

## I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

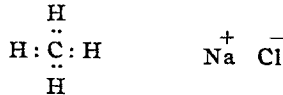
Κοιναὶ μέθοδοι ἐρεύνης, ὡς ἡ χρῆσις τοῦ μαθηματικοῦ λογισμοῦ, καὶ ἡ χρησιμοποίησις τῶν αὐτῶν ἢ παρομοίων ἐπιστημονικῶν πειραματικῶν συσκευῶν, χαρακτηρίζουν καλλίτερον παντὸς ἄλλου τὴν ἀλληλεξάρτησιν τῶν φυσικῶν ἐπιστημῶν ἢ ἀκριβέστερον τὴν ἐξάρτησιν αὐτῶν ἐκ τῆς Φυσικῆς. Ὁμοια κατ' ἀρχὴν ἐπιστημονικὰ ὄργανα, ὅπως π. χ. διὰ τὴν παραγωγὴν φασμάτων ἐκμπουπῆς καὶ ἀπορροφῆσεως, χρησιμοποιοῦν ὁ φυσικός, ὁ χημικός καὶ ὁ βιολόγος, ἕκαστος ὅμως πρὸς ἄλλον σκοπόν. Ὁ φυσικός μελετᾷ τὰ φάσματα ἐκμπουπῆς καὶ ἀπορροφῆσεως διὰ νὰ προσδιορίσῃ τὰ ἰσότοπα, ἐνδοπυρηνικὰ ἀποστάσεις, εἰδικὰς θερμοτήτας κλπ., ὁ χημικός διὰ τὴν ἀποσαφήνισιν τοῦ χημικοῦ τύπου ἢ τὴν ἀνίχνευσιν ὠρισμένων ἐνώσεων, ὁ βιολόγος διὰ τὴν παρακολούθησιν τῶν μεταβολῶν τῶν αὐτῶν ἐνώσεων ἐντὸς τοῦ ζῶντος κυττάρου. Ἡ διαφοροποίησις ἐν τούτοις τῶν ἐπιστημῶν παρακολουθεῖται ἀπὸ μίαν διαφοροποίησιν τῶν μεθόδων ἐρεύνης. Τὸ ἀρχικὸν ἐπιστημονικὸν ὄργανον μετασχηματίζεται ἀναλόγως τῶν ἰδιαιτέρων ἀναγκῶν ἐκάστου ἐπιστημονικοῦ κλάδου, ὁ ὁποῖος ἀναπτύσσει ἐπὶ πλέον ἐντὸς τοῦ γενικοῦ πλαισίου τῶν φυσικῶν ἐπιστημῶν ἰδίαις μεθόδους ἐρεύνης.

Εἰδικῶς αἱ ἐργαστηριακαὶ μέθοδοι διὰ τὴν ἔρευναν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, π.χ. αἱ μέθοδοι τῆς ἀπομονώσεως χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν, αἱ μέθοδοι τῆς ἀναλύσεως, τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν φυσικῶν τῶν σταθερῶν, τῆς διερευνήσεως τῶν χημικῶν τῶν ἰδιοτήτων καὶ τῆς σπουδῆς τῶν μεταβολῶν τῶν, τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ συντακτικοῦ καὶ στερεοχημικοῦ τύπου, τῆς συνθετικῆς τῶν παρασκευῆς κλπ., εἶναι συνήθως διάφοροι τῶν χρησιμοποιουμένων εἰς τὴν Ἄνόργανον Χημεῖαν καὶ ἀντικατοπτρίζουν τὰς διαφορὰς μεταξὺ τῆς Χημείας τῶν ἀνοργάνων καὶ τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς συμβαίνει μετὰ τὰς μεθόδους τῆς βιομηχανικῆς παρασκευῆς καὶ τοῦ ἐλέγχου τῶν προϊόντων ὀργανικῆς χημικῆς φύσεως, αἱ ὁποῖαι εἶναι προσηρμοσμέναι πρὸς τὴν ἰδιορρυθμίαν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων. Ἐπίσης αἱ μέθοδοι τῆς διερευνήσεως τοῦ χημισμοῦ τοῦ ζῶντος κυττάρου, ἰδιαιτέρως τῶν μεταβολῶν, ποὺ ὑφίστανται ἢ προκαλοῦν αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις ἐντὸς τοῦ ζῶντος ὀργανισμοῦ, ἀφοροῦν κυρίως τὴν Βιολογικὴν Χημεῖαν, εἶναι δὲ ἐπὶ πλέον προσηρμοσμέναι εἰς τὴν εὐπάθειαν τοῦ ζῶντος κυττάρου.

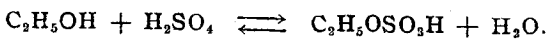
Τὸ πρῶτον μέρος τοῦ παρόντος συγγράμματος περιλαμβάνει μεθόδους ἀπομονώσεως καὶ συνθετικῆς παρασκευῆς μερικῶν ὀργανικῶν σωμάτων, ἕκαστον τῶν ὁποίων εἶναι ἀντιπροσωπευτικὸν τῆς κατηγορίας τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, εἰς τὴν ὁποίαν τοῦτο ἀνήκει. Γενικαί τινες παρατηρήσεις μετὰ

ὄρισμένου κύκλου παρασκευασμάτων θέλουν χρησιμεύσει, ὡς ἐλπίζομεν, εἰς τὴν σύνδεσιν τῶν διὰ τοῦ πειράματος ἀποκτηθεισῶν γνώσεων μὲ ἐν γενικὸν μάθημα ἢ σύγγραμμα Ὁργανικῆς Χημείας.

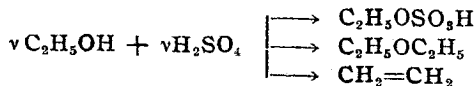
Ἡ Χημεία τῶν ἐνώσεων τοῦ ἄνθρακος ἀποτελεῖ, ὡς γνωστὸν, τὸ περιεχόμενον τῆς Ὁργανικῆς Χημείας. Ἡ βασικὴ διαφορὰ τῶν ὀργανικῶν ἀπὸ τὰς ἀνοργάνους ἐνώσεις ἔγκειται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αἱ πρῶται εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὁμοιοπολικῆς φύσεως, κατ' ἀντίθεσιν πρὸς τὰς ἀνοργάνους ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι συνήθως εἶναι ἑτεροπολικαί, διίστανται δηλαδὴ εἰς ἰόντα.



Ὑπάρχουν βεβαίως καὶ εἰς τὴν Ὁργανικὴν Χημείαν ὀξέα, βάσεις καὶ ἅλατα, ὁ ἰονισμὸς ὅμως εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν ὀφείλεται σχεδὸν ποτὲ εἰς τὸν ἄνθρακα, ἀλλ' εἰς τὸ μετ' αὐτοῦ καθ' ὄρισμένον τρόπον ἠνωμένον ὀξυγόνον, ἄζωτον κλπ. Αἱ ἀντιδράσεις τῆς Ἀνοργάνου Χημείας, αἱ ὁποῖαι εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἰοντικαί, χωροῦν μετὰ μεγάλης ταχύτητος καὶ σχεδὸν μέχρι τέλους πρὸς μίαν κατεύθυνσιν. Ἀκριβῶς τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει εἰς τὴν Ὁργανικὴν Χημείαν. Αἱ ὀργανικαὶ ἐνώσεις μὴ διίστάμεναι εἰς ἰόντα ἀντιδροῦν ὑπὸ μορφὴν μορίων, ὡς ἐκ τούτου αἱ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις χωροῦν πολὺ βραδέως, σπανίως δὲ προσεγγίζουν τὸ τέλος. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας πρόκειται περὶ τυπικῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων :



Ἡ μοριακὴ φύσις τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων ἔχει ἐπιπροσθέτως ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν οὐχὶ ἐνὸς προϊόντος, ἀλλὰ περισσοτέρων :



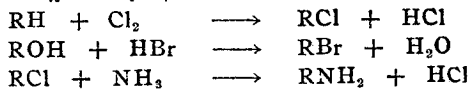
Μία τυπικὴ ὀργανικὴ χημικὴ ἀντίδρασις δὲν ἔχει σχεδὸν ποτὲ ποσοτικὸν χαρακτῆρα, δηλοῖ δὲ ἀπλῶς τὴν κυρίαν κατεύθυνσιν, τὴν ὁποῖαν ἠκολουθεῖ ἢ πρακτικῶς ἀμφίδρομος αὐτὴ ἀντίδρασις. Ἡ παρασκευὴ ἐν γένει τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ ἰδιαίτερος ἡ ἀνάγκη τῆς ἐπιταχύνσεως τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς καλλιτερεῦσεως τῆς ἀποδόσεως, ὡς ἐπίσης ἡ ἀνάγκη τῆς προωθήσεως αὐτῆς πρὸς μίαν μόνον κατεύθυνσιν καὶ τοῦ ἀποκλεισμοῦ τοῦ σχηματισμοῦ ἀνεπιθυμητῶν παραπροϊόντων, θέτει τὸν χημικὸν πρὸς πολλαπλῶν προβλημάτων. Ἡ ἐπιτυχὴς ἀντιμετώπισις αὐτῶν προϋποθέτει βεβαίως πλήρη γνῶσιν τῆς Ὁργανικῆς Χημείας (ὡς καὶ τῆς Ἀνοργάνου), ἀπαιτεῖ ὅμως ἐπίσης ἐκτεταμένας γνώσεις Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας, ἰδιαίτερος ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Θερμοδυναμικῆς, Χημικῆς Ἴσορροπίας, Κινητικῆς καὶ Καταλύσεως τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Καὶ τὴν μὲν Ὁργανικὴν καὶ Ἀνόργανον Χημείαν θεωροῦμεν εἰς τὸ παρὸν βοήθημα ὡς γνωστάς, δὲν θεωροῦμεν ὅμως ἄσκοπον νὰ μετα-ἴναυθα ἐκ τῆς Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας βασικά τινα συμπερά-

σματα ἀπαραίτητα διὰ τὴν πληρεστέραν κατανόησιν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων καὶ τῶν μεθόδων παρασκευῆς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων.

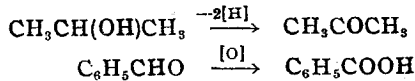
### A. Η ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ

Αἱ τυπικαὶ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις δύνανται νὰ ὑπαχθοῦν εἰς τοὺς ἐξῆς κυρίους τύπους.

1) **Ἀντικατάστασις.** Ἄτομα ἢ ρίζαι ἀντικαθίστανται δι' ἄλλων ἰσοσθενῶν ἀτόμων ἢ ριζῶν. Λόγω τοῦ ὁμοιοπολικοῦ χαρακτῆρος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἢ ἀντικατάστασις δὲν κάμνει διάκρισιν μεταξὺ «ἠλεκτροθετικῶν» καὶ «ἠλεκτροαρνητικῶν» στοιχείων ἢ ομάδων :

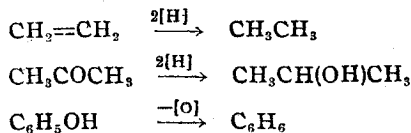


2) **Ὁξειδωσις.** Εἰς τὴν ὀργανικὴν Χημείαν ὀξειδωσις σημαίνει σχεδὸν πάντοτε ἀφυδρογόνωσιν ἢ πρόσληψιν ὀξυγόνου :



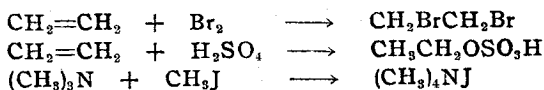
Εἰς τὰς περισσοτέρας περιπτώσεις πρόκειται περὶ ἀφυδρογονώσεως, χωρὶς ὅμως νὰ εἴμεθα πάντοτε εἰς θέσιν νὰ διακρίνωμεν, ποῖον ἐκ τῶν δύο φαινομένων (ἀφυδρογόνωσις ἢ πρόσληψις ὀξυγόνου) λαμβάνει χώραν εἰς δεδομένην περίπτωσιν.

3) **Ἀναγωγή.** Δηλαδή πρόσληψις ὕδρογόνου ἢ ἀπώλεια ὀξυγόνου :

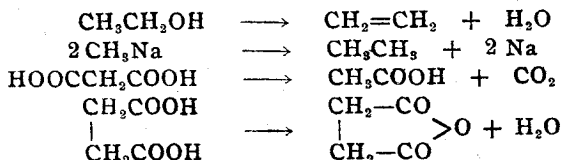


Κάθε ὀξειδωσις εἶναι ἀναγκαστικῶς συνυφασμένη μὲ μίαν ἀναγωγήν καὶ ἀντιστρόφως. Μία οὐσία ὀξειδοῦται εἰς βάρους μιᾶς ἄλλης, ἢ ὁποία ἀνάγεται. Περὶ τούτου θὰ ἀσχοληθῶμεν ἀργότερον.

4) **Προσθήκη.** Εἰς σώματα μὲ διπλοῦν δεσμὸν ἢ εἰς σώματα περιέχοντα ἀσύζευκτα ζεύγη ἠλεκτρονίων προστίθενται ἄτομα ἢ μόρια :

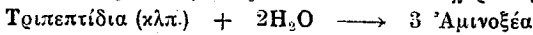
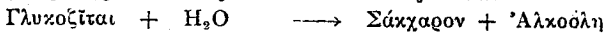
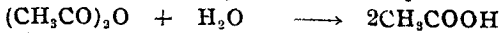
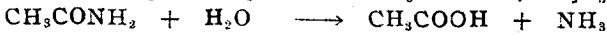
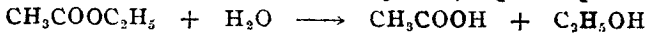


5) **Ἀπόσπαισις.** Ἐκ μιᾶς ἐνώσεως ἀποσπῶνται ἄτομα ἢ ομάδες ἀτόμων :

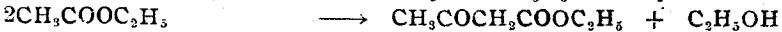
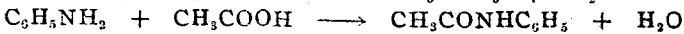
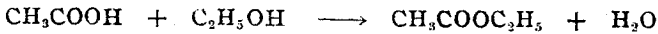


6) **Ἵδρόλυσις.** Ὀργανικὰ τινὰ σώματα, ἰδίως ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν καταλυ-

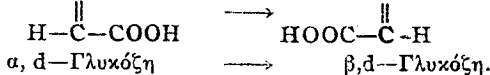
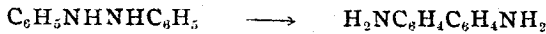
τῶν, προσλαμβάνουν ὕδωρ καὶ διασπῶνται εἰς δύο ἢ περισσότερα ἄλλα σώματα:



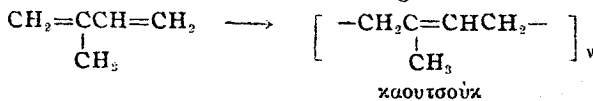
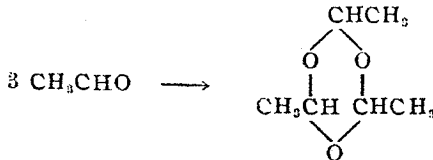
7) **Συμπύκνωσις.** Δύο μόρια τοῦ αὐτοῦ ἢ διαφόρων σωμάτων ἐνοῦνται εἰς ἓν ὑπὸ ταυτόχρονον μετάθεσιν ἀτόμων καὶ ἀπόσπασιν ὕδατος ἢ ἀπόσπασιν ἄλλης οὐσίας :



8) **Ἴσομερίωσις.** Ὅργανικά τινα σώματα μεταβάλλονται εἰς ἄλλα ἔχοντα τὸ αὐτὸ μὲν μοριακὸν βᾶρος ἀλλὰ διάφορον συντακτικὸν ἢ στερεοχημικὸν τύπον :



9) **Πολυμερισμός.** Μόρια τοῦ αὐτοῦ σώματος (ἢ καὶ διαφόρων σωμάτων) ἐνοῦνται διὰ μεταθέσεως δεσμῶν, ὅποτε σχηματίζονται νέαι ἐνώσεις πολλαπλασίου μοριακοῦ βάρους:



10) **Ἀποπολυμερισμός.** Εἶναι τὸ ἀντίστροφον τοῦ πολυμερισμοῦ.

Διὰ τῆς κατατάξεως αὐτῆς δὲν ἐπιτυγχάνεται πάντοτε σαφῆς διάκρισις τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἀπ' ἀλλήλων. Αἱ ἀντιδράσεις π. χ. 6 καὶ 9 δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν ὡς εἰδικαὶ περιπτώσεις τῆς ὑπ' ἀριθμὸν 4, αἱ δὲ 7 καὶ 10 τῆς ὑπ' ἀριθμὸν 5 ἀντιδράσεως. Ἐπὶ πλέον ἡ κατάταξις αὐτῆ ἔχει ἐντελῶς τυπικὴν σημασίαν καὶ δὲν λαμβάνει ὑπ' ὄψιν τὰς εἰδικὰς συνθήκας, ὑπὸ τὰς ὁποίας λαμβάνουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις. Ὁδηγούμενος ὁ χημικὸς κυρίως ἀπὸ τὴν διαίσθησιν, ἢ ὁποία εἶναι ἀποτέλεσμα μακροχρονίου πείρας, καὶ ἐπὶ τῇ βάσει ἀναλογιῶν κατορθώνει νὰ διτῆ τὴν δυνατότητα ἐπιτελέσεως μιᾶς ἀντιδράσεως καὶ νὰ προῖδῃ περίπου τὰς καλλιτέρας συνθήκας πρὸς ἐπίτευξίν της.

Τὸ τεράστιον οἰκοδόμημα τῆς Ὄργανικῆς καὶ Βιολογικῆς Χημείας ἀνυψώθη κυρίως διὰ συνεχῶς πειραματισμοῦ καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀπλῆς θεωρίας περὶ συντακτικῶν τύπων, χωρὶς ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἔνσυν-

νειδήτως είδικά πορίσματα τής Φυσικής διά τήν μελέτην τής χημικής αντίδρασεως. Αί κτηθείσαι όμως γνώσεις συμπληροῦνται καί γίνονται πλέον έπωφελείς, εάν διερευνηθοῦν ἀπό φυσικοχημικής απόψεως, ή όποία αποτελεί τόν σύνδεσμον μεταξύ Χημείας καί Φυσικής. Τοῦτο εἶναι πλέον ή έπιτακτικόν προκειμένου περι παρασκευῶν εἰς βιομηχανικήν κλίμακα, όπου ο καθορισμός τῶν πλέον εὐνοϊκῶν συνθηκῶν αποτελεί απαραίτητον προϋπόθεσιν διά μίαν επιτυχῆ έκβασιν.

### 1. Θερμοδυναμικαί έννοιαι

Έν σύστημα αποτελούμενον π. χ. ἀπό έν ή περισσότερα χημικά σώματα περιέχει μίαν ώρισμένην ποσότητα ένεργείας. Η κατάσταση ένός μονωμένου συστήματος εἶναι καθωρισμένη, έφ' όσον δίδονται αί τιμαί τῶν χαρακτηριστικῶν μεγεθῶν (μάζα, έέργεια, πίσεις κλπ.). Εἰς τήν οὔτω καθοριζομένην κατάστασηιν τό ποσόν τής περιεχομένης ένεργείας, τό όποιον καλεῖται *ολική ή έσωτερική έέργεια* τοῦ συστήματος, παραμένει σταθερόν. Μεταβολή ένός ή περισσότερῶν έκ τῶν χαρακτηριστικῶν μεγεθῶν σημαίνει μεταβολήν τής καταστάσεως τοσοῦτον μάλλον, έφ' όσον μεταβολαί χαρακτηριστικῶν τινῶν μεγεθῶν συνεπάγονται αναγκαστικῶς μεταβολάς τῶν ἄλλων.

Έκάστη χημική αντίδρασις εἰς τελευταίαν ἀνάλυσιν συνίσταται εἰς μεταβολήν έσωτερικῆς ένεργείας, τής όποιάς μίαν μορφήν αποτελεί ή χημική έέργεια.

Η ἀπόλυτος τιμή τής έσωτερικῆς ένεργείας ένός μονωμένου συστήματος δέν πρόκειται νά μάς ἀπασχολήση. Η γνώσις ἄλλως τε αὐτῆς εἶναι περιττή εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν. Έκεῖνο τό όποῖον μάς ενδιαφέρει εἶναι ή μεταβολή ταύτης, όταν κατά τήν χημικήν αντίδρασιν ή ἀρχική κατάσταση  $K_1$  ένός συστήματος έσωτερικῆς ένεργείας  $E_1$ , μεταβάλλεται εἰς τήν τελικήν κατάσταση  $K_2$ , έσωτερικῆς ένεργείας  $E_2$ . Η μεταβολή αὐτή δύναται νά έκφρασθῆ ὡς εξής :

$$E_2 - E_1 = \Delta E \quad (1)$$

όπου  $\Delta E$  εἶναι τό ποσόν τής έσωτερικῆς ένεργείας, τό όποῖον μετεβλήθη κατά τήν χημικήν αντίδρασιν καί τό όποῖον έν αντιθέσει πρὸς τήν ολικήν έέργειαν δύναται νά μετρηθῆ εύκόλως διά χημικῶν καί φυσικῶν μεθόδων. Μὲ τό σύμβολον  $\Delta$  θά παρίστανται γενικῶς αί μεταβολαί τῶν χαρακτηριστικῶν μεγεθῶν μεταξύ τής ἀρχικῆς καί τής τελικῆς καταστάσεως.

Αί ένεργειακαί αὐταί μεταβολαί ὑπακούουν εἰς τὰ θεμελιώδη ἀξιώματα τής Θερμοδυναμικῆς, τὰ όποία καθορίζουν τό γενικόν πλαίσιον, έντός τοῦ όποίου λαμβάνουν χώραν τὰ φυσικά καί χημικά φαινόμενα. Η Θερμοδυναμική ἀνάγει κάθε μορφήν ένεργείας εἰς θερμότητα καί έργον (μηχανικόν, ήλεκτρικόν κλπ.), εξετάζουσα συγχρόνως τὰς μεταξύ θερμότητος καί έργου ὑφισταμένας σχέσεις. Η Θερμοδυναμική ενδιαφέρεται ἀποκλειστικῶς δι' ἀρχικάς καί τελικάς καταστάσεις, ὡς έκ τούτου ο χρόνος δέν ὑπεισέρχεται εἰς τὰς εξισώσεις της.

Η ένεργειακή μεταβολή ένός συστήματος γίνεται είτε ὑπό ἀπορρόφησης θερμότητος έκ τοῦ περιβάλλοντος ή ὑπό έκλυσιν θερμότητος εἰς τό περιβάλλον, είτε ὑπό παραγωγήν έργου ὑπό τοῦ συστήματος ἀποδιδομένου εἰς τό περιβάλλ-

λον ἢ ὑπὸ κατανάλωσιν ἔργου παρεχομένου εἰς τὸ σύστημα ἔξωθεν, συνηθέστερον ὅμως διὰ μεταβολῆς ἀμφοτέρων τῶν ποσῶν τούτων. Ἐπειδὴ κατὰ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα (R. Meyer, Helmholtz, Joule) ἐνέργεια δὲν δημιουργεῖται ἐκ τοῦ μηδενὸς οὔτε χάνεται, ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τῆς τελικῆς καταστάσεως  $E_2$  θὰ ἰσοῦται μὲ τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῆς ἐνεργείας τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως  $E_1$  καὶ τῆς ἐνεργείας, ἡ ὁποία προσετέθη ἢ ἀφηρέθη ὑπὸ μορφήν ἔργου ἢ θερμότητος ἢ καὶ ἀμφοτέρων.

$$E_2 = E_1 + (q-a) \quad (2)$$

Αἱ τιμαὶ τῶν ποσῶν αὐτῶν πρέπει νὰ ἐκφράζονται εἰς τὰς αὐτὰς μονάδας.

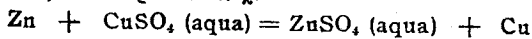
Τὰ σημεῖα τῶν ποσῶν  $q$  (θερμότης) καὶ  $a$  (ἔργον) ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὸ γεγονός, ἐὰν ἀπορροφᾶται (+) ἢ ἐκλύεται (-) θερμότης, καταναλίσκεται (-) ἢ παράγεται (+) ἔργον. Ὁ τύπος 2, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖ μίαν ἐκ τῶν δυνατῶν μαθηματικῶν διατυπώσεων τοῦ πρῶτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος, γίνεται :

$$E_2 - E_1 = \Delta E = q - a \quad (3)$$

Οὕτω ἐὰν εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια π. χ. μειοῦται ( $E_2 < E_1$ ), ἡ ἐγκαταλείψασα τὸ σύστημα ἐνέργεια ἐμφανίζεται ὡς ἐκλυθεῖσα θερμότης καὶ ὡς παραχθὲν ἔργον.

Ἡ τιμὴ τοῦ  $\Delta E$  ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τὴν τελικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος καὶ ὄχι ἀπὸ τὴν πορείαν τοῦ φαινομένου, ἐπειδὴ ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια  $E$  ὡς φυσικὸν μέγεθος χαρακτηρίζει τὴν καθωρισμένην ταύτην κατάστασιν τοῦ συστήματος. Συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, τὸ ἄθροισμα τῶν συναλλασσομένων ποσοτήτων ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἰς ἓνα κλειστὸν κύκλον μεταβολῶν εἶναι μηδέν, κατὰ μαθηματικὴν δηλαδὴ ἔκφρασιν κυκλικὸν  $\int dE = 0$ , ὅπου  $dE$  εἶναι τέλειον διαφορικόν. Ἡ σχέσις αὕτη ἀποτελεῖ μίαν ἄλλην μαθηματικὴν διατύπωσιν τοῦ πρῶτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως 3 συνάγεται, ὅτι καὶ ἡ τιμὴ  $(q-a)$  ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν ὅμως αὐτὴν δὲν φαίνεται, ἐὰν τὰ σχετικὰ ποσὰ  $q$  καὶ  $a$  εἶναι ἐπίσης ἀνεξάρτητα τῆς πορείας τοῦ φαινομένου. Συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα εἶναι δυνατόν κατὰ μίαν πορείαν τοῦ φαινομένου νὰ μὴ παραχθῇ π. χ. ἔργον, πάντως ὅμως κατὰ τὴν πορείαν ταύτην πρέπει νὰ παραχθῇ ποσὸν θερμότητος ἀντίστοιχον πρὸς τὴν ἐνεργειακὴν μεταβολὴν  $\Delta E$  τοῦ συστήματος. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π. χ.



ἐκλύονται, ὅπως ἀπέδειξεν ἡ μέτρησις διὰ τοῦ θερμοιδόμετρο, 55,2 kcal. Ἐὰν ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀλλάξῃ πορείαν καὶ διεξαχθῇ ὑπὸ τὴν μορφήν ἠλεκτρικοῦ στοιχείου, τότε ἐκλύονται μόνον 4,6 kcal, παράγεται ὅμως συγχρόνως ἠλεκτρικὸν ἔργον ἀντιστοιχοῦν εἰς 50,4 kcal.

Οὕτω ἔν ἑκαστον τῶν ποσῶν  $q$  καὶ  $a$ , ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ  $\Delta E$ , ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πορείας τοῦ φαινομένου καὶ ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Ὡς ἐκ τούτου τὰ  $dq$  καὶ  $da$  δὲν εἶναι τέλεια διαφορικά.

Τὸ  $\Delta E$  ἔχει μίαν ὀρισμένην τιμὴν διὰ κάθε χημικὴν μεταβολήν. Ἡ τιμὴ

αὐτὴ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ μόνον διὰ πειραματικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν  $q$  καὶ  $a$ . Ἐφ' ὅσον λοιπὸν πρόκειται περὶ προσδιορισμοῦ τῶν  $q$  καὶ  $a$ , πρέπει νὰ δηλοῦται πάντοτε ἡ ἀκριβὴς πορεία τοῦ φαινομένου. Λεπτομερῆς διερεῦνησις τοῦ τύπου  $\beta$  καθὼς καὶ αἱ δυνατὰί τιμαὶ τοῦ  $q$  καὶ  $a$  δίδονται εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

Εἰς τὰ προβλήματα, τὰ ὁποῖα κυρίως θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν, τὸ ἔργον εἶναι συνήθως μηχανικόν, ὀφείλεται δηλαδὴ εἰς μεταβολὰς πίεσεως καὶ ὄγκου  $da = p dv$ . Σημειωτέον ὅτι τὸ ἔργον αὐτό, ὡς εἰδικῶς ἀναφέρεται εἰς τὴν Φυσικὴν καὶ Φυσικοχημείαν, λαμβάνει τὴν μεγίστην αὐτοῦ τιμὴν διὰ δοθεῖσαν ἀλληλουχίαν καταστάσεων εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῆς καὶ ἰσοθέρμου μεταβολῆς.

$$αμύγιστον = \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (4)$$

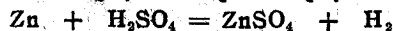
Μία τοιαύτη ἐνεργειακὴ μεταβολὴ δύναται νὰ λάβῃ χώραν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ ἐφ' ὅσον δὲν παράγεται ἄλλη μορφή ἔργου (ἠλεκτρικὸν κλπ.), ἡ ἐξίσωσις  $\beta$  γίνεται :

$$q_v = \Delta E + p \Delta v = \Delta E + 0 = \Delta E \quad (5)$$

Ἦτοι τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος  $q_v$ , τὸ ὁποῖον ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ μίαν ἀντίδρασιν ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον ( $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ ), ἰσοῦται μὲ τὴν ὀλικὴν ἐνεργειακὴν μεταβολὴν  $\Delta E$ . Ἐφ' ἑτέρου ἡ ἐνεργειακὴ μεταβολὴ δύναται νὰ λάβῃ χώραν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὡς συμβαίνει εἰς τὰς περισσοτέρας χημικὰς ἀντιδράσεις, δηλαδὴ εἰς τὰς διεξαγομένας ἐντὸς ἀνοικτῶν δοχείων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην :

$$q_p = \Delta E + p \Delta v \quad (6)$$

Τὸ  $q_p$  (καλούμενον καὶ ἐνθαλπικ) δηλοῖ τὸ ποσὸν τῆς ἀπορροφουμένης ἢ ἐκλυομένης θερμότητος, ἐφ' ὅσον τὸ φαινόμενον λαμβάνει χώραν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ ἐφ' ὅσον δὲν παράγεται ἄλλη μορφή ἔργου (ἠλεκτρικὸν κλπ.). Κατὰ τὴν διάλυσιν π.χ. ἐνὸς γραμμομορίου  $Zn$  εἰς περίσσειαν  $H_2SO_4$  ἐντὸς ἀνοικτοῦ δοχείου εἰς  $20^\circ C$  παράγεται ἀέριον ὑδρογόνον :



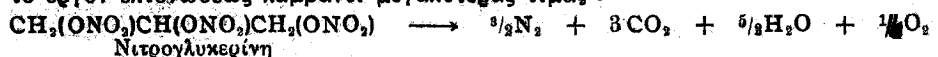
Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἰσοῦται μὲ τὴν ἐκλυθεῖσαν θερμότητα ἐκ  $34,2$  kcal ἠδξημένην κατὰ τὸ ἔργον τὸ καταναλωθὲν διὰ τὴν ὑπερνίκησιν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν

$$p v = 1 \times 22,4 \frac{T}{273} = 0,0821 T \text{ (Lit, atm)} \quad \eta \quad p v = n R T = 1 \times 2 \times 293 = 0,58 \text{ kcal.}$$

Ἐπειδὴ  $R = 1,986$  (περίπου  $2$ ) cal κατὰ Mol καὶ βαθμόν. Ἡ ὀλικὴ λοιπὸν μεταβολὴ τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας κατὰ τὴν ἀνωτέρω χημικὴν ἀντίδρασιν εἶναι :

$$\Delta E = -34,2 - 0,58 = -34,78 \text{ kcal.}$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην λόγφ τῆς παραγωγῆς ἀερίου ἢ μεταβολῆ τοῦ ὄγκου τοῦ συστήματος εἶναι σημαντικὴ, ἐν τούτοις ὁμως τὸ ἔργον εἶναι ἀσήμαντον ἐν σχέσει μὲ τὴν ἐκλυθεῖσαν ποσότητα ἐνεργείας. Ὑπάρχουν βεβαίως ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε τὸ ἔργον ἐκτονώσεως λαμβάνει μεγαλυτέρας τιμὰς :



Εἰδικῶς εἰς τὰς ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τὰ ἀντιδρώντα καὶ τὰ προκύπτοντα σώματα εἶναι στερεὰ ἢ ὑγρὰ καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου εἶναι πολὺ μικρά, τὸ ἔργον δύναται νὰ παραληφθῆ, διότι ἡ μέτρησις του ἐμπίπτει εἰς τὰ σφάλματα τῆς μετρήσεως.

**Θερμοχημεία.** Ἡ ἐνεργειακὴ μεταβολή, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, ὑποπίπτει εἰς τὴν ἀντίληψίν μας κυρίως ὑπὸ μορφήν θερμότητος, συνίσταται δηλαδὴ εἰς τὴν ἔκλυσιν ἢ ἀπορρόφησιν θερμότητος. Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον καὶ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν δίδεται ὑπὸ τῶν σχέσεων 5 καὶ 6 καὶ ὀνομάζεται *τόνος τῆς ἀντιδράσεως*.

Διὰ τὴν ἀπλουστέραν περιγραφὴν τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων ἀπὸ θερμοχημικῆς ἀπόψεως χρησιμοποιεῖται ἡ ἔννοια ἑνὸς ἄλλου θερμοδυναμικοῦ μεγέθους, τοῦ *θερμικοῦ περιεχομένου*, τὸ ὁποῖον ὀρίζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$Q = E + p v$$

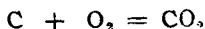
Τὰ χαρακτηριστικὰ μεγέθη  $E$  (ἔσωτερικὴ ἐνέργεια),  $p$  καὶ  $v$  καθορίζουν μίαν ὀρισμένην κατάστασιν τοῦ συστήματος, ἐπομένως καὶ τὸ θερμικὸν περιεχόμενον  $Q$  θὰ ἀναφέρεται εἰς τὴν ὀρισμένην αὐτὴν κατάστασιν (κυκλικὸν  $\int dQ=0$ ).

Ἡ μεταβολὴ τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$Q_2 - Q_1 = \Delta Q = \Delta E + \Delta(pv) \quad (7)$$

ἔξαρχαται δὲ ἀποκλειστικῶς ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος καὶ ὄχι ἐκ τῆς πορείας τοῦ φαινομένου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν, ὁ τύπος 7, ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν τύπον 6, ὅποτε  $\Delta Q = q_p$  εἰς περίπτωσιν δὲ σταθεροῦ ὄγκου προκύπτει ἡ σχέση 5, ὅποτε  $\Delta Q = q_v$ .

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π. χ.



ἔλλυεται θερμότης. Τὸ ποσὸν αὐτὸ τῆς θερμότητος ἰσοδυναμεῖ μὲ τὴν διαφορὰν τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου  $Q_1$  τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως ( $C+O_2$ ) ἀπὸ τὸ  $Q_2$  τῆς τελικῆς καταστάσεως ( $CO_2$ ). Ἡ γνῶσις τῶν ἀπολύτων τιμῶν τῶν δύο αὐτῶν ποσοτήτων, ὡς ἀνωτέρω γενικῶς ἐξετέθη, εἶναι περιττή, ἡ διαφορὰ ὅμως τοῦ *θερμικοῦ περιεχομένου* τῶν δύο καταστάσεων  $\Delta Q$

$$Q_2 - Q_1 = \Delta Q$$

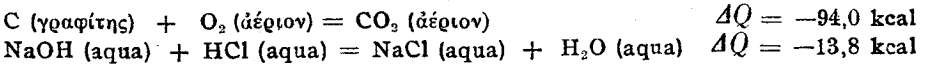
δύναται νὰ μετρηθῆ ἢ νὰ ὑπολογισθῆ, ὅπως θὰ ἴδωμεν κατωτέρω.

Ἡ τιμὴ αὐτῆς διδομένη εἰς kcal κατὰ Mol καὶ ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας εἶναι ὁ *τόνος τῆς ἀντιδράσεως*. Ὡς κανονικαὶ συνθήκαι θεωροῦνται εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς πίεσις 1 atm καὶ θερμοκρασία, ἡ θερμοκρασία τῆς ἀντιδράσεως, δηλαδὴ ὁ *τόνος τῆς ἀντιδράσεως* δίδεται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν. Συνήθως ὅμως ἡ τιμὴ αὐτὴ ἀνάγεται εἰς συνθήκας 1 atm καὶ 25°C. Οὕτω κατὰ τὴν ἄνω ἀντίδρασιν ἐκλύονται 94 kcal κατὰ γραμμομόριον (1 atm, 25°C), ἡ τιμὴ δὲ αὐτὴ εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, ἥτοι τοῦ σχηματισμοῦ ἑνὸς γραμμομορίου  $CO_2$  ἐκ τῶν στοιχείων του. Ἐκάστη χημικὴ ἀντίδρασις ἔχει ἴδιον *τόνον*. Διὰ τὴν ἀκριβείαν κάθε θερμοχημικῆ ἐξίσωσις πρέπει νὰ δηλώνῃ τὴν φυσικὴν κατάστασιν



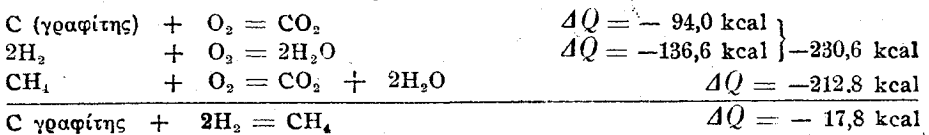
τῶν στοιχείων καὶ τῶν σωμάτων κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς ἀντιδράσεως καθὼς καὶ τὴν ἀλλοτροπικὴν μορφήν αὐτῶν, ἐὰν ὑπάρχει τοιαύτη.

Ὑπενθυμίζομεν καὶ πάλιν, ὅτι ἡ μεταβολὴ τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου (τόνος τῆς ἀντιδράσεως) δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ὀλικὴν μεταβολὴν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας  $\Delta E$ , ἐκτὸς μόνον εἰς τὰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ἔργον μηδενίζεται. Αἱ περιπτώσεις αὗται ἀφοροῦν ἀντιδράσεις ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον (σελ. 7) καὶ ὄχι ὡς ἡ προκειμένη ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν.



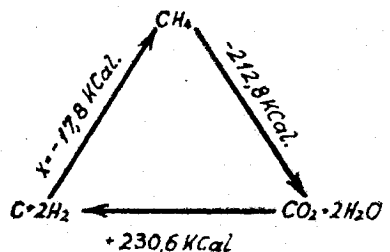
Ὅταν ἐκλύεται θερμότης, ὀμιλοῦμεν περὶ ἐξωθέρμων ἀντιδράσεων, ὅταν δὲ ἀπορροφᾶται θερμότης περὶ ἐνδοθέρμων. Ὅσον ἀφορᾷ τὸ σημεῖον τοῦ τόνου, ἐξακριβήζομεν ὡς θετικὸν εἰς τὰς ἐξωθέρμους καὶ ὡς ἀρνητικὸν εἰς τὰς ἐνδοθέρμους ἀντιδράσεις. Ἀντιστρόφως σήμερον τείνει νὰ ἐπικρατήσῃ ἡ ἀντίθετος ἄποψις, ἥτοι ὁ τόνος τῶν ἐξωθέρμων θεωρεῖται ἀρνητικὸς, τῶν δὲ ἐνδοθέρμων θετικὸς. Ἡ τελευταία αὕτη ἄποψις, τὴν ὁποίαν θὰ ἀπολουθίσωμεν ἐν προκειμένῳ, λαμβάνει ὑπ' ὄψιν τὸ ἀντιδρῶν σύστημα. Κατὰ τὴν ἐξωθέρμον ἀντίδρασιν, ὡς ἡ καύσις τοῦ ἀνθρακος, ἐλευθεροῦται, ἀφαιρεῖται ἀπὸ τὸ ἀντιδρῶν σύστημα θερμότης, ἐνῶ κατὰ μίαν ἐνδοθέρμον προστίθεται θερμότης.

Ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ , ἢ ἄλλοις ὅροις ἡ **θερμότης καύσεως** τοῦ C ἢ ἄλλοις ὅροις ἡ **θερμότης σχηματισμοῦ** τοῦ  $\text{CO}_2$ , ἐκ τῶν στοιχείων του προσδιορίζεται διὰ θερμοδομέτρου. Ἡ ἄμεσος αὕτη μέθοδος προσδιορισμοῦ δὲν εἶναι πάντοτε ἐπιτυχία, εἶναι ὅμως δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ὁ τόνος μιᾶς ἀντιδράσεως, π. χ.  $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ , διὰ παρεμβολῆς αὐτῆς εἰς ἕνα κλειστὸν κύκλον χημικῶν ἀντιδράσεων :



Κατὰ τὴν καυσὶν ἰσοδυνάμων πρὸς  $\text{CH}_4$  ποσοτήτων ἀνθρακος καὶ ὕδρογόνου ἐκλύονται 17,8 kcal ἐπὶ πλεόν παρὰ κατὰ τὴν καυσὶν ἑνὸς γραμμορίου  $\text{CH}_4$ . Τὸ ποσὸν αὐτὸ τῆς ἐνεργείας ἔχει συνεπῶς ἐκλυθῆ κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ  $\text{CH}_4$  ἐκ τῶν στοιχείων του. Ἡ συνθετικὴ λοιπὸν παρασκευὴ τοῦ  $\text{CH}_4$  ἐκ τῶν στοιχείων του εἶναι μία ἐξωθέρμος ἀντίδρασις συνοδευομένη ἀπὸ ἔκλυσιν 17,8 kcal κατὰ γραμμομόριον ὑπὸ συνθήκας 1 atm καὶ 25°C. Ὁ κλειστὸς κύκλος τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐσχηματίσθη ὡς εἰς τὸ ἔναντι σχῆμα:

Εἶναι φανερόν, ὅτι τὸ ἄθροισμα τῶν μεταβολῶν τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου ἰσοῦται πρὸς μηδέν, ὅπως ἄλλωστε ἐπιτάσσει τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα (σελ. 6). Κατ' ἀνάλογον τρόπον ὑπολογίζεται ἡ θερμότης, ἡ ὁποία ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται κατὰ



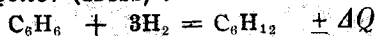
τὸν σχηματισμὸν πολλῶν ἐνώσεων ἐκ τῶν στοιχείων τῶν, συμβολίζεται δὲ διὰ συνθήκας 1 atm. καὶ 25°C μὲ τὸ σύμβολον  $\Delta Q^\circ$  (Πίναξ 1), ἀδιάφορον ἔαν ἡ τοιαύτη συνθετικὴ παρασκευὴ εἶναι πειραματικῶς κατορθωτή. Αἱ οὕτω ληφθεῖσαι τιμαὶ δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ τόνου διαφόρων ἄλλων ἀντιδράσεων.

Π Ι Ν Α Ξ 1.

$\Delta Q^\circ$ , ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ εἰς kcal. κατὰ Mol, 25°C

H <sub>2</sub> O ἀέρ. . . . .	-57,8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> βενζόλιον ὑγρ. . . . .	+12,3
H <sub>2</sub> O ὑγρ. . . . .	-68,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	+54,3
D <sub>2</sub> O ὑγρ. . . . .	-70,4	CH <sub>3</sub> OH ὑγρ. . . . .	-57,0
HCl ἀέρ. . . . .	-22,1	CH <sub>3</sub> OH ἀέρ. . . . .	-50,9
CO ἀέρ. . . . .	-26,4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ὑγρ. . . . .	-66,3
CO <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	-94,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ἀέρ. . . . .	-55,8
CH <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	-17,8	HCOOH ὑγρ. . . . .	-99,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ἀέρ. . . . .	-20,2	HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ὑγρ. . . . .	-94,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	+12,6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH στερ. . . . .	-91,7
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> κυκλοεξάνιον ὑγρ. . . . .	-37,7	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> φουμαρικόν στερ. . . . .	-164,2
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> κυκλοεξένιον ὑγρ. . . . .	-14,8	HCN ἀέρ. . . . .	-30,1

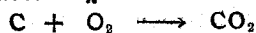
Λεδομένου π.χ. ὅτι ἡ θερμότης σχηματισμοῦ τοῦ βενζολίου (δι' ὑπολογισμοῦ εὑρεθεῖσα) εἶναι + 12, 3 kcal. ἡ δὲ τοῦ κυκλοεξανίου - 37,7 kcal, εὐρίσκομεν τὸν τόνον τῆς ὑδρογόνωσης τοῦ βενζολίου πρὸς κυκλοεξάνιον κατὰ τὸν ἑξῆς ἀπλοῦν τρόπον (Hess) :



Ἀφαιροῦμεν τὴν θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ βενζολίου, ἦτοι τὰς θερμότητας σχηματισμοῦ τῶν ἑξαφανισθέντων σωμάτων (ἀρχικὴ κατάσταση) ἀπὸ τὴν θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ κυκλοεξανίου, ἦτοι ἀπὸ τὰς θερμότητας σχηματισμοῦ τῶν παραχθέντων σωμάτων (τελικὴ κατάσταση)

$$\Delta Q = - 37,7 - (12,3) = - 50 \text{ kcal.}$$

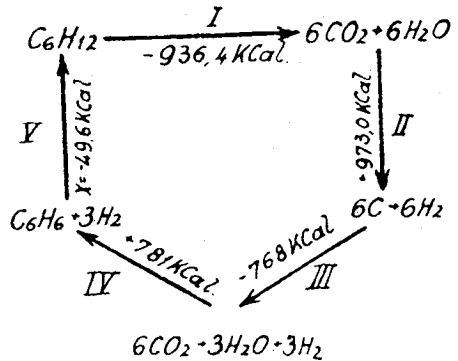
Ἡ ὑδρογόνωσις ὅθεν τοῦ βενζολίου εἶναι μία ἐξώθερος ἀντίδρασις (ἀρνητικὸν σημεῖον) συνοδευομένη ἀπὸ ἔκλυσιν 50 kcal. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν αὐτὸν ἐθεωρήσαμεν αὐθαιρέτως, (ἔπρεπε δὲ νὰ πράξωμεν τοῦτο) ὅτι ὁ τόνος σχηματισμοῦ τοῦ μοριακοῦ ὑδρογόνου (ὡς καὶ κάθε ἄλλου στοιχείου) ἔχει τιμὴν μηδέν. Ὡς γνωστόν, ἡ θερμοδυναμικὴ δὲν ἐνδιαφέρεται διὰ τὸ ὀλίγον ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον λαμβάνει μέρος εἰς χημικὴν τινα ἀντίδρασιν, οὔτε διὰ τὸν δρόμον τὸν ὁποῖον ἀκολουθεῖ ἡ ἀντίδρασις, ἀλλὰ μόνον διὰ τὴν διαφορὰν ἐνεργείας μεταξὺ ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π.χ.



δυνάμεθα ἐπίσης νὰ θεωρήσωμεν τὴν θερμότητα σχηματισμοῦ τοῦ ἀνθρακος καὶ ὀξυγόνου ὡς μηδέν, αἱ εὐρεθεῖσαι δὲ 94 kcal δηλοῦν ἁπλῶς, ὅτι τὰ στοιχεῖα C καὶ O<sub>2</sub> ἐνούμενα πρὸς CO<sub>2</sub> περιέχουν 94 kcal ὀλιγότερον τοῦ συστήματος C + O<sub>2</sub>. Ἡ τιμὴ αὕτη χαρακτηρίζει τὴν χημικὴν πλέον ἔνωσιν ἀδια-

φόρος τῆς ἀπολύτου τιμῆς τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου, τὸ ὁποῖον εἶχον τὰ στοιχεῖα πρὸ τῆς ἐνώσεως. Οὕτω εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ τόνου μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνουν μέρος στοιχεῖα, ἡ θερμότης σχηματισμοῦ αὐτῶν μηδενίζεται. Τὸ αὐτὸ ὅμως δὲν δύναται νὰ συμβῆ μὲ τὰς χημικὰς ἐνώσεις, αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζονται ἤδη διὰ μιᾶς συγκεκριμένης τιμῆς, ἥτοι τῆς θερμότητος σχηματισμοῦ αὐτῶν ἐκ τῶν στοιχείων των.

Ὁ τόνος τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ βενζολίου δύναται ἐπίσης νὰ υπολογισθῆ, ὄχι βεβαίως ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον, διὰ σχηματισμοῦ ἐνὸς κλειστοῦ κύκλου ἀντιδράσεων ὡς εἰς τὸ ἔναντι σχῆμα :



Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν III — IV ἐκ τῶν ἕξι γραμμομορίων ὑδρογόνου μόνον τὰ τρία ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν (ὑποθετικὴν) παρασκευὴν τοῦ βενζολίου.

Ὁ τόνος μιᾶς ἀντιδράσεως μεταβάλλεται ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας, ἡ μεταβολὴ δὲ αὕτη κυμαίνεται μεταξὺ σχετικῶς περιορισμένων ὁρίων. Ὁ τύπος ὁ δηλῶν τὴν ἐξάρτησιν ταύτην εἶναι

$$dQ = (C_2 - C_1) dT$$

ὅπου  $C_1$  καὶ  $C_2$  εἶναι αἱ εἰδικαὶ θερμότητες τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως, ἀναλύεται δὲ εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

Ὁ τόνος  $\Delta Q$  π.χ. τῆς ἀντιδράσεως :

$HCOOH + C_2H_5OH = HCOOC_2H_5 + H_2O$  (ἅπαντα ὑγρὰ) εἶναι εἰς  $25^\circ C$  3,3 kcal. Εἰς τοὺς  $50^\circ$  θὰ ἔχωμεν :

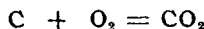
$$\Delta Q_2 - \Delta Q_1 = [C_{\text{προϊόντα}} - C_{\text{ἀντιδρῶντα}}] (T_2 - T_1)$$

Αἱ εἰδικαὶ θερμότητες (εἰς cal κατὰ γραμμάριον καὶ βαθμὸν) τοῦ  $HCOOH$  εἶναι 0,526, τῆς  $C_2H_5OH$  0,650, τοῦ  $H_2O$  1 καὶ τοῦ  $HCOOC_2H_5$  0,510. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην λόγῳ τῶν μικρῶν σχετικῶς διαφορῶν θερμοκρασίας αἱ εἰδικαὶ θερμότητες δύναται νὰ θεωρηθοῦν ὡς σταθεραί. Ἀντικαθιστῶντες λαμβάνομεν :

$$\Delta Q_{225} = 3300 + [ (74 \times 0,510) + (18 \times 1) - (48 \times 0,526) - (46 \times 0,650) ] 25$$

$$\Delta Q_{225} = 3312 \text{ cal ἢ } 3,31 \text{ kcal.}$$

**Ἀντιστρεπτά καὶ μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα.** Κατὰ μίαν ἐξώθερον ἀντίδρασιν, π. χ.



ἐκλύεται ἐν ποσὸν θερμότητος. Ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν τῆς ἀντιδράσεως τὸ ποσὸν αὐτὸ ἀποτελεῖ ἐν μέρος ἢ καὶ ὅλην τὴν ἐνεργειακὴν μεταβολὴν τοῦ συστήματος  $\Delta E$ . Συμφώνως μὲ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα τὸ ποσὸν αὐτὸ πρέπει νὰ εἶναι καὶ εἶναι ἰσοδύναμον πρὸς ποσὸν ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον

περιείχεται εἰς τὸ σύστημα  $C + O_2$  ὑπὸ διαφόρου μορφᾶς (π.χ. ὡς μοριακῆ, ἄτομικῆ κλπ.) καὶ ἀφηρέθη κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Ὁ τόνος τῆς ἀνωτέρω ἀντιδράσεως ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν, σταθερὰν θερμοκρασίαν  $25^\circ C$  καὶ μόνωσιν εἶναι :

$$4Q = -94 \text{ kcal}$$

ἀντιπροσωπεύει δὲ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν σχεδὸν ὁλόκληρον τὴν ἐνεργειακὴν μεταβολήν.

Τίθεται ἤδη τὸ ἐρώτημα, ἐὰν καὶ κατὰ ποῖον τρόπον δύναται τὸ σύστημα  $CO_2$ , νὰ προσλάβῃ τὰς 94 kcal καὶ νὰ ἐπαναφερθῆ εἰς τὴν ἀρχικὴν του κατάστασιν  $C + O_2$ . Τὴν ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα τοῦτο δίδει τὸ δεύτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, τὸ ὁποῖον καθορίζει γενικῶς τὴν τύχην τῆς θερμοκῆς ἐνεργείας.

Τὸ δεύτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα δίδει μίαν σαφῆ εἰκόνα τῶν περιορισμῶν, τοὺς ὁποίους ἀπεκάλυψεν ἡ πείρα ὡς κυβερνῶντας τὴν μετατροπὴν θερμότητος εἰς ἔργον. Ἡ πείρα ἀπέδειξεν, ὅτι θερμότης ῥέει ἀφ' ἑαυτῆς μόνον ἀπὸ ἓν θερμότερον πρὸς ὀλιγώτερον θερμὸν σύστημα, ὁπότε βεβαίως δύναται νὰ παραχθῆ ἔργον. Τὸ ἀξίωμα τοῦτο καθορίζει, ὅτι τὸ οὕτω παραγόμενον ἔργον δὲν δύναται νὰ ὑπερβῆ μίαν μεγίστην τιμὴν, ὅτι δηλαδὴ δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον. Ἡ πρώτη μαθηματικὴ διατύπωσις τοῦ ἀξιώματος τούτου ἀποδίδει ἀκριβῶς τὴν σχέσιν, ἡ ὁποία ὑφίσταται μεταξὺ τῆς θερμότητος καὶ τοῦ ἐξ αὐτῆς παραχθέντος ἔργου εἰς κύκλον μεταβολῶν μονωμένου συστήματος (Κύκλος Carnot).

$$\text{Ἔργον μέγιστον} = q \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (8)$$

Ὁ τύπος αὐτὸς παίξει σπουδαῖον ῥόλον εἰς τὴν λύσιν διαφόρων προβλημάτων, ποῦ ἐνδιαφέρουν κυρίως τὴν Φυσικὴν καὶ τὴν Μηχανολογίαν.

Τὸ δεύτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα καθορίζει ἐπίσης, ὅτι δὲν δυνάμεθα νὰ μεταφέρωμεν ἰσοθέρως θερμότητα ἄνευ παρεμβολῆς ἐξωτερικῆς πηγῆς ἐνεργείας. Εἰς ἓνα π.χ. πλήρη ἀερίου σωλῆνα, ὁ ὁποῖος εὐρίσκεται ἐν τελείᾳ μονώσει καὶ τοῦ ὁποίου τὸ ἓν ἄκρον εἶναι θερμὸν καὶ τὸ ἄλλο ψυχρὸν, μεταφέρεται ἀφ' ἑαυτῆς θερμότης ἐκ τοῦ θερμοῦ μέρους πρὸς τὸ ψυχρὸν. Ὄταν ὅμως αἱ κινήσεις τῶν μορίων τούτων λάβουν μίαν μέσην ὀριακὴν τιμὴν ταχύτητος, ὅταν δηλαδὴ ἀποκατασταθῆ ἐντὸς τοῦ σωλῆνος θερμοκῆ ἰσορροπία, τότε εἶναι ἄκρωσ ἀπίθανον νὰ συγκεντρωθοῦν τὰ ταχύτερα μόρια πάλιν εἰς τὸ ἓν μέρος τοῦ σωλῆνος με ἀποτέλεσμα νὰ καταστῆ τὸ μέρος αὐτὸ θερμὸν καὶ τὸ ἕτερον ψυχρὸν. Μὲ ἄλλους λόγους τὸ δεύτερον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα καθορίζει, ὅτι ἓν σύστημα τείνει πρὸς τὴν πλέον πιθανὴν κατάστασιν, δηλαδὴ πρὸς μίαν κατάστασιν ἰσορροπίας. Ἡ ἀρχικὴ π.χ. κατάστασις  $C + O_2$  τείνει ἀφ' ἑαυτῆς νὰ μεταβληθῆ εἰς τὴν πλέον πιθανὴν κατάστασιν, ἥτοι εἰς  $CO_2$ , ἀποκαθισταμένης ἰσορροπίας. Τὸ ἀντίστροφον φαινόμενον εἶναι πλέον ἢ ἀπίθανον, ἐκτὸς ἐὰν παρεμβληθῆ ἐξωτερικὴ πηγὴ ἐνεργείας. Ἡ θερμοκῆ αὕτη ἐνεργεια πρέπει νὰ εἶναι μεγαλύτερα τῶν 94 kcal, διότι κατὰ τὸ δεύτερον ἀξίωμα,

είναι αδύνατος ἢ τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον καὶ ὡς ἐκ τούτου ἢ τελεία μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἄλλην μορφήν ἐνεργείας. Ἡ περίπτωσις αὕτη ἀποτελεῖ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς παράδειγμα ἑνὸς πρακτικῶς μὴ ἀντιστρεπτοῦ φαινομένου.

Γενικῶς μὴ ἀντιστρεπτὰ φαινόμενα καλοῦνται τὰ φαινόμενα μετὰ τὴν τέλει-σιν τῶν ὁποίων δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ἐπανέλθῃ τὸ σύστημα εἰς τὴν προτέραν κατάστασιν διὰ τῆς ἀντιστροφῆς ἀλληλουχίας καταστάσεων καὶ χωρὶς τὴν προσφορὰν ἔξωθεν πεπερασμένης ἐνεργείας. Ἡ φύσις δεικνύει ἰδιαιτέραν προτίμησιν πρὸς αὐτὰ, τὰ ἀφ' ἑαυτῶν (αὐθορμήτως) χωροῦντα φαινόμενα. Τελείως ἀντιστρεπτὰ φαινόμενα δὲν ἀπαντῶνται εἰς τὴν φύσιν. Ὑπάρχουν ὅμως περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἐν φαινόμενον δύναται νὰ γίνῃ πρακτικῶς τελείως ἀντιστρεπτόν μετὰ τὴν ἐπὶ πλέον προσθήκην ἀπειροστοῦ ποσοῦ ἐνεργείας, ἐφ' ὅσον ἢ μεταβολὴ γίνῃ ἰσοθέρμος, δηλαδὴ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν.

**Ἐντροπία.** Μέτρον τοῦ μὴ ἀντιστρεπτοῦ τῆς πορείας ἑνὸς φαινομένου εἶναι ἡ *ἐντροπία*. Τὸ κατὰ τὴν μεταφορὰν ἑνὸς ποσοῦ θερμότητος ἀπὸ τῆς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας  $T_2$  πρὸς τὴν κατωτέραν  $T_1$  παραγόμενον ὠφέλιμον ἔργον (8) δὲν ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς διαφορᾶς  $T_2 - T_1 = \Delta T$ , ἀλλὰ καὶ ἐξ αὐτῆς ταύτης τῆς τιμῆς τοῦ  $T_2$ . Γράφοντες τὸν τύπον 8 ὡς ἐξῆς :

$$\text{Ἔργον ὠφέλιμον} = \frac{q}{T} \Delta T \quad (8a)$$

βλέπομεν, ὅτι ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἰκανότητα μετατροπῆς εἰς ἔργον μία καὶ ἡ αὐτὴ ποσότης θερμότητος ἔχει διάφορα μέτρα σχετιζόμενα μετὰ τὴν θερμοκρασίαν, κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ποσότης αὕτη μετατρέπεται ἰσοθέρμος καὶ ἀντιστρεπτῶς. Ὁ λόγος  $q/T$  καλεῖται μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας (Clausius) καὶ παριστᾷ ἓνα ποσὸν θερμότητος διαιρούμενον διὰ τῆς ἀπολύτου ἐκείνης θερμοκρασίας, εἰς τὴν ὁποίαν τούτο ἀπορροφᾶται ἢ ἀποδίδεται. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐντροπία ἔχει διαστάσεις θερμοχωρητικότητος ἀλλὰ κατὰ ἀπολύτους θερμοδυναμικοὺς βαθμούς, cal/T.

Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας ἑνὸς ἀπειροστοῦ φαινομένου εἶναι :

$$dS = \frac{dq_{\text{ἀντιστρεπτόν}}}{T} \quad (9)$$

ὅπου  $dS$  = μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας

$dq$  = ἡ ἀπορροφηθεῖσα θερμότης ἐκ τοῦ περιβάλλοντος

$T$  = ἡ θερμοκρασία (θερμοδυναμικοὶ βαθμοί).

Ὁ τύπος αὐτὸς ἰσχύει διὰ πρακτικῶς τελείως ἀντιστρεπτὰ καὶ ἰσοθέρμος χωροῦντα φαινόμενα. Εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ θερμοκρασία δὲν διατηρεῖται μὲν ἀπολύτως σταθερά, κυμαίνεται ὅμως μεταξὺ λίαν περιορισμένων ὁρίων (ἀπειροστὴ μεταβολὴ  $T$ ), λαμβάνεται, ὡς εἰς τὸν ἀνωτέρω τύπον, ὄχι ἡ διαφορὰ ἀλλὰ τὸ μέγιστον τῆς παρατηρηθείσης θερμοκρασίας.

Π.χ. ἐν γραμμομόριον βενζολίου ἐξατμίζεται διὰ θερμάνσεως εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως, ἤτοι εἰς  $80,2^\circ$  ὑπὸ ἀτμοσφ. πίεσιν,  $C_6H_6$  (ὑγρὸν)  $\longrightarrow$   $C_6H_6$  (ἀέριον).

Ἡ θερμότης εξαερώσεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν εἶναι  $C_p = 94,4$  cal κατὰ γραμμάριον. Τὸ φαινόμενον εἶναι ἀντιστρεπτόν :

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{94,4 \times 78,1}{353,2} = 20,9 \text{ μονάδες ἔντροπίας} \\ (\text{cal κατὰ θερμοδ. βαθμὸν})$$

Ἦτοι ἡ ἔντροπία ἑνὸς ἀερίου εἶναι μεγαλύτερα τῆς τοῦ ὑγροῦ εἰς τὸ σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ.

Τὰ φυσικὰ καὶ χημικὰ φαινόμενα, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, δὲν εἶναι τελείως ἀντιστρεπτά διότι συνοδεύονται ἀπὸ ἀπωλείας λόγῳ «τριβῶν», αἱ ὁποῖαι δὲν δύναται νὰ ἀποκλεισθοῦν τελείως. Οὕτω θὰ ἔχωμεν :

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (10)$$

Οἱ τύποι 9 καὶ 10 ὡς ἐπίσης καὶ ἡ ἀρχή, ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἔντροπίας ἑνὸς συστήματος ἐξαρτᾶται μόνον ὅπως καὶ ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια, τὸ θερμοκὸν περιεχόμενον κλπ. ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν καὶ τελικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος ( $\Delta S = S_2 - S_1$ ), ἀποτελοῦν μίαν ἐπὶ πλέον μαθηματικὴν διατύπωσιν τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Ἡ ἔντροπία ὡς μία θερμοδυναμικὴ συνάρτησις δύναται νὰ κατανοηθῆι πληρέστερον διὰ τῆς ἐξετάσεως ἑνὸς μονωμένου συστήματος. Ἐπειδὴ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν προσθήκη ἢ ἀφαίρεσις θερμότητος δὲν εἶναι δυνατὴ, δηλαδὴ  $dq = 0$ , ἡ σχέσις 9, ἢ ὁποῖα ἐδόθη διὰ ἀντιστρεπτά φαινόμενα, θὰ εἶναι εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας :

$$dS = 0$$

Ἦτοι ἡ ἔντροπία μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας παραμένει σταθερά, δὲν μεταβάλλεται. Προκειμένου περὶ ἄφ' ἑαυτῶν χωρουσῶν μεταβολῶν ἐπίσης ἑνὸς μονωμένου συστήματος ἡ σχέσις 10 γίνεται :

$$dS > 0$$

Εἰς τὰ ἄφ' ἑαυτῶν λοιπὸν μεταβαλλόμενα χημικὰ καὶ φυσικὰ συστήματα ἡ ἔντροπία τείνει πρὸς αὔξησιν.

Εἰς τὸ παράδειγμά μας τοῦ ἐν μονώσει διατελοῦντος πλήρους ἀερίου σωλήνος, μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοκῆς ἰσορροπίας τὸ σύστημα ἔχει μεγαλύτεραν ἔντροπιαν, ἢ δὲ τάσις αὐτοῦ πρὸς μεταβολὴν τῆς ἔντροπίας εἶναι σχεδὸν μηδέν. Ἡ δυνατότης λοιπὸν τῆς μεταβολῆς τῆς ἔντροπίας ἀποτελεῖ ἐν μέτρον, κατὰ πόσον τὸ σύστημα τοῦτο εἶναι ἀπομεμακρυσμένον ἀπὸ τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἡ τάσις ἄφ' ἑτέρου τῆς ἔντροπίας πρὸς αὔξησιν ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν τάσιν ἑνὸς ἄφ' ἑαυτοῦ, κατὰ μίαν φορὰν, μεταβαλλομένου συστήματος νὰ λάβῃ τὴν πλέον πιθανὴν κατάστασιν. Ἀφοῦ ὅμως ἡ πιθανώτερα αὕτη κατάστασις τῆς ἰσορροπίας ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πλέον τυχαίαν καὶ ἄτακτον διασπορὰν τῶν μορίων τοῦ ἀερίου, ἔπεται, ὅτι ἡ ἔντροπία ἀποτελεῖ ἐπίσης ἕνα μέτρον τῆς ἀταξίας τοῦ συστήματος. Ἀντιστρόφως ἢ τακτοποιήσις τῶν μορίων, ὡς συμβαίνει π.χ. εἰς ἐν κρυσταλλικὸν πλέγμα, ἔχει ὡς συνέπειαν ἐλάττωσιν τῆς ἔντροπίας. Ἡ πλέον ἀπίθανος ἀλλ' ἰδανικῶς κανονικώτερα διά-

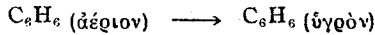
ταίς θά άνευρίσκειτο εἰς κρύσταλλον τινά εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός, συμφώνως δὲ πρὸς τὸ **τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα** (Nernst) ἡ ἔντροπία τῶν περισσοτέρων κρυστάλλων εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν εἶναι μηδέν. Τὸ ἀξίωμα τοῦτο, ὡς ἀναφέρεται ἀναλυτικῶς εἰς εἰδικὰ συγγράμματα Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας, καθιστᾷ δυνατόν τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἔντροπίας κατ' ἀπόλυτον τιμὴν. Εἰς τὰ αὐτὰ συγγράμματα ἀναλύεται λεπτομερῶς ἡ ἐξάρτησις τῆς ἔντροπίας ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, ἡ ὁποία δίδεται ἀπὸ τὸν τύπον 11.

Ἐπειδὴ  $dq = CdT$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} \quad (11)$$

ἦτοι :  $S_2 - S_1 = \Delta S = C (\ln T_2 - \ln T_1) = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 C \log \frac{T_2}{T_1}$

Κατὰ τὴν ὑγροποίησιν π.χ. τοῦ βενζολίου εἰς 80° ἡ μεταβολὴ τῆς ἔντροπίας εἶναι -20,9 μονάδες ἔντροπίας (σελ. 14).



ἡ μεταβολὴ εἰς τοὺς 25° ( $C_p$  εἰς 25° 0,406 κατὰ βαθμὸν καὶ γραμμάριον) εἶναι

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 2,303 C \log \frac{T_2}{T_1}$$

ἦτοι  $\Delta S = 2,303 \times 0,406 \times 78 \times \log 0,844 = -53,8$  μονάδες ἔντροπίας.

Ἐπὶ τῇ βάσει ἐπίσης τοῦ τύπου 11 καὶ τοῦ ἀξιώματος, ὅτι εἰς  $T = 0$  ἡ ἔντροπία τῶν καθαρῶν στερεῶν καὶ ὑγρῶν οὐσιῶν εἶναι πρακτικῶς μηδέν, ὑπολογίζεται ἡ ἀπόλυτος ἔντροπία πολλῶν οὐσιῶν (Πίναξ 2). Ἐπειδὴ τὸ  $C$  (εἰδικὴ θερμοτότης) ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, δὲν ὑπάρχει δὲ μαθηματικὴ σχέσις ἐκφράζουσα τὴν ἀκριβῆ ταύτην ἐξάρτησιν (ἐκτὸς εἰς περιπτώσιν πολὺ χαμηλῆς θερμοκρασίας), ἡ ἀπόλυτος ἔντροπία ὑπολογίζεται γραφικῶς, ὡς ἀναγράφεται εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα τῆς Φυσικοχημείας.

Π Ι Ν Α Ξ 2

$\Delta S^\circ$ , ΤΙΜΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ εἰς 25°C καὶ σταθερὰν πίεσιν 1 atm

H <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	31,2	CH <sub>3</sub> OH ὑγρ. . . . .	30,3
H <sub>2</sub> O ὑγρ. . . . .	16,8	CH <sub>3</sub> OH ἀέρ. . . . .	56,6
HCl ἀέρ. . . . .	44,7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ὑγρ. . . . .	38,4
CO <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	51,1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	52,5
CO ἀέρ. . . . .	47,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	48,0
CH <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	44,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ὑγρ. . . . .	41,9

**Ἐλευθέρα ἐνέργεια.** Μία ἐνεργειακὴ μεταβολὴ ἐνὸς συστήματος συνίσταται συμφώνως μὲ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα εἰς ἀπορρόφησιν ἢ ἔκλυσιν θερμοτότης καὶ εἰς κατανάλωσιν ἢ παραγωγὴν ἔργου (3). Εἰς τὴν βασικὴν αὐτὴν σχέσιν, συμφώνως πάντοτε μὲ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα, ἡ κατανομὴ τῶν σχετικῶν τιμῶν τῶν  $q$  καὶ  $a$  δύναται νὰ εἶναι αὐθαίρετος, τὸ σύνολον ὅμως τῶν τιμῶν αὐτῶν ὀφείλει νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς

ἔσωτερικῆς ἐνεργείας. Τὸ δευτέρον ὅμως θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα καθορίζει τὰς πραγματικῶς ὑφισταμένας σχέσεις μεταξὺ τῶν ποσῶν  $q$  καὶ  $a$  καὶ θέτει περιορισμοὺς τινὰς εἰς τὰς τιμὰς αὐτῶν. Ἡ τιμὴ τῆς μεταβολῆς τοῦ  $q$  (ἀντιστρεπτόν) καθορίζεται, ὡς γνωστόν, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος καὶ εἰδικῶς τῆς ἔντροπίας (σελ. 13). Οὕτω ἐκ τῆς σχέσεως 3 προκύπτει :

$$\begin{aligned} \Delta A &= \Delta E - T \Delta S \\ \text{καὶ} \quad A &= E - TS \end{aligned} \quad (12)$$

Εἰς κάθε δὲ ποσὸν  $T \Delta S$  ( $q$  ἀντιστρεπτόν) ἀντιστοιχεῖ μία ὀρισμένη ποσότης ἔργου  $a$  (ἀντιστρεπτόν). Τὸ  $A$  εἶναι πλέον ἐν μέγεθος χαρακτηριστικὸν τοῦ συστήματος καὶ καλεῖται περιεχόμενον ἔργον, ἐπειδὴ δὲ καὶ τὰ  $E$  καὶ  $S$  εἶναι μεγέθη χαρακτηριστικὰ τοῦ συστήματος, τὸ  $\Delta A$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως ( $\Delta A$  εἶναι τέλειον διαφορικόν). Τὸ περιεχόμενον ἔργον εἶναι ἢ καλουμένη ἐλευθέρω ἐνέργεια (Helmholtz). Ἐὰν ἀντὶ  $E$  θέσωμεν τὸ θερμικὸν περιεχόμενον  $Q$ , τότε προκύπτει :

$$F = Q - TS \quad (13)$$

ὅπου  $F$  εἶναι ἢ συνήθως σήμερον καλουμένη ἐλευθέρω ἐνέργεια (Lewis). Οἱ δύο αὐτοὶ τρόποι ἐκφράσεως τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας διαφέρουν ἀπ' ἀλλήλων τόσον, ὅσον ἡ ἔσωτερικὴ ἐνέργεια ἀπὸ τὸ θερμικὸν περιεχόμενον (σελ. 8).

Εἰς ἐν χημικὸν καὶ φυσικὸν π. χ. φαινόμενον, τὸ ὁποῖον χωρεῖ ἰσοθέρμως, ἔχομεν ἐν ποσὸν ἐνεργείας ὑπὸ μορφήν θερμότητος, τῆς ὁποίας ὅμως ἡ τιμὴ διέπεται ὑπὸ τοῦ δευτέρου ἀξιώματος, εἶναι δηλαδὴ  $TS$ . Μόνον ἐν μέρος τοῦ ποσοῦ τούτου δύναται νὰ μετατραπῇ εἰς ἔργον, ἐνῶ τὸ ὑπόλοιπον παραμένει εἰς τὸ σύστημα ὡς μεταβολὴ τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου  $Q$ . Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, τὸ ὁποῖον δύναται νὰ μεταβληθῇ εἰς ἔργον καὶ συνεπῶς εἰς κάθε μορφήν ἐνεργείας εἶναι ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον καλεῖται ἐλευθέρω ἐνέργεια ( $F$ ).

Αἱ σχέσεις  $Q = F + TS$  καὶ  $F = Q - TS$ , ἀποτελοῦν τὸν σύνδεσμον μεταξὺ τοῦ πρώτου καὶ τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος. Οἱ Gibbs καὶ Helmholtz, οἱ ὁποῖοι εἰσήγαγον τὴν ἔννοιαν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ὠνόμασαν ἀντιθέτως τὸ ποσὸν  $TS$  δεσμευμένην ἐνέργειαν γενικῶς δὲ διέκρινον τὴν ἔσωτερικὴν ἐνέργειαν ὡς ἀποτελουμένην ἀπὸ ἐν ποσὸν ἐλευθέρως καὶ ἕτερον δεσμευμένης ἐνεργείας.

Ἡ ἔννοια τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας γίνεται εὐκολώτερον ἀντιληπτὴ εἰς φαινόμενα ἀντιστρεπτά καὶ ἰσοθέρμως χωροῦντα. Οὕτω κατὰ τὴν ἐξάτμισιν τοῦ ὕδατος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν  $100^\circ$  ἀπαιτοῦνται δι' ἐν γραμμομόριον ἐν ὄλῳ 9714 cal ( $T \Delta S$ ). Ἐξ αὐτῶν 728 cal κατηναλώθησαν ὑπὸ μορφήν ἔργου  $p \Delta v$  διὰ τὴν ἔξουδετέρωσιν τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως καὶ παριστοῦν τὴν ἐλευθέρω ἐνέργειαν ( $\Delta F$ ). Τὸ ἄθροισμα τῶν δύο αὐτῶν ποσῶν  $-728 + 9714 = +8985$  cal ἀποτελεῖ τὴν μεταβολὴν τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου ( $\Delta Q$ ), τὸ ποσὸν δὲ αὐτὸ παραμένει εἰς τὸ ὕδωρ καὶ εἶναι ἀναγκαῖον δι' αὐτὴν ταύτην τὴν ὑπόστασίν του ὡς ἀτμοῦ εἰς τοὺς  $100^\circ$ . Αἱ 9714 cal παριστοῦν ἐνταῦθα τὴν μεταβολὴν τῆς δεσμευμένης ἐνεργείας, τὸ ποσὸν δηλαδὴ τῆς ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον συναλλάσσεται διὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ φαινομένου.



Γενικῶς κατὰ τὰς συνήθεις χημικὰς ἀντιδράσεις δὲν λαμβάνει μέρος ὁλόκληρον τὸ ἐνεργειακὸν περιεχόμενον τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, ἀλλὰ μόνον ἓν μέρος, καθόσον τὸ σημαντικώτερον μέρος τῆς ὀλικῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας χρησιμοποιεῖται δι' αὐτὴν ταύτην τὴν ὑπόστασιν τοῦ στοιχείου. Ὁ ἄνθραξ καὶ τὸ ὀξυγόνον δὲν παύουν ἓν πολλοῖς νὰ εἶναι ἄνθραξ καὶ ὀξυγόνον εἰς τὴν προκύπτουσαν ἔνωσιν διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος. Τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὰ φαινόμενα τῆς μεταστοιχειώσεως, ὅπου ἐμπλέκονται πολὺ μεγαλύτερα ποσὰ ἐσωτερικῆς ἐνεργείας.

Ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια ὡς θερμοδυναμικὴ συνάρτησις ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀρχικῆς καὶ τελικῆς καταστάσεως ( $\Delta F = F_2 - F_1$ ) καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν, διότι ἐπιτρέπει ποσοτικὴν μέτρησιν τῆς τάσεως τῶν διαφόρων σωμάτων ν' ἀντιδράσουν καὶ νὰ σχηματίσουν χημικὴν τινὰ ἔνωσιν. Μὲ ἄλλους λόγους ἀποτελεῖ ἓν πραγματικὸν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας. Ἀφ' ἐτέρου χρησιμοποιεῖται, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς μεταβολῆς τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας εἰς τὰς ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν χωρούσας χημικὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι καὶ αἱ συνηθέστεραι, χρησιμοποιοῦνται αἱ κάτωθι σχέσεις. Ἀντικαθιστῶντες τὸ  $Q$  μὲ τὸ ἴσον τοῦ  $E + pV$  (σελ. 8) εἰς τὸν τύπον 13 λαμβάνομεν :

$$F = E + pV - TS$$

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ τύπου 12 ἔχομεν :

$$F = A + pV \quad (14)$$

Ἐπειδὴ γενικῶς ἐνδιαφερόμεθα μόνον διὰ τὰς μεταβολὰς τῶν ἄνω ποσῶν καὶ συνήθως δι' ἀντιδράσεις ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, καταλήγομεν εἰς τὰς ἑξῆς τρεῖς βασικὰς σχέσεις :

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \quad (15)$$

$$\Delta F = \Delta Q - T\Delta S \quad (16)$$

$$\Delta F = \Delta A + p\Delta V \quad (17)$$

Ὡς γνωστὸν, εἰς ἀντιστρεπτὰ καὶ ἰσοθέρμως χωροῦντα φαινόμενα  $T\Delta S = q$  (σελ. 13), κατὰ τὸ πρῶτον δὲ θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα (σελ. 6)  $\Delta E = q - a$ , ὁπότε ὁ τύπος 15 γίνεται :

$$\Delta A = \Delta E - q = -a$$

καὶ  $\Delta A = -a$

Εἰς τὰ ἀντιστρεπτὰ καὶ ἰσόθερμα λοιπὸν φαινόμενα ἡ μείωσις τοῦ περιεχομένου ἔργου ἰσοῦται μὲ τὸ μέγιστον παραγόμενον ἔργον :

$$-\Delta A = a_{\text{μέγιστον}}$$

Εἰς φαινόμενα τὰ ὁποῖα χωροῦν κατὰ μίαν φορὰν, δηλαδὴ δὲν εἶναι ἀντιστρεπτὰ (σελ. 11), τὸ παραγόμενον ἔργον εἶναι μικρότερον.

Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἐνεργείας (ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν) εἰς ἀντιστρεπτὰ φαινόμενα εἶναι ὡς ἔκ τούτου :

$$\Delta F = -a + p\Delta V$$

ἤτοι  $-\Delta F = a_{\text{μέγιστον}} - p\Delta V$

Ἡ ἐλευθέρη ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν

$$\left( \frac{d\Delta F}{dT} \right)_p = \frac{\Delta E - \Delta Q}{T}$$

ἢ ὁποία ἀναλύεται εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα τῆς Φυσικοχημείας.

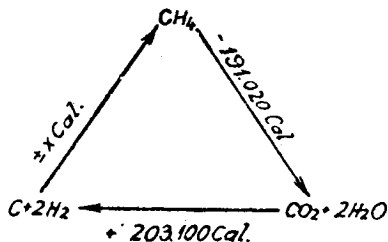
Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἐνεργείας κατὰ μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν δύναται γενικῶς νὰ ὑπολογισθῇ εἴτε δι' ἀπ' εὐθείας προσδιορισμοῦ τοῦ μεγίστου ἔργου (π.χ. τῆ βοηθεῖα γαλβανομέτρου εἰς ἀντιδράσεις διεξαγομένας ὑπὸ μορφὴν στοιχείου) εἴτε ἐπὶ τῆ βάσει τῶν ἄνω ἀναγραφομένων σχέσεων (15, 16, 17), εἴτε ἐκ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας (σελ. 32), καὶ δίδεται εἰς cal. κατὰ γραμμομόριον ὑπὸ συνθήκας πίεσεως 1 atm καὶ 25°C. Εἰδικῶς ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἐνεργείας κατὰ τὸν σχηματισμὸν μιᾶς ἐνώσεως ἐκ τῶν στοιχείων τῆς ὑπὸ τὰς ἄνω κανονικὰς συνθήκας καλεῖται *ἐλευθέρη ἐνέργεια σχηματισμοῦ*  $\Delta F^\circ$  καὶ χαρακτηρίζει τὴν ἔνωσιν αὐτήν. Τοῦτο βεβαίως δὲν σημαίνει, ὅτι ἡ συνθετικὴ αὕτη παρασκευὴ εἶναι πάντοτε κατορθωτὴ (σελ. 10).

Π Ι Ν Α Ξ 3.

$\Delta F^\circ$ , ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ εἰς cal, 25°C καὶ 1 atm.

H <sub>2</sub> O ἀέρ. . . . .	-54.500	CH <sub>3</sub> OH ἀέρ. . . . .	+38.890
HCl ἀέρ. . . . .	-22.690	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ὑγρ. . . . .	-40.200
CO ἀέρ. . . . .	-32.700	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ἀέρ. . . . .	-38.690
CO <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	-94.100	CH <sub>3</sub> COOH ὑγρ. . . . .	-94.500
CH <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	-12.080	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ὑγρ. . . . .	-37.200
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ἀέρ. . . . .	- 7.790	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> βενζόλιον ὑγρ. . . . .	+29.400
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ἀέρ. . . . .	+16.270	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> κυκλοεξάνιον ὑγρ. . . . .	+ 6.800
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ἀέρ. . . . .	+50.030	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ναφθαλίνη στερ. . . . .	+45.200
CH <sub>2</sub> O ἀέρ. . . . .	-26.100	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> φουμαρικὸν στερ. . . . .	-156.700
CH <sub>3</sub> OH ὑγρ. . . . .	-39.960	HCN ἀέρ. . . . .	+28.900

Ἡ ἀπ' εὐθείας μέτρησις τοῦ  $\Delta F$  εἶναι δυσχερής, ἂν μὴ ἀδύνατος. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς καὶ γενικῶς ὅπου εἶναι δυνατόν, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἐνεργείας ὑπολογίζεται ἐμμέσως διὰ παρεμβολῆς τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς ἓνα κλειστὸν κύκλον ἀντιδράσεων, τῶν ὁποίων τὰ  $\Delta F$  εἶναι γνωστά, ὡς εἰς τὸ ἔναντι σχῆμα. Συμφώνως πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα ὅλων τῶν  $\Delta F$  πρέπει νὰ ἰσοῦται πρὸς μηδέν.



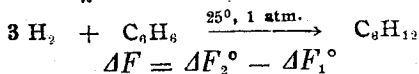
Οὕτω ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρης ἐνεργείας κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



εἶναι :  $\Delta F^\circ = -12000$  cal.

Αἱ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ὑπολογισθεῖσαι μεταβολαὶ ἐλευθέρης ἐνεργείας σχηματισμοῦ διαφόρων ἐνώσεων ἐκ τῶν στοιχείων τῶν (Πίναξ 3) χρησιμοποι-

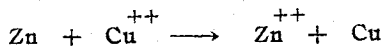
οὐνται ἀκολούθως, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως, διὰ τὴν εὐρεσιν τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας πολλῶν ἄλλων ἀντιδράσεων π.χ.



$$\Delta F = 6800 - (0 + 29400) = -22600 \text{ cal/Mol}$$

Ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια σχηματισμοῦ τῶν στοιχείων μηδενίζεται αὐθαίρετως διὰ τοὺς ἰδίους ἀκριβῶς λόγους, οἱ ὅποιοι ἀνεφέρθησαν εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὑπολογισμοῦ τοῦ τόνου μιᾶς ἀντιδράσεως (σελ. 10).

Ὡς κλασσικὸν παράδειγμα τῆς χημικῆς σημασίας τῶν ἐννοιῶν καὶ μεγεθῶν, θερμοικὸν περιεχόμενον  $Q$ , ἐλευθέρα ἐνέργεια  $F$ , περιεχόμενον ἔργον  $A$ , ἐντροπία  $S$  χρησιμοποιεῖται εἰς κάθε σύγγραμμα ἢ ἀντίδρασις



ἢ ὁποία γίνεται ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαιράρας (ἀνοικτὸν δοχεῖον) καὶ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν.

$\Delta Q$ : Ἡ μεταβολὴ τοῦ θερμοικῶν περιεχομένου, δηλαδὴ ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, εὐρίσκεται δι' ἀπ' εὐθείας μετρήσεως δι' ἑνὸς θερμοιδομέτρου. Ἐπειδὴ πρόκειται περὶ ἐξωθέρμου ἀντιδράσεως τὸ  $\Delta Q$  θὰ ἔχη ἀρνητικὸν σημεῖον.

$\Delta F$ : Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας δύναται νὰ μετρηθῇ ἀπ' εὐθείας, ὅταν ἡ ἄνω ἀντίδρασις γίνῃ ἀντιστρεπτή. Τοῦτο κατορθοῦται μόνον διὰ σχηματισμοῦ ἠλεκτρικοῦ στοιχείου τῆς μορφῆς :



ὁπότε ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως δύναται ν' ἀναστραφῇ εἰς οἰανδήποτε στιγμὴν δι' ἀπειροστῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ. Τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον, τὸ ὁποῖον μετρεῖται δι' ἑνὸς γαλβανομέτρου, ἀποτελεῖ ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω συνθήκας καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἢ ὁποία ἔχει ἐνταῦθα ἀρνητικὸν σημεῖον. Τὸ ἔργον ἐκτονώσεως  $p \, dv$  δύναται νὰ μὴ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ἐπειδὴ ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν εἶναι ἀμελητέα.

$\Delta A$ : Ἡ μεταβολὴ τοῦ περιεχομένου ἔργου ἰσοῦται μὲ τὸ μέγιστον ἔργον, τὸ ὁποῖον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ διὰ τοὺς αὐτοὺς ὡς ἄνω λόγους ἰσοῦται μὲ τὸ παραγόμενον ἠλεκτρικὸν ἔργον, ἥτοι μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, θὰ ἔχη δὲ ἐπίσης ἀρνητικὸν σημεῖον.

$\Delta S$ : Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἀπ' εὐθείας ἐκ τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως  $\Delta Q$ , δηλαδὴ ἀπὸ τὸν λόγον  $\Delta Q/T$ , ἐπειδὴ ἡ ἀντίδρασις αὕτη, ὡς ἀρχικῶς ἔλαβε χώραν ( $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \longrightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$ ),

δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή. Τὸ  $\frac{q_{\text{ἀντ.}}}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \Delta S$  ἰσχύει μόνον δι' ἀντιστρεπτά φαινόμενα (σελ. 13). Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν μετροῦμεν τὴν θερμο-

τητα, ἢ ὁποία ἐκλύεται κατὰ τὴν λειτουργίαν τοῦ ὡς ἄνω ἀντιστρεπτικῶς

εργαζομένου ηλεκτρικού στοιχείου. Τὸ ποσὸν τοῦτο τῆς θερμότητος δυνάμεθα πλέον νὰ διαιρέσωμεν διὰ τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας καὶ νὰ εὔρωμεν οὕτω τὸ  $\Delta S$ .

Εἶναι φανερόν, ὅτι κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν τῶν θερμοδυναμικῶν ἐξισώσεων διὰ τὴν ἐπίλυσιν ἑνὸς χημικοῦ προβλήματος πρέπει νὰ ἔχωμεν ὑπ' ὄψιν μας τὰς προϋποθέσεις, ὑπὸ τὰς ὁποίας αὐταὶ ἰσχύουν. Εἰδικῶς πρέπει νὰ γνωρίζωμεν α) ποία εἶναι ἡ ἀρχικὴ καὶ ἡ τελικὴ κατάστασις β) ἐὰν τὸ ὑπὸ μελέτην φαινόμενον εἶναι ἀντιστρεπτόν ἢ ὄχι γ) ἐὰν χωρῆ ἰσοθέρμως ἢ ὄχι δ) ἐὰν λαμβάνῃ χώραν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν ἢ ὄχι, καὶ τέλος ὀφείλομεν, ὅπως εἶναι φυσικόν, ν' ἀναγάγωμεν κάθε θερμοδυναμικὴν τιμὴν εἰς μοριακὰ ἰσοδύναμα ἀντιδρώντων σωμάτων.

Ὡς ἀνωτέρω ἐξετέθη, ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, τὸ μέγιστον ἔργον καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ πείρα ἀπέδειξεν, ὅτι αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τόνου ἀντιδράσεως καὶ μεταβολῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας εἰς τὰς ἀντιδράσεις ὑγρῶν καὶ στερεῶν σωμάτων γίνονται συνεχῶς μικρότεροι, ἐφ' ὅσον ὑποβιβάζεται ἡ θερμοκρασία. Τὸ **τρίτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα** (Nernst) καθορίζει τὴν σχέσιν ταύτην μετὰ τὴν διατύπωσιν, ὅτι αἱ τιμαὶ  $Q$  καὶ  $F$  τείνουν ἀσυμπτῶτως νὰ ἐξισωθοῦν εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδέν.

$$\lim \frac{dQ}{dT} = \lim \frac{dF}{dT} \quad (T \rightarrow 0)$$

Δηλαδή εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς ἡ ἔντροπια μιᾶς ὑγρᾶς ἢ στερεᾶς χημικῶς καθαρᾶς οὐσίας τείνει πρὸς μηδέν,  $\lim S = 0 (T \rightarrow 0)$  (σελ. 15). Εἰς τὸ ἀπόλυτον λοιπὸν μηδέν ὅλα τὰ φαινόμενα πρέπει νὰ λαμβάνουν χώραν ἄνευ μεταβολῆς τῆς ἔντροπιας, νὰ εἶναι δηλαδή ἀντιστρεπτά. Τὸ τελευταῖον τοῦτο συμπέρασμα δὲν ἔχει διὰ τοὺς χημικοὺς πρακτικὴν τινα σημασίαν. Ἦδη εἰς θερμοκρασίας πολὺ ἄνω τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς κάθε χημικὴ ἀντίδρασις πρακτικῶς παύει. Ταπεινώσις τῆς θερμοκρασίας ἐλαττώνει σημαντικῶς τὴν ταχύτητα τῶν ἀντιδράσεων.

**Συμπέρασμα.** Ὡς γενικὸν συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω θερμοδυναμικῶν παρατηρήσεων προκύπτει τὸ ἑξῆς. Ἐὰν ἡ ἔντροπια ἑνὸς μονωμένου ἀντιδρώντος χημικοῦ συστήματος αὐξάνῃ, ἢ δὲ ἐλευθέρως ἐνέργεια τοῦ ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ θερμοκρασίαν ἀντιδρώντος συστήματος ἐλαττωθῆται, τότε ἡ χημικὴ αὐτὴ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἀφ' ἑαυτῆς. Ἐὰν ὑπὸ τὰς ἄνω συνθήκας ἡ ἔντροπια μειοῦται, ἢ δὲ ἐλευθέρως ἐνέργεια αὐξάνῃ, τότε ἡ χημικὴ ἀντίδρασις εἶναι δυνατὴ μόνον διὰ προσφορᾶς ἐξωτερικῆς ἐνεργείας. Εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ ἔντροπια καὶ ἡ ἐλευθέρως ἐνέργεια δὲν μεταβάλλονται, ἔχομεν πρὸς ἡμῶν κατάστασιν θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας, ἢ δὲ ἀντίδρασις εἶναι ἀντιστρεπτή.

	Ἀφ' ἑαυτῆς γαρούσα ἀντίδρασις	Ἰσορροπία	Μὴ ἀφ' ἑαυτῆς χωρούσα ἀντίδρασις
$\Delta S$ (μον. σύστημα)	+	0	—
$\Delta F$ ( $T$ καὶ $p$ σταθ.)	—	0	+

Ἡ ἐξέτασις λοιπὸν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως δίδει ἐν ἀσφαλὲς κριτήριον κατὰ πόσον ἡ ἀντίδρασις εἶναι αὐθόρμητος, δύναται δηλαδή νὰ λάβῃ χώραν ἀφ' ἑαυτῆς. Τὸ κριτήριον τοῦτο εἶναι αἱ μεταβολαὶ τῆς ἔντροπιᾶς καὶ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας. Ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως (+ ἢ -) δὲν ἀποτελεῖ κριτήριον διὰ τὸν ἄνω σκοπὸν.

Ἐπειδὴ αἱ πλεῖστοι τῶν ὀργανικῶν χημικῶν ἀντιδράσεων γίνονται ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, ὁ δὲ ὑπολογισμὸς τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς εἶναι σχετικῶς εὐκόλος, διὰ τοῦτο ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἀποτελεῖ εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημίαν τὸ πλέον εὐχρηστον κριτήριον διὰ μίαν ἀφ' ἑαυτῆς χωροῦσαν ἀντίδρασιν. Τὸ  $\Delta F$  χρησιμεύει ἐπὶ πλέον διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Διὰ νὰ θεωρηθῇ ἡ μεταβολὴ τῆς ἔντροπιᾶς ὡς κριτήριον, πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ αὕτη δι' ἓν μονωμένον σύστημα.

Οὕτω ἐπὶ τῇ βάσει τῶν εἰς τοὺς πίνακας 1, 2 καὶ 3 περιεχομένων τιμῶν, αἱ ὁποῖαι δίδονται διὰ κανονικὰς συνθήκας μιᾶς ἀτμοσφαιρας καὶ 25°C, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὰ  $\Delta Q$ ,  $\Delta F$ , καὶ  $\Delta S$  τῶν κάτωθι ἀντιδράσεων (εἰς τὴν ἀέριον φάσιν).



$$\Delta Q = -50900 - (-26400 + 2 \times 0) = -24500 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = -38890 - (-32700 + 2 \times 0) = -6190 \text{ cal.}$$

$$\Delta S = S_{\text{τελικὰ}} - S_{\text{ἀρχικὰ}} = -53, 1 \text{ μον. ἔντροπιᾶς cal/T.}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q - \Delta F}{T} = \frac{-24500 - (-6190)}{298} = -61 \text{ μον. ἔντροπιᾶς cal/T.}$$



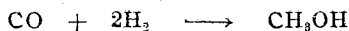
$$\Delta Q = 2 \times 30100 - (0 + 54300) = 5900 \text{ cal.}$$

$$\Delta F = 2 \times 28900 - (0 + 50030) = 7770 \text{ cal.}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q - \Delta F}{T} = \frac{5900 - 7770}{298} = -9 \text{ μον. ἔντροπιᾶς cal/T.}$$

Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ ἀφοροῦν συνθήκας ἀντιδράσεως μιᾶς ἀτμοσφαιρας πίεσεως καὶ σταθερᾶς θερμοκρασίας 25°C. Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἐξάγεται, ὅτι ἡ πρώτη ἀντίδρασις εἶναι ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δυνατὴ καὶ χωρεῖ ἀφ' ἑαυτῆς, ἐνῶ τοῦτο δὲν συμβαίνει εἰς τὴν δευτέραν ἀντίδρασιν.

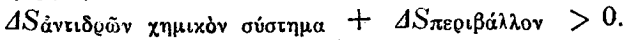
Αἱ διὰ τὰς ἄνω συνθήκας εὐρεθεῖσαι μεταβολαὶ τῆς ἔντροπιᾶς δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ  $\Delta Q$  ἢ  $\Delta F$ . Διὰ νὰ ἀποτελέσουν ὁμοῦ κριτήριον τοῦ αὐθορμήτου ἢ ὄχι μιᾶς ἀντιδράσεως, πρέπει νὰ ἀναχθοῦν εἰς μονωμένον σύστημα. Θεωροῦμεν ὅτι τὸ μονωμένον σύστημα ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἀντιδρῶν χημικὸν σύστημα καὶ τὸ περιβάλλον. Κατὰ τὴν πρώτην ἀντίδρασιν



ἡ ἔντροπία τοῦ ἀντιδρῶντος χημικοῦ συστήματος ἐμειώθη κατὰ 61 μον. ἔντρο.

Ἀντιθέτως ἡ ἔντροπία τοῦ περιβάλλοντος ηὐξήθη κατὰ  $\frac{24500}{298} = 82$  μον. ἔντρο.

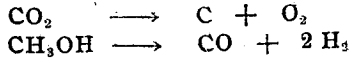
ἐπειδὴ ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερος. Συνεπῶς ἡ ἔντροπία τοῦ μονωμένου συστήματος ἠϋξήθη :



Μὲ ἄλλους λόγους καὶ ἀπὸ ἀπόψεως μεταβολῆς ἔντροπίας ἡ ἀντίδρασις εἶναι δυνατή. Δι' ἀναλόγων ὑπολογισμῶν εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ δευτέρα ἀντίδρασις



ὑπὸ τὰς ἄνω συνθήκας δὲν εἶναι δυνατή. Ἡ τελευταία αὕτη ἀντίδρασις καὶ γενικῶς αἱ μὴ ἀφ' ἑαυτῶν χωροῦσαι, ὡς π.χ.

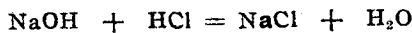


δύνανται νὰ λάβουν χώραν μόνον διὰ προσφορᾶς ἐξωτερικῆς ἐνεργείας καὶ εἰδικῶς διὰ θερμάνσεως εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ὅποτε ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια τοῦ  $HCN$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  γίνεται μεγαλυτέρα τῆς τοῦ  $N_2 + C_2H_2$ ,  $C + O_2$ ,  $CO + 2 H_2$  καὶ ἡ μεταβολὴ αὐτῆς ὡς καὶ τῆς ἔντροπίας λαμβάνουν ἀντίθετον σημεῖον. Ὑπὸ τὰς νέας αὐτὰς συνθήκας αἱ ἀντιδράσεις αὗται εἶναι δυναταί.

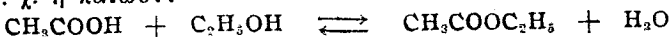
Ὡς γνωστόν, ὁ χρόνος δὲν ὑπηρεῖται εἰς τὰς θερμοδυναμικὰς σχέσεις. Ἡ θερμοδυναμικὴ λοιπὸν δὲν ἀναφέρει τίποτε διὰ τὸν χρόνον ἐντὸς τοῦ ὁποίου θὰ περατωθῇ ἡ ἀντίδρασις. Ἡ καῦσις τοῦ ἀνθρακος εἶναι ἐν ἀφ' ἑαυτοῦ χωροῦν χημικὸν φαινόμενον, ὑπὸ συνήθεις ὁμως συνθήκας ἡ καῦσις αὕτη χωρεῖ τόσον πολὺ βραδέως, ὥστε νὰ μὴ ὑποπίπτη εἰς τὴν ἀντίληψίν μας. Ὅταν εἰσαγάγωμεν τὸν χρόνον εἰς τὰς χημικὰς ἐξισώσεις, ἀσχοληθῶμεν δηλαδὴ μὲ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, θὰ ἀνεύρωμεν τοὺς ὄρους τοὺς ἐπηρεάζοντας τὴν ταχύτητα.

## 2. Χημικὴ Ἴσορροπία

Μία χημικὴ ἐξίσωσις δὲν ἔχει τὴν ἔννοιαν μαθηματικῆς ἐξισώσεως, διότι τὰ ἀρχικὰ σώματα δὲν δύνανται, τοῦλάχιστον θεωρητικῶς, νὰ μετατραποῦν τελειῶς εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Αὕτη αὕτη ἡ ἔννοια τῆς ἰσορροπίας, πρὸς τὴν ὁποίαν τείνουν γενικῶς ὅλα τὰ φαινόμενα, μᾶς ἀναγκάζει νὰ δεχθῶμεν τὴν ἀποψιν, ὅτι ἡ χημικὴ ἀντίδρασις δὲν χωρεῖ μέχρι τέλους ἀλλὰ μόνον μέχρι σημείου τινὸς ἀποκαθισταμένης ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν ἀρχικῶν καὶ τελικῶν οὐσιῶν. Ὑπάρχουν βεβαίως χημικαὶ ἀντιδράσεις, ὅπως π. χ. πολλαὶ ἰοντικαί, εἰς τὰς ὁποίας ἡ κατάστασις τῆς ἰσορροπίας εἶναι τόσον πλησίον πρὸς τὸ τέλος, ὥστε νὰ δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν πρακτικῶς ὡς χωροῦσαι μέχρι τέλους :



Ἀντιθέτως πλεῖσται ὅσαι ἀντιδράσεις μεταξὺ τῶν ὁποίων καὶ ἡ πλειονότης τῶν τυπικῶν ὀργανικῶν, χωροῦν μέχρις ὄρισμένου μόνον σημείου ἀπέχοντος σημαντικῶς ἀπὸ τοῦ τέλους. Τὸ ἀντιδρῶν σύστημα περιέχει συνεπῶς εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὑπολογισίμους ποσότητες καὶ τῶν ἀρχικῶν συστατικῶν. Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ἀνήκουν αἱ τυπικαὶ ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις, ὡς π. χ. ἡ κάτωθι :

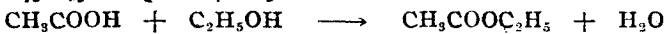


Ἡ χημικὴ αὕτη διατύπωσις δηλοῖ, ὅτι παραλλήλως πρὸς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστεῖρος καὶ τοῦ ὕδατος λαμβάνει χώραν καὶ ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις, δηλαδή ἡ ὑδρολύσις τοῦ ἐστέρος πρὸς ὀξικὸν ὀξὺ καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην.

Οὕτω δι' ἀναμίξεως ἰσοδυνάμων ποσοτήτων αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ ἀντίδρασις προωθεῖται μέχρις ὅτου τὰ 2/3 τῶν ποσοτήτων αὐτῶν μετατραποῦν εἰς ὀξικὸν αἰθυλεστεῖρα καὶ ὕδωρ. Ἀφ' ἐτέρου κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ἐστέρος καὶ ὕδατος λαμβάνει χώραν ὑδρολύσις, μετατρέπεται δὲ μόνον τὸ 1/3 τοῦ ἐστέρος εἰς ὀξὺ καὶ ἀλκοόλην. Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις ἡ τελικὴ σύστασις τοῦ μίγματος μετὰ πάροδον ὅσουδήποτε χρόνου δὲν ἀλλοιοῦται. Εἰς τὴν ἀμφίδρομον λοιπὸν αὐτὴν ἀντίδρασιν ἔχει ἤδη ἀποκαταστηθῆ χημικὴ ἰσορροπία, αἱ ταχύτητες δηλαδή τῶν δύο ἀντιδράσεων, τῆς ἐστεροποιήσεως ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς ὑδρολύσεως ἀφ' ἐτέρου, ἔχουν ἐξισωθῆ. Τοῦτο δὲν σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας παύει κάθε ἀντίδρασις, ἀλλ' ὅτι εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ὅση ποσότης ἐστέρος σχηματίζεται, τόση καὶ ὑδρολύεται (δυναμικὴ καὶ ὄχι στατικὴ ἰσορροπία).

**Νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.** Ἡ πορεία μιᾶς ἀντιδράσεως διέπεται ἀπὸ τὸν βασικὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, κατὰ τὸν ὁποῖον *ἡ ταχύτης μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰς ἐκάστοτε δρώσας μάζας τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων*, (Guldberg, Waage). Ὡς δρώσα μάζα ἐννοεῖται ἡ μοριακὴ συγκέντρωσις τῶν οὐσιῶν εἰς τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου (λίτρον) καὶ ὄχι ὀλόκληρος ἢ ὑπάρχουσα μάζα, πρὸς τὴν ὁποίαν ἡ ταχύτης δὲν εἶναι ἀνάλογος.

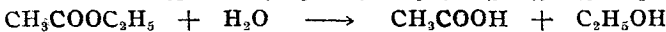
Ἡ ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως :



$\tau_1$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἐκάστοτε συγκεντρώσεις τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος  $C_1$  καὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης  $C_2$  :

$$\tau_1 = k_1 C_1 C_2$$

ὅπου  $k_1$  εἶναι συντελεστὴς ἀναλογίας. Ὅμοίως ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως :



$\tau_2$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ἐστέρος  $C_3$  καὶ τοῦ ὕδατος  $C_4$  :

$$\tau_2 = k_2 C_3 C_4$$

ὅπου  $k_2$  εἶναι ἐπίσης εἰς συντελεστὴς ἀναλογίας.

Εἶναι φανερόν, ὅτι μὲ τὴν πρόοδον τῆς ἀντιδράσεως ἡ ἀρχικὴ ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως βραίνει ἐλαττωμένη λόγω μειώσεως τῶν συγκεντρώσεων, ἐνῶ ταυτόχρονως αὐξάνει ἡ ἀρχικῶς ἐλαχίστη ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως. Εἰς τὴν κατάστασιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας αἱ ταχύτητες τῶν δύο ἀντιστροφῶν πορειῶν ἐξισοῦνται ( $\tau_1 = \tau_2$ ), ὁπότε

$$k_1 C_1 C_2 = k_2 C_3 C_4$$

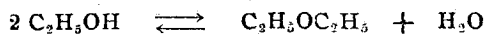
ὅπου  $C_1, C_2, C_3, C_4$  εἶναι αἱ ἀντίστοιχοι συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας καὶ

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} \quad (18)$$

Τὸ  $K_c$  εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως καὶ ἀφορᾷ μοριακὰς συγκεντρώσεις (Mol/Lit, γραμμομόρια κατὰ λίτρον). Ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν δύναται ὡς ἐκ τούτου νὰ διατυπωθῇ καὶ ὡς ἑξῆς : *Εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὁ λόγος τοῦ γινομένου τῶν συγκεντρώσεων τῶν τελικῶν οὐσιῶν πρὸς τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀρχικῶν εἶναι σταθερὸς.* Ὁ ἀντίστροφος λόγος θὰ ἀπέδιδεν ἐπίσης τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, συνήθως ὅμως τοποθετοῦμεν τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν τελικῶν προϊόντων εἰς τὸν ἀριθμητήν.

Ἡ βασικὴ αὕτη σχέσις ἰσχύει ἀπολύτως δι' ὅλα τὰ συστήματα (ὕγρα ἢ ἀέρια), τὰ ὁποῖα ὑπακούουν εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων ( $pν = nRT$ ), δηλαδὴ διὰ τὰ ἀραιὰ διαλύματα καὶ τὰ τέλεια ἀέρια.

Ἐὰν εἰς μίαν χημικὴν ἐξίσωσιν μία καὶ ἡ αὐτὴ οὐσία ἀντιπροσωπεύεται ὑπὸ ἑνὸς γραμμομορίου, τότε ἡ σχέσις 18 ἰσχύει ὡς ἔχει. Ὅταν ὅμως φέρονται ὡς ἀντιδρῶντα δύο ἢ περισσότερα γραμμομόρια τῆς αὐτῆς οὐσίας, τότε εἰς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν ἡ συγκέντρωσις λαμβάνει ἐκθετικὴν δύναμιν, ὡς ἄλλωστε ἀπαιτεῖ ἡ θερμοδυναμικὴ ἀπόδειξις τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν (σελ. 30). Ὁ ἐκθέτης δηλοῖ τὰ γραμμομόρια τῆς οὐσίας ταύτης :



$$K_c = \frac{C_{\text{αἰθῆρ}} C_{\text{ὕδωρ}}}{C^2_{\text{ἀλκοόλη}}}$$

Ἡ σταθερὰ  $K_c$  εἰς τὰς περιπτώσεις τελείων ἀερίων καὶ ἀραιῶν διαλυμάτων δὲν ἐξαρτᾶται, ὡς εἶναι φυσικόν, ἐκ τῆς τυχούσης ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων, ἐξαρτᾶται ὅμως ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ὅπως εἰς τὰς θερμοδυναμικὰς ἐξισώσεις, οὕτω καὶ εἰς τὰς ἐξισώσεις τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δὲν ὑπείσχεταί ὁ χρόνος, καθ' ὅσον ἐρευνῶμεν ἀποκλειστικῶς τελικὰς καταστάσεις.

Ἡ σταθερὰ  $K_c$ . Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ  $K_c$  γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν. Ὁ προσδιορισμὸς αὐτὸς γίνεται δι' ἀναλυτικῶν χημικῶν μεθόδων ἢ καὶ διὰ φυσικῶν μεθόδων, χωρὶς βεβαίως νὰ διαταραχθῇ ἡ σύστασις τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν μίγματος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναλύσεως. Τὸ τελευταῖον τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἀσφαλέστερον διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ ἄλλων φυσικῶν ποσῶν (ἴπτικῆ στροφικῆ ἰκανότητος, δείκτης διαθλάσεως, ἀπορρόφησις φωτός, ἀγωγιμότης κλπ.), τὰ ὁποῖα εἶναι ἀνάλογα πρὸς τὰς συγκεντρώσεις, δηλαδὴ ἐπὶ τῇ βάσει φυσικῶν μεθόδων. Ἐπειδὴ συνήθως αἱ ἀρχικαὶ συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων εἶναι γνωσταί, ἀρκεῖ ὁ προσδιορισμὸς τῆς συγκεντρώσεως ἑνὸς ἢ δύο ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος, ἵνα ὑπολογισθῶν ἐμμέσως καὶ αἱ συγκεντρώσεις τῶν λοιπῶν συστατικῶν. Ἐπὶ πλέον πρὶν ἢ προβῶμεν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς, πρέπει νὰ βεβαιωθῶμεν, ὅτι ἔχει ἤδη ἀποκατασταθῇ κατάστασις ἰσορροπίας, ὅτι δηλαδὴ τὸ μῖγμα δὲν ἀλλάσσει σύστασιν μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου. Πλεῖστα ὅμως



χημικά συστήματα (π.χ.  $C + O_2$  εις συνήθη θερμοκρασίαν,  $C_6H_6 + Br_2$  ἄπουσία σιδήρου) ἀντιδρῶν τόσον πολὺ βραδέως, ὥστε δίδουν τὴν ἐντύπωσιν ὅτι εὐρίσκονται εἰς ἰσορροπίαν. Εἰς τὴν πραγματικότητα πρόκειται περὶ ψευδοἰσορροπίας (σελ. 22). Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ πραγματικὴ ἰσορροπία ἀποκαθίσταται δι' αὐξήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως π.χ. διὰ προσθήκης καταλυτῶν ἢ δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας. Τὴν καλλιτέραν ἀπόδειξιν ἀποκαταστάσεως πραγματικῆς χημικῆς ἰσορροπίας ἀποτελεῖ τὸ γεγονός, ὅτι εὐρίσκουμεν τὴν αὐτὴν τιμὴν διὰ τὴν σταθερὰν  $K$ , ἐὰν μεταβάλλωμεν τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων. Ἡ αὐτὴ ἐπίσης τιμὴ εὐρίσκεται, ἐὰν χρησιμοποιηθοῦν ἀρχικῶς ὡς ἀντιδρῶντα σώματα αἱ οὐσίαι αἱ ἀναγραφόμεναι εἰς τὸ δεξιὸν μέλος τῆς ἀμφιδρόμου χημικῆς ἐξίσωσως (π.χ. ὀξικός αἰθυλεστῆρ καὶ ὕδωρ).

Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν ἑνὸς γραμμομορίου  $CH_3COOH$  καὶ ἑνὸς γραμμομορίου  $C_2H_5OH$  ἐντὸς ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου, οὕτως ὥστε ὁ ὄγκος τοῦ μίγματος νὰ εἶναι ἐν λίτρον, καὶ μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας εἰς  $20^\circ C$ , ἡ συγκέντρωσις τοῦ αἰθυλεστεροῦ εὐρέθη δι' ἀναλύσεως ἴση πρὸς 0,66. Συνεπῶς ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος εἶναι ἐπίσης 0,66. Ἐπειδὴ ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἄλκοόλης εἶναι γνωστὴ, ἡ σταθερὰ ἰσοῦται πρὸς :

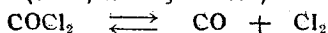
$$K_c = \frac{0,66 \times 0,66}{(1 - 0,66) \times (1 - 0,66)} = 4$$

Ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας δύναται νὰ ἀφορᾷ καὶ διάφορα ἄλλα ποσὰ ἀνάλογα πρὸς τὰς συγκεντρώσεις. Ἐπειδὴ εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν ἡ μερικὴ πίεσις ἑνὸς τελείου ἀερίου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ, ἡ σχέσις 18 εἰς τὰς περιπτώσεις ἀερίου φάσεως γίνεταί :

$$K_p = \frac{p_3 \times p_4 \times \dots}{p_1 \times p_2 \times \dots} \quad (19)$$

ὅπου  $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$  εἶναι αἱ μερικαὶ πίεσεις (εἰς ἀτμοσφαίρας) τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Προκειμένου περὶ χημικῆς ἰσορροπίας εἰς τὴν ἀέριον φάσιν χρησιμοποιεῖται συνήθως τὸ  $K_p$  ἀντὶ τοῦ  $K_c$ .

Οὕτω εἰς τὴν ἀντίδρασιν ( $500^\circ$ , πίεσις 1 atm)



ἔχομεν :

$$K_p = \frac{p_{CO} \times p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$$

Ὁ βαθμὸς διασπάσεως τοῦ  $COCl_2$  ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς εἶναι 67%, δηλαδὴ ἐξ 100 μορίων φωσγενίου τὰ 67 διασπῶνται εἰς  $CO$  καὶ  $Cl_2$ . Αἱ ἀντίστοιχοι μερικαὶ πίεσεις καὶ ἡ σταθερὰ εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι :

$$K_p = \frac{0,4 \times 0,4}{0,2} = 0,8$$

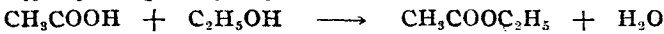
Ἡ σχέσις μεταξὺ  $K_c$  καὶ  $K_p$  καθορίζεται εὐκόλως, διότι ὡς γνωστὸν

Ἡ χημικὴ αὕτη διατύπωσις δηλοῖ, ὅτι παραλλήλως πρὸς τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστεροῦ καὶ τοῦ ὕδατος λαμβάνει χώραν καὶ ἡ ἀντίστροφος ἀντίδρασις, δηλαδή ἡ ὑδρολύσις τοῦ ἐστεροῦ πρὸς ὀξικὸν ὀξὺ καὶ αἰθυλικὴν ἀλκοόλην.

Οὕτω δι' ἀναμίξεως ἰσοδυνάμων ποσοτήτων αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καὶ ὀξεικοῦ ὀξέος ἢ ἀντίδρασις προωθεῖται μέχρις ὅτου τὰ 2/3 τῶν ποσοτήτων αὐτῶν μετατραποῦν εἰς ὀξικὸν αἰθυλεστερα καὶ ὕδωρ. Ἄφ' ἐτέρου κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ἐστεροῦ καὶ ὕδατος λαμβάνει χώραν ὑδρολύσις, μετατρέπεται δὲ μόνον τὸ 1/3 τοῦ ἐστεροῦ εἰς ὀξὺ καὶ ἀλκοόλην. Καὶ εἰς τὰς δύο περιπτώσεις ἡ τελικὴ σύστασις τοῦ μίγματος μετὰ πάροδον ὅσουδήποτε χρόνου δὲν ἀλλοιοῦται. Εἰς τὴν ἀμφίδρομον λοιπὸν αὐτὴν ἀντίδρασιν ἔχει ἤδη ἀποκαταστηθῆ χημικὴ ἰσορροπία, αἱ ταχύτητες δηλαδή τῶν δύο ἀντιδράσεων, τῆς ἐστεροποιήσεως ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς ὑδρολύσεως ἀφ' ἐτέρου, ἔχουν ἐξισωθῆ. Τοῦτο δὲν σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας παύει κάθε ἀντίδρασις, ἀλλ' ὅτι εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου ὅση ποσότης ἐστεροῦ σχηματίζεται, τόση καὶ ὑδρολύεται (δυναμικὴ καὶ ὄχι στατικὴ ἰσορροπία).

**Νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.** Ἡ πορεία μιᾶς ἀντιδράσεως διέπεται ἀπὸ τὸν βασικὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, κατὰ τὸν ὁποῖον *ἡ ταχύτης μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰς ἐκάστοτε δρώσας μάζας τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων*, (Guldberg, Waage). Ὡς δρώσα μάζα ἐννοεῖται ἡ μοριακὴ συγκέντρωσις τῶν οὐσιῶν εἰς τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου (λίτρον) καὶ ὄχι ὀλόκληρος ἢ ὑπάρχουσα μάζα, πρὸς τὴν ὁποίαν ἡ ταχύτης δὲν εἶναι ἀνάλογος.

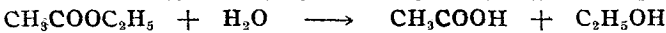
Ἡ ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως :



$\tau_1$  ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἐκάστοτε συγκεντρώσεις τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος  $C_1$  καὶ τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης  $C_2$

$$\tau_1 = k_1 C_1 C_2$$

ὅπου  $k_1$  εἶναι συντελεστὴς ἀναλογίας. Ὅμοίως ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως :



$\tau_2$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ἐστεροῦ  $C_3$  καὶ τοῦ ὕδατος  $C_4$

$$\tau_2 = k_2 C_3 C_4$$

ὅπου  $k_2$  εἶναι ἐπίσης εἰς συντελεστὴς ἀναλογίας.

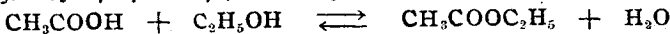
Εἶναι φανερόν, ὅτι μὲ τὴν πρόοδον τῆς ἀντιδράσεως ἡ ἀρχικὴ ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως βραίνει ἐλαττωμένη λόγῳ μειώσεως τῶν συγκεντρώσεων, ἐνῶ ταυτοχρόνως ἀξῆναι ἢ ἀρχικῶς ἐλαχίστη ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως. Εἰς τὴν κατάστασιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας αἱ ταχύτητες τῶν δύο ἀντιστροφῶν πορειῶν ἐξισοῦνται ( $\tau_1 = \tau_2$ ), ὁπότε

$$k_1 C_1 C_2 = k_2 C_3 C_4$$

ὅπου  $C_1, C_2, C_3, C_4$  εἶναι αἱ ἀντίστοιχοι συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας καὶ

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} \quad (18)$$

ὕγρων ἀντιδρώντων σωμάτων εἶτε τὴν ἀλληλεπίδρασιν των εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις. Εἰς τὴν γνωστήν, ἀπουσία διαλυτικοῦ μέσου, ἀντίδρασιν :



ἔστω ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων ὀξέος, ἀλκοόλης, ἑστέρος καὶ ὕδατος εἰς τὴν ἀρχικὴν κατῴστασιν  $a, b, c, d$ , ὁ ὄγκος τοῦ μίγματος  $v$  λίτρα, καὶ  $x$  τὰ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισθέντα γραμμομόρια ἑστέρος καὶ ὕδατος εἰς τὴν κατῴστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἄν παραβλέψωμεν τὴν μικρὰν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως, αἱ συγκεντρώσεις τῶν συστατικῶν θὰ εἶναι ὡς ἑξῆς :

$$C_{\text{ὀξ}} = \frac{a-x}{v}, \quad C_{\text{ἀλκοόλη}} = \frac{b-x}{v}, \quad C_{\text{ἑστέρ}} = \frac{c+x}{v}, \quad C_{\text{ὔδωρ}} = \frac{d+x}{v}$$

$$\text{καὶ} \quad K_c = \frac{C_{\text{ἑστέρ}} \times C_{\text{ὔδωρ}}}{C_{\text{ὀξ}} \times C_{\text{ἀλκοόλη}}} = \frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(b-x)}$$

Ἡ σύστασις τοῦ μίγματος τούτου εἰς τὴν κατῴστασιν ἰσορροπίας εὐρίσκεται διὰ τιτλοποιήσεως τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος μὲ διάλυμα  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , (δείκτης φαινολοφθαλεΐνη). Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, κατὰ τὴν ἀλληλεπίδρασιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ὀξέος καὶ ἀλκοόλης ἀποκαθίσταται κατῴστασις ἰσορροπίας, ὅταν τὰ  $2/3$  τοῦ ὀξέος καὶ τῆς ἀλκοόλης μεταβληθοῦν εἰς ἑστέρα καὶ ὔδωρ, ὁπότε :

$$K_c = \frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = 4$$

Εἰς τὴν ἄνω σχέσιν ὁ ὄγκος ἀπληρίφθη ἐκ τῶν ἐξισώσεων, οὕτως ὥστε γενικῶς μεταβολὴ τοῦ ὄγκου δὲν ἐπιδραῖ ἐπὶ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς. Προκειμένου ὅμως περὶ ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι συνοδεύονται ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων,



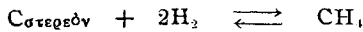
ὁ ὄγκος, ὡς φυσικόν, δὲν δύναται ν' ἀπαλειφθῆ κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας.

Ἡ σταθερὰ  $K$  εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως εἰς περίπτωσιν ἰδανικῶν διαλυμάτων, μεταξὺ τῶν ὁποίων συγκαταλέγονται ὄχι μόνον τὰ πολὺ ἀραιὰ, ἀλλὰ συχνὰ καὶ πλέον πυκνὰ διαλύματα. Εἰς ὑψηλὰς ὅμως συγκεντρώσεις ἢ τιμῆ τῆς σταθερᾶς  $K$  ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὰς τελευταίας ταύτας περιπτώσεις διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς εἶναι προτιμότερον νὰ χρησιμοποιῶμεν ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων γραμμομοριακὰ κλάσματα (σχέσις 20), τὰ ὁποῖα δίδουν καλλίτερα ἀποτελέσματα.

Ἡ τιμῆ τῆς σταθερᾶς  $K$  δὲν εἶναι τελείως ἀνεξάρτητος τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὴν περίπτωσιν πυκνῶν διαλυμάτων καὶ πυκνῶν ἀερίων, διότι γενικῶς ἢ χημικὴ ἀντίδρασις δὲν εἶναι μόνον ἀποτέλεσμα συγκρούσεων μορίων, ἀλλὰ συγκρούσεων τῶν ἐνεργῶν μορίων. Ἡ συγκέντρωσις, ὅπως διευτώθη ἀρχικῶς (Mol/Lit), ἐκφράζει ὅλα τὰ μόρια καὶ ὄχι μόνον τὰ ἐνεργά. Διὰ νὰ γίνῃ λοιπὸν ἢ σταθερὰ  $K$  πραγματικῶς σταθερὰ καὶ ἀνεξάρτητος τῶν συγκεντρώσεων, ὡς ὁ ὀρισμὸς ἀπαιτεῖ, θὰ πρέπη νὰ λαμβάνεται ὑπ' ἑψιν ἢ συγκέντρωσις τῶν ἐνεργῶν μορίων. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς αἱ σχέσεις 18

καί 19 δύνανται νά ἐφαρμοσθοῦν εἰς οἰανδήποτε περίπτωσιν, ὡς ἀναλύεται εἰς τὰ συγγράμματα τῆς Φυσικοχημείας.

**Προσδιορισμὸς τοῦ  $K$  εἰς ἑτερογενῆ συστήματα.** Εἰς τὴν Ὄργανικὴν Χημείαν αἱ ἀντιδράσεις εἰς ἑτερογενῆ φάσιν εἶναι σχετικῶς σπάνιαι. Ὁ νόμος τῆς δρασέως τῶν μαζῶν δύνανται νά ἐφαρμοσθῇ καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτάς, ὁπότε μάλιστα λαμβάνει ἀπλουστεράν μορφήν. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν θεωροῦμεν, ὅτι ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ εἰς μίαν ἐκ τῶν φάσεων καὶ ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦ μὴ πτητικοῦ στερεοῦ π. χ. εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἐκφράζεται διὰ μιᾶς ἔστω καὶ ἐλαχίστης τάσεως ἀτμῶν, ἡ ὁποία ἄλλως τε εἶναι σταθερὰ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν. Περαιτέρω θεωροῦμεν, ὅτι ἀδιάλυτα σώματα ἔχουν ἔστω καὶ μίαν ἐλαχίστην διαλυτότητα, ἡ ὁποία λαμβάνεται ὡς συγκέντρωσις. Εἰς τὴν ἀντίδρασιν π.χ.



ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι:

$$K_p' = \frac{p_{CH_4}}{p_C \times p_{H_2}^2}$$

Ἐφ' ὅσον ὁ ἀνθραξ εὐρίσκεται ὑπὸ στερεᾶν μορφήν καὶ ἡ μερικὴ πίεσις αὐτοῦ παραμένει σταθερὰ εἰς θερμοκρασίαν τινά, δηλαδὴ τὸ  $p_C$  εἶναι σταθερόν, τότε

$$K_p' \times p_C = K_p = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$

Ὡστε ἡ σταθερὰ εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν ὑπολογίζεται ἐπὶ τῇ βάσει τῶν μερικῶν πιέσεων τοῦ μεθανίου καὶ τοῦ ὑδρογόνου. Εἰς τοὺς 1000° εὐρέθη ὅτι:

$$K_p = \frac{3,4}{(3,7)^2} = 0,263$$

ὅπου 3,4 καὶ 3,7 atm εἶναι αἱ εὐρεθεῖσαι μερικαὶ πιέσεις  $CH_4$  καὶ  $H_2$  εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἀντιστοιχοῦσαι εἰς συγκέντρωσιν 0,065 Mol  $CH_4$  καὶ 0,07 Mol  $H_2$  εἰς 2 λίτρα.

**Σημασία τῆς σταθερᾶς  $K$ .** Ἐλέχθη ἀνωτέρω, ὅτι εἶναι προτιμότερον νά γράφεται τὸ γινόμενον τῶν συγκεντρώσεων τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸν ἀριθμητήν:

$$K_c = \frac{C_3 C_4 \dots}{C_1 C_2 \dots}$$

Ἐὰν ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτάς ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς μονάδος, τότε αἱ συγκεντρώσεις ( $C_3, C_4 \dots$ ) τῶν σχηματισθέντων προϊόντων θὰ εἶναι μεγαλύτεραι τῶν τῶν ἀρχικῶν ( $C_1, C_2 \dots$ ). Ὅσον μεγαλύτερα τῆς μονάδος εἶναι ἡ σταθερὰ, τόσον μεγαλύτερα θὰ εἶναι καὶ ἡ ἀπόδοσις εἰς προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως (δηλαδὴ τὰ ἀναγραφόμενα εἰς τὸ δεξιὸν σκέλος τῆς χημικῆς ἐξισώσεως). Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει, ἐὰν ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς εἶναι μικρότερα τῆς μονάδος. Ἡ σταθερὰ  $K$  δύναται λοιπὸν νά θεωρηθῇ ὡς ἓν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας, τῆς τάσεως δηλαδὴ δύο ἢ περισσότερων σωμάτων νά ἐπιδράσων ἐπ' ἀλλήλων πρὸς σχηματισμὸν ἄλλων οὐσιῶν, ἢ τοῦ μετασχηματισμοῦ μιᾶς οὐσίας εἰς ἄλλην (ἐνδομοριακαὶ μεταθέ-

σεις κλπ.). Με άλλους λόγους τῆ βοηθεία τῆς σταθερᾶς  $K$  δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μεγίστην ἀπόδοσιν μιᾶς ὑπὸ παρασκευὴν οὐσίας ὑπὸ τὰς δοθείσας συνθήκας, ἐφ' ὅσον βεβαίως γνωρίζομεν, ὡς συνήθως συμβαίνει, τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

Ὅταν π.χ.  $K_c = 4$ , ἡ δὲ ἀρχικὴ συγκέντρωσις εἰς δξὺ καὶ ἀλκοόλην εἶναι 1, ὑπολογίζεται ἐπὶ τῆ βάσει τῆς σχέσεως 18 ἡ ἀπόδοσις εἰς ἐστέρᾳ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} = 4 \quad \text{καὶ} \quad x = 2/3 = 0,66 \text{ Mol}$$

Ὁ τύπος αὐτὸς ἐπιτρέπει νὰ ὑπολογίσωμεν ἐπίσης τὴν αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως, ὅταν αὔξῃσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἐνὸς ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν. Ἄν διπλασιάσωμεν π.χ. τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τῆς ἀλκοόλης, ἡ τιμὴ μὲν τῆς σταθερᾶς  $K_c$  παραμένει ἡ αὐτή, ἡ σύστασις ὁμῶς τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας μεταβάλλεται αὔξανόμενης τῆς ἀποδόσεως εἰς ἐστέρᾳ:

$$\frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 4 \quad \text{καὶ} \quad x = 0,83 \text{ Mol}$$

Εἰς τὴν πρᾶξιν ἐπιδιώκομεν πάντοτε τὴν αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως. Τοῦτο δύναται νὰ γίνῃ δι' αὔξησεως τῆς συγκεντρώσεως τῆς πλέον προσιτῆς χημικῆς οὐσίας. Τὸ αὐτὸ καὶ μάλιστα καλλίτερον ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται δι' ἀπομακρύνσεως ἐκ τοῦ συστήματος προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως, ὅποτε διὰ λόγους ἰσορροπίας σχηματίζονται νέαι ποσότητες προϊόντων, οὕτως ὥστε ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ σχεδὸν μέχρι τέλους. Ἡ ἀπομάκρυνσις τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως γίνεται κατὰ διαφόρους τρόπους. Οὕτω κατὰ τὴν ἐστεροποίησιν ὀργανικοῦ τινοῦ ὀξέος, τὸ ὁποῖον τόσον αὐτὸ ὅσον καὶ ἡ ἀλκοόλη καθὼς καὶ ὁ παραγόμενος ἐστῆρ ζέουν ὑπὲρ τοὺς 100°, ἀπομακρύνοντες διὰ θερμάνσεως εἰς τοὺς 100° τὸ σχηματιζόμενον ἕδωρ αὔξανόμεν τὴν ἀπόδοσιν εἰς ἐστέρᾳ. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς παρασκευῆς τοῦ ὀξικοῦ αἰθυλεστερός, ὅπου τὰ σημεῖα ζέσεως τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος εἶναι παραπλήσια, δεσμεύομεν τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματισθὲν ἕδωρ διὰ προσθήκης πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος. Ἀντιστρόφως κατὰ τὴν ὑδρόλυσιν τοῦ ἐστέρος ἀπομακρύνοντες συνεχῶς τὸ δξὺ (π.χ. διὰ προσθήκης ἀλκάλων) μετατοπίζομεν τὴν ἀντίδρασιν σχεδὸν τελείως πρὸς τὴν ἐπιδιωκομένην κατεύθυνσιν. Διὰ παρομοίων ἢ ἄλλων ἀναλόγων ἐπεμβάσεων ἐπὶ τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων αὔξανόμεν κατὰ πολὺ τὴν ἀπόδοσιν, ὡς θὰ ἴδωμεν κατὰ τὴν περιγραφὴν τῆς παρασκευῆς τῶν ὀργανικῶν σωμάτων.

**Ὅγκος, πίεσις καὶ χημικὴ ἰσορροπία.** Εἰς ἀντιδράσεις εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν μεταβαλλομένου τοῦ ὄγκου ἢ σύστασις τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας δὲν ἀλλοιοῦται, ἐφ' ὅσον δὲν μεταβάλλεται ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν. Μεταβαλλομένου τούτου ἢ σύστασις τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἀλλοιοῦται, ἐνῶ βεβαίως ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $K$  παραμένει ἀμετάβλητος. Κατὰ τὸν πολυμερισμὸν π.χ. τῆς ἀκεταλδεϋδης εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν (σελ. 27)

$$\frac{(\text{Παραλδεύδη})}{(\text{Ἀκεταλδεύδη})^2} = K_c$$

ελάττωσις π.χ. τοῦ ὄγκου ἐπιφέρει αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως εἰς παραλδεύδην. Ἡ πλειονότης τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων λαμβάνει μὲν χώραν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν, συνήθως ὅμως ἄνευ μεταβολῆς τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων.

Ἐπίσης εἰς ἀντιδράσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἢ ὀλικὴ πίεσις δὲν ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῆς συστάσεως τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων παραμένει σταθερὸς :



Συνήθως ὅμως αἱ ἀντιδράσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν συνοδεύονται ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων καὶ κατὰ συνέπειαν ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ ὄγκου. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς μεταβαλλομένης τῆς ὀλικῆς πίεσεως ἢ σύστασις τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἀλλοιοῦται, ἐνῶ βεβαίως ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $K_p$  παραμένει ἡ αὐτή. Εἰς τὴν γνωστὴν ἀντίδρασιν (σελ. 25).



οἱ δύο ἀρχικοὶ ὄγκοι μεταβάλλονται εἰς ἕνα.

$$K_p = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{Cl}_2}}$$

Ἐστω ὅτι ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ φωσγενίου ὡς πρὸς τὴν ὀλικὴν πίεσιν εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας εἶναι  $x = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{P_{\delta\lambda.}}$ . Τὸ κλάσμα τοῦτο (ἀντίστοι-

χον πρὸς τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα, σελ. 26) δηλοῖ τὸ εἰς τὸ φωσγένιον ἀντιστοιχοῦν ποσὸν ἐκ τῆς ὀλικῆς πίεσεως  $P_{\delta\lambda.}$ , ὁπότε τὸ ὑπόλοιπον τῆς πίεσεως  $1 - x$  κατανέμεται ἕξ ἡμισείας εἰς τὰς μερικὰς πίεσεις CO καὶ Cl<sub>2</sub>.

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\delta\lambda.}} = 1/2 (1 - x) \quad \text{καὶ} \quad \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P_{\delta\lambda.}} = 1/2 (1 - x)$$

Τὸ ἄθροισμα ὅλων τῶν μερικῶν πίεσεων θὰ ἰσοῦται πρὸς τὴν ὀλικὴν πίεσιν

$$P_{\text{COCl}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{Cl}_2} = P_{\delta\lambda.} \quad \text{ἤτοι} \quad [x + 1/2(1-x) + 1/2(1-x)] = P_{\delta\lambda.}$$

$$\text{καὶ } K_p = \frac{P_{\delta\lambda.} \cdot x}{P_{\delta\lambda.} \cdot 1/2(1-x) \cdot P_{\delta\lambda.} \cdot 1/2(1-x)} = \frac{x}{[1/2(1-x)]^2 P_{\delta\lambda.}}$$

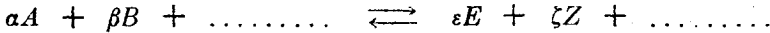
Ἡ ἀπόδοσις λοιπὸν εἰς φωσγένιον εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ὀλικὴν πίεσιν καὶ αὐξάνει αὐξανομένης τῆς πίεσεως, ἐνῶ ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς παραμένει ἀμετάβλητος.

Γενικῶς κατὰ τὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι συνοδεύονται ἀπὸ ἐλάττωσιν τοῦ ἀρχικοῦ ὄγκου ( $\text{CO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$ ), ἡ αὔξησις τῆς πίεσεως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως. Τοῦναντίον, ὅταν ὁ ἀρχικὸς ὄγκος αὐξάνῃ ( $\text{COCl}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ ), ἡ ἐλάττωσις τῆς πίεσεως ἐπιφέρει αὔξησιν τῆς ἀποδόσεως.

**Σταθερὰ  $K$  καὶ θερμοδυναμικὴ.** Ἡ σημασία τῆς σταθερᾶς  $K$  γίνεται ἀκόμη μεγαλύτερα λόγῳ τῆς συσχετίσεως αὐτῆς πρὸς ὠρισμένα θερμοδυναμικὰ

καὶ ἠλεκτροχημικὰ μεγέθη. Ἡ συσχέτισις αὕτη ἀποτελεῖ συγχρόνως τὴν θεμελίωσιν τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν καὶ τοῦ  $K$  ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως.

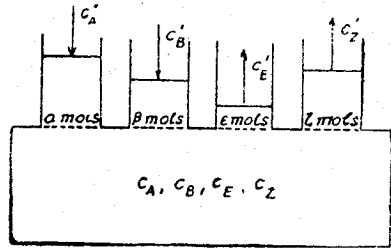
Εἰς μίαν γενικὴν χημικὴν ἐξίσωσιν :



ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας τοῦ συστήματος ἡ ὁποία ἀποτελεῖ ἓν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας (σελ. 17), ἰσοῦται μὲ τὸ μέγιστον ὠφέλιμον ἔργον τῆς ἰσοθέρμους χωρούσης ἀντιδράσεως. Τὸ μέγιστον ἔργον ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν εἶναι (σελ. 7)

$$\Delta F = -\alpha \mu_{\text{μέγιστον}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Ὑποθέτομεν ὅτι ἡ ἄνω ἀντίδρασις γίνεται μεταξὺ ἀερίων καὶ ὅτι λαμβάνει χώραν ἐντὸς ἑνὸς ὑποθετικοῦ κιβωτίου ἰσορροπίας (κιβώτιον τοῦ van't Hoff), τὸ ὁποῖον ἔχει ἀπειρον χωρητικότητα, οὕτως ὥστε προσθήκη ἢ ἀφαίρεσις ἑνὸς γραμμομορίου ἀερίου δὲν ἐπηρεάζει τὴν πίεσιν τοῦ ἐν αὐτῷ περιεχομένου μίγματος (Σχῆμα 1).



Σχῆμα 1.

Τὸ κιβώτιον τοῦτο συνδέεται διὰ ἡμιπερατῶν μεμβρανῶν μὲ τέσσαρα μικρότερα κιβώτια περιέχοντα ἀνὰ ἓν συστατικὸν τῆς ἀερίου φάσεως, δι' ἑκάστης δὲ μεμβράνης διέρχεται μόνον τὸ ὑπεράνω αὐτῆς ἀέριον. Ἐστισαν αἱ συγκεντρώσεις (ἀντὶ τῶν μερικῶν πιέσεων) εἰς τὰ μικρὰ κιβώτια  $C_A, C_B, C_E, C_Z$  καὶ  $C_A, C_B, C_E, C_Z$  αἱ συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ἐντὸς τοῦ μεγάλου κιβωτίου. Ἡ περαιτέρω προσπάθεια συνίσταται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μεγίστου ἔργου (δηλαδὴ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρου ἐνεργείας) κατὰ τὴν ἰσοθέρμους καὶ ἀντιστρεπτῶς χωροῦσαν καὶ διὰ κινήσεως τῶν ἐμβόλων πραγματοποιουμένην εἰσαγωγὴν τῶν ἀντιδρώντων ἀερίων εἰς τὸ μέγαλον κιβώτιον. Οὕτω τὸ  $\Delta F$  κατὰ τὴν μεταφορὰν  $\alpha$  μορίων τοῦ  $A$  ἀερίου καὶ  $\beta$  τὸν  $B$  ἀερίου ἐντὸς τοῦ κιβωτίου εἶναι :

$$\Delta F_A = \alpha RT \ln \frac{C_A}{C'_A} \quad \text{καὶ} \quad \Delta F_B = \beta RT \ln \frac{C_B}{C'_B}$$

Ἐπιτευχθείσης τῆς ἐνώσεως τῶν ἀερίων αὐτῶν ἀπομακρύνομεν ἐπίσης ἰσοθέρμους καὶ ἀντιστρεπτῶς τὰ σχηματισθέντα ἀέρια προϊόντα, ὁπότε :

$$\Delta F_E = -\varepsilon RT \ln \frac{C_E}{C'_E} \quad \text{καὶ} \quad \Delta F_Z = -\zeta RT \ln \frac{C_Z}{C'_Z}$$

Τὸ ὅλικόν  $\Delta F$  τῆς ἀντιδράσεως ἰσοῦται μὲ τὸ ἀλγεβρικὸν ἄρθθισμα τῶν ἐπὶ μέρους  $\Delta F$ , ἐφ' ὅσον αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἐντὸς τοῦ κιβωτίου ἰσορροπίας εὗρισκομένων συστατικῶν παρέμειναν ἀμετάβλητοι.

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_E + \Delta F_Z$$

Ἀντικαθιστώντες τὰ ἴσα καὶ ἐκτελοῦντες τὰς πράξεις λαμβάνομεν :

$$\Delta F = -RT \ln \frac{C_E^e C_Z^z}{C_A^a C_B^b} + RT \ln \frac{C_E^{e'} C_Z^{z'}}{C_A^{a'} C_B^{b'}}$$

Μεταχειριζόμενοι ἕνα ἄλλο κιβώτιον van t' Hoff, ἐντὸς τοῦ ὁποίου αἱ συγκεντρώσεις εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας εἶναι διάφοροι π. χ.

$$C_E^*, C_Z^*, C_A^*, C_B^*$$

θὰ ἔχωμεν :

$$\Delta F = -RT \ln \frac{C_E^{*e} C_Z^{*z}}{C_A^{*a} C_B^{*b}} + RT \ln \frac{C_E^{e'} C_Z^{z'}}{C_A^{a'} C_B^{b'}}$$

Ἐπειδὴ τὸ μέγιστον ἔργον, δηλ. ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρως ἔνεργείας, πρέπει νὰ εἶναι τὸ αὐτὸ εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δύο τελευταίων σχέσεων, θὰ ἔχωμεν :

$$\frac{C_E^{*e} C_Z^{*z}}{C_A^{*a} C_B^{*b}} = \frac{C_E^e C_Z^z}{C_A^a C_B^b}$$

Μὲ ἄλλους λόγους εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας καὶ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων (ἢ μερικῶν πιέσεων) εἶναι σταθερὸς καὶ εἶναι γνωστὸς ὡς  $K_c$  ἢ  $K_p$ . Τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν θερμοδυναμικὴν ἀπόδειξιν τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Ἐκ τῶν ἄνω προκύπτει :

$$\Delta F = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{C_E^{e'} C_Z^{z'}}{C_A^{a'} C_B^{b'}} \quad (21)$$

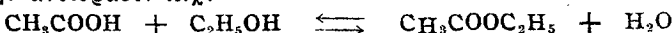
Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δίδει τὴν τιμὴν τοῦ  $\Delta F$  κατὰ τὴν ἐπίδρασιν α γραμμομορίων ἑνὸς σώματος  $A$  καὶ  $\beta$  γραμμομορίων ἑνὸς ἄλλου  $B$  εἰς ἑκάστοτε καθοριζόμενας συγκεντρώσεις καὶ τὸν σχηματισμὸν  $\epsilon$  καὶ  $\zeta$  γραμμομορίων προϊόντων  $E$  καὶ  $Z$ , ἐπίσης εἰς ἑκάστοτε καθοριζόμενας συγκεντρώσεις.

Ὅταν αἱ συγκεντρώσεις ἢ αἱ μερικαὶ πιέσεις τῶν  $A, B, E, Z$ , ληφθοῦν ἴσαι μὲ τὴν μονάδα, δηλαδὴ 1 Mol/Lit ἢ 1 atm (κανονικαὶ συνθῆκαι), τότε τὸ δεῦτερον μέλος τῆς ἐξίσωσεως 21 μηδενίζεται, διότι  $\ln 1 = 0$ . Ἡ ἐξίσωσις λαμβάνει τότε τὴν μορφήν :

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \quad (22)$$

Τὸ  $\Delta F^\circ$  δηλοῖ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἔνεργείας, ὅταν τὰ ἀντιδρῶντα καὶ τὰ σχηματιζόμενα σώματα εὐρίσκονται ὑπὸ κανονικὰς συνθήκας (σελ. 18). Ἡ κανονικὴ ὀνομαζομένη  $\Delta F^\circ$  εἶναι ἕνα μέτρον τοῦ μεγέθους τῆς συγγενείας καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ  $K_c, K_p, K_N$ , δηλαδὴ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συγκεντρώσεων ἢ μερικῶν πιέσεων εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν π.χ.



εἰς 10° εὐρέθῃ  $K_c = 3,85$ . Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξίσωσεως 22 καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἐπίδρασεως 1 γραμμομορίου ὀξέος ἐπὶ ἑνὸς γραμμομορίου ἀλκοόλης.



$$\Delta F^\circ = -1,987 \times 283 \times 2,303 \times \log 3,85 = -758 \text{ cal}$$

Τούτο σημαίνει, ότι ο σχηματισμός ενός γραμμορίου εστέρος και ενός ύδατος από εν γραμμομόριον οξικόν δεξυ και εν αλκοόλης εις 10° θα συνοδεύεται από ελάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἴσην πρὸς 758 cal. Διὰ τυχούσας συγκεντρώσεις ἐφαρμόζεται ὁ τύπος 21.

Ἀντιστρόφως, γνωρίζοντας ἀπὸ θερμοδυναμικοὺς ὑπολογισμοὺς τὴν τιμὴν τοῦ  $\Delta F^\circ$  μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως δυνάμεθα νὰ εὗρωμεν τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς  $K$ .

**Σταθερὰ  $K$  καὶ θερμοκρασία.** Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ἡ σταθερὰ  $K$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἐξάρτησις αὕτη δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως 23 (ἐξίωσις τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων) :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta Q}{RT^2} \quad (23)$$

ὅπου  $\Delta Q$  εἶναι ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν (σελ. 8) καὶ  $K = K_c, K_p$  ἢ  $K_N$ . Ἡ σχέσηις αὕτη ἔχει μεγίστην σπουδαιότητα, διότι ἐπιτρέπει τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας. Ἀφ' ἑτέρου, ὅταν εἶναι γνωστὸς ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως, ἡ ἄνω σχέσις δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς  $K$  καὶ ὡς ἐκ τούτου τῆς ἀποδόσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Ὀλοκληροῦντες τὴν σχέσιν 23 μεταξὺ τῶν ὀρίων  $K_1, K_2$  καὶ  $T_1, T_2$ , λαμβάνομεν :

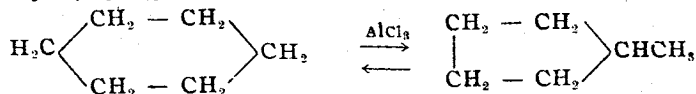
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Κατὰ τὴν δλοκλήρωσιν ὅμως προϋποθέσαμεν, ὅτι τὸ  $\Delta Q$  δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, πράγμα τὸ ὁποῖον ἰσχύει μόνον ἐντὸς περιορισμένων ὀρίων (σελ. 11), δηλαδὴ ὅταν ἡ διαφορὰ  $T_2 - T_1$  εἶναι πολὺ μικρά. Ἡ ἄνω σχέσις ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὕτην δίδει τὸ  $\Delta Q$  εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ .

Διὰ δλοκλήρωσεως τῆς σχέσεως 23 λαμβάνομεν :

$$\ln K = \frac{-\Delta Q}{RT} + C \text{ (σταθερὰ τῆς δλοκλήρωσεως)} \quad (23a)$$

Κατὰ τὴν γραφικὴν παράστασιν τῆς σχέσεως ταύτης μὲ ἀξονας  $1/T$  καὶ  $\log K$  προκύπτει εὐθεΐα γραμμὴ. Ὁ πίναξ 4 δίδει τὰς εἰς διαφόρους θερμοκρασίας εὐρεθείσας τιμὰς τῆς σταθερᾶς  $K$  τῆς ἰσομεριώσεως :

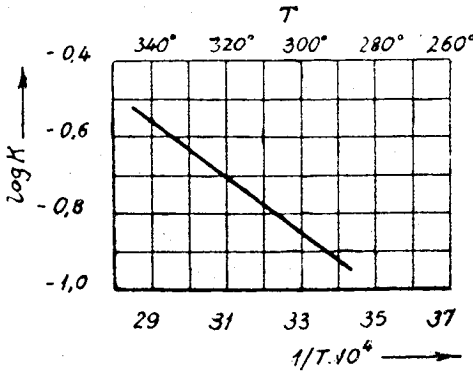


Π Ι Ν Α Ξ 4.

$K_c$ , ΙΣΟΜΕΡΙΩΣΙΣ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟΥ ΠΡΟΣ ΜΕΘΥΛΟΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟΝ

$T$	$1/T$	$K$	$\log K$
298	0,0033	0,143	-0,845
318	0,0031	0,193	-0,715
338	0,0029	0,272	-0,566

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος 4 προέκυψεν ἡ εὐθεῖα γραμμὴ τοῦ σχήματος 2.



Σχῆμα 2.

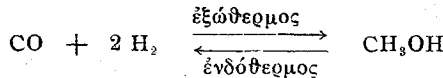
$$\Delta Q = - \text{Κλίσις εὐθείας} \times 2,303 R$$

εἰς τὴν προκειμένην δὲ περίπτωσιν

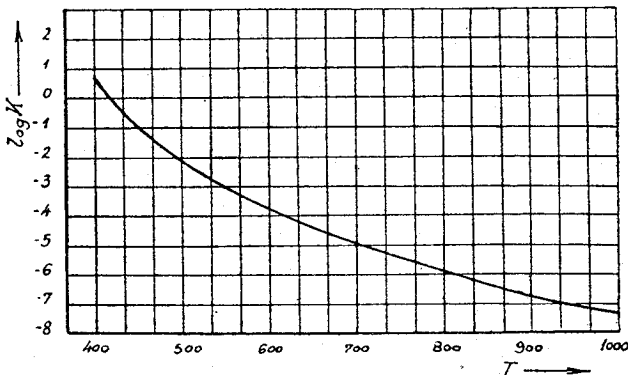
$$\Delta Q = - \left( - \frac{0,279}{0,0004} \right) \times 2,303 \times 1,987 = 3191 \text{ cal}$$

Ἐκ τῆς σχέσεως 23, ἡ ὁποία διερευνᾶται λεπτομερῶς εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα τῆς Φυσικοχημείας, προκύπτει μεταξὺ ἄλλων, ὅτι εἰς τὰς ἑξωθέρμους ἀντιδράσεις ( $\Delta Q$  ἀρνητικὸν σελ. 9) ἐλαττωμένης τῆς θερμοκρασίας ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $K$  αὐξάνει. Ἀντιθέτως, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ σταθερὰ  $K$  ἐλαττωταὶ καὶ ἡ ἰσορροπία μετατοπίζεται πρὸς τ' ἀριστερά, δηλαδὴ πρὸς τὴν ἐνδοθέρμωσιν χωροῦσαν ἀντίστροφον ἀντίδρασιν.

Τὸ σχῆμα 3 παριστᾷ τὴν ἐξάρτησιν τῆς σταθερᾶς  $K$  τῆς ἀντιδράσεως (σελ. 21)



ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

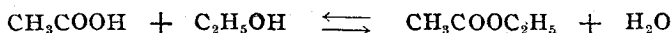


Σχῆμα 3.

Αύξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἢ θέσις τῆς ἰσορροπίας μετατοπίζεται συνεχῶς πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς ἐνδοθέρμου ἀντιδράσεως. Τοῦτο προβλέπεται ἄλλως τε καὶ ἀπὸ τὴν θερμοδυναμικὴν. Ἡ αὐξησης τῆς θερμοκρασίας ἐπιφέρει ἀφ' ἐνὸς μὲν αὐξησην τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τῆς  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ἀφ' ἐτέρου δὲ ἐλάττωσιν τῆς τοῦ συστήματος  $\text{CO} + 2\text{H}_2$ . Εἰς ὠρισμένην, ὑψηλὴν θερμοκρασίαν ἢ ἐλευθέρως ἐνεργεῖα τοῦ  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  θὰ εἶναι μικροτέρα τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τῆς  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ὁπότε ἀφ' ἑαυτοῦ χωροῦν φαινόμενον δὲν εἶναι πλέον ἢ σύνθεσις, ἀλλὰ ἢ διάσπασις τῆς  $\text{CH}_3\text{OH}$  (σελ. 22). Μὲ ἄλλους λόγους ἢ αὐξησης τῆς θερμοκρασίας εὐνοεῖ τὰς ἐνδοθέρμους, ταπεινώσις δὲ τῆς θερμοκρασίας τὰς ἐξωθέρμους ἀντιδράσεις.

Γενικῶς κάθε σύστημα εὐρισκόμενον εἰς πραγματικὴν ἰσορροπίαν τείνει ν' ἀποφύγῃ ὅσον τὸ δυνατόν πληρέστερον τὰς συνεπείας ἐξωτερικῆς τινος ἐπεμβάσεως (π.χ. νέων συνθηκῶν πίεσεως, θερμοκρασίας κλπ.) μετατοπιζόμενον καταλλήλως, οὕτως ὥστε νὰ ἐξουδετεροῦται ἡ ἐξωτερικὴ αὕτη ἐπέμβασις. Τοῦτο ἀποτελεῖ τὸ περιεχόμενον τῆς γνωστῆς ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier, ἢ ὁποία δὲν ἐκφράζει μὲν ποσοτικὰς σχέσεις, μᾶς ἐπιτρέπει ὅμως τοῦλάχιστον νὰ προβλέψωμεν τὴν κατεύθυνσιν τῆς μεταβολῆς ἐνὸς ἰσορροποῦντος συστήματος (παράβαλε π.χ. τὴν ἀνωτέρω διατυπωθεῖσαν ἐπίδρασιν τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας εἰς τὰς ἐξωθέρμους καὶ ἐνδοθέρμους ἀντιδράσεις, τὴν ἐπίδρασιν τῆς αὐξήσεως τῆς πίεσεως σελ. 29, τὴν ἀλλοίωσιν τῆς συστάσεως τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν προϊόντων ἐκ τῆς ἀντιδράσεως σελ. 29 κλπ.).

Εἰς τὰς θερμοουδετέρας ἀντιδράσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ὁ τόνος εἶναι μηδὲν ἢ σχεδὸν μηδέν, τὸ δεξιὸν μέλος τῆς σχέσεως 23 μηδενίζεται. Ὡς ἐκ τούτου κάθε μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας δὲν ἔχει πλέον ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς  $K$ . Τοῦτο συμβαίνει π.χ. εἰς τὴν ἀντιδρασιν :



τῆς ὁποίας ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως εἶναι τόσον πολὺ μικρὸς, ὥστε δύναται νὰ ληφθῆ ὡς μηδέν. Εὐρέθη πράγματι, ὅτι εἰς τοὺς  $10^\circ\text{C}$  μετατρέπονται 65,5% ὀξέος καὶ συνεπῶς ἀλκοόλης εἰς ἐστέρα, εἰς δὲ τοὺς  $220^\circ\text{C}$  66,5%. Οὕτω αὐξησης τῆς θερμοκρασίας κατὰ  $210^\circ$  δὲν μετατοπίζει οὐσιωδῶς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας.

### 3. Κινητικὴ τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων

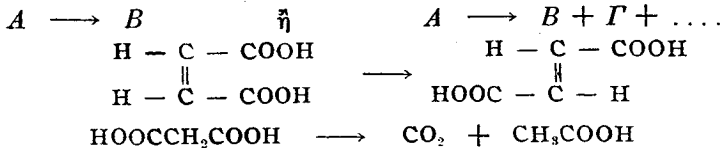
Διὰ τὴν πλήρη μελέτην μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως δὲν ἀρκεῖ ἡ ἐξέτασις αὐτῆς ἀπὸ ἀπόψεως θερμοδυναμικῆς καὶ χημικῆς ἰσορροπίας, διότι μία τοιαύτη ἐξέτασις ἀσχολεῖται μόνον μὲ ἀρχικὰς καὶ τελικὰς καταστάσεις καὶ δὲν ἐξετάζει ἐνδιάμεσα στάδια τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τὰς ἐξισώσεις τῆς θερμοδυναμικῆς καὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας δὲν ὑπεισέρχεται ὁ χρόνος. Ἡ μεταβολὴ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων συναρτῆσει τοῦ χρόνου, δηλαδὴ ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἀποτελεῖ σπουδαῖον χημικὸν παράγοντα, ὁ ὁποῖος καθορίζει τελικῶς τὴν πρακτικὴν ἀξίαν τῆς ἀντιδράσεως. Μὲ τὴν ταχύτητα καὶ τὸν μηχανισμόν

τῆς ἀντιδράσεως ἀσχολεῖται ἡ Κινητικὴ, τῆς ὁποίας τὰ προβλήματα εἶναι πολυπλοκώτερα τῶν τῆς θερμοδυναμικῆς καὶ χημικῆς ἰσορροπίας.

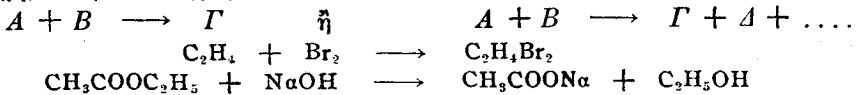
Αἱ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις λόγῳ τῆς σχετικῆς βραδύτητος μετὰ τῆς ὁποίας χωροῦν προσφέροντι· περισσότερον πρὸς μελέτην ἀπὸ κινητικῆς ἀπόψεως. Ὡς ἐκ τούτου τὰ συμπεράσματα τῆς Κινητικῆς ἔχουν μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν Ὄργανικὴν Χημείαν.

**Γενικοὶ μηχανισμοὶ ἀντιδράσεων.** Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν κατὰ πόσον ἐν ἡ περισσότερα μόρια ἐμπλέκονται εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις, δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν αὐτὰς ὡς ἑξῆς :

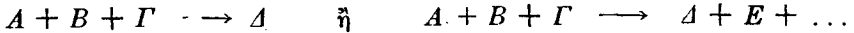
1) Εἰς **μονομοριακάς**, κατὰ τὰς ὁποίας ἐν μόριον εἰς χρόνον τινα μεταβάλλεται εἰς ἄλλο ἢ διασπᾶται εἰς δύο ἢ περισσότερα ἄλλα μόρια :



2) Εἰς **διμοριακάς**, κατὰ τὰς ὁποίας δύο μόρια ἐπιδρῶν ἐπ' ἀλλήλων διὰ τὸν σχηματισμὸν ἄλλης ἢ ἄλλων ἐνώσεων :

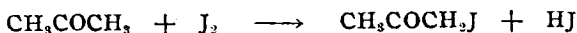


3) Εἰς **τριμοριακάς** :



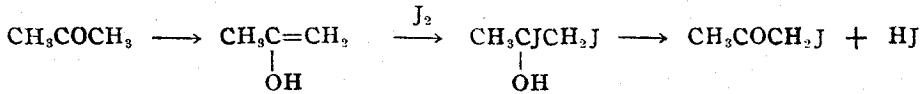
Ἀντιδράσεις τοῦ τελευταίου τούτου τύπου εἶναι ἤδη σπάνιαι, ἐνῶ **τετραμοριακαὶ** ἀντιδράσεις ἡ καὶ ἀνώτεραι δὲν ἔχουν παρατηρηθῆ μέχρι τοῦδε. Ἡ ὕπαρξις τοιούτων ἀντιδράσεων εἶναι ἄλλωστε πολὺ ἀπίθανος, διότι θὰ ἔπρεπε νὰ συγκρουσθοῦν καὶ ν' ἀλληλεπιδράσουν ταυτοχρόνως τέσσαρα τοῦλάχιστον μόρια.

Αἱ περισσότεραι τῶν ὀργανικῶν χημικῶν ἀντιδράσεων δὲν λαμβάνουν χώραν κατὰ τὸ ἀπλοῦν ὑπὸ τῆς γενικῆς χημικῆς ἐξίσωσις διδόμενον σχῆμα, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ὁποίου ἐγένετο ἡ ἄνω κατάταξις. Τοῦναντίον αἱ ἀντιδράσεις χωροῦν συνήθως κατὰ στάδια, εἰς ἕκαστον τῶν ὁποίων φθάνουν μετὰ μικρᾶς ἢ μεγάλης ταχύτητος, ἕκαστον δὲ στάδιον δύναται νὰ ἀντιστοιχῇ εἰς μονο-, ἢ εἰς διμοριακὴν ἀντίδρασιν. Ἡ γενικὴ π.χ. χημικὴ ἐξίσωσις ἡ παριστῶσα τὴν ἰωδίωσιν τῆς ἀκετόνης :



ἀποδίδει βεβαίως καλῶς τὰς μεταξὺ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ὑφισταμένας στοιχειομετρικὰς σχέσεις. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δύναται νὰ συμπληρωθῇ διὰ τῆς ἀναγραφῆς τοῦ τόνου τῆς ἀντιδράσεως καὶ τῆς μεταβολῆς τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας. Ἡ ἀντίδρασις δύναται ἐπίσης νὰ μελετηθῇ ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς ἰσορροπίας, ὁπότε προσδιοριζομένης τῆς τελικῆς συστάσεως τοῦ μίγματος εὐρίσκειται ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας. Παρ' ὅλα αὐτὰ ἡ οὕτω συμπληρουμένη χημικὴ

ἐξίσωσις ἀπὸ κινητικῆς ἀπόψεως δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα, διότι ἡ ἀντίδρασις, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, χωρεῖ κατὰ στάδια :



**Ταχύτης ἀντιδράσεως.** Ταχύτης ἀντιδράσεως εἶναι ἡ μεταβολὴ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων διὰ τοῦ χρόνου, ὃ ὁποῖος ἀπτητήθη διὰ τὴν μεταβολὴν ταύτην,  $(\Delta c/\Delta t)$ . Ἐφ' ὅσον προσδιορίζονται αἱ ἐλαττούμεναι συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων

$$\tau = - \Delta c/\Delta t$$

Ἀντιθέτως, ὅταν προσδιορίζονται αἱ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐξανόμεναι συγκεντρώσεις τῶν σχηματιζομένων προϊόντων

$$\tau = + \Delta c/\Delta t$$

Εἶναι φανερόν, ὅτι αἱ δύο αὐταὶ ταχύτητες εἶναι ἴσαι κατ' ἀπόλυτον τιμὴν. Ὁ προσδιορισμὸς τῶν συγκεντρώσεων γίνεται κατὰ τὰς εἰς τὸ κεφάλαιον περὶ χημικῆς ἰσορροπίας (σελ. 24) ἀναφερομένης μεθόδου. Ὅπου εἶναι δυνατόν, προτιμῶνται αἱ φυσικαὶ μέθοδοι.

Ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν καθορίζει γενικῶς, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος τῶν συγκεντρώσεων  $\tau = kC_1C_2\dots$ . Προσδιορίζοντες ἐπακριβῶς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ταχύτητος ἐκ τῶν συγκεντρώσεων δυνάμεθα νὰ κατατάξωμεν τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις εἰς διαφόρους τάξεις.

**Ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως.** Εἰς τὰς ἀντιδράσεις αὐτὰς εὐρίσκεται πειραματικῶς, ὅτι ἡ ταχύτης εἶναι εὐθέως ἀνάλογος πρὸς μίαν συγκέντρωσιν

$$\tau = - \frac{dc}{dt} = kc \quad (24)$$

ὅπου  $c$  εἶναι ἡ συγκέντρωσις,  $k$  συντελεστὴς ἀναλογίας καὶ  $-dc/dt$  ἡ μείωσις τῆς συγκεντρώσεως εἰς χρόνον τινά, δηλαδὴ ἡ ταχύτης.

Ἐπειδὴ συνήθως ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις εἶναι γνωστὴ ἢ δύναται, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, νὰ εὐρεθῇ δι' ὑπολογισμοῦ, ἡ ἄνω ἐξίσωσις ἀπλοποιεῖται ὡς ἐξῆς :

$$- \frac{dc}{dt} = kc = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (24\alpha)$$

ὅπου  $a$  ἡ ἀρχικὴ ποσότης τῆς μεταβαλλομένης οὐσίας καὶ  $x$  τὸ ποσοστὸν τῆς ἀρχικῆς οὐσίας τὸ μεταβληθὲν εἰς χρόνον  $t$ . Δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν

$$- \ln(a - x) = kt + \text{σταθερὰ ὀλοκληρώσεως} \quad (24\beta)$$

ὁπότε διὰ  $t = 0$  καὶ  $x = 0$

$$- \ln a = 0 + \text{σταθερὰ ὀλοκληρώσεως}$$

Ὁλοκληρώνοντες τὴν σχέσιν 24 μεταξὺ ὁρίων συγκεντρώσεως  $a$  καὶ  $a - x$  καὶ χρόνου  $t_2$  καὶ  $t_1$  καὶ λύοντες ὡς πρὸς  $k$  λαμβάνομεν :

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a}{a - x} \quad \eta \quad k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a - x} \quad (24\gamma)$$

Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ μαθηματικὴ αὕτη διατύπωσις θὰ ἀποδίδῃ τὴν πορείαν

τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, ἐπειδὴ μία εἶναι ἡ μεταβαλλομένη κατ' αὐτὰς συγκέντρωσις. Λύοντες τὴν σχέσιν ταύτην ὡς πρὸς τὴν ποσότητα τῆς οὐσίας εἰς χρόνον  $t$  λαμβάνομεν τὴν γενικὴν ἐκθετικὴν ἐξίσωσιν

$$(a_0 - x) = a_t = a_0 e^{-kt} \quad (24δ)$$

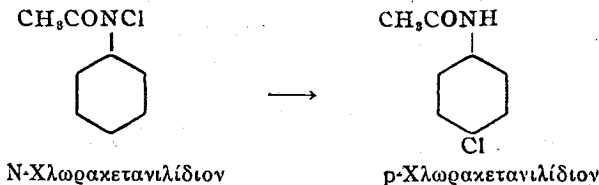
ὅπου  $a_0$  καὶ  $a_t$  εἶναι ἡ ποσότης τῆς οὐσίας εἰς χρόνον 0 καὶ  $t$ . Ὁ τύπος 24γ εἶναι ὁ πλέον εὐχρηστος διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς πορείας τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ συντελεστὴς  $k$  ὀνομάζεται σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως, ἡ τιμὴ δὲ αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἔννοια τῆς σταθερᾶς  $k$  γίνεται σαφεστέρα εἰς τὴν περίπτωσιν συγκεντρώσεως  $c=1$ , ὁπότε ἡ σταθερὰ ἰσοῦται ἀριθμητικῶς μὲ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Γενικῶς ἡ σταθερὰ  $k$  εἶναι εἰς ἀριθμὸς κατὰ μονάδα χρόνου δηλῶν τὸ ποσοστὸν τῆς ἐκάστοτε οὐσίας, τὸ ὁποῖον μεταβάλλεται ἢ διασπᾶται εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, ἐκφράζεται δὲ εἰς  $\text{sec}^{-1}$  ἢ  $\text{min}^{-1}$ . Ὡς ἐκ τούτου ἡ σταθερὰ  $k$  τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν μονάδων, αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἔκφρασιν τῶν συγκεντρώσεων. Ἐὰν π.χ. ἡ σταθερὰ εὐρεθῆ ἴση μὲ  $0,002 \text{ sec}^{-1}$ , τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἀνὰ δευτερόλεπτον  $0,2\%$  τῆς ἐκάστοτε ὑπαρχούσης οὐσίας μεταβάλλονται ἢ διασπῶνται εἰς ἄλλα σώματα.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως  $\left(\frac{dc}{dt}, \frac{dx}{dt}\right)$  βαίνει κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως συνεχῶς ἐλαττουμένη, ἐπειδὴ συνεχῶς ἐλαττοῦται ἡ συγκέντρωσις (σελ. 23). Εἶναι φανερόν, ὅτι μόνον διὰ  $t = \infty$  ἡ ταχύτης  $\frac{dc}{dt} = 0$ . Μὲ ἄλ-

λους λόγους **θεωρητικῶς** μία χημικὴ ἀντίδρασις δὲν δύναται νὰ φθάσῃ ἀκριβῶς μέχρι τέλους, ἀλλὰ τείνει ἀσυμπτῶτως πρὸς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας (σελ. 22).

Ἡ ἔνδομοριακὴ μετάθεσις,



ὡς μονομοριακὴ ἀντίδρασις, ἀποτελεῖ ἓν παράδειγμα ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως. Πρὸς προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς  $k$  χρησιμοποιεῖται  $n/10$  — διάλυμα N-χλωρακετανιλιδίου, εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει προστεθῆ ὕδροχλωρικὸν ὀξὺ ὡς καταλύτης τῆς θερμοκρασίας τοῦ διαλύματος διατηρουμένης σταθερᾶς. Ἀπὸ καιροῦ εἰς καιρὸν λαμβάνονται 50 ccπ, εἰς τὰ ὁποῖα προστίθεται διάλυμα KJ καὶ HCl. Τὸ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν,



ἐλευθερούμενον ἰώδιον τιτλοποιεῖται μὲ  $n/10$  — διάλυμα θειοθεικοῦ νατρίου. Ἡ συγκέντρωσις τοῦ N-χλωρακετανιλιδίου εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰ καταναλισκόμενα ccπ θειοθεικοῦ νατρίου.

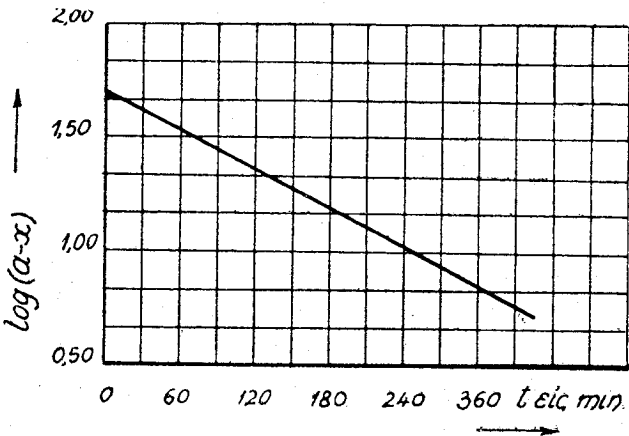
ΠΙΝΑΞ 5.

ΙΣΟΜΕΡΙΩΣΙΣ Ν-ΧΛΩΡΑΚΕΤΑΝΙΔΙΟΥ ΠΡΟΣ Ρ-ΧΛΩΡΑΚΕΤΑΝΙΔΙΟΝ

Χρόνος min.	ccm n/10 θειοθειϊκού νατρίου $a - x$	$\log (a - x)$ $\log c$	$-\Delta c/\Delta t$	$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a - x}$
0	49,3	1,6920	—	—
60	35,6	1,5514	0,228	$5,43 \cdot 10^{-3}$
120	25,7	1,4099	0,150	$5,42 \cdot 10^{-3}$
180	18,5	1,2672	0,120	$5,45 \cdot 10^{-3}$
240	13,8	1,1399	0,078	$5,31 \cdot 10^{-3}$
360	7,3	0,8633	0,054	$5,31 \cdot 10^{-3}$
$\infty$	0	—	—	—

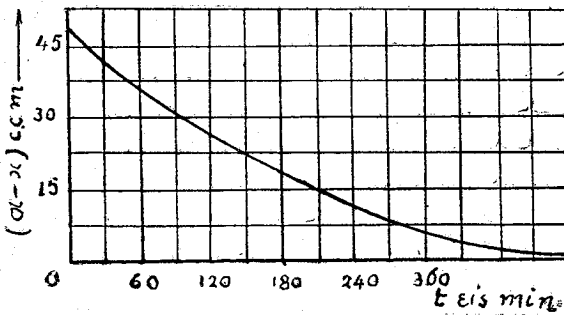
Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ταύτης εἶναι κατὰ μέσον ὄρον  $k = 5,38 \cdot 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$

Τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἄνω μετρήσεως εὐρίσκονται ἐπίσης εἰς τὴν κάτωθι



Σχῆμα 4.

γραφικὴν παράστασιν (σχῆμα 4). Ὡς ὁ τύπος 24β δεικνύει, προκύπτει εὐθεῖα γραμμὴ, ὅταν ληφθοῦν ὡς ἄξονες ἀφ' ἑνὸς  $\log c$ , ἀφ' ἑτέρου ὁ χρόνος.



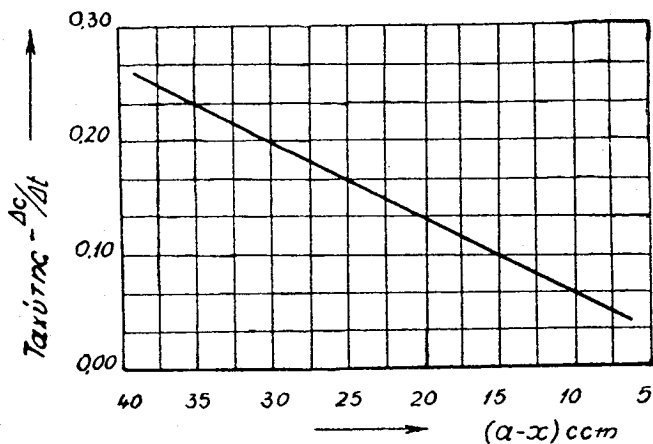
Σχῆμα 5.

Ἡ σταθερὰ  $k$  δύναται ἐπίσης νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως (Σχῆμα 4). Διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῆς κλίσεως τῆς εὐθείας ἐπὶ 2,303 λαμβάνομεν τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν:

$$k = \text{Κλίσις} \times 2,303 = \frac{0,828}{360} \times 2,303 = 0,0053 \text{ min}^{-1}$$

Ἡ γραφικὴ παράστασις σχῆμα 5 παριστᾷ ἀπλῶς τὴν μεταβολὴν τῶν συγκεντρώσεων συναρτήσει τοῦ χρόνου.

Τέλος ἡ γραφικὴ παράστασις σχῆμα 6 παριστᾷ τὴν μεταβολὴν τῆς ταχύτητος συναρτήσει τῆς μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως.



Σχῆμα 6.

Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, εἶναι τελείως ἄσκοπον νὰ ὀμιλῶμεν περὶ τοῦ χρόνου, ὃ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὴν τελείαν μεταβολὴν ἢ διάσπασιν τῆς οὐσίας, διότι θεωρητικῶς ἀπαιτεῖται πρὸς τοῦτο ἄπειρος χρόνος. Ἡ πορεία τῆς ἀντιδράσεως δίδεται ὡς ἐκ τούτου ὑπὸ τῆς σταθερᾶς  $k$  ἢ συνηθέστερον ὑπὸ τοῦ χρόνου, ὃ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὸν ὑποδιπλασιασμὸν μιᾶς διδομένης οὐσίας (ἡμιπερίοδος).

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως 24γ, ἔχομεν :

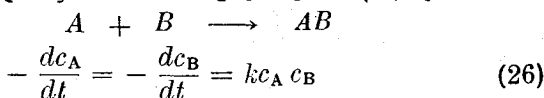
$$k = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log \frac{1}{1/2} = \frac{0,693}{t_{1/2}} \quad \text{καὶ} \quad t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (25)$$

Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν  $t_{1/2} = 128'$ , μετὰ παρέλευσιν δηλ. 128' μεταβάλλεται τὸ ἥμισυ τῆς διδομένης οὐσίας. Ἡ σχέση 25 ἐκφράζει μίαν χαρακτηριστικὴν ιδιότητα τῶν ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως, ὅτι δηλαδή ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως καὶ παραμένει σταθερὸς.

Ἐπενθυμίζομεν, ὅτι ἡ διάσπασις τῶν ἀκτινεργῶν στοιχείων ἀκολουθεῖ ἐπακριβῶς τὴν πορείαν ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως. Κάθε ἀκτινεργὸς διάσπασις χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸν χρόνον, ὃ ὁποῖος ἀπαιτεῖται διὰ τὸν ὑποδιπλασιασμὸν δεδομένης ποσότητος ἀκτινεργοῦ οὐσίας.



**Ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως.** Ὄταν ἡ πειραματικῶς εὐρεθεῖσα ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὰς συγκεντρώσεις δύο ἀντιδρώντων σωμάτων, ἡ ἀντίδρασις εἶναι **δευτέρας τάξεως** (διμοριακαὶ ἀντιδράσεις).



Ἐὰν παραστήσωμεν μὲ  $a$  καὶ  $b$  τὰς ἀρχικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων  $A$  καὶ  $B$  καὶ μὲ  $x$  τὰ γραμμομόρια αὐτῶν, τὰ ὁποῖα ἀντέδρασαν εἰς χρόνον  $t$ , τότε ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως δίδεται ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (26 \alpha)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσοδυνάμων συγκεντρώσεων  $A$  καὶ  $B$ , δηλαδὴ ὅταν  $a = b$ , τότε ἡ σχέσηις ἀπλοποιεῖται πρὸς :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (26 \beta)$$

Ὁλοκληρώνοντες καὶ ἀπαλείφοντες τὴν σταθερὰν τῆς ὀλοκληρώσεως ( $x = 0$  διὰ  $t = 0$ ), λαμβάνομεν :

$$k = \frac{x}{t a (a-x)} \quad (26 \gamma)$$

Καθ' ὅμοιον τρόπον ἐκ τῆς σχέσεως 26 α, ὅταν  $a \neq b$ , λαμβάνομεν :

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (26 \delta)$$

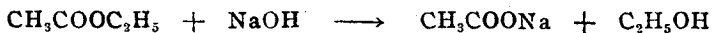
Ἡ σταθερὰ  $k$  τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἤδη ἐκ τῶν μονάδων τῶν χρησιμοποιουμένων πρὸς ἔκφρασιν τῶν συγκεντρώσεων, ἐφ' ὅσον δὲ αἱ συγκεντρώσεις δίδονται συνήθως εἰς γραμμομόρια κατὰ λίτρον, ἡ σταθερὰ ἔχει διαστάσεις Lit Mol<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>. Ἡ ἔννοια τῆς σταθερᾶς γίνεται σαφεστέρᾳ εἰς περίπτωσιν ἀλληλεπιδράσεως ἐνὸς γραμμομορίου μιᾶς οὐσίας  $A$  ἐπὶ ἐνὸς γραμμομορίου τῆς οὐσίας  $B$  εἰς τὸν ὄγκον ἐνὸς λίτρου, ὅποτε ἡ σταθερὰ  $k$  ἑξισοῦται πρὸς τὴν ταχύτητα καὶ σημαίνει τὸν ἀριθμὸν τῶν γραμμομορίων τῆς μιᾶς καὶ συνεπῶς καὶ τῆς ἄλλης οὐσίας, ὁ ὁποῖος μεταβάλλεται εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, συνήθως εἰς 1 sec. ἢ 1 min.

Ὁ πίναξ 6 ἀφορᾷ τὴν διμοριακὴν ἀντίδρασιν τῆς σαπωνοποιήσεως τοῦ ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς  $k$  λαμβάνονται ἀνά χρόνον διαστήματα ὠρισμένα cm τοῦ μίγματος, εἰς τὰ ὁποῖα προστίθεται τιτλοποιημένον ὑδροχλωρικὸν ὀξὺ ἀκολούθως δὲ τιτλοποιεῖται ἡ περίσσεια τοῦ προσιεθέντος HCl. Ἡ τελικὴ τιτλοποίησις ( $t = \infty$ ) ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν. Ἡ εὐρεθεῖσα σταθερὰ  $k = 0,107$  σημαίνει, ὅτι ἀνά δευτερόλεπτον τὰ 0,107 τοῦ γινομένου τῶν ἐκάστοτε συγκεντρώσεων ἀντιδρῶν ὑπὸ σχηματισμὸν ὀξικοῦ νατρίου καὶ αἰθυλικῆς ἀλκοόλης. Γνωρίζοντες τὴν σταθερὰν καὶ τὰς ἀρχικὰς συγκεντρώσεις δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἑστέρος μετὰ χρόνον τινα π.χ. μετὰ 180'' :

$$x = 0,108 \times 9,8 \cdot 10^{-3} \times 4,86 \cdot 10^{-3} \times 180 = 9,2 \cdot 10^{-4}$$

Π Ι Ν Α Ξ 6.

ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΙΣ ΕΣΤΕΡΟΣ εις 25°C (κατά Daniels).



$a =$  συγκέντρωσις  $\text{NaOH} = 0,00980 \text{ Mol/Lit.}$

$b =$  συγκέντρωσις  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = 0,00486 \text{ Mol/Lit.}$

Χρόνος εις sec	$(a - x)$ mol/Lit.	$(b - x)$ mol/Lit.	$\log \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)}$	$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)}$
0	0,00980	0,00486	.....	.....
180	0,00892	0,00398	0,0412	0,108
530	0,00792	0,00297	0,1208	0,106
865	0,00724	0,00230	0,1936	0,104
1920	0,00603	0,00109	0,4390	0,106
2400	0,00574	0,00080	0,5518	0,107
$\infty$	0,00494	0	—	—

Ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων δυνάμεθα νὰ ἀναγράψωμεν ἀπ' εὐθείας τὰ πρὸς τὰς συγκεντρώσεις ἀνάλογα ccm τοῦ ὀξέος, τὰ ὁποῖα ἐξουδετερῶνουν τὸ ἐκάστοτε ὑπάρχον ἀλκάλι (Πίναξ 7).

Π Ι Ν Α Ξ 7.

ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΙΣ  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  εις 10°C

Χρόνος εις sec	C εις ccm ὀξέος	$k$
0	61,9	—
295	50,6	0,0392
620	42,4	0,0396
1690	29,3	0,0390
$\infty$	14,9	—

Εἰς τὸ παράδειγμα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη μικρὰ περίσσεια ἀλκάλεος. Εἰς τὴν δευτέραν στήλην ἀναγράφονται τὰ ccm  $n/23,2$  διαλύματος  $\text{NaOH}$ , τὰ ὁποῖα κατηναλώθησαν κατὰ τὴν ἐκάστοτε τιτλοποίησιν 100 ccm τοῦ διαλύματος. Ἀνάγοντες τὸ ἀποτέλεσμα ἐκάστης τιτλοποιήσεως εἰς συγκέντρωσιν Mol/Lit διὰ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ  $1/23,2 \times 100$  καὶ ἐφαρμόζοντες τὴν σχέσιν 26δ εὐρίσκομεν τὴν σταθερὰν  $k$  ὡς ἑξῆς :

$$k = \frac{2,303 \times 2320}{14,9 \times t} \log \frac{47 \times c}{61,9(c - 14,9)}$$

Ἡ παρακολούθησις τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως δύναται ἐπίσης νὰ γίνῃ διὰ μετρήσεως τῆς μεταβολῆς τῆς ἀγωγιμότητος, ἡ ὁποία εἶναι ἀνάλογος μὲ τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως.

Ἡ σταθερὰ  $k$  δύναται ἐπίσης νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως. Μὲ ἄξονας χρόνον καὶ  $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  προκύπτει

μία εὐθεία γραμμὴ, ὡς ἄλλως τε ἐξάγεται ἐκ τῆς σχέσεως 26δ. Ἡ γραφικὴ παράστασις, σχῆμα 7, προέκυψεν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν δεδομένων τοῦ πίνακος 6.

Ἡ σταθερὰ  $k$  ἰσοῦται μὲ τὴν κλίσιν τῆς εὐθείας ἐπὶ  $\frac{2,303}{a-b}$ . Ἡ κλίσις τῆς εὐθείας εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι

$$\frac{0,550}{2400} = 0,000229,$$

ὥστε :

$$k = \frac{2,303}{0,00494} \times 0,000229 = 0,107$$

Εἰς περίπτωσιν ἰσοδυνάμων ποσοτήτων, ὁπότε ἐφαρμόζεται ὁ ἀπλοῦς τύπος :

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{a-x} = kt + \text{σταθερὰ τῆς ὁλοκληρώσεως}$$

εὐθεῖα γραμμὴ προκύπτει, ὅταν ληφθοῦν ὡς ἄξονες ὁ χρόνος καὶ τὸ  $1/c$ .

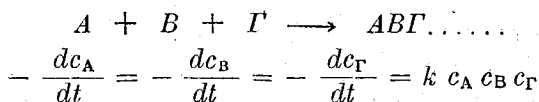
Αἱ περισσότεραι τῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων εἶναι δευτέρας τάξεως καὶ ὡς ἐκ τούτου αἱ ἀντιδράσεις αὐταὶ πρέπει νὰ διεξάγονται εἰς ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλυτέρας συγκεντρώσεις, αἱ ὁποῖαι παρέχουν μεγαλυτέραν πιθανότητα συγκρούσεως τῶν ἀντιδρώντων μορίων. Ἦδη ἐκ τῆς γενικῆς ἐξισώσεως 26α ἢ 26β καθίσταται φανερόν, ὅτι ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως π.χ. εἰς  $1/2$ ,  $1/4$ ,  $1/10$  συνεπάγεται ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως κατὰ 4, 16, 100 φορὰς.

Ἐκ τῆς σχέσεως 26 β, ὅπου  $a = b$ , προκύπτει ἐπίσης, ὅτι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἰς τὰς ἀντιδράσεις δευτέρας τάξεως εἶναι :

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (27)$$

ἢτοι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

**Ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως.** Εἰς αὐτὰς ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τριῶν μετ' ἀλλήλων ἀντιδρώντων σωμάτων (τριμοριακαὶ ἀντιδράσεις)



Ἐὰν αἱ ἀρχικαὶ συγκεντρώσεις τῶν  $A, B, \Gamma$  εἶναι  $a, \beta, \gamma$  τότε

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(\beta-x)(\gamma-x)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅπου  $a = \beta = p$  ἢ ταχύτης εἶναι

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς λαμβάνομεν δι' ὀλοκληρώσεως

$$k = \frac{1}{2t} \left[ \frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

Ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἶναι

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (28)$$

Αἱ ἀντιδράσεις τρίτης τάξεως εἶναι σπάνιαι. Κλασσικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ ἀντίδρασις :



**Ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως :** Μερικαὶ ἀντιδράσεις χωροῦν μετὰ σταθερᾶς ταχύτητος, διότι ἡ συγκέντρωσις, τοῦλάχιστον διὰ μέγαλον χρονικὸν διάστημα, παραμένει σταθερὰ μὴ ἐπηρεάζουσα ὡς ἐκ τούτου τὴν ταχύτητα

$$-\frac{dc_A}{dt} = \text{Const.} \quad \text{καὶ} \quad c_A = -kt + \text{σταθερὰ τῆς ὀλοκληρώσεως.}$$

Τοῦτο συμβαίνει εἰς ἠλεκτρολύσεις, φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις, εἰς ὕδρογονώσεις καὶ ὀξειδώσεις (κυρίως παρουσίᾳ καταλυτῶν), εἰς ἀντιδράσεις ἐντὸς κεκορησμένων διαλυμάτων ἢ ἀτμῶν καθὼς καὶ γενικῶς εἰς ἕτερογενεῖς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τὴν ἐπιφάνειαν ἀντιδρώντων σωμάτων ἢ εἰς ἐνεργοῦς ἐπιφανείας καταλυτῶν. Εἰς ὅλας αὐτὰς τὰς περιπτώσεις ἡ ταχύτης ἐξαρτᾶται ἀπὸ ἄλλους συντελεστὰς π.χ. ἀπὸ τὴν ἀπορρόφησην φωτός, τὴν ταχύτητα διαχύσεως, ἀπὸ τὴν ἐπιφάνειαν καὶ τότε ἡ σταθερὰ  $k$  ἐκφράζεται εἰς σταθεράς, αἱ ὁποῖαι ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὰ διάφορα αὐτὰ ποσά.

**Προσδιορισμὸς τῆς τάξεως μιᾶς ἀντιδράσεως.** Ἀναλόγως τοῦ μαθηματικοῦ τύπου, ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ὁποίου ἡ πειραματικῶς προσδιοριζομένη τιμὴ τοῦ  $k$  παραμένει κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως πρακτικῶς σταθερά, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐπίσης ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ χρόνου ὑποδιπλασιασμοῦ  $t_{1/2}$ , ὁ ὁποῖος διὰ τὰς ἀντιδράσεις πρῶτης τάξεως εἶναι  $\frac{0,693}{k}$  (σελ. 40), δηλαδὴ ἀνεξάρτητος τῆς ἀρ-

χικῆς συγκεντρώσεως, διὰ τὰς δευτέρας τάξεως  $\frac{1}{ka}$  (σελ. 43) καὶ διὰ τὰς τρίτης τάξεως  $\frac{3}{2ka^2}$ .

Παριστῶντες γραφικῶς τὴν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως μεταχειριζόμενοι ὡς ἄξονας ἀφ' ἑνὸς τὸν χρόνον, ἀφ' ἑτέρου σχέσεις τινὰς τῶν συγκεντρώσεων, δυνάμεθα νὰ ἀνεύρωμεν ἐπίσης τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως. Ὅταν προκύπτῃ εὐθεῖα γραμμὴ μὲ ἄξονα  $\log c$  πρόκειται περὶ ἀντιδράσεως πρῶτης τάξεως (σελ. 39), ὅταν δὲ μὲ ἄξονα  $\frac{1}{c}$  ἢ  $\frac{1}{c^2}$  πρόκειται περὶ ἀντιδράσεων δευτέρας ἢ τρίτης τά-

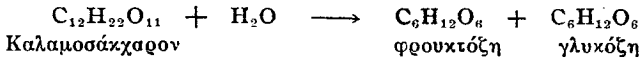
ξεως (σελ. 43). Εἰς τὰς ἀντιδράσεις μηδενικῆς τάξεως εὐθεῖα γραμμὴ προκύπτει, ὅταν ὡς ἄξονες ληφθῶν χρόνος καὶ συγκέντρωσις  $c$ .

**Γενικὴ ἐξίσωσις τῆς ταχύτητος.** Ὡς ἐξάγεται ἐκ τῶν σχέσεων 24—28 ἡ γενικὴ ἐξίσωσις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως εἰς περίπτωσιν ἰσοδυνάμων συγκεντρώσεων εἶναι :

$$\frac{dc_x}{dt} = k(c_A - c_x)^n \quad (29)$$

ὅπου  $n$  ἀκέραιοι ἀριθμοὶ 0, 1, 2, 3, 4. Ὁ ἐκθέτης τῆς συγκεντρώσεως  $n$ , ἐκ τοῦ ὁποῦ ἄλλωστε ἐξαρτᾶται ἡ σταθερὰ  $k$ , καθορίζει ἐπίσης τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως.

**Ψευδομονομοριακαὶ ἀντιδράσεις.** Ἡ κατὰ ἓνα ἐκ τῶν ἀνωτέρω τρόπων κατάταξις μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως δὲν συμφωνεῖ πολλάκις μὲ τὴν ἐκ τῆς χημικῆς ἐξίσωσεως ἀναμενομένην τάξιν. Ἡ ὑδρολύσις ὑδατικοῦ διαλύματος καλαμοσακχάρου χωρεῖ συμφώνως μὲ τὴν ἐξίσωσιν :



ὡς διμοριακὴ, ὡς δευτέρας τάξεως ἀντίδρασις. Πειραματικῶς ὅμως εὐρέθη, ὅτι ἡ κινητικὴ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ καλαμοσακχάρου (γενικῶς ἡ ὑδρολύσις γλυκοζιτῶν, δισακχαριτῶν, ἢ ἀποσύνθεσις τῶν διαζωνιακῶν ἀλάτων εἰς ὑδατικὸν διάλυμα κλπ.) ὑπακούει εἰς τοὺς νόμους ἀντιδράσεως πρώτης τάξεως.

Π Ι Ν Α Κ Σ 8.

ΙΜΒΕΡΤΟΠΟΙΗΣΙΣ ΚΑΛΑΜΟΣΑΚΧΑΡΟΥ

(40 % διάλυμα καλαμοσακχάρου εἰς  $n\text{-HCl}$ , 17°, πολωσιμετρ. σωλὴν 15 cm.)

$t$ min.	$\gamma_t$	$a - x$	$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	+ 46,75°	65,50°	—
30	+ 41,00°	59,75°	3,05 · 10 <sup>-3</sup>
90	+ 30,75°	49,50°	3,07 · 10 <sup>-3</sup>
150	+ 22,00°	40,75°	3,15 · 10 <sup>-3</sup>
330	+ 2,75°	21,50°	3,35 · 10 <sup>-3</sup>
630	— 10,00°	8,75°	3,06 · 10 <sup>-3</sup>
∞	— 18,75°	0	—

Ἡ πορεία τῆς ὑδρολύσεως παρακολουθεῖται πολωσιμετρικῶς, ἀντὶ δὲ τῶν συγκεντρώσεων τίθεται ἡ ἀνάλογος πρὸς αὐτὰς στροφικὴ ἰκανότης. Ἐπειδὴ κατὰ τὴν ὑδρολύσιν τοῦ καλαμοσακχάρου ἡ στροφικὴ ἰκανότης  $\gamma$  τοῦ μίγματος τῶν προϊόντων τῆς ὑδρολύσεως λαμβάνει ἀρνητικὴν τιμὴν, ἡ ὀλικὴ γωνία στροφῆς ἢ ἀντιστοιχοῦσα πρὸς τελείαν ὑδρολύσιν εἶναι 46,75° — (—18,75°) = 65,50°. Ἡ γωνία αὕτη εἶναι ἀνάλογος μὲ τὴν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν  $a$ .

Ἡ ὑδρολύσις τοῦ καλαμοσακχάρου εἶναι ἀντίδρασις πρώτης τάξεως, δηλαδὴ μία ψευδομονομοριακὴ ἀντίδρασις καὶ τοῦτο διότι τὸ ὕδωρ, τὸ ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, εὐρίσκεται εἰς τόσην μεγάλην περίσσειαν, ὥστε ἡ συγ-

κέντρωσις αὐτοῦ παραμένει πρακτικῶς σταθερὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καὶ δὲν ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

ἀπλοποιεῖται εἰς τὴν τῆς μονομοριακῆς :

$$\frac{dx}{dt} = ka(b-x)$$

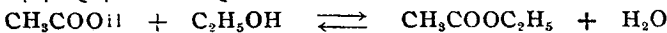
Τοῦτο συμβαίνει πάντοτε, ὅταν ἔν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εὐρίσκεται εἰς μεγάλην περίσσειαν. Τὸ αὐτὸ παρατηρεῖται εἰς τὰς καταλυομένας ἀντιδράσεις, ὅπου ἡ συγκέντρωσις τοῦ καταλύτου παραμένει σταθερὰ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως.

Γενικῶς τοιαῦται διαφοραὶ προκύπτουν εἰς τὰς ἐπὶ τῇ βάσει τῆς χημικῆς ἐξισώσεως προδιαγραφόμενας πολυμοριακὰς ἀντιδράσεις (τρι-, τετραμοριακὰς κλπ.), αἱ ὁποῖαι κινητικῶς ὑπακούουν εἰς τοὺς νόμους ἀντιδράσεων κατωτέρας τάξεως. Ἄφ' ἑτέρου, αἱ πλεῖστοι τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἰδιαιτέρως αἱ ὄργανικαί, χωροῦν μὲν κατ' ἀρχὰς συμφώνως μὲ μίαν τῶν ἄνω ἐξισώσεων, ἀποκλίνουν ὅμως ταύτης κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω αἱ προσδιοριζόμεναι τιμαὶ τοῦ  $k$  ἀντιστοιχοῦν συνήθως εἰς ἐνδιάμεσόν τινα τάξιν, ὃ ἐκδέτης δηλαδὴ τῶν συγκεντρώσεων  $n$  εἰς τὴν ἐξίσωσιν 29 δὲν εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς, ἀλλὰ κλάσμα, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον  $0 < n < 3$ . Αἱ ἀποκλίσεις αὗται ἀποδεικνύουν, ὅτι εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἡ ἀντίδρασις εἶναι πολύπλοκος καὶ χωρεῖ κατ' ἐντελῶς διάφορον τρόπον ἀπὸ τὸν ὑπὸ τῆς χημικῆς ἐξισώσεως προδιαγραφόμενον. Ὡς ἐκ τούτου τὰ κινητικὰ δεδομένα χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν διερεύνησιν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων.

**Τάξις καὶ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως.** Αἱ ἄνω ἀναφερόμεναι ἀποκλίσεις ὀφείλονται κυρίως εἰς τὴν ὑπαρξιν ἀμφιδρόμων, κλιμακωτῶν καὶ πολυπλεύρων (πρὸς διαφόρους κατευθύνσεις) ἀντιδράσεων.

α) **Ἀμφίδρομοι ἀντιδράσεις.** Κατὰ τὴν μαθηματικὴν διατύπωσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἐθεωρήσαμεν σιωπηρῶς, ὅτι ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ πρακτικῶς μέχρι τέλους. Τοῦτο ὅμως δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν πραγματικότητα διὰ τὰς περισσοτέρας ὄργανικὰς ἀντιδράσεις ἰδίως ὅταν δὲν ληφθοῦν κατάλληλα μέτρα (σελ. 29).

Εἰς τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν



εἰς τὴν ὁποίαν λαμβάνει μέρος ἓν γραμμομόριον ὀξέος καὶ ἓν ἄλκοόλης, ἡ ταχύτης πρὸς τὴν κατευθύνσιν τῆς ἐστεροποιήσεως εἶναι

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x)^2$$

τῆς δὲ ὑδρολύσεως

$$- \frac{dx}{dt} = k_2x^2$$

όπου  $x$  είναι ποσότης τοῦ σχηματιζομένου ἐστέρος ἢ ὕδατος εἰς χρόνον  $t$ .

Ἡ πραγματικὴ λοιπὸν ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως θὰ εἶναι :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x)^2 - k_2x^2$$

Ἐπειδὴ ὁμως  $\frac{k_1}{k_2} = K$ , ἔνθα  $K$  ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, λαμβάνομεν :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x)^2 - \frac{k_1}{K} x^2$$

Γνωρίζοντες λοιπὸν τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς  $K$ , εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν 4, καὶ ὀλοκληροῦντες τὴν ἄνω ἐξίσωσιν, δυνάμεθα νὰ εὑρωμεν τὴν τιμὴν τῆς  $k_1$  καὶ συνεπῶς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἐστέρος εἰς χρόνον  $t$  :

$$\frac{4}{3} (k_1 - k_2) = \frac{1}{t} \log \frac{2 - x}{2 - 3x}$$

Τὸ πείραμα ἀπέδειξεν, ὅτι ἡ ἐστεροποίησις (ἀπουσία καταλυτῶν) ἐνὸς γραμμορίου ὀξέος καὶ ἐνὸς ἀλκοόλης εἰς τοὺς 20° χωρεῖ, ὡς ὁ πίναξ 9 ἀναφέρει.

Π Ι Ν Α Κ Σ 9.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν εὐρεθειῶν τιμῶν τοῦ  $x$  εἰς χρόνον  $t$  δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ σταθερὰ ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως. Αἱ τιμαὶ ὁμως αὐταὶ ἀνταποκρίνονται εἰς τὸν τελευταῖον ὡς ἄνω τύπον, ἡ τιμὴ δὲ τῆς σταθερᾶς  $\frac{4}{3}(k_1 - k_2)$  εὐρέθη κατὰ

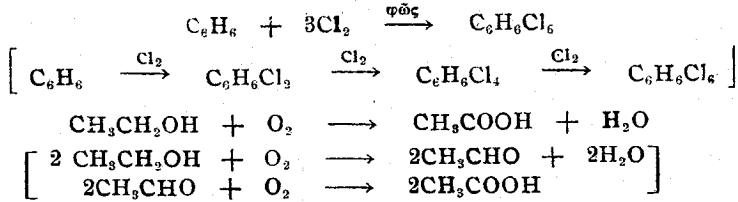
Χρόνος εἰς ἡμέρας	$x$ παρατηρηθὲν	$x$ ὑπολογισθὲν
0	—	—
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499
$\infty$	—	0,667

μέσον ὄρον ἴση πρὸς 0,00575. Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σταθερᾶς ταύτης, ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῆς τρίτης στήλης τοῦ πίνακος 9.

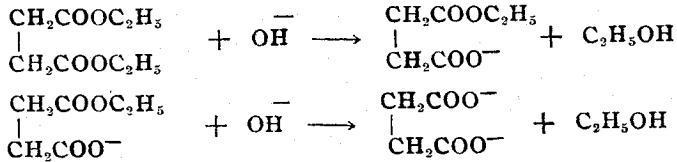
Ἐπειδὴ  $k_2 = \frac{k_1}{K}$ , δυνάμεθα νὰ εὑρωμεν τὴν τιμὴν τῆς σταθερᾶς  $k_1$ .

Ἀποφεύγοντες τὸν πολύπλοκον αὐτὸν τύπον δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ  $k_1$ , βεβαίως ὄχι μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀπλῆς σχέσεως  $z = k_1(1 - x)^2$ , ἐὰν μετρήσωμεν τὴν ταχύτητα κατὰ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως, ὅταν δηλαδὴ ἡ ταχύτης τῆς ὑδρολύσεως δὲν ἔχει λάβει ὑπολογισίμους τιμὰς.

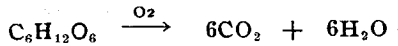
β) **Κλιμακωταὶ ἀντιδράσεις.** Κατ' αὐτὰς τὰ ἀρχικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀντιδρῶν περαιτέρω. Αἱ περισσότεραι ἀπλᾶ χημικὰ ἐξισώσεις ἀποτελοῦν εἰς τὴν πραγματικότητα τὸ ἄθροισμα διαφόρων κλιμακωτῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι χωροῦν ταυτοχρόνως



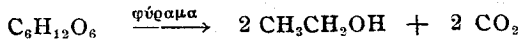
Ἡ σαπωνοποίησις τοῦ ἑστέρου τοῦ ἠλεκτρικοῦ ὀξέος,



ἀπλοῦν κατ' ἀρχὴν φαινόμενον, ὡς ἡ καῦσις τοῦ σακχάρου



ἢ ἡ ζύμωσις αὐτοῦ

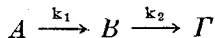


χωροῦν εἰς τὴν πραγματικότητα κατὰ στάδια.

Αἱ κλιμακωταὶ ἀντιδράσεις ὑποκρύπτουν μίαν ἀλληλουχίαν ἀντιδράσεων πρὸς ἐνδιάμεσα προϊόντα, περὶ τῶν ὁποίων οὐδὲν ἀναφέρει ἡ γενικὴ χημικὴ ἐξίσωσις. Ἡ παρακολούθησις τῆς κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως δύναται νὰ ὀδηγήσῃ πολλάκις εἰς τὴν ἀνακάλυψιν καὶ σπουδὴν τῶν ἐνδιαμέσων αὐτῶν σταδίων.

Ἡ ταχύτης ἑνὸς χημικοῦ φαινομένου, τὸ ὁποῖον περικλείει κλιμακωτὰς ἀντιδράσεις, ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς μερικῆς ἐκείνης ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία χωρεῖ βραδύτερον ὄλων τῶν ἄλλων. Αὕτῃ ἀκριβῶς καθορίζει τὴν τάξιν τῆς ὅλης ἀντιδράσεως, ἐφ' ὅσον αἱ ταχύτητες τῶν ὑπολοίπων εἶναι σχετικῶς πρὸς αὐτὴν πολὺ μεγάλαι, ἄλλως ἐπηρεάζει κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥτιον τὴν τάξιν τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ μοθηματικὴ ἀνάλυσις τῶν κλιμακωτῶν ἀντιδράσεων εἶναι πολύπλοκος, καὶ ἀναφέρεται εἰς εἰδικὰ συγγράμματα Κινητικῆς τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ἀπλουστάτη περίπτωσις κλιμακωτῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ ἀποτελουμένη ἐκ δύο μονομοριακῶν :



Ἡ εὔρεσις τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ τοῦ  $\Gamma$  ἐκ τοῦ  $A$  προϋποθέτει τὴν γνῶσιν τῆς ταχύτητος σχηματισμοῦ τοῦ  $B$  ἐκ τοῦ  $A$ . Ἡ ταχύτης μεταβολῆς τοῦ  $A$  πρὸς  $B$  εἶναι :

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)$$

ἢ δὲ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ  $\Gamma$  ἐκ τοῦ  $B$  εἶναι :

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_2(x-\gamma)$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ  $A$  εἰς χρόνον  $t$  εὔρισκονται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως

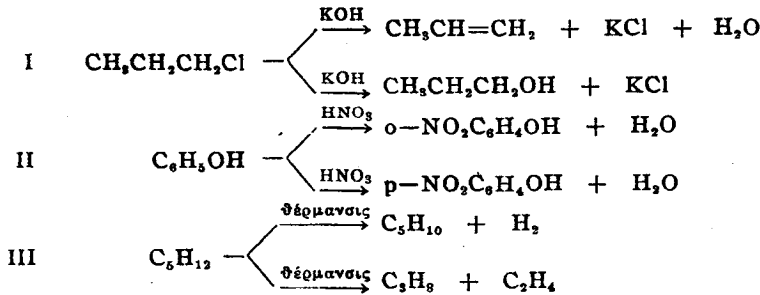


24δ,  $(a_0 - x) = a_0 e^{-kt}$ , τοῦ δὲ  $\Gamma$  δι' ὑποκαταστάσεως τῆς εὐρεθείσης τιμῆς τοῦ  $x$  εἰς τὴν προηγουμένην ἐξίσωσιν, ὁπότε :

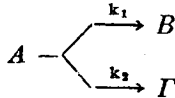
$$y = 2 (a_0 - e^{-k_1 t}) - (a_0 - e^{-k_1 t})$$

Ἐκ τοῦ παραδείγματος τούτου καταφαίνεται, ὅτι ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ τελικοῦ προϊόντος  $\Gamma$  ἀκολουθεῖ πολύπλοκον πορείαν.

γ) **Πολύπλευροι ἀντιδράσεις.** Ἀποτελεῖ ἐπίσης σύνηθες φαινόμενον, ὅτι αἱ αὐτὰ ὀργανικαὶ οὐσίαι ἀντιδρῶν πρὸς περισσοτέρας τῆς μιᾶς κατευθύνσεως σχηματιζομένων ταυτοχρόνως διαφόρων προϊόντων π.χ.



Ἡ μαθηματικὴ ἀνάλυσις τῶν πολυπλεύρων ἀντιδράσεων εἶναι ἐπίσης πολύπλοκος. Εἰς τὴν ἀπλουστάτην περίπτωσιν δύο μονομοριακῶν ἀντιδράσεων



ἡ ταχύτης τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ  $B$  ἐκ τοῦ  $A$  εἶναι  $\frac{dy}{dt} = k_1 (a - x)$  τοῦ δὲ  $\Gamma$

εἶναι  $\frac{dz}{dt} = k_2 (a - x)$ . Ἡ ταχύτης μετασχηματισμοῦ τοῦ  $A$  ἰσοῦται ὡς ἐκ τούτου

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) \quad \eta$$

$$k_1 + k_2 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

Ἐπειδὴ αἱ σχετικαὶ ποσότητες τῶν  $B$  καὶ  $\Gamma$  εἰς χρόνον τινά εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς ταχύτητας σχηματισμοῦ των, προκύπτει ἡ σχέσις :

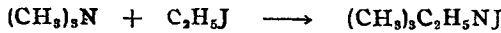
$$\frac{\text{Ποσὸν } B \text{ εἰς χρόνον } t}{\text{Ποσὸν } \Gamma \text{ εἰς χρόνον } t} = \frac{k_1 (a - x)}{k_2 (a - x)} = \frac{k_1}{k_2} = \text{Const.}$$

Ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως ταύτης ὑπολογίζονται αἱ τιμαὶ τῶν  $k_1$  καὶ  $k_2$ . Ὁ λόγος  $k_1/k_2$  εἶναι σταθερός, τὸ γεγονός δὲ τοῦτο εἶναι χαρακτηριστικὸν τῶν πολυπλεύρων ἀντιδράσεων καὶ χρησιμεύει διὰ τὴν διάκρισιν αὐτῶν ἀπὸ τὰς κλιμακωτάς. Οὕτω διὰ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς ὀλικῆς ταχύτητος τῆς μεταβολῆς τοῦ  $A$  καὶ τῶν ταχυτήτων τῶν ἐπὶ μέρους ἀντιδράσεων ἐρευνᾶται τελείως ἡ διάσπασις τοῦ  $A$  πρὸς  $B$  καὶ  $\Gamma$ .

Κατὰ τὴν ἀλληλοεπίδρασιν λοιπὸν τῶν ὀργανικῶν σωμάτων προκύπτουν γενικῶς διάφορα προϊόντα. ὁ σχηματισμὸς δὲ ὄλων αὐτῶν εἶναι δυνατὸς καὶ ἐξηγεῖται ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως. Ἡ σχετικὴ ταχύτης τῶν ἀλληλοσυναγωνιζο-

μένων αντιδράσεων ενδιαφέρει πολλάκις περισσότερο από την γνώσιν της χημικής ισορροπίας. Ἡ οὐσία ἢ σχηματιζομένη μετὰ μεγαλυτέρας ταχύτητος θὰ κυριαρχῆ εἰς τὴν ἀπόδοσιν. Σπουδάζοντες τὴν κινητικὴν μιᾶς ἀντιδράσεως καὶ μεταβάλλοντες τοὺς ὄρους τοὺς ἐπηρεάζοντας τὴν ταχύτητα (συγκέντρωσιν, πίεσιν, διαλυτικὰ μέσα καὶ ἰδίως θερμοκρασίαν ἢ καταλύτας), δυνάμεθα εἰς πολλὰς περιπτώσεις νὰ προωθῆσωμεν τὴν ἀντίδρασιν πρὸς τὴν ποθητὴν κατεύθυνσιν καὶ νὰ περιορίσωμεν κατὰ τὸ δυνατόν τὸν σχηματισμὸν ἀνεπιθυμητῶν ὑποπροϊόντων. Τὸ γεγονός τοῦτο ἔχει μεγαλυτέραν σημασίαν προκειμένου περι συνθετικῶν παρασκευῶν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα.

**Ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.** Ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων τῶν διεξαγομένων ἐντὸς διαλυτικοῦ τινος μέσου ἐπηρεάζεται, ὡς ἡ πείρα ἀπέδειξεν, ἐκ τῆς φύσεως τοῦ διαλυτικοῦ τούτου μέσου. Ὁ διαλύτης δὲν ὑπεισέρχεται εἰς τὴν στοιχειομετρικὴν ἐξίσωσιν τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἡ ποσότης αὐτοῦ παραμένει ἡ ἴδια καὶ μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου θὰ ἡδύνατο νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς κατάλυσις (παράβαλε κατωτέρω). Μία ὅμως τυπικὴ διαφορὰ μετὰξὺ διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἑνὸς κατ' ἐξοχὴν καταλύτου συνίσταται εἰς τοῦτο, ὅτι τὸ διαλυτικὸν μέσον ἀντιπροσωπεύεται εἰς τὴν ἀντίδρασιν μὲ μεγάλας ποσότητας. Παραβολὴ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν ἀέριον φάσιν πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς αὐτῆς ἀντιδράσεως διεξαγομένης ὅμως ἐντὸς διαλυτικοῦ τινος μέσου θὰ ἐπέτρεπε ποσοτικὴν ἔκφρασιν τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος ἐκ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Αἱ ἀντιδράσεις ὅμως αἱ δυνάμεναι νὰ διεξαχθοῦν τόσον εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ὅσον καὶ ἐντὸς διαλυτικοῦ μέσου εἶναι πολὺ σπάνια. Ὡς ἐκ τούτου μετρεῖται ἀπλῶς ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς διάφορα διαλυτικὰ μέσα. Χωρὶς νὰ εἰσελθῶμεν εἰς θεωρητικὰ παρατηρήσεις δίδομεν κατωτέρω ἓν παράδειγμα διμοριακῆς ἀντιδράσεως



εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἐπίδρασις τοῦ διαλυτικοῦ μέσου εἶναι ἐξαιρετικῶς μεγάλη. Ὁ πῖναξ 10 περιέχει τὰς σταθερὰς τῆς ἀντιδράσεως δευτέρας τάξεως διεξαγομένης εἰς

διάφορα διαλυτικὰ μέσα.

ΠΙΝΑΞ 10 (κατὰ Bell)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ ΜΕΤΑΞΥ  $C_2H_5J$  ΚΑΙ  $(CH_3)_3N$  Εἰς  $100^\circ C$

Διαλύτης	$10^5 k$
Ἐξάνιον	0,5
Κυκλοεξάνιον	1,0
Τουλουόλιον	25,3
Βενζόλιον	39,8
Διφαινυλομεθάνιον	64,0
Χλωροβενζόλιον	138,0
Βρωμοβενζόλιον	160,0
Ἰωδοβενζόλιον	265,0
Βενζονιτρίλιον	1125,0
Νιτροβενζόλιον	1383,0

Ἡ ἐκλογὴ καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου παίζει σπουδαῖον ῥόλον εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῆς Ὄργανικῆς Χημείας, αἱ ὁποῖαι συνήθως εἶναι δευτέρας τάξεως. Ὅταν λοιπὸν δίδεται ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος, πρέπει νὰ ἀναφέρεται καὶ τὸ διαλυτικὸν μέσον, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἔλαβε χώραν ἡ ἀντίδρασις.

Ἐξάρτησις τοῦ  $k$  ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καὶ ἡ σταθερὰ  $k$  ἐξαρτῶνται, ὡς ἄνω ἐλέχθη, ἀπὸ αὐτὴν ταύτην τὴν φύσιν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν. Πολὺ ἐνωρὶς ὁμως κατεδείχθη, ὅτι μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως ἔχει ἡ θερμοκρασία, εὐρέθη δὲ ἐμπειρικῶς ὅτι αὐξήσις αὐτῆς κατὰ  $10^\circ$  ἐπιφέρει αὐξήσιν τῆς ταχύτητος κατὰ 2—3 φορές, π.χ.  $k_{32,0}/k_{22,0} = 2$  ἕως 3. Ὡς ἐκ τούτου αἱ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι συνήθως χωροῦν βραδέως, ἐπιταχύνονται σχεδὸν πάντοτε διὰ καταλλήλου αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἀνακάλυψις καὶ ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ ψυκτήρος, τοῦ ἀπλουστάτου τούτου ὄργανου τοῦ χρησιμοποιουμένου πρὸ συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων καὶ ἐπαναφορᾶν τῶν εἰς τὸ δοχεῖον τῆς ἀντιδράσεως, εἶχε μεγάλην ἐπίδρασιν εἰς τὴν ἐξέλιξιν τῆς Ὄργανικῆς Χημείας.

Κατ' ἄρχὰς ἐγένετο προσπάθεια, ὅπως ἡ ἐπιτάχυνσις αὐτῆ τῆς ἀντιδράσεως θεωρηθῆ ὡς συνέπεια τῆς αὐξήσεως τῆς κινητικῆς ἐνεργείας τῶν μορίων, δηλαδὴ τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Ἀπεδείχθη ὁμως, ὅτι ἡ αὐξήσις τῆς ταχύτητος εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα ἐκείνης, ἡ ὁποία ὑπολογίζεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς αὐξήσεως τοῦ ἀριθμοῦ τῶν συγκρούσεων. Συμφώνως πρὸς τὴν κινητικὴν θεωρίαν ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς εἶναι ἐξαιρετικῶς μέγας. Θὰ ἔπρεπε λοιπὸν αἱ διμοριακαὶ ἀντιδράσεις νὰ χωροῦν μετὰ καταπληκτικῆς ταχύτητος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ὁμως δὲν συμβαίνει. Κάθε σύγκρουσις δὲν ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα χημικὴν ἀντίδρασιν.

Ὡς φυσικὸν συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω προκύπτει, ὅτι μόνον μόρια τινὰ ἐκ τῶν συγκρουομένων ἀντιδρῶν χημικῶς, τὰ μόρια δὲ ταῦτα ὀφείλουν νὰ ἔχουν ἀνωτέραν ἐνεργειακὴν στάθμην, νὰ εἶναι δηλαδὴ ἐνεργά. Αἱ ἰοντικαὶ ἀντιδράσεις, ὅπως π.χ. ἡ ἐξουδετέρωσις, χωροῦν σχεδὸν ἀκαριαίως, διότι τὰ ἰόντια ὡς ἐκ τῆς φύσεώς των εὐρίσκονται ἤδη εἰς ἐνεργὸν κατάστασιν. Ἡ ταχύτης λοιπὸν τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἐξαρτᾶται ἀπλῶς ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν, ἀλλ' ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἐνεργῶν μορίων τῶν καθ' ὅλα ἐτοίμων πρὸς ἀντίδρασιν (σελ. 27, 54). Τοῦτο καταδεικνύεται ἄλλως τε ἀπὸ αὐτὴν ταύτην τὴν ὑπαρξίν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων, αἱ ὁποῖαι ὡς γνωστὸν χωροῦν μὲ πεπερασμένην ταχύτητα. Ἐὰν ὅλα τὰ μόρια ἦσαν εἰς τὴν αὐτὴν ἐνεργειακὴν κατάστασιν θὰ ἔπρεπεν ἢ νὰ μὴ ἀντιδράσουν καθόλου ἢ νὰ ἀντιδράσουν ἀκαριαίως ὅλα ὁμοῦ.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀποδίδεται ἀκριβέστερον ὑπὸ τῆς σχέσεως τοῦ Arrhenius

$$k = s e^{-\Delta Q_e/RT} \quad (30)$$

ὅπου  $s$  καὶ  $\Delta Q_e$  εἶναι δύο σταθεραὶ ἐξαρτώμεναι ἀπὸ τὴν φύσιν τῆς ἀντιδράσεως. Αἱ σταθεραὶ αὗται καθιστοῦν σαφὲς ἀπὸ ποῖα ποσὰ εἰς τὴν πραγματικότητα ἐξαρτᾶται ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως. Εἰς τὴν σχέσιν ταύτην καταληγόμεν ὡς ἐξῆς.

Μεταξὺ τῶν ἐνεργῶν καὶ μὴ ἐνεργῶν μορίων ὑπάρχει μία ἐνεργειακὴ διαφορά, ἔστω  $\Delta Q_e$ . Μεταξὺ αὐτῶν ἀποκαθίσταται ἰσορροπία, ὅποτε :

$$\frac{(\text{ένεργά μόρια})}{(\text{μη ένεργά μόρια})} = K$$

ὅπου  $K$  εἶναι ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας ταύτης. Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἰσοχώρων ἀντιδράσεων (σελ. 33) ἡ ἐξάρτησις τοῦ  $K$  ἐκ τῆς θερμοκρασίας δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta Q_s}{RT^2} \quad (31)$$

Δι' ὀλοκληρώσεως λαμβάνομεν :

$$\ln K = \frac{-\Delta Q_s}{RT} + \ln a \quad (31a)$$

( $\ln a =$  σταθερὰ ὀλοκληρώσεως)

καὶ

$$K = a e^{-\Delta Q_s/RT}$$

Ἐπειδὴ ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος  $k$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἐνεργῶν μορίων θὰ εἶναι ἐπίσης ἀνάλογος πρὸς τὸ  $K$ . Μεταχειριζόμενοι λοιπὸν ἀντὶ τοῦ  $a$  μίαν ἄλλην σταθερὰν λαμβάνομεν :

$$k = s e^{-\Delta Q_s/RT} \quad (30)$$

Ἡ σταθερὰ  $\Delta Q_s$  σημαίνει τὴν ἐνέργειαν (θερμότητα) ἐνεργοποιήσεως. Ἐπειδὴ τὰ  $\Delta Q_s$  καὶ  $RT$  ἐκφράζονται εἰς τὰς αὐτὰς μονάδας, συνήθως εἰς cal, τὸ  $e^{-\Delta Q_s/RT}$  δὲν ἔχει διαστάσεις. Ὡς ἐκ τούτου ἡ σταθερὰ  $s$  ἔχει τὰς διαστάσεις τοῦ  $k$  καὶ παριστᾷ εἰς μίαν μονομοριακὴν π. χ. ἀντίδρασιν ἕνα ἀριθμὸν κατὰ δευτερόλεπτον. Ἡ σταθερὰ  $s$  περιέχει διάφορα ποσά, τὰ ὅποια σχετίζονται μὲ τὴν κινητικὴν θεωρίαν τῶν ἀερίων. Ἐξεταζομένη ἀπὸ ἀπόψεως φυσικῆς σημασίας ἡ σταθερὰ  $s$  παριστᾷ εἰς τὰς διμοριακὰς π.χ. ἀντιδράσεις κυρίως τὸν ἀριθμὸν τῶν συγκρούσεων κατὰ δευτερόλεπτον εἰς τὴν μονάδα τῆς συγκεντρώσεως, ἀλλὰ καὶ τὴν πιθανότητα τῆς συγκρούσεως τῶν δραστικῶν ὁμάδων τῶν μορίων τῶν ἱκανῶν διὰ χημικὴν ἀντίδρασιν (π.χ. τὴν πιθανότητα συγκρούσεως τοῦ ἀλκοολικοῦ ὑδροξυλίου μὲ τὸ καρβοξυλίον τοῦ ὀξέος κατὰ τὴν ἑστεροποίησιν). Ἡ τιμὴ αὐτῆς κυμαίνεται περὶ τὸν ἀριθμὸν  $10^{10}$ .

Εἰς τὰς μονομοριακὰς ἀντιδράσεις τὸ  $s$  ἔχει περίπου τὴν τιμὴν  $10^{10}$  καὶ παριστᾷ μεταξὺ ἄλλων τὴν πιθανότητα τῆς ἐνεργοποιήσεως τῶν μορίων, τὴν πιθανότητα τῆς κατευθύνσεως τῆς ἐνεργείας ταύτης εἰς τὸν ὑπὸ διάσπασιν χημικὸν δεσμὸν τοῦ μορίου κλπ. Ἡ περαιτέρω διερεύνησις τῆς σταθερᾶς  $s$  καθὼς καὶ ὁ ὑπολογισμὸς αὐτῆς ἀναφέρεται εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα Φυσικοχημείας. Ἐκ τῆς σχέσεως 30 καταφαίνεται, ὅτι μεγάλαι τιμαὶ τῆς σταθερᾶς  $s$  ἀντιστοιχοῦν εἰς μεγάλας ταχύτητας. Τὸ ἀντίστροφον συμβαίνει εἰς τὴν περιπτώσιν τῆς σταθερᾶς  $\Delta Q_s$ .

Ἐπειδὴ εἰς ὀλίγας μόνον ἀντιδράσεις, κυρίως εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, εἶναι δυνατὸς ὁ θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς  $s$ , ἡ τιμὴ τοῦ  $\Delta Q_s$  δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐπὶ τῇ βάσει μιᾶς καὶ μόνον τιμῆς τοῦ  $k$ , δηλαδὴ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως 30 ἢ τῆς λογαριθμικῆς αὐτῆς μορφῆς

$$\log k = \frac{-\Delta Q_s}{2,303 RT} + \text{σταθερὰ } \ln s \quad (30a)$$

Ὡς ἐκ τούτου μεταχειρίζομεθα τὴν ἐκ τοῦ τύπου 30 προκύπτουσαν διαφορικήν σχέσιν

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta Q_E}{RT^2} \quad (32)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ἀπαλείφεται ἡ σταθερὰ  $s$ . Ὁλοκληρώνοντες ταύτην μεταξὺ ὁρίων λαμβάνομεν

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta Q_E}{2,303R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Διὰ νὰ εὐρωμεν λοιπὸν τὴν μεταβολὴν τῆς σταθερᾶς  $k$  συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας, πρέπει νὰ γνωρίζωμεν τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως  $\Delta Q_E$ . Ὁ προσδιορισμὸς ταύτης διὰ θερμοδομέτρου δὲν εἶναι δυνατός, ἐπειδὴ τὰ ἐνεργὰ μόρια εἶναι ἐξαιρετικῶς βραχύβια. Ὡς ἐκ τούτου τὸ  $\Delta Q_E$  ὑπολογίζεται ἐκ γραφικῆς παραστάσεως. Ὡς ἡ ἐξίσωσις 30α δεικνύει, προκύπτει εὐθεῖα γραμμὴ, ὅταν ὡς ἄξονες συντεταγμένων ληφθοῦν  $1/T$  καὶ  $\log k$  (σχῆμα 8).

Π Ι Ν Α Κ Σ 11.

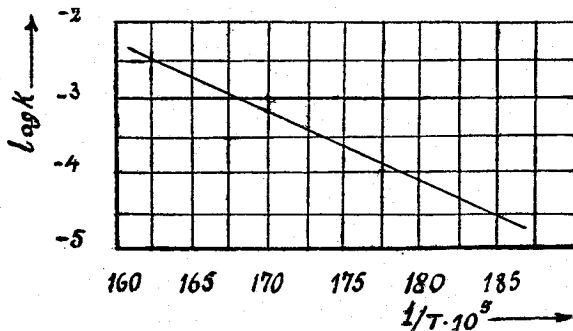
ΙΣΟΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΙΑΒΕΝΙΟΥ



$t^\circ$	$T$	$1/T$	$k \text{ sec}^{-1}$	$\log k$	Χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ
341	614	0,00163	$31,1 \cdot 10^{-4}$	-2,5072	3,5 min
321	594	0,00168	$9,9 \cdot 10^{-4}$	-3,0044	12 >
301	574	0,00174	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-3,5528	41 >
280	553	0,00181	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-4,1907	172 >
150	423		$15,5 \cdot 10^{-8}$		52 ἡμέραι
0	273		$11,9 \cdot 10^{-9}$		18 ἔτη

Ἡ κατωτέρω γραφικὴ παράστασις (σχῆμα 8) ἐκφράζει τὰ εἰς τὸν πίνακα 11 ἀναφερόμενα ἀποτελέσματα.

Ἡ θερμοτῆς ἐνεργοποιήσεως εὐρίσκεται ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως 30α ἥτοι διὰ πολλαπλασιασμοῦ τῆς κλίσεως τῆς εὐθείας ἐπὶ  $2,303R$ . Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν :



Σχῆμα 8.

$$\Delta Q_E = 9350 \times 2,303 \times 1,987 = 42800 \text{ cal. κατὰ Mol.}$$

\*Ἄν ἀντικαταστήσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ  $\Delta Q_E$  εἰς τὴν ἐξίσωσιν 30α, ἡ τιμὴ τῆς



Είναι φανερόν, ὅτι τὸ αὐτὸ ποσὸν  $\Delta Q_e'$  ἐκλύεται κατὰ τὴν πρώτην ἀντίδρασιν  $B \longrightarrow \Gamma$ . Ὁ διὰ τοῦ θερμοδομέτρου προσδιοριζόμενός τόνος τῆς ἀντιδράσεως  $\Delta Q$  ἰσοῦται λοιπὸν μὲ τὴν διαφορὰν τῶν θερμοτήτων ἐνεργοποιήσεως τῶν δύο κατευθύνσεων :

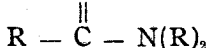
$$\Delta Q = \Delta Q_e - \Delta Q_e'$$

Συνήθως ἢ κατὰ τὸ στάδιον  $B \longrightarrow \Gamma$  ἐκλυομένη θερμοτῆς  $\Delta Q_e'$  εἶναι μεγαλύτερα τῆς κατὰ τὸ στάδιον  $A \longrightarrow B$  ἀπορροφουμένης  $\Delta Q_e$ , ὅποτε ἡ γενικὴ ἀντίδρασις  $A \longrightarrow \Gamma$  χωρεῖ ἐξωθέρμως. Ὅταν  $\Delta Q_e > \Delta Q_e'$  ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος.

Ἡ διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τῶν μορίων ἀπαιτουμένη ἐνέργεια  $\Delta Q_e$  εἶναι ὁ κύριος συντελεστὴς τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Ὅσον μεγαλύτερον  $\Delta Q_e$  ἀπαιτεῖται εἰς μίαν ἀντίδρασιν, τόσον μικρότερα εἶναι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς διδομένην θερμοκρασίαν, ὡς ἄλλως τε δεικνύει ἡ σχέσις 30.

Ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως  $\Delta Q$  δὲν ἔχει καμμίαν σημασίαν διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Πάντως εἰς τὰς ἐνδοθέρμους ἀντιδράσεις ἢ θερμοτῆς ἐνεργοποιήσεως πρέπει νὰ εἶναι τοῦλάχιστον ἴση πρὸς τὸν τόνον τῆς ἐνδοθέρμου ταύτης ἀντιδράσεως, δύναται ὅμως νὰ εἶναι καὶ μεγαλύτερα τούτου.

**Ταχύτης ἀντιδράσεως καὶ χημικὴ σύνταξις.** Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται, ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, καὶ ἐκ τῆς φύσεως τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων, δηλαδὴ ἐκ τῆς χημικῆς αὐτῶν συντάξεως. Γνωρίζομεν ἐκ πείρας, ὅτι ὠρισμένα χημικὰ οὐσίαι κατ' ἀντίθεσιν πρὸς ἄλλα σώματα δὲν ἀντιδροῦν εὐκόλως μὲ ἄλλας οὐσίας. Οἱ ἀρωματικοὶ ὑδρογονάνθρακες π.χ. νιτροῦνται καὶ σουλφῶνονται εὐχερῶς οὐχὶ ὅμως καὶ αἱ παραφίνας. Ὁ δεσμὸς μεταξὺ ἀζώτου καὶ ἀνθρακος εἰς τὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις τοῦ τύπου  $(R)_3C - N(R)_2$  δὲν λύεται εὐκόλως. Ὁρισμένη μεταβολὴ τῆς συντάξεως πλησίον τοῦ δεσμοῦ



τούτου π.χ.

ἐπιφέρει τὸ ἀντίθετον ἀποτέλεσμα. Ἀκόμη ἀπλῆ μεταβολὴ τῆς συντάξεως εἰς σημεῖα τοῦ μορίου ἀπέχοντα κατὰ πολὺ ἀπὸ τὸ μέρος ἐκεῖνο τοῦ μορίου, τὸ ὁποῖον πρόκειται νὰ ὑποστῇ χημικὴν ἀλλοίωσιν, ἐπιδρᾷ σημαντικῶς ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ὑδρολύσις π.χ. τοῦ βενζυλοχλωριδίου πρὸς βενζυλαλδεύδην καὶ ὑδροχλωρίον  $C_6H_5CHCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 2HCl$  χωρεῖ ἐντὸς 50 % ὑδατικοῦ διαλύματος ἀλκοόλης ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως (σελ. 45) λόγῳ τῆς μεγάλης περισεείας τοῦ ὕδατος, εὐρέθη δὲ ὅτι ὁ χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ εἰς 25° εἶναι 2 sec. Ἀντικατάστασις πυρηνικῶν ὑδρογόνων τοῦ  $C_6H_5CHCl_2$  μὲ διάφορα στοιχεῖα ἢ ρίζας ἐπιφέρει τὰς ἐξῆς μεταβολὰς εἰς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως :

$C_6H_5CHCl_2$	χρόνος ὑποδιπλασιασμοῦ	2	sec.
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCl <sub>2</sub>	>	>	97
2, 5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	>	>	2563
2, 3, 6-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	>	>	123600
3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCl <sub>2</sub>	>	>	0,3
2, 4, 6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	>	>	0,0025

“Ολαί αἱ τυπικαί ὀργανικαί χημικαί ἀντιδράσεις ἀποτελοῦν παραδείγματα ἀλληλεξαρτήσεως μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ ταχύτητος ἀντιδράσεως. Οἱ πεπειραμένοι χημικοὶ εἶναι πολλάκις εἰς θέσιν νὰ διαισθανθοῦν κατὰ πόσον εἶναι πρακτικῶς δυνατὸν νὰ γίνῃ μία θερμοδυναμικῶς ἐπιτροπεομένη ἀντίδρασις καὶ νὰ κάμουν **ποιοτικὰς** προβλέψεις διὰ τὴν ἐπίδρασιν ὀρισμένων μεταβολῶν τῆς χημικῆς συντάξεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Περαιτέρω οἱ χημικοὶ, χρησιμοποιοῦντες συμπεράσματα τῆς νεωτέρας Φυσικῆς, εἶναι συνήθως εἰς θέσιν νὰ δώσουν μίαν ἐξήγησιν διὰ τὴν αὔξησιν ἢ ἐλάττωσιν ταύτην τῆς ταχύτητος ὀρισμένων ἀντιδράσεων. Τὸ πρόβλημα ὁμως τῆς εὐρέσεως **ποσοτικῶν** σχέσεων μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ ταχύτητος ἀντιδράσεως δὲν ἔχει κἄν ἀκόμη εἰσελθεῖ εἰς τὸ στάδιον τῆς λύσεώς του. Ἡ λύσις του θὰ ἐσήμαινε ἀντικατάστασιν τῆς διαισθήσεως τοῦ πειραματιστοῦ δι’ ἐνὸς ὑπολογισμοῦ καὶ θὰ εἶχεν ὡς συνέπειαν ὀλιγότερον πειραματισμόν. Ὁ μέγας ἀριθμὸς τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἢ ἔλλειψις ἐπαρκῶν γνώσεων διὰ τὴν φύσιν τοῦ δεσμοῦ καὶ τὴν κατάστασιν τῶν ἀτόμων ἐντὸς τῶν μορίων, ἢ ἄγνοια τῶν μεταβολῶν, αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται διὰ τῆς προσεγγύσεως καὶ συγκρούσεως τῶν μορίων κλπ. καθιστοῦν ἐπὶ τοῦ παρόντος πολὺ δυσχερῆ τὴν ἐξακριβῶσιν ποσοτικῶν σχέσεων μεταξὺ συντάξεως καὶ ταχύτητος ἀντιδράσεως. Τούναντίον ἡ ἐπίδρασις τῆς συγκεντρώσεως καὶ τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος εἶναι **ποιοτικῶς** καὶ **ποσοτικῶς** ἢ αὐτὴ εἰς ὅλας τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ μελέτη τῆς ἐπίδρασεως ταύτης δὲν προσκρούει εἰς τόσον πολλὰς δυσχερείας.

#### 4. Κατάλυσις

Μία θερμοδυναμικῶς δυνατὴ ἀντίδρασις, ἀκόμη καὶ ἂν εὐνοεῖται ἀπὸ ἀπόψεως χημικῆς ἰσορροπίας, δὲν ἔχει ἐν τούτοις καμμίαν πρακτικὴν σημασίαν, ἐφ’ ὅσον δὲν χωρεῖ μὲ μεγάλην ταχύτητα. Δυνάμεθα βεβαίως ν’ αὐξήσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως διὰ προσφορᾶς θερμότητος, ἢ ἐφαρμογῆ ὁμως τοῦ μέτρου τούτου προσκρούει πολλάκις εἰς τὴν γνωστὴν εὐαισθησίαν τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐναντι ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν. Ὑπάρχουν ὁμως σώματα ὀνομαζόμενα **καταλύτες**, τὰ ὁποῖα ἐπιταχύνουν τὴν ἀντίδρασιν εἰς μέγαν βαθμὸν ἀκόμη καὶ εἰς συνήθεις θερμοκρασίας.

Ἡ δι’ αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας ἐπιτυγχανομένη σημαντικὴ ἐπιτάχυνσις τῆς ἀντιδράσεως εἶναι πολὺ μικρὰ συγκρινομένη μὲ τὴν αὔξησιν τῆς ταχύτητος, τὴν ὁποίαν ἐπιφέρουν οἱ καταλύτες. Ὡς ἐκ τούτου οἱ καταλύτες ἀποτελοῦν τὸ πλεόν οἰκονομικὸν καὶ ἥπιον μέσον ἐπιταχύνσεως μιᾶς ἀντιδράσεως. Ἐξ ἄλλου, ὅλα τὰ βιολογικὰ φαινόμενα εἶναι ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον μία ἀλληλουχία ὀργανικῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, ἢ καταπληκτικὴ ταχύτης τῶν ὁποίων ὀφείλεται πρακτικῶς ἐξ ὀλοκλήρου εἰς τὴν παρουσίαν ὀρισμένων καταλυτῶν ἐντὸς τοῦ ζωικοῦ καὶ φυτικοῦ κυττάρου. Ἡ καῦσις π.χ. τῶν σακχάρων πρὸς διοξειδίον τοῦ ἀνθρακος καὶ ὕδωρ ἐπιτελεῖται εἰς θερμοκρασίας πολλῶν ἑκατοντάδων βαθμῶν.

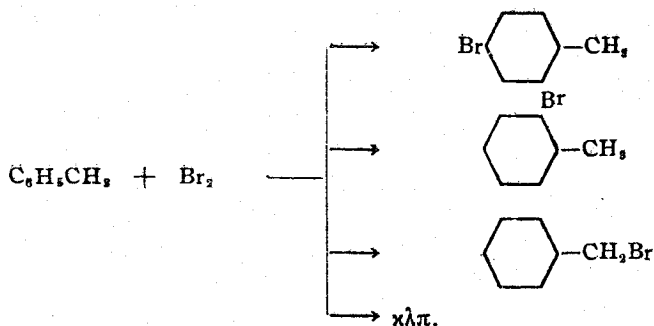


Τὸ ζωϊκὸν ὅμως κύτταρον, ἐφωδιασμένον μὲ εἰδικούς καταλύτας (φυράματα), ὀξειδώνει τὰ σάκχαρα πρὸς τὰ αὐτὰ προϊόντα μὲ καταπληκτικὴν ταχύτητα εἰς τοὺς 37°. Ἡ ταχεῖα ὑδρόλυσις τῶν λιπῶν καὶ ἐλαίων ἐπιτυγχάνεται τῇ ἐπιδράσει πυκνῶν καὶ ἰσχυρῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων. Ἐντὸς ὅμως τοῦ ζῶντος κυτάρου ἡ ὑδρόλυσις αὕτη ἐπιτελεῖται εἰς σχεδὸν οὐδέτερον διάλυμα.

**Καταλύται εἶναι οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι μεταβάλλουν τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως χωρὶς νὰ ἐμφανίζονται εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα αὐτῆς** Ὁ ὅρισμός αὐτὸς περιλαμβάνει ὄχι μόνον ἐπιτάχυνσιν ἀλλὰ καὶ ἐπιβράδυνσιν τῆς ἀντιδράσεως. Περισσότερον γνωστὸν εἶναι τὸ φαινόμενον τῆς θετικῆς καταλύσεως, κατὰ τὸ ὁποῖον αὐξάνεται ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως. Κατωτέρω, ἐφ' ὅσον δὲν γίνεται εἰδικὴ μνεία, θὰ ἔχωμεν πάντοτε ὑπ' ὄψιν θετικὴν κατάλυσιν.

Ἡ ταχύτης τῆς ἐστεροποιήσεως ὀργανικῶν ὀξέων εἶναι τόσο βραδεῖα (σελ. 47), ὥστε μόνον μετὰ παρέλευσιν πολλῶν μηνῶν ἀποκαθίσταται πρακτικῶς χημικὴ ἰσορροπία, ἐνῶ παρουσίᾳ  $H^+$ , δρώντων καταλυτικῶς, ἐλάχισται ὥραι ἀρκοῦν πρὸς τοῦτο. Ἀφ' ἑτέρου, ὑπάρχουν πλεῖστα χημικὰ συστήματα ( $C+O_2$ ,  $2H_2+O_2$ ,  $C_2H_5OH+O_2$ ,  $CH\equiv CH+H_2O$  κλπ), τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται εἰς κατάστασιν ψευδοἰσορροπίας, φαίνονται δηλ. ὡς μὴ ἀντιδρώντα, ἂν καὶ ἡ ἀντίδρασις θερμοδυναμικῶς εἶναι δυνατὴ. Εἰς μερικὰς ἐκ τῶν περιπτώσεων τούτων, π.χ.  $C+O_2$  ἢ  $2H_2+O_2$ , αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἐπιφέρει ἐντὸς ἐλαχίστου χρονικοῦ διαστήματος τὴν ἔνωσιν αὐτῶν καὶ τὸν σχηματισμὸν  $CO_2$  ἢ  $H_2O$ . Τὰ περισσότερα ὅμως τῶν τοιούτων συστημάτων φέρονται πρακτικῶς πρὸς ἀντίδρασιν μόνον παρουσίᾳ καταλυτῶν καὶ μάλιστα πολλάκις εἰς συνήθεις θερμοκρασίας. Φαινομενολογικῶς ἐξεταζομένη ἡ κατάλυσις ἐμφανίζεται ὡς δημιουργοῦσα ἀντιδράσεις, συμφώνως ὅμως πρὸς τὰ θερμοδυναμικὰ δεδομένα ὀφείλομεν νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι εἰς τὴν πραγματικότητα τὰ ἐν ψευδοἰσορροπίᾳ εὐρίσκόμενα συστήματα χωροῦν πρὸς τὸν σχηματισμὸν τῶν τελικῶν προϊόντων (κατάστασις ἰσορροπίας) ἔστω καὶ μὲ μίαν ἐξόχως μικρὰν ταχύτητα, ἡ ὁποία ὅμως δὲν ὑποπίπτει εἰς τὴν ἀντίληψίν μας. Ὁ καταλύτης λοιπὸν δὲν δύναται νὰ δημιουργήσῃ μίαν ἀντίδρασιν, ἀλλὰ ἐπιταχύνει μίαν ὑφισταμένην καὶ μὲ πολὺ μικρὰν ταχύτητα χωροῦσαν ἀντίδρασιν.

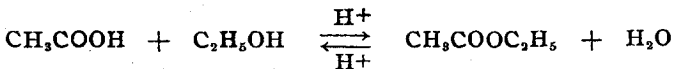
Ὑπάρχουν περαιτέρω πολλὰ χημικὰ συστήματα, ἰδίως ὀργανικῆς φύσεως, τὰ ὁποῖα ἀντιδροῦν πρὸς διαφόρους κατευθύνσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι ὅλαι θερμοδυναμικῶς δυναταί :



Μία (ἢ καὶ περισσότεραι) ἐκ τῶν κατευθύνσεων τούτων δύνανται ἐν σχέσει πρὸς τὰς ἄλλας νὰ χωρῆ μετὰ πολὺ μικρᾶς ταχύτητος μὴ ὑποπιπτούσης εἰς τὴν ἀντίληψίν μας, οὕτως ὥστε αὐξήσεις τῆς ταχύτητος τῆς κατευθύνσεως ταύτης ὑπὸ εἰδικοῦ καταλύτου ἐμφανίζει αὐτὸν ὡς δημιουργοῦντα νέαν κατεύθυνσιν. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὁ καταλύτης καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐπιταχύνει μίαν προϋπάρχουσαν μικρὰν ταχύτητα.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται, ὅτι ὁ καταλύτης δὲν δύναται νὰ μεταβάλῃ τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας, ἀλλ' ἀπλῶς ἐλαττώνει τὸ χρονικὸν διάστημα, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς ἐπίτευξίν της. Τὸ ἀντίθετον θ' ἀντέβαινε πρὸς τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα.

Εἰς τὰς ἀμφιδρόμους λοιπὸν ἀντιδράσεις καὶ εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὁ καταλύτης ἐπιταχύνει ἐξ ἴσου τὰς ἀντιστρόφους πορείας :



Ὡς γνωστὸν, μεταβολαὶ πιέσεως καὶ συγκεντρώσεως δὲν ἐπιδρῶν ἐξ ἴσου ἐπὶ τῶν ταχυτήτων ἀμφοτέρων τῶν κατευθύνσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀλλοιώνουν τὴν σύστασιν τοῦ μίγματος εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, ἐνῶ βεβαίως ἡ σταθερὰ *K* δὲν μεταβάλλεται (σελ. 29). Περαιτέρω, μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας ἀλλοιώνει αὐτὴν ταύτην τὴν θέσιν τῆς χημικῆς ἰσορροπίας (σελ. 33).

Ἡ πλέον χαρακτηριστικὴ ἰδιότης τοῦ καταλύτου εἶναι, ὅτι ἔχει τὴν ἴδιαν χημικὴν σύστασιν κατὰ τὴν ἀρχὴν καὶ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως καὶ ὅτι ἡ ποσότης αὐτοῦ παραμένει σταθερά. Μὲ ἄλλους λόγους ἀκόμη καὶ ἐλάχιστα ἴχνη καταλύτου δύνανται νὰ ἐπιταχύνουν τὴν ἀλληλεπίδρασιν πολὺ μεγάλων ποσοτήτων ἀντιδρῶντων σωμάτων. Τοῦτο ἰσχύει ἀπολύτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδεώδους καταλύσεως. Συνήθως ἡ καταλυτικὴ δρασὶς μιᾶς οὐσίας ὑφίσταται κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον σοβαρὰν μείωσιν λόγῳ διαφορῶν αἰτίων, π.χ. λόγῳ ἀλλοιώσεως τῆς φυσικῆς του καταστάσεως, λόγῳ ἐμφανίσεως κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σωμάτων ἀναστελλόντων τὴν δρασὶν αὐτοῦ κλπ. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ὁ καταλύτης ἀνανεώνεται. Εἶναι ἄλλωστε ἀπὸ πολλοῦ γνωστὸν, ὅτι ἴχνη διαφορῶν οὐσιῶν ἀρκοῦν διὰ τὴν ἀναστολὴν τῆς δρασέως καταλύτου τινός (δηλητηρίασις καταλύτου, ἀρνητικὴ κατάλυσις). Τὸ ὑδροκυάνιον π.χ. εἰς συγκέντρωσιν  $1,4 \cdot 10^{-5}$  ἀναστέλλει τελείως τὴν καταλυτικὴν δρασὶν τοῦ σπογγώδους λευκοχρῶσου ἢ τοῦ φυράματος καταλάση τοῦ καταλύοντος τὴν ἀντίδρασιν :

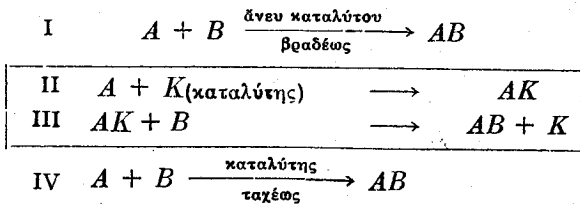


Πολλάκις περὶ τὸ τέλος τῆς ἀντιδράσεως ὁ καταλύτης ἐμφανίζεται εἰς διαφορὸν τῆς ἀρχικῆς φυσικῆν κατάστασιν (ὁ κρυσταλλικὸς π.χ. πυρολουσίτης μεταβάλλεται εἰς λεπτοτάτην κόκκιν), χωρὶς βεβαίως ἡ συνοδεύουσα τὴν ἀλλοίωσιν τῆς φυσικῆς καταστάσεως ἐλαχίστη ἐνεργειακὴ μεταβολὴ νὰ ἔχη ἐπίδρασιν τινὰ ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως.

Μία ἐξήγησις διὰ τὴν ἐπιτάχυνσιν τῶν ἀντιδράσεων παρουσίᾳ καταλυτῶν ἔχει ὡς βᾶσιν τὴν σχέσιν 30. Συμφώνως πρὸς αὐτήν, οἱ δύο κύριοι συντελεστοὶ οἱ ἐπηρεάζοντες τὴν ταχύτητα μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι αἱ σταθεραὶ *s* καὶ

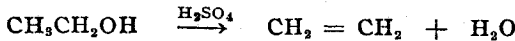
$\Delta Q_e$ . Μία αύξομείωσις τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς  $s$  δὲν ἔχει τόσον μεγάλην ἐπίδρασιν, ὅσον μία μεταβολὴ τῆς εἰς τὸν ἐκθέτην εὐρισκομένης ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως  $\Delta Q_e$ . Ἐλάττωσις τῆς τιμῆς αὐτῆς θὰ ἔχη ὡς συνέπειαν μεγάλην αὔξησιν τῆς ταχύτητος. Μικρότερον  $\Delta Q_e$  ἀντιστοιχεῖ εἰς μεγαλύτεραν πιθανότητα, ὅτι περισσότερα μόρια ἔχουν ἤδη τὴν ἀπαιτουμένην ἐνεργεῖαν πρὸς ἀντίδρασιν, ὅτι δηλαδὴ περισσότερα μόρια εἶναι ἐνεργά. Μία χημικὴ ἀντίδρασις ἀρχίζει πρακτικῶς, ὅταν τὸ ἀντιδρῶν σύστημα ὑπερβῇ ἐν «ὄρος ἐνεργείας» ὕψους  $\Delta Q_e$ , τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ σημεῖον  $B$  τοῦ σχήματος 9. Ὁ ὅλος τοῦ καταλύτου συνίσταται συνήθως εἰς τὴν ἐπίτευξιν τῆς ἀντιδράσεως μὲ μικροτέραν θερμότητα ἐνεργοποιήσεως. Ὁ καταλύτης ὁδηγεῖ τρόπον τινά τὸ ἀντιδρῶν σύστημα πρὸς τὸ τέρμα  $\Gamma$  διὰ μιᾶς διόδου καὶ ἀπαλλάσσει αὐτὸ τῆς ὑποχρέωσεως  $\nu$  ἀνέλθῃ ὅλον τὸ ὕψος  $B$  τοῦ «ὄρους τῆς ἐνεργείας».

Συνήθως ἡ διόδος αὐτὴ συνίσταται εἰς ἔνωσιν καταλύτου μετὰ τοῦ ἀντιδρῶντος σώματος σχηματιζομένης ὑπὸ κατανάλωσιν μικροτέρου ποσοῦ ἐνεργείας μιᾶς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως, ἡ ὁποία ἀκολούθως μετατρέπεται ταχέως εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἐλευθερουμένου συγχρόνως τοῦ καταλύτου. Οὕτω ὁ καταλύτης δύναται νὰ δράσῃ ἔκ νέου. Ἡ ἐπιτάχυνσις τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν προϋποθέτει, ὅτι αἱ μερικαὶ ἐνδιαμέσοι ἀντιδράσεις χωροῦν ταχύτερον τῆς ἄνευ καταλύτου χωρούσης ἀντιδράσεως:

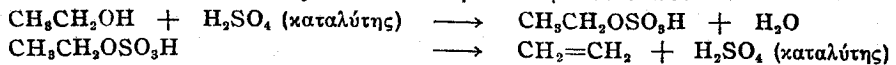


Ἡ ἐμφάνισις τῆς νέας καὶ μάλιστα μεγαλύτερας αὐτῆς ταχύτητος ἐξηγεῖται διὰ τῆς παρεμβολῆς τῶν νέων τούτων ἐνδιαμέσων ἀντιδράσεων. Ὁ καταλύτης εἰς τὴν πραγματικότητα δὲν αὐξάνει τὴν παλαιὰν ταχύτητα I, ἀλλὰ δημιουργεῖ μιάν νέαν πορείαν τῆς ἀντιδράσεως (II καὶ III), διὰ τῆς ὁποίας ἐπιτυγχάνεται μεγαλύτερα ταχύτης (IV). Ὁ καταλύτης λοιπὸν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν, περὶ τὸ τέλος ὅμως αὐτῆς ἐξέρχεται χημικῶς ἀναλλοιώτως.

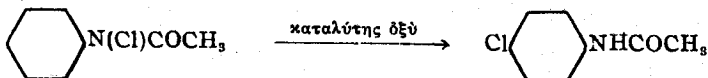
Παράδειγμα καταλύσεως τοῦ εἴδους τούτου εἶναι ἡ γνωστὴ ἀντίδρασις



ὅπου τὸ ἀλκυλοθεικὸν ὀξὺ ἀποτελεῖ τὴν ἐνδιαμέσον ἔνωσιν:



\* Ἄλλο παράδειγμα εἶναι ἡ ἰσομερίωσις τοῦ N-χλωρακετανιλιδίου πρὸς p-χλωρακετανιλίδιον



Χημικῶς καθαρὸν N-χλωρακετανιλίδιον ἀπουσία καταλύτου δὲν ἰσομεριοῦται,



νεργά σώματα υφίσταται ήδη στάσιμος κατάστασις). Εἰς τὴν στάσιμον κατάστασιν ἑκάστη τῶν μερικῶν αὐτῶν ταχυτήτων  $\tau_1 - \tau_2$  καὶ  $\tau_2$  ἐξισοῦται μὲ τὴν ὀλικὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow B$

$$k_1 C_A C_X - k_2 C_{AX} = k_3 C_{AX}$$

Ἡ ὀλικὴ ποσότης τοῦ καταλύτου  $X$  ἀποτελεῖται ἀπὸ τὴν μετὰ τοῦ  $A$  ἠνωμένην  $C_{AX}$  καὶ τὴν ἐλευθέραν  $C_X$ , ἥτοι :

$$C_X' = C_X + C_{AX} \quad \text{καὶ} \quad C_X = C_X' - C_{AX}$$

ὁπότε ἡ ἄνω ἐξίσωσις γίνεται :

$$k_1 C_A (C_X' - C_{AX}) - k_2 C_{AX} = k_3 C_{AX}$$

Ἐπειδὴ τὸ  $C_{AX}$  εἶναι ἐλάχιστον, δύναται νὰ παραλειφθῇ ἀπὸ τῆν ἐξίσωσιν

$$C_X = C_X' - C_{AX} \quad \text{ὁπότε} \quad C_X' = C_X$$

καὶ 
$$C_{AX} = \frac{k_1 C_A C_X}{k_3 + k_2}$$

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι 
$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_{AX} = \frac{k_3 k_1 C_A C_X}{k_3 + k_2} \quad (33)$$

γενικῶς δὲ 
$$\frac{dC_B}{dt} = k C_A C_X \quad (33a)$$

Ἡ τελευταία αὕτῃ γενικὴ ἐξίσωσις ἐκφράζει τὸ σπουδαῖον συμπέρασμα, ὅτι ἡ ταχύτης τῆς καταλυομένης ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow B$  εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ καταλύτου (βεβαίως καὶ τοῦ ὑποστρώματος). Κατὰ τὴν πειραματικὴν παρακολούθησιν τῆς κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow B$  προσδιορίζεται γενικῶς ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος  $k$ , ἡ ὁποία ἀριστῶ ἀπλῶς τὴν ἀναλογίαν μεταξὺ συγκεντρώσεως καταλύτου καὶ ὑποστρώματος, χωρὶς νὰ ἐμφανίζονται αἱ τιμαὶ τῶν ἐπὶ μέρους σταθερῶν  $k_1, k_2, k_3$ . Αἱ τελευταῖαι αὗται σταθεραὶ καθορίζουν τὴν σταθερότητα τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως.

Τὰ  $k_1, k_2, k_3$  δύναται νὰ λάβουν διαφόρους τιμὰς. Ἐνδιαφέρον παρουσιάζουν αἱ ἐξῆς δύο ἄκραι περιπτώσεις :

1)  $k_3 \gg k_2$ . Ἡ ἐνδιάμεσος ἐνωσις  $AX$  ἀποσυντίθεται τόσον πολὺ βραδέως πρὸς  $A + X$ , ὥστε τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀκολουθεῖ ἀμέσως ἡ διάσπασις αὐτῆς πρὸς  $B + X$ . Ἡ εἰς πολὺ μικρὰν συγκέντρωσιν εὐρισκομένη ἀσταθῆς ἐνωσις  $AX$  ὀνομάζεται ἐνδιάμεσος ἐνωσις van t'Hoff. Ἀπαλείφοντες λοιπὸν εἰς τὴν σχέσιν 33 τὸ  $k_3$  ὡς πολὺ μικρὸν ἔναντι τοῦ  $k_2$  καὶ ἀπλοποιοῦντες λαμβάνομεν :

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_X \quad (34)$$

ἥτοι εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ  $AX$  ὡς βραδύτερα καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow B$ .

2)  $k_2 \gg k_3$ . Ἡ ἐνδιάμεσος ἐνωσις, ὀνομαζομένη ἐνωσις Arrhenius, διασπᾶται τόσον πολὺ βραδέως πρὸς τὸ τελικὸν προῖτον ( $AX \longrightarrow B + X$ ), ὥστε δὲν διαταράσσεται οὐσιωδῶς ἡ ἰσορροπία  $A + X \rightleftharpoons AX$ . Ἀπαλείφοντες λοιπὸν ἐκ

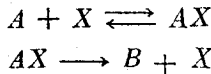
τοῦ τύπου 33 τὸν προσθετέον  $k_3$  καὶ θέτοντες ἀντὶ  $\frac{k_1}{k_2} = K$  (σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας) λαμβάνομεν :

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 K C_A C_X$$

ἦτοι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ταχύτης τῆς διασπάσεως τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως πρὸς τὸ τελικὸν προϊόν ( $AX \rightarrow B + X$ ) ὡς βραδυτέρα καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως  $A \rightarrow B$ .

Αἱ ἄνω ἐξισώσεις παρήχθησαν ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι τὸ  $C_{AX}$  λόγῳ τῆς ἀσταθείας τοῦ  $AX$  εἶναι ἐλάχιστον συγκρινόμενον μὲ τὰ  $C_A$  καὶ  $C_X$  (σελ. 59). Ἡ πείρα ὁμως ἀπέδειξεν, ὅτι ἀκόμη καὶ πολὺ σταθεραὶ ἐνδιάμεσοι ἐνώσεις τύπου Arrhenius ἐξυπηρετοῦν τὴν κατάλυσιν, ὁπότε τὸ  $C_{AX}$  δὲν ἀποτελεῖ πλέον ἀμελητέαν ποσότητα. Ἡ εἰδικὴ αὕτη περίπτωσις ἔχει κατὰ τοῦτο ἰδιαιτέραν σημασίαν, διότι ἀπαντᾷ συνήθως εἰς τὰς φυραματικὰς καταλύσεις. Ὡς ἐκ τούτου θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἰδιαιτέρως.

Ἐστω καὶ πάλιν ἡ ἀντίδρασις :



ὅπου 
$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_{AX}$$

Ἡ τιμὴ τοῦ  $C_{AX}$  εὐρίσκεται ἐκ τῆς σχέσεως :

$$\frac{C_{AX}}{C_A(C_X - C_{AX})} = K \text{ (σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας)}$$

καὶ 
$$C_{AX} = \frac{K C_A C_X}{1 + K C_A}$$

οὕτως ὥστε :

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_3 K C_A C_X}{1 + K C_A} \quad (36)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης συνάγεται, ὅτι ἡ οὕτω καταλυομένη μονομοριακὴ ἀντίδρασις δὲν εἶναι ἀπαραίτητον νὰ χωρῇ ἀκριβῶς ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως, διότι ἡ ταχύτης δὲν εἶναι εὐθέως ἀνάλογος πρὸς  $C_A$ . Τὸ  $C_A$  εὐρίσκεται καὶ ὡς προσθετέος εἰς τὸν παρανομαστήν.

Ἀναλόγως τῆς τιμῆς τοῦ  $K$  καὶ τοῦ  $C_A$  ἔχομεν καὶ ἐνταῦθα τὰς ἐξῆς δύο ἄκρας περιπτώσεις :

α) Ὄταν τὸ  $K C_A$  εἶναι ἔναντι τῆς μονάδος μέγαν, τότε ἀπολειφομένης τῆς μονάδος λαμβάνομεν :

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_X \quad (36a)$$

Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ λοιπὸν μὲ σταθερὰν ταχύτητα καὶ εἶναι μηδενικῆς τάξεως.

β) Ἀντιθέτως, ἐὰν τὸ  $K C_A$  εἶναι ἐν σχέσει μὲ τὴν μονάδα μικρὸν, τότε ἀπ-  
λείφεται τοῦτο καὶ

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 K C_A C_X \quad (36\beta)$$

Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ τότε ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως (ἐν σχέσει μὲ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ  $A$ ) τοῦ καταλύτου παραμένοντος κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σταθεροῦ.

Ἡ πειραματικῶς προσδιοριζομένη σταθερὰ τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως  $A \rightarrow B$  ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ γινόμενον  $k_3 K$ . Αἱ ἐπὶ μέρους τιμαὶ τοῦ  $k_3$  καὶ  $K$  δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν εὐκόλως δι' ἐξισώσεως δύο ὀλοκληρωμάτων τῆς σχέσεως 36 ἢ 36β μεταξὺ γειτονικῶν ὁρίων, ὁπότε εὐρίσκεται ὅτι :

$$K = \frac{T_2 \ln \frac{C_1}{C_2} - T_1 \ln \frac{C_3}{C_4}}{T_1 (C_3 - C_4) - T_2 (C_1 - C_2)} \quad \begin{array}{l} t_2 - t_1 = T_1 \text{ (χρόνος)} \\ t_4 - t_3 = T_2 \text{ (χρόνος)} \end{array}$$

Ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας  $K$  ἀποτελεῖ ἐν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ καταλύτου πρὸς τὸ ὑπόστρωμα. Ὡς ἐκ τούτου ἡ γνῶσις αὐτῆς εἶναι οὐσιώδης.

Ἡ καταλυομένη λοιπὸν μονομοριακὴ ἀντίδρασις δύναται νὰ λαμβάνῃ τὴν μηδενικὴν, πρώτην ἢ ἀκόμη καὶ ἐνδιάμεσόν τινα τάξιν ἀναλόγως τῶν συνθηκῶν, κυρίως ἀναλόγως τῆς ἐκάστοτε συγκεντρώσεως τοῦ ὑποστρώματος. Πράγματι τοῦτο παρατηρεῖται ἰδίως εἰς τὰς φουραματικὰς ἀντιδράσεις. Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν αὐτῶν σχέσεων ἀποδεικνύεται γενικῶς, ὅτι καταλυομένη ἀντίδρασις  $n$  τάξεως δύναται νὰ ἐμφανισθῇ κινητικῶς ἀπὸ 0 ἕως  $n$  τάξεως.

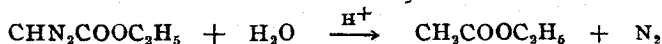
Ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὰς ὁποίας ἐμπλέκονται ταυτοχρόνως περισσότεροι τοῦ ἐνός, π.χ. δύο καταλύται. Ὁ δευτέρος καταλύτης δύναται νὰ ἔχῃ ἐπίδρασιν μόνον ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἀποσυνθέσεως τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως πρὸς τὰ τελικὰ προϊόντα, ὁπότε ἡ συγκέντρωσις τοῦ δευτέρου τούτου καταλύτου εἰσέρχεται εἰς τὴν ἐξισώσιν ἀπλῶς ὡς συντελεστής. Ἐὰν ὁμως ἀμφοτέροι οἱ καταλύται σχηματίζουν μετὰ τοῦ ὑποστρώματος κοινὸν ἐνδιάμεσον προϊόν (ὡς π.χ. εἰς τὴν κατάλυσιν τοῦ πολυστροφισμοῦ τοῦ σταφυλοσακχάρου διὰ  $H^+$  καὶ  $OH^-$ ), τότε τὸ φαινόμενον γίνεται πολυσύνθετον, ἢ δὲ κινητικὴ αὐτοῦ ἀναλύεται εἰς εἰδικὰ συγγράμματα τῆς Καταλύσεως.

Ὁξέα καὶ βάσεις ὡς καταλύται. Σημαντικὸς ἀριθμὸς ὀργανικῶν ἀντιδράσεων καταλύεται ὑπὸ ὀξέων καὶ βάσεων. Ἐστεροποίησης ὀξέων καὶ ὑδρόλυσις ἐστέρων, σχηματισμὸς ἀμιδίων καὶ ὑδρόλυσις νιτριλίων καὶ ἀμιδίων, ὑδρόλυσις γλυκοζιτῶν, πολυσακχαριτῶν, πεπτιδίων καὶ πρωτεϊνῶν, διάφοροι συμπυκνώσεις, ὡς π.χ. ἡ ἀλδολική, διασπάσεις, ὡς π.χ. ἡ διάσπασις τοῦ ἀκετοξικοῦ ὀξέος, πολυμερισμοί, ἰσομεριώσεις, ὡς π.χ. ἡ βενζιδινικὴ μεταθέσις, τὸ φαινόμενον τῆς ταυτομερείας κλπ. ἀποτελοῦν ὀλίγα μόνον παραδείγματα ἀντιδράσεων καταλυομένων ὑπὸ βάσεων καὶ ὀξέων.

Ἡ πειραματικὴ ἔρευνα ἀπέδειξεν, ὅτι ὑπάρχουν περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ καταλυτικὴ δράσις τῶν ὀξέων ἢ τῶν βάσεων εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν  $H^+$  ἢ  $OH^-$ . Κλασσικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ ὑδρόλυσις τοῦ καλαμοσακχάρου ἢ καλύτερον ἡ διάσπασις τοῦ διαζωτοξικοῦ ἐστέρος :

Π Ι Ν Α Ξ 12.

ΔΙΑΣΠΑΣΙΣ ΔΙΑΖΩΤΟΞΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΟΣ ΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



20°C,  $k$  = σταθ. ταχύτητος αντίδρασεως πρώτης τάξεως  $\text{min}^{-1}$

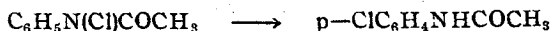
Καταλύτης	$10^4 C_{\text{H}^+}$	$10^4 k$	$k/C_{\text{H}^+}$
0,000909 <i>n</i> -HNO <sub>3</sub>	9,09	345	38,0
0,00182 <i>n</i> -HNO <sub>3</sub>	18,2	703	38,7
0,000364 <i>n</i> -πικρικό οξύ	3,64	140	38,3
0,0182 <i>n</i> -όξικόν οξύ	5,63	218	38,8

Είναι φανερόν, ότι ή ταχύτης τής διασπάσεως είναι ανάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν H<sup>+</sup>, πρῶγμα τὸ ὁποῖον ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα μίαν περίπου σταθερὰν τιμὴν τοῦ καταλυτικοῦ συντελεστοῦ ( $k/C_{\text{H}^+}$ ). Συμφώνως λοιπὸν πρὸς τὴν κλασσικὴν αὐτὴν ἄποψιν ή ταχύτης τής αντίδρασεως ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ἐπὶ μέρους ταχυτήτων :

$$\tau = \tau_{\text{H}^+} + \tau_{\text{OH}^-}$$

ὅπου  $\tau_{\text{H}^+}$  καὶ  $\tau_{\text{OH}^-}$  εἶναι αἱ εἰς τὰ H<sup>+</sup> καὶ OH<sup>-</sup> ὀφειλόμενα ταχύτητες. Ἐκάστη ἐξ αὐτῶν δύναται νὰ λάβῃ καὶ τὴν τιμὴν μηδέν, ὅταν βεβαίως ή ἀντίστοιχος συγκέντρωσις γίνῃ μηδέν.

Ὑπάρχουν ὁμως περιπτώσεις καὶ αὐταὶ εἶναι αἱ περισσότεραι, εἰς τὰς ὁποίας δὲν ὑφίσταται πλήρης ἀναλογία μεταξὺ  $C_{\text{H}^+}$  καὶ καταλυτικῆς δράσεως. Οὕτω κατὰ τὴν ἰσομερίωσιν :



εἰς διαλύματα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HBr, CH<sub>3</sub>COOH περιέχοντα τὴν αὐτὴν συγκέντρωσιν H<sup>+</sup> λαμβάνονται ἐντελῶς διάφοροι τιμαὶ τής σταθερᾶς  $k$ . Τὸ HBr π.χ. καταλύει τὴν ἄνω ἰσομερίωσιν 1000 φορὰς ταχύτερον παρὰ ἰσοδύναμος ποσότης HCl τής αὐτῆς συγκεντρώσεως H<sup>+</sup>. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι τὸ HCl καὶ HBr λαμβάνουν μέρος εἰς τὴν κατάλυσιν, χωρὶς ὁμως νὰ διασαφηνίζεταί ὑπὸ ποίαν μορφήν (HCl ἢ H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>).

Σαφέστερα ἀποτελέσματα ἐλήφθησαν ἐκ τῆς μελέτης τῆς κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων τῶν καταλυομένων ὑπὸ ασθενῶν ὀξέων. Εὐρέθη, ὅτι εἰς πολλὰς ἀντιδράσεις ή κατάλυσις ὀφείλεται εἰς τὸ H<sup>+</sup> καὶ εἰς τὸ μὴ ἐν διαστάσει εὐρισκόμενον ὀξύ (δυναδικὴ θεωρία).

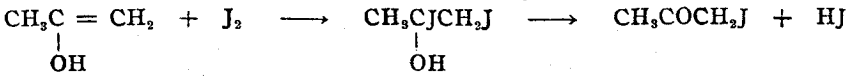
Ὁ πίναξ 13 περιέχει ἀποτελέσματα μετρήσεων τῆς κινητικῆς τῆς ἰωδιώσεως τῆς ἀκετόνης παρουσία ὀξέων ὡς καταλυτῶν. Ὅσον ἀφορᾷ τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων εὐρέθη πειραματικῶς, ὅτι ή ταχύτης τῆς ἰωδιώσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς μίαν συγκέντρωσιν καὶ μάλιστα πρὸς τὴν τῆς ἀκετόνης. Ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ λοιπὸν ὡς πρὸς τὴν ἀκετόνην ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ή ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως καθορίζεται ὑπὸ τῆς



ταχύτητος ένδομοριακῆς τινος μεταβολῆς τῆς ἀκετόνης π.χ. πολώσεως ἢ ἐνολοποιήσεως :



ἢ ὅποια χωρεῖ πολὺ βραδέως ἐν σχέσει μὲ τὰς ἐπομένας κλιμακωτὰς ἀντιδράσεις τὰς ἀφορώσας τὴν πρόσληψιν τοῦ ἰωδίου καὶ τὸν σχηματισμὸν τοῦ τελικοῦ προϊόντος. Αἱ τελευταῖαι π.χ. αὐταὶ ἀντιδράσεις



χωροῦν μετὰ τόσον μεγάλης ταχύτητος, ὥστε ἡ ἐκάστοτε σχηματιζομένη ἐνόλη ξεφανίζεται ἀκαριαίως, χωρὶς νὰ δύναται νὰ μετατραπῇ ἐκ νέου εἰς ἀκετόνην. Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν παράγεται HI, τὸ ὁποῖον ὡς δξύ δρᾷ ἐπίσης καταλυτικῶς. Μετροῦντες ὁμως ἀρχικὰς μόνον ταχύτητας, ὁπότε τὸ  $C_{HI}$  εἶναι πολὺ μικρὸν, προσδιορίζομεν μετ' ἀρκετῆς ἀκριβείας τὴν εἰς τὸ ἀρχικῶς προστεθὲν δξύ ὀφειλομένην καταλυτικὴν δρᾶσιν.

ΠΙΝΑΞ 13 (κατὰ Bell)

ΙΩΔΙΩΣΙΣ ΑΚΕΤΟΝΗΣ

( $C_{\text{ἀκετόνη}} = 0,273 \text{ Mol/Lit.}$ ,  $k = \text{σταθερὰ ταχύτητος min}^{-1}$ )

Καταλύτης HCl				Καταλύτης CH <sub>2</sub> ClCOOH			
Cδξύ	10 <sup>°</sup> k	a=Λ/Λ∞	10 <sup>°</sup> k/C <sub>H+</sub>	Cδξύ	10 <sup>°</sup> k	a=Λ/Λ∞	10 <sup>°</sup> k/C <sub>H+</sub>
0,01	7,1	1	712	0,05	7,3	0,161	907
0,02	14,4	>	723	0,10	12,1	0,117	1032
0,05	36,4	>	728	0,20	18,9	0,0842	1124
0,10	73,9	>	739	0,50	37,8	0,0542	1397
0,20	151,5	>	757	1,00	63,6	0,0386	1673
0,50	386,4	>	772				
1,00	818,8	>	818				

Εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ HCl καταλυομένην ἀντίδρασιν ὁ καταλυτικὸς συντελεστῆς, ἦτοι ὁ λόγος τῆς εὐρεθείσης σταθερᾶς  $k$  πρὸς τὴν ἐκάστοτε συγκέντρωσιν τῶν H<sup>+</sup> παραμένει περίπου σταθερὸς. Ἡ συγκέντρωσις τῶν H<sup>+</sup> εὐρίσκεται διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως  $a$  ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ δξέος. Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὡς καταλυτῶν ἄλλων ἰσχυρῶν δξέων ( $a = 1$ , τελεία διάστασις) ὁ καταλυτικὸς συντελεστῆς παραμένει ἐπίσης σταθερὸς. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα θὰ ἠδύνατο νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἐπιβεβαιώσεις τῆς κλασικῆς ἀπόψεως, ὅτι ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν H<sup>+</sup>. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμως τοῦ CH<sub>2</sub>ClCOOH, τὸ ὁποῖον εἶναι ἀσθενὲς δξύ, ὁ καταλυτικὸς συντελεστῆς δὲν παραμένει σταθερὸς, ἀλλὰ τοῦναντίον αὐξάνει σημαντικῶς. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ταχύτης δὲν αὐξάνει ἀναλόγως τῆς αὐξανομένης C<sub>H+</sub>, ἀλλὰ κατὰ πολὺ περισσότερον. Ἡ ἐπὶ πλέον αὐτῆς αὐξήσεως τῆς ταχύτητος ὀφείλεται εἰς τὰ μὴ διϊστάμενα μόρια τοῦ CH<sub>2</sub>ClCOOH. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἀποτελεῖ τὴν καλυτέραν ἀπόδειξιν, ὅτι ὄχι μόνον H<sup>+</sup> ἀλλὰ καὶ

μη ἔν διαστάσει ὀξεῖα δύνανται νὰ καταλύουν μίαν ἀντίδρασιν. Πειράματα μὲ ὀξεῖα διατελοῦντα εἰς τελείαν διάστασιν (HCl κλπ) δὲν δύνανται νὰ ἀποδείξουν τὴν ὀρθότητα ἢ μὴ τῆς δυαδικῆς θεωρίας.

Ἐν συμπεράσματι, ἡ πειραματικῶς προσδιοριζομένη σταθερὰ τῆς ταχύτητος  $k$  ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ ἄθροισμα τῶν ἐπὶ μέρους σταθερῶν :

$$k = k_{(H^+)} C_{(H^+)} + k_M C_M \quad (37)$$

ὅπου  $k_{H^+}$  καὶ  $k_M$  παριστοῦν τὰς σταθερὰς τῶν ταχυτήτων εἰς διαλύματα περιέχοντα ἀντιστοίχως ἀνὰ λίτρον ἔν γραμμοῖστομον  $H^+$  καὶ ἔν γραμμομόριον ἀδιαστάτου ὀξέος καὶ ὀνομάζονται καταλυτικαὶ σταθεραί. Τὰ  $C_{H^+}$  καὶ  $C_M$  εἶναι αἱ ἐκάστοτε συγκεντρώσεις  $H^+$  καὶ ἀδιαστάτων μορίων καὶ ὑπολογίζονται εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην μετ' ἀρκετῆς ἀκριβείας ἐκ τοῦ βαθμοῦ διαστάσεως καὶ ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὀξέος. Οὕτω ἡ ἐξίσωσις 37 γίνεται :

$$k = k_{(H^+)} a C_{\text{ὀξ}} + k_M (1-a) C_{\text{ὀξ}} \quad (37\alpha)$$

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ πίνακος 13 διὰ τὴν κατάλυσιν μὲ HCl εὐρίσκεται, ὅτι

$$k_{H^+} = 710 \cdot 10^{-6} \quad \text{καὶ} \quad k_M = 0$$

διὰ δὲ τὴν κατάλυσιν μὲ  $CH_2ClCOOH$

$$k_{H^+} = 712 \cdot 10^{-6} \quad \text{καὶ} \quad k_M = 37,6 \cdot 10^{-6}$$

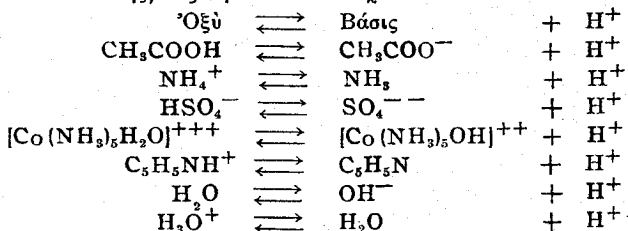
Ἡ συμφωνία τῶν τιμῶν τοῦ  $k_{H^+}$  εἰς τὰς δύο περιπτώσεις εἶναι ἱκανοποιητικῆ. Πειράματα ἐπὶ ἄλλων ὑπὸ  $H^+$  καταλυομένων ἀντιδράσεων δίδουν παρομοίας τιμάς. Ἡ ταχύτης λοιπὸν τῆς ἰωδιώσεως τῆς ἀκετόνης  $\tau = \tau_{H^+} + \tau_M$  εἶναι :

$$\frac{dc}{dt} = k C_{\text{ἀκετόνη}} = (k_{(H^+)} C_{(H^+)} + k_M C_M) C_{\text{ἀκετόνη}}$$

πρᾶγμα τὸ ὁποῖον καὶ ἐπαληθεύεται.

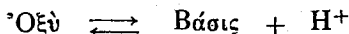
Ἡ δυαδικὴ λοιπὸν θεωρία συμπληρώνουσα τὴν κλασικὴν ἀποψιν καθορίζει, ὅτι καὶ μὴ ἔν διαστάσει ὀξεῖα (καὶ βάσεις) δύνανται νὰ δράσουν καταλυτικῶς.

Ἐπὶ τῇ βάσει τέλος τῶν νεωτέρων ἀντιλήψεων περὶ ὀξέων καὶ βάσεων διμορφώθη μία πλέον γενικὴ θεωρία, ἡ ὁποία ἐξηγεῖ πληρέστερον τὰ καταλυτικὰ αὐτὰ φαινόμενα. Συμφώνως πρὸς τὴν κλασικὴν ἀποψιν ὀξεῖα καὶ βάσεις θεωροῦνται μόνον οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι διίστανται καὶ δίδουν  $H^+$  καὶ  $OH^-$ . Συμφώνως πρὸς τὴν νέαν ἀποψιν ὀξὺ εἶναι ἔν μόριον ἔχον τὴν τάσιν νὰ ἀποδώσῃ  $H^+$ , βάσις δὲ τὸ δυνάμενον νὰ ἀποσπᾷ καὶ νὰ προσλάβῃ  $H^+$ . Ὡς ἐκ τούτου ἔν ὀξὺ (πρωτονιοδότης) θὰ εὐρίσκεται μὲ τὴν συζυγιακὴν αὐτοῦ βάσιν (πρωτονιοδέκτης) εἰς τὴν κάτωθι σχέσιν :



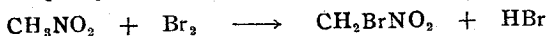
Ἐκ τῶν ἀνωτέρω παραδειγμάτων ἐξάγεται, ὅτι τὸ μόριον τοῦ ὀξέος καὶ τῆς βάσεως δύνανται νὰ εἶναι οὐδέτερον ( $CH_3COOH$  ὀξὺ,  $C_5H_5N$  βάσις), ἀνιὸν

( $\text{HSO}_4^-$  δξύ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  βάσις) ἢ κατιόν ( $\text{NH}_4^+$  δξύ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{OH}]^{++}$  βάσις). Τὸ ὕδωρ εἶναι ὡς ἐκ τούτου συγχρόνως βάσις καὶ δξύ, εἶναι δηλαδὴ ἐπαμφοτερίζον μόριον. Ἐπειδὴ ὁμως  $\text{H}^+$ , ὡς γνωστόν, δὲν δύναται νὰ ὑπάρξῃ εἰς ἐλευθέρην κατάστασιν, ἡ σχέσις



παρουσία ἄλλων μορίων δὲν ἀποδίδει τελείως τὴν πραγματικότητα. Ἐντὶ  $\text{H}^+$  παρουσία ὕδατος θὰ ἔχωμεν  $\text{H}_3\text{O}^+$  ὑδροξόνιον, παρουσία ἀλκοόλης  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ , παρουσία ἀμμωνίας  $\text{NH}_4^+$  κλπ. Παρουσία ἀδρανοῦς διαλυτικοῦ μέσου (βενζόλιον) εἶναι ἀδύνατος ἡ ὑπαρξίς τῶν ἀντιστοιχῶν ἰόντων ἀποτελουμένων ἐκ τοῦ μορίου τοῦ βενζολίου καὶ  $\text{H}^+$ .

Πολλαὶ παρατηρήσεις ἐξηγοῦνται ἤδη πλήρως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς νέας ταύτης ἀντιλήψεως. Ἡ ἰωδίωσις τῆς ἀκετόνης καταλύεται ὑπὸ  $\text{H}_3\text{O}^+$  καὶ ὑπὸ  $\text{CH}_3\text{ClCOOH}$  ὡς καὶ  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , διότι ὅλα ταῦτα εἶναι δξέα. Ἡ ὑπὸ  $\text{OH}^-$  καταλυομένη ἀντίδρασις

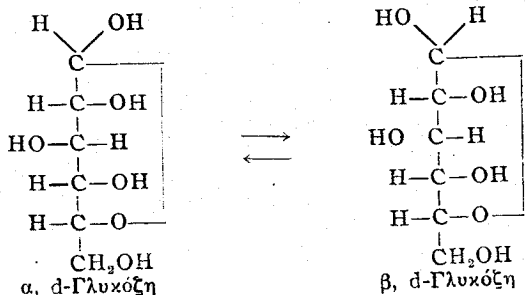


καταλύεται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ ἀνιόντος  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Τὸ ὕδωρ ὡς ἐπαμφοτερίζον μόριον δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ χρησιμεύσῃ ὡς καταλύτης εἰς ἀντιδράσεις καταλυόμενας τόσον ὑπὸ δξέων ὅσον καὶ ὑπὸ βάσεων (πολυστροφισμὸς σακχάρων, ὑδρόλυσις ἐστέρων καὶ ἀμιδίων κλπ.), ἂν καὶ ἡ δραστικότης του δὲν εἶναι τόσον πολὺ μεγάλη.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται, ὅτι ἡ ταχύτης μιᾶς ὑπὸ δξέων—βάσεων καταλυομένης ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ πολλοὺς παράγοντας, ὅτι εἶναι δηλαδὴ τὸ ἄθροισμα πολλῶν ἐπὶ μέρος ταχυτήτων π.χ.

$$r = r_A + r_{\text{H}^+} + r_{\text{OH}^-} + r_M + r_{\text{ζάνιον}} + r_{\text{H}_2\text{O}}$$

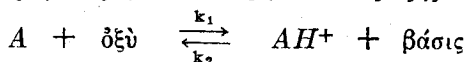
ὅπου  $r_A$  εἶναι ἡ εἰς τὸ διαλυτικὸν μέσον ὀφειλομένη ταχύτης (σελ. 50). Ἐκάστη τῶν μερικῶν αὐτῶν ταχυτήτων δύναται νὰ λάβῃ διαφόρους τιμὰς, ἀκόμη καὶ τὴν τιμὴν μηδέν. Οὕτω ἡ ἰσομερίωσις τῆς α—γλυκόζης πρὸς β—γλυκόζη καὶ τἀνάπαλιν :



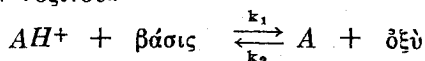
ἐκδηλουμένη ὡς μεταβολὴ τῆς στροφικῆς ἰκανότητος (πολυστροφισμὸς) καταλύεται ὑπὸ ὕδατος, δξέων καὶ βάσεων, ἐπετεύχθη δὲ καὶ ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῶν ἀντιστοιχῶν σταθερῶν.

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νέων αὐτῶν ἀντιλήψεων ἡ κατάλυσις δι' δξέων συνιστα-

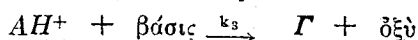
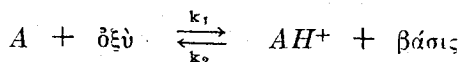
ται κυρίως εἰς τὴν μεταφορὰν ἑνὸς πρωτονίου ἐκ τοῦ καταλύτου εἰς τὸ ὑπόστρωμα, ἐνῶ ἀντιστρόφως εἰς τὰς ὑπὸ τῶν βάσεων καταλυομένας ἀντιδράσεις ἡ κατάλυσις συνίσταται εἰς τὴν μεταφορὰν πρωτονίου ἐκ τοῦ ὑποστρώματος εἰς τὸν καταλύτην. Ἡ ταχύτης τῆς οὕτω καταλυομένης ἀντιδράσεως θὰ καθορίζεται ἀπὸ τὴν ταχύτητα, μετὰ τῆς ὁποίας τὸ ὑπόστρωμα προσλαμβάνον ἢ ἀποδίδον πρωτόνιον μεταπίπτει εἰς ἐνδιάμεσόν τινα ἀσταθῆ ἔνωση, ἡ ὁποία ἀκολούθως μετατρέπεται ταχύτατα εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι εἰς τὰς ὑπὸ ὀξέων ἢ βάσεων καταλυομένας ἀντιδράσεις τὸ ὑπόστρωμα ἔχει ἀντιστοιχῶς ἔστω καὶ ἀσθενεστάτας βασικὰς ἢ ὀξείνους ιδιότητες. Εἰς τὴν περίπτωσιν «βασικοῦ» ὑποστρώματος ἡ κατάλυσις γίνεται ὡς ἑξῆς :



ἐνῶ εἰς περίπτωσιν «ὀξείνου»



Ἡ κινητικὴ τῆς π.χ. δι' ὀξέων καταλυομένης ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow \Gamma$



ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ γενικοῦ τύπου 33 καὶ 33α. Ἡ πειραματικῶς εὐρισκομένη

ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἶναι  $\frac{dC_{\Gamma}}{dt} = k C_A C_{\delta\epsilon\upsilon}$

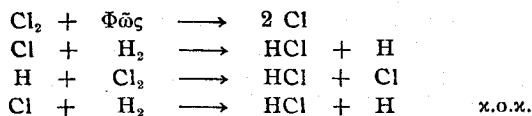
Ἡ σταθερὰ  $k$  ἀναλόγως τοῦ εἴδους τῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων περικλείει διαφόρους σχέσεις τῶν ἐπὶ μέρους σταθερῶν  $k_1, k_2, k_3$ . Ὅταν  $k_3 \gg k_2$  τότε ἡ ἐνδιάμεσος ἔνωσις εἶναι τύπου Van t' Hoff (σελ. 61) καὶ διασπᾶται ἅμα τῷ σχηματισμῷ τῆς πρὸς  $\Gamma$ , ἢ δὲ σταθερὰ  $k = k_1$ . Ἡ ταχύτης λοιπὸν τῆς ἀντιδράσεως  $A \longrightarrow \Gamma$  εἶναι ἡ αὐτὴ μετὰ τὴν ταχύτητα τῆς μεταφορᾶς τῶν πρωτονίων ἐκ τοῦ ὀξέος πρὸς τὸ  $A$ . Εἶναι φανερόν, ὅτι ὁ μηχανισμὸς αὐτὸς ἀποδίδει τὴν γενικὴν κατάλυσιν μετὰ ὀξέα (καὶ βάσεις).

Ὅταν  $k_2 \gg k_3$ , (ἐνδιάμεσος ἔνωσις τύπου Arrhenius σελ. 61), τότε κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς καταλύσεως θὰ ὑφίστανται πάντοτε ὑπολογίσιμοι ποσότητες ἐνδιαμέσου ἐνώσεως  $AH^+$ , ἡ ταχύτης δὲ  $A \longrightarrow \Gamma$  θὰ καθορίζεται ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς διασπάσεως τοῦ ἐνδιαμέσου προϊόντος. Ἡ σταθερὰ  $k$  θὰ ἰσοῦται μετὰ τὸ  $k_3$  πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας,  $A \rightleftharpoons AH^+ = K$ , τῆς ὁποίας ὁμως ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως  $H^+$  τοῦ διαλύματος. Εἶναι φανερόν, ὅτι ὁ μηχανισμὸς οὗτος ἀποδίδει τὴν εἰδικὴν διὰ  $H^+$  κατάλυσιν. Ἀνάλογα συμπεράσματα προκύπτουν προκειμένου περὶ καταλύσεως ὑπὸ βάσεων. Γενικῶς, ἡ διερεύνησις τῆς κινητικῆς τῆς δι' ὀξέων καὶ βάσεων καταλύσεως, ὡς ἐπίσης τῆς κινητικῆς τῆς ἐπιδράσεως οὐδετέρων ἀλάτων ἀποτελοῦν πολὺπλοκα προβλήματα, μετὰ τὰ ὁποῖα ἀσχολοῦνται εἰδικὰ συγγράμματα περὶ καταλύσεως.

Κατὰ μίαν πλέον εὐρεΐαν ἀποψιν, ὁ καταλύτης—ὀξεῦ προσδίδει εἰς πρό-

σφοδρον μέρος τοῦ μορίου τοῦ ὑποστρώματος πρωτόνιον ἢ θετικὸν φορτίον, ἐνῶ ὁ καταλύτης—βάσις ἀποσπᾷ ἐκ τοῦ ὑποστρώματος πρωτόνιον ἢ προσδίδει εἰς αὐτὸ ἀνιόν. Ἡ φορτισμένη ἀσταθῆς ἐνδιάμεσος μορφή μετατρέπεται ἀκολούθως εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα εἴτε δι' ἀντιδράσεως μὲ ἄλλα μόρια εἴτε διὰ διασπάσεως, ἐλευθερουμένου τοῦ καταλύτου.

**Ἄλυσιδωταὶ ἀντιδράσεις.** Ὑπάρχουν χημικαὶ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι καταλύονται διὰ σχηματισμοῦ ἄλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων. Τοιαῦτα παραδείγματα ἀπαντῶνται ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εἰς τὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις :



Εἰς τὰς ἄλυσιδωτὰς ἀντιδράσεις συγχρόνως μὲ τὸ τελικὸν προϊόν σχηματίζονται καὶ ἐνεργοποιημένα ἀρχικὰ σώματα ἢ ἀσταθῆ ἐνδιάμεσα σώματα. Ἡ μοναδικὴ ἀρχικὴ ἐνεργοποίησις ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα μίαν συνεχῆ ἄλυσσον ἐπὶ μέρους ἀντιδράσεων. Ἐνίοτε ἡ ἄλυσιδωτὴ ἀντιδρασις παύει μόνον, ἀφοῦ καταναλωθῶν ὀλόκληροι αἱ ἀντιδρῶσαι οὐσίαι, πολλάκις ὅμως πολὺ προηγουμένως. Εἰς τὰς τελευταίας αὐτὰς περιπτώσεις ἐν τῶν ἐνεργῶν ἐνδιάμεσων σωμάτων παύει εὐρισκόμενον εἰς τὴν ἐνεργὸν κατάστασιν εἴτε λόγῳ προσκρούσεως ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου καὶ ἀπωλείας τῆς ἐπὶ πλεόν ἐνεργείας του, εἴτε λόγῳ ἀντιδράσεως μὲ ἄλλας οὐσίας, αἱ ὁποῖαι ὡς προσμίξεις συνοδεύουν τὰ ἀντιδρῶντα σώματα.

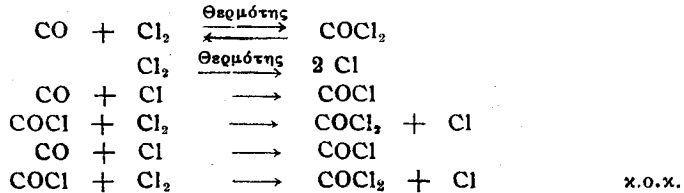
Ἐκτὸς τοῦ φωτός, ἐπίσης ἡ θερμότης, ἀκτινοβολία ῥαδιενεργῶν σωμάτων, ἴζη ἀτμῶν νατρίου, σπινθῆρ κλπ. δύνανται νὰ δώσουν ἀφορμὴν εἰς τὸν σχηματισμὸν ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως. Μερικαὶ ὀξειδώσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἐξηγοῦνται καλλίτερον ἐπὶ τῇ βάσει ἄλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων. Ἡ ταχύτης τῶν ἀντιδράσεων τούτων ἐξαρτᾶται ἐκτὸς ἄλλων καὶ ἀπὸ τὸ μέγεθος καὶ τὸ σχῆμα τοῦ δοχείου, ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐὰν ἡ ταχύτης τῆς παραγωγῆς θερμότητος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς ταχύτητος σκεδασμοῦ αὐτῆς πρὸς τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου, αἱ ἀλύσεις αὐξάνουν ἀπειρώς εἰς μῆκος, ὅποτε ἐπέρχεται ἔκρηξις.

Ἡ διάκρισις ἄλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων ἀπὸ συνθήεις εἶναι ἐνίοτε πολὺ δύσκολος. Λόγῳ εἰδικῶν συνθηκῶν μία ἄλυσιδωτὴ ἀντιδρασις ἐμφανίζεται πολλάκις ὡς ἀντιδρασις πρώτης ἢ δευτέρας τάξεως. Οὐσίαι τινές δύνανται νὰ ἐπιβραδύνουν κατὰ πολὺ τὴν ταχύτητα τῆς ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐμφάνισιν αὐτῶν ὡς ἀπλουστέρων, π.χ. μονο—, ἢ διμοριακῶν. Ἐλαχίστη ποσότης τῆς ξένης αὐτῆς οὐσίας (*χαλινωτῆς* ἢ *ἀνασταλτῆς*, Inhibitor) ἀρκεῖ πρὸς τοῦτο, διότι ἐν μόνον αὐτῆς ἀντιδρῶν μὲ ἐν μέρος τῆς ἀλύσσου διακόπτει τὴν ἄλυσσον, εἰς τὴν ὁποίαν δυνατὸν νὰ ἔχουν ἐμπλακῆ πολλὰ μόρια τῶν ἀντιδρῶντων σωμάτων.

Παράδειγμα ἐνὸς τοιούτου χαλινωτοῦ εἶναι ὁ τετρααιθυλικὸς μόλυβδος. Ὑπὸ συνθήκας τινὰς ἡ ἔκρηξις τοῦ μίγματος βενζίνης καὶ ἀέρος εἰς τὰς μηχανὰς

έσωτερικῆς καύσεως γίνεται προώρως, αἱ ἀλυσιδωταὶ δηλαδή ἀντιδράσεις ἀποκτοῦν ἄπειρον μῆκος εἰς μικρότερον τοῦ διὰ τὴν μηχανὴν προβλεπομένου χρόνου. Ἰχνη τῆς πηκτικῆς ταύτης ἐνώσεως τοῦ μολύβδου ἀρκοῦν διὰ τὴν διακοπὴν τῆς ἀλύσου καὶ ἀποφυγὴν τοῦ «κτυπήματος».

Ὁ σχηματισμὸς ὡς καὶ ἡ διάσπασις τοῦ φωσγενίου ἀποτελεῖ ἐν χαρακτηριστικὸν παράδειγμα ἀλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως προκαλουμένης εἴτε ὑπὸ τοῦ φωτὸς εἴτε ὑπὸ θερμοῦτος :



Κύριον ἐνδιάμεσον προϊόν εἰς τὰς ἀμφιδρόμους πορείας τῆς ἀλυσιδωτῆς αὐτῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἡ ἀσταθῆς ἔνωσις COCl. Τοῦτο ἐξάγεται ἐκ τῆς πειραματικῆς διαπιστώσεως, ὅτι ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ φωσγενίου εἰς 300° ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$\frac{d(\text{φωσγ.})}{dt} = k_1 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2} - k_2 C_{\text{COCl}} C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

ἡ δὲ ταχύτης ἀποσυνθέσεως :

$$\frac{d(\text{φωσγ.})}{dt} = k_2 C_{\text{COCl}} C_{\text{Cl}_2}^{1/2} - k_1 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2} C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

Εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας αἱ ταχύτητες σχηματισμοῦ καὶ ἀποσυνθέσεως μηδενίζονται. Εἰς τὰς ἄνω ἐξισώσεις εἰσέρχεται τὸ  $C_{\text{Cl}_2}^{1/2}$ , δηλαδή ἡ συγκεντρώσις τοῦ εἰς ἄτομα ὑπὸ τῆς θερμοῦτος διασπασθέντος χλωρίου. Ἡ ἀπυρξὴ τῆς ἀλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως ὀφείλεται εἰς τὰ ἄτομα ταῦτα τοῦ χλωρίου, τὰ ὅποια παίζουν ῥόλον καταλύτου. Ἐπειδὴ τὰ ἄτομα ταῦτα ἐμφανίζονται τόσον κατὰ τὸν σχηματισμὸν ὅσον καὶ κατὰ τὴν ἀποσύνθεσιν τοῦ φωσγενίου, δὲν ἔχουν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας.

**Ἐτερογενῆς κατάλυσις.** Αἱ πλεῖστα τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων καταλύονται εἰς ἐτερογενῆ φάσιν καὶ μάλιστα ὑπὸ στερεῶν καταλυτῶν (**κατάλυσις δι' ἐπαφῆς**). Ἰδίως ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως ἡ ἐτερογενῆς κατάλυσις ἔχει ἰδιάζουσαν σημασίαν, διότι ἐπιτρέπει συνεχῆ ἐργασίαν. Οἱ ἀτμοὶ τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων διαβιβάζονται συνεχῶς ὑπεράνω στερεῶν καταλυτῶν. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὑγρῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ὁ καταλύτης ἀποχωρίζεται μετὰ τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως δι' ἄλλης διηθήσεως καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ἔκ νέου.

Ἡ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου, ἡ ὁποία προσροφᾷ μίρια ἐκ τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος. Γενικῶς αἱ ἀντιδράσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον δὲν εἶναι ὁμογενεῖς, ἀλλὰ λαμβάνουν χώραν ἐπὶ στερεῶν ἐπιφανειῶν (τοιχώματα τοῦ δοχείου), ὡς ἐξάγεται ἐκ τοῦ γε-

γονότος, ὅτι αὐξήσις τῆς ἐπιφανείας τῶν τοιχωμάτων ἐπιφέρει αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν ἐπηρεάζεται ὑπὸ τῆς προσροφήσεως καὶ διέπεται ἀπὸ τοὺς νόμους αὐτῆς. Ἡ προσρόφησις ὁμως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φάσεως τοῦ προσροφωμένου καὶ τοῦ προσροφῶντος σώματος. Ὡς ἐκ τούτου εἶναι εὐνόητος ἡ ὑπαρξίς *ειδικῆς καταλυτικῆς δράσεως* (εἰδίκευσις τῶν καταλυτῶν). Ἀφ' ἐτέρου εἰς τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν παίζει σπουδαῖον ὄλον ἡ ταχύτης διαχύσεως τοῦ ὑποστρώματος πρὸς τὸν καταλύτην ὧς καὶ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τοῦ καταλύτου.

Καθὼς γνωρίζομεν σήμερον, ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας στερεοῦ τινος σώματος ὑπάρχουν κατάλληλα ἑνεργὰ κέντρα ἐξ ατόμων, ἐπὶ τῶν ὁποίων δύνανται νὰ προσκολλῶνται μόρια ἐξ ἀερίου ἢ ὑγρᾶς φάσεως. Αἱ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμεναι δυνάμεις εἶναι ὑπολείμματα χημικοῦ σθένους, ἐλεύθερα λόγῳ τῆς ἀσυνεχείας τῆς φάσεως. Ἡ προσροφηθεῖσα ὑπὸ τῆς ἐπιφανείας στοιβὰς ἔχει βᾶθος διαστάσεων μορίου (*μονομοριακῆ στοιβᾶς*). Κατὰ τὴν προσρόφησιν ἡ ἑνεργειακὴ κατάσταση τῶν μορίων μεταβάλλεται καὶ οὕτω ἀποκτοῦν ταῦτα μεγαλύτεραν ἰκανότητα πρὸς ἀντίδρασιν. Ἡ προσρόφησις δὲν συνεπάγεται ἀναγκαστικῶς καταλυτικόν τι φαινόμενον, εἰς κάθε ὁμως κατάλυσιν δι' ἑνεργοῦ τινος ἐπιφανείας ἐμπλέκεται ἀπαραιτήτως προσρόφησις.

Εἰς τὴν ἑτερογενῆ λοιπὸν κατάλυσιν διακρίνομεν κυρίως τὰ ἑξῆς στάδια : τὴν διάχυσιν τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ καταλύτου, τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας καὶ τὴν διάχυσιν τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἐκ τοῦ καταλύτου. Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ καταλύτου εἶναι ὁ τόπος εἰς τὸν ὁποῖον ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως ἀποκτᾷ μεγάλην τιμὴν. Τὸ σύμπλοκον «Ἐπιφάνεια—Ἀντιδρώντα σώματα» ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἐνδιάμεσον ἔνωσιν τῶν ὁμογενῶν ἀντιδράσεων. Τὰ σύμπλοκα ταῦτα ἀπαιτοῦν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν μικροτέραν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως (σελ. 52) παρὰ τὰ ὑποστρώματα.

Ἡ ταχύτης τῆς καταλυομένης ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὸ μέγεθος τοῦ ὑπὸ τοῦ προσροφηθέντος ἀερίου (ἢ ὑγροῦ) κεκαλυμμένου τμήματος τῆς ἐπιφανείας ( $\sigma$ ). Ἡ ἐπιφάνεια  $\sigma$  ἀντιστοιχεῖ ἐνταῦθα εἰς τὴν συγκέντρωσιν τῆς οὐσίας. Εἰς τὴν ἀπλῆν περίπτωσιν ἀντιδράσεως μιᾶς μόνον ἀρχικῆς οὐσίας ἡ ταχύτης εἶναι :

$$\frac{dx}{dt} = k'\sigma$$

Ἐστω ὅτι ἐν ἀέριον ὑπὸ πίεσιν  $p$  εὐρίσκεται εἰς δυναμικὴν ἰσορροπίαν πρὸς ἐπιφάνειαν 1, τῆς ὁποίας ὁμως τὸ τμήμα  $\sigma$  εἶναι κεκαλυμμένον ὑπὸ προσροφηθέντων μορίων. Ἡ ταχύτης προσροφήσεως θὰ εἶναι τότε :

$$\frac{+d\sigma}{dt} = k_1 p (1 - \sigma)$$

τῆς δὲ διαχύσεως ἐκ τοῦ καταλύτου, ἥτοι ἡ ταχύτης ἀπομακρύνσεως τοῦ σχηματισθέντος προϊόντος ἐκ τῆς ἐπιφανείας εἶναι :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = k_2\sigma$$

Μετά την αποκατάστασιν τῆς στασίμου καταστάσεως (σελ. 60) αἱ δύο αὐταὶ ταχύτητες ἕξιουσιν. Λύοντες ὡς πρὸς  $\sigma$  λαμβάνομεν :

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad \text{ἢ} \quad \sigma = \frac{k_1/k_2 p}{1 + k_1/k_2 p}$$

Τὸ  $k_1/k_2$  εἶναι ὁ συντελεστὴς προσροφήσεως  $b$ , ὁπότε καταλήγομεν εἰς τὸν γενικὸν τύπον ἰσοθέρμου προσροφήσεως :

$$\sigma = \frac{bp}{1 + bp}$$

Ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ προσροφήσεως ἐλαττοῦται ἀξανομένης τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἀκριβὴς ἐξάρτησις ἀναφέρεται εἰς εἰδικὰ συγγράμματα Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

Ἡ ταχύτης λοιπὸν τῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$\frac{dx}{dt} = k' \sigma = k' \frac{bp}{1 + bp} \quad (38)$$

Ὅταν τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπομακρύνωνται ταχέως ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου, ἡ προσρόφησις εἶναι πολὺ μικρὰ ἐν σχέσει πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς διαχύσεως τῶν προϊόντων ἐκ τῆς ἐπιφανείας. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἀπαλειφομένου τοῦ  $bp$  ἀπὸ τὸν παρονομαστὴν ὡς μικροῦ ἔναντι τῆς μονάδος ἡ ἕξιωσις γίνεται :

$$\frac{dx}{dt} = k'bp = kp \quad (38\alpha)$$

ἦτοι ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως καὶ ἡ ταχύτης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς πίεσεως καὶ συνεπῶς ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ αερίου.

Ἀντιθέτως εἰς περίπτωσιν βραδείας διαχύσεως ἐκ τῆς ἐπιφανείας καὶ ἰσχυροῦς προσροφήσεως ἀπαλείφεται ἡ μονάς, ὁπότε ἡ ἄνω σχέσις γίνεται :

$$\frac{dx}{dt} = k'1 = k' \quad (38\beta)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν λοιπὸν αὐτὴν ἡ ἐπιφάνεια εἶναι πάντοτε κεκορεσμένη, ἡ δὲ πίεσις δὲν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἀντίδρασις εἶναι μηδενικῆς τάξεως. Σχεδὸν ὅλαι αἱ καταλυτικαὶ ὑδρογονώσεις ἐντὸς διαλυμάτων ἀνήκουν εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην κατηγορίαν (ὅσον ἀφορᾷ ὁμῶς τὴν ὑδρογονουμένην οὐσίαν εἶναι βεβαίως πρώτης τάξεως). Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἐπίδρασις τῆς ταχύτητος ὅσῃς εἶναι χαρακτηριστικὴ. Αὔξησις ταύτης σημαίνει ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀπομακρύνσεως τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ συνεπῶς αὔξησιν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

Ὅταν ἡ ἐπιφάνεια εἶναι ἐν μέρει κεκαλυμμένη (μετρία προσρόφησις), ἡ ταχύτης ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1 + bp} = k p^a$$



ἤτοι ἡ ταχύτης εἶναι ἀνάλογος πρὸς  $p^n$ , ὅπου  $n$  εἶναι κλασματικὸς ἀριθμὸς προσδιοριζόμενος ἐμπειρικῶς. Εἶναι χαρακτηριστικόν, ὅτι αἱ ἄνω ἐξαγόμεναι σχέσεις ἔχουν τυπικὴν ὁμοιότητα πρὸς τὴν κινητικὴν ἀντιδράσεων τινῶν, αἱ ὁποῖαι καταλύονται εἰς ὁμογενῆ φάσιν (36, 36α, 36β).

Ἀνάλογοι σχέσεις δύνανται νὰ παραχθοῦν δι' ἀντιδράσεις μεταξὺ δύο ἢ καὶ περισσοτέρων ἀρχικῶν οὐσιῶν. Ἡ κινητικὴ τῆς ἑτερογενοῦς καταλύσεως εἶναι πολυπλοκωτέρα ἢ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ὁμογενοῦς, γενικῶς δὲ ἡ ἑτερογενῆς κατάλυσις ὡς ἐξαρτωμένη ἀπὸ περισσοτέρους συντελεστὰς ἀποτελεῖ πολυσύνθετον πρόβλημα.

**Ἀρνητικὴ κατάλυσις.** Ἔχει παρατηρηθῆ πολλάκις, ὅτι τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ἀπορροφῶνται τόσον ἰσχυρῶς (δηλαδὴ ἀπομακρύνονται πολὺ βραδέως ἐκ τῆς ἐπιφανείας), ὥστε ἐπέρχεται σημαντικὴ ἐπιβράδυνσις τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως. Ἡ ἐπιβράδυνσις τῆς ταχύτητος καλεῖται γενικῶς **ἀρνητικὴ κατάλυσις** καὶ περικλείει πολλὰ φαινόμενα, ἐκ τῶν ὁποίων μερικὰ μόνον ἔχουν ἐξηγηθῆ. Ἡ ἐπιβράδυνσις τῶν ὀξειδώσεων ἢ τοῦ πολυμερισμοῦ ἀκορέστων ἐνώσεων παρουσιᾶ ὠρισμένων οὐσιῶν, π.χ. πυροκατεχίνης, φαινυλο-α-ναφθυλαμίνης κλπ., ἢ ἀναστολὴ τῶν ὀξειδώσεων ἐντὸς τῶν ζῶντων κυττάρων ὑπὸ ὕδροκυανίου, ἢ ὀνομαζομένη **δηλητηριάσις τῶν καταλυτῶν** π.χ. τοῦ λευκοχρύσου δι' ἀρσενικοῦ καὶ ὕδροθειοῦ, ἢ ἐπιβράδυνσις πολλῶν ὀργανικῶν ἀντιδράσεων παρουσιᾶ ὕδατος κλπ., ἀποτελοῦν παραδείγματα ἀρνητικῆς καταλύσεως. Εἰς αὐτὰ δέον νὰ προστεθῆ ἢ ὑπὸ τῶν προϊόντων τῆς ἀντιδράσεως ἐπιφερομένη ἐπιβράδυνσις τόσον κατὰ τὴν ὁμογενῆ ὅσον καὶ τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν.

Τὸ φαινόμενον τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως ἔχει, ὡς φυσικόν, μεγάλην σημασίαν ἀπὸ θεωρητικῆς καὶ πρακτικῆς ἀπόψεως. Κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν καταλύσεων ὀφείλομεν νὰ ἔχωμεν πάντοτε ὑπ' ὄψιν τὴν δυνατότητα «δηλητηριάσεως» τοῦ καταλύτου ὑπὸ ἰγῶν ξένων προσμίξεων ἢ ὑπὸ προϊόντων σχηματιζομένων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως καὶ νὰ λαμβάνωμεν κατάλληλα μέτρα. Πολλάκις ἕμως ἀρνητικοὶ καταλύται χρησιμοποιοῦνται πρὸς ἀποφυγὴν ἀνεπιθυμητῶν ἀντιδράσεων π.χ. τοῦ πολυμερισμοῦ καὶ τῆς ὀξειδώσεως ἀκορέστων ἐνώσεων.

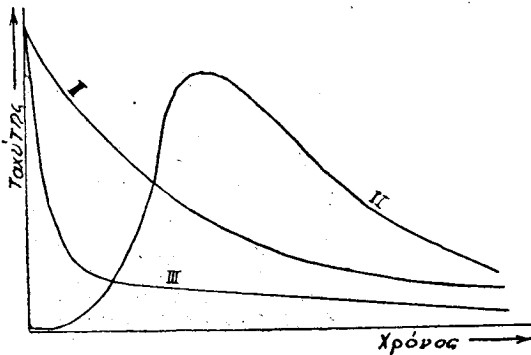
Τὸ φαινόμενον τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως εἰς πολλὰς περιπτώσεις ὀφείλεται εἰς ὑποβιβασμὸν ἢ ἐξουδετέρωσιν τῆς καταλυτικῆς δράσεως τοῦ καταλύτου ἢ ἄλλης τινὸς οὐσίας. Τοῦτο π.χ. συμβαίνει, ὅταν ἡ ξένη αὕτη οὐσία προσροφηθῆ εἰς τὰ ἐνεργὰ κέντρα τῆς ἐπιφανείας ἢ ὅταν τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως δεσμεύουν σημαντικὰς ποσότητας τοῦ καταλύτου, ἢ ὅταν ἡ ἐνδιάμεσος ἔνωσις «καταλύτης—ὑπόστρωμα» δὲν εἶναι τόσον ἀσταθῆς κλπ. Ἰδιαιτέρως ὅμως εὐαίσθητοι εἶναι αἱ ἄλυσιδωταὶ ἀντιδράσεις. Ἐλάχιστο ἴχνη προσμίξεως τίνος ἀρκοῦν διὰ τὴν διακοπὴν τῆς ἄλύσεως.

Ἡ κινητικὴ τῶν καταλυομένων ἀντιδράσεων γίνεται ἀκόμη πολυπλοκωτέρα εἰς τὰς οὐχὶ σπανίας περιπτώσεις παραλλήλως χωρούσης ἀρνητικῆς καταλύσεως. Ἡ ἐξίσωσις τῆς ταχύτητος πρέπει ν' ἀποδίδῃ συγχρόνως καὶ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀρνητικῆς καταλύσεως, ὅπως ἀναφέρεται κατωτέρω εἰς τὴν περί-

πτωσιν φυματικῶν ἀντιδράσεων. Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας παραπέμ-  
πομεν εἰς εἰδικὰ συγγράμματα περὶ Καταλύσεως.

**Αὐτοκατάλυσις.** Ὑπάρχουν περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τὰ κατὰ τὴν  
διάρκειαν μιᾶς ἀντιδράσεως σχηματιζόμενα προϊόντα ἢ αὐτὰ ταῦτα τὰ ἀντι-  
δρώντα σώματα ἐπιδρῶν καταλυτικῶς ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ φαινόμενον  
τοῦτο καλεῖται **αὐτοκατάλυσις**. Ἡ πορεία τῶν αὐτοκαταλυομένων ἀντιδράσεων  
εἶναι κατὰ τοῦτο ἰδιόρρυθμος, καθ' ὅτι ἡ ποσότης τοῦ «καταλύτου» μεταβάλ-  
λεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως.

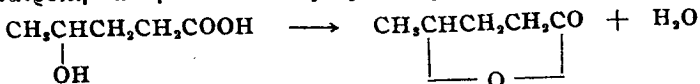
Ἡ ὑδρόλυσις π.χ. ἐνὸς ἐστέρου ἀπουσία καταλύτου χωρεῖ κατ' ἀρχὰς πολὺ  
βραδέως. Κατὰ τὴν διάρκειαν ὅμως τῆς ἀντιδράσεως σχηματίζεται ἐλευθερον  
ὄξύ, τὸ ὁποῖον δρῶν καταλυτικῶς προσδίδει εἰς τὴν ἀντίδρασιν μετρητὴν τα-  
χύτητα καὶ ἐπαυξάνει ταύτην. Ἀντιθέτως, λόγῳ τῆς μειώσεως τῆς συγκεντρώ-  
σεως τῶν ἀρχικῶν οὐσιῶν ἡ ταχύτης βαίνει ἐλαττωμένη. Πάντως κατ' ἀρχὰς  
ὑπερτερεῖ ἡ ἐπίδρασις τοῦ συνεχῶς αὐξανομένου καταλύτου καὶ ἡ ὀλικὴ ταχύ-  
της συνεχῶς αὐξάνει. Μετὰ παρέλευσιν χρόνου τινός αἱ ἀντίστροφοι ἐπιδρά-



Σχῆμα 10.

σεις ἐξισοῦνται, ὁπότε ἡ ὀλι-  
κὴ ταχύτης λαμβάνει μίαν με-  
γίστην τιμὴν. Ἀπὸ τοῦ ση-  
μείου τούτου ἀρχίζει ἡ μείω-  
σις τῆς ὀλικῆς ταχύτητος λό-  
γῳ τῆς συνεχιζομένης μειώ-  
σεως τῶν συγκεντρώσεων.  
Οὕτω ἐξηγεῖται ἡ περιεργος  
μορφή τῆς καμπύλης II (σχῆ-  
μα 10) τῆς αὐτοκαταλυομένης  
ταύτης ἀντιδράσεως. Ἡ καμ-  
πύλη I παριστᾷ τὴν συνήθη  
πορείαν μιᾶς μὴ αὐτοκατα-  
λυομένης ἀντιδράσεως.

Ἡ μετατροπὴ τῶν γ— καὶ δ— ὀξυοξέων εἰς τὰς ἀντιστοίχους λακτόνας:



εἶναι ἐπίσης ἓνα παράδειγμα αὐτοκαταλύσεως. Τὰ ἰόντα ὑδρογόνου τοῦ ὄργα-  
νικοῦ ὀξέος παίζουν ἐνταῦθα τὸν ῥόλον καταλύτου. Κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς  
ἀντιδράσεως ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος καὶ συνεπῶς τῶν ἰόντων ὑδρογόνου  
βαίνει ἐλαττωμένη, ἡ δὲ πορεία τῆς ἀντιδράσεως ἀποδίδεται ὑπὸ καμπύλης πε-  
ρίπου τῆς μορφῆς III (σχῆμα 10), ἡ ὁποία εἶναι ἐπίσης διάφορος τῆς συνή-  
θους I. Παρουσία ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος (π.χ. διάλυμα ὀξυοξέος εἰς 0,025 n-HCl)  
ἢ ἀντίδρασις χωρεῖ ἐπακριβῶς ὡς πρῶτης τάξεως ( $k = 0,158$  εἰς 25°),  
ἡ δὲ πορεία ἀποδίδεται πλέον ὑπὸ καμπύλης τῆς μορφῆς I, διότι ἡ συγκέν-



Οἱ μικτοὶ αὐτοὶ καταλύται ἔχουν μεγίστην σημασίαν ἰδίως ἀπὸ βιομηχανικῆς ἀπόψεως. Ὡς εἰδικῶς ἀναφέρεται εἰς τὰ περὶ Καταλύσεως συγγράμματα, καταβάλλονται πολλαὶ προσπάθειαι πρὸς ἐξήγησιν τοῦ φαινομένου τούτου. Συνήθως ὁμως ἀτελειώτος σειρὰ πειραματισμῶν κατορθώνει ἐπὶ τοῦ παρόντος ἐκεῖνο, τὸ ὁποῖον ἢ θεωρία δὲν δύναται νὰ ἀποδώσῃ. Ἡ εὐρεσις λοιπὸν καταλλήλου καταλύτου προϋποθέτει μεγάλην πείραν καὶ μακρὸν πειραματισμὸν.

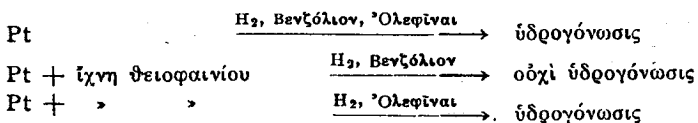
Προκειμένου περὶ ὁμογενοῦς καταλύσεως ἢ ἐξήγησις τοῦ φαινομένου τῆς καταλυτικῆς ἐκλεκτικότητος εἶναι σχετικῶς εὐκόλος, καθ' ὅτι ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ χημικὴ φύσις τῆς ἐνδιαμέσου ἐνώσεως ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἐκ τῆς χημικῆς φύσεως τοῦ ὑποστρώματος ἀλλὰ καὶ τοῦ καταλύτου. Τὸ αὐτὸ ὑπόστρωμα δίδει μὲ δύο ἄνομοίους καταλύτας δύο διαφόρους ἐνδιαμέσους ἐνώσεις, ἐκάστη τῶν ὁποίων δύναται νὰ διασπασθῇ πρὸς διάφορον κατεύθυνσιν.

Προκειμένου περὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως ἢ ἐξήγησις τῆς εἰδικεύσεως δὲν εἶναι πάντοτε τόσον ἀπλῆ. Ἡ χημικὴ συγγένεια τοῦ καταλύτου πρὸς τὸ ὑπόστρωμα ὡς καὶ ἡ φύσις τοῦ σχηματιζομένου «συμπλόκου» (σελ. 71) θὰ ποικίλλῃ βεβαίως ἀπὸ καταλύτου εἰς καταλύτην. Γενικῶς εἰς παραπλεύρως χωρούσας χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία καὶ συνεπῶς ἡ ταχύτης ὄλων αὐτῶν εἶναι μικρά, ὁ καταλύτης ἐπιταχύνει συνήθως μίαν ἐξ αὐτῶν. Ὁ χαλκὸς καταλύει τὴν ἀφυδρογόνωσιν τῶν ἀλκοολῶν, ἐνῶ τὸ  $Al_2O_3$  τὴν ἀφυδάτωσιν αὐτῶν. Εἰς ὑψηλὰς ὁμως θερμοκρασίας ἢ ἐκλεκτικότης εἶναι πολὺ μικρά. Λεπτῶς μερισμένον Ni εἶναι εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καταλύτης ὑδρογονώσεως καὶ ἀφυδρογονώσεως εὐνοουμένης τῆς τελευταίας ὡς ἐνδοθέρμου ἀντιδράσεως.

Προκειμένου περὶ ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων, εἰς τὰς ὁποίας ἔχει ἀποκατασταθῆ χημικὴ ἰσορροπία ἐκλεκτικὴ ἐπίδρασις τοῦ καταλύτου εἶναι ἀδύνατος καὶ ἐξ ὀρισμοῦ ἀπαράδεκτος (σελ. 58). Ἐκλεκτικὴ ἐπίδρασις ἐπὶ τῶν ἀντιστροφῶν πορειῶν ὑφίσταται μόνον ἐφ' ὅσον δὲν ἔχει ἀποκατασταθῆ χημικὴ ἰσορροπία. Εἰς τὰς ἑτερογενεῖς καταλύσεις, ἰδίως εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ὑπὸ συνθήκας συνεχοῦς ἐργασίας, ἢ κατάλληλος ρυθμῖσις τῆς ταχύτητος ῥοῆς τοῦ ἀντιδρώντος σώματος (διάρκεια ἐπαφῆς μὲ τὸν καταλύτην) ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐπιτάχυνσιν τῆς ἀντιδράσεως πρὸς μίαν κατεύθυνσιν, διότι τὸ ἀντιδρῶν σύστημα δὲν φθάνει τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας.

Ἐκεῖ ὁμως ὅπου ἡ εἰδίκευσις εἶναι ἀνεπτυγμένη εἰς τὸν ἀνώτατον βαθμὸν εἶναι ἢ κατάλυσις διὰ φυραμάτων. Ἐνα φύραμα καταλύει μίαν ὀρισμένην ἀντίδρασιν, ἢ καταλυτικὴ δὲ δράσις τοῦ φυράματος προϋποθέτει τὴν ὑπαρξιν εἰς τὸ ὑπόστρωμα ὀρισμένης συντάξεως ἀκόμη καὶ ὀρισμένης στερεοχημικῆς διατάξεως.

Τὸ ἀντίστροφον τῆς ἐκλεκτικῆς θετικῆς καταλύσεως εἶναι ἡ ἀρνητικὴ ἐκλεκτικὴ κατάλυσις. Παράδειγμα ἐκλεκτικῆς καταλυτικῆς δηλητηριάσεως ἀποτελεῖ ἡ συμπεριφορὰ τῶν Pt καὶ Ni παρουσίᾳ θειούχων ἐνώσεων :



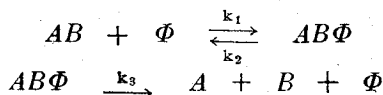
Ni	$\xrightarrow{H_2, \text{Βενζόλιον} - \text{Όλεφίναι, Νιτροσενώσεις}}$	ύδρογόνας
Ni + ίχνη θειοφαινίου	$\xrightarrow{H_2, \text{Βενζόλιον}}$	οὐχί ύδρογόνας
Ni + > >	$\xrightarrow{H_2, \text{Όλεφίναι}}$	ύδρογόνας
Ni + > θειιθέρως	$\xrightarrow{H_2, \text{Όλεφίναι}}$	οὐχί ύδρογόνας
Ni + > >	$\xrightarrow{H_2, \text{Νιτροσενώσεις}}$	ύδρογόνας

**Φυραματικά Αντιδράσεις.** Αί φυραματικά αντιδράσεις, ὡς καὶ αἱ διὰ κολλοειδῶν μετάλλων καταλύμεναι, καταλαμβάνουν μίαν ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξὺ ὁμογενοῦς καὶ ἑτερογενοῦς καταλύσεως.

Τὰ φυράματα εἶναι εἰδικοὶ καταλύται ὀργανικῆς χημικῆς φύσεως σχηματιζόμενοι ἐντὸς τῶν ζῶντων κυττάρων. Ἡ σταθερότης τῶν φυραμάτων εἶναι συνυφασμένη μετὰ τὰς φυσιολογικὰς συνθήκας, ὑπὸ τὰς ὁποίας τὰυτὰ δροῦν. Θέρμανσις αὐτῶν, π.χ. ὑπεράνω τῶν 45°, ἐπιφέρει κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦτον ταχεῖαν ἀδρανοποίησιν.

Γενικῶς τὰ φυράματα, πολλὰ τῶν ὁποίων ἔχουν ἀπομονωθῆ καὶ μάλιστα εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν, εἶναι πρωτεϊνικαὶ οὐσίαι ἢ τοῖλάχιστον προϋποθέτουν τὴν συνεργασίαν εἰδικῆς τινος πρωτεΐνης διὰ τὴν ἄσκησιν καταλυτικῆς δράσεως (συνφυράματα). Ὡς πρωτεῖναι εἶναι σώματα εὐαίσθητα ἔναντι φυσικῶν καὶ χημικῶν ἐπιδράσεων, τὰ διαλύματα δὲ αὐτῶν δεικνύουν τὰς ιδιότητας τῶν κολλοειδῶν. Ὡς πρωτεῖναι ἔχουν ἐπίσης ἐπαμφοτεριζούσας ιδιότητας, εἶναι δηλαδὴ συγχρόνως ὀξέα καὶ βάσεις. Ὡς κολλοειδῆ τὰ διαλύματα τῶν φυραμάτων δίδουν τὴν ἐντύπωσιν ἑτερογενῶν συστημάτων. Ἀφ' ἑτέρου ὁμως ἔχουν ἀξιόλογον ταχύτητα διαχύσεως, ἢ δὲ κινήσεις Brown παρεμποδίζει τὴν ἐπὶ τῶν σωματιδίων τοῦ κολλοειδοῦς ὕπαρξιν ὁμοιομόρφου καὶ σταθερᾶς προσροφημένης στοιβάδος ἕξ ὑποστρώματος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξηγεῖται τὸ ἐκ πρώτης ὄψεως περίεργον φαινόμενον, ὅτι ἡ κινητικὴ τῶν φυραματικῶν αντιδράσεων δύναται νὰ ἐξαχθῆ (Schwab) εἴτε ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν (ὁμογενῆς κατάλυσις) εἴτε ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῆς προσροφήσεως (ἑτερογενῆς κατάλυσις). Κλασικὸν παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ κινητικὴ τῆς ὕδρολύσεως τοῦ καλαμοσακχάρου ὑπὸ τοῦ φυράματος σακχαράση, τὸ ὁποῖον εὐρίσκεται εἰς τὴν ζύμην. Τὰ ἀποτελέσματα τῆς κινητικῆς συμφανοῦν ἀπολύτως μετὰ τὴν κατωτέρω ἐξαγομένην ἐξίσωσιν τῆς ταχύτητος τῆς αντιδράσεως:



ὅπου  $AB$  σημαίνει καλαμοσακχαρον,  $\Phi$  τὸ φύσμα σακχαράση,  $AB\Phi$  τὴν ἐνδιάμεσον ἔνωσιν (τύπου Arrhenius), καὶ  $A$  καὶ  $B$  τὰ προϊόντα τῆς αντιδράσεως γλυκόζη καὶ φρουκτόζη. Ἡ διάσπασις τῆς ἐνδιάμεσου ἐνώσεως θεωρεῖται ὡς ἀντίδρασις πρώτης τάξεως, ἐπειδὴ ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος παραμένει πρακτικῶς σταθερὰ (σελ. 45). Συμβολίζοντες τὰς ἀντιστοίχους συγκεντρώσεις διὰ παρενθέσεων καὶ ἀκολουθοῦντες ἀκριβῶς τὰς ἰδίας σκέψεις, ὅπως

εις την ειδικήν περίπτωσιν τῆς σελ. 62, καταλήγομεν εις την αὐτὴν ἑξίσωσιν τῆς ταχύτητος (τύπος 36)

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (AB\Phi) = \frac{k_3 k_1/k_2 (AB) (\Phi)}{1 + k_1/k_2 (AB)} \quad \eta$$

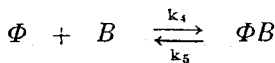
$$\frac{dx}{dt} = k_3 K \frac{(AB) (\Phi)}{1 + K (AB)} \quad (39)$$

Ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας  $K$  ἐκφράζει ἐνταῦθα τὴν χημικὴν συγγένειαν τοῦ φυράματος πρὸς τὸ ὑπόστρωμα. Ὁ τύπος 39, ὁ ὁποῖος παρήχθη ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὁμογενοῦς καταλύσεως, ἀντιστοιχεῖ πλήρως εἰς τὸν τύπον ἑτερογενοῦς καταλύσεως καὶ εἰδικῶς εἰς τὴν περίπτωσιν μετρίας προσροφήσεως ὑποστρώματος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ καταλύτου (σελ. 72) :

$$\frac{dx}{dt} = k' \sigma = \frac{k' bp}{1 + bp} \quad (38)$$

Ἡ ἀναλογία εἶναι πλέον ἢ τυπική. Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ καταλύτου εἰς τὴν ἑτερογενῆ κατάλυσιν ἀντιστοιχεῖ ἐνταῦθα πρὸς τὸ φύραμα. Τὸ  $(AB\Phi)$  ἢ ἀκριβέστερον  $(AB\Phi)/\Phi$  ἀντιστοιχεῖ πλήρως εἰς τὴν κεκαλυμμένην ὑπὸ τοῦ ὑποστρώματος ἐπιφάνειαν  $\sigma$  τοῦ καταλύτου, ἡ δὲ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας  $K$  ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν συντελεστὴν προσροφήσεως  $b$ . Κοινὴ προϋπόθεσις καὶ εἰς τὰς δύο μεθόδους ἑξαγωγῆς τοῦ τύπου τῆς ταχύτητος, εἶναι ἡ παραδοχὴ ἐνδιαμέσου προϊόντος τύπου Arrhenius, τὸ ὁποῖον θεωρεῖται εἴτε ὡς χημικὴ ἔνωσις καταλύτου καὶ ὑποστρώματος ὑπὸ τὴν κλασικὴν αὐτῆς ἔννοιαν, εἴτε ὡς ἐν «σύμπλοκον» ἀποτελούμενον ἀπὸ προσροφηθὲν ὑπόστρωμα καὶ προσροφῶντα καταλύτην.

Ὡς προηγουμένως ἐλέχθη, τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως ὑποβιβάζουν συνήθως τὴν ταχύτητα αὐτῆς (σελ. 73). Ἡ ἐπίδρασις αὕτη γίνεται αἰσθητὴ, ὅταν ἡ ἀντίδρασις ἔχει ἀρκούντως προχωρήσει. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι σύνηθες εἰς τὰς φυραματικὰς ἀντιδράσεις, διότι ὡς φαίνεται τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως ἔχει συγγένειάν τινα πρὸς τὸν καταλύτην. Εἰς τὰς ἀνωτέρω σχέσεις πρέπει λοιπὸν νὰ προστεθοῦν καὶ αἱ κάτωθι ἀντιδράσεις :



ὅπου  $B$  παριστᾷ τὸ προϊόν τῆς ὑδρολύσεως π. χ. γλυκόζη. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως παρίσταται πληρέστερον ὑπὸ τῆς ἑξίσωσεως :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3 k_1/k_2 (AB) (\Phi)}{1 + k_1/k_2 (AB) + k_4/k_5 (B)}$$

Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ μείωσις τῆς ταχύτητος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως γίνεται ἀκόμη μεγαλυτέρα συνεπεία τῆς ἀξονομένης συγκεντρώσεως τοῦ προϊόντος  $B$ . Ἀνάλογος τύπος ἑξάγεται ἐκ τῆς ἑξίσωσεως 38, δηλαδὴ τῆς παραγομένης ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῆς προσροφήσεως. Τὸ φαινόμενον αὐτὸ τῆς **χαλινώσεως** εἶναι περισσότερον ἐκδηλον εἰς τὰς περιπτώσεις σχηματισμοῦ ἐνδιαμέσου ἐνώσεως τύπου Arrhenius. Ἡ συμβολὴ τοῦ προϊόντος τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν μείωσιν τῆς ταχύτητος δίδεται ὑπὸ τοῦ **συντελεστοῦ τῆς χα-**

λιώσεως  $h$

$$h = \frac{z_0 - z_B}{z_0}$$

όπου  $z_0$  σημαίνει την αρχική ταχύτητα και  $z_B$  την ταχύτητα παρουσία όρισμένης ποσότητας του σχηματιζομένου προϊόντος  $B$ . Αντικαθιστώντες τα  $z_0$  και  $z_B$  με τα ίσα των (σελ. 78), λαμβάνομεν :

$$h = \frac{k_4/k_5 (B)}{1 + k_1/k_2 (AB) + k_4/k_5 (B)}$$

ήτοι η χαλίνωσις έλαττωται αύξανόμενης τής συγκεντρώσεως του ύποστρώματος.

Ο πειραματικός προσδιορισμός τής ταχύτητος των φυραματικών αντιδράσεων έχει εκτός των άλλων και μεγάλην πρακτικήν σημασίαν. Πολλά εκ των φυραμάτων δέν έχουν απομονωθῆ, τὰ δὲ απομονωθέντα δέν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν πάντοτε ὡς πρακτικῶς ὁμοιογενεῖς οὐσίας. Ὡς εκ τούτου ἡ φύσις τής καταλυομένης αντιδράσεως (π.χ. ὑδρόλυσις ἐστερων ὑπὸ τοῦ ειδικοῦ φυράματος ἐστεράση κλπ.) καὶ ὁ προσδιορισμός τής ταχύτητος ἀποτελοῦν τὸ κύριον μέσον διὰ τὴν ἀνακάλυψιν, τὴν ἀπομόνωσιν, τὸν καθαρισμὸν καὶ τὰς συνθήκας ἀδρανοποίησης τῶν φυραμάτων.

Ἡ κινητικὴ τῶν φυραματικῶν αντιδράσεων δίδεται εἰς περιπτώσεις μέσης συγκεντρώσεως ὑποστρώματος ὑπὸ τής ξείσεως 39. Ἀκριβῶς ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τής σελ. 62 διακρίνομεν καὶ ἐνταῦθα δύο ἄκρας περιπτώσεις :

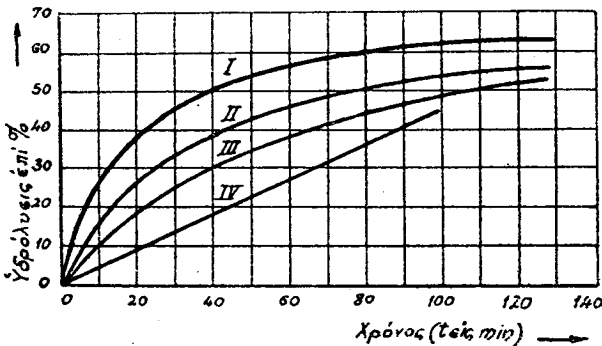
$$\frac{dx}{dt} = k_s \Phi = k \quad (39\alpha)$$

μηδενικὴ τάξις,  $K(AB)$  μέγαν, δηλαδὴ μεγάλη συγκέντρωσις ὑποστρώματος

$$\text{καὶ } \frac{dx}{dt} = k_s K(AB) (\Phi) = k(AB) \quad (39\beta)$$

ἀντίδρασις πρώτης τάξεως,  $K(AB)$  μικρόν, δηλαδὴ μικρὰ συγκέντρωσις ὑποστρώματος.

Τὰ ἀνωτέρω διευκρινίζονται πλήρως ὑπὸ τοῦ σχήματος 11. Εἰς μικρὰν συ-



Σχῆμα 11.

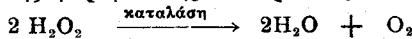
κέντρωσιν ὑποστρώματος ἡ ἀντίδρασις εἶναι πρώτης τάξεως (I). Αὐξανόμενου τοῦ (AB) ἡ τάξις τής αντιδράσεως μεταβάλλεται καὶ τείνει νὰ γίνῃ μηδενικὴ (IV).

Φυραματικαὶ ἀντιδράσεις ἀνωτέρας τάξεως τής πρώτης δέν ἔχουν παρατηρηθῆ μετὰ βεβαιότητος. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἐν μόνον

φυράματος προσβάλλει εἰς χρόνον τινὰ ἐν καὶ μόνον μόνον ὑποστρώματος καὶ

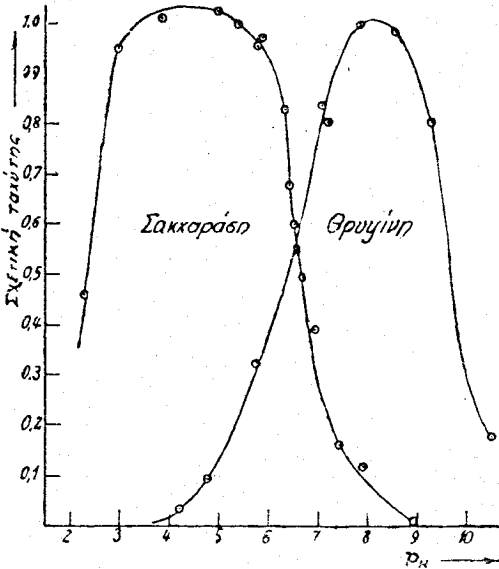
ὅτι ταυτόχρονος ἔνωσης δύο μορίων ὑποστρώματος καὶ ἑνὸς φυράματος δὲν εἶναι δυνατή.

Ἡ τάξις τῆς φυραματικῆς ἀντιδράσεως δὲν διατηρεῖται αὐστηρῶς σταθερὰ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν αὐτῆς λόγω τῆς χαλινώσεως τῆς προκαλουμένης ὑπὸ τῶν σχηματιζομένων προϊόντων (σελ. 73,78). Ἐξ ἄλλου ὠρισμένοι ἄλλοι ἀρνητικοὶ καταλύται ὑποβιβάζουν κατὰ πολὺ τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως. Οὕτω  $1,6 \cdot 10^{-4}$  Mol/Lit.  $HgCl_2$ , ἀρκοῦν πρὸς ὑποβίβασμόν τῆς ταχύτητος τῆς ὑδρολύσεως τοῦ καλομοσακχάρου ὑπὸ τῆς σακχαράσης εἰς τὸ ἥμισυ,  $6,3 \cdot 10^{-6}$  Mol/Lit.  $HCN$  ἢ  $3,2 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lit. 1-κυστεΐνης ὑποβιβάζουν ἐπίσης εἰς τὸ ἥμισυ τὴν ταχύτητα τῆς φυραματικῆς ἀντιδράσεως:



Ἀντιστρόφως ἢ καταλυτικὴ δρᾶσις τῶν φυραμάτων ἐπαυξάνεται ἐνίοτε κατὰ πολὺ διὰ προσθήκης ξένων οὐσιῶν, τὰς ὁποίας θὰ ὀνομάσωμεν *ἐνισχυτάς*, Προσθήκη π. χ.  $10^{-3}$  Mol/Lit  $MgCl_2$ , ἢ  $CoCl_2$ , διπλασιάζει τὴν ταχύτητα τῆς φυραματικῆς ὑδρολύσεως τῶν διπεπτιδίων.

Ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴν ιδιότητα τῶν φυραμάτων, ὅτι ἡ καταλυτικὴ αὐτῶν δρᾶσις ἐπηρεάζεται σημαντικῶς ἀπὸ τὸ  $P_H$ . Τὸ μέγιστον τῆς καταλυτικῆς τῶν



Σχῆμα 12.

δράσεως ἐμφανίζεται εἰς ὠρισμένον  $P_H$  ἢ τοῦλάχιστον εἰς ἐντελῶς περιορισμένην περιοχὴν  $P_H$  ( $P_H$  optimum). Τὸ ἐναντιοσχῆμα παριστᾷ τὴν σχετικὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως συναρτήσει τοῦ  $P_H$ . Ἐνίοτε τὸ  $P_H$ -optimum τοῦ φυράματος μετατοπίζεται ἐπ' ὀλίγον ἀναλόγως τῆς φύσεως τοῦ ὑποστρώματος.

Ἡ ἑξακρίβωσις τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς  $K$  (τύποι 39, 39β) ἔχει μεγίστην σημασίαν εἰς τὰς φυραματικὰς ἀντιδράσεις, καθ' ὅτι ἀποτελεῖ ἐν μέτρον τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ φυράματος πρὸς τὸ ὑπόστρωμα. Τὸ  $K$  δύναται βεβαίως νὰ προσδιορισθῇ ἐπὶ

τῇ βάσει τῶν σχέσεων τῆς σελ. 63. Συνήθως ὅμως προσδιορίζεται πειραματικῶς διὰ μετρήσεως τῆς ἀρχικῆς ταχύτητος ὑπὸ διαφόρους συγκεντρώσεις ὑποστρώματος, ἀλλὰ ὑπὸ σταθερὰν ποσότητα φυράματος (Michaelis). Ὡς γνωστὸν κατὰ τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν, σελ. 77, ἔχομεν :

$$\frac{(\Phi AB)}{(\Phi')(AB')} = K$$



Εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιδράσεως ἢ ὀλίγη συγκέντρωσις τοῦ φυράματος ἔστω  $(\Phi)$  τοῦ δὲ ὑποστρώματος  $(AB)$ . Εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας θὰ ἔχωμεν  
 $(\Phi') = (\Phi) - (AB\Phi)$  καὶ  $(AB') = (AB) - (AB\Phi)$

Εἰς τὴν τελευταίαν σχέσιν τὸ  $(AB\Phi)$  ἀπαλείφεται ὡς πολὺ μικρὸν ἔναντι τοῦ  $(AB)$ . Ἀντικαθιστῶντες εἰς τὴν προηγουμένην σχέσιν τὰ ἴσα καὶ μετασχηματίζοντες καταλήγομεν εἰς :

$$\frac{(AB\Phi)}{(\Phi)} = \frac{(AB)}{1/K + (AB)}$$

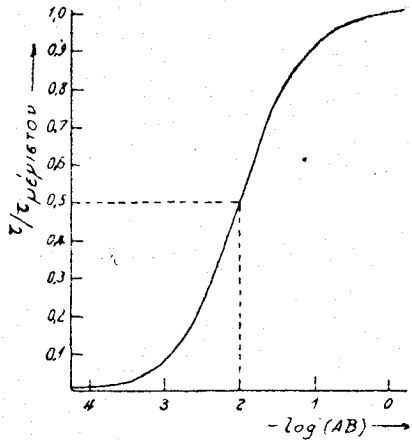
Ἐπειδὴ τὸ  $(AB\Phi)$  ὡς ἐνδιάμεσος ἔνωσις τύπου Arrhenius (σελ. 77, 78) εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἡ τελευταία σχέσις δύναται νὰ γραφῆ ὡς ἑξῆς :

$$\frac{\tau}{\tau_{\text{μέγιστον}}} = \frac{(AB)}{1/K + (AB)} \quad (40)$$

ὅπου  $\tau$  εἶναι ἡ εἰς τὴν ἐκάστοτε συγκέντρωσιν τοῦ ὑποστρώματος  $AB$  ἀντιστοιχοῦσα ταχύτης (τύπος 39β) καὶ  $\tau_{\text{μέγιστον}}$  ἡ εἰς πολὺ μεγάλην συγκέντρωσιν ὑποστρώματος, δηλαδὴ εἰς πλήρη ἔνωσιν φυράματος καὶ ὑποστρώματος, παρατηρηθεῖσα ταχύτης (τύπος 39α).

Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς ἐξίσωσως 40 ἀντιστοιχεῖ πάντοτε εἰς καμπύλην τῆς ἔναντι χαρακτηριστικῆς μορφῆς (σχῆμα 13), ὅταν ὡς ἄξονες ληφθοῦν  $\tau/\tau_{\text{μέγιστον}}$  καὶ  $-\log(AB)$ .

Τὸ σχῆμα 13 παριστᾷ τὴν αὔξησιν τῆς σχετικῆς ταχύτητος  $\tau/\tau_{\text{μέγιστον}}$  ἀπὸ 0 (πολὺ μικρὰ συγκέντρωσις ὑποστρώματος) μέχρι 1 (μεγάλῃ συγκέντρωσις ὑποστρώματος). Μὲ τὴν βοήθειαν τῆς καμπύλης ταύτης εὐρίσκομεν τὴν τιμὴν τοῦ  $1/K$ , τὸ ὁποῖον ἀφορᾷ συγκέντρωσιν Mol/Lit. Λύοντες τὴν σχέσιν 40 ὡς πρὸς  $1/K$  λαμβάνομεν :



Σχῆμα 13.

$$1/K = (AB) \left( \frac{\tau_{\text{μέγιστον}}}{\tau} - 1 \right)$$

Ὅταν  $\tau = \frac{\tau_{\text{μέγιστον}}}{2}$  τότε  $1/K = (AB)$

ἦτοι τὸ  $1/K$  ἰσοῦται ἀριθμητικῶς μὲ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ὑποστρώματος, ἢ ὁποῖα παρουσιᾷ τοῦ φυράματος ἀντιδρᾷ μετὰ ταχύτητος ἴσης πρὸς τὸ 1/2 τῆς μεγίστης τοιαύτης. Οὕτω εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς σακχαράσης (ὑπόστρωμα καλαμοσάκχαρον) εὐρέθη, ὅτι  $1/K = 2,8 \cdot 10^{-2}$ , τῆς β-γλυκοζιδάσης (ὑπόστρωμα β μεθυλογλυκοζίτης)  $8,6 \cdot 10^{-1}$  εἰς 25°.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται, ὅτι προκειμένου περὶ ποσοτικῶν προσδιορισμῶν πρέπει νὰ μελετᾶται ἡ κινητικὴ ὑπὸ τὰς πλέον εὐνοϊκὰς συνθήκας μεγίστης

δραστικότητος (προσθήκη ένισχυτών, άπουσία άρνητικων καταλυτών, κατ'ελληλον  $P_H$ ). 'Υπό τας συνθήκας αυτάς και εις μικράν συγκέντρωσιν ύποστρώματος αι φυραματικαι άντιδράσεις ακολουθουν ώς πρὸς τὸ ύπόστρωμα συνήθως τὴν πορείαν άντιδράσεως πρώτης τάξεως (σελ. 37, 79) :

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

'Η έξίσωσις αύτη τῆς μονομοριακῆς άντιδράσεως χρησιμοποιεῖται πολλάκις διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν φυραμάτων, ὅπως θὰ ἴδωμεν εἰς τὸ αντίστοιχον κεφάλαιον τὸ πραγματευόμενον τὴν ἀπομόνωσιν φυραμάτων. 'Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ἀκόμη και τὰ ἀπομονωθέντα φυράματα δὲν παριστοῦν πάντοτε χημικῶς καθαρὰς οὐσίας, ὁ δὲ βαθμὸς τῆς ὁμοιογενείας των έξαρτᾶται ἀπὸ τὴν προέλευσιν, ἀπὸ τὸν τρόπον παρασκευῆς κλπ. 'Ὡς ἐκ τούτου ἡ συγκέντρωσις αυτῶν δίδεται εἰς αὐθαίρετους φυραματικὰς μονάδας.

'Η μονομοριακὴ πορεία τῶν φυραματικῶν άντιδράσεων δὲν διατηρεῖται σταθερὰ καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν αυτῶν, διότι τὰ προϊόντα τῆς άντιδράσεως έξασκοῦν ἀνασταλτικὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ταχύτητος (χαλίωσις). 'Ο προσδιορισμὸς λοιπὸν τῶν φυραματικῶν μονάδων ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κινητικῆς ὀφείλει νὰ γίνῃ κατὰ τὸ πρῶτον στάδιον τῆς άντιδράσεως και συγκεκριμένως εἰς χρόνον, κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ διάσπασις τοῦ ύποστρώματος δὲν ἔχει ὑπερβῆ τὰ 30 ἕως 40%. 'Αρχικὰς ἐπίσης ταχύτητας πρέπει νὰ προσδιορίζωμεν προκειμένου περὶ ὑπολογισμοῦ τῆς σταθερᾶς  $K$  (ἴδε ἀνωτέρω).

Τὰ φυράματα ὡς γνήσιοι καταλύται ὀφείλουν νὰ ἐπιταχύνουν ἀμφοτέρας τὰς ἀντιστρόφου πορείας τῆς καταλυομένης ἀμφιδρόμου άντιδράσεως. Εἰδικῶς εἰς φυραματικὰς τινὰς άντιδράσεις (π.χ. ὑδρόλυσις γλυκοζιτῶν), αι ὁποῖαι εἶναι πρακτικῶς θερμοουδέτεραι (σελ. 35), θὰ ἔπρεπεν ἀπλῶς και μόνον μία αὔησις τῆς συγκεντρώσεως τῶν τελικῶν προϊόντων νὰ ἐπιφέρῃ σαφῆ ἐκδήλωσιν συνθετικῶν ἰδιοτήτων ἐκ μέρους τοῦ φυράματος. Πράγματι εἰς μερικὰς περιπτώσεις, ὅπου αι πειραματικαι συνθήκαι εἶναι εὐνοϊκαί, ἐπετεύχθη ἡ συνθετικὴ παρασκευὴ ὑποστρωμάτων τῇ ἐπιδράσει φυραμάτων. Οὕτω κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐμουλσίνης (β-γλυκοζιδάση) ἐπὶ d-γλυκόξης διαλελυμένης ἐντὸς μεθυλικῆς ἀλκοόλης (70—80%) σχηματίζονται σχετικῶς μεγάλα ποσότητες β d-μεθυλογλυκοζίτου.

## 5. Φωτοχημικαι άντιδράσεις

'Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, αὔησις τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται αὔησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐνεργῶν μορίων και ὡς ἐκ τούτου αὔησιν τῆς ταχύτητος τῆς άντιδράσεως (σελ. 54). Τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα ἐπιτυγχάνεται εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις και δι' ἄλλων μορφῶν ἐνεργείας, ἤτοι τῆς ἠλεκτρικῆς και φωτεινῆς ἐνεργείας. Κατωτέρω θ' ἀσχοληθῶμεν με τὰς φωτοχημικὰς άντιδράσεις. Μερικαι ἐξ αυτῶν ἔχουν μὲγάλον βιολογικὸν ἐνδιαφέρον.

Ἡ ἐνεργοποίησις τῶν μορίων τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων ὑπὸ τοῦ φωτὸς ὑπακούει εἰς τοὺς νόμους τῆς *κβαντικῆς θεωρίας*. Συμφώνως πρὸς αὐτὴν ἡ ἀκτινοβολία ἐνεργείας γίνεται ἀσυνεχῶς, ἢ μεταφορὰ δὲ αὐτῆς εἰς μόρια ἢ εἰς ἠλεκτρόνια ὑπόκειται εἰς περιορισμούς τινας. Εἰς δονητῆς δὲν δύναται νὰ εὐρεθῇ εἰς οἰανδήποτε κατάστασιν καὶ νὰ λάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ ὅποιαδήποτε ποσὰ ἐνεργείας, ἀλλὰ ἀποδίδει ἢ προσλαμβάνει καθωρισμένα τοιαῦτα. Τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως εἶναι χαρακτηριστικὸν διὰ πολλὰς ὀργανικὰς ἐνώσεις καὶ χρησιμεύει πολλάκις διὰ τὴν ἐξακριβώσιν τῆς ὑπάρξεως ὄρισμένων χημικῶν δεσμῶν ( $>C=O, >C=C<$  κλπ.) ἐντὸς τοῦ μορίου αὐτῶν.

Τὰ ποσὰ τῆς ἀπορροφωμένης ἢ ἀποδιδομένης φωτεινῆς ἐνεργείας εἶναι πολλαπλάσια μιᾶς ἐλαχίστης ποσότητος *hν*, ἢ ὅποια καλεῖται *κβάντον*. Ἡ ἐνέργεια ἐκάστου κβάντου δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως τοῦ Planck

$$e = h\nu$$

ὅπου *h* εἶναι ἡ σταθερὰ τοῦ Planck ἴση μὲ  $6,624 \cdot 10^{-27}$  ergsec καὶ  $\nu$  ἡ συχνότης τῆς δονήσεως (περίοδοι κατὰ sec). Ἐπειδὴ τὸ  $\nu$  δύναται νὰ λάβῃ ἀπεριορίστως οἰανδήποτε τιμὴν, εἶναι φανερόν ὅτι καὶ τὸ κβάντον *e* ὡς ἀπ' εὐθείας ἀνάλογον πρὸς τὸ  $\nu$  λαμβάνει διαφόρους τιμὰς. Ἡ ἀπορρόφησις ἢ μὴ ἐνὸς κβάντου ἀκτινοβολίας (φωτονίου) θὰ ἐξαρτηθῇ ἐκ τῶν ἑξῆς: Ἐὰν ἐντὸς τοῦ μορίου δὲν ὑπάρχουν κατάλληλοι ἠλεκτρονιακαί, ἀτομικαὶ ἢ μοριακαὶ δονήσεις διὰ νὰ χρησιμοποιήσουν τὴν ὑπὸ τοῦ φωτονίου προσφερομένην ἐνέργειαν, τότε ἡ ἐπίδρασις τοῦ φωτονίου δὲν θὰ συνοδεύεται ὑπὸ φυσικῆς ἢ χημικῆς τινος μεταβολῆς. Τοῦναντίον, ἐὰν ἐντὸς τοῦ μορίου λαμβάνουν χώραν μεταβολαὶ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ φωτονίου, ἢ προσφερθεῖσα ὑπὸ τοῦ φωτονίου ἐνέργεια ἀπορροφᾶται, ὅποτε λαμβάνει χώραν μεταφορὰ ἐνεργείας. Τὸ πλεόν σνήθης ἀποτέλεσμα τῆς ἀπορροφῆσεως ταύτης εἶναι ἡ αὔξησις τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἀπορρόφησις δύναται νὰ ἔχῃ ὡς ἀποτέλεσμα καὶ διάφορα ἄλλα φυσικὰ φαινόμενα, π.χ. φθορισμόν, ἐνεργοποίησιν τῶν μορίων καθισταμένων πλεόν ἱκανῶν πρὸς χημικὴν ἀντίδρασιν, κτλ. Εἰς τὴν προκειμένην περιπτωσιν μᾶς ἐνδιαφέρει ἡ τελευταία αὕτη δυνατότης.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω γίνεται φανερόν, ὅτι *μόνον ἐκεῖναι αἱ ἀκτίνες φωτὸς προκαλοῦν χημικὰς ἀλλοιώσεις, αἱ ὁποῖαι ἀπορροφῶνται ὑπὸ τοῦ χημικοῦ συστήματος*. Ὁ φωτοχημικὸς αὐτὸς νόμος ἦτο γνωστὸς ἀπὸ τῶν ἀρχῶν τοῦ παρελθόντος αἰῶνος. Ὁ νόμος αὐτὸς δὲν σημαίνει βεβαίως, ὅτι ἀπορρόφησις φωτὸς ἔχει πάντοτε ὡς ἀποτέλεσμα χημικὴν ἀντίδρασιν (παράβαλε ἀνωτέρω).

*Ἐκαστον μόριον μιᾶς οὐσίας ἐνεργοποιεῖται δι' ἀπορροφῆσεως ἐνὸς μόνου φωτονίου* (νόμος περὶ *φωτοχημικοῦ ἰσοδύναμου*). Διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν ἐνὸς γραμμομορίου μιᾶς οὐσίας, τὸ ὁποῖον ὡς γνωστὸν περιέχει  $6 \cdot 10^{23}$  μόρια (ἀριθμὸς *N*) ἀπαιτοῦνται *N* φωτόνια. Τὸ φωτοχημικὸν ἰσοδύναμον εἶναι λοιπὸν *Nhν* καὶ ὀνομάζεται σνήθως μονὰς Einstein.

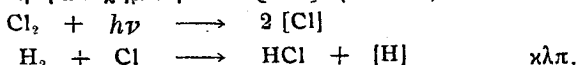
Ὁ λόγος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἀντιδρώντων μορίων (προσδιορισμένου ἐκ τῶν

κατὰ τὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν σχηματισθέντων προϊόντων) πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφηθέντων φωτονίων θὰ ἔπρεπε νὰ ἰσοῦται πάντοτε πρὸς τὴν μονάδα. Ἐν τούτοις ἡ **φωτοχημικὴ ἀπόδοσις**  $\rho$

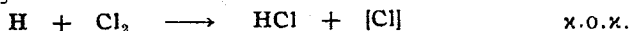
$$\rho = \frac{\text{ἀριθμὸς ἀντιδρώντων μορίων}}{\text{ἀριθμὸς φωτονίων}} > 1$$

σπανίως εὑρίσκεται ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι τὴν πρωταρχικὴν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν ἀκολουθοῦν παραπλεύρως χωροῦσαι ἀντιδράσεις π.χ. ἄλυσιδωταὶ τοιαῦται.

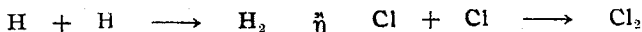
Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ φωτοχημικὴ ἀντίδρασις (σελ. 69)



ἀκολουθεῖται ὑπὸ τῆς



ἡ ὁποία δὲν ἔχει ἀνάγκην ἐνεργοποίησεως ὑπὸ φωτονίων. Ὄταν ὅμως μετὰ πάροδον χρόνου τινός (ἀφοῦ ἀντιδράσουν περίπου  $10^5$  μόρια) καὶ συνεπιεῖα ἀντιδράσεων, ὡς αἱ κατωτέρω



διακοπῇ ἢ ἄλλως, τότε πρέπει νὰ προσληφθῇ ἐκ νέου φωτόνιον διὰ ν' ἀρχίσῃ καὶ πάλιν ἡ ἄλυσιδωτὴ ἀντίδρασις.

Ὡς γνωστόν, αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι ἀποτέλεσμα μεταθέσεων ἠλεκτρονίων, αἱ ὅποια λαμβάνουν χώραν εἰς τὴν ἐξωτερικὴν ἠλεκτρονιακὴν στοιβάδα (ὁμοιοπολικός, ἑτεροπολικός δεσμός). Εὐρέθη, ὅτι ἡ μετάθεσις αὕτη ἠλεκτρονίων δύναται νὰ γίνῃ κατὰ τὴν ἀπορρόφησιν ἀκτινοβολίας ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸ ὄρατόν καὶ ὑπεριώδες φάσμα ( $\lambda = 500$  ἕως  $8000 \text{ \AA}$ ). Ἀκριβῶς αὐτὰ τὰ μήκη κύματος χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν ἐνεργοποίησιν τῶν μορίων. Τὸ εἰς τὰ μήκη κύματος  $3000$  ἕως  $10000 \text{ \AA}$  ἀντιστοιχοῦν φωτοχημικὸν ἰσοδύναμον, τὸ ὅποιον εὐκόλως ὑπολογίζεται ἐκ τῆς συχνότητος,

$$Nh\nu = Nh \frac{\text{ταχύτης φωτὸς } c}{\text{μῆκος κύματος } \lambda}$$

ἐκφραζόμενον εἰς θερμίδας λαμβάνει τιμὰς μεταλὸν  $28000 - 100000 \text{ cal}$ . Ἀκριβῶς αὐτῆς τῆς τάξεως εἶναι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποίησεως (σελ. 52) ἡ ἀπαιτουμένη διὰ τὴν ὑπέρβασιν τοῦ «ὄρους» ἐνεργείας εἰς τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις (σχ. 9).

Αἱ ἐκ τοῦ ὄρατοῦ φάσματος λίαν ἀπομεμακρυσμένοι ἐρυθραὶ ἀκτῖνες δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ προκαλέσουν χημικὰ φαινόμενα. Ἀντιθέτως αἱ πολὺ μικροῦ κύματος ἀκτῖνες (ἀκτῖνες X κλπ.) περιέχουν τόσην πολλὴν ἐνέργειαν, ὥστε δύνανται μὲν νὰ προκαλέσουν χημικὰς ἀντιδράσεις, ἐπιφέρουν ὅμως ταῦτοχρόνως ριζικὰς δευτερευούσας χημικὰς ἀλλοιώσεις. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις χρησιμοποιοῦνται ἀκτῖνες τοῦ ὄρατοῦ φάσματος, κυρίως ὅμως τοῦ ὑπεριώδους.

Π Ι Ν Α Ξ 14.  
ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

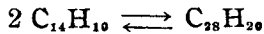
Μήκος κύματος $\overset{\circ}{\text{A}}$	Συχνότης $\nu$ (περίοδοι/sec)	Χρῶμα	Ἐνέργεια 1 χβάντον εἰς erg	Ἐνέργεια 1 Einstein εἰς cal. κατὰ Mol
10000	$3.10^{14}$	—	$1,98.10^{-12}$	28580
8000	$3,75.10^{14}$	Ἀρχὴ ὄρατου φάσματος	$2,48.10^{-12}$	35700
7000	$4,29.10^{14}$	Ἐρυθρὸν	$2,84.10^{-12}$	40850
6200	$4,85.10^{14}$	Πορτοκαλλιόχρουν	$3, 2.10^{-12}$	46100
5800	$5,19.10^{14}$	Κίτρινον	$3,42.10^{-12}$	49300
5300	$5,76.10^{14}$	Πράσινον	$3,74.10^{-12}$	53950
4200	$7,15.10^{14}$	Ἰώδες	$4,73.10^{-12}$	68050
4000	$7, 5.10^{14}$	Ἀρχὴ ὄρατου φάσματος	$4,96.10^{-12}$	71460
3000	$1.10^{15}$	Ἵπεριώδες	$6,62 10^{-12}$	95300
2000	$1, 5.10^{15}$	Ἵπεριώδες	$9,93.10^{-12}$	142900
1000	$3.10^{15}$	Ἵπεριώδες	$1,99.10^{-11}$	285800
1	$3.10^{18}$	Ἀκτίνες X	$1,99.10^{-8}$	$2,86.10^8$

Ἡ κινητικὴ τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων εἶναι περισσότερον πολύπλοκος τῆς κινητικῆς τῶν ἄλλων ἀντιδράσεων, κατὰ τὰς ὁποίας τὰ μόρια ἐνεργοποιούνται ὑπὸ θερμότητος. Εἰς τὰς τυπικὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις εἰσέρχονται πολλοὶ νέοι συντελεσταί, ὅπως π.χ. τὸ μήκος κύματος καὶ ἡ ἔντασις τοῦ φωτός, τὸ μέγεθος καὶ τὸ εἶδος τοῦ δοχείου. Κατὰ τὴν ποσοτικὴν μελέτην τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων χρησιμοποιεῖται πρακτικῶς φῶς ἀποτελούμενον ἀπὸ φασματικὴν ζώνην μικρᾶς περιοχῆς (π.χ. τῇ βοηθείᾳ ἡθμῶν, ὑδραργυρικῆς λυχνίας κλπ.), ἡ δὲ ἔντασις μετρεῖται, ὅπου τοῦτο εἶναι δυνατόν, δι' ἀκτινομέτρου ἢ φωτοηλεκτρικοῦ κυττάρου. Ἡ ἀντίδρασις γίνεται ἐντὸς δοχείων ἐξ ὑάλου ἢ χαλαζίου, ἡ δὲ ἀπορροφωμένη ἐνέργεια, ἐκφραζομένη εἰς cal ἢ φωτόνια, εὐρίσκειται διὰ μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ φωτός πρὸ καὶ μετὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀντιδρώντων μορίων εὐρίσκεται διὰ χημικῆς ἀναλύσεως ἢ φυσικῶν μεθόδων. Ἐκ τῶν ἄνω στοιχείων ὑπολογίζεται ἡ φωτοχημικὴ ἀπόδοσις  $\rho$ .

**Ἡ ταχύτης μιᾶς τυπικῆς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς ἀπορροφωμένης ἀκτινοβολίας**, ἥτοι ἀνάλογος μὲ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφωμένων φωτονίων κατὰ δευτερόλεπτον. Τὸ μέγεθος καὶ τὸ εἶδος τοῦ δοχείου ἐπηρεάζει τὴν ταχύτητα, **ὄχι ὁμως καλὴ θερμοκρασία**. Ἡ διὰ τοῦ φωτός ὁμως ἐνεργοποίησις τῶν μορίων προκαλεῖ πολλάκις παραπλεύρως χωρούσας κοινὰς (ὄχι φωτοχημικὰς) ἀντιδράσεις, ὁπότε ἡ ὅλη ἀντίδρασις εἶναι μικτῆς φύσεως καὶ ἡ ταχύτης αὐτῆς ἐπηρεάζεται ἐν μέρει ὑπὸ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ φωτεινὴ ἐνέργεια δημιουργεῖ συνήθως ἓνα καταλύτην, ὁ ὁποῖος συνεχίζει τὴν μὴ φωτοχημικὴν πλέον ἀντίδρασιν. Εἰς τὰς ἀλυσιδωτὰς ἀντιδράσεις ἀνευρίσκομεν πολλάκις τοιαῦτα παραδείγματα. Ἡ φωτοχημικὴ ἀπόδοσις κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὑδροχλωρίου (σελ. 84) εἶναι  $10^5$ , τοῦ φωσγενίου περίπου  $10^8$  ἀντὶ 1, ὅπως θὰ συνέβαινεν εἰς ἀμειγρῆς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις. Οὕτω ἡ φω-

ιοχημική απόδοσις επιτρέπει τὴν μελέτην τῶν ἀλυσιδωτῶν ἀντιδράσεων, τὴν διερεύνησιν τοῦ μηχανισμοῦ αὐτῶν ὡς καὶ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ μήκους τῆς ἀλύσεως.

Ἐὰν εἰς τὴν περίπτωσιν ἀμφιδρόμου τινὸς ἀντιδράσεως τὰ ἀντιδρῶντα σώματα καὶ τὰ τελικὰ προϊόντα δὲν εἶναι ἔξ ἴσου εὐαίσθητα ἔναντι ὠρισμένης ἀκτινοβολίας, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἶναι τελειῶς διάφορος ἐκείνης, ἡ ὁποία ἀποκαθίσταται ἀπουσία τῆς ἀκτινοβολίας ταύτης. Ἀνθρακένιον τῆ ἐπιδράσει ὑπεριωδῶν ἀκτίνων μετατρέπεται εἰς διανθρακένιον :

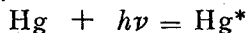


ἀποκαθισταμένης ἰσορροπίας, ἡ θέσις τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἐντάσεως τοῦ φωτὸς τούτου. Ἡ ἀντίστροφος πορεία δὲν ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὸ φῶς, ὡς ἐκ τούτου τὸ σχηματισθὲν διανθρακένιον ἀπουσία τῆς ἀκτινοβολίας ταύτης μετατρέπεται σχεδὸν ποσοτικῶς εἰς ἀνθρακένιον.

Γενικῶς εἰς τὰς φωτοχημικὰς ἀντιδράσεις ἐμπλέκονται πολὺ μεγαλύτερα ποσὰ ἐνεργείας παρὰ εἰς τὰς «θερμικὰς», τὸ γεγονός δὲ τοῦτο ἀλλοιώνει πολ- λάκις τὴν τάξιν μιᾶς ἀντιδράσεως. Ἡ δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας (450°) ἐπιτυγχανομένη διάσπασις  $2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$  χωρεῖ ὡς ἀντίδρασις δευτέρας τάξεως, ἡ φωτοχημικὴ ὁμοίως ἀντίδρασις  $\text{HJ} \xrightarrow{\text{φῶς}} \text{H} + \text{J}$  χωρεῖ ὡς μονομοριακὴ, διότι διαθέτει τὸ διὰ τὴν ὑπαρξιν τῶν ἐλευθέρων ἀτόμων ἀπαιτούμενον ποσὸν ἐνεργείας.

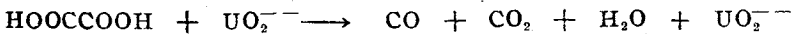
Αἱ φωτοχημικαὶ ἀντιδράσεις δύνανται νὰ εἶναι ὄχι μόνον πρώτης ἢ δευτέρας ἀλλὰ καὶ μηδενικῆς τάξεως. Ἡ τελευταία περίπτωσις συναντᾶται πάντοτε, ὅταν π.χ. ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, ἡ δὲ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας μικρά. Ἡ ἔντασις τοῦ φωτὸς καθορίζει τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως, ἐπὶ τῆς ὁποίας ἡ συγκέντρωσις δὲν ἔχει πλέον ἐπίδρασιν (σελ. 44).

Εὐαίσθητοποιηταί. Ὑπάρχουν περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας ἡ φωτοχημικὴ ἀντίδρασις λαμβάνει χώραν ἐμμέσως. Τὰ ἀντιδρῶντα μόρια δὲν ἀπορροφοῦν ἀπ' εὐθείας φωτόνια, ἀλλὰ παραλαμβάνουν ταῦτα ἐξ ἄλλων οὐσιῶν, αἱ ὁποιαὶ ἔχουν ἡν ἱκανότητα ἀπορροφήσεως φωτονίων χωρὶς νὰ ἀλλοιοῦνται χημικῶς. Αἱ οὐσίαι αὗται καλοῦνται εὐαίσθητοποιηταί. Κλασικὸν παράδειγμα εὐαίσθητοποιητοῦ ἀποτελεῖ ὁ ἀτμὸς τοῦ Hg, ὁ ὁποῖος ἐνεργοποιεῖται ἀπορροφῶν ὑπεριώδες φῶς  $\lambda = 2536 \text{ \AA}$  ἐκπεμπόμενον ὑπὸ τῆς ὑδραργυρικῆς λυχνίας. Ἡ εἰς τὴν ἀκτινοβολίαν ταύτην ἀντιστοιχοῦσα ἐνέργεια εἶναι πολὺ μεγάλη, περίπου 112000 cal κατὰ γραμμοάτομον Hg, καὶ εἶναι ἀρκετὴ, ὅπως διασπᾶσθαι μόρια ὑδρογόνου :



Οὕτω ἀκόρεστοι ἐνώσεις, ὡς ὀλεφῖναι, CO, μεταλλοξειδία κλπ., ὑδρογονοῦνται εὐκόλως παρουσία ἀτμῶν Hg μὲ μοριακὸν ὑδρογόνον, ἐφ' ὅσον τὸ ἀντιδρῶν σύστημα εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ὑδραργυρικῆς λυχνίας. Ὁ ἀτμὸς τοῦ Hg εἶναι εὐαίσθητοποιητῆς χρησιμοποιούμενος ἀπλῶς ὡς μεταφορεὺς φωτεινῆς ἐνεργείας πρὸς τὸ μοριακὸν ὑδρογόνον, τὸ ὁποῖον δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ

ἀπορροφήση τοιαύτης μορφῆς ἐνέργειαν ἀπ' εὐθείας. Ἴοντα οὐρανυλίου χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ὡς εὐαισθητοποιηταὶ διὰ τὴν ἀποσύνθεσιν διαφόρων ἐνώσεων π.χ. ὀξαλικοῦ ὀξέος.

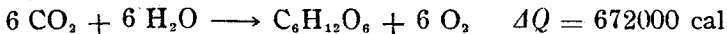


Τὸ ἔγχρωμον ἰὸν  $\text{UO}_2^{--}$  ἀπορροφᾷ φῶς καὶ μεταφέρει τὴν ἐνέργειαν εἰς τὸ ἄχρουν ὀξαλικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον διασπᾶται, ἐνῶ τὸ  $\text{UO}_2^{--}$  παραμένει ἀμετάβλητον καὶ χρησιμοποιεῖται διαρκῶς ἕκ νέου διὰ μεταφορὰν νέας ποσότητος ἐνεργείας. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν ἐνὸς ἕκ τῶν ἀκτινομέτρων.

Ὅπως ἡ ἀπορρόφησις φωτὸς δὲν ἔχει πάντοτε ὡς ἀναγκαῖον ἐπακολούθημα χημικὴν ἀντίδρασιν, οὕτω καὶ ἡ μεταφορὰ ἐνεργείας μέσῳ ἐνὸς εὐαισθητοποιητοῦ δὲν συνοδεύεται ἀναγκαστικῶς ὑπὸ χημικῆς ἀντιδράσεως. Τὸ ὑπόστρωμα πρέπει νὰ εἶναι εἰς θέσιν νὰ ὑποστῇ ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς χημικὴν ἀλλοίωσιν.

**Ἀφομοίωσις τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος.** Ἡ σπουδαιότερα χημικὴ ἀντίδρασις, ἕκ τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται αὕτη αὕτη ἢ ὑπαρξίς τῆς ζωῆς, εἶναι ἡ φωτοχημικὴ ἀντίδρασις τῆς ἀφομοιώσεως τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος καὶ ἡ μετατροπὴ αὐτοῦ εἰς σάκχαρα. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη λαμβάνει χώραν εἰς τὰ πράσινα μέρη τῶν φυτῶν τὰ περιέχοντα χλωροφύλλην, ἡ ὁποία παίζει ῥόλον εὐαισθητοποιητοῦ.

Ἡ μετατροπὴ τοῦ  $\text{CO}_2$  πρὸς σάκχαρα εἶναι μία ἰσχυρῶς ἐνδόθερμος ἀντίδρασις καὶ ἀπαιτεῖ (σελ. 55) εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τοῦλάχιστον 112000 cal ἀνὰ ἓν ἀναγόμενον γραμμομόριον διοξειδίου τοῦ ἀνθράκος.



Ἡ ἐνέργεια τῶν 112000 cal ἀνὰ γραμμομόριον  $\text{CO}_2$  ἀντιστοιχεῖ εἰς μῆκος κύματος τοῦλάχιστον 2300 Å. Ἀκτίνες ὁμοῦ τοιοῦτου μήκους κύματος δὲν ὑπάρχουν εἰς τὸ φῶς, τὸ ὁποῖον φθάνει εἰς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς γῆς. Ἡ χλωροφύλλη δρῶσα ὡς εὐαισθητοποιητῆς ἀπορροφᾷ ἠλιακὸν φῶς καὶ ἀποδίδει τοῦτο εἰς τὸ ἀντιδρῶν σύστημα. Τὸ περίεργον ὁμοῦ εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην εἶναι τοῦτο: φωτόνια τοῦ ἐρυθροῦ φωτὸς ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐνέργειαν 40000 cal, πρέπει δηλαδὴ νὰ συνεργασθοῦν 3—4 τοιαῦτα φωτόνια διὰ τὴν ἀλύψιν τῶν ἐνεργειακῶν ἀναγκῶν τῆς ἀναγωγῆς ἐνὸς γραμμομορίου  $\text{CO}_2$ .

## B. Η ΧΗΜΙΚΗ ΟΥΣΙΑ

Ἡ ἐκλογὴ τῶν καταλληλοτέρων συνθηκῶν (θερμοκρασία, συγκέντρωσις, πίεσις, καταλύτης, διαλυτικὸν μέσον κλπ.) ἀποτελεῖ προϋπόθεσιν διὰ τὴν ἐπιτυχῆ ἔκβασιν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως. Τὸ κύριον ὁμοῦ ἔργον τοῦ ὄργανικοῦ χημικοῦ ἀρχίζει μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως καὶ συνίσταται εἰς τὸν ἀποχωρισμὸν τῶν προϊόντων ταύτης. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτὸς δὲν εἶναι πάντοτε εὐεργῆς λόγῳ τῆς παρουσίας ὑποπροϊόντων, τὰ ὁποῖα συνήθως ἔχουν παραπλησίως πρὸς τὰς τῶν κυρίων προϊόντων φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες. Ἰδιαιτέρως δυσχερῆς εἶναι ἡ ἀπομόνωσις εἰς τὰς περιπτώσεις σχηματισμοῦ ῥητινωδῶν ὑλῶν ὡς ὑποπροϊόντων.

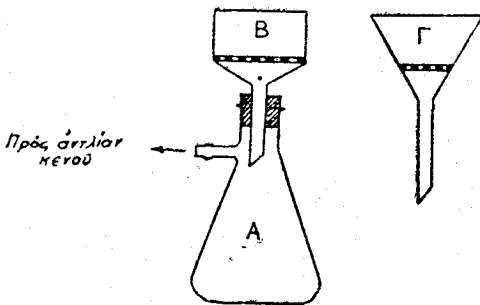
Αἱ ἔθνηώδεις ὕλαι εἶναι σώματα ἀνομοιογενῆ ἀγνώστου συντάξεως, ἡ σύστασις δὲ αὐτῶν ποικίλλει ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων. Σχηματίζονται κυρίως κατὰ τὰς ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦν πολύωρον θέρμανσιν, ἢ ἀπομάκρυνσις δὲ αὐτῶν εἶναι δυσχερῆς λόγῳ τῶν δυσαρέστων φυσικῶν τῶν ἰδιοτήτων (ἄμορφος κατάστασις, δυσδιαλυτότης, χρῶμα κλπ.). Ὑπάρχουν ἐν τούτοις εἰδικαὶ περιπτώσεις εἰς τὴν βιομηχανίαν, κατὰ τὰς ὁποίας ὁ σχηματισμὸς ἐθνηῶν ἀποτελεῖ τὸν κύριον σκοπὸν τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ παρασκευαστικὴ Χημεία ἐνδιαφέρεται διὰ τὴν ἀπομόνωσιν ὅσον τὸ δυνατὸν καθαρωτέρων οὐσιῶν. Χημικῶς καθαραὶ οὐσίαι διατηροῦνται ἐπὶ μακρότερον χρονικὸν διάστημα ἀναλλοίωτοι, ἢ χρησιμοποιοῦσι δὲ τοιούτων οὐσιῶν ὡς πρώτης ὕλης διὰ τὴν παρασκευὴν ἄλλων ἐνώσεων ἐπαυξάνει τὴν ἀπόδοσιν καὶ ἐλαττώνει τὸν σχηματισμὸν ὑποπροϊόντων. Αἱ ἀπαιτήσεις εἶναι ἀκόμη μεγαλύτεραι προκειμένου νὰ καθορισθοῦν αἱ φυσικαὶ σταθεραὶ (σημ. τήξεως, σημ. ζέσεως, διαλυτότης, δείκτης διαθλάσεως, ὀπτικὴ στροφικὴ ἰκανότης κλπ.) ἢ ὁ ἐμπειρικός, μοριακός, συντακτικὸς ἢ ὁ στερεοχημικὸς τύπος μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως. Μὲ τὰς μεθόδους ἀναλύσεως καὶ προσδιορισμοῦ τῶν φυσικῶν σταθερῶν καθὼς καὶ μὲ τὰς μεθόδους εὐρέσεως τῶν συντακτικῶν καὶ στερεοχημικῶν τύπων τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων θέλομεν ἀσχοληθῆ εἰς τὸ δευτερον μέρος τοῦ παρόντος συγγράμματος.

## 1. Κρυστάλλωσις

Ἐὰν τὸ προϊόν μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι στερεόν, τὸ δὲ διαλυτικὸν μέσον ἔχει κορεσθῆ ὑπ' αὐτοῦ, τότε τὸ προϊόν ἀποβάλλεται συνήθως εἰς κρυσταλλικὴν κατάστασιν. Ἐνίοτε ἡ οὐσία ἀποβάλλεται ὡς ἄμορφος μάζα, ὅποτε ἡ προσπάθεια τοῦ χημικοῦ κατευθύνεται εἰς τὴν ἐπίτευξιν κρυσταλλώσεώς της. Ὡς γνωστὸν, ἡ κρυσταλλικὴ οὐσία εἶναι πλέον ὁμοιογενῆς καὶ ὡς ἐκ τούτου πλέον σταθερὰ τῆς ἀμόρφου.

**Διήθησις.** Ὁ ἀποχωρισμὸς τῆς κρυσταλλικῆς οὐσίας ἀπὸ τὸ μητρικὸν ὑγρὸν, ἥτοι τῆς στερεᾶς ἀπὸ τῆς ὑγρᾶς φάσεως, γίνεται διὰ **διήθησεως** καὶ μάλιστα ὑπὸ ἡλατωμένην πίεσιν. Ἡ διήθησις ἐν κενῷ ἔχει τὸ πλεονέκτημα, ὅτι ἡ ταχύτης διήθησεως αὐξάνει σημαντικῶς καὶ ὅτι ὁ ἀποχωρισμὸς τοῦ στερεοῦ ἐκ τῆς ὑγρᾶς φάσεως εἶναι πληρέστερος. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον χρησιμοποιεῖται εἰδικὴ παχύτοιχος φιάλη διήθησεως **A**, ἐπὶ τοῦ στομίου τῆς ὁποίας



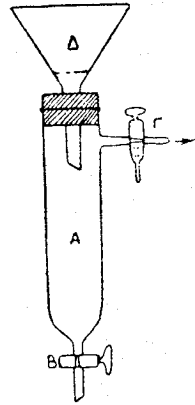
Σχῆμα 14.

προσαρμόζεται τῇ βοηθητικῇ πώματος ἐξ ἐλαστικοῦ χωνίον **B** ἢ **Γ** ἐκ πορσελά-



νης (Büchner) φέρον εἰς τὸν πυθμένα μικρὰς ὀπὰς (σχῆμα 14). Πρὸ τῆς διηθήσεως ὁ πυθμὴν τοῦ χωνίου ἐπικαλύπτεται διὰ διηθητικοῦ χάρτου ἰσῆς ἐπιφανείας μὲ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ πυθμένος. Διὰ πλαγίου σωλήνος συνδέεται ἡ συσκευή μὲ ἀντλίαν κενοῦ, συνήθως μὲ ὑδραεραντλίαν. Ἐντὶ χωνίων ἐκ πορσελάνης χρησιμοποιοῦνται εὐρῶς ὑάλινα χωνία, τῶν ὁποίων ὁ πυθμὴν ἀποτελεῖται ἀπὸ ὑάλινην πορώδη μᾶζαν. Ὑπάρχουν ὑάλινα χωνία μὲ πόρους διαμέτρου διαμετρήματος.

Περὶ τὸ τέλος τῆς διηθήσεως ἡ κρυσταλλικὴ μᾶζα πιέζεται διὰ σπαθίδος πρὸς τελειότεραν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἄλμολοιπού. Διακοπτομένου πρὸς στιγμὴν τοῦ κενοῦ ἐκπλύνεται κατόπιν τὸ ἴζημα δι' ἀναδέυσεως ἐπὶ τοῦ χωνίου μὲ μικρὰν ποσότητα ψυχροῦ διαλυτικοῦ μέσου καὶ ἀκολούθως συνεχίζεται ἡ ἐν κενῷ διήθησις. Αἱ διαστάσεις τῆς συσκευῆς διηθήσεως ἐκλέγονται ἀναλόγως τῆς ποσότητος τῆς ὑπὸ διήθησιν οὐσίας. Προκειμένου περὶ πολὺ μικρῶν ποσοτήτων χρησιμοποιεῖται συσκευή μικροῦ μεγέθους (σχῆμα 15), ἡ ὁποία ἐπιτρέπει τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἄλμολοιπού καὶ ἐκ νέου διήθησιν αὐτοῦ.

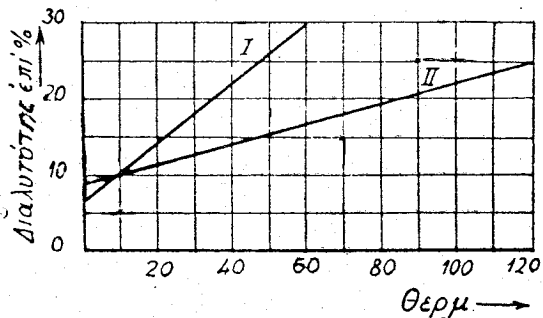


Σχῆμα 15.

**Ἀνακρυστάλλωσις.** Ἡ κατὰ πρῶτον λαμβανομένη κρυσταλλικὴ οὐσία δὲν εἶναι καθαρὰ, διότι περιέχει ξένας προσμίξεις. Ὁ καθαρισμὸς αὐτῆς γίνεται δι' ἀνακρυστάλλωσεως, ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τὴν πλέον ἐν χρήσει χημικὴν κατεργασίαν εἰς τὴν παρασκευαστικὴν Χημείαν. Ἡ ἀνακρυστάλλωσις συνίσταται εἰς τὴν εὐρεσιν καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου, τὸ ὁποῖον διαλύει τὴν οὐσίαν ἐν θερμῷ μὲν εἰς μεγάλην ἀναλογίαν, ἐν ψυχρῷ δὲ πολὺ ὀλίγον.

Ἡ ἐκλογή τοῦ καταλλήλου διαλυτικοῦ μέσου γίνεται δι' ἀνακρυστάλλωσεως μικρᾶς ποσότητος οὐσίας ἐντὸς δοκιμαστικῶν σωλήνων. Μεταξὺ ἑξ ἴσου καταλλήλων διαλυτικῶν μέσων προτιμᾶται βεβαίως τὸ φθηνότερον καθὼς καὶ τὸ μὴ ἀναφλέξιμον. Ἀκριβῆς

πρόγνωσις τῆς διαλυτότητος ἐπὶ τῇ βάσει τῶν φυσικῶν καὶ χημικῶν ιδιοτήτων τῆς ὑπὸ διάλυσιν οὐσίας καὶ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου δὲν εἶναι δυνατὴ. Εἰς πολλὰς ὁμοῦ περιπτώσεις ἰσχύει ὁ ἐμπειρικὸς κανὼν, ὅτι ὅμοια ὁμοίως διαλύονται (*similia similibus solvuntur*), π.χ. αἱ



Σχῆμα 16.

ἄλκοόλαι διαλύονται ἐντὸς ὕδατος, τὰ λίπη καὶ ἔλαια ἐντὸς βενζίνης κλπ. Πάντως ἡ διαλυτότης τῆς οὐσίας ἐντὸς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἐν θερμῷ πρέπει νὰ

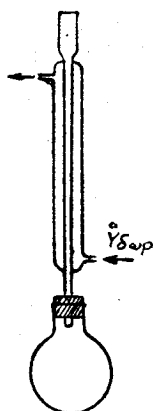
είναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς ἐν ψυχρῷ τοιαύτης (σχῆμα 16 καμπύλη I), ἄλλως (καμπύλη II) ἢ ἀνακρυστάλλωσις θὰ συνοδεύεται ἀπὸ μεγάλας ἀπωλείας. Ὅσον μεγαλυτέραν κλίσιν ἔχει ἡ εὐθειᾶ, τόσον καταλληλότερον εἶναι τὸ διαλυτικὸν μέσον δι' ἀνακρυστάλλωσιν.

Τὸ διαλυτικὸν μέσον πρέπει περαιτέρω νὰ μὴ ἐπιδρᾷ χημικῶς ἐπὶ τῆς οὐσίας, τὸ δὲ σημεῖον ζέσεως αὐτοῦ δὲν πρέπει νὰ εἶναι ἀνώτερον τοῦ σημείου τήξεως τῆς οὐσίας. Ὁ κατωτέρω πίναξ 15 περιέχει τὰ πλέον ἐν χρήσει διαλυτικά μέσα, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ αἰθὴρ δέον νὰ χρησιμοποιηῖται μόνον ἐν ἀπολύτῳ ἀνάγκῃ καὶ μὲ προσοχὴν λόγῳ τῶν γνωστῶν αὐτοῦ ἰδιοτήτων.

ΠΙΝΑΞ 15.  
ΔΙΑΛΥΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

Ὑδωρ ἀπεσταγμένον	Σημεῖον ζέσεως	100°	
Αἰθὴρ	>	>	ἀναφλέγεται
Ἀκετόνη	>	>	»
Ἀλκοόλη, μετουσιωμένη	>	>	72—82°
Ἀλκοόλη, καθαρὰ	>	>	78°
Ὄξικὸς αἰθυλεστήρ	>	>	77°
Βενζόλιον	>	>	80°
Χλωροφόρμιον	>	>	61°
Τετραχλωράνθραξ	>	>	77°
Ὄξικόν ὄξυ	>	>	118°
Διοξάνη	>	>	101°
Βενζίνη	διάφορα κλάσματα		ἀναφλέγεται

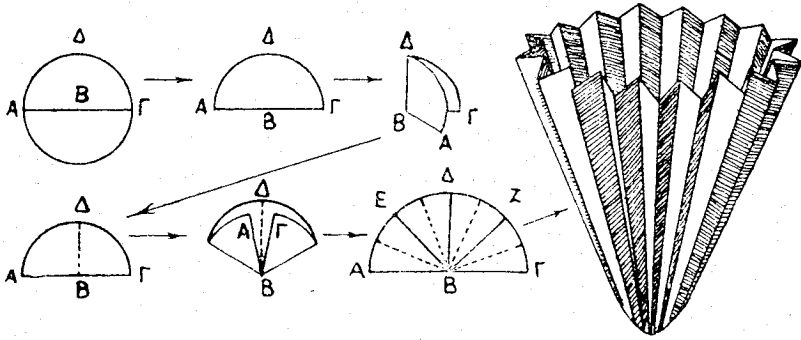
Διὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν εἰς μεγάλην κλίμακα ἡ οὐσία τίθεται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως ἢ προτιμότερον ἐντὸς κωνικῆς φιάλης (Erlenmeyer) καὶ ἀναμειγνύεται μὲ ἴσον ὄγκον ἐκ τοῦ ἐκλεγέντος διαλυτικοῦ μέσου. Τὸ μίγμα θερμαίνεται ἐλαφρῶς καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδουσιν ἐπὶ πλέγματος ἢ ἐπὶ ἀτμολούτρου (ἀναλόγως τοῦ διαλύτου) μέχρι βρασμοῦ. Ἐὰν ἡ οὐσία δὲν ἔχη διαλυθῆ ἔντελῶς, προστίθεται νέα ποσότης διαλύτου ἀποφευγομένης ὁμῶς τῆς περιουσίας. Προκειμένου περὶ πολὺ πτητικῶν διαλυτικῶν μέσων ἢ διαλύσις καὶ ὁ βρασμὸς γίνεται ἐντὸς σφαιρικῆς φιάλης συνδεδεμένης μὲ κάθετον ψυκτῆρα (σχῆμα 17).



Σχῆμα 17.

Τὸ θερμὸν κεκορεσμένον διάλυμα διηθεῖται διὰ πτυχωτοῦ ἤθμοῦ (σχῆμα 18) πρὸς ἀπομάκρυνσιν στερεῶν ξένων προσμίξεων ἢ ῥητινωδῶν οὐσιῶν, ἀκολούθως δὲ ψύχεται εἰς συνήθη ἢ ἀκόμη εἰς χαμηλοτέραν θερμοκρασίαν. Συνήθως τὰ διαλύματα εἶναι χρωματισμένα. Ἡ χροῶσις ὀφείλεται εἰς ῥητινώδη ὑποπροϊόντα σχηματισθέντα κατὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν καὶ προσροφηθέντα ὑπὸ τοῦ κρυσταλλικοῦ προϊόντος. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἐπιβάλλεται ὁ ἀποχρωματισμὸς, ὁ ὁποῖος ἐπιτυγχάνεται διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος «ἐνεργοῦ» ἄνθρακος ζωϊκῆς ἢ φυτικῆς προελεύσεως εἰς τὸ ζέον διάλυμα, τὸ ὁποῖον

μετὰ ὀλιγόλεπτον βρασμὸν διηθεῖται διὰ πτυχωτοῦ ἡθμοῦ. Ὁ ἐνεργὸς αὐτὸς ἄνθραξ λόγῳ τῆς μεγάλης τῶν ἐπιφανείας καὶ τῆς φύσεώς του ἔχει μεγάλην προσροφητικὴν ἰκανότητα. Οἱ νόμοι τῆς προσροφήσεως (σελ. 71) ἀποδίδουν



Σχῆμα 18.

καὶ εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τὰς ὑφισταμένας σχέσεις μεταξὺ τῶν προσροφόντων καὶ προσροφωμένων σωμάτων. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ποσότης τοῦ προστιθεμένου ἄνθρακος πρέπει νὰ εἶναι περίπου τόση, ὅση ἀρκεῖ διὰ τὸν ἀποχρωματισμὸν τοῦ διαλύματος. Περίσσεια τοῦ ἄνθρακος θὰ ἔχη ὡς συνέπειαν προσρόφωσιν μεγάλων σχετικῶς ποσοτήτων τῆς ὑπὸ ἀνακρυστάλλωσιν οὐσίας. Ἐκτὸς τοῦ ἐνεργοῦ ἄνθρακος ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι οὐσίαι χρησιμεύουσαι διὰ τὸν ἀποχρωματισμὸν ἢ διαύγασιν τῶν διαλυμάτων, ὅπως γῆ διατόμων, ὀξειδία ἢ ὑδροξείδία τοῦ ἀργιλίου, πυριτικά τινα ἄλατα κλπ.

Κατὰ τὴν ψύξιν τοῦ ἀποχρωματισθέντος διαλύματος ἀποβάλλεται βαθμιαίως ἡ κρυσταλλικὴ οὐσία. Ἡ ταχύτης τῆς κρυσταλλώσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ πολλοὺς συντελεστάς, π.χ. ἀπὸ τὸν βαθμὸν καθαρότητος τῆς οὐσίας, ἀπὸ τὴν φύσιν αὐτῆς καὶ τοῦ διαλύτου, ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν κλπ. Πολλάκις ὅμως τὸ διὰ τὴν ταπεινὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν ὑπέρχορον διάλυμα δὲν ἀποβάλλει κρυστάλλους ἀκέμη καὶ μετὰ παρέλευσιν πολλοῦ χρόνου. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἡ ἔναρξις τῆς κρυσταλλώσεως ὑποβοηθεῖται διὰ τριβῆς ὑαλίνου ῥάβδου ἐπὶ τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου τῶν διαβρεχομένων ὑπὸ τοῦ διαλύματος ἢ καλλίτερον διὰ προσθήκης κρυστάλλων τινῶν τῆς οὐσίας, οἱ ὅποιοι χρησιμεύουν ὡς πυρῆνες κρυσταλλώσεως. Μετὰ τὸ πέρας τῆς κρυσταλλώσεως, μετὰ παρέλευσιν δηλαδὴ ὥρων τινῶν, ἡ οὐσία ἀποχωρίζεται τοῦ ἀλμολοῖπου διὰ διηθήσεως ἐν κενῷ κατὰ τὰ ἀνωτέρω.

Πολλάκις χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν μῖγμα δύο μετ' ἀλλήλων ἀναμιγνυομένων διαλυτικῶν μέσων, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἓν διαλύει τὴν ὑπὸ ἀνακρυστάλλωσιν οὐσίαν εἰς μεγάλην ἀναλογίαν, τὸ δ' ἄλλο σχεδὸν καθόλου. Ἐν ἕκαστον χωριστὰ δὲν ἔχει πρακτικὴν σημασίαν διὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ οὐσία διαλύεται ἐντὸς τῆς ἀπαιτουμένης ποσότητος τοῦ διαλύτου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου αὐτὴ διαλύεται εὐκόλως. Διὰ βαθ-

μιαίας προσθήκης του έτέρου διαλύτου αποβάλλεται ή ουσία μετά παρέλευσιν χρόνου τινός εις κρυσταλλικήν κατάστασιν. Τοιαῦτα μίγματα αποτελούνται από χλωροφόρμιον-πετρελαϊκόν αιθέρα, δξικόν δξυ-ύδωρ, αλκοόλην-ύδωρ κλπ.

‘Ο δι’ ανακρυσταλλώσεως επιτυγχανόμενος καθαρισμός οφείλεται εις τὸ γεγονός, ὅτι ή συσσωμάτωσις τῶν μορίων καὶ ὁ σχηματισμός κρυστάλλων ἀποτελεῖ ἐν φαινόμενον κατ’ ἐξοχήν ἐκλεκτικόν. Μόνον μόρια τῆς αὐτῆς χημικῆς συντάξεως ἐντάσσονται εὐκόλως εις τὸ αὐτὸ κρυσταλλικόν πλέγμα. Τοῦναντίον ή μετάβασις π.χ. ἀπὸ τῆς ὑγρᾶς εις τὴν ἀέριον κατάστασιν δὲν προϋποθέτει τίποτε ἄλλο παρὰ τὴν προσφορὰν θερμότητος. Ἐνῶ δὲν εἶναι δυνατόν ν’ ἀποχωρισθοῦν δι’ ἀποστάξεως ὑγρὰ ἔχοντα τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως, παρατηρεῖται συνήθως, ὅτι στερεὸν σῶμα δύναται ν’ ἀποχωρισθῆ ἀπὸ ἐν ἄλλο, τὸ ὁποῖον ἔχει ὄχι μόνον τὴν αὐτὴν ἀλλὰ πολλάκις καὶ μικροτέραν διαλυτότητα. Τὸ ἐξαιρετικὸν τοῦτο γεγονός ἐξηγεῖται ὑπὸ τοῦ φαινομένου τοῦ ὑπερκορεσμοῦ.

Ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη, ὑπέρκορα διαλυτὰ διαλύματα δὲν ἀποβάλλουν ἐνίστε κρυστάλλους παρὰ μόνον κατόπιν προσθήκης μητρικῶν κρυστάλλων ή διὰ τριβῆς τοῦ ὑγροῦ ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου μετὰ τὴν βοήθειαν ὑαλίνης ράβδου. Ὄταν π.χ. εις ἐν ὑπέρκορον διάλυμα, τὸ ὁποῖον περιέχει δύο σώματα Α καὶ Β ἴσης διαλυτότητος εις τὴν αὐτὴν ἀναλογίαν, προστεθῆ κρυστάλλος τῆς οὐσίας Α, τότε μέρος τῆς οὐσίας Α ἀποβάλλεται εις κρυσταλλικήν κατάστασιν, ὅποτε τὸ διάλυμα παραμένει ὑπέρκορον ὡς πρὸς τὴν οὐσίαν Β. Ὄταν ή δυσδιάλυτος οὐσία Β περιέχεται εις μικρὰν ἀναλογίαν, δὲν εἶναι ἀπίθανον νὰ ἀποβληθοῦν κρυστάλλοι τῆς οὐσίας Α καὶ ἄνευ προσθήκης μητρικοῦ κρυστάλλου, ὅποτε τὸ ἄμλόλοιπον εἶναι ὡς πρὸς μὲν τὴν οὐσίαν Α κεκορεσμένον, ὡς πρὸς δὲ τὴν Β ὑπέρκορον. Ἐὰν εις τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν τὸ φαινόμενον τῆς κρυσταλλώσεως διαταραχθῆ, π.χ. δι’ ἀποτόμου ψύξεως ή δι’ ἀναδεύσεως τοῦ διαλύματος, τότε ἀνατρέπεται πολλάκις ή κατάσταση τοῦ ὑπερκορεσμοῦ καὶ ἀποβάλλεται μετὰ τῆς οὐσίας Α καὶ οὐσία Β.

Ὡς γνωστόν, ή κρυσταλλική οὐσία λαμβάνει ὄρισμένην μορφήν (βελόνας, κρίσματα κλπ.) ή ἀκριβέστερον ἀνήκει εις ὄρισμένον κρυσταλλικὸν σύστημα. Τὸ γεγονός τοῦτο ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὴν ἰδιότητα μιᾶς κρυσταλλικῆς οὐσίας, ὅπως καὶ τὸ σημεῖον τήξεως αὐτῆς. Παρακολουθοῦντες τὴν κρυστάλλωσιν διὰ κοινοῦ μικροσκοπίου δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὰς συνθήκας ἐκείνας (κατάλληλον διαλυτικὸν μέσον, θερμοκρασία, ἀνατάραξις ή ὄχι κλπ.), ὑπὸ τὰς ὁποίας ἀποβάλλεται κυρίως μόνον μία ἐκ τῶν εις τὸ μίγμα περιεχομένων οὐσιῶν.

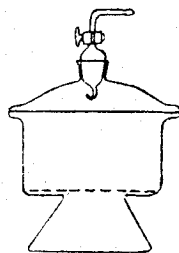
Τὸ μέγεθος τῶν ἀποβαλλομένων κρυστάλλων ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν ταχύτητα τῆς κρυσταλλώσεως. Ἐὰν τὸ ὑπέρκορον διάλυμα ἀφεθῆ ἐν ἡρεμίᾳ εις οὐχὶ χαμηλᾶς θερμοκρασίας, τότε ή κρυστάλλωσις γίνεται βραδέως καὶ ἀποβάλλονται μεγάλοι κρυστάλλοι. Ἀντιθέτως, ὅταν τὸ διάλυμα ψυχθῆ ἀποτόμως ή ἀναταραχθῆ ή «ἐμβολιασθῆ» διὰ προσθήκης μητρικῶν κρυστάλλων, τότε ἀποβάλλονται μικροὶ κρυστάλλοι.

Οἱ μεγάλοι κρυστάλλοι ὡς ἔχοντες μικροτέραν ἐπιφάνειαν ἐν σχέσει μετὰ τὴν αὐτὴν ποσότητα μικρῶν κρυστάλλων θὰ ἔπρεπε νὰ προσροφοῦν μικροτέραν πο-

σότητα άλμολοίπου και ὡς ἐκ τούτου νὰ εἶναι καθαρώτεροι τῶν μικρῶν. Ἡ πείρα ὅμως ἀπέδειξεν, ὅτι συνήθως οἱ μικρότεροι κρύσταλλοι λαμβάνονται εἰς καθαρωτέραν κατάστασιν, διότι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ άλμολοίπου δι' ἐκπλύσεως εἶναι πολὺ εὐκολωτέρα.

Δι' ἐπανειλημμένων ἀνακρυσταλλώσεων ἡ οὐσία δύναται νὰ παραληφθῆ εἰς τελείως καθαρὰν κατάστασιν, ἐνῶ αἱ ξέναι προσμίξεις παραμένουν εἰς τὰ άλμόλοιπα. Τοῦτο δὲν σημαίνει, ὅτι αἱ ξέναι αὐταὶ προσμίξεις εἶναι πάντοτε πλέον εὐδιάλυτοι ἢ ἡ κυρία οὐσία. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν μικροτέρας διαλυτότητος αὐτῶν αἱ ξέναι προσμίξεις λόγῳ τῆς παρουσίας των εἰς μικρὰς ποσότητας θὰ διαλυθοῦν ἐξ ὀλοκλήρου ὑπὸ τῶν σχετικῶς μεγάλων ποσοτήτων διαλυτικοῦ μέσου κατὰ τὰς ἐπανειλημμένας ἀνακρυσταλλώσεις.

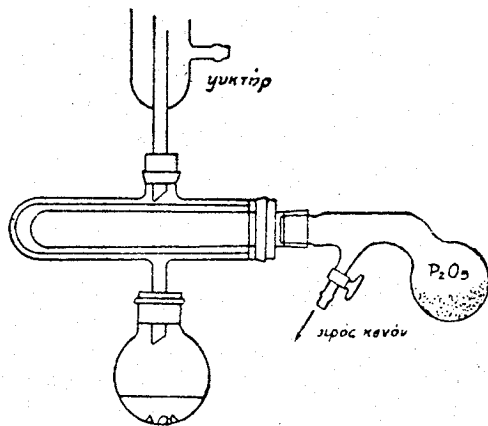
**Ξήρανσις.** Μετὰ τὴν ἀνακρυστάλλωσιν ἡ οὐσία ξηραίνεται εἰς τὸν ἀέρα εἴτε δι' ἐπιστρώσεως αὐτῆς ἐπὶ πορώδους πορσελάνης ἢ διὰ μεταφορᾶς ἐπὶ διηθητικοῦ χάρτου. Εἰς περίπτωσιν ὑγροσκοπικῶν ἢ εἰς τὸν ἀέρα ἄλλοιουμένων οὐσιῶν ἡ ξήρανσις γίνεται ἐντὸς ξηραντήρος κενοῦ (σχῆμα 19), ὃ ὁποῖος περιέχει ξηραντικὰ μέσα, π. χ.  $\text{CaCl}_2$ , ἢ πυκνὸν  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ἢ  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ἢ  $\text{KOH}$ , ἢ παραφίνην (διὰ τὴν ἀπορρόφησιν πτητικῶν ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων). Διὰ τὴν ξήρανσιν μικρῶν ποσοτήτων οὐσίας εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καὶ ἐν κενῷ χρησιμοποιεῖται ἡ συσκευή τοῦ σχήματος 20.



Σχῆμα 19.

## 2. Ἐξάχνωσις

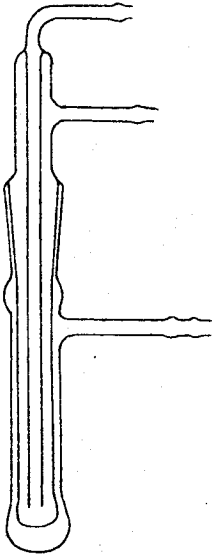
Ἐξαιρετικῶς καθαρὰ προϊόντα λαμβάνονται διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἐξάχνωσης. Κατὰ τὴν ἐξάχνωσιν ἡ στερεὰ φάσις μετατρέπεται ἀπ' εὐθείας εἰς τὴν ἀέριον χωρὶς τὴν μεσολάβησιν τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Κατὰ τὴν ψύξιν τῶν ἀτμῶν ἡ ἀέριος φάσις μεταβάλλεται ἐκ νέου εἰς στερεάν. Μόνον ὀλίγαι στερεαὶ οὐσίαι ἐξαχνοῦνται, πολλὰ δὲ ἐξ αὐτῶν ἀποσυντίθενται εἰς μεγά-



Σχῆμα 20.

λην κλίμακα ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ὑψηλῆς θερμοκρασίας. Οὕτω ἡ ἀπόδοσις εἰς καθαρὸν προϊόν εἶναι συνήθως μικρὰ καὶ ἡ μέθοδος τῆς ἐξάχνωσης ἔχει περιορισμένην μόνον ἐφαρμογὴν. Παραδείγματα οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι καθαρίζονται κατὰ προτίμησιν δι' ἐξάχνωσης, εἶναι αἱ κινόναι, τὸ ἰνδικόν, ἡ ἀλιζαρίνη καὶ ἄλλαι ἐνώσεις ἰδίως πολυπυρηνικαί.

Ἡ ἐξάχνωσις μικρῶν ποσοτήτων γίνεται κατ' ἄπλου τὸν τρόπον τῆ βοήθεια δύο ὑάλων ὄρωσιου. Ἡ μία ἐξ αὐτῶν περιέχει τὴν ὑπὸ ἐξάχνωσιν ξηρὰν καὶ κονιοποιημένην οὐσίαν καὶ ἐπικαλύπτεται διὰ διηθητικοῦ χάρτου φέροντος εἰς τὸ κέντρον ὀλίγας μικρὰς ὀπᾶς. Ἐπὶ τοῦ διηθητικοῦ χάρτου τοποθετεῖται ἡ ἄλλη ὑάλος μετὰ τὴν κυρτὴν ἐπιφάνειαν πρὸς τὰ ἄνω. Ἡ θέρμανσις τῆς οὐσίας γίνεται μετὰ μεγάλης προσοχῆς διὰ πολὺ μικρᾶς φλογὸς ἢ καλλίτερον ἐπὶ ἀμμολούτρον. Ἡ ἐξαχνουμένη οὐσία διέρχεται διὰ τῶν ὀπῶν τοῦ διηθητικοῦ χάρτου καὶ ἐπικάθεται ἐπὶ τῆς κοίλης ἐπιφανείας τῆς δευτέρας ὑάλου, ἡ ὁποία ψύχεται ἐξωτερικῶς. Ἡ ἐξάχνωσις δύναται νὰ γίνῃ καὶ ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν, ὅποτε ἡ οὐσία ἐξαχνουῖται εἰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν χρησιμοποιεῖται συσκευή ὡς ἡ ὑπὸ τοῦ σχήματος 21 ἀπεικονιζομένη.



Σχῆμα 21.

### 3. Ἐκχύλισις

Ἡ ἐκχύλισις ἀποτελεῖ μίαν εὐρέως χρησιμοποιουμένην μέθοδον ἀπομονώσεως καὶ καθαρισμοῦ τῶν χημικῶν προϊόντων. Ἡ ἐκχύλισις συνίσταται εἰς τὴν παραλαβὴν αὐτῶν ἐκ μίγματος οὐσιῶν διαλελυμένων ἐντὸς ἐνὸς ὑγροῦ ἢ ἐν διασπορᾷ εὐρισκομένων ὑπὸ διαλυτικοῦ τινος μέσου μὴ ἀναμιγνυομένου μετὰ τὸ ἐν λόγῳ ὑγρὸν. Ἡ μέθοδος τῆς ἐκχυλίσεως ἐφαρμόζεται πρὸς ἀπομάκρυνσιν ὑποπροϊόντων ῥητινώδους φύσεως ἢ εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τὸ προϊόν τῆς ἀντιδράσεως δὲν ἔχει σαφῆ κρυσταλλικὴν ὑφήν καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν δύναται νὰ ληφθῇ ἀπ' εὐθείας εἰς κρυσταλλικὴν μορφήν. Τέλος χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν ἀπομονώσεως στερεᾶς οὐσίας ἀναμεμιγμένης εἰς μεγάλην ἀναλογίαν μετὰ ἄλλα ἀδιάλυτα στερεὰ σώματα.

**Συντελεστής κατανομῆς.** Ὄταν τὸ διάλυμα μιᾶς οὐσίας, π.χ. ὑδατικὸν διάλυμα, εὐρεθῇ εἰς ἐπαφὴν μετὰ ἕτερον διαλυτικὸν μέσον μὴ μιγνυόμενον μετ' αὐτοῦ, π.χ. μετὰ αἰθέρα, τότε ἡ οὐσία αὕτη κατανέμεται ἀπ' ἑαυτῆς μεταξὺ τῶν δύο διαλυτικῶν μέσων, ἤτοι τοῦ ὕδατος καὶ τοῦ αἰθέρος. Μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος δυναμένου νὰ ἐλαττωθῇ σημαντικῶς δι' ἀναταράξεως ἀποκαθίσταται ἰσορροπία καὶ ὁ λόγος τῶν ἀντιστοίχων συγκεντρώσεων τῆς οὐσίας εἰς τοὺς δύο διαλύτας εἶναι σταθερός :

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

Ἡ σταθερὰ  $K$  ὀνομάζεται συντελεστής κατανομῆς, ἡ τιμὴ δὲ αὐτῆς εἶναι ἀνεξάρτητος τῶν ἐκάστοτε συγκεντρώσεων καὶ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς φύσεως τῆς

κατανεομμένης ουσίας και τών διαλυτικῶν μέσων καθὼς και ἔκ τῆς θερμοκρασίας. Ὁ λόγος αὐτὸς παραμένει σταθερὸς, ἐφ' ὅσον τὸ μοριακὸν βάρους τῆς διαλυομένης οὐσίας παραμένει τὸ αὐτὸ ἐντὸς ἀμφοτέρων τῶν διαλυτικῶν μέσων.

Ἐὰν τὸ ἀρχικὸν διάλυμα περιέχῃ περισσοτέρας τῆς μιᾶς οὐσίας ἐν διαλύσει, ἕκαστη ἐξ αὐτῶν κατανέμεται ὡς ἔαν εἰρίσκειτο μόνη.

Ὁ ἄνω νόμος ἰσχύει αὐστηρῶς προκειμένου περι ἰδανικῶν διαλυμάτων. Ἐξ ἄλλου, ὅταν τὸ μοριακὸν βάρους τῆς οὐσίας ἐντὸς τῶν δύο διαλυτῶν δὲν εἶναι τὸ αὐτὸ, ὁ συντελεστὴς κατανομῆς δὲν εἶναι σταθερὸς. Ὅταν λοιπὸν ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $K$  δὲν παραμένῃ ἡ αὐτὴ εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις, τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἐν λόγῳ οὐσία ἔχει διάφορον μοριακὸν βάρους ἐντὸς ἑνὸς ἔκ τῶν διαλυτῶν. Γενικῶς ὅταν  $n$  μόρια οὐσίας  $A$  συσσωματοῦνται (Association) καὶ σχηματίζουν ἐν νέον μόριον δηλαδὴ  $A_n \rightleftharpoons nA$ , τότε

Π Ι Ν Α Ξ 16.  
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ εἰς 15° C

gr. ὀξέος εἰς 100 ccm ὕδατος $C_1$	gr. ὀξέος εἰς 100 ccm αἰθέρος $C_2$	$K = \frac{C_1}{C_2}$
0,24	0,046	5,2
0,70	0,13	5,2
1,21	0,22	5,4

Ὁ πίναξ 17 ἀποδίδει τὴν κατανομὴν τοῦ βενζοϊκοῦ ὀξέος μεταξὺ ὕδατος καὶ βενζολίου. Τὸ βενζοϊκὸν ὀξὺ ἐντὸς τοῦ βενζολίου ἔχει διπλάσιον μοριακὸν βάρους, εὑρίσκειται δηλαδὴ ὑπὸ τὴν μορφήν  $(C_6H_5COOH)_2$ . Ὡς ἔκ τούτου ὁ λόγος  $C_1/C_2$  ἀλλὰ ὁ λόγος  $C_1^2/C_2$  παραμένει περίπου σταθερὸς.

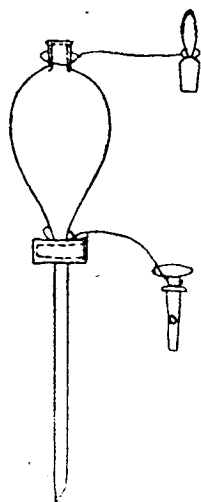
Π Ι Ν Α Ξ 17.  
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (20°C)

gr. ὀξέος εἰς 100 ccm $H_2O$ $C_1$	gr. ὀξέος εἰς 100 ccm $C_6H_6$ $C_2$	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$
0,150	2,42	0,062	0,00093
0,195	4,12	0,048	0,00092
0,289	9,70	0,030	0,00086

Προκειμένου περι πυκνῶν κεκορεσμένων διαλυμάτων ὁ συντελεστὴς κατανομῆς  $K$  δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸν λόγον τῶν διαλυτοτήτων τῆς οὐσίας εἰς τὰ δύο ὑγρά, ἀκριβῶς ὅπως ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν δὲν ἀποδίδει μετ' ἀκριβείας τὰς ἀμοιβαίας σχέσεις τῶν συγκεντρώσεων πυκνῶν διαλυμάτων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως ἀραιῶν κεκορεσμένων διαλυμάτων, δηλαδὴ μιᾶς δυσδιαλύτου οὐσίας, ὁ συντελεστὴς  $K$  ἰσοῦται πλέον μὲ τὸν συντελεστὴν διαλυτότητος.

Ἐφαρμογαὶ τῆς μεθόδου τῆς ἐκχυλίσεως. Ἡ συνηθεστέρα περίπτωσις τῆς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου ταύτης ἀφορᾷ τὴν παραλαβὴν μιᾶς ἐν ὕδατι δια-

λελυμένης ἢ διεσπαρμένης οὐσίας ὑπὸ ὀργανικοῦ διαλύτου. Πρὸς τοῦτο ἡ ὕδα-  
τικὴ στοιβάς τίθεται ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης (σχῆμα 22). Μετὰ τὴν προσ-  
θήκην τοῦ ἐκχυλιστικοῦ μέσου, π.χ. αἰθέρος, ἡ χοάνη  
πωματίζεται καὶ ἀναταράσσεται καλῶς. Ἐπειδὴ κατὰ  
τὴν ἀνατάραξιν λόγῳ τῆς πτητικότητος τοῦ αἰθέρος  
ἀναπτύσσεται μικρὰ τις πίεσις, ἀνοίγεται ἀπὸ καιροῦ  
εἰς καιρὸν ἢ στρόφιγξ πρὸς ἐξίσωσιν τῆς πίεσεως μετὰ  
ἐξωτερικὴν. Μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν στοιβάδων ἀπο-  
μακρύνεται ἡ αἰθερικὴ στοιβάς.



Σχῆμα 22.

Ἡ ἐκχύλις ἐπαναλαμβάνεται διὰ δευτέραν καὶ τρί-  
την φορὰν μετὰ νέαν ποσότητα αἰθέρος καὶ τοῦτο διὰ  
τοὺς ἑξῆς λόγους :

Ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ κα-  
τανομῆς *K* τόσον μεγαλύτεραι ποσότητες ἐκχυλιστικοῦ  
μέσου ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παραλαβὴν τῆς οὐσίας. Ἐκ  
τῆς ἐννοίας τοῦ συντελεστοῦ τῆς κατανομῆς προκύπτει  
πραιρετέρω, ὅτι καλύτερα ἀποτελέσματα ἐπιτυγχάνονται  
δι' ἐπανελημμένων ἐκχύλισεων μετὰ μικρὰς ποσότητας,  
παρὰ δι' ἐφ' ἅπαξ ἐκχύλισεως μετὰ ὅλον τὸ ποσὸν τοῦ ἐκ-

χυλιστικοῦ μέσου. Ἡ διαλυτότης π.χ. τοῦ ἀλκαλοειδοῦς καφεΐνης ἐντὸς 100 gr.  
ὑδατος εἶναι 2,2 gr., ἐντὸς δὲ 100 gr. χλωροφορμίου 13,2 gr. Ὁ συντελεστὴς  
κατανομῆς τῆς καφεΐνης μεταξὺ ὑδατος καὶ χλωροφορμίου εἶναι 0,16. Κατὰ τὴν  
ἐκχύλιν 100 gr. ὑδατος κεκορεσμένων ὑπὸ καφεΐνης μετὰ 100 gr. χλωροφορμίου  
παραλαμβάνεται ὑπὸ τοῦ χλωροφορμίου ἑξαπλασία ποσότης τῆς εἰς τὴν ὕδα-  
τικὴν στοιβάδα παραμενούσης καφεΐνης :

$$2,2 \times \frac{6}{7} = 1,88 \text{ gr. καφεΐνης εἰς } \text{CHCl}_3$$

$$2,2 \times \frac{1}{7} = 0,31 \text{ gr. } \gg \text{ εἰς } \text{H}_2\text{O}$$

Ἐὰν ἡ ἐκχύλις δὲν γίνῃ ἐφ' ἅπαξ ἀλλὰ δις μετὰ 50 gr. χλωροφορμίου ἐκά-  
στοτε, τότε κατὰ τὴν πρώτην ἐκχύλιν θὰ παραληφθῇ ὑπὸ τοῦ χλωροφορμίου  
τριπλασία μόνον ποσότης ἐκείνης, ἡ ὁποία παραμένει εἰς τὸ ὕδατικὸν διάλυμα,  
ἦτοι :

$$2,2 \times \frac{3}{4} = 1,65 \text{ gr. εἰς } \text{CHCl}_3 \quad 2,2 \times \frac{1}{4} = 0,55 \text{ gr. εἰς } \text{H}_2\text{O}$$

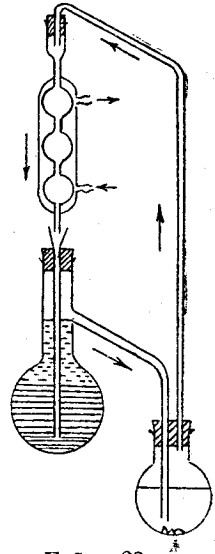
Ἐπαναλαμβανομένης τῆς ἐκχύλισεως μετὰ 50 gr. χλωροφορμίου τὰ ὑπόλοιπα  
0,55 gr. καφεΐνης θὰ κατανεμηθοῦν ὡς ἑξῆς :

$$0,55 \times \frac{3}{4} = 0,41 \text{ gr. εἰς } \text{CHCl}_3 \quad 0,55 \times \frac{1}{4} = 0,138 \text{ gr. εἰς } \text{H}_2\text{O}$$

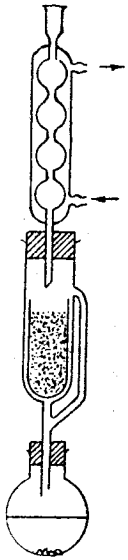
Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι καταφανές. Κατὰ τὴν ἐφ' ἅπαξ ἐκχύλιν μετὰ 100 gr. χλω-  
ροφορμίου παρελήφθησαν 1,88 gr. (86 %) καφεΐνης, ἐνῶ κατὰ τὸν δεύτερον  
τρόπον 2,06 gr. (94 %).



Όταν ὁ συντελεστὴς κατανομῆς ἔχει μεγάλην τιμὴν καὶ ὡς ἐκ τούτου ἀπαιτοῦνται μεγάλα ποσότητες ἐκχυλιστικοῦ μέσου, ἢ ἐκχύλισις δὲν γίνεται πλέον ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης, ἀλλὰ διὰ καταλλήλων ἀπλῶν συσκευῶν συνεχοῦς λειτουργίας, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν τὴν ἐκχύλισιν μεγάλων σχετικῶς ποσοτήτων οὐσίας μὲ μικρὰν ποσότητα ἐκχυλιστικοῦ μέσου. Ὁ ὀργανικὸς διαλύτης μετὰ τὴν ἐκχύλισιν ἀπομακρύνεται συνεχῶς καὶ αὐτομάτως, ἐξατμιζόμενος δὲ ἀκολουθῶς καὶ ψυχόμενος χρησιμοποιεῖται ἐκ νέου κ. ο. κ. Τὸ σχῆμα 23 παριστᾷ ἀπλὴν συσκευὴν ἐκ-



Σχῆμα 23.



Σχῆμα 24.

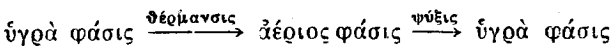
χυλίσεως μὲ ὀργανικοὺς διαλύτες ἐλαφροτέρους τοῦ ὕδατος. Προκειμένου περὶ ἐκχύλισεως στερεᾶς τινος οὐσίας, ἢ ὁποῖα ἀπαιτεῖ μεγάλας ποσότητες διαλύτου, χρησιμοποιεῖται εὐρέως ἡ συσκευὴ Soxhlet (σχῆμα 24).

Αἱ ἐργαστηριακαὶ καὶ βιομηχανικαὶ ἐφαρμογαὶ τῆς ἀρχῆς τῆς ἐκχύλισεως εἶναι ποικίλαι καὶ εὐρέαι. Οὕτω, ἐὰν εἰς ὀργανικὸς διαλύτης περιέχῃ μίγμα χημικῶν οὐσιῶν π.χ. βενζοϊκὸν ὀξύ, φαινόλας καὶ βενζυλικὴν ἄλκοόλην, δυνάμεθα ν' ἀποχωρίσωμεν καὶ νὰ παραλάβωμεν τὸ βενζοϊκὸν ὀξύ δι' ἐκχύλισεως μὲ ὕδατικὸν διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$ . Ἀκολουθῶς μὲ ἀραιὸν διάλυμα  $\text{NaOH}$  ἀφαιροῦνται αἱ φαινόλαι, ὅποτε εἰς τὸν ὀργανικὸν διαλύτην παραμένει μόνον ἡ βενζυλικὴ ἄλκοόλη.

**Ξήρανσις καὶ ἀπομόνωσις.** Ὁ ὀργανικὸς διαλύτης ὁ περιέχων τὴν ἐκχυλισθεῖσαν οὐσίαν περιέχει συγχρόνως καὶ ποσότητά τινα ὕδατος, ἢ ὁποῖα πρέπει νὰ ἀφαιρεθῇ πρὶν ἢ προβῶμεν εἰς τὴν ἀπομόνωσιν τῆς ἐν λόγῳ οὐσίας. Ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ ὕδατος, ἥτοι ἡ ξήρανσις, γίνεται διὰ προσθήκης ξηραντικῶν μέσων ἀδιαλύτων εἰς τὸν ὀργανικὸν διαλύτην (σελ. 100). Μετὰ τὴν ξήρανσιν καὶ διήθησιν ὁ ὀργανικὸς διαλύτης ἀπομακρύνεται δι' ἐξατμίσεως. Ἐὰν ἡ ἐκχυλισθεῖσα χημικὴ οὐσία εἶναι στερεά, καταβάλλεται προσπάθεια πρὸς κρυστάλλωσιν καὶ ἡ κατεργασία συνεχίζεται ὡς ἄνω ἐξετέθη (σελ. 88). Αἱ ὑγραὶ χημικαὶ οὐσίαι ὑποβάλλονται εἰς ἀπόσταξιν.

#### 4. Ἀπόσταξις

Διὰ νὰ λάβῃ χώραν τὸ φαινόμενον τῆς ἀποστάξεως



πρέπει τὸ ὑπὸ ἀπόσταξιν ὑγρὸν νὰ προσλάβῃ ἐν ποσὸν ἐνεργείας ἀναγκαῖον διὰ τὴν ὑπερνίκησιν τῶν δυνάμεων συνοχῆς τῶν μορίων τῆς ὑγραῖς φάσεως.

Ἡ ἔσωτερικὴ λοιπὸν ἐνέργεια ἑνὸς σώματος εἶναι μεγαλυτέρα εἰς τὴν ἀέριον παρὰ εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν. Αἱ μεταβολαὶ ὠρισμένων χαρακτηριστικῶν ποσῶν (τάσις ἀτμῶν, εἰδικὴ θερμότης, ἐντροπία κλπ.) χρησιμοποιοῦνται διὰ τὴν πλήρη μελέτην τοῦ φαινομένου τῆς ἀποστάξεως καὶ διὰ τὴν ἐξέτασιν αὐτοῦ ἀπὸ θερμοδυναμικῆς ἀπόψεως.

**Τάσις ἀτμῶν καὶ σημεῖον ζέσεως.** Συμφώνως πρὸς τὴν κινητικὴν θεωρίαν μόρια ἔχοντα τὴν ἀπαιτουμένην κινητικὴν ἐνέργειαν ὑπερνικοῦν τὰς δυνάμεις van der Waals καὶ ἐκφεύγουν συνεχῶς πρὸς τὸν περιβάλλοντα χῶρον. Συγχρόνως μόρια τῆς ἀερίου φάσεως συγκρουόμενα μετ' ἀλλήλων καὶ μὲ μόρια τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἐπανερχοῦνται εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν μὲ μίαν μέσῃ ταχύτητα, ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν μορίων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν. Ὅταν μετὰ πάροδον χρόνου τινὸς ἡ ταχύτης διαφυγῆς (ἐξάτμισις) ἐξισωθῇ πρὸς τὴν ταχύτητα ἐπανόδου (ὑγροποίησης), τότε ἀποκαθίσταται ἰσορροπία μεταξὺ τοῦ ὑγροῦ καὶ τῶν ἀτμῶν αὐτοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἀέριος φάσις εἶναι κεκορεσμένη. Ἡ ὑπὸ τῶν ἀτμῶν ἐξασκουμένη πίεσις, ἡ ὁποία εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ μὲ τὸ ὑγρὸν, ὀνομάζεται *τάσις* ἢ *πίεσις τῶν ἀτμῶν* καὶ δίδεται εἰς atm ἢ mm στήλης ὕδραργύρου. Ἡ τιμὴ αὐτῆς ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας, αὐξάνει δὲ αὐξανομένης ταύτης. Εἰς μίαν καθωρισμένην θερμοκρασίαν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ἔχει σταθερὰν τιμὴν χαρακτηριστικὴν δι' ἕκαστον σῶμα καὶ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος αὐτοῦ. Εἰς κάθε θερμοκρασίαν ἀντιστοιχεῖ λοιπὸν μία ὠρισμένη πίεσις, ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἀτμοὶ καὶ ὑγρὸν εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπίᾳ, οἷαδῆποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀναλογία μεταξὺ ἀτμῶν καὶ ὑγροῦ. Ἀντιστρόφως, εἰς κάθε πίεσιν ἀντιστοιχεῖ μία θερμοκρασία, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ὑγρὸν καὶ οἱ ἀτμοὶ του εἰς οἷανδῆποτε ἀναλογίαν εὐρίσκονται ἐπίσης ἐν ἰσορροπίᾳ. Ἡ θερμοκρασία αὐτὴ ὑπὸ συνθήκας πίεσεως 760 mm καλεῖται *σημεῖον ζέσεως*.

ΠΙΝΑΞ 18.

ΤΑΣΙΣ ΑΤΜΩΝ εἰς mm Hg

Θερμοκρασία	Ὑδωρ	Ἀλκοόλη	Ὄξιδόν ὀξύ	Βενζόλιον
0	4,58	12,2	—	26,5
10	9,21	23,6	—	45,4
20	17,5	43,9	11,7	74,7
30	31,8	78,8	20,6	118,1
40	55,3	135,4	34,8	181,1
60	149,4	352,7	88,9	388,6
78,3	—	760,0	—	—
80	355,1	1069,0	202,3	754,4
80,2	—	—	—	760,0
100	760,0	2228,0	417,1	1344,3
118,5	1420,0	—	760,0	—

Ὁ πίναξ 18 δεικνύει τὴν εἰς διαφόρους θερμοκρασίας ἀντιστοιχοῦσαν τάσιν τῶν ἀτμῶν διαφόρων ὑγρῶν.

Ἐὰν ληφθοῦν ὡς ἄξονες ὁ λογάριθμος τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν καὶ  $1/T$ , προκύπτει εὐθεῖα γραμμὴ (σχῆμα 25).

Ἐπὶ τῇ βάσει τοιούτων γραφικῶν παραστάσεων δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν ἀντιστοιχοῦσαν τάσιν ἀτμῶν ὡς καὶ τὸ ἀντίστροφον καὶ εἰδικῶς τὸ εἰς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν ἀντιστοιχοῦν ση-

μείον ζέσεως. Ἡ θεωρητικὴ θεμελίωσις τῆς ἐμπειρικῶς εὐρεθείσης σχέσεως μεταξὺ  $\log p$  καὶ  $1/T$  δίδεται ὑπὸ τῆς γνωστῆς ἐξισώσεως Clausius—Clapeyron

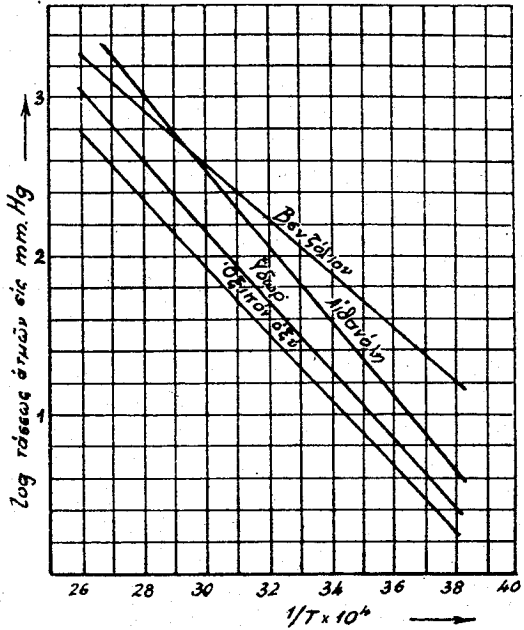
$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

ὅπου  $L$  σημαίνει τὴν λανθάνουσαν θερμότητα ἐξαερώσεως καὶ  $R$  τὴν σταθερὰν τῶν ἀερίων. Ὁ τύπος αὐτὸς ἰσχύει ἐπακριβῶς ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι οἱ ἀτμοὶ συμπεριφέρονται ὡς τέλεια ἀέρια, ἀναλύεται δὲ εἰς τὰ εἰδικὰ συγγράμματα τῆς Φυσικῆς καὶ Φυσικοχημείας.

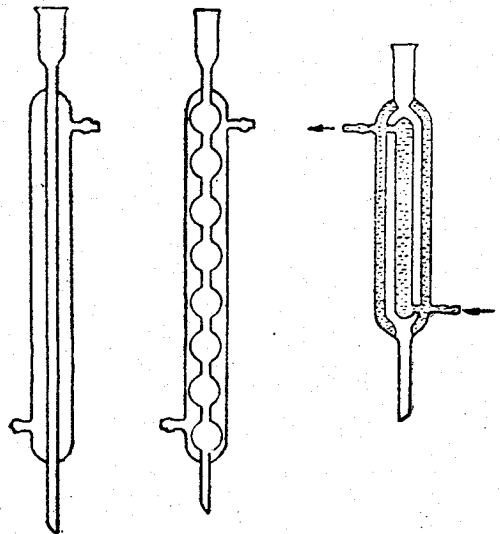
Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν σημείων ζέσεως μιᾶς οὐσίας ὑπὸ διαφόρου πίεσεως χρησιμοποιεῖται ἀντλία κενοῦ πρὸς μεταβολὴν τῆς πίεσεως καὶ μανόμετρον πρὸς μέτρησιν αὐτῆς. Ἡ θερμοκρασία μετρεῖται διὰ θερμομέτρου μὴ βυθιζομένου ἐντὸς τοῦ ζέοντος ὑγροῦ, ἀλλὰ εὐρισκομένου ὑπεράνω αὐτοῦ καὶ περιβαλλομένου ὑπὸ τῶν ἀτμῶν καὶ τοῦτο πρὸς ἀποφυγὴν σφαλμάτων ἐξ ὑπερθερμάνσεως τοῦ ὑγροῦ.

**Ξήρανσις καὶ ἀπόσταξις.** Ἡ ἀπόσταξις ἐνὸς ὑγροῦ ἐπιτυγχάνεται διὰ συνεχοῦς θερμάνσεως εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως, ὁπότε τοῦτο μετατρέπεται εἰς ἀέριον. Διὰ ψύξεως τῶν παραχθέντων ἀτμῶν τῇ βοηθειᾷ ψυκτῆρος (σχῆμα 26) λαμβάνεται ἐκ νέου ἢ ὑγρὰ φάσις. Ἡ ἀπόσταξις, ὡς φυσικόν, ἐφαρμόζεται ἐπὶ οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι πρακτικῶς δὲν ἀλλοιοῦνται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ζέσεως.

Τὰ ὑγρὰ περιέχουν συνήθως μικρὰ ποσότητα ὕδατος. Ὡς ἐκ τούτου πρὶν ἢ ὑποβληθοῦν εἰς ἀπόσταξιν ξηραίνονται. Ἡ ξήρανσις



Σχῆμα 25.



Σχῆμα 26.

γίνεται τῇ βοηθείᾳ ἀποξηραντικῶν σωμάτων, τὰ ὅποια δὲν ἀντιδρῶν χημικῶς μετ' τὸ ὑγρὸν. Τὰ πλέον ἐν χρήσει ξηραντικὰ μέσα εἶναι τὰ ἑξῆς :

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , ἀμφότερα ἄνυδρα. Δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς κάθε περίπτωσιν, ἢ ταχύτης ὅμως ξηράσεως δὲν εἶναι μεγάλη.

$\text{CaCl}_2$ , τετηγμένον. Ἡ χρήσις αὐτοῦ δέον ν' ἀποφεύγεται προκειμένου περὶ ἀμινῶν, ἀλκοολῶν καὶ φαινολῶν, ἐπειδὴ ἀντιδρᾷ χημικῶς μετ' αὐτῶν.

$\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ἀμφότερα ἄνυδρα. Χρησιμοποιοῦνται κυρίως διὰ τὴν ξήρανσιν ἀμινῶν. Ἡ χρήσις αὐτῶν δέον ν' ἀποφεύγεται προκειμένου περὶ δξίνων διαλυμάτων.

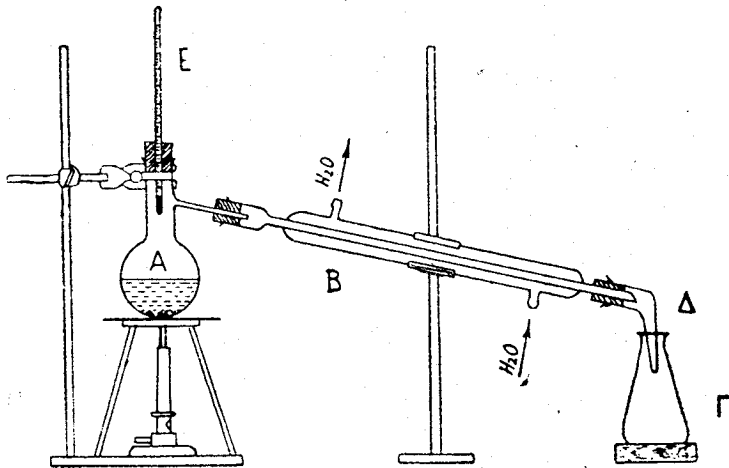
$\text{P}_2\text{O}_5$ , ἀποτελεῖ δραστικὸν ξηραντικὸν μέσον. Πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῆται μετὰ μεγάλης προσοχῆς, διότι ἡ δρασίς του δὲν περιορίζεται μόνον εἰς ξήρανσιν, ἀλλὰ πολλάκις ἀντιδρᾷ μετὰ τῆς χημικῆς οὐσίας.

$\text{Na}$ , μεταλλικὸν συνήθως ὑπὸ τὴν μορφήν σύρματος. Χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν ξήρανσιν αἰθέρος, βενζολίου ἢ ἄλλων ἄδρανῶν ὑδρογονανθράκων. Ἀπαγορεύεται ἡ χρήσις του προκειμένου περὶ  $\text{CCl}_4$  καὶ  $\text{CHCl}_3$ , διότι ἀντιδρᾷ μετ' αὐτῶν ὑπὸ ἔκρηξιν.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , πυκνόν. Ἡ χρήσις του περιορίζεται εἰς εἰδικὰς τινὰς περιπτώσεις, π.χ. εἰς τὴν ξήρανσιν τοῦ αἰθυλοβρωμιδίου.

Ἡ ξηραντικὴ δρασίς τῶν ἀνωτέρω σωμάτων συνίσταται εἴτε εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνύδρων κρυσταλλικῶν οὐσιῶν ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ἢ ὑδριτῶν ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ἢ εἰς χημικὴν ἀντίδρασιν μετὰ τοῦ ὕδατος.

Ἡ ὑγρὰ χημικὴ οὐσία ἀποχωρίζεται ἀκολούθως διὰ διηθήσεως ἀπὸ τὸ χρησιμοποιηθὲν ξηραντικὸν μέσον καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀποστάζεται. Ἡ διεξαγωγή τῆς ἀποστάξεως δὲν διαφέρει ἀπὸ τὴν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ σημείου ζέσεως.



Σχῆμα 27.

Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον χρησιμοποιεῖται ἢ ὑπὸ τοῦ σχήματος 27 ἀπεικονιζομένη συσκευή. Τὸ ὑγρὸν τίθεται ἐντὸς τοῦ κλασματῆρος *A*, ὃ ὁποῖος συνδέεται μετ' *ψ*

κτῆρα *B*. Οἱ συμπυκνούμενοι ἀτμοὶ διαβιβάζονται διὰ τοῦ κεκαμμένου σωλήνος *A* πρὸς τὸν ὑποδοχέα *Γ*, ὁ ὁποῖος συνήθως εἶναι μία κωνικὴ φιάλη Etlenmeyer. Τὸ μέγεθος τοῦ κλασματῆρος κανονίζεται ἐκ τῆς ποσότητος τοῦ πρὸς ἀπόσταξιν ὑγροῦ, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ πληροῖ αὐτὸν κατὰ τὸ 1/2 ἢ τὸ πολὺ κατὰ τὰ 2/3. Τὸ θερμομέτρον *E* τοποθετεῖται εἰς τοιαύτην θέσιν, ὥστε ἡ σφαῖρα αὐτοῦ νὰ εὑρίσκειται ὀλίγον κάτω τοῦ πλευρικοῦ σωλήνος καὶ νὰ περιβάλλεται ὀλόκληρος ὑπὸ τῶν παραγομένων ἀτμῶν. Εἰς τὸ ὑγρὸν προστίθενται ἀπαραιτήτως τεμάχια τινὰ πορώδους πορσελλάνης, τὰ ὁποῖα χρησιμεύουν ὡς πυρῆνες ἐξατμίσεως, ὑποβοηθοῦν δηλαδή τὸν σχηματισμὸν φουσαλλίδων ἐξ ἀτμοῦ καὶ ἐξασφαλίζουν οὕτω συνεχῆ καὶ κανονικὸν βρασμὸν. Παράλειψις προσθήκης τεμαχίων πορσελλάνης ἔχει ὡς συνέπειαν ὑπερθέρμανσιν τοῦ ὑγροῦ καὶ ἀπότομον, ὀρηκτικὸν βρασμὸν. Ἀναλόγως τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ πρὸς ἀπόσταξιν ὑγροῦ ὁ κλασματῆρ θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρον, ἀμμολούτρον, ἐλαιολούτρον, ἐπὶ πλέγματος, ἐπὶ ἠλεκτρικῶς θερμαινομένης πλακός, σπανίως δὲ δι' ἐλευθέρως φλογός. Δι' ὑγρὰ ζέοντα μέχρις 80° χρησιμοποιεῖται ἀτμολούτρον. Ἡ θέρμανσις τοῦ ὑγροῦ ῥυθμίζεται οὕτως, ὥστε νὰ ἀποστάξουν 2-3 σταγόνες κατὰ λεπτόν. Προκειμένου περὶ εὐφλέκτων ὑγρῶν δέον νὰ λαμβάνωνται προφυλακτικὰ μέτρα (παράβαλε παρασκευὴν αἰθέρος). Ὑδροψυκτῆρ (σχῆμα 26) χρησιμοποιεῖται, ἐφ' ὅσον τὸ σημεῖον ζέσεως δὲν ὑπερβαίνει τοὺς 130°. Ὑπεράνω αὐτῶν καὶ λόγῳ τῆς μεγάλης διαφορᾶς θερμοκρασίας τῶν ἀτμῶν τῆς οὐσίας καὶ τοῦ ὕδατος τοῦ ψυκτῆρος ὑπάρχει κίνδυνος θραύσεως τοῦ ψυκτῆρος. Ὡς ἐκ τούτου εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς χρησιμοποιεῖται ἀεροψυκτῆρ, δηλαδή ἀπλοῦς ὑάλινος σωλήν.

Ἡ μέθοδος τῆς ἀποστάξεως παρουσιάζει μεγάλον ἐνδιαφέρον ἀπὸ ἐργαστηριακῆς καὶ βιομηχανικῆς ἀπόψεως καὶ χρησιμοποιεῖται εὐρέως διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν καὶ καθαρισμὸν τῶν ὑγρῶν οὐσιῶν. Διὰ τῆς ἀποστάξεως ἀπομακρύνονται εὐκόλως ἴχνη χρωματισμένων μὴ πτητικῶν προσμίξεων. Ἡ ὑγρὰ χημικὴ οὐσία συνοδεύεται συνήθως ἀπὸ μικρὰς ποσότητος ξένων προσμίξεων, τῶν ὁποίων ἓν μέρος εἶναι ὀλιγώτερον, ἄλλο δὲ μέρος περισσότερον πτητικὸν τῆς ἀρχικῆς οὐσίας. Ὡς ἐκ τούτου κατ' ἀρχὰς ἀποστάξουν αἱ πλέον πτητικαὶ προσμίξεις, αἱ ὁποῖαι συλλέγονται χωριστὰ καὶ ἀπορρίπτονται. Ὄταν τὸ σημεῖον ζέσεως πλησιάσῃ ἢ φθάσῃ τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν χημικῶς καθαρὰν οὐσίαν, τότε γίνεται ἀλλαγὴ τοῦ ὑποδοχέως καὶ συλλέγεται ἡ κυρία ὑγρὰ οὐσία. Ἡ ἀπόσταξις διακόπτεται, ὅταν περὶ τὸ τέλος σημειωθῇ καὶ πάλιν ἀξιόλογος ἀΐησις τοῦ σημείου ζέσεως, ὅταν δηλαδή ἀρχίσῃ ἡ ἀπόσταξις τῶν ὀλιγώτερον πτητικῶν προσμίξεων. Μόνον προκειμένου περὶ χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν τὸ θερμομέτρον δεικνύει ἀμέσως τὸ σημεῖον ζέσεως, τὸ ὁποῖον καὶ διατηρεῖται σταθερὸν καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως. Μία μεταβολὴ τοῦ σημείου ζέσεως κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀποστάξεως ἀποτελεῖ τὴν καλλιτέραν ἀπόδειξιν, ὅτι ἡ ὑγρὰ οὐσία δὲν εἶναι καθαρὰ ἢ ὅτι ἀποτελεῖται ἐκ δύο ἢ περισσοτέρων χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν. Τὸ ἀντίστροφον ὅμως δὲν ἰσχύει ἀπολύτως. Ἐὰν δύο ὑγρὰ ἔχουν τὸ αὐτὸ σημεῖον ζέσεως, τότε τὸ μίγμα αὐτῶν ζεεῖ περίπου εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Ὑπάρχουν ἐπίσης περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας δύο ἢ περισσότερα ὑγρὰ σχηματίζουν

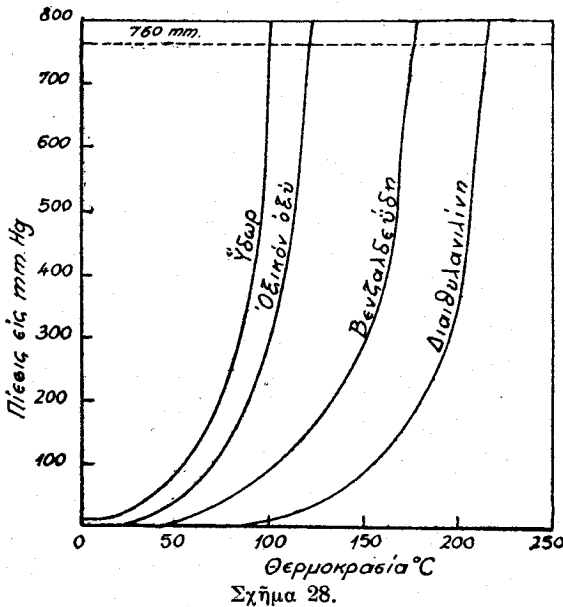
μίγματα έχοντα σταθερόν σημείον ζέσεως (ἀξιοτροπικά μίγματα, σελ. 108).

**Ἀπόσταξις ἐν κενῷ.** Ὑπάρχουν χημικαὶ οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι δὲν δύνανται νὰ ἀποσταθοῦν ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν, διότι ἀποσυντίθενται ἤδη εἰς θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τοῦ σημείου ζέσεως αὐτῶν. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἀπόσταξις γίνεται ὑπὸ ἠλαττωμένην πίεσιν.

Ὡς γνωστόν, τὸ σημείον ζέσεως ἑνὸς ὑγροῦ ἀνυψοῦται ἀξανομένης τῆς πίεσεως καὶ ὑποβιβάζεται ἐλαττωμένης ταύτης, ἂν καὶ οὐχὶ εὐθέως ἀναλόγως. Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῆς ἐξίσωσως Clausius - Clapeyron (σελ. 99) ἡ ἐξάρτησις τοῦ σημείου ζέσεως ἐκ τῆς πίεσεως δὲν εἶναι ποσοτικῶς ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ ὑγρά, ἀλλὰ διαφέρει ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν (διάφορος τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $L$  δι' ἑκάστην χημικὴν οὐσίαν). Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' ἀκριβῆ ὑπολογισμὸν τῶν σημείων ζέσεως εἰς διαφόρους πίεσεις μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν μικρῶν μεταβολῶν πίεσεων, ὅπου τὰ σφάλματα τὰ προερχόμενα ἐκ τῆς μὴ συμπεριφορᾶς τῶν ἀτμῶν ὡς ἰδανικῶν ἀερίων δὲν εἶναι πολὺ μεγάλα. Προκειμένου ὁμως περὶ μεγάλων μεταβολῶν πίεσεως χρησιμοποιοῦνται ἡμιεμπειρικοὶ τύποι ἀνεγγραφόμενοι εἰς εἰδικὰ συγγράμματα, οἱ ὁποῖοι ἐπιτρέπουν τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ σημείου ζέσεως εἰς διαφόρους πίεσεις μὲ ἀρκετὴν

προσέγγισιν. Πάντως δι' ἕνα ἀξιόλογον ὑποβιβασμὸν τοῦ σημείου ζέσεως ἀπαιτεῖται ἐλάττωσις τῆς πίεσεως εἰς μεγάλην κλίμακα (σχῆμα 28).

Ἄν καὶ ὡς ἀνωτέρω ἐλέχθη ἡ ἀλληλεξάρτησις μεταξὺ σημείου ζέσεως καὶ πίεσεως διαφέρει ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν, ἐν τούτοις ἰσχύει κατὰ προσέγγισιν ὁ ἐμπειρικός κανὼν, ὅτι τὸ σημείον ζέσεως ὑποβιβάζεται περίπου εἰς τὸ ἡμισυ διὰ μειώσεως τῆς πίεσεως ἀπὸ 760 εἰς 10-20mm. Τὸ κενὸν τοῦτο ἀντιστοιχεῖ περίπου εἰς τὸ ὑπὸ τῆς κοινῆς ὑδραεραντλίας ἐπιτυγχανόμενον. Δι' ἀκόμη μεγαλύτερον

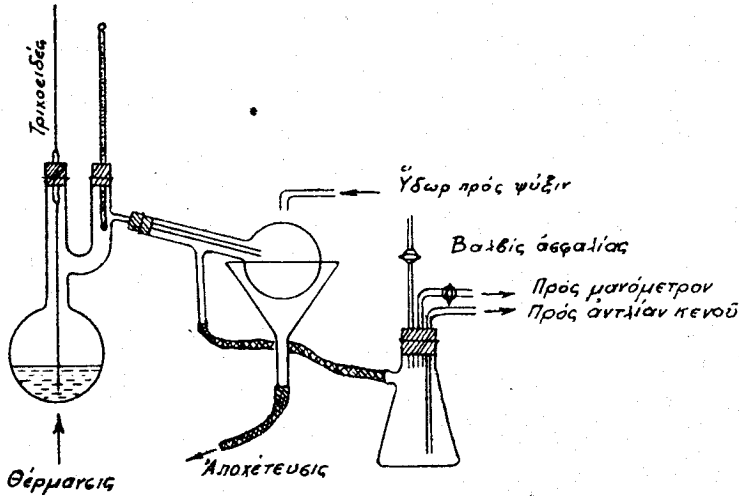


ὑποβιβασμὸν τοῦ σημείου ζέσεως χρησιμοποιεῖται συνήθως ὑδραεραντικὴ ἀντλία διαχύσεως. Κατὰ τὴν ἀπόσταξιν ἐν κενῷ, τὸ ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ εἰς πίεσιν περίπου 0,5 mm, τὸ σημείον ζέσεως τὸ ἐπιτυγχανόμενον ὑπὸ τοῦ συνήθους κενοῦ ὑποβιβάζεται ἀκόμη κατὰ 40°-50°.

Γενικῶς ὁ ὑποβιβασμὸς τοῦ σημείου ζέσεως ὁ ἀκολουθῶν τὴν ἐλάττωσιν τῆς πίεσεως εἶναι μεγαλύτερος εἰς τὰς χαμηλὰς παρὰ εἰς τὰς ὑψηλὰς πίεσεις. Αἱ

καμπύλαι τῶν σημείων ζέσεως τῶν διαφόρων υγρῶν ἔχουν παρομοίαν μορφήν καὶ δεικνύουν μίαν ἀπότομον πτώσιν εἰς τὴν περιοχὴν χαμηλῶν πιέσεων (σχ. 28). Ἐλάττωσις τῆς ἀτμοσφαιρικῆς πίεσεως κατὰ 10 mm ὑποβιβάζει τὸ σημεῖον ζέσεως μόλις κατὰ ἓνα περίπου βαθμόν. Ἀντιθέτως, πτώσις τῆς πίεσεως ἀπὸ 20 mm εἰς 10 mm ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ὑποβιβασμὸν τοῦ σημείου ζέσεως περίπου κατὰ 15°. Τὸ φαινόμενον τοῦτο εἶναι περισσότερον ἐκδηλον εἰς πιέσεις κατωτέρας τοῦ 1 mm.

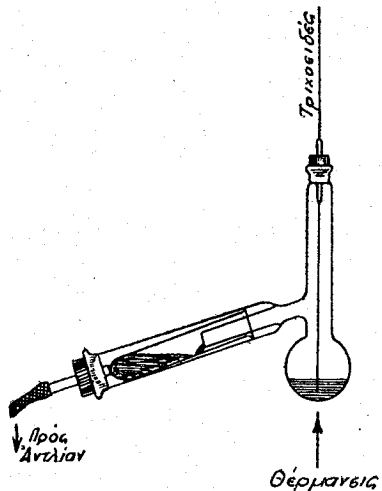
Τὸ σχῆμα 29 ἀπεικονίζει μίαν ἐργαστηριακὴν συσκευὴν ἀποστάξεως ὑπὸ



Σχῆμα 29.

ἠλαττωμένην πίεσιν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὡς ἀποστακτὴρ χρησιμοποιεῖται δλίαιμος κλασματῆρ κατὰ Claisen κατασκευασμένος ἐκ καλῆς ποιότητος ὑάλου (Jena, Duran, Pyrex). Ὡς ὑποδοχεὺς χρησιμοποιεῖται κοινὸς κλασματῆρ ἐπίσης ἐκ καλῆς ποιότητος ὑάλου καταλλήλως ψυχόμενος. Πρὸς ἐπίτευξιν καλοῦ κενοῦ δέον νὰ χρησιμοποιῶνται πώματα ἐξ ἐλαστικοῦ.

**Ἀπόσταξις στερεῶν σωμάτων.** Ἡ ἀπόσταξις ἐφαρμόζεται ὄχι μόνον ἐπὶ υγρῶν ἀλλὰ εἰς πολλὰς περιπτώσεις καὶ ἐπὶ στερεῶν σωμάτων, κυρίως διὰ τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτῶν ἀπὸ ῥητινώδεις ἢ ἄλλης φύσεως προσμίξεις. Πολλάκις εἶναι προτιμότερον νὰ προηγηθῇ ἀπόσταξις ἑνὸς στερεοῦ προϊόντος, πρὶν ἢ ὑποβληθῇ τοῦτο εἰς ἀνακρυστάλλωσιν. Ἡ ὑπὸ ἀπόσταξιν στερεὰ οὐσία πρέ-



Σχῆμα 30.

πει νὰ εἶναι τελείως ξηρὰ καὶ νὰ ἀποστάζη ἄνευ ἀποσυνθέσεως. Ὡς φυσικόν, διὰ τὴν ἀπόσταξιν στερεῶν οὐσιῶν ἀπαιτοῦνται ὑψηλότεραι θερμοκρασίαι καὶ ὅσον τὸ δυνατόν χαμηλότεραι πιέσεις.

Τὸ σχῆμα 30 παριστᾷ μίαν ἀπλὴν ἐργαστηριακὴν συσκευὴν ἀποστάξεως ἐν κενῷ στερεᾷ οὐσίᾳ. Χρησις θερμομέτρου ὡς καὶ ψῦξις τοῦ ὑποδοχέως δὲν εἶναι ἀναγκαία. Τὸ στερεοποιούμενον ἀπόσταγμα ὑποβάλλεται ἀκολούθως εἰς ἀνακρουστάλλωσιν.

**Κλασματικὴ ἀπόσταξις.** Αἱ συνηθέστεραι περιπτώσεις ἀπαστάξεως εἶναι ἐκεῖναι, κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ὑγρὸν εἶναι ἐν μίγμα διαφόρων πτητικῶν οὐσιῶν. Τὸ μίγμα δύναται νὰ ἀποτελῆται ἀπὸ ὑγρὰ μιγνυόμενα ἢ μὴ μετ' ἀλλήλων. Ἡ τελευταία περίπτωσις ἀφορᾷ κυρίως ἀπόσταξιν μετ' ὕδρατμῶν καὶ θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἰδιαιτέρως.

Ὁ χωρισμὸς τῶν συστατικῶν ἀπ' ἀλλήλων εἰς τὴν πρώτην περίπτωσιν γίνεται διὰ τῆς ὀνομαζομένης **κλασματικῆς ἀποστάξεως**. Ἐκαστον συστατικὸν τοῦ μίγματος ἔχει χαρακτηριστικὸν σημεῖον ζέσεως, τὸ εἰς τὴν θερμοκρασίαν δὲ ταύτην ἀποσταζόμενον σῶμα συλλέγεται χωριστὰ (κλάσμα). Γενικῶς ὅσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ διαφορὰ τῶν σημείων ζέσεως, τόσον εὐκολώτερος καὶ πληρέστερος εἶναι ὁ ἀποχωρισμὸς. Σχεδὸν ὅλαι αἱ ἀποστάξεις αἱ ἐκτελούμεναι εἰς τὰ ἐργαστήρια ἢ εἰς τὰ ἐργαστήσια εἶναι κλασματικαί. Τὸ φαινόμενον τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως δὲν εἶναι τόσον ἀπλοῦν, ὅσον ἐκ πρώτης ὄψεως φαίνεται.

Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν μιᾶς χημικῆς καθαρᾶς οὐσίας  $A$  ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος διαφυγῆς τῶν μορίων αὐτῆς ἐκ τῆς ἐπιφανείας πρὸς τὸν περιβάλλοντα χῶρον. Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν τῆς ὑγρᾶς οὐσίας  $A$  με' ἄλλο ὑγρὸν  $B$  ἢ συγκέντρωσις αὐτῆς ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἐλαττοῦται μειουμένης συγχρόνως τῆς ταχύτητος διαφυγῆς τῶν μορίων. Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ἑνὸς ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος, π.χ. τοῦ  $A$ , εἶναι ἀπ' εὐθείας ἀνάλογος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν μορίων αὐτοῦ τῶν εὐρισκομένων εἰς τὸ μίγμα

$$P_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P_A^\circ = N_A P_A^\circ$$

ὅπου  $P_A$  εἶναι ἡ μερικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ συστατικοῦ  $A$ ,  $P_A^\circ$  ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῆς ἀμιγοῦς οὐσίας  $A$  καὶ  $\frac{n_A}{n_A + n_B}$  ἢ  $N_A$  εἶναι τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα τοῦ  $A$  (σχέσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων  $A$  πρὸς τὸν ὅλικόν ἀριθμὸν γραμμομορίων τοῦ μίγματος, σελ. 26). Ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ἑτέρου συστατικοῦ  $B$  θὰ εἶναι :

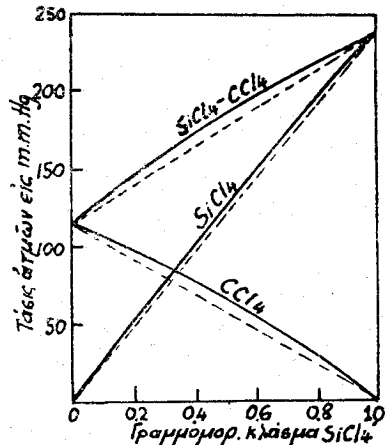
$$P_B = N_B P_B^\circ$$

Εἰς μίγματα ἀποτελούμενα ἐκ περισσοτέρων συστατικῶν ἢ μερικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν ἐκάστου ἐξ αὐτῶν ἰσοῦται με' τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ χημικῆς καθαρῆς συστατικοῦ πολλαπλασιαζομένην ἐπὶ τὴν τιμὴν τοῦ γραμμομοριακοῦ τοῦ κλάσματος. Ἡ ὅλική τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ μίγματος θὰ ἰσοῦται με' τὸ ἄθροισμα τῶν ἐπὶ μέρους τάσεων. Με' ἄλλους λόγους μία οὐσία τότε ἔχει τὸ μέγιστον τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν, ὅταν εὐρίσκειται εἰς χημικῆς καθαρὰν κατάστασιν.



Αἱ ἀνωτέρω σχέσεις ἰσχύουν ἀπολύτως εἰς τὴν περίπτωσιν ἰδανικῶν διαλυμάτων, δηλαδή ὅταν αἱ αὐταὶ καὶ ὄχι διάφοροι δυνάμεις συνοχῆς ὑφίστανται μεταξὺ τῶν μορίων τοῦ αὐτοῦ σώματος καθὼς καὶ μεταξὺ τῶν μορίων τῶν διαφόρων συστατικῶν. Μόνον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὰ ποσὰ τὰ χαρακτηρίζοντα τὸ μίγμα (ὄγκος, πίσεις κλπ.) ἰσοῦνται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν ἐπὶ μέρους χαρακτηριστικῶν ποσῶν. Μόνον εἰς ἰδανικὰ διαλύματα ἢ φυσικὴ συμπεριφορὰ ἐνὸς συστατικοῦ δὲν ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς παρουσίας τοῦ ἄλλου. Τοιαῦτα ἰδανικὰ μίγματα (π.χ.  $\text{CCl}_4 - \text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) εἶναι πολὺ σπάνια. Εἰς αὐτὰ τὸ ἄθροισμα τῶν δι' ὑπολογισμοῦ εὐρισκομένων μερικῶν τάσεων ἰσοῦται μὲ τὴν πειραματικῶς προσδιοριζομένην ὀλικὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν. Τὸ σχῆμα 31 ἀφορᾷ μίγμα  $\text{CCl}_4 - \text{SiCl}_4$ , τὸ ὁποῖον δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς πρακτικῶς ἰδανικόν. Αἱ συνεχεῖς γραμμαὶ παριστοῦν τὰς μετρηθείσας μερικὰς τάσεις α' μῶν καθὼς καὶ τὴν ὀλικὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ μίγματος. Αἱ διακεκομμένα γραμμαὶ παριστοῦν τὰς ἐπὶ τῇ βᾶσει τῆς ἀνωτέρω σχέσεως ὑπολογισθείσας τάσεις ἀτμῶν.

Εἰς τὰ μὴ ἰδανικὰ διαλύματα, π.χ.  $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CS}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$  αἱ ἀποκλίσεις εἶναι μεγάλαι, τὸ δὲ ἄθροισμα τῶν δι' ὑπολογισμοῦ εὐρισκομένων μερικῶν τάσεων δὲν ἰσοῦται μὲ τὴν παρατηρουμένην ὀλικὴν πίεσιν.

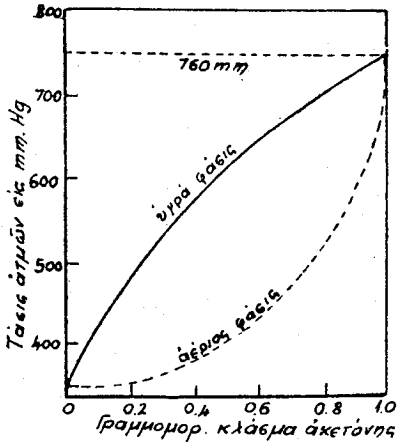


Σχῆμα 31.

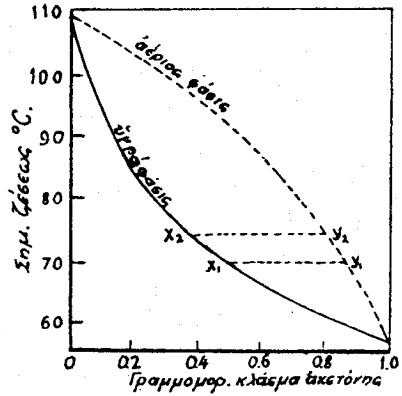
Ἄ Ἐὰν ἔν ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος, ὡς συνήθως συμβαίνει, ἔχει μεγαλύτεραν τάσιν ἀτμῶν παρὰ τὸ ἄλλο, οἱ ἀτμοὶ θὰ περιέχουν τὴν πλεον πτητικὴν οὐσίαν εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν, ἔστω καὶ ἔαν ἀμφοτέραι αἱ οὐσίαι εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν ἀντιπροσωπεύονται διὰ τοῦ αὐτοῦ ἀριθμοῦ μορίων, ἦτοι διὰ τοῦ αὐτοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος. Ἡ γενικὴ αὕτη παρατήρησις ἰσχύει καὶ διὰ ἰδανικὰ καὶ μὴ ἰδανικὰ διαλύματα μὲ τὴν διαφορὰν, ὅτι εἰς τὰ μὴ ἰδανικὰ διαλύματα ἢ μερικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν δὲν δύναται νὰ ὑπολογισθῆ μετ' ἀκριβείας ἐκ τοῦ γραμμομοριακοῦ κλάσματος. **Ἀκριβῶς εἰς τὴν διαφορὰν τῆς συστάσεως τῆς ἀερίου καὶ ὑγρᾶς φάσεως στηρίζεται ἡ ἀρχὴ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως.**

Διὰ τὴν πληρεστέραν μελέτην τοῦ φαινομένου τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως παριστάνομεν τὴν πορείαν αὐτοῦ γραφικῶς λαμβάνοντες ὡς ἄξονας ἀφ' ἐνὸς τὸν ἀριθμὸν τὸν παριστῶντα τὰ γραμμομοριακὰ κλάσματα ἢ ἀπλῶς τὴν ἑκατοστιαίαν σύνθεσιν τοῦ μίγματος καὶ ἀφ' ἑτέρου τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν εἰς σταθερὰν τινα θερμοκρασίαν. Αἱ δύο καμπύλαι ἐκάστου διαγράμματος παριστοῦν τὴν σύστασιν τῆς ὑγρᾶς καὶ τῆς ἀερίου φάσεως. Ἀντὶ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῶν αἱ θερμοκρασῖαι ζέσεως, δηλαδή ἡ ἐκάστοτε θερ-

μοκρασία κατά την οποίαν ἡ ὀλικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν ἕξιούται πρὸς τὴν ἀτμοσφαιρικὴν πίεσιν. Τὰ σχήματα 32 καὶ 33 παριστοῦν τὴν πορείαν τῆς ἀποστάξεως ἑνὸς μίγματος ἀποτελουμένου ἀπὸ τολουόλιον καὶ ἀκετόνην. Ἡ συμπεριφορὰ τοῦ μίγματος τούτου δὲν ἀπέχει πολὺ ἀπὸ τῶν ἰδανικῶν διαλυμάτων.



Σχῆμα 32.



Σχῆμα 33.

Ἡ ἀκετόνη (μ. β. 58, σημ. ζέσεως 56,5°/760 mm) καὶ τολουόλιον (μ. β. 92, σημ. ζέσεως 110,8°/760 mm) ἀναμιγνύονται εἰς πᾶσαν ἀναλογίαν. Τὰ σημεία ζέσεως τῶν μιγμάτων αὐτῶν εἰς διαφόρους ἀναλογίας κείνται μεταξὺ τῶν δύο ἄνω τιμῶν. Γενικῶς ὅσον ἐν διάλυμα πλησιάζει περισσότερον πρὸς τὴν ἰδανικὴν κατάστασιν, τόσον αἱ καμπύλαι τείνουν νὰ γίνουν εὐθεῖαι.

Αἱ διακεκομμένα εὐθεῖαι  $x_1, y_1$  καὶ  $x_2, y_2$  παριστοῦν τὴν σύστασιν τῶν ἐν ἰσορροπία εὐρισκομένων φάσεων, ὑγρᾶς καὶ ἀερίου, εἰς τὴν δεδομένην θερμοκρασίαν τῶν 69° καὶ 73°. Ὡς ἡ γραφικὴ παράστασις δεικνύει, ὁ ἀποχωρισμὸς τῶν ὑγρῶν αὐτῶν δι' ἀποστάξεως εἶναι δυνατός, διότι ἡ σύστασις τῶν ἀτμῶν εἶναι διάφορος τῆς τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτός, δηλαδὴ ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις, συνίσταται εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν εἰς θερμοκρασίαν τινὰ παραχθέντων ἀτμῶν καὶ εἰς τὴν συμπύκνωσιν αὐτῶν.

Π Ι Ν Α Κ Σ 19.

ΣΗΜΕΙΑ ΖΕΣΕΩΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ  
ΑΚΕΤΟΝΗΣ - ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ

Σημεῖα ζέσεως	Γραμμομοριακὰ κλάσματα ἀκετόνης		$P_{\text{ἀκετόνης}}$ εἰς mm
	ὑγρὰ φάσις	ἀέριος φάσις	
110	0	0	0
93,5	0,108	0,449	341
85,0	0,187	0,636	484
72,8	0,383	0,811	616
67,0	0,572	0,883	671
64,0	0,686	0,916	696
61,2	0,790	0,941	715
59,5	0,871	0,964	732
58,0	0,938	0,981	746
56,5	1	1	760

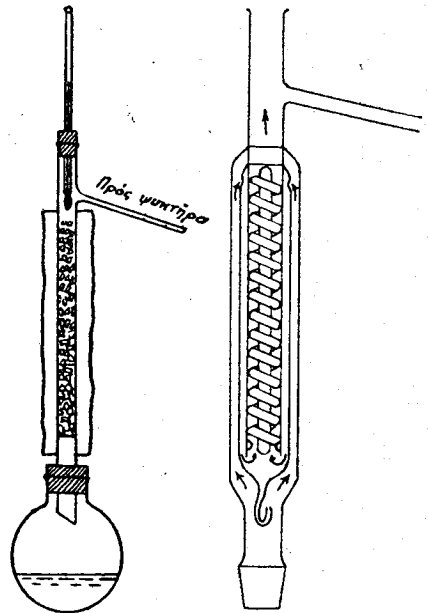
σμός τῶν ὑγρῶν αὐτῶν δι' ἀποστάξεως εἶναι δυνατός, διότι ἡ σύστασις τῶν ἀτμῶν εἶναι διάφορος τῆς τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος. Ὁ ἀποχωρισμὸς αὐτός, δηλαδὴ ἡ κλασματικὴ ἀπόσταξις, συνίσταται εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν εἰς θερμοκρασίαν τινὰ παραχθέντων ἀτμῶν καὶ εἰς τὴν συμπύκνωσιν αὐτῶν.

Τὰ σχήματα 32 καὶ 33 παρήχθησαν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀποτελεσμάτων, τὰ ὁποῖα περιέχονται εἰς τὸν πίνακα 19.

Τὸ μίγμα π.χ. ἰσομοριακῶν ποσοτήτων  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  καὶ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ( $N_{\text{ἀκετόνης}} = N_{\text{τολουόλιου}} = 0,5$ ) ἀρχίζει νὰ ζέη εἰς τοὺς  $69^\circ$ , ὅποτε εἰς τὴν θερμοκρασίαν αὐτὴν οἱ ἀτμοὶ περιέχουν ἀκετόνην ἀντιστοιχοῦσαν εἰς 0,86 γραμμομοριακὸν κλάσμα, τολουόλιον δὲ εἰς 0,14. Κατὰ τὴν συμπύκνωσιν τῶν ἀτμῶν αὐτῶν λαμβάνεται ὑγρὸν ἀναλόγου συστάσεως. Μὲ τὴν πρόοδον τῆς ἀποστάξεως ἢ σύστασις τῆς ὑγρᾶς φάσεως ἀλλοιοῦται ἀνψυομένου τοῦ σημείου ζέσεως. Οὕτω εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν  $73^\circ$  ἢ σύστασις τῶν ἀτμῶν ὡς καὶ τοῦ ἐκ τοῦ ἐκ συμπυκνώσεως αὐτῶν λαμβανομένου κλάσματος ἀντιστοιχεῖ εἰς 0,81 ἀκετόνην καὶ 0,19 τολουόλιου, ἐνῶ ἡ ὑγρὰ φάσις περιέχει πλεόν 0,38 ἀκετόνην καὶ 0,62 γραμμομοριακὸν κλάσμα τολουόλιον. Τὸ ἀπὸ  $69^\circ$  μέχρι  $73^\circ$  συλλεγὲν κλάσμα θὰ ἔχη μία μέσην σύστασιν καὶ θὰ εἶναι πλουσιώτερον τοῦ ἀρχικοῦ μίγματος εἰς ἀκετόνην, ἐνῶ τὸ εἰς τὸν κλασματῆρα παραμένον ὑγρὸν γίνεται πλουσιώτερον εἰς τολουόλιον. Συνεχιζομένης τῆς ἀποστάξεως καὶ ὑψουμένου τοῦ σημείου ζέσεως ἢ περιεκτικότης τῶν συλλεγομένων κλασμάτων εἰς τολουόλιον αὐξάνει, εἰς θερμοκρασίαν δὲ τῶν  $110^\circ$  τὸ κλάσμα ἀποτελεῖται σχεδὸν ἀποκλειστικῶς ἀπὸ τολουόλιον. Ὑποβάλλοντες τὰ συλλεγένητα κλάσματα ἐκ νέου εἰς ἀπόσταξιν δυνάμεθα νὰ ἐπιτύχωμεν ἀκόμη πληρέστερον ἀποχωρισμὸν τῶν συστατικῶν.

Ὅταν τὰ σημεῖα ζέσεως τῶν καθαρῶν συστατικῶν διαφέρουν σημαντικῶς ἀπ' ἀλλήλων, περιοριζόμεθα εἰς τὴν συλλογὴν καὶ ἐκ νέου ἀπόσταξιν δύο ἢ τριῶν κλασμάτων. Ἐὰν ἔν ἐκ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος περιέχεται εἰς μικρὰν ἀναλογίαν, ὡς συνήθως συμβαίνει εἰς τὴν πρᾶξιν, ἢ κλασματικὴ ἀπόσταξις εἶναι πλεόν εὔκολος καὶ ἀποτελεσματικὴ. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸ εἰς μικρὰν ἀναλογίαν εὐρισκόμενον ὑγρὸν θὰ περιέχεται ἀναλόγως τῆς πτητικότητος αὐτοῦ κυρίως ἢ εἰς τὸ ἀρχικὸν ἢ εἰς τὸ τελικὸν κλάσμα.

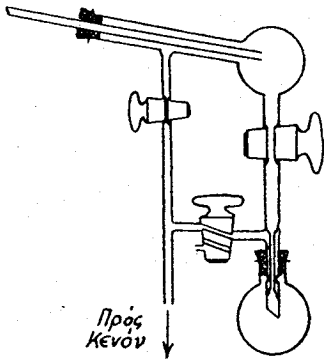
Αἱ ἐπανειλημμέναι ἀποστάξεις τῶν διαφόρων κλασμάτων συνοδεύονται ἀναγκαστικῶς ἀπὸ ἀπώλειαν χρόνου καὶ οὐσιῶν. Ὡς ἐκ τούτου προκειμένου περὶ συστατικῶν μὲ παραπλήσιον σημείον ζέσεως χρησιμοποιοῦνται κατὰ τὴν κλασματικὴν ἀπόσταξιν τὰ ὀνομαζόμενα κλασματικὰ ἐπιθέματα (σχῆμα 34). Τῇ βοηθείᾳ αὐτῶν ὁ ἀποχωρισμὸς εἶναι πληρέστερος, καθίστανται δὲ περιτταὶ αἱ ἐπανειλημμέναι ἀποστάξεις. Τὰ ἐπιθέματα ἀποτελοῦνται ἀπὸ κοινὸν ὑάλινον σωλῆνα πλήρη ὑαλίνων σφαιρῶν ἢ ἀπὸ ὑάλινον σωλῆνα διαφόρων σχημάτων



Σχῆμα 34.

έχοντα μεγάλην επιφάνειαν. Ἐπιθέματα χρησιμοποιούνται επίσης κατὰ τὴν ἀπόσταξιν μίγματος, τὸ ὁποῖον περιέχει διάφορα ὑγρά εἰς παρομοίας ποσοτικὰς ἀναλογίας.

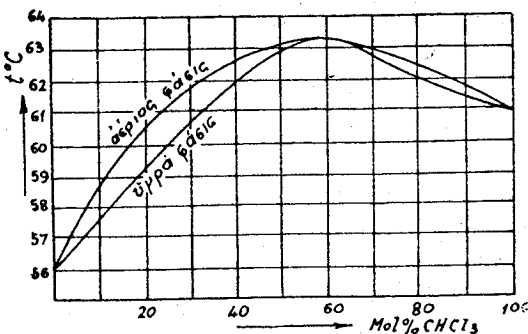
Ἡ ἀρχὴ ἐπὶ τῆς ὁποίας στηρίζεται ἡ χρῆσις τοῦ ἐπιθέματος εἶναι ἡ ἑξῆς : Κατὰ τὴν ἀναρρίχσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ μίγματος κατὰ μῆκος τοῦ ἐπιθέματος οἱ ἀτμοὶ τοῦ ὀλιγώτερον πτητικοῦ συστατικοῦ, τοῦ ἔχοντος δηλαδὴ ὑψηλότερον σημεῖον ζέσεως, συμπυκνούνται καὶ ἐπανερχονται εἰς τὴν φιάλην. Οὕτω οἱ ἀνερχόμενοι ἀτμοὶ παρασύρονται πρὸς τὰ κάτω ὑπὸ τῆς κατερχομένης ὑγραῖς φάσεως. Λόγω τῆς σχετικῶς μεγάλης ἐπιφανείας τοῦ ἐπιθέματος ἐπέρχεται σημαντικὴ συμπύκνωσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὀλιγώτερον πτητικοῦ συστατικοῦ, τὸ ὁποῖον διὰ τῆς παρεμβολῆς τῶν ὑαλίνων σφαιρῶν ἔρχεται εἰς μεγαλυτέραν ἐπαφὴν μὲ τοὺς ἀνερχομένους ἀτμούς καὶ παρασύρει αὐτοὺς πρὸς τὰ κάτω. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι, ὅτι ἡ πλέον πτητικὴ οὐσία ἀποστάζει εἰς σχεδὸν καθαρὰν κατάστασιν, ἀκολουθεῖ δὲ ἡ ὀλιγώτερον πτητικὴ ἐπίσης εἰς καθαρὰν κα-



Σχῆμα 35.

οἱ ὁποῖοι ἐπιτρέπουν τὴν συλλογὴν τῶν διαφόρων κλασμάτων χωρὶς νὰ παρίσταται ἀνάγκη προσωρινῆς διακοπῆς τοῦ κενοῦ (σχῆμα 35).

**Ἄζεοτροπικὰ μίγματα.** Ὑπάρχουν πολλοὶ περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας



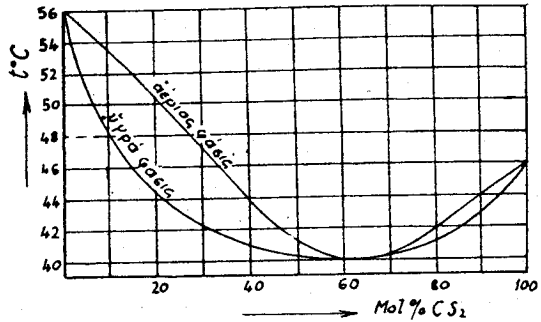
Σχῆμα 36.

τὰ μίγματα ἀπέχουν τόσον πολὺ ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν κατάστασιν, ὥστε αἱ καμπύλαι αἱ παριστῶσαι τὴν πορείαν τῆς ἀποστάξεως εἶναι ἰδιορρυθμοὶ καὶ παρουσιάζουν ἓν μέγιστον ἢ ἐλάχιστον (σχῆμα 36, 37 καὶ 38).

Αἱ καμπύλαι τῶν σχημάτων τούτων δεικνύουν, ὅτι κατὰ τὴν ἀπόσταξιν φθάνομεν εἰς ἓν σημεῖον ζέσεως,

εἰς τὸ ὁποῖον ἡ σύστασις τοῦ μίγματος εἰς τὴν ὑγρὰν καὶ τὴν ἀέριον φάσιν

είναι ή αυτή, όποτε διαχωρισμός διά κλασματικής απόσταξεως υπό την πίεσιν ταύτην δέν είναι δυνατός. Μίγματα του είδους τούτου καλούνται **άζεotropicα**. Το σχήμα 36 παριστᾷ καμπύλην απόσταξεως μίγματος  $\text{CHCl}_3$ — $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , ή όποία παρουσιάζει έν μέγιστον, τό δέ σχήμα 37 καμπύλην απόσταξεως  $\text{CS}_2$ — $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , ή όποία παρουσιάζει έν ελάχιστον.

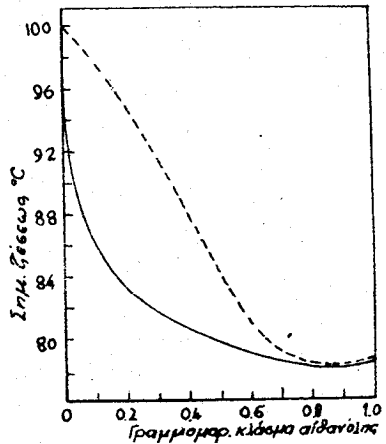


Σχήμα 37.

Τό σχήμα 38 αποδίδει την πορείαν τῆς απόσταξεως  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — $\text{H}_2\text{O}$ . Κατά την απόσταξιν του μίγματος του του τό σημείον ζέσεως συνεχῶς ἀνέρχεται ἀλλοιουμένης συνεχῶς τῆς συστάσεως αὐτοῦ εἰς την ὑγρᾷν φάσιν. Μέχρι του σημείου ζέσεως  $78^\circ$  ή σύ-

στασις τῆς ὑγρᾷς φάσεως είναι διάφορος τῆς τῶν ἀτμῶν. Εἰς την θερμοκρασίαν ὅμως ἀκριβῶς τῶν  $78,2^\circ$ , ὅπου ή καμπύλη δεικνύει έν ελάχιστον, ή ἀέριος φάσις ἔχει την αὐτήν σύστασιν με την τῆς ὑγρᾷς. Το ἀζεotropicόν τούτο μίγμα δέν δύναται πλέον νά διαχωρισθῇ δι' απόσταξεως. Ἡ σύστασις του ἀζεotropicοῦ μίγματος ἀλκοόλης και ὕδατος υπό ἀτμοσφαιρικήν πίεσιν είναι  $89,4\%$  Mol ή  $96\%$  (κατά βάρος) αἰθανόλη.

Μεταβαλλομένης τῆς πίεσεως μεταβάλλεται και ή σύστασις του ἀζεotropicοῦ μίγματος καθῶς και τό σημείον ζέσεως αὐτοῦ. Οὕτω εἰς  $0,125$  atm. ή περιεκτικότης του μίγματος εἰς ἀλκοόλην είναι  $99,7$  Mol %, τό δέ σημείον ζέσεως αὐτοῦ  $35^\circ$ . Θά ἦτο λοιπόν δυνατόν νά λάβωμεν σχεδόν ἄνυδρον ἀλκοόλην δι' απόσταξεως υπό σημαντικῶς ἠλαττωμένην πίεσιν Ἡ μέθοδος ὅμως αὐτή είναι ἀσύμφωρος, ἰδίως διά τήν βιομηχανίαν. Ὡς ἐκ τούτου τά εἰς τό ἀζεotropicόν μίγμα περιεχόμενα  $4$ — $4,5\%$  ὕδατος ἀπομακρύνονται διά χημικῆς μεθόδου, π. χ. διά προσθήκης  $\text{CaO}$ , τό όποῖον δεσμεύει τό ένυπάρχον ὕδωρ. Μία ἄλλη μέθοδος, ἐφαρμοζομένη ἰδίως εἰς την βιομηχανίαν, συνίσταται εἰς την παρεμβολήν ἑνός τρίτου ὑγροῦ και κλασματικήν απόσταξιν του τριαδικοῦ μίγματος. Συνήθως προστίθεται βενζόλιον, τό όποῖον μετά τῆς ἀλκοόλης και του ὕδατος σχηματίζει ἀζεotropicόν μίγμα αποτελούμενον ἀπό  $18,5\%$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $7,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$  και  $74\%$   $\text{C}_6\text{H}_6$  και τό όποῖον ἀποστάζει εἰς  $64,8^\circ$  υπό ἀτμοσφαιρικήν



Σχήμα 38.

διά προσθήκης  $\text{CaO}$ , τό όποῖον δεσμεύει τό ένυπάρχον ὕδωρ. Μία ἄλλη μέθοδος, ἐφαρμοζομένη ἰδίως εἰς την βιομηχανίαν, συνίσταται εἰς την παρεμβολήν ἑνός τρίτου ὑγροῦ και κλασματικήν απόσταξιν του τριαδικοῦ μίγματος. Συνήθως προστίθεται βενζόλιον, τό όποῖον μετά τῆς ἀλκοόλης και του ὕδατος σχηματίζει ἀζεotropicόν μίγμα αποτελούμενον ἀπό  $18,5\%$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $7,5\%$   $\text{H}_2\text{O}$  και  $74\%$   $\text{C}_6\text{H}_6$  και τό όποῖον ἀποστάζει εἰς  $64,8^\circ$  υπό ἀτμοσφαιρικήν

πίεσιν. Τὸ βενζόλιον προστίθεται εἰς ποσότητας, αἱ ὁποῖαι ἐπαρκοῦν διὰ τὴν ὀλίγην ἀπομάκρυνσιν τοῦ ὕδατος. Τὸ ἀπομένον δυαδικὸν σύστημα ἐξ ἀλκοόλης καὶ βενζολίου ἀποστάζεται περαιτέρω, ὁπότε εἰς τοὺς 68,2° ἐκφεύγει τὸ ὑπόλοιπον βενζόλιον ὡς ἀζεοτροπικὸν μετ' ἀλκοόλης μίγμα ἀποτελούμενον ἀπὸ 32,4% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH καὶ 67,6% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, παραμένει δὲ ἀπόλυτος ἀλκοόλη ἀποστάζουσα εἰς 78,5°.

Ἐκ τῶν κατωτέρω πίναξ περιέχει ἀζεοτροπικά τινα μίγματα ἐκ τῶν πλέον συνήθων.

Π Ι Ν Α Ξ 2 0.

ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Συστατικά	Σημ. ζέσεως 760 mm	Σύστασις
H <sub>2</sub> O — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,2°	89,4% Mol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
H <sub>2</sub> O — HCl	108,6°	20,1% Mol HCl
H <sub>2</sub> O — CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70,4°	24,0% Mol H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O — HCOOH	107,1°	77,9% Mol HCOOH
CCl <sub>4</sub> — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	64,9°	39,7% Mol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH

**Μοριακὴ ἀπόσταξις.** Ἡ μοριακὴ ἀπόσταξις καλεῖται καὶ ἀπόσταξις εἰς ὑψηλὸν κενόν, καθότι λαμβάνει χώραν ὑπὸ πίεσιν περίπου 0,001 mm Hg ἢ καὶ χαμηλοτέραν. Ἡ μοριακὴ ἀπόσταξις διαφέρει βασικῶς ἀπὸ τὴν κοινήν τοιαύτην μεταξὺ ἄλλων κατὰ τοῦτο, ὅτι κατὰ τὴν μοριακὴν ἀπόσταξιν ἡ ἐξαέρωσις γίνεται μόνον ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ καὶ ὄχι ἐξ ὅλης τῆς μάζης, ὡς συμβαίνει κατὰ τὴν συνήθη ἀπόσταξιν.

Συμφώνως πρὸς τὴν κινητικὴν θεωρίαν ἢ τροχιά, τὴν ὁποίαν διανύει ἓν μόριον εἰς τὴν ἀέριον φάσιν, ἔχει τὴν μορφὴν ἀκανονίστου τεθλασμένης γραμμῆς. Τὸ μῆκος τῆς εὐθυγράμμου τροχιάς μεταξὺ δύο διαδοχικῶν συγκρούσεων ὀνομάζεται ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ. Τὸ μέγεθος αὐτῆς δὲν εἶναι σταθερόν, ἀλλὰ μεταβάλλεται συνεχῶς λόγῳ τῶν ἐντελῶς τυχαίων συγκρούσεων. Ὁ μέσος ὅμως ὄρος τῶν διαδρομῶν αὐτῶν δύναται νὰ θεωρηθῇ σταθερὸς καὶ καλεῖται **μέση ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ**. Ἀπὸ τὸ χαρακτηριστικὸν αὐτὸ μέγεθος ἐξαρτῶνται πολλαὶ ιδιότητες τῶν αερίων, π.χ. ὁ ἀριθμὸς τῶν συγκρούσεων τῶν μορίων κατὰ δευτερόλεπτον (σελ. 52), ἡ ταχύτης διαχύσεως (σελ. 71) κλπ.

Ἡ μέση ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ ἐξαρτᾶται κυρίως ἀπὸ τὴν πίεσιν καὶ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος ταύτης, ἐπίσης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ μοριακὸν βᾶρος τῆς οὐσίας, ὀλιγώτερον δὲ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Οὕτω εἰς τὰ φυτικά ἔλαια (τριγλυκερίδια), τὰ ὁποῖα ἔχουν μοριακὸν βᾶρος περίπου 800 καὶ τάσιν ἀτμῶν  $4,3 \cdot 10^{-3}$  mm Hg/250°C, ἡ μέση ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ εἰς πιέσεις  $8 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-6}$  mm Hg εἶναι ἀντιστοίχως 7, 25 καὶ 50 mm. Εἰς σώματα μικροτέρου μοριακοῦ βάρους ἡ μέση ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ εἶναι μεγαλυτέρα.

Εἰς τὸ ὑψηλὸν λοιπὸν κενόν ἡ μέση ἐλευθέρᾳ διαδρομῇ λαμβάνει τόσον μεγάλαν τιμάν, ὥστε ἡ πιθανότης τῆς συγκρούσεως τῶν μορίων εἰς τὴν ἀέριον φάσιν καὶ τῆς ἐπανόδου αὐτῶν εἰς τὸ ἀρχικόν των «ὄρμητήριον» εἶναι ἐλαχί-

στη. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς τὰ μόρια συγκρούονται πρακτικῶς μόνον μετὰ τὰ τοιχώματα τοῦ δοχείου. **Κατὰ τὴν μοριακὴν ἀπόσταξιν ἐπωφελοῦμεθα τῶν μεγάλων μέσων ἐλευθέρων διαδρομῶν.** Κατ' αὐτὴν τὰ μόρια τῆς ἀερίου φάσεως ἀπομακρύνονται καὶ συλλέγονται τῇ βοήθειᾳ ψυχομένων ἐπιφανειῶν καὶ οὕτω ἐμποδίζονται νὰ ἐπιστρέψουν εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν. Συνεπεία τούτου διαταράσσεται ἡ ἰσορροπία μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως, εὐθὺς δὲ ἀμέσως ἀποκαθίσταται νέα τοιαύτη κ.ο.κ.

Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μοριακῆς ἀποστάξεως χρησιμοποιεῖται συνήθως κενὸν  $10^{-4}$  mm Hg, ὡς ἐκ τούτου ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τῆς ὑπὸ ἀπόσταξιν οὐσίας πρέπει νὰ εἶναι περίπου  $10^{-3} - 10^{-2}$  mm Hg. Ἡ κατασκευὴ ἀκόμη καὶ βιομηχανικῶν συσκευῶν ἱκανῶν νὰ διατηροῦν σταθερὸν τόσον ὑψηλὸν κενὸν δὲν ἀποτελεῖ πλέον πρόβλημα, εἶναι ὅμως ἀρκετὰ πολὺπλοκος. Αἱ ἐπιφάνειαι, ἐπὶ τῶν ὁποίων συμπυκνοῦνται τὰ ἀποστάζοντα μόρια, ψύχονται συνήθως  $70 - 100^\circ$  κάτω τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀποστακτῆρος. Ἐκ τῆς μορφῆς καὶ ἐκ τῆς κατασκευῆς τῶν ψυχομένων ἐπιφανειῶν ἐξαρτᾶται κυρίως τὸ ποσοῦν τοῦ ἀποστάγματος. Ἡ θέρμανσις τοῦ ἀποστακτῆρος ἑνθιμίζεται δι' ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως.

Ὡς ἐκ τῆς φύσεώς της ἡ μοριακὴ ἀπόσταξις εἶναι βραδεῖα. Σώματα, τὰ ὁποῖα ἀποσπντίθενται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς ἀποστάξεως καὶ ἀποδίδουν ἔστω καὶ ἴχνη ἀερίων δὲν δύνανται νὰ ὑποβληθοῦν εἰς μοριακὴν ἀπόσταξιν. Γενικῶς ἡ μοριακὴ ἀπόσταξις ἐφαρμόζεται προκειμένου περὶ ἀπομονώσεως ἢ ἐμπλουτισμοῦ πολυτίμων καὶ σχετικῶς πτητικῶν οὐσιῶν ἐκ μιγμάτων μετὰ ὀλιγότερον πτητικῶν σωμάτων. Λόγω τῶν σχετικῶς χαμηλῶν θερμοκρασιῶν, ὑπὸ τὰς ὁποίας γίνεται ἡ μοριακὴ ἀπόσταξις, δὲν ἐπέρχεται ἀλλοίωσις τῶν ἄλλως εὐπαθῶν οὐσιῶν. Οὕτω μὲ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἀπεμονώθησαν αἱ εἰς φυτικά ἢ ζωϊκὰ ἔλαια διαλελυμένα βιταμῖναι Α, Ε, Κ, διάφοροι στερίναι κλπ. Ἡ διύλισις (ραφινάρισμα) ὄρισμένων ἐλαίων γίνεται διὰ τῆς μεθόδου τῆς μοριακῆς ἀποστάξεως, ὁπότε εἰς θερμοκρασίαν μεταξὺ  $230 - 240^\circ$  καὶ ὑπὸ πίεσιν  $10^{-3}$  ἕως  $10^{-4}$  mm Hg λαμβάνονται ἐντελῶς ἄσσμα καὶ ἐλεύθερα λιπαρῶν ὀξέων ἔλαια, τὰ ὁποῖα δὲν ἀλλοιοῦνται πλέον χημικῶς, κατὰ τὴν παραμονὴν των.

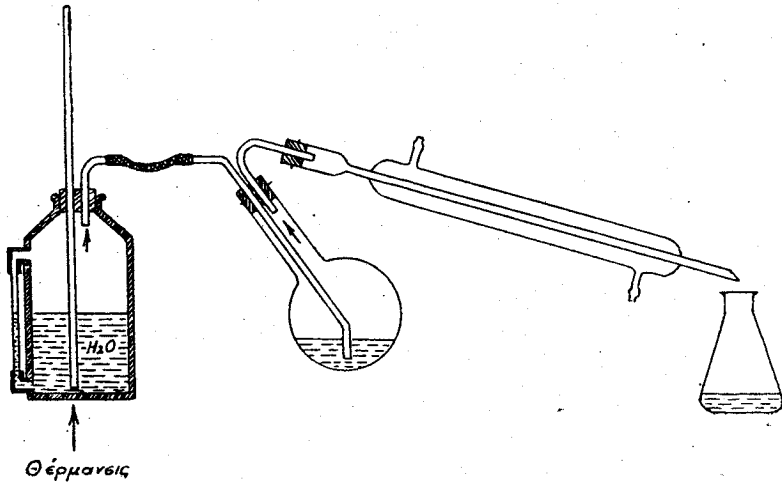
**Ἀπόσταξις μεθ' ὕδρατμων.** Ἡ ὀλικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν ἐνὸς μίγματος ὑγρῶν μὴ ἀναμιγνυομένων μετ' ἀλλήλων ἰσοῦται μετὰ τὸ ἄθροισμα τῶν τάσεων ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν. Ἐκαστον ὑγρὸν ἔχει ἰδίαν τάσιν ἀτμῶν ἀνεξάρτητον τῆς τοῦ ἄλλου. Ὡς ἐκ τούτου ἡ σύστασις τῆς ἀερίου φάσεως εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν εἶναι σταθερὰ καὶ δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συστάσεως τῆς ὑγρᾶς φάσεως τοῦ μίγματος.

Ὡς γνωστόν, ἡ πίεσις ἐνὸς ἀερίου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν μορίων αὐτοῦ. Ὡς ἐκ τούτου μεταξὺ τῶν μερικῶν τάσεων  $P_A$  καὶ  $P_B$  δύο συστατικῶν Α καὶ Β καὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων  $n_A$  καὶ  $n_B$  ὑφίσταται ἡ σχέσις :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

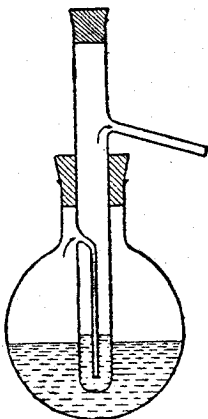
Ἐπειδὴ  $n_A = \frac{gr_A}{M_A}$  καὶ  $n_B = \frac{gr_B}{M_B}$  ἔχομεν  $\frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{M_A}{M_B} = \frac{gr_A}{gr_B}$

ὅπου  $M_A$  καὶ  $M_B$  δηλοῦν τὰ ἀντίστοιχα μοριακὰ βάρη. Ἐπὶ τῆς σχέσεως ταύτης στηρίζεται ἡ ἀπόσταξις μεθ' ὑδρατῶν, ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται εὐρέως εἰς τὰ ἐργαστήρια καὶ τὰ ἐργοστάσια πρὸς ἀποχωρισμὸν ὑγρῶν μὴ δυναμένων νὰ ἀποχωρισθοῦν ἄλλως πῶς καὶ μὴ ἀποσυντιθεμένων εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν ὑδρατῶν. Τὸ σχῆμα 39 ἀπεικονίζει μίαν συνήθη ἐργαστηριακὴν

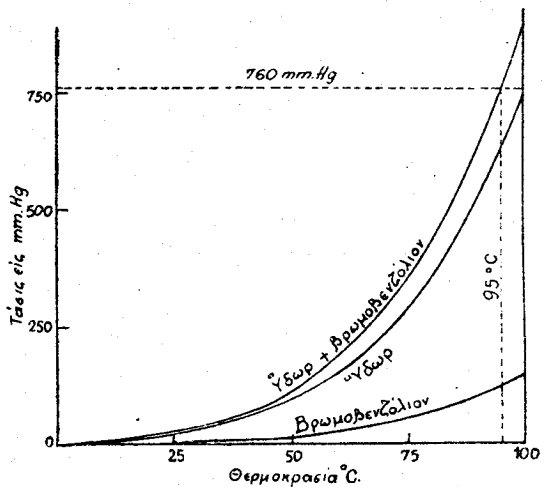


Σχῆμα 39.

συσκευὴν ἀποστάξεως μεθ' ὑδρατῶν, τὸ δὲ σχῆμα 40 μίαν ἀνάλογον συσκευὴν δι' ἀπόσταξιν μικρῶν ποσοτήτων. Ἡ γραφικὴ παράστασις τοῦ σχήματος 41



Σχῆμα 40.



Σχῆμα 41.

ἀποδίδει τὴν πορείαν τῆς ἀποστάξεως τοῦ βρωμοβενζολίου μεθ' ὑδρατῶν.



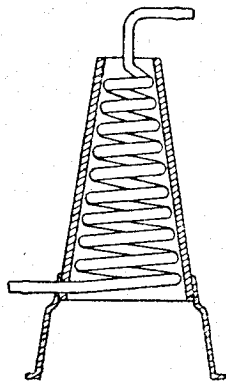
Ὑπὸ ἀτμοσφαιρικῆν πίεσιν ἡ ἀπόσταξις λαμβάνει χώραν εἰς τοὺς 95°, ὁπότε ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ ὕδατος εἶναι 635 mm, τοῦ δὲ βρωμοβενζολίου 125 mm. Ἐφαρμόζοντες τὴν ἄνω σχέσιν διὰ τὴν περίπτωσιν ἀποστάξεως 100 gr. βρωμοβενζολίου

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}} = \frac{635}{125} \cdot \frac{18}{157} = \frac{gr_{\text{H}_2\text{O}}}{100}$$

εὐρίσκομεν, ὅτι ἀπαιτοῦνται πρὸς τοῦτο 58,3 gr. ὕδατιμῶν.

Προκειμένου περὶ ὑγρῶν μίγνουμένων ἐν μέρει μετὰ τοῦ ὕδατος εἰσέρχεται εἰς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν καὶ ἡ ἀλληλεξάρτησις τῶν τάσεων τῶν ἀτμῶν, ὡς αὕτη περιεγράφη εἰς τὴν κλασματικὴν ἀπόσταξιν, ὁπότε ἡ πορεία τῆς ἀποστάξεως μεθ' ὕδατιμῶν εἶναι διάφορος.

Δι' ἀποστάξεις εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 95° — 100° χρησιμοποιοῦνται ὑπερθερμοὶ ὕδατιμοί. Ἡ παραγωγή τοιούτων ἀτμῶν ἐπιτυγχάνεται ἐπὶ τὸ ἀπλούστερον διὰ διαβίβασεως ὕδατιμῶν δι' ὀφιοειδῶν σωλῆνων ἐμβαπτιζομένων ἐντὸς ἐλαιολούτρου καταλλήλως θερμαινομένου ἢ διὰ διαβίβασεως τῶν ὕδατιμῶν διὰ ὑπερθερμαντήρος (σχῆμα 42), ὁ ὁποῖος θερμαίνεται ἀπ' εὐθείας διὰ λύχνου Bunsen.



Σχῆμα 42.

Εἰς περιπτώσεις ὑγρῶν ἀποσυντιθεμένων περὶ τοὺς 100° ἡ ἀπόσταξις μεθ' ὕδατιμῶν δύναται νὰ γίνη ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Στερεαί τινες οὐσίαι, αἱ ὁποῖαι ἔχουν σημαντικὴν τάσιν ἀτμῶν (καμφορρά, κινὼν κλπ.), δύναται νὰ ἀποσταχθοῦν ἐπίσης μεθ' ὕδατιμῶν.

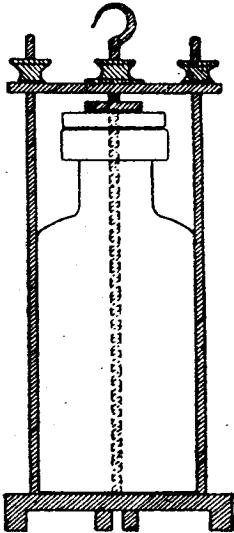
## 5. Θέρμανσις ὑπὸ πίεσιν

Αἱ ὀργανικαὶ ἀντιδράσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν δὲν εἶναι τόσον πολυπληθεῖς ὅσον αἱ εἰς τὴν ὑγρὰν. Αἱ ἀντιδράσεις εἰς τὴν ἀέριον φάσιν γίνονται ἐντὸς κλειστῶν δοχείων, ὁπότε ἡ πίεσις, ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὰ κεφάλαια περὶ Χημικῆς Ἰσορροπίας καὶ Κινητικῆς, ἔχει μεγάλην ἐπίδρασιν ἐπ' αὐτῶν.

Εἰς τὴν Ὄργανικὴν Χημεῖαν εἶναι πολὺ σπανία ἡ περίπτωσις, κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἀέριον προϊόν μιᾶς ἀντιδράσεως φυλάσσεται εἰς τὴν ἀέριον κατάστασιν. Συνήθως διαλύεται ἐντὸς ἐνὸς ὑγροῦ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν ταύτην φέρεται πρὸς χρῆσιν. Ὁ καθαρισμὸς τοῦ ἀερίου προϊόντος ἐπιτυγχάνεται διὰ διαβίβασεως αὐτοῦ διὰ πλυντηρίδων, αἱ ὁποῖαι περιέχουν διάφορα ἀντιδραστήρια ἀπορροφῶντα τὰς προσμίξεις ἢ ἀντιδρῶντα χημικῶς μετ' αὐτῶν.

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἱκανοποιητικῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως ἀπαιτεῖται εἰς πολλὰς περιπτώσεις θέρμανσις ὑγρῶν εἰς θερμοκρασίας ἀνωτέρας τοῦ σημείου ζέ-

σεως αὐτῶν. Ἐπίσης δὲ εἶναι σπανία ἢ περιπτώσεις, κατὰ τὴν ὁποίαν διὰ τὸν αὐτὸν σκοπὸν διαλύματα ἀερίων κεκορεσμένα εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας πρέπει νὰ θερμανθοῦν εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας.



Σχῆμα 43.

Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης κλειστὰ δοχεῖα, ὅπως συντετηγμένοι παχύτοιχοι ὑάλινοι σωλῆνες ἢ παχύτοιχοι κλειστὰ εἰδικὰ φιάλα (σχῆμα 43), διὰ μεγάλας δὲ πιέσεις καὶ ποσότητες ἀντιδρῶντων σωμάτων τὰ ὀνομαζόμενα αὐτόκλειστα (Autoclave σχῆμα 44).

Ὅταν ἐν ὑγρὸν, τὸ ὁποῖον περιέχει ἐν διαλύσει ἀερίον τι, θερμανθῆ ἔντος κλειστοῦ δοχείου, τότε μόρια τοῦ ἀερίου ἐκφεύγουν ἐκ τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν ἀέριον φάσιν. Εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν θὰ ἐπέλθῃ δυναμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῆς ἀερίου καὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Αἱ σχέσεις, αἱ ὁποῖαι καθορίζουν τὴν ἰσορροπίαν ταύτην, εἶναι αἱ αὐταὶ μὲ τὰς ἐφαρμοζομένης εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων στερεῶν καὶ ὑγρῶν σωμάτων.

Συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Raoult ἢ μερικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν διαλύτου περιέχοντος ἐν διαλύσει μικρὰν ποσότητα οὐσίας ἰσοῦται μὲ τὴν τάσιν τῶν ἀτμῶν τοῦ χημικῶς καθαροῦ διαλύτου πολλαπλασιαζομένη ἐπὶ τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα :

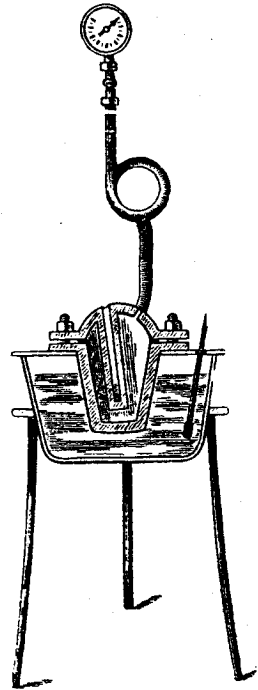
$$P_{\text{διαλύτης}} = P^{\circ}_{\text{διαλύτης}} \times N_{\text{διαλύτης}}$$

Τὴν σχέσιν ταύτην ἐχρησιμοποίησαμεν ἤδη προκειμένου περὶ τῆς τάσεως ἀτμῶν μίγματος δύο πτητικῶν ὑγρῶν (σελ. 104). Ἐξ αὐτῆς προκύπτει, ὅτι τὸ σημεῖον ζέσεως ἑνὸς ὑγροῦ ἀνέρχεται, ὅταν ξένη μὴ πτητικὴ οὐσία διαλυθῆ ἔντος αὐτοῦ. Τοῦτο εἶναι συνέπεια τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ἐλαττοῦται, ὅποτε ἀπαιτεῖται ὑψηλότερα θερμοκρασία διὰ τὴν ἐξίσωσιν τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ πρὸς τὴν ἐξωτερικὴν πίεσιν.

Ἄφ' ἑτέρου συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Henry ἢ τάσις τῶν ἀτμῶν τοῦ διαλελυμένου σώματος εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὸ γραμμομοριακὸν του κλάσμα :

$$P_{\text{διαλυόμενον}} = K \times N_{\text{διαλυόμενον}}$$

Εἰς τὴν σχέσιν τοῦ Henry ἀντὶ τῆς τάσεως τῶν ἀτμῶν τοῦ χημικῶς καθαροῦ διαλυμένου σώματος  $P^{\circ}$  εἰσέρχεται μία σταθερὰ  $K$ , ἢ ὁποία εὐρίσκεται πειραμα-



Σχῆμα 44.

τικῶς καὶ εἶναι διάφορος δι' ἕκαστον διάλυμα. Τοῦτο συμβαίνει, διότι τὸ διαλυόμενον σῶμα εὐρίσκεται εἰς τόσον μικρὰν συγκέντρωσιν, ὥστε αἱ ιδιότητες αὐτοῦ εἶναι πολὺ διάφοροι τῶν τῆς καθαρᾶς οὐσίας. Οἱ νόμοι τοῦ Raoult καὶ Henry εἶναι ἐμπειρικοὶ καὶ ἰσχύουν μόνον δι' ἀραιὰ διαλύματα. Εἰς τὴν περίπτωσηιν ἰδανικῶν διαλυμάτων οἱ νόμοι αὐτοὶ ἰσχύουν ἀπολύτως καὶ ἀποδίδονται ὑπὸ τοῦ γενικοῦ τύπου  $P = P^{\circ} \times N$  (σελ. 104).

Εἰς τὴν περίπτωσηιν διαλυμάτων ἀερίων ἐντὸς ὑγρῶν ἢ ξηατμίσεως μιᾶς διαλελυμένης οὐσίας εἰς κλειστὸν χῶρον ἀποκαθίσταται ἐπίσης μία δυναμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῆς ἀερίου καὶ τῆς ὑγρᾶς φάσεως. Ἡ μερικὴ πίεσις τῆς διαλελυμένης οὐσίας εἶναι ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς ἢ μερικὴ τάσις τῶν ἀτμῶν τῆς. Ὡς ἐκ τούτου ἡ σχέσις τοῦ Henry δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ καὶ διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν. Προσδιορίζοντες πειραματικῶς τὴν σταθερὰν  $K$

$$K = \frac{P_{\text{διαλυόμενον}}}{N_{\text{διαλυόμενον}}} = \frac{\text{τάσις ἀτμῶν, πίεσις τοῦ ἀερίου εἰς mm Hg}}{\text{γραμμομ. κλάσμα διαλελυμένου ἀερίου}}$$

δυνάμεθα νὰ εὑρωμεν τὴν διαλυτότητα τοῦ ἀερίου ἐντὸς τοῦ ἀδρανοῦς τούτου διαλύτου. Οὕτω, ἐὰν ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς  $K$  εἰς  $25^{\circ}$  διὰ τὸ  $\text{CO}_2$  ὡς πρὸς διαλύτην ὕδωρ εἶναι  $1,25 \times 10^6$ , τότε ἡ διαλυτότης τοῦ  $\text{CO}_2$  ἐντὸς ἑνὸς λίτρου ὕδατος εἰς  $25^{\circ}$  καὶ πίεσιν 1 ἀτμ. εὐρίσκεται ὡς ἑξῆς :

$$K = 1,25 \times 10^6 = \frac{760}{N_{\text{CO}_2}} = \frac{760}{n_{\text{CO}_2}} \left( n_{\text{CO}_2} + \frac{1000}{18} \right)$$

$$\text{καὶ } n_{\text{CO}_2} = \frac{760 \times 55,5}{1,25 \times 10^6} = 3,38 \times 10^{-2} \text{ Mol/Ltr.}$$

Ἡ διαλυτότης τῶν ἀερίων ἐντὸς ὑγρῶν ἐκφράζεται ἐνίοτε μὲ ἕνα συντελεστήν, ὁ ὁποῖος δηλοῖ τὸν εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν καὶ ὑπὸ πίεσιν 760 mm ἐντὸς ἑνὸς λίτρου διαλυόμενον ὄγκον ἀερίου. Ὁ ὄγκος τοῦ ἀερίου δίδεται ἐπίσης εἰς λίτρα καὶ ἀνάγεται εἰς συνθήκας  $0^{\circ}$  καὶ 760 mm. Ἡ διαλυτότης λοιπὸν τοῦ  $\text{CO}_2$  ἐντὸς ὕδατος (εἰς  $25^{\circ}$ ), κατὰ τὸν δεύτερον αὐτὸν τρόπον ἐκφραζομένη, εἶναι :

$$\frac{3,38 \times 10^{-2} \times 22,4}{1} = 0,757$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται, ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ διαλυομένου ἀερίου εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ὑπεράνω τοῦ ὑγροῦ ὑφισταμένης πίεσεως. Τοῦτο συμβαίνει, διότι ὁ μὲν ἀριθμὸς τῶν μορίων τοῦ διαλυομένου ἀερίου μεταβάλλεται ἀναλόγως τῆς πίεσεως, ὁ ὄγκος ὅμως αὐτοῦ ὑπεράνω τοῦ διαλύματος μεταβάλλεται ἀντιστρόφως ἀναλόγως πρὸς τὴν πίεσιν. Ὑψωσις λοιπὸν τῆς θερμοκρασίας διαλύματος ἀερίου τινὸς εὐρισκομένου ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου ἐπιφέρει μὲν αὐξήσιν τῆς πίεσεως, ὄχι ὅμως αὐξήσιν τῆς συγκεντρώσεως. **Ἡ παρατηρούμενη ἐπιτάχυνσις τῶν ἀντιδράσεων τῶν διεξαγομένων ἐντὸς κλειστῶν δοχείων ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας.**

Εἶναι φανερόν, ὅτι ἡ κατὰ τὴν θέρμανσιν διαλυμάτων ἐντὸς κλειστῶν δοχείων ἀναπτυσσομένη πίεσις ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν τῶν κεκορεσμένων ἀτμῶν

καί εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος τοῦ διαλύματος. Ἐπειδὴ ὅμως εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας τὰ ὕδατικά διαλύματα προσβάλλουν τὴν ὕαλον, διὰ τοῦτο οἱ κλειστοὶ ὑάλινοι σωλῆνες πληροῦνται συνήθως μόνον κατὰ τὸ ἡμισυ. Ἐὰν κατὰ τὴν ἀντίδρασιν σχηματίζεται ἀέριον, τότε ἡ ὑπαρξίς ἐλευθέρου χώρου ἐντὸς τοῦ κλειστοῦ δοχείου ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν ἀναπτυσσομένην πίεσιν.

Παχύτοιχοι ὑάλινοι σωλῆνες ἐξ ὕαλου Jena ἀντέχουν εἰς πιέσεις 20 — 25 ἀτμοσφαιρῶν. Διὰ πολὺ χαμηλοτέρας πιέσεις χρησιμοποιοῦνται εἰδικαὶ παχύτοιχοι φιάλαι πωματιζόμεναι στεγανῶς δι' εἰδικῆς συσκευῆς (σχ. 43). Τὰ αὐτόκλειστα χρησιμοποιοῦνται προκειμένου περὶ παρασκευῶν εἰς μεγαλυτέραν κλίμακα ἢ εἰς περίπτωσιν μεγαλυτέρων πιέσεων.

Ἡ διεξαγωγή τῶν ἀντιδράσεων εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας καὶ ἐντὸς κλειστῶν δοχείων συνεπάγεται κινδύνους. Ὡς ἐκ τούτου δέον νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν τὰ ὑπὸ τοῦ ἐργαστηρίου ὑποδεικνύμενα προφυλακτικὰ μέτρα.

## 6. Εἰδικαὶ μέθοδοι

Μερικαὶ κατηγορίαι ὀργανικῶν σωμάτων, π.χ. πρωτεΐναι, πολυσακχαρίται, φυράματα κλπ., ἔχουν τοιαύτας φυσικὰς καὶ χημικὰς ιδιότητες, ὥστε εἶναι ἀδύνατος ἡ ἀπομόνωσις αὐτῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀνωτέρω μεθόδων. Τὰ σώματα ταῦτα ἔχουν μεγάλον μοριακὸν βῆρος καὶ ἀπαντῶνται συνήθως εἰς ἄμορμον ἢ μικροκρυσταλλικὴν κατάστασιν. Ἡ διαλυτότης αὐτῶν εἰς τὸ ὕδωρ (εἰς ἄλλα διαλυτικά μέσα εἶναι τελείως ἀδιάλυτα) εἶναι πολὺ μικρά, τὸ προκύπτον δὲ διάλυμα ἔχει κολλοειδεῖς ιδιότητες. Ἡ εὐαισθησία τῶν σωμάτων τούτων ἐναντι ἀκόμῃ καὶ μικρῶν μεταβολῶν τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ  $P_H$  καθὼς καὶ ἐναντι τῶν περισσοτέρων χημικῶν ἀντιδραστηρίων εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε πολλάκις δὲν εἶναι δυνατὸν ν' ἀποφευχθοῦν χημικαὶ ἀλλοιώσεις κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀπομονώσεως αὐτῶν.

Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς ἡ ἀπομόνωσις καὶ ὁ καθαρισμὸς ἐπιτυγχάνεται δι' εἰδικῶν μεθόδων, ὅπως εἶναι ἡ φυγοκέντρησις, διαπίδνυσις, ἠλεκτροφόρησις κλπ. Μετὰ τὰς εἰδικὰς αὐτὰς μεθόδους θ' ἀσχοληθῶμεν εἰς τ' ἀντίστοιχα κεφάλαια τὰ πραγματευόμενα τὴν ἀπομόνωσιν καὶ τὸν καθαρισμὸν τῶν πρωτεϊνῶν, φυραμάτων κλπ.

Μία ἄλλη μέθοδος ἀπομονώσεως, ἡ ὁποία ἔχει σχετικῶς εὐρείαν χρῆσιν εἶναι ἡ μέθοδος τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφήσεως. Ἐφαρμογὰς τῆς μεθόδου ταύτης θὰ συναντήσωμεν εἰς τὴν περίπτωσιν ἀπομονώσεως φυραμάτων καὶ φυσικῶν χρωστικῶν οὐσιῶν.