποτε εἶδος ἀναταράξεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μείωσιν τοῦ πάχους τῆς στιβάδος.

Ἐκ τῶν ἐκτεθέντων, καὶ ἰδιαίτερος ἐκ τῆς ἐξισώσεως (II), εἶναι πρόδηλον, ὅτι μεταξὺ τῶν παραμέτρων αἱ ὁποῖα καθορίζουν τὸ πάχος τῆς στιβάδος εἶναι καὶ ἡ ἐνεργὸς βαρύτης, ὀριζομένη ἐκ τῆς σχέσεως (I). Ὑπὸ τὴν σταθερὰν ἐπιτάχυνσιν τῆς

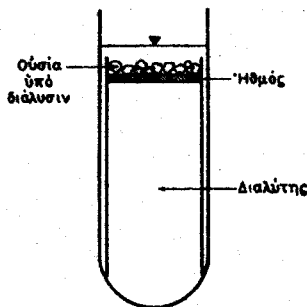
βαρύτητας, αυτή εξαρτάται μόνον από την σχετική μεταβολή της πυκνότητας. Το μέγεθος της τελευταίας είναι συνάρτησις της συνθέσεως του λουτρού και του είδους της μεταφερομένης ύλης. Τα όρια εντός των οποίων δύναται να διακυμανθή είναι μάλλον περιωρισμένα.

Είς ην περίπτωσιν αντί του πεδίου βαρύτητας χρησιμοποιηθή φυγόκεντρον πεδίων, ή σχέσις (I) θα παραμείνη ή αυτή και άπλως θα αντικατασταθή ή επιταχύνσις της βαρύτητας διά της επιταχύνσεως g' . 'Η τελευταία, ως γνωστόν, δίδεται υπό της σχέσεως $g' = 4\pi^2 n^2 h$ (IV), όπου n ή συχνότης περιστροφής ανά δευτερόλεπτον και h ή απόστασις της στιβάδος από του άξονος περιστροφής. Λαμβανομένου υπ' όψιν ότι σήμεραν έχουν επιτευχθή επιταχύνσεις εις φυγόκεντρον μηχανάς κατά έν και πλέον εκατομμύριον φοράς μεγαλύτερας της επιταχύνσεως της βαρύτητας, πρέπει να αναμένεται, ότι ή χρησιμοποίησις φυγόκεντρων πεδίων θα έξασκήση σημαντικήν επίδρασιν επί του πάχους της στιβάδος και έπομένως επί της φυσικής αναταράξεως εις φυγόκεντρον πεδίων, έναντι τοιαύτης εις το πεδίου βαρύτητας.

Πειραματικόν μέρος

Πρός διαπίστωσιν της άποτελεσματικότητας της φυσικής αναταράξεως εις φυγόκεντρον πεδίου έπειραματίσθημεν εις τας ακόλουθους δύο περιπτώσεις: α) διάλυσις αλάτων εις ύδωρ και β) μεταφορά ουσίας εκ διαλύματος εις έτερον διαλύτην έν έπαφή προς το διάλυμα, μετά του διαλύτου του οποίου πρακτικώς δέν μίγνυται.

Είς άμφοτέρας τας περιπτώσεις ό προσανατολι-



Σχ. 3. Σχηματική παράστασις κυψέλης φυγοκεντρήσεως διά την μέτρησιν της ταχύτητος διαλύσεως αλάτων.

σμός της στιβάδος ως προς τας δυνάμεις βαρύτητας, και κατ' αναλογίαν ως προς τας φυγόκεντρον δυνάμεις, ήτο διάφορος έκείνου, τόν όποίον διηρηνύσαμεν εις την είσαγωγήν. 'Εν τούτοις τά άποτελέσματα δύνανται να διερευνηθούν, ποιοτικώς τουλάχιστον, επί τη βάσει των ήδη έκτεθέντων.

α'. *Διάλυσις αλάτων.* 'Εχρησιμοποιήθη συνήθης φυγόκεντρος έφωδιασμένη διά στροφομέτρου. 'Η μεγίστη ταχύτης περιστροφής ήτο 3500 στροφαι κατά λεπτόν. Αύτη άντιστοιχεί, δι' απόστασιν 8 cm από του άξονος περιστροφής, εις επιτάχυνσιν 1000 g. Είς την περίπτωσιν ταύτην, λόγω της άσαφείας περι-

τήν έκτίμησιν της έπιφανείας των κρυστάλλων, τά άποτελέσματα έχουν μάλλον ποιοτικόν χαρακτήρα.

'Η χρησιμοποιηθείσα διάταξις διά την παρακολούθησιν της διαλύσεως έμφαίνεται εις τό σχήμα 3. 'Η χρησιμοποιηθείσα κυψέλη ήτο παχύτοιχον ύάλινον κυλινδρικόν δοχείον διαμέτρου 3 και ύψους 9 cm. Είς απόστασιν 2 cm από του στομίου του έτοποθετήθη ήθμος έξ ύάλου. 'Ο ήθμος κατά την διάρκειαν της φυγοκεντρήσεως εύρίσκετο εις απόστασιν 8 cm από του άξονος περιστροφής. Το δοχείον έπληρούτο διά διαλυτικού μέσου εις ύψος 1 cm υπέρ τόν ήθμόν. 'Ακολούθως έτοποθετείτο επί του ήθμου ή προς διάλυσιν ουσία και τό όλον σύστημα έφυγοκεντρείτο υπό καθωρισμένον άριθμόν στροφών και διάρκειαν.

'Ως διαλύτης έχρησιμοποιήθη ύδωρ, ως ουσία δέ υπό διάλυσιν κρύσταλλοι θειικού χαλκού. 'Η μέση ταχύτης διαλύσεως ποιοτικώς έξετιμάτο διά συγκρίσεως με άνάλογα πειράματα έν ήρεμίαι ή υπό μηχανικήν άνάδευσιν.

'Υπό τας αύτάς πειραματικάς συνθήκας, κρύσταλλος θειικού χαλκού άπήτησε προς πλήρη διάλυσιν εις τό πεδίου βαρύτητας 25 περίπου λεπτά, ένώ έτερος του αύτου περίπου μεγέθους και σχήματος εις φυγόκεντρον πεδίου 1000 g μόνον 1 λεπτόν. Τούτέστιν ή μέση ταχύτης διαλύσεως εις τό ως άνω χρησιμοποιηθέν πεδίου ήτο είκοσιπενταπλασία της άντιστοιχού εις τό πεδίου βαρύτητας.

Σύγκρισις ταχύτητος διαλύσεως υπό συνήθη μηχανικήν ανατάραξιν και φυγόκεντρον τοιαύτην 1000 g έδωσε τας αύτάς περίπου τιμάς.

'Ανάλογα άποτελέσματα έλήφθησαν και εις την περίπτωσιν ραβδίου νιτρώδους νατρίου, τά όποία έτοποθετήθησαν κατακόρυφως έντός του ύδατος.

Δέον να τονισθή ότι τά ως άνω άποτελέσματα έχουν ποιοτικόν χαρακτήρα, λόγω των άτελών πειραματικών συνθηκών. 'Εν τούτοις είναι λίαν ένδεικτικά της άποτελεσματικότητας της φυσικής αναταράξεως εις φυγόκεντρον πεδίου, λαμβανομένων υπ' όψιν και των χαμηλών τιμών επιταχύνσεως, αίτινες έχρησιμοποιήθησαν (1000g), έναντι των δυναμένων να έπιτευχθώσι σήμεραν.

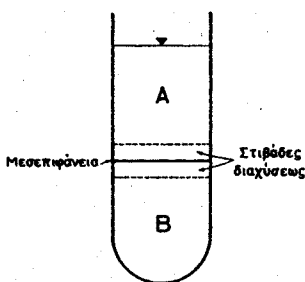
β'. *Ταχύτης κατανομής.* Προς ποσοτικήν παρακολούθησιν της άποτελεσματικότητας της φυγόκεντρον αναταράξεως, έγινοντο πειράματα ταχύτητος μεταφοράς ουσίας έν διαλύσει εις κατάλληλον διαλύτην, προς έτερον ύποκείμενον τούτου. 'Η περίπτωσις αύτη παρουσιάζει τό πλεονέκτημα της άκριβούς έκτιμήσεως της μεσεπιφανείας εκ της καθέτου τομής του δοχείου. Είς την περίπτωσιν ταύτην ή μεσεπιφάνεια είναι κάθετος προς τας δυνάμεις βαρύτητας ως και τας φυγόκεντρον τοιαύτας.

Είς τό σχ. 4 άπεικονίζεται σχηματική παράστασις της χρησιμοποιηθείσης κυψέλης. Είς ταύτην έτοποθετείτο πρώτον ή ειδικώς βαρύτερα στιβάς Β, καθώς και τριχοειδής σωλήν (μη παριστάμενος εις τό σχήμα) διά την παραλαβήν δείγματος εκ ταύτης μετά τό πέρας του πειράματος. 'Ακολούθως προσετίθετο μετά προσοχής, προς άποφυγήν οίασδήποτε αναταράξεως, ή στιβάς Α άποτελου-

μένα από το διάχυμα της επιλεγείσης ουσίας εις τόν κατάλληλον διαλύτην.

Εις τὰ ἐν συνεχείᾳ περιγραφόμενα πειράματα ἐμελετήθη ἡ περίπτωσις κατανομῆς βενζοϊκοῦ ὀξέος μεταξὺ βενζολίου καὶ ὕδατος. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὸ ἐνδιαφέρον περιωρίσθη εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος ἐκ τῆς βενζολικῆς στιβάδος εἰς τὴν ὑδατίνην, ὑπὸ διαφόρους ἐξωτερικὰς συνθήκας.

Ἄπαντα τὰ πειράματα ἐξετελέσθησαν εἰς μέσην θερμοκρασίαν 25°C μὲ διακυμάνσεις μεταξὺ τῶν δια-



Σχ. 4. Σχηματικὴ παράστασις κυψέλης φυγοκεντρήσεως διὰ τὴν μέτρησιν ταχύτητος κατανομῆς.

φόρων πειραμάτων $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Ἡ χρησιμοποίησις ἀκριβοῦς θερμοστατικοῦ συστήματος εἰς τὴν φυγόκεντρον εἶναι τεχνικῶς δυσχερῆς. Ἐν τούτοις αἱ μικρὰ ὡς ἄνω διακυμάνσεις δὲν μεταβάλλουν τὰ ἀποτελέσματα τῆς διερευνήσεως.

Ἡ συγκέντρωσις κορεσμοῦ τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς ὕδωρ, διὰ 25°C , εἶναι 0,028 γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον (13).

Εἰς ὅλα τὰ πειράματα ἐχρησιμοποιήθη διάλυμα βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς βενζόλιον συγκεντρώσεως 0,200 γραμμομορίων ἀνὰ λίτρον.

Εἰς μίαν ομάδα πειραμάτων ἐχρησιμοποιήθη κυλινδρικὸν ὑάλινον δοχεῖον ἐσωτερικῆς διαμέτρου 1,60 cm. Ἐν αὐτῷ ἐτοποθετήθησαν 7 cm³ ὕδατος, ὁ τριχοειδῆς σωλὴν διὰ τὴν δειγματοληψίαν τῆς ὑδατίνης στιβάδος καὶ ἀκολούθως 7 cm³ τοῦ βενζολικοῦ διαλύματος τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς, κατὰ τὴν φυγοκέντρησιν ἡ ἀπόστασις τῆς μεσεπιφανεῖας ἀπὸ τοῦ ἄξονος περιστροφῆς ἦτο 10 cm.

Ἐν πρώτοις ἐξητάσθη ἡ πορεία τῆς συγκεντρώσεως τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς τὴν ὑδατίνην στιβάδα συναρτήσῃ τοῦ χρόνου, ὅταν τὸ σύστημα εὑρίσκετο ἐν ἡρεμίᾳ (εἰς τὸ πεδῖον βαρύτητος). Μετὰ πάροδον δηλαδὴ ὀρισμένου χρονικοῦ διαστήματος ἐλαμβάνετο μέσω τοῦ τριχοειδοῦς δειγμα ἐκ 2 cm³ ἐκ τῆς ὑδατίνης στιβάδος καὶ προσδιορίζετο ἡ συγκέντρωσις τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος. Πάντοτε ὡς τελικὴ τιμὴ ἐλαμβάνετο ὁ μέσος ὀρος δύο τουλάχιστον προσδιορισμῶν. Τὸ αὐτὸ ἐπανελαμβάνετο κατ' αὐξοῦντα χρονικὰ διαστήματα. Χαρακτηριστικὸν εἶναι ὅτι ἡ ἐπιτεύξις τῆς ὀριακῆς τιμῆς ($c_0 = 0,014$) ἀπῆλθε 42 ὥρας.

Ἡ αὐτὴ διαδικασία ἐπανελήφθη καὶ εἰς τὴν φυγόκεντρον. Τρεῖς σειραὶ πειραμάτων ἐξετελέσθησαν

ἀντιστοιχῶς εἰς 250 g, 700 g καὶ 1350 g. Ἐπίσης δύο σειραὶ πειραμάτων ἐγένοντο εἰς ἑτέραν φυγόκεντρον καὶ διὰ 5600 g (αἱ διδόμεναι τιμαὶ ἐπιταχύνσεως ἀντιστοιχοῦν πάντοτε εἰς τὴν ἀπόστασιν τῆς μεσεπιφανεῖας ἀπὸ τοῦ ἄξονος).

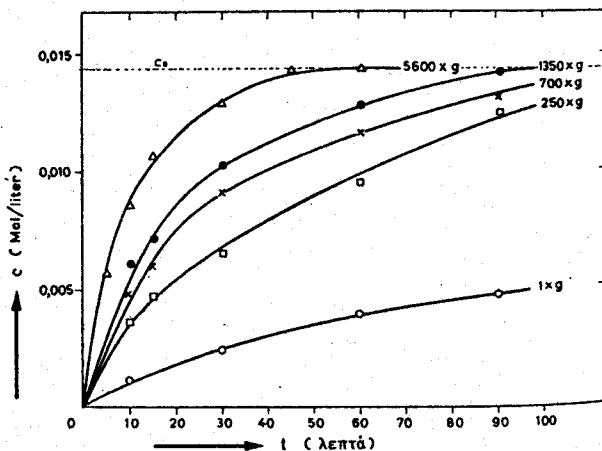
Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἐξετελέσθησαν πειράματα μὲ δύο διαφορετικῆς διαμέτρου δοχεῖα (0,63 καὶ 0,71 cm) καὶ ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας, ὥστε ὁ λόγος: ἐμβαδὸν μεσεπιφανεῖας/ὄγκος στιβάδος νὰ εἶναι ὁ αὐτός. Ἐντὸς τῶν ὀρίων τῶν πειραματικῶν λαθῶν δὲν παρατηρήθη διαφορὰ εἰς τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὰς δύο περιπτώσεις καὶ διὰ τὸν αὐτὸν χρόνον καὶ ἐπιτάχυνσιν.

Εἰς ἑτέραν σειρὰν πειραμάτων ἐχρησιμοποιήθησαν δοχεῖα διαμέτρου 0,63—0,74—1,00—1,22 καὶ 1,64 cm. Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ὁ ὄγκος εἰς ἀμφοτέρας τὰς στιβάδας ἦτο ὁ αὐτός. Ἐπίσης εἰς τὰ διάφορα δοχεῖα αἱ ποσότητες ἐρρυθμίσθησαν οὕτως ὥστε νὰ παραμένῃ σταθερὸς ὁ λόγος: ἐμβαδὸν μεσεπιφανεῖας/ὄγκος στιβάδος. Εἰς τὰ τελευταῖα ταῦτα πειράματα ἐχρησιμοποιήθη ἡ αὐτὴ ἐπιτάχυνσις τῶν 1350 g, ἐπειραματίσθημεν δὲ δι' ἕκαστον τῶν δοχείων εἰς χρόνους 15, 30 καὶ 60 λεπτῶν. Λόγω τῆς μικρᾶς διαμέτρου τῶν δοχείων δὲν ἐτοποθετήθη ἐκ τῶν προτέρων τριχοειδῆς σωλὴν διὰ τὴν δειγματοληψίαν, ἀλλ' αὕτη ἐγένετο ἐκ τῶν ὑστέρων τῆ βοήθεια λεπτοτάτου τριχοειδοῦς σωλῆνος. Διὰ τὸν αὐτὸν χρόνον ἡ συγκέντρωσις εὑρέθη ἀνεξάρτητος τῆς διαμέτρου τοῦ χρησιμοποιηθέντος σωλῆνος.

Ἀποτελέσματα καὶ συμπεράσματα

Τὰ ἀποτελέσματα τῶν γενομένων μετρήσεων παρίστανται διαγραμματικῶς εἰς τὰ σχήματα 5—8.

Εἰς τὸ σχ. 5 παρίσταται ἡ ἐξάρτησις μεταξὺ συγκεντρώσεως τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος καὶ χρόνου καθ' ὃν αἱ δύο στιβάδες παρέμειναν ἐν ἐπαφῇ. Αἱ



Σχ. 5. Διαγράμματα συγκεντρώσεως ὑδατικῆς στιβάδος—χρόνου φυγοκεντρήσεως διὰ διαφόρους ἐπιταχύνσεις.

διάφοροι καμπύλαι ἀναφέρονται εἰς διαφόρους τιμὰς ἐπιταχύνσεως.

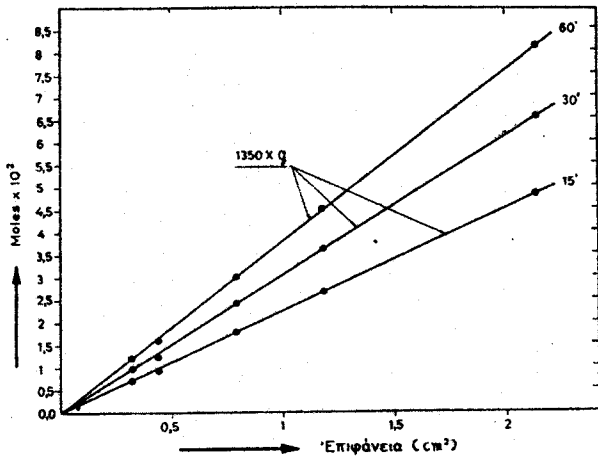
Εἰς ἀπάσις τὰς περιπτώσεις, καὶ ἰδιαιτέρως εἰς

τὰς μεγαλύτερας τιμὰς ἐπιταχύνσεως, εἶναι χαρακτηριστικὴ ἢ ἀσυμπτωτικὴ πορεία τῶν διαγραμμάτων. Τοῦτο ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι αἱ ἀρχικῶς μεγάλαί τιμαὶ σχετικῆς μεταβολῆς τῆς πυκνότητος βαίνουν μὲ τὸν χρόνον συνεχῶς ἐλαττούμεναι, μηδενίζόμεναι τελικῶς εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας (ὀριακὴ τιμὴ συγκεντρώσεως).—Ἡ κατωτάτη καμπύλη (1 × g) ἀφορᾷ εἰς πειράματα ὑπὸ ἡρεμίας (πεδῖον βαρύτητος). Εἰς ταύτην ἡ ὀριακὴ τιμὴ (0,014) ἐπετεύχθη μετὰ 42 ὥρας.—Αἱ ὑπόλοιποι καμπύλαι ἀναφέρονται εἰς πειράματα ἐκτελεσθέντα μὲ τὰς ἐπὶ τῶν καμπυλῶν ἀναγραφόμενας ἐπιταχύνσεις. Τιμαὶ μὲ διάρκειαν φυγοκεντρήσεως μεγαλύτεραν τῶν 90 λεπτῶν δὲν ἐλήφθησαν, λόγῳ ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὴν καμπύλην τῶν 1350 g ἡ ὀριακὴ τιμὴ ἐπετεύχθη εἰς 90 λεπτά, εἰς δὲ τὴν καμπύλην 5600 g ἡ αὐτὴ τιμὴ ἐπετεύχθη ἤδη εἰς 45 λεπτά.

Σύγκρισις τοῦ χρόνου ἐπιτεύξεως τῆς ὀριακῆς τιμῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ πεδίου βαρύτητος (κατωτάτη καμπύλη, ἡ ὀριακὴ τιμὴ ὡς ἀνεφέρθη ἐπετεύχθη μετὰ 42 ὥρας) πρὸς τὸν χρόνον τὸν ἀντιστοιχοῦντα εἰς 5600 g (45 λεπτά), τὴν μεγαλύτεραν ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθεῖσαν ἐπιτάχυνσιν, ἀποδεικνύει ὅτι ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἦτο 58 φορές μεγαλύτερα τῆς ἀντιστοίχου εἰς τὸ πεδῖον βαρύτητος.

Εἰς τὸ σχ. 6 παρέχεται ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων τὰ ὅποια διέρχονται τὴν μεσεπιφάνειαν εἰς



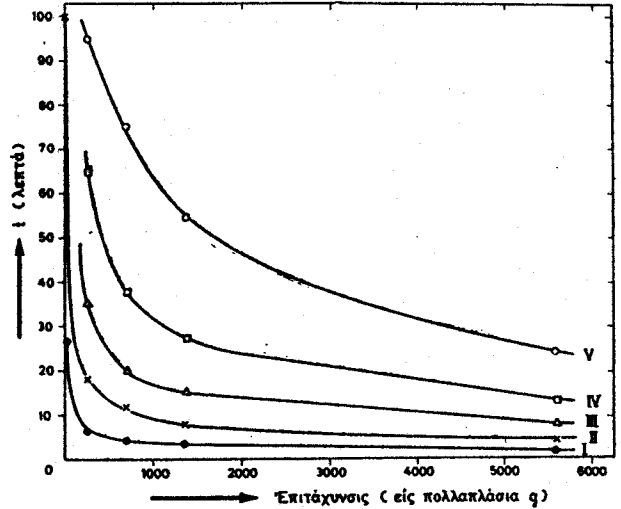
Σχ. 6. Διαγράμματα μεταφερομένων γραμμομορίων εἰς ὕδατικὴν στιβάδα συναρτήσει τοῦ μεγέθους τῆς μεσεπιφανεῖας διὰ τὴν αὐτὴν ἐπιτάχυνσιν καὶ εἰς διαφόρους χρόνους φυγοκεντρήσεως.

δεδομένον χρόνον ὡς ἐξάρτησις τοῦ ἔμβαδου τῆς ἐπιφανεῖας ταύτης. Καὶ αἱ τρεῖς καμπύλαι ἐλήφθησαν ὑπὸ τὴν αὐτὴν ἐπιτάχυνσιν. Ἡ πορεία καὶ τῶν τριῶν καμπυλῶν εἶναι εὐθύγραμμος, καταδεικνύουσα τὴν ὑπαρξίν ἀπλῆς ἀναλογίας μεταξύ διερχομένης τῆν μεσεπιφάνειαν ποσότητος καὶ μεγέθους ταύτης, τουλάχιστον διὰ τὰς χρησιμοποιηθεῖσας ἐπιταχύνσεις.

Τὸ σχ. 7 παριστᾷ διαφορετικὴν ἀπόδοσιν τῶν

διὰ τοῦ σχ. 5 ἐκτεθέντων ἀποτελεσμάτων. Εἰς τοῦτο παρίσταται ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος, ἵνα ἡ συγκέντρωσις τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος εἰς τὴν ὕδατινὴν στιβάδα φθάσῃ δεδομένην τιμὴν, ὡς συνάρτησις τῆς ἐπιταχύνσεως (βλέπε ὑπόμνημα σχ. 7).

Ἡ ἔννοια τῶν διαγραμμάτων τοῦ σχήματος τούτου εἶναι ὅτι, ὑπὸ τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας



Σχ. 7. Διαγράμματα χρόνου πρὸς ἐπιτεύξιν δεδομένης συγκεντρώσεως εἰς ὕδατικὴν στιβάδα συναρτήσει τῆς ἐπιταχύνσεως. I. $c = 0,0025$, II. $c = 0,005$, III. $c = 0,0075$, IV. $c = 0,01$, V. $c = 0,0125$ Mol/liter.

ἐλήφθησαν, ὁ χρόνος εἶναι μοναδικὴ συνάρτησις τῆς ἐπιταχύνσεως. Τὸ ἀντίστροφον τοῦ χρόνου τούτου εἶναι προφανῶς ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς τῆς οὐσίας. Τὰ διαγράμματα παριστάνουν ὡς ἐγγιστα καμπύλας τῆς μορφῆς $t \cdot (g')^{1/2} = k$. (V)

Τοῦτο ἀποδεικνύεται καλλίτερον ἀπὸ τὸ σχ. 8, τὸ ὁποῖον ἀπεικονίζει τὴν γραφικὴν ἀπόδοσιν τῆς ἐξίσωσως $t \cdot (g')^{1/2} = 300$. Ἐπ' αὐτῆς ἔχουν σημειωθῆ τὰ πειραματικὰ σημεῖα τῆς καμπύλης II τοῦ σχ. 7. Ἡ σύμπτωσης εἶναι ἀπολύτως ἰκανοποιητικὴ.

Ἐὰν ἀντὶ τοῦ χρόνου εἰσαχθῆ ὡς παράμετρος ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς, τότε ἡ ἐξίσωσις (IV) λαμβάνει τὴν μορφήν $\tau = k'(g')^{1/2}$ (VI), δηλαδή ἡ μέση ταχύτης μεταφορᾶς εἶναι ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς ἐπιταχύνσεως. Δέον νὰ τονισθῆ ὅτι τοῦτο ἰσχύει διὰ σταθεράν σχετικὴν μεταβολὴν τῆς

$$\text{πυκνότητος } \left(\frac{\Delta \rho_m}{\rho_1} \right).$$

Ἡ ἐξίσωσις (V) εἶναι ἀκριβῶς ὁμοία πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (III), ἡ ὁποία δίδει τὴν ἐξάρτησιν τῆς συνιστώσης τῆς ταχύτητος ροῆς κατὰ τὴν κατεύθυνσιν τῆς βαρύτητος, ἀπὸ τὴν ἐπιτάχυνσιν τῆς βαρύτητος.

Ὁ παραλληλισμὸς μεταξύ ταχύτητος ροῆς καὶ ἀναταράξεως δὲν εἶναι βεβαίως αὐθαίρετος. Τὰ μέχρι τοῦδε ὁμοῦ δεδομένα δὲν εἶναι ἀρκετὰ διὰ νὰ ἐπιτρέψουν γενίκευσιν τῆς ὡς ἄνω διερευνήσεως.

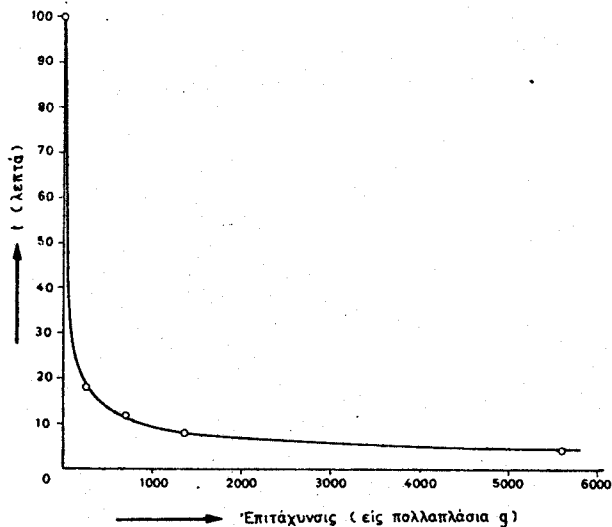
Εἶναι πάντως λογικὸν νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ διάχυσις λαμβάνει χώραν μὲσω δύο προσθηρημένων πρὸς

την μεσεπιφάνειαν στιβάδων (σχ. 4) και ότι το φυγόκεντρον πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την μείωσιν του πάχους τούτων.

Ἡ επίδρασις τῶν τοῦ πεδίου βαρύτητος ὅσον καὶ τοῦ φυγόκεντρον τοιοῦτου εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἦτο πρὸς τὴν ἐπιθυμητὴν κατεύθυνσιν. Ἐν τούτοις, τουλάχιστον διὰ τὴν ὑδατίνην στιβάδα, αἱ συνθήκαι δὲν ἦσαν εὐνοϊκαὶ κατὰ τὸ μέγεθος,

δεδομένου ὅτι ἡ παράγωγος $\frac{d\rho}{dc}$ ἔχει πολὺ μικρὰν

τιμὴν (περίπου 0,0001), ἀπαιτεῖται δηλαδὴ μεγάλη πτώσις συγκεντρώσεως εἰς τὴν στιβάδα διὰ νὰ πα-



Σχ. 8. Γραφικὴ ἀπόδοσις τῆς ἐξίσωσως V. Εἰς τὸ διάγραμμα σημειοῦνται τὰ πειραματικὰ σημεῖα τῆς καμπύλης II τοῦ σχ. 7.

ρατηρηθῆ αἰσθητὴ πτώσις πυκνότητος. Ἀντιθέτως, εἰς ἄλλας περιπτώσεις, ὡς εἰς ἄλατα βαρέων μετάλλων, αἱ συνθήκαι εἶναι κατὰ πολὺ εὐνοϊκώτεροι.

Ἀπὸ πρακτικῆς πλευρᾶς τὰ ἀποτελέσματα εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύσεως εἶναι ἤδη ἱκανοποιητικὰ καὶ διὰ τὰς χρησιμοποιηθείσας μικρὰς ἐπιταχύνσεις. Ἀσφαλῶς δὲ δύναται νὰ εὑροῦν ἐφαρμογὴν εἰς περιπτώσεις διαλύσεως μικρῶν ποσοτήτων οὐσίας καὶ ἰδιαιτέρως ὅταν δι' οἰονδήποτε λόγον δὲν προσφέρεται μηχανικὴ ἢ ἄλλου τύπου ἀνατάραξις.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατανομῆς ἢ ταχύτης ἀποκαταστάσεως τῆς προβλεπομένης ἰσορροπίας εἶναι διὰ συνήθη ἀνατάραξιν πολὺ μεγάλη, κυρίως λόγω τεραστίας αὐξήσεως τῆς μεσεπιφάνειας. Ἐν τούτοις ἀπαιτεῖται ἐν συνεχείᾳ ἀρκετὸς χρόνος πρὸς ἐπαναδιαχωρισμὸν τῶν στιβάδων, ὥστε καὶ ἐδῶ τελικῶς αἱ ταχύτητες νὰ εἶναι ἀμοιβαίως συγκρίσιμοι. Ἰδιαιτέρως δὲ ὅταν ἡ μία ἐκ τῶν στιβάδων εἶναι ὑδατίνη, ὑπὸ ὠρισμένης περιπτώσεως, ὁ χρόνος πρὸς διαχωρισμὸν τῶν στιβάδων μετὰ τὴν ἀνατάραξιν εἶναι ὑπερβολικὰ μεγάλος (14).

Ἐν συμπεράσματι ἡ ἀνατάραξις εἰς φυγόκεντρον πεδίου, ἐκτὸς τοῦ θεωρητικοῦ ἐνδιαφέροντος τὸ ὅποιον παρέχει, ἀποτελεῖ καὶ πρακτικῶς δυναμένην νὰ ἐφαρ-

μοσθῆ μέθοδον αὐξήσεως τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς ὕλης, ἔχει δὲ ἴσως τὸ μοναδικὸν προσόν, ὅτι οὕτω κατορθοῦται ἡ ἀνατάραξις τῶν διαφόρων ὑγρῶν φάσεων ἑτερογενοῦς συστήματος χωρὶς τὴν ἐλαχίστην διαταραχὴν τῶν μεσεπιφανειῶν τούτου.

Ἐκφράζονται καὶ ἐντεῦθεν θερμόταται εὐχαριστία πρὸς τὴν Δίδα Π. Νικολαΐδου, βοηθὸν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας, διὰ τὴν πολὺτιμον συμβολὴν τῆς εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης μελέτης.

S U M M A R Y

Natural Convection under Centrifugal Fields

By TH. YANNAKOPOULOS and A. FABRIKANOS

The problem of the diffusion layer under conditions of natural convection is briefly reviewed, especially according to Keulegan's treatment. In this treatment the effective gravity has been recognized as an essential parameter for the effectiveness of the natural convection.

In using centrifugal fields, instead of the gravity field, we must simply replace the above parameter by its equivalent and by many times greater centrifugal forces per unit mass.

In order to test this view, two cases have been examined experimentally.

In the first case the velocity of dissolution of salts under an acceleration of about 1000g has been determined and found to be twenty five times greater than that under natural convection (gravity field). The used cell is shown schematically by Fig. 3.

In the second case the velocity of transfer of benzoic acid from the benzene layer to the water layer has been taken as an example. The results are shown by the Figures 5 to 8.

In Fig. 5 a plot of the concentration of benzoic acid in the water layer versus the time of centrifugation is given.

In Fig. 6 the number of moles of benzoic acid crossing the interface as a function of its area is plotted for various times of centrifugation but the same acceleration.

In Fig. 7 the time required in order that the concentration in the water layer reaches a given value is plotted as a function of the acceleration. The four curves are referred to four different concentrations.

In Fig. 8 the Eq. V is represented graphically. The experimental points are those of the curve II of the Fig. 7.

It is to be noted that the limiting value of the concentration of benzoic acid in the water layer has been reached in 45 minutes in the case of 5600g. For the same limiting value has been required forty two hours in the case under the gravity.

Laboratory of Physical Chemistry, University of Athens, Athens, Greece.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Nernst N.: *Z. Physik. Chem.*, **47**, 52 (1904).
2. Brunner E.: *Z. Physik. Chem.*, **47**, 56 (1904).
3. Agar T. N.: *Disc. Faraday Soc.*, 26 (1947).
4. Levich B.: *Acta Physicochim., U.R.S.S.*, **19**, 117 (1944).
5. Wagner C.: *J. (and Trans.) Electrochem. Soc.*, **95**, 161 (1949).
6. Keulegan G. H.: *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **47**, 156 (1951).
7. Wilke C. R., Tobias C. W. and Eisenberg M.: *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 513 (1953).
8. Samarsev A.: *Z. Physik. Chem.*, **168A**, 45 (1934).
9. Read H. and Graham A.: *Trans. Electrochem. Soc.*, **78**, 279 (1940).
10. Brenner A.: *A. E. S. Conv. Proc.*, 28 (1941).
11. Ibl N., Barada Y. and Trümpler G.: *Helv. Chim. Acta*, **88**, 597 (1954).
12. Yannakopoulos Th. and Brenner A.: 'Ανεκοινώθη τήν 13|10|55 εις τὸ ἐν Pittsburgh H. Π. Α. Συνέδριον τῆς Electrochem. Soc. 'Υπὸ δημοσίευσιν εις τὸ *J. Electrochem. Soc.*
13. Seidell A.: *Solubility of Organic Compounds*, Vol. II, p. 501 (Van. Nostrand Co., 1941).
14. Rauen H. and Stamm W.: *Gegenstromverteilung* s. 17 (Springer - Verlag, 1953).

Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.

(Εἰσήχθη τῇ 3ῃ Ἰουνίου 1957)