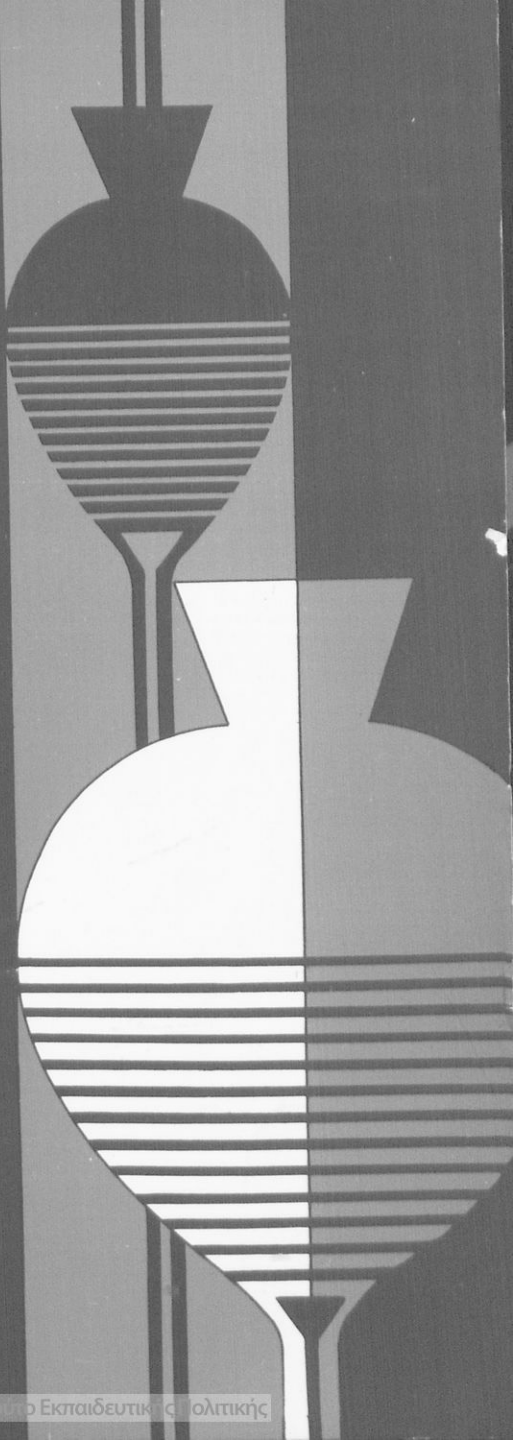


Δ. ΚΑΤΑΚΗ
**πρακτικά
ανοργάνου
χημείας**

002
ΚΛΣ
ΣΤ3
56

ΑΘΗΝΑΙ 1971



ΤΙΜΗΣ ΕΝΕΚΕΝ



Ε

4

ΧΗΜ

Καράνης, Γ.

Δ. ΚΑΤΑΚΗ

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΧΗΜΕΙΑΣ

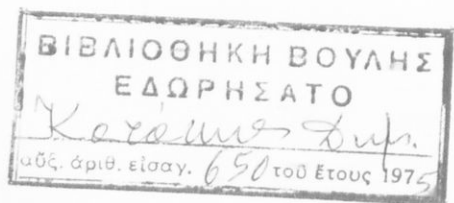
★

ΑΘΗΝΑΙ 1971



Πάν γνήσιον αντίτυπον φέρει τήν
ὑπογραφήν τοῦ συγγραφέως.

εκ. 27



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ὁ ἀντικειμενικός σκοπός τοῦ παρόντος βοηθήματος εἶναι διττός: ἀφ' ἑνὸς μὲν νά καθοδηγήσῃ τοὺς ἀσκουμένους πρὸς ἐξοικεῖω - σιν μέ ὠρισμένας στοιχειώδεις πειραματικὰς μεθόδους τῆς Χημείας, ἀφ' ἑτέρου δέ νά παράσῃ εἰς αὐτοὺς τὴν δυνατότητα, ὥστε καὶ μόνοι των νά ἀνακαλύψουν τὴν πειραματικὴν βάσιν τόσοι των Ἀρχῶν, ὅσον καὶ τοῦ πειραματικοῦ μέρους τῆς Ἀνοργάνου Χημείας.

Τό βοηῆημα ἀπευθύνεται πρὸς πρωτοετεῖς φοιτητάς ἔχοντας περιωρισμένην ἐμπειρίαν χημικοῦ ἐργαστηρίου. Κατά συνέπειαν περιλαμβάνει λεπτομερείας, αἱ ὅποῖαι διὰ τοὺς πλέον πεπειραμένους εἶναι "αὐτονόητοι".

Ἀργότερον, εἰς ἄλλα μαθήματα, μερικοὶ ἐκ των φοιτητῶν θά ἀσκηθοῦν περαιτέρω ἐπὶ εἰδικωτέρων θεμάτων. Δι' αὐτούς τὰ περιγραφόμενα πειράματα ἀποτελοῦν ἀπαρχὴν τῆς διαπαιδαγωγικῆς των ἐπὶ των μεθόδων τῆς Χημείας. Δι' ἄλλους, τὰ πειράματα ταῦτα θά ἀποτελέσουν μίαν ἐκ των ὀλίγων εὐκαιριῶν ἀποκτίσεως χημικῆς ἐργαστηριακῆς ἐμπειρίας. Ἐλπίζομεν, ὅτι ἡ συλλογὴ ἀσκήσεων ἀνταποκρίνεται εἰς τὰς ἀνάγκας ἀμφοτέρων των κατηγοριῶν. Ὁ ἀριθμὸς των Ἀσκήσεων ὑπερβαίνει τὸν ἀριθμὸν τὸν δυνάμενον νά ἐκτελεσθῇ ἐντός ἐνὸς ἀκαδημαϊκοῦ ἔτους. Διὰ τῆς καταλλήλου λοιπὸν ἐπιλογῆς εἶναι ἐφικτὴ διαφοροποιήσις μεταξύ φοιτητῶν διαφόρων Τμημάτων καὶ γενικῶς ἐχόντων ποικιλίαν ἐνδιαφερόντων.

Εἰς τὴν ἐπιλογὴν των Ἀσκήσεων κατεβλήθη προσπάθεια ἐξισορροπήσεως Γενικοῦ καὶ Περιγραφικοῦ μέρους τῆς Ἀνοργάνου Χημείας. Ἐπεδιώχθη ἐπίσης ὅπως τονισθῇ ἡ ἀλληλεξάρτησις των μερῶν τούτων. Διὰ νά δευχθῇ σαφέστερον ἡ ὑφισταμένη σχέσις θεωρίας καὶ πειράματος, ἐκάστης πειραματικῆς Ἀσκήσεως προτάσσεται σύντομος ἀνάλυσις των σχετικῶν θεμάτων. Τοῦτο ὑποβοηθεῖ, ἐκτός των ἄλλων καὶ εἰς τὴν περαιτέρω διαφοροποιήσιν τῆς διδασκομένης ὕλης, δεδομένου ὅτι τὰ εἰς τὴν παρούσαν Συλλογὴν διαπραγματευόμενα θέματα δύνανται νά παραληφθοῦν ἐκ τῆς Ὑλης των Διαλέξεων καὶ νά διδαχθοῦν κατ' ἐπιλογὴν εἰς τὸ ἐργαστήριον.

Τό πλεῖστον των Ἀσκήσεων συνίσταται εἰς παραλλαγὴν γνωστῶν ἀντιδράσεων ἢ μεθόδων τῆς Ἀνοργάνου Χημείας, κατὰ τὸ δυνάτον ἐκ των πλέον ἀντιπροσωπευτικῶν, διεσκευασμένων δέ κατὰ τρόπον ἐπιτρέποντα τὴν ἐκτέλεσίν των τῇ χρησιμοποίησει ἀπλῶν συσκευῶν καὶ πειραματικῶν διατάξεων. Ὅπου εἶναι δυνατόν, αἱ μετρήσεις εἶναι ποσοτικαί. Δέν πρέπει νά λησμονῆται, ὅτι ἡ Χημεία

κατέστη 'Επιστήμη, ἃς ὅπου ὁ Lavoisier εἰσήγαγε τρόπον τοῦ σκέπτεσθαι ποσοτικόν.

'Εκάστη Ἀσκήσις περιλαμβάνει Ἑρωτήσεις καί Προβλήματα, πρακτικῆς, ὡς ἐπὶ τό πλεῖστον, φύσεως. Παρατίθεται δέ καί σύντομος Βιβλιογραφία διὰ τοὺς ἐπιθυμοῦντας νά λάβουν περισσοτέρας πληροφορίας ἐπὶ τῶν ἀντιστοιχούντων θεμάτων.

Εὐχαριστῶ θερμῶς τοὺς φοιτητάς τοῦ Χημικοῦ Τμήματος τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν δ.κ.κ. Ἀδαμαντιάδου, Ἀλέξην, Βοῦρον, Γεώργιζαν, Κοῦνην, Κορδοπάτην, Κοσμόπουλον, Τζωτζέν, Φωτάκην καί Φωτεινόπουλον, οἱ ὅποιοι ἐδοκίμασαν τὰς Ἀσκήσεις ἐργαστηριακῶς.

Εὐχαριστῶ ἐπίσης θερμῶς τήν Δρα Μ. Κορομάντζου, τήν δίδα Α. Λυμπεροπούλου, τόν κ. Δ. Ταραντίλην καί τόν κ. Ε.Γ.Καλαντζήν διὰ τήν παρασχεθεῖσαν εἰς ἐμέ συνδρομήν κατά τήν ἐκτύπωσιν τοῦ Ἐγχειριδίου τούτου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίς

1. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗ ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΙΣ ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ.....	7
Βιβλιογραφία 9.	
2. ΜΕΡΙΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ.....	10
Βιβλιογραφία 21.	
2. ΚΑΝΟΝΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΙΝ ΤΟΥ ΖΥΓΟΥ.....	22
Βιβλιογραφία 23.	
4. ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	24
Σημαντικά ψηφία 25. Βιβλιογραφία 27.	
5. ΜΟΡΙΑΚΑ ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΑ ΒΑΡΗ.....	28
1. Προσδιορισμός μοριακών βαρών 28. 2. Προσδιορισμός ατομικών βαρών 30. Πείραμα: Προσδιορισμός μοριακού βάρους εκ τής ταπεινώσεως του σημείου τήξεως 32. Ερωτήσεις 33. Προβλήματα 33. Βιβλιογραφία 34.	
6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ.....	35
Πειράματα: Α. Θειούχος χαλκός 36. Β. 'Οξειδίου του τετρασθενούς κασιτέρου 36. Γ. Χλωριούχος άργυρος 37. Ερωτήσεις 38. Προβλήματα 39. Βιβλιογραφία 41.	
7. ΟΜΟΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΑΙ ΕΙΣ ΤΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ. ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ ΣΥΣΤΗΜΑ.....	42
Πειράματα: Α. 'Οξειδοαναγωγικά ιδιότητες καί διαλυτότης αλογόνων καί αλογονιδίων 42. Β. Σύγκρισις μεταλλικού χαρακτήρος στοιχείων τής αὐτῆς ομάδος 43. Ερωτήσεις 43. Προβλήματα 44. Βιβλιογραφία 44.	
8. Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	45
Νόμοι τῶν αερίων 45. Διαλυτότης αερίων 46. Τάσις ατμῶν τῶν ὑγρῶν 46. Πειράματα: Α. Ὑδρατμοί 48. Β. Διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος 48. Γ. Ἀζωτον 48. Δ. Ποσοτικός προσδιορισμός ὀξυγόνου 49. Ερωτήσεις 50. Προβλήματα 51. Βιβλιογραφία 53.	
9. ΑΝΑΛΗΨΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΕΚ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΑΥΤΩΝ.....	54
Φυσικαί μέθοδοι κατεργασίας ὀρυκτῶν 54. Χημικαί μέθοδοι κατεργασίας ὀρυκτῶν 55. Πειράματα: Α. Επίπλευσις 59. Β. Φρῦξις 60. Γ. Ἀναγωγή ὀξειδίου 60. Ερωτήσεις 61. Προβλήματα 61. Βιβλιογραφία 65.	
10. ΜΕΡΙΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	66
Κράματα 66. Πειράματα. Α. Ἀντίδρασις μετάλλων μεθ' ὕδατος καί ἀραιῶν ὀξέων 69. Β. Ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως 70	

Γ. Βασικάί ιδιότητες των όξειδίων των μετάλλων 70.	Σελίς
'Ερωτήσεις 71. Προβλήματα 71. Βιβλιογραφία 72.	
11. ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΑΛΑΤΩΝ ΕΙΣ ΥΔΩΡ.....	73
Τρόποι έκφράσεως συγκεντρώσεων 74. 'Εμπειρικοί κανόνες επί της διαλυτότητος αλάτων εις ύδωρ 75. Πρακτική σημασία της διαλυτότητος 75. Πειράματα: Α. Διαλυτότης συναρτήσσει της θερμοκρασίας 76. Β. Κλασματική κρυστάλλωσις 78. 'Ερωτήσεις 78. Προβλήματα 80. Βιβλιογραφία 81.	
12. ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ.....	82
Θερμιδομετρία 83. Πειράματα. Α. 'Ισοδύναμον εις ύδωρ του θερμιδομέτρου 84. Β. Θερμότης έξουδετερώσεως ίσχυρου όξέος υπό ίσχυράς βάσεως 85. Γ. Θερμότης έξουδετερώσεως άσθενούς όξέος υπό ίσχυράς βάσεως 85. 'Ερωτήσεις 85. Προβλήματα 86. Βιβλιογραφία 87.	
13. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ.....	88
Πειράματα. Α. Ποιοτικά παρατηρήσεις 91. Β. Προσδιορισμός σταθεράς ίσορροπίας δι' όπτικής μεθόδου 92. 'Ερωτήσεις 95. Προβλήματα 97. Βιβλιογραφία 99.	
14. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ.ΕΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΩΡΟΛΟΓΙΩΝ.....	100
Πείραμα 103. 'Ερωτήσεις 104. Προβλήματα 104. Βιβλιογραφία 106.	
15. ΚΑΤΑΛΥΣΙΣ.....	107
Πειράματα: Α. Καταλυτική διάσπασις H_2O_2 -όμογενής κατάλυσις 108. Β. Παρασκευή θειικού όξέος κατά την μέθοδον έπαφής - έτερογενής κατάλυσις 108. 'Ερωτήσεις 111. Προβλήματα 112. Βιβλιογραφία 115.	
16. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΚΑΤΟΚΑΝΟΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $NaOH$ -ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΙΣ.....	116
'Υπολογισμοί 117. Πειράματα. Α. Παρασκευή περίπου δεκατοκανονικού διαλύματος $NaOH$ 119. Β. Όγκομετρήσις πρός άκριβέστερον προσδιορισμόν της συγκεντρώσεως 120. 'Ερωτήσεις 121. Προβλήματα 121. Βιβλιογραφία 123.	
17. ΜΕΤΡΗΣΙΣ pH . ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....	124
Ρυθμιστικά διαλύματα 125. Δεΐκται 127. Πεχάμετρον 128. Πείραμα 129. 'Ερωτήσεις 130. Προβλήματα 130. Βιβλιογραφία 131.	
18. ΓΙΝΟΜΕΝΟΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ.....	132
Χαρακτηριστικάί έφαρμογαί του γινομένου διαλυτότητος 133. Πειράματα: Α. Ποιοτικά παρατηρήσεις επί της διαλυτότητος ένώσεων του άργύρου 136. Β. Ποσοτικός προσδιορισμός γινομένου διαλυτότητος 136. 'Ερωτήσεις 137. Προβλήματα 137. Βιβλιογραφία 138.	

19. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	139
Πείραμα 141. 'Ερωτήσεις 141. Προβλήματα 142. Βιβλιογραφία 144.	
20. ΣΚΛΗΡΟΤΗΣ ΥΔΑΤΟΣ. ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΑ.....	145
Πείραμα 146. 'Ερωτήσεις 148. Προβλήματα 149. Βιβλιογραφία 150.	
21. ΥΔΡΡ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΕΩΣ.....	151
Πειράματα: Α. Ποιοτική αντίχενυσις ύδατος κρυσταλλώσεως 151. Β. Ποσοτικός προσδιορισμός ύδατος κρυσταλλώσεως 152. 'Ερωτήσεις 152. Προβλήματα 153. Βιβλιογραφία 153.	
22. ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ. ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΙΣ ΔΙΑ KMnO_4	154
Παράδειγμα εύρέσεως συντελεστών έξισώσεως όξειδοαναγωγικής αντίδράσεως 155. Γραμμοϊσοδύναμα όξειδωτικών καί αναγωγικών ούσιων 155. Δύο όξειδωτικά μέσα κοινής χρήσεως 156. Πείραμα 156. 'Ερωτήσεις 157. Προβλήματα 158. Βιβλιογραφία 160.	
23. ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ.....	161
Παρατηρήσεις επί της έξισώσεως του Nernst 163. Πειράματα: Α. 'Αντιδράσεις όξειδοαναγωγής καί ήλεκτροχημικά στοιχεία. 164. Β. 'Επίδρασις σχηματισμού συμπλόκου επί του δυναμικού όξειδοαναγωγής 164. 'Ερωτήσεις 165. Προβλήματα 165. Βιβλιογραφία 169.	
24. ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΩΝ, ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ.....	170
Ποιοτική ανάλυσις κατιόντων 171. 'Ανίχνευσις ανιόντων 173. 'Εξέτασις άγνώστου διαλύματος 173. 'Ερωτήσεις 174. Προβλήματα 174. Βιβλιογραφία 177.	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	
Α. Τίτλοι χρησιμοποιοηθέντων βοηθημάτων διά τό πειραματικόν μέρος.....	178
Β. Μερικάί χρήσιμοι σταθεραί.....	181
Γ. Σύστασις του στερεοϋ φλοιου της Γής.....	181
Δ. Τιμαί του R είς διαφόρους μονάδας.....	182
Ε. Τάσις άτμών ύδατος είς διαφόρους θερμοκρασίας.....	182
ΣΤ. Ρυθμιστικά διαλύματα.....	183
Ζ. Δείκται.....	184
Η. Μερικά γινόμενα διαλυτότητος είς 20 °C.....	185
Θ. Κανονικά δυναμικά αναγωγής είς 25 °C.....	187
Ι. Διεθνές σύστημα μονάδων.....	188
ΙΑ. Τά στοιχεία.....	193



ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΞ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

↑ ΠΕΡΙΟΔΟΣ
ΟΜΑΔ

ΕΥΡΕΤΗΡ
ΑΕΡΙΩ

2 4.002 °K

Υ Ρ Ο Μ Η Μ Α



1	1	1.0037																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						</
---	---	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗ ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΕΙΣ ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΝ

Τά πειράματα, τά όποια έκτελούνται είς τό 'Εργαστήριον 'Ανοργάνου Χημείας, δέν είναι επικίνδυνα. 'Επί πλέον διεξάγονται υπό τήν συνεχή έποπτείαν τοῦ διδακτικοῦ προσωπικοῦ τοῦ 'Εργαστηρίου, τό όπολον πρέπει νά ένημεροῦται διά πᾶν ατύχημα. 'Εν τοῦτοις, λόγῳ τῆς περιωρισμένης εργαστηριακῆς πείρας τῶν ασκουμένων φοιτητῶν κρίνεται σκόπιμον, ὅπως διατυπωθοῦν καί γραπτῶς αἱ κάτωθι ὑποδείξεις:

1. Πειράματα, κατά τήν διάρκειαν τῶν όποίων παράγονται **επικίνδυνοι αἰμοί ἢ αἱρία**, ὡς HCl , SO_2 , ὀξειδία τοῦ αἰώτου κλπ., πρέπει νά έκτελούνται έντός τῆς ἀπαγωγῆς ἐστίας, ἔστω καί εἰάν πρόκειται περί μικρᾶς καί "ἀκινδύνου" ποσότητος.

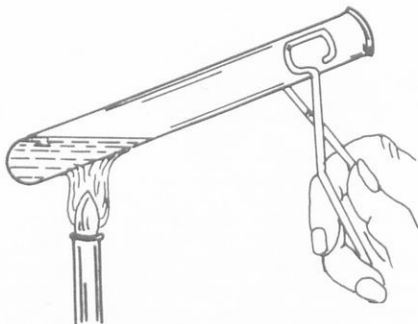
2. Πυκνόν ὀξύ επί τοῦ δέρματος, τῶν ένδυμάτων κ.λ.π. πρέπει νά έκπλύνεται ἀμέσως μέ ἄφθονον ὕδωρ καί έν συνεχείᾳ μέ κεκορεσμένον διάλυμα ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου (NaHCO_3). Δέν ἐπιτρέπεται χρῆσις ἰσχυρᾶς βάσεως, διότι αὕτη δυνατόν νά προκαλέσῃ σοβαρώτερα ἐγκαύματα. Τό διάλυμα τοῦ ὀξίνου ἀνθρακικοῦ νατρίου δύναται ἐπίσης νά χρησιμοποιηθῇ πρός τόν αὐτόν σκοπόν διά τούς ὀφθαλμούς καί τό στόμα.

3. Πυκνά ἀλκαλικά διαλύματα επί τοῦ δέρματος, τῶν ένδυμάτων κ.λ.π. πρέπει ἐπίσης νά έκπλύνωνται ἀμέσως μέ ἄφθονον ὕδωρ καί έν συνεχείᾳ μέ κεκορεσμένον διάλυμα βορικοῦ ὀξέος. Διάλυμα βορικοῦ ὀξέος δύναται ἐπίσης νά χρησιμοποιηθῇ ἀκινδύνως διά τούς ὀφθαλμούς καί τό στόμα.

4. Κατά τήν θέρμανσιν οὐσιῶν ἡ ἐκτέλεσιν ἀντιδράσεων έντός δοκιμαστικοῦ σωλῆνος, δέν ἐπιτρέπεται τό στόμιον τοῦ σωλῆνος νά

είναι έστραμμένον προς τούς πλησίον εύρισκομένους συναδέλφους ή προς τό πρόσωπον (καί τούς όφθαλμούς) του έκτελοούντος τό πείραμα. Πρός άποφυγήν έξ άλλου έκτινάξεως του περιεχομένου, συνιστάται έλαφρά άνατάραξις του δοκιμαστικού σωλήνος κατά τήν θέρμανσιν, ώστε αύτη νά είναι κατά τό δυνατόν όμοιόμορφος.

Είναι επικίνδυνον νά φράσσεται διά τής χειρός τό στόμιον δοκιμαστικού σωλήνος μέ θερμόν περιεχόμενον.



Σχ. 1. 'Ασφαλής τρόπος θέρμανσεως δοκιμαστικού σωλήνος.

5. 'Εάν κατά τήν χρησιμοποίησιν σιφωνίου ή άλλως πως εισήχθη έντός του στόματος χημική ούσία πρέπει νά είδοποιηθῇ άμέσως ό έπιβλέπων, έστω καί εάν ή ποσότης κρίνεται άμελητέα καί ή ούσία ακίνδυνος.

'Επικίνδυνοι ούσιαι, ως π.χ. πυκνά όξέα καί ισχυρά δηλητήρια, δέν πρέπει νά αναρροφώνται έντός του σιφωνίου διά του στόματος.

6. Είς περίπτωσιν πυρκαϊάς νά γίνη άμεσος χρήσις πυροσβεστήρων καί νά είδοποιηθῇ πάραυτα ό έπιβλέπων. 'Υγρά προσόφια είναι άποτελεσματικά διά τήν κατάσβεσιν μικρών φλογών.

'Αμεσος θέρμανσις, δι' άνοικτής φλογός, εύφλέκτων ύλών, ως π.χ. άλκοόλης, βενζολίου κ.λ.π., πρέπει νά άποφεύγεται. Δέν συνιστάται τοποθέτησις τοιούτων ύλών πλησίον άνημμένου λύχνου.

7. Κατά τήν εισαγωγήν ύαλίνου σωλήνος έντός έλαστικού πώματος ή σωλήνος συνιστάται ή χρησιμοποίησις προσοφίων προς προστασίαν των χειρών.

'Η εισαγωγή έντός του πώματος είναι εύχερεστέρα, εάν ό ύαλινος σωλήν έχη προηγουμένως ύγρανθῇ.

8. Προσοχή είς τήν πυρωμένην ύαλον. Δυνατόν νά φάινεται άκίνδυνος, προκαλεί όμως σοβαρά έγκαύματα.

'Ογκομετρικοί κύλινδροι, όγκομετρικά φιάλα καί φιάλα άντιδραστηρίων, θερμαινόμενοι θραύονται, έκ δέ των έκτινασσομένων θραυσμάτων είναι δυνατόν νά προκληθοῦν σοβαρά άτυχήματα.

Θέρμανσις ούσιων γίνεται κατά κανόνα έντός ποτηρίων ζέσεως,

δοκιμαστικῶν σωλήνων, καψῶν καί χωνευτηρίων.

9. 'Αραιώσεις πυκνοῦ θεικοῦ ὀξέος γίνεται διὰ προσεκτικῆς προσθήκης τοῦ πυκνοῦ ὀξέος εἰς ὕδωρ. Τό ἀντίστροφον, ἥτοι προσθήκη ὕδατος εἰς πυκνόν ὀξύ εἶναι ἐπικίνδυνον, διότι τό ὕδωρ δύναται νά ἐξατμισθῇ λόγῳ τῆς ἐκλυομένης κατά τήν ἀραίωσιν θερμότητος καί νά προκαλέσῃ ἐκτίναξιν σταγονιδίων πυκνοῦ ὀξέος.

10. Συνιστᾶται, ὅπως ἐντός τοῦ ἐργαστηρίου χρησιμοποιοῦνται συνεχῶς **προστατευτικά ὀμματουάλια**.

11. 'Απαγορεύεται ὑφ'οἰασδῆποτε συνθήκας, φοιτητής νά ἐργάζεται εἰς τό ἐργαστήριον **μόνος**. Παρουσία μέλους τοῦ προσωπικοῦ ἢ τοῦλάχιστον ἐτέρου συναδέλφου, ἐπιβάλλεται διὰ λόγους ἀσφαλείας.

Βιβλιογραφία

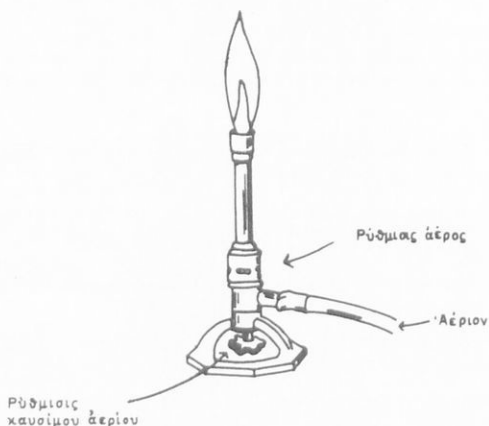
Ἡ ἀνάγκη καθιερώσεως καί σχολαστικῆς τηρήσεως Κανόνων Ἀσφαλείας δέν ἀφορᾷ μόνον εἰς τό 'Εργαστήριον Ἀνοργάνου Χημείας. Εἶναι ἐπιβεβλημένον νά ἀποκτηθοῦν συνήθειαι, αἱ ὁποῖαι θά διατηρηθοῦν μετὰ πάσης ἐπιμελείας καί μελλοντικῶς. Διὰ περαιτέρω σχετικὰς πρὸς τό θέμα τοῦτο πληροφορίας ὑποδεικνύεται ἡ κατωθι βιβλιογραφία:

1. "Laboratory Design Considerations for Safety", Campus Safety Association, 711 N. University, Ann Arbor, Mich. USA.
2. "Safety in the School Laboratory", Bulletin 15, Science Bulletin Education Center, Columbus, Ohio 43216, USA.
3. Fawcett and Wood, "Safety and Accident Prevention in Chemical Operations", John Wiley Publishing Co, 1965.
4. N. Steere, "Handbook of Safety", Chemical Rubber Publishing Company, 1967.
5. "Κανονισμός Ἀσφαλείας" Τμήματος Χημείας, ΚΠΕ Δημόκριτος, Ἀγγλία Παρασκευή Ἀττικῆς, Ἀθήναι,
6. Τακτικά στήλαι ἐπὶ θεμάτων Ἀσφαλείας εἰς τό περιοδικόν Journal of Chemical Education.



ΜΕΡΙΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΙΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ

1. Λύχνος Bunsen (Σχ. 2). Ὁ διὰ τὴν καύσιν ἀπαιτούμενος ἀήρ εισέρχεται διὰ τῶν ὀπῶν παρὰ τὴν βάσιν τοῦ λύχνου. Μερικοὶ τύποι λύχνων φέρουν παρὰ τὴν βάσιν καὶ κοχλίαν, διὰ τοῦ ὁποίου γίνεταί ρύθμισις τῆς παροχῆς καυσίμου ἀερίου.



Σχ. 2. Λύχνος

Ὅταν τὸ ποσοστόν ἀέρος (ὀξυγόνου) εἴναι μικρόν, ἡ καύσις εἴναι ἀτελής καὶ ἡ φλόξ φωτεινὴ (σχεδόν λευκὴ), ἔνεκα τῶν ἐν τῷ αὐτῇ αἰωρουμένων σωματιδίων ἀνθρακος. Ψυχρά ἀσφα ἐκ πορσελάνης, ἐπὶ παραδείγματι, ἀμαυροῦται, ὅταν τοποθετηθῇ εἰς φωτεινὴν φλόγα, λόγῳ ἀκριβῶς τῶν σωματιδίων τούτων ἀνθρακος.

Ὅταν τὸ ποσοστόν τοῦ ἀέρος εἴναι ἐπαρκές, ἡ φλόξ ἐμφανίζεται ὑπό μορ-

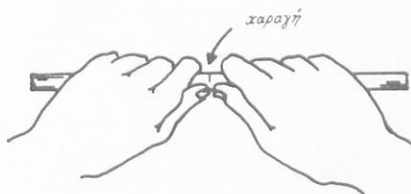
φῆν διπλοῦ κώνου: ἐνὸς ἐσωτερικοῦ κυανῆς ἀποχρώσεως, εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὁποίου ἡ καύσις εἴναι ἀτελής καὶ ἐνὸς ἐξωτερικοῦ, σχεδόν ἀχρόου (ἐλαφρῶς ἰώδους). Εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀχρόου φλογός ἡ καύσις εἴναι πλήρης καὶ ἀναπτύσσεται ἡ μεγίστη θερμοκρασία.

Ἐάν ἡ φλόξ "ἀναρροφηθῇ", πρέπει νὰ κλεισθῇ ἀμέσως ἡ παροχὴ καυσίμου, διὰ νὰ ἀποφευχθῇ δὲ νεῖ ἀναρρόφησης κατὰ τὴν ἐπανα-

λειτουργίαν, ἐλαττοῦται τὸ ποσοστὸν ἀέρος.

Πλήν τοῦ λύχνου Bunsen καί τῶν παραλλαγῶν του, χρησιμοποιοῦνται εἰς τὰ χημικὰ ἐργαστήρια καί ἄλλαι πηγαὶ θερμότητος, ὡς ἡλεκτρικῶς θερμαινόμενα ὑδατόλουτρα, θερμαντικοὶ μανδύαι καί ἡλεκτρικὰ θερμαντικὰ στοιχεῖα.

2. Κοπή ὑαλίνου σωλήνος. Ὁ σωλήν χαράσσεται διὰ ρύνης καί κόπτεται κατόπιν ταυτοχρόνου πιέσεως εἰς τὸ σημεῖον ἔναντι τῆς

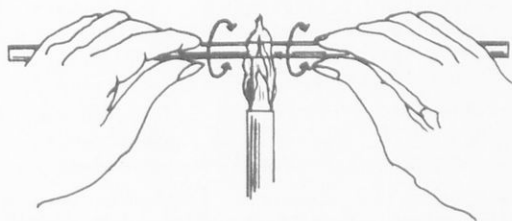


Σχ. 3. Κοπή ὑαλίνου σωλήνος

χαραγῆς, διὰ τῶν ἀντι-χειρῶν τῶν δύο χειρῶν. (Σχ. 3). Ὑγρανσις τῆς χαραγῆς διευκολύνει τὴν ὁμαλὴν κοπήν.

Εἰς τὸ σημεῖον, εἰς τὸ ὁποῖον ἐκόπη, ἡ ὑαλὸς εἶναι ἀνώμαλος. Ἐάν ὁ σωλήν εἶναι κατεσκευασμένος ἐκ μαλακῆς ὑαλῶς, ἐξομαλυνσις τοῦτου γίνεται διὰ πυρώσεως εἰς λύχνον Bunsen.

3. Κάμψις ὑαλίνου σωλήνος. Ὁ ἐκ μαλακῆς ὑαλῶς σωλήν περιστρέφεται ἐντὸς τῆς ὀξειδωτικῆς φλογὸς λύχνου, ὥστε ἡ θέρμανσις νά εἶναι ὁμοιόμορφος (Σχ. 4). Ἡ πύρρωσις πρέπει νά ἐπεκταθῇ εἰς μήκος 3-4 cm καί ἐκατέρωθεν τοῦ σημείου, εἰς τὸ ὁποῖον θά γίνῃ ἡ κάμψις. Ἡ φλόξ ἀποκτᾷ κιτρίνην χροιάν λόγῳ τοῦ νατρίου, τὸ ὁ-



Σχ. 4. Κάμψις ὑαλίνου σωλήνος

ποῖον περιέχει ἡ ὑαλὸς, ἡ δὲ ἔντασις τοῦ κιτρίνου φωτός πρέπει νά εἶναι περίπου ἡ αὐτὴ καθ' ὅλον τὸ μήκος, εἰς τὸ ὁποῖον γίνεται ἡ πύρρωσις.

Ὁμοιόμορφος πύρσις, κατά τό ἐπιθυμητόν μήκος, διευκολύνεται διά τοποθετήσεως ἐπὶ τοῦ λύχνου καταλλήλου ἑξαρτήματος, τό ὁποῖον διαπλατύνει τήν φλόγα καί δίδει εἰς αὐτήν τοξοειδή μορφήν.

Ὅταν τό θερμαίνόμενον τμήμα τοῦ σωλήνος μαλακώσῃ καί ἀκριβῶς πρίν ἀρχίσῃ νά παραμορφοῦται, κάμπτεται κατά τήν ἐπιθυμητήν γωνίαν (Σχ. 5).



Σχ. 5. Εἰς τήν πρώτην περίπτωσιν ἡ κάμψις εἶναι ἐπιτυχής, ἀνευ ἀνωμαλιῶν καί πτυχῶν· εἰς τὰς ἄλλας δύο περιπτώσεις, ἀνεπιτυχής.

4. Κατασκευή σταγονομέτρου. Σωλήν ἐκ μαλακῆς ὕαλου πυροῦ - ται, ὡς περιγράφεται εἰς τήν προηγουμένην παράγραφον. Ὅταν μαλακώσῃ ἐπαρκῶς, ἀπομακρύνεται τῆς φλογός καί ἐπεκτείνεται. Πρὸς ἀποφυγὴν παραμορφώσεων συνιστᾶται, ὅπως κατά τήν ἐπέκτασιν ὁ σωλήν κρατῆται κατακορύφως.

Κοπή εἰς τό κατάλληλον μέγεθος γίνεται, ἀφοῦ ὁ ἐπεκταθεὶς σωλήν ψυχθῇ σχεδόν εἰς θερμοκρασίαν δωματίου.

5. Διάκρισις μεταξύ μαλακῆς ὕαλου καί Pyrex. Ἡ κοινὴ (μαλακὴ) ὕαλος παρασκευάζεται διά συντήξεως ἄμμου μετὰ σόδας (Na_2CO_3) καί ἄσβεστολίθου (CaCO_3), περιέχει δέ κυρίως πυριτικά ἄλατα τοῦ νατρίου καί ἄσβεστόν καί μικρά ποσοστά ἄλλων προσμίξεων, ὡς ἀργιλίου, μολύβδου κλπ. Αἱ προσμίξεις ποικίλλουν ἀναλόγως τῆς προελεύσεως καί τοῦ ποσοστοῦ τῆς ὕαλου.

Δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ νατρίου ὑπὸ καλίου προκύπτει ἡ λεγόμενη β ο ρ ι ο π υ ρ ι τ ι κ ῆ ὕ α λ ο ς, ἡ ὁποία εἶναι σκληροτέρα καί μεγαλυτέρας ἀντοχῆς εἰς τὰ χημικά ἀντιδραστήρια.

Ἡ β ο ρ ι ο π υ ρ ι τ ι κ ῆ ὕ α λ ο ς (π.χ. Pyrex) περιέχει πυρίτιον, βόριον, ἀργίλλιον καί μόνον 4% περίπου ἀλκάλια καί ἀλκαλικὰ γαίαις.

Ἡ βοριοπυριτική ὕαλος ἔχει τόν αὐτόν περίπου δείκτην διαθλάσεως, ὡς καί τό τριχλωραιθυλένιον (1,474 καί 1,475, ἀντιστοίχως). Βυθισομένη ὡς ἐκ τούτου εἰς τριχλωραιθυλένιον διακρίνεται μετὰ δυσκολίας. Ἀντιθέτως, ἡ κοινὴ ὕαλος διακρίνεται εὐχερῶς.

6. Καθαρισμός υαλίνων σκευών. Συνήθως έπαρκει διάλυμα σάπωνος ή άπορρυπαντικού. Χρησιμοποιήσεις ψήκτρας ύποβοηθεΐ.

Ή τελική έκπλυσις γίνεται δι' άπεσταγμένου ύδατος.

Τό άπεσταγμένο υδωρ πρέπει νά θεωρηται χημικό άντιδραστήριο νά συνεπώς νά μή σπαταλάται.

Εήρανσις διά προσοφίων άντενδείκνυται, διότι προσκολλώνται επί της ύάλου ίνες. Δέν έπιτρέπεται γενικώς έπαφή τών δι' άπεσταγμένου ύδατος έκπλυθέντων σκευών μεθ' οίουδήποτε δυναμένου νά προκαλέση ρύπανσιν. Έπαφή λ.χ. διά τών χειρών δύναται νά προκαλέση ρύπανσιν λόγω τοϋ ιδρώτος, διαβίβασις δέ πεπιεσμένου άέρος προκαλεΐ ρύπανσιν έκ λιπαντικού ελαΐου.

Ή εήρανσις γίνεται συνήθως έντός πυριατηρίου.

Όταν ό καθαρισμός διά σάπωνος ή άπορρυπαντικού δέν έπαρκει, χρησιμοποιείται συχνάκις τό καλούμενον χρωμοθειικό όξύ, παρασκευαζόμενο διά προσθήκης ενός λίτρου πυκνού θειικού όξέος έντός 35 ml κεκορεσμένου διαλύματος διχρωμικού νατρίου ή καλίου τοϋ έμπορίου.

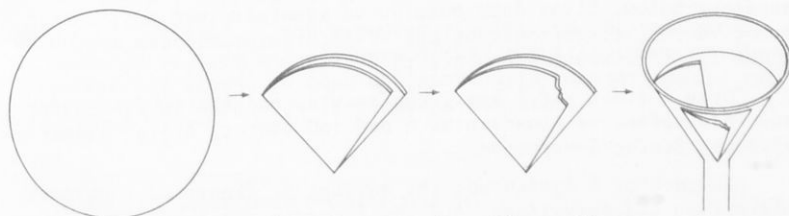
ΠΡΟΣΟΧΗ:.. Τό χρωμοθειικό όξύ είναι καυστικό-διά τοϋτο άλλωστε καθαρίζει τήν ύαλον.

Ή πλύσις τών υαλίνων σκευών γίνεται άμέσως μετά τήν χρήσιν των. Αργότερον δυνατόν νά δημιουργηθοϋν ίζήματα κ.λ.π., άπομακρυνόμενα δυσχερέστερον.

7. Διήθησις, είναι ό συνηθέστερος τρόπος διαχωρισμοϋ στερεοϋ έξ ύγροϋ.

Είς τόν χάρτην διηθήσεως (ήθμόν) δίδεται σχήμα κυκλικόν. Ή αναδίπλωσις γίνεται, ώς έμφαίνεται είς τό Σχ. 6. Έφιστάται ή προσοχή επί τοϋ ότι τό δεύτερον δίπλωμα δέν γίνεται ακριβώς κατ' όρθήν γωνίαν.

Ή διήθησις διευκολύνεται, εάν άποκοπή ή γωνία τοϋ είς έπαφήν μετά τών τοιχωμάτων τοϋ χωνίου διατελούντος τμήματος τοϋ ήθμοϋ (Σχ. 6).

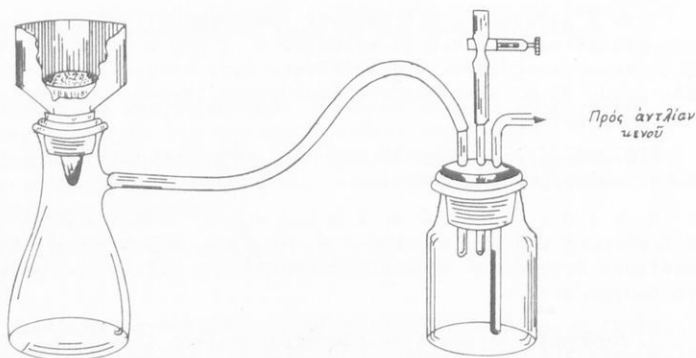


Σχ. 6. Αναδίπλωσις καί τοποθέτησις ήθμοϋ.

Ὁ ἥθμος δέν φθάνει μέχρι τῶν χειλέων τοῦ χωνίου, κατά τήν διήθησιν δέ, δέν πληροῦται ἐντελῶς. Πρός εὐχερεστέραν τοποθέτησιν συνιστᾶται ἐλαφρά ὕψησις.

Ὁ ἄνωτέρω ἥθμος χρησιμοποιεῖται διὰ κρυσταλλικά ἰζήματα. Διά ζελατινοειδῆ ἰζήματα χρησιμοποιοῦνται πυκνοί ἥθμοι ἔχοντες μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν.

8. Διήθησις ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Ὅταν ἡ διὰ τῆς βαρύτητος διήθησις εἶναι βραδεῖα, ὑποβοηθεῖται διὰ δημιουργίας μερικοῦ κενοῦ. Χρησιμοποιεῖται πρὸς τοῦτο συσκευή, ὡς ἡ τοῦ Σχ. 7. Ὁ πλευρικός σωλήν τῆς φιάλης διηθήσεως συνδέεται διὰ παχυτοῦ χου ἐλαστικοῦ σωλήνος πρὸς ὑδραντλίαν ἢ ἄλλαν ἀντλίαν κενοῦ, ὁπότε ἡ ἐντὸς τῆς φιάλης πίεσις ἐλαττοῦται, διευκολυνομένης οὕτω τῆς διηθήσεως.



Σχ. 7. Διήθησις ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν

Κατά τήν ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν διήθησιν εἶναι σκόπιμον, ὅπως μεταξὺ φιάλης διηθήσεως καὶ ἀντλίας παρεμβληθῇ παγὶς πρὸς ἀποφυγὴν ἀναρροφήσεως ὑπὸ τῆς ἀντλίας ὑγροῦ ἐκ τῆς φιάλης διηθήσεως.

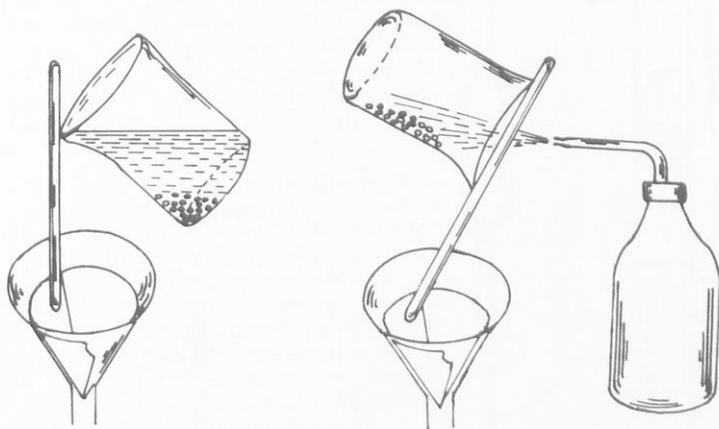
Οἱ χρησιμοποιούμενοι συνήθως ἥθμοι εἶναι κατεσκευασμένοι ἐκ πορώδους ὕλου. Εἶναι ὅμως δυνατόν νά χρησιμοποιηθῇ καὶ διηθητικός χάρτης, τοποθετούμενος εἰς τὸν διάτρητον πυθμένα χωνίου Büchner (ὡς τὸ εἰκονιζόμενον εἰς τὸ Σχ. 7).

Ὅταν ἡ φιάλη καὶ ἡ παγὶς εὐρίσκωνται ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν, δέν πρέπει νά διακόπτηται ἡ ροή τοῦ ὕδατος, διότι ὑπάρχει κίνδυνος βιαίας ἀναρροφήσεως.

Συνιστᾶται ὁ ἐφοδιασμός τῆς παγίδος δι' ἐλαστικοῦ σωλήνος κλειομένου διὰ σφιγκτήρος. Διὰ τήν ἐξίσωσιν τῆς ἐντὸς τῆς συ-

σκευής πίεσεως προς τήν ατμοσφαιρικήν (μετά τό πέρας τῆς διηθήσεως), ἀγούγεται προσεκτικῶς ὁ σφιγκτήρ.

9. Μεταφορά ὑγροῦ ἐκ ποτηρίου ζέσεως. Πρός ἀποφυγὴν ἐκτινάξεως σταγονιδίων καί ἀπωλείας ὑγροῦ κατὰ τήν ἔκχυσιν ἐκ ποτηρίου ζέσεως, συνιστᾶται, ὅπως αὕτη γίνεται κατὰ μήκος ράβδου ἀναδεύσεως (Σχ. 8).



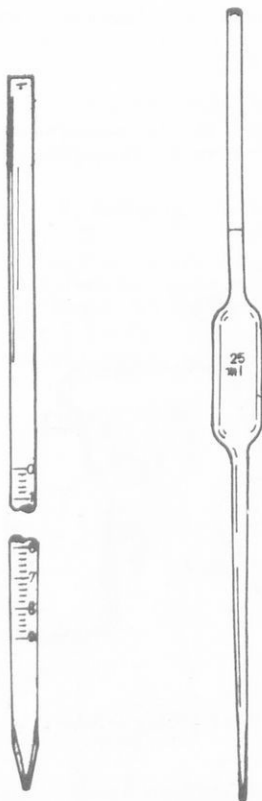
Σχ. 8. Ἐκχυσις ὑγροῦ ἐκ ποτηρίου ζέσεως καί πλύσις ἐξήματος

10. Σιφώνιον. Πρός ἀκριβῆ μέτρησιν* ὠρισμένου ὀγκοῦ ὑγροῦ χρησιμοποιοῦνται τὰ σιφώνια (Σχ. 9). Ἡ ἀναρρόφησης γίνεται διὰ τοῦ στόματος μόνον, ὅταν τό ὑγρόν εἶναι ἀπολύτως ἀκίνδυνον· ἄλλως χρησιμοποιοῦνται ἅπια ἐξ ἐλαστικοῦ (Poire) (Σχ. 10).

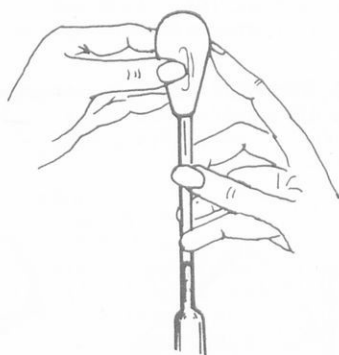
Τό ὑγρόν φέρεται ὑπεράνω τῆς χαραγῆς καί κλείεται ταχέως τό ἄκρον διὰ τοῦ δακτύλου (δείκτου) (Σχ. 11). Ἀκολουθῶς, διὰ χαλαρώσεως τῆς πίεσεως ἀποβάλλεται ὀλίγον ὑγρόν, μέχρις ὅτου ἡ ἐπιφανεία του φθάσῃ τήν χαραγὴν.

Ἡ ἐκκένωσις τοῦ σιφωνίου γίνεται διὰ τῆς βαρύτητος, ἂνευ ἐμφυσήσεως, πρὸς ἀπομάκρυνσιν δέ καί τῶν τελευταίων σταγόνων φέρεται εἰς ἐπαφὴν τό σημεῖον ἐκροῆς μετὰ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου, εἰς τό ὅποτον τό ὑγρόν μεταφέρεται.

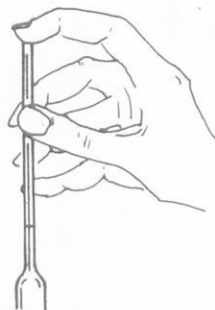
* Ἀκρίβεια μέχρις ἑνὸς ἐπὶ τοῖς χιλίοις.



Σχ. 9. Δύο τύποι σιφωνίου



Σχ. 10. Ἀναρρόφσις δι' ἀπίου ἐξ ἐλαστικοῦ.



Σχ. 11. Τρόπος χειρισμοῦ σιφωνίου.

11. Προχοῖς. (Σχ. 12). Ἡ λίπανσις τῆς στρόφιγγος τῆς προχοῦδος πρέπει νά εἶναι ὁμοιόμορφος. Ἐάν εἰς τό στρῶμα τοῦ λιπαντικοῦ σχηματισθοῦν αὐλακώσεις καί κενά, ὑπάρχει κίνδυνος διαρροῆς ὑγροῦ, ὅποτε ἡ μέτρησις θά εἶναι λανθασμένη. Ὅταν ὑπάρχουν τοιαῦται ἀνωμαλίας, ἡ στρόφιγξ πρέπει νά καθαρισθῇ ἐπιμελῶς. Τό λιπαντικόν ἀπομακρύνεται διὰ καθαροῦ ὑγρυνθέντος ἐλαφρῶς, διὰ τετραχλωράνθρακος (CCl_4) ὑφάσματος ἢ ἀπορροφητικοῦ χάρτου. Μετά τήν πλήρη ἀπομάκρυνσιν τοῦ λιπαντικοῦ, ἡ στρόφιγξ λιπαίνεται ἐκ νέου, μετά τῆς δεούσης προσοχῆς, ὥστε νά μή κλεισθῇ ἡ ὀπή αὐτῆς.

Κατά τήν εἰσαγωγήν τῆς λιπανθείσης στρόφιγγος εἰς τήν θέσιν τῆς, ἡ πίεσις πρέπει νά εἶναι ὁμοιόμορφος ἐφ' ὅλης τῆς ἐπιφανείας ἐπαφῆς, ὥστε καί ἡ κατανομή τοῦ λιπαντικοῦ νά εἶναι ὁμοιόμορφος.

Ὁ τρόπος χειρισμοῦ τῆς στρόφιγγος, τῇ χρησιμοποιοῦνται τῆς μιᾶς μόνον χεῖρός εἰκονίζεται εἰς τό Σχ. 12. Ἡ ἑτέρα χεὶρ δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ἀνάδευσιν τοῦ δοχείου, ἐντὸς τοῦ ὁποῦ ἐκρέει τό ἐκ τῆς προχοῦδος ὕγρυν.

Πρὸ τῆς χρήσεως τῆς προχοῦδος καί ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι ἔχει ἤδη καθαρισθῇ καλῶς (βλ. καθαρισμός ὑαλίνων σκευῶν) γίνεται δὲς ἢ τρεῖς ἔκπλυσις διὰ μικρᾶς ποσότητος ἐκ τοῦ διαλύματος, μετὰ τὸ ὁποῖον θά πληρωθῇ. Ἀνοίγεται πρὸς τοῦτο ἡ στρόφιγξ καί ἡ προχοῖς ἀναστρέφεται, ὥστε νά ἐκπλυθῇ ὁλόκληρος ἡ ἐσωτερικὴ ἐπιφάνεια.

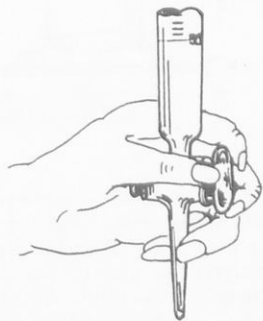
Κατὰ τὴν πλήρωσιν προστίθεται ἄρκετον διάλυμα, ὥστε ἡ ἐπιφάνειά του νά ὑπερβῇ τὴν χαραγὴν τὴν ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς τό μηδέν. Ἐν συνεχείᾳ ἀνοίγεται μετὰ προσοχῆς ἡ στρόφιγξ, μέχρις ὅτου ἡ ἄνω ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος θῃάσῃ ἀκριβῶς εἰς τὴν χαραγὴν τοῦ μηδενός, ἐνῶ ταυτοχρόνως θά ἔχῃ πληρωθῇ διὰ διαλύματος καί ἡ ὀπὴ τῆς στρόφιγγος, ὡς καί τό κατώτατον στέλεχος τῆς προχοῦδος. Κατὰ τὴν πλήρωσιν καταβάλλεται ἐπίσης προσπάθεια νά μὴ προσκολληθοῦν σταγονίδια διαλύματος ἐπὶ τῶν ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ τοιχωμάτων τῆς προχοῦδος ἢ ἐξωτερικῶς.

Μετὰ τό πέρας ἐκάστης χρήσεως, ἡ προχοῖς ἐκκενοῦται καί ἐκπλύνεται καλῶς. Δέν συνιστᾶται ἡ διατήρησις εἰς αὐτὴν διάλυματος ἐπὶ χρόνον μακρότερον τοῦ ἀναγκαίου διὰ τὴν μέτρησιν. Ἡ π ρ ο χ ο ῖ ς γ ε ν ι κ ῶ ς π ρ έ π ε ι ν ᾶ θ ε ω ρ ῆ τ α ἰ ὅ ρ γ α ν ο ν ἀ κ ρ ι β ε ῖ α ς καί ν ᾶ τ υ γ χ ᾶ ν η τ ῆ ς ἀ ν α λ ὄ γ ο υ φ ρ ο ν τ ῖ δ ο ς.

12. Θέσις τοῦ μηνίσκου κατὰ τὴν μέτρησιν τοῦ ὅγκου ὕγρου.

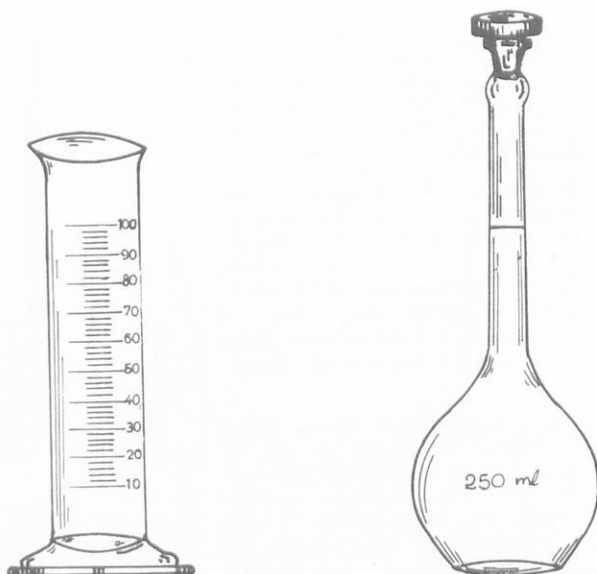
Πλὴν τῶν σιφωνίων καί τῶν προχοῦδων, διὰ τὴν μέτρησιν ὅγκου ὕγρων χρησιμοποιοῦνται ὀγκομετρικαὶ φιάλαι καί ὀγκομετρικοὶ κύλινδροι (Σχ. 13).

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις μετρήσεως ὅγκου ὕγρου, προσδιορίζεται ἡ θέσις τοῦ μηνίσκου τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕγρου ἐν σχέσει πρὸς βαθμολογημένας χαραγὰς ἐπὶ τῆς ὑάλου. Κατὰ τὴν ἀνάγνωσιν ἡ



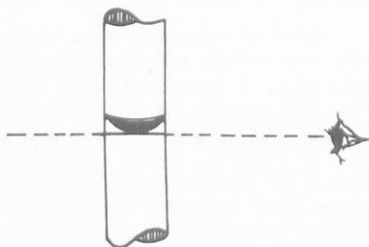
Σχ. 12. Χειρισμός προχοῦδος





Σχ. 13. Δεξιά: δγκομετρική φιάλη. 'Αριστερά: δγκομετρικός κύλινδρος.

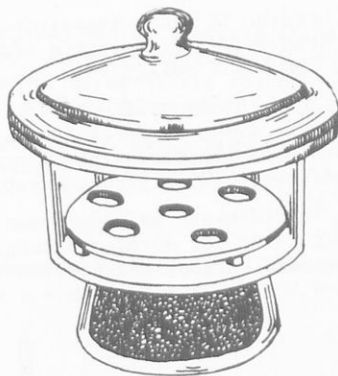
χαραγή πρέπει νά ἐφάπτεται τοῦ σκοτεινοῦ τμήματος τοῦ μηνίσκου καί ὁ ὀφθαλμός νά εὐρίσκεται εἰς τό ὕψος τῆς χαραγῆς (Σχ. 14). Εἰς ἄ - χροα, διαυγῇ ὑγρᾷ ὁ μηνίσκος φαίνεται εὐκρινέστερον, ἐάν ὀπισθεν αὐτοῦ τοποθετηθῇ τεμάχιον λευκοῦ χάρτου φέρον λωρίδα σκοτεινοῦ χρώματος. Εἰς ἔγχρωμα ὑγρᾷ, ὁ μηνίσκος δέν διακρίνεται καί διὰ τήν ἀνάγνωσιν λαμβάνεται ἡ ἄνω ἐπιφάνεια. Προχοῖδες καί δγκομετρικοὶ κύλινδροι φέρουν ἐνίοτε διαμήκη ἔγχρωμον γραμμήν, ἡ ὁποία εἰς τήν περιοχὴν τοῦ μηνίσκου δίδει τήν ὀπτικήν ἐντύπωσιν διασταυρώσεως.



Σχ. 14. Θέσις μηνίσκου, χαραγῆς καί ὀφθαλμοῦ κατὰ τήν ἀνάγνωσιν ὄγκου ὑγροῦ

13. Ξηραντήρ (Σχ. 15). Χρησιμοποιείται προς διατήρησιν τῶν δειγμάτων ξηρῶν, σπανιώτερον δέ προς ξήρανσιν αὐτῶν.

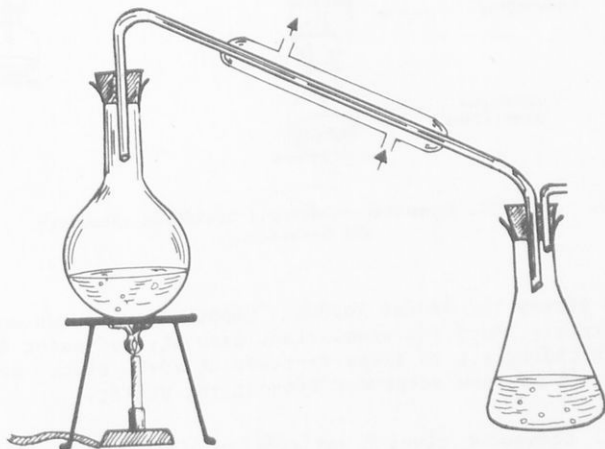
Εἰς τόν πυθμένα τοῦ ἀεροστεγῶς κλειομένου ξηραντήρος τοποθετεῖται ξηραντικὴ (ὕγροσκοπικὴ) οὐσία, ὡς ἄνυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον (CaCl_2) ἢ θεικόν ἀσβέστιον (φερόμενον εἰς τὸ ἐμπόριον ὑπὸ διάφορα ὀνόματα ὡς drierite) κ.ο.κ. Πεντοξειδίον τοῦ φωσφόρου καὶ πυκνὸν θεικόν ὀξύ χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ὡς ξηραντικά, λόγῳ ὅμως τῆς ἐντόνου ἀφυδατικῆς δράσεώς των παρουσιάζουν δυσκολίας εἰς τὴν χρῆσιν.



Σχ. 15. Ξηραντήρ

Ἡ προς διατήρησιν ἡ ξήρανσιν οὐσία τοποθετεῖται ἐντὸς καταλλήλου δοχείου, ἐπὶ τοῦ ἐντὸς τοῦ ξηραντήρος ἐκ πορσελάνης δίσκου.

14. Ἀπόσταξις εἶναι μία ἐκ τῶν συχνότατα χρησιμοποιουμένων μεθόδων διαχωρισμοῦ μιγμάτων. Ἡ Ἀρχὴ τῆς μεθόδου εἶναι ἡ

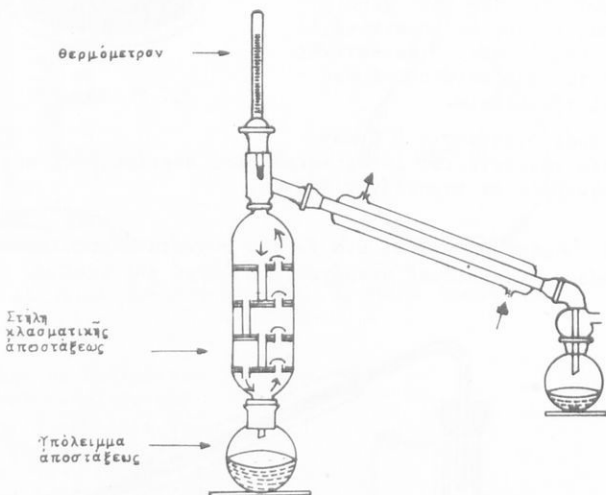


Σχ. 16. Ἀπλὴ διάταξις ἀποστάξεως

πλουστάτη. Τό υγρόν θερμαινόμενον μετατρέπεται εἰς ἀτμόν, ὁ ὁποῦ-
ος διερχόμενος ἐν συνεχείᾳ μέσῳ ψυκτῆρος μετατρέπεται καί πάλιν
εἰς υγρόν καί συλλέγεται (Σχ. 16).

Διὰ τῆς ἀποστάξεως δυνάμεθα νά διαχωρίσωμεν υγρά ἐκ τῶν ἐν
διαλύσει ἐντός αὐτῶν ὑπαρχουσῶν μὴ πτητικῶν οὐσιῶν, νά διαχωρί-
σωμεν υγρά διαφόρου πτητικότητος, νά συμπυκνώσωμεν διαλύματα ἀνα-
κεροῖζοντες τήν περίσσειαν τοῦ διαλύτου κ.ο.κ.

Ἡ ἐξάτμισις καί συμπύκνωσις υγροῦ δύναται νά ἐπαναληφθῇ πολ-
λάκις ἐντός τῆς αὐτῆς συσκευῆς. Ἡ διεργασία καλεῖται ἐν τοιαύτῃ
περιπτώσει κλασματική ἀπόσταξις. Εἰς τό Σχ. 17 δίδεται σκαρίφημα
σ τ ῆ λ η ς κ λ α σ μ α τ ι κ ῆ ς ἀ π ο σ τ ᾶ ξ ε ω ς, εἰς



Σχ. 17. Σχηματική παράστασις διατάξεως κλασμα-
τικῆς ἀποστάξεως.

Ἐκαστον δίσκον τῆς ὁποίας λαμβάνει χώραν τόσον συμπύκνωσις, ὅσον
καί ἐξάτμισις. Κατά τήν κλασματικήν ἀπόσταξιν μίγματος δύο υγρῶν
ἢ περιεκτικότης εἰς τό πλεόν πτητικόν ἐξ αὐτῶν εἶναι μεγαλύτερα
εἰς τοὺς ὑψηλότερον κειμένους δίσκους τῆς στήλης.

15. Ἐξαχνώσεις εἶναι ἡ κατ'εὐθεΐαν ἐξαέρωσις ἐκ τῆς στερεᾶς
καταστάσεως, ἄνευ ἐνδιαμέσου μετατροπῆς εἰς υγρόν καί δύναται
νά χρησιμοποιηθῇ πρὸς διαχωρισμόν στερεῶν ἐκ μίγματος αὐτῶν.

16. Ἐκχύλσις. Ἐάν εἰς διάλυμα οὐσίας προστεθῇ ἕτερος διαλύτης, μή ἀναμιγνυόμενος μετὰ τοῦ πρώτου, μέρος τῆς εἰς τόν πρῶτον διαλύτην διαλελυμένης οὐσίας μεταφέρεται εἰς τόν δεύτερον. Ἡ μέθοδος αὕτη διαχωρισμοῦ μιγμάτων εἶναι ἡ λεγομένη ἐκχύλσις.

Μίγματα δυνάμενα νά διαχωρισθοῦν δι' ἐκχυλίσεως: ὑγρῶν μεθ' ὑγρῶν, ὑγρῶν μετὰ στερεῶν καί στερεῶν μετὰ στερεῶν.

Βιβλιογραφία

1. E.B. Wilson, Jr, "An Introduction to Scientific Research", Mc Graw-Hill, New York, 1952.

ΚΑΝΟΝΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΙΝ ΤΟΥ ΖΥΓΟΥ

1. Όταν τοποθετώνται επί του δίσκου ή αφαιρούνται εξ αυτού αντικείμενα ή σταθμά, ο ζυγός πρέπει να εύρισκται εις θέσιν ασφαλείας, με τήν φάλαγγα καί τόν δείκτην ακινητοποιημένους.

Τό βάρος τοῦ πρὸς ζύγισιν ἀντικειμένου δέν ἐπιτρέπεται νά ὑπερβαίνει τὸ ἀνώτατον ὄριον, διὰ τὸ ὁποῖον ἔχει κατασκευασθῇ ὁ ζυγός.

2. Δέν ἐπιτρέπεται ἡ τοποθέτησις ἀντιδραστηρίων ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τοῦ δίσκου. Ὁ ζυγός πρέπει νά διατηρῆται πάντοτε καθαρός. Ἀποφεύγουμεν νά ἐγγίζωμεν τὰ ἐσωτερικά αὐτοῦ τοιχώματα.

3. Ἀπαγορεύεται ἡ ἐντὸς τοῦ ζυγοῦ εἰσαγωγή θερμῶν ἀντικειμένων. Ἐπιβάλλεται ἀναμονή μέχρι πλήρους ψύξεως τούτων.

4. Πρὸ ἐκάστης ζυγίσεως πρέπει νά ἐλέγχεται τὸ μὴδὲν τῆς κλίμακος.

5. Τό κατὰ προσέγγισιν βάρος τοῦ πρὸς ζύγισιν ἀντικειμένου προσδιορίζεται διὰ τῆς φάλαγγος τοῦ ζυγοῦ ἡμιαπλευθερωμένης. Πλήρης ἀπελευθέρωσις τῆς φάλαγγος ἐπιτρέπεται μόνον μετὰ τὴν τοποθέτησιν σταθμῶν, ἀνταποκρινομένων περίπου πρὸς τὸ βάρος τοῦ ἀντικειμένου. Ἡ ἀπελευθέρωσις καί ἀκινητοποιήσις τῆς φάλαγγος πρέπει νά γίνεται μετὰ προσοχῆς καί οὐχὶ ἀποτόμως.

6. Πρὸ τῆς τελικῆς μετρήσεως πρέπει νά βεβαιωθῶμεν, ὅτι ὁ ζυγός εἶναι κλεισμένος καί δέν ἐπηρεάζεται ὑπὸ ρευμάτων ἀέρος. Τοποθέτησις τῶν χειρῶν ἐπὶ τῆς τραπέζης εὐαισθήτου ζυγοῦ ἐνδέχεται νά προκαλέσῃ σφάλμα εἰς τὴν ζύγισιν.

7. Μετὰ τὴν ζύγισιν ὁ ζυγός ἀσφαλίζεται, ἀφοῦ προηγουμένως ἀφαιρηθῶν ἐξ αὐτοῦ ὅλα τὰ βάρη. Γενικῶς δέ, πρέπει νά λαμβάνεται συνεχῆς μέριμνα διατηρήσεως τοῦ ζυγοῦ εἰς καλὴν κατάστασιν.

Βιβλιογραφία

1. W.J. Blaedel and V.W. Meloche, "Elementary Quantitative Analysis Theory and Practice", 2nd ed., Harper and Row, New York, 1963.
2. D. Skoog and D.M. West, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Holt, Rinehart and Winston, 1969.
3. S.Z. Lewin, "Chemical Instrumentation, 1.Balances", Journal Chemical Education, Vol. 36.P.A7 and A67, 1959.

ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΑΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

... Όσον μεγαλύτερος ο αριθμός των παρατηρήσεων και όσον ολιγώτερον διαφέρουν αὐται μεταξύ των, τόσοον περισσότερον τό ἀποτέλεσμα πλησιάζει πρὸς τὴν ἀλήθειαν. Ἡ τελευταία αὕτη συνθήκη ἱκανοποιεῖται διὰ καταλλήλου ἐπιλογῆς τῆς μεθόδου παρατηρήσεως, διὰ τῆς ἀκριβείας τῶν ὀργάνων καὶ διὰ τῆς προσοχῆς, μετὰ τῆς ὁποίας ἐκτελοῦμεν τὰς μετρήσεις· ἐν συνεχείᾳ προσδιορίζομεν διὰ τῆς μεθόδου τῶν πιθανοτήτων τό καλῦτερον μέσον ἀποτέλεσμα ἢ ἐκεῖνο, τό ὁποῖον συνεπάγεται τό μικρότερον σφάλμα...

Εἶναι ἐπὶ πλέον ἀπαραίτητον νά ἐκτιμήσωμεν τὴν πιθανότητα, ὅτι τὰ σφάλματα εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν ἐπιθυμητῶν ὁρίων...

Laplace (1749-1827)

Εἰς τὰς διαφόρους μετρήσεις ὑπεισέρχονται σφάλματα, ἡ ἔκφρασις καὶ ἐπεξεργασία τῶν ὁποίων ἀποτελεῖ ἀπαραίτητον συμπλήρωμα τῆς πειραματικῆς ἐργασίας καὶ συνιστᾷ εἰδικόν κλάδον τῶν Ἐφηρμοσμένων Μαθηματικῶν. Ἐνταῦθα θά ἐξετάσωμεν στοιχειώδεις μόνον ἀπόψεις τοῦ θέματος, ἐκ τῶν θεωρουμένων ὡς ἀπαραιτήτων δι' ἔν ἐισαγωγικόν Μάθημα Γενικῆς Πειραματικῆς Χημείας.

Εἰς τὰς πειραματικῶς λαμβανομένας τιμὰς ὑπάρχει πάντοτε διὰ σ π ο ρ ᾶ, ἔστω καὶ ἐάν αὐται λαμβάνωνται διὰ τοῦ αὐτοῦ ὀργάνου καὶ διὰ τῆς αὐτῆς διαδικασίας. Τά αἷτια τῆς διασπορᾶς περιλαμβάνουν ἀτελείας τῶν διαφόρων ὀργάνων, ἀδυναμίαν πλήρους ἐλέγχου τῶν ἐπηρεαζουσῶν τὴν μέτρησιν ἐξωτερικῶν συνθηκῶν, ἰδιορρυθμίας τοῦ ἐκτελοῦντος τὴν μέτρησιν κ.ο.κ.

Όσον μικροτέρα εἶναι ἡ διασπορά, τόσοον καλυτέρα λέγομεν ὅτι εἶναι ἡ ἀ ν α π α ρ α γ ω γ ι μ ό τ η ς τῶν μετρήσεων.

Ποσοτικῶς ἡ ἀναπαραγωγικιότης ἐκφράζεται διὰ διαφόρων τρόπων, εἰς ἐκ τῶν ἀκολουστέρων τῶν ὁποίων εἶναι ἡ μέση ἀ π ο λ ύ τ ο υ ἀ π ο κ λ ί σ ε ω ς. Ὑπολογισμός τῆς μέσης ἀπολύτου ἀποκλίσεως διὰ τὰς τιμὰς τεσσάρων ζυγίσεων τοῦ αὐτοῦ ἀντικειμένου, ἐκτελεσθείσας διὰ τοῦ αὐτοῦ ζυγοῦ, συνοφίζεται εἰς τόν Πίνακα 1.

ΠΙΝΑΞ 1

Βάρος (g)	Ἀπόκλισις ἐκ τῆς μέσης τιμῆς (ἀπόλυτος τιμῆ)
1,0242	0,0003
1,0247	0,0002
1,0240	0,0005
1,0251	0,0006
1,0245	0,0004

Δυνάμεθα νά ἀναγράψωμεν τό εὐρεθέν βάρος ὡς $1,0245 \pm 0,0004g$. Τό 0,0004 παριστᾷ τήν ἀβεβαιότητα εἰς τήν μέτρησιν.

Εἷς, ἀκόμη ἀπλούστερος, τρόπος ἐκφράσεως τῆς ἀναπαραγωγιμότητος εἶναι νά ληφθῇ τό ἥμισυ τῆς διαφορᾶς μεταξύ τῆς μεγίστης καί τῆς ἐλαχίστης μετρηθείσης τιμῆς, 0,00055, καί ἐν συνεχείᾳ νά ὑπολογισθῇ τό ποσοστόν ἐπὶ τοῖς ἐκάτον τῆς μέσης τιμῆς, τό ὅποῖον ἀντιπροσωπεύει τό ἀριθμητικόν αὐτό διάστημα:

$$\frac{0,00055}{1,0245} \times 100$$

ὁπότε λαμβάνομεν τήν καλουμένην ἐκ α τ ο σ τ ι α ί α ν ἀ β ε β α ι ὅ τ η τ α.

Πλήν τῆς ἀναπαραγωγιμότητος, ἐνδιαφέρει ἐπίσης καί ἡ ἀ κ ρ ί β ε ι α τ ῶ ν μ ε τ ρ ῆ σ ε ω ν, ἥτοι ἡ ἀπόκλισις τῆς μέσης τιμῆς σειρᾶς μετρήσεων ἐκ τῆς τιμῆς, τήν ὁποίαν δεχόμεθα ὡς πραγματικὴν. Στοιχειωδῶς, ἡ ἀκρίβεια τῶν μετρήσεων δύναται νά ἐκφρασθῇ διὰ τοῦ ἀπλοῦ ἐ π ί τ ο ῦ τ ε κ α τ ὅ ν σ φ ᾶ λ μ α τ ο ς:

$$\varepsilon \% \equiv \frac{\alpha_{\text{πειρ.}} - \alpha_{\text{πραγμ.}}}{\alpha_{\text{πραγμ.}}} \times 100$$

ὅπου $\alpha_{\text{πειρ.}}$ εἶναι ἡ πειραματικῶς προσδιορισθεῖσα (μέση) τιμὴ καί $\alpha_{\text{πραγμ.}}$ ἡ τιμὴ, τήν ὁποίαν δεχόμεθα ὡς πραγματικὴν.

Σημαντικὰ ψηφία

Ἡ ἀβεβαιότης κατὰ τὰς μετρήσεις δύναται ἐπίσης νά ὑποδειχθῇ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ καταλλήλου ἀριθμοῦ σ η μ α ν τ ι κ ῶ ν ψ η φ ῶ ν κατὰ τήν καταγραφὴν τῶν ἀποτελεσμάτων. Ὁ ἀριθμὸς τῶν ψηφίων, τὰ ὅποια χρησιμοποιοῦμεν διὰ νά δώσωμεν τήν πειραματικῶς μετρηθεῖσαν τιμὴν ἐνὸς μεγέθους, δέν πρέπει νά ὑπερβαίῃ τὸν ἀριθμὸν τὸν δικαιολογούμενον ἐκ τοῦ πειραματικοῦ σφάλματος. Εἰς τό ἀνωτέρω παράδειγμα τῆς ζυγίσσεως λ.χ., ἡ μέση τι-



μή 1,0245 περιέχει τέσσαρα ψηφία - 1,024 - τά όποτα είναι βέβαια. Τό πέμπτον είναι άβεβαιον.

Τό 1,0245,λέγομεν, ότι περιέχει πέντε σημαντικά ψηφία. 'Ο άριθμός τών σημαντικών ψηφίων ίσοϋται πρός τόν άριθμόν τών ψηφίων διά τά όποτα εΐμεθα βέβαιοι, σύν έν επί πλέον ψηφίον, διά τό όποτον ύπάρχει άβεβαιότης.

Όταν λοιπόν γράφωμεν τό άποτέλεσμα τής ζυγίσεως άπλως ως 1,0245, χωρίς νά δίδωμεν τό μέτρον τής διασποράς (π.χ. $\pm 0,0004$), έννοοϋμεν, ότι τό τελευταίον εκ τών ψηφίων είναι άβεβαιον - χωρίς νά καθορίζωμεν ποσοτικώς τήν άβεβαιότητα ταύτην.

'Ο άριθμός τών σημαντικών ψηφίων δέν έχει σχέσιν πρός τό μέγεθος τοϋ άριθμοϋ. Οί άριθμοί π.χ. 1,0245, 10,245, 102,45, 1024,5 καί 10245 έχουν όλοι τόν αυτόν άριθμόν σημαντικών ψηφίων, ήτοι πέντε. Τόν αυτόν άριθμόν σημαντικών ψηφίων έχουν επίσης καί οι άριθμοί 1,0245, 0,10245, 0,010245, 0,0010245 κ.ο.κ. Τά μηδέν, τά όποτα δεικνύουν τό μέγεθος τοϋ άριθμοϋ, δέν συνυπολογίζονται εις τά σημαντικά ψηφία - σημειωτέον όμως, ότι τό μηδέν μεταξύ τών ψηφίων 1 καί 2 εις τό άνωτέρω παράδειγμα συνυπολογίζεται.

'Ο άριθμός 1700 δύναται νά γραφή καί $1,7 \times 10^3$. 'Υπάρχει όμως διαφορά μεταξύ τών δύο αύτών τρόπων γραφής. Όταν γράφωμεν 1700 έννοοϋμεν, ότι ύπάρχει άβεβαιότης εις τό τελευταίον ψηφίον, ήτοι εις τās μονάδας. Όταν εξ άλλου γράφωμεν $1,7 \times 10^3$, έννοοϋμεν, ότι ύπάρχει άβεβαιότης εις τό ψηφίον 7, ήτοι εις τās εκατοντάδας. Εις τήν δευτέραν περίπτωση ή ύπονοουμένη άβεβαιότης είναι πολύ μεγαλύτερα.

Κατά τήν πρόσθεσιν δύο ή περισσοτέρων πειραματικών τιμών ή άβεβαιότης τοϋ άθροίσματος ίσοϋται πρός τό άθροισμα τών άβεβαιότητων τών προσθετών. 'Ας ύποτεθή π.χ., ότι μετρώμεν τόν όγκον δύο ποσοτήτων ύγροϋ, χρησιμοποιοϋντες δύο διαφόρους όγκομετρικούς κυλίνδρους, έστω δέ, ότι εύρίσκομεν:

10,25 ml διά τόν ένα εκ τών όγκων, μετρηθέντα δι' όγκομετρικοϋ κυλίνδρου φέροντος ύποδιαιρέσεις 0,1 ml. Τό τελευταίον ψηφίον είναι άβεβαιον, εκτιμηθέν εκ τής θέσεως τοϋ μηνίσκου μεταξύ δύο ύποδιαιρέσεων.

45,3 ml διά τόν όγκον τοϋ έτέρου δείγματος, μετρηθέντα δι' όγκομετρικοϋ κυλίνδρου φέροντος ύποδιαιρέσεις 1 ml. Τό τελευταίον ψηφίον είναι καί πάλιν άβεβαιον.

Τό άθροισμα τών όγκων είναι 55,55 ml. 'Επειδή όμως ό εις εκ τών όγκων έμετρήθη μόνον μέ ακρίβειαν δεκάτου τοϋ ml, δέν έχει νόημα νά γράφωμεν τό δεύτερον δεκαδικόν ψηφίον διά τό άθροισμα, τό όποτον δίδομεν άπλως ως 55,5 ml. 'Εφ' όσον ή άβεβαιότης προστίθεται, δέν δύναται βεβαίως νά είναι μικροτέρα τής άβεβαιότητος τοϋ ενός τών προσθετών. 'Ανάλογος κανών ισχύει καί διά τήν άφαίρεσιν.

Ἡ ἄνωτέρω περίπτωσις παραλείφειws τοῦ δευτέρου δεκαδικοῦ ψηφίου εἰς τόν ἀριθμόν 55,55 εἶναι παράδειγμα "σ τ ρ ο γ γ υ λ ε ὕ μ α τ ο ς" ἐνὸς ἀριθμοῦ. Γενικῶς κατὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς προκύπτουν συνήθως ἀριθμοὶ ἔχοντες περισσότερα ψηφία ἐκ τῶν δικαιολογούμενων ὑπὸ τῆς πειραματικῆς ἀβεβαιότητος. Τὰ ἀβέβαια ταῦτα ψηφία - πλήν ἐνός - παραλείπονται.

Κατὰ τόν πολλαπλασιασμόν ἢ διαίρεσιν, τὸ γινόμενον ἢ πηλίκον, ἀντιστοίχως, δέν δύναται νά ἔχῃ ὀλιγωτέραν ἀβεβαιότητα ἐκείνης ἐκάστου ἐκ τῶν παραγόντων κεχωρισμένως. Ἐστῶ, ἐπὶ παραδείγματι, ὅτι θεωροῦμεν τὸ γινόμενον

$$22,5 \times 75 = 1687,5$$

Ὁ ἀριθμὸς 75 ἔχει ἀβεβαιότητα τῆς τάξεως τῆς μονάδος, ἐνῶ ὁ ἀριθμὸς 22,5 ἔχει ἀβεβαιότητα τῆς τάξεως τοῦ δεκάτου τῆς μονάδος - τὸ τελευταῖον σημαντικόν ψηφίον εἰς ἐκάστην περίπτωσιν. Συγκριμένως, ἡ ἐπὶ τοῖς ἐκατόν ἀβεβαιότης τοῦ 75 εἶναι μεγαλύτερα τοῦ $\frac{1}{75} \times 100 = 1,3\%$. Τὸ 1,3% ἐπομένως εἶναι ἐπίσης καὶ τὸ κατώτερον ὅριον εἰς τὴν ἀβεβαιότητα τοῦ γινομένου. Συνάγεται, ὅτι τὸ γινόμενον δέν πρέπει νά δοθῇ ὡς 1687,5, διότι τότε ὑπονοεῖται ὀλιγωτέρα τοῦ 1,3% ἀβεβαιότης. Θὰ πρέπει μᾶλλον νά δοθῇ "στρογγυλευμένον" ὡς $1,69 \times 10^3$ τὸ ὁποῖον μέ ἀβεβαιότητα 1,3% εἶναι τὸ αὐτὸ πρὸς τὸ $1,6875 \times 10^3$.

Βιβλιογραφία

1. W.J. Youden, "Experimentation and Measurement", National Science Teachers Association, Washington, 1962.
2. D.C. Baird, "Experimentation: An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1963.
3. Y. Beers, "Introduction to the Theory of Error", Addison - Wesley, Reading, Mass, 1957.
4. R.C. Pinkerton and C.E. Gleit, "The Significance of Significant Figures", Journal Chemical Education, Vol. 44, p. 232, 1967.
5. D.F. De Tar, "Significant Figures and Correlation of Parameters", Journal Chemical Education, Vol. 44, p. 759, 1967.

1. Προσδιορισμός μοριακών βαρών

Περιγράφονται κατωτέρω μερικά έκ των μεθόδων των χρησιμο-
ποιούμενων δια τόν προσδιορισμόν των μοριακών βαρών.

Έκ του άθροίσματος των άτομικών βαρών, έφ' όσον είναι γνω-
στός ό μοριακός τύπος.

Βάσει της εξίσωσης των ιδανικών αερίων:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Ό αριθμός γραμμομορίων n ίσούται προς m/M , όπου m ή μάζα
του αερίου καί M τό μοριακόν βάρος. Έπομένως:

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

Βάσει της εξίσωσης (1) τό μοριακόν βάρος προσδιορίζεται
κατά τους εξής τρόπους:

(α) Δι ά με τ ρ ή σ ε ω ς τ η ς π υ κ ν ό τ η -
τ ο ς τ ο υ ά ε ρ ί ο υ, m/V . Έάν επί πλέον είναι γνωστή ή
θερμοκρασία καί ή πίεσις, ό μόνος άγνωστος είς τήν εξίσωσιν (1)
είναι τό μοριακόν βάρος.

(β) Δι ά π ρ ο σ δ ι ο ρ ι σ μ ο ύ τ η ς σ χ ε τ ι -
κ ή ς π υ κ ν ό τ η τ ο ς τ ο υ ά ε ρ ί ο υ ώ ς π ρ ό ς έ τ ε ρ ο ν ά ε ρ ί ο ν.
Συμφώνως προς τήν εξίσωσιν (1) ή σχετική πυκνότης (ύπό τήν αύ-
τήν θερμοκρασίαν καί πίεσιν) δίδεται ύπό της σχέσεως:

$$\rho = \frac{m_A/V}{m_B/V} = \frac{M_A}{M_B} \quad (2)$$

ἦτοι ἰσοῦται πρὸς τὸν λόγον τῶν μοριακῶν βαρῶν.

Ἐάν ἡ σχετική πυκνότης προσδιορισθῇ ὡς πρὸς τὸ ὕδρογόνον:

$$M=2,016 \rho_{H_2}$$

Ἐάν προσδιορισθῇ ὡς πρὸς τὸν ἀέρα:

$$M \approx 29 \rho_a$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀέρος ὁ συντελεστής προκύπτει ἐκ τῶν μοριακῶν βαρῶν τῶν συστατικῶν αὐτοῦ καὶ τῶν ἀντιστοίχων ἀναλογισμῶν:

$$\frac{4}{5} \cdot 28 + \frac{1}{5} \cdot 32 \approx 29$$

εἶναι δηλαδή μίᾱ σ τ α θ μ ι σ μ ῆ ν η μ ῆ σ η τ ι μ ῆ μ ο ρ ι α κ ῶ ν βαρῶν.

Κρυοσκοπιῶς καὶ ζεοσκοπιῶς. Τὸ καθαρὸν ὕδωρ, ὑπὸ πίεσιν μιᾶς ἀτμοσφαίρας, πηγνύται, ὡς γνωστόν, εἰς τοὺς 0°C καὶ ζέει εἰς τοὺς 100°C . Τὸ θαλάσσιον ὁμῶς ὕδωρ πηγνύται εἰς θερμοκρασίαν κατωτέραν τῶν 0°C καὶ ζέει εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τῶν 100°C , λόγῳ τῶν εἰς αὐτὸ διαλελυμένων ἀλάτων.

Ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως ἢ ἡ ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως Δt , δίδονται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\Delta t = K m \quad (3)$$

ὅπου m ἡ μοριακὴ συγκέντρωσις κατὰ βάρος διαλυτικοῦ μέσου (molarity) καὶ K μίᾱ σταθερά. Ἐάν εἶναι γνωστά τὰ Δt καὶ K , ὑπολογίζεται τὸ m καὶ ἔξ αὐτοῦ τὸ μοριακὸν βάρος. Ἐάν g καὶ M εἶναι τὸ βάρος καὶ μοριακὸν βάρος, ἀντιστοίχως, τῆς διαλελυμένης οὐσίας καὶ G τὸ βάρος τοῦ διαλύτου:

$$m = \frac{1000 \cdot g}{M \cdot G}$$

Ἐάν Δt παριστᾷ ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως, ἡ μέθοδος λέγεται κ ρ υ ο σ κ ο π ί α, ἐάν παριστᾷ ἀνύψωσιν τοῦ σημείου ζέσεως ἡ μέθοδος λέγεται ζ ε ο σ κ ο π ί α.

Ἡ τιμὴ τῆς K προσδιορίζεται πειραματικῶς, ἐξαρτᾶται δὲ ἐκ τοῦ διαλύτου. Διὰ τὸ ὕδωρ ἡ γ ρ α μ μ ο ρ ι α κ ῆ σ τ α θ ε ρ ᾶ K ἔχει τὴν τιμὴν $1,86^\circ\text{C}$ διὰ κρυοσκοπίαν καὶ $0,52^\circ\text{C}$ διὰ ζεοσκοπίαν. Διὰ τὸ βενζόλιον $K=5,12^\circ\text{C}$ διὰ κρυοσκοπίαν καὶ $K=2,53^\circ\text{C}$ διὰ ζεοσκοπίαν.

Ἀνύψωσις τοῦ σημείου ζέσεως προκαλεῖται μόνον, ὅταν ἡ διαλελυμένη οὐσία εἶναι ὀλιγώτερον πτητικὴ τοῦ διαλύτου. Ἀντιθέτως ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως ἐπιτυγχάνεται τόσον διὰ τῆς διαλύ-

σεως ὀλιγώτερον πητικῶν οὐσιῶν, ὅσον καί διὰ τῆς διαλύσεως ὠρι-
σμένων οὐσιῶν, αἱ ὁποῖαι εἶναι περισσότερον πητικαί τοῦ διαλύ-
του. Τά "ἀντιπηκτικά", τὰ ὁποῖα προστίθενται εἰς τὰ φυγεῖα τῶν
αὐτοκινήτων, εἶναι π.χ. περισσότερον πητικά τοῦ ὕδατος.

Τό Δτ [ἐξίσωσις (3)] ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς συγκεντρώσεως
τῶν διακρίτων σωματιδίων τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας καί εἶναι ἀνεξάρ-
τητον τῆς φύσεως τῶν ἐν λόγῳ σωματιδίων. Οὕτω, διὰ μὴ ἠλεκτρολύ-
τας ἢ πῦ υπολογίζεται βάσει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἐν διαλύσει μορίων·
δι' ἰσχυροῦς ἠλεκτρολύτας, τῶν ὁποίων ἡ διάστασις εἶναι πλήρης, βά-
σει τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων· δι' ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύτας λαμβάνεται
ὑπ' ὄψιν τό ἄθροισμα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων καί τῶν μὴ ὑποστάντων
διάστασιν μορίων.

Ἡ ἐξίσωσις (3) ἰσχύει μόνον δι' ἀραιά διαλύματα, δυνάμενα νά
θεωρηθοῦν "ἰδανικά", διὰ τὰ ὁποῖα δηλαδή δύναται νά λεχθῇ, ὅτι
αἱ δυνάμεις μεταξύ μορίων (ἢ ἰόντων) διαλελυμένης οὐσίας καί δι-
αλύτου εἶναι αἱ αὐταί πρὸς τὰς δυνάμεις μεταξύ τῶν μορίων τοῦ
διαλύτου.

Εἰς τὰ πειράματα, τὰ ὁποῖα περιγράφονται κατωτέρω, τὰ διαλύ-
ματα δέν εἶναι ἰδανικά καί ὥς ἐκ τούτου ὑπάρχει σφάλμα εἰς τήν
μέτρησιν τοῦ μοριακοῦ βάρους.

Ἐκ τῆς ὡσμωντικῆς πίεσεως. Ὅταν διάλυμα καί καθαρός διαλύ-
της χωρίζονται διὰ διαφράγματος (μεμβράνης) περατοῦ ὡς πρὸς τὸν
διαλύτην, ἀλλὰ μὴ περατοῦ ὡς πρὸς τήν διαλελυμένην οὐσίαν, δημι-
ουργεῖται τάσις ροῆς, μέσῳ τῆς μεμβράνης, καθαροῦ διαλύτου πρὸς
τό διάλυμα. Ὁ σ μ ω τ ι κ ῆ π ί ε σ ι ς εἶναι ἡ ἀπαιτουμένη
διαφορά πίεσεως ἐκατέρωθεν τοῦ διαφράγματος, διὰ νά ἐμποδισθῇ αὐ-
θόρμητος μέσῳ αὐτοῦ ροή.

Διὰ τήν ὡσμωντικὴν πίεσιν μὴ ἠλεκτρολύτου ἰσχύει ἡ σχέσις:

$$\Pi = cRT$$

ἔνθα $c = \frac{n}{V}$, ἡ συγκεντρωσις τῆς ἐν διαλύσει οὐσίας εἰς γραμμό -
ρια ἀνά λίτρον. Τό μοριακὸν βάρος δύναται συνεπῶς νά προσδιορι-
σθῇ κατὰ τρόπον ἀνάλογον πρὸς τὸν χρησιμοποιούμενον δι' ἀέρια.

2. Προσδιορισμὸς ἀτομικῶν βαρῶν

Τὰ ἀτομικά βάρη τῶν διαφόρων στοιχείων εἶναι σήμερον γνω-
στά μετὰ μεγάλης ἀκριβείας, συνήθως δέ λαμβάνονται ἀπλῶς ἐκ πι-
νάκων. Ἐάν πάντως παρίστατο ἀνάγκη προσδιορισμοῦ ἀτομικοῦ βά-
ρους, θά ἦδύνατο νά ἀντιμετωπισθῇ αὕτη διὰ μιᾶς ἐκ τῶν κατωτέρω
περιγραφομένων μεθόδων.

Μέθοδος βασιζομένη επί του κανόνος Dulong καί Petit .
Συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα αὐτόν:

$$A = \frac{6,4}{C}$$

ἔνθα A τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ στοιχείου καί C ἡ εἰδική του θερμότης, ὅταν τοῦτο εὐρίσκεται εἰς στερεάν κατάστασιν.

Τὰ βάσει τοῦ κανόνος Dulong-Petit λαμβανόμενα ἀτομικὰ βάρη δέν εἶναι ἀκριβῆ. Ἐπὶ πλέον, τοῦ κανόνος ὑπάρχουν καί ἑξαίρεσεις (π.χ. ἄνθραξ, πυρίτιον καί βόρειον).

Ἐκ τοῦ χημικοῦ ἰσοδυνάμου

$$\text{Χημικὸν ἰσοδύναμον} = \frac{\text{Ἀτομικὸν βάρος}}{\text{Σθένος}}$$

Τὸ χημικὸν ἰσοδύναμον τοῦ χλωρίου εἰς τὸ NaCl εὐρίσκεται ὅτι εἶναι 35,45, τὸ δὲ σθένος του 1. Τὸ ἀτομικὸν βάρος τοῦ χλωρίου εἶναι ἐπομένως

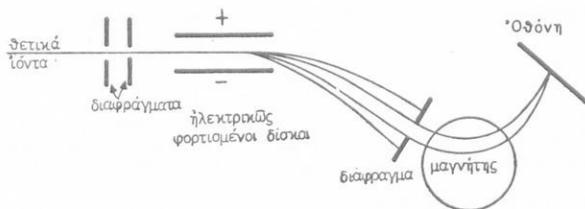
$$\frac{35,45}{1} = 35,45$$

Τὸ ἀτομικὸν βάρος, τὸ ὁποῖον προσδιορίζεται διὰ τῆς μεθόδου τοῦ χημικοῦ ἰσοδυνάμου, εἶναι ἡ σταθμισμένη μέση τιμὴ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν ἰσοτόπων, τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὸ στοιχεῖον.

Φασματογράφος μάζης. Διὰ τοῦ φασματογράφου μάζης δέν προσδιορίζεται ἀπλῶς ἡ σταθμισμένη μέση τιμὴ τῶν ἀτομικῶν βαρῶν τῶν ἰσοτόπων τοῦ στοιχείου, ἀλλὰ καί τὰ βάρη τῶν διαφόρων ἰσοτόπων κεχωρισμένως.

Τὰ ἀτομικὰ βάρη εἶναι, ὡς γνωστόν, τὰ σχετικὰ βάρη τῶν διαφόρων στοιχείων ἢ ἰσοτόπων ὡς πρὸς τὸ ἰσότοπον 12 τοῦ ἄνθρακος. Μὲ τὸν φασματογράφον μάζης δυνάμεθα λοιπὸν νὰ προσδιορίσωμεν ὄχι ἀπλῶς τὰ σχετικὰ αὐτὰ βάρη, ἀλλὰ καί τὰ ἀπόλυτα βάρη, π.χ. εἰς γραμμάρια. Δυνάμεθα ἐπίσης νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸν φασματογράφων μάζης διὰ τὸν προσδιορισμὸν μοριακῶν βαρῶν.

Ἡ Ἀρχή, ἐπὶ τῆς ὁποίας βασίζεται ὁ φασματογράφος μάζης, εἶναι σχετικῶς ἀπλή: ὅταν ἰόντα διέρχωνται μεταξύ δύο ἡλεκτρικῶς φορτισμένων πλακῶν ἢ μεταξύ τῶν πόλων ἐνὸς μαγνήτου, ἀποκλίνουν τῆς ἀρχικῆς τῶν πορείας (Σχ. 18), τῆς ἀποκλίσεως ἐξαρτωμένης ἐκ τοῦ λόγου τῆς μάζης τοῦ ἰόντος πρὸς τὸ ἡλεκτρικὸν του φορτίον. Διὰ μετρήσεως λοιπὸν τῆς ἀποκλίσεως δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν μᾶζαν τοῦ ἰόντος, εἴαν δὲ τὸ ἰόν ἀποτελῇται ἀπὸ ἑν μόνον ἄτομον (τὸ ὁποῖον ἔχει ἰονισθῇ διὰ καταλλήλου διατάξεως), τότε δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἀτομικὴν μᾶζαν.



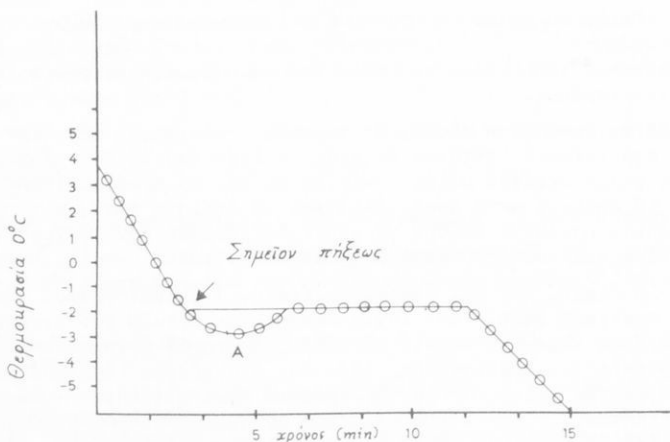
Σχ. 18. Σχηματική παράσταση απλού φασματογράφου μάζης. Τά θετικά ιόντα, διερχόμενα δια μέσου τῶν ηλεκτρικῶς φορτισμένων δίσκων καί τοῦ μαγνήτου, ὑφίστανται ἀπόκλισιν ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς μάζης καί τοῦ ηλεκτρικοῦ τῶν φορτίου.

Πείραμα

Προσδιορισμός μοριακοῦ βάρους ἐκ τῆς ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως

1. Ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος τίθενται 15 ml βενζολίου, ἐμβαπτίζεται δέ ἐντός αὐτοῦ θερμόμετρον καί χαλκίνον σύρμα διαμορφωμένον κατὰ τό ἄκρον εἰς δακτύλιον.

Ὁ δοκιμαστικός σωλήν στερεοῦται ἐντός ποτηρίου ζέσεως τῶν 800 ml καί περιβάλλεται διὰ πάγου. Ἐπιτυχάνεται σχετικῶς ὁμοιόμορφος ψύξις διὰ συνεχοῦς ἀναδεύσεως, διὰ τοῦ χαλκίνου σύρματος



Σχ. 19. Τυπικόν παράδειγμα διαγράμματος θερμοκρασίας - χρόνου διὰ τόν προσδιορισμόν τοῦ σημείου πήξεως. Τό παρατηρούμενον ἐλάχιστον (σημεῖον Α) ὀφείλεται εἰς ὑπέρφυσιν τοῦ ὑγροῦ.

Αί ένδείξεις τοῦ θερμομέτρου καταγράφονται ἀνά 30 δευτερό - λεπτα. Τό σημεῖον πήξεως τοῦ βενζολίου προσδιορίζεται διά δια - γράμματος θερμοκρασίας-χρόνου, ὡς τοῦ Σχήματος 19.

2. Ζυγίζονται μέ ἀκρίβειαν ἑκατοστοῦ τοῦ γραμμαρίου 1-1,5 g ἄγνωστου οὐσίας καί διαλύονται εἰς τό ἐντός τοῦ δοκιμαστικοῦ σω - λήνος βενζόλιον.

Προσδιορίζεται καί πάλιν τό σημεῖον πήξεως, κατά τά ἀνωτέρω.

Ἑρωτήσεις

1. Ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων ὑπολογίσατε τό μοριακόν βά - ρος τῆς ἄγνωστου οὐσίας. Ἑρωτήσατε ἐν συνεχείᾳ τόν ἐπιβλέποντα, ποία ἦτο ἡ ἄγνωστος οὐσία καί ὑπολογίσατε τό ἑκατοστιαῖον σφάλμα. Ποία εἶναι κατά τήν γνώμην σας ἡ αἰτία τοῦ σφάλματος τούτου;

2. Ποία θά ἦτο ἡ ἐπί τοῖς ἑκατόν ἀβεβαιότης εἰς τό μορια - κόν βάρος, ὅταν τό χρησιμοποιούμενον διάλυμα εἶναι 1 m καί τό θερμομέτρον δίδῃ τήν θερμοκρασίαν μέ ἀκρίβειαν $(\alpha) \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ καί $(\beta) \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

3. Διά ποῖον λόγον παρατηρεῖται, κατά τήν γνώμην σας, ὑπέρ - ψυxis;

Προβλήματα

1. Ποῖον τό μοριακόν βάρος σακχάρου, ἐάν 9,72 g αὐτοῦ, διαλυ - ὄμενα εἰς 175 g ὕδατος, προκαλοῦν ταπείνωσιν τοῦ σημείου πήξεως ἀπό τοὺς 0°C εἰς τοὺς $-0,302^{\circ}\text{C}$;

2. Τό σημεῖον πήξεως διαλύματος εἶναι μία ἐκ τῶν λεγομένων ἀ θ ρ ο ι σ τ ι κ ῶ ν ἰ δ ι ο τ ῆ τ ω ν τοῦ διαλύματος. Ἐξαρ - τᾶται δηλαδή ἐκ τοῦ σχετικοῦ ἀριθμοῦ μορίων ἢ ἰόντων διαλελυμέ - νης οὐσίας ὡς πρὸς τόν ἀριθμόν μορίων διαλύτου καί εἶναι ἀνεξάρ - τητος τῆς φύσεως τῆς διαλελυμένης οὐσίας. Τό σημεῖον ζέσεως, ἡ ὡ - σματική πίεσις καί ἡ τάσις ἀτμῶν εἶναι ἐπίσης ἀθροιστικά ἰδιό - τητες τῶν διαλυμάτων.

Νά ὑπολογισθῇ ἡ ταπείνωσις τοῦ σημείου πήξεως ὕδατικοῦ δια - λύματος 0,1 m (α) NaCl (β) BaCl₂.

Θεωρήσατε, ὅτι ὁ ἰονισμός τῶν ἐν λόγῳ ἀλάτων εἶναι πλήρης.

3. Πόσα γραμμάρια γλυκόλης ἀνά 1000 g ὕδατος πρέπει νά προσ - τεθοῦν εἰς ψυγεῖον αὐτοκινήτου διά νά ἀποφευχθῇ πῆξις εἰς θερμο - κρασίαν -10°C ;

4. Διά τόν προσδιορισμόν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους τοῦ χαλκοῦ ἐ -



χρησιμοποιήθη υπό του T.W.Richards (1886-1891) ή αντίδρασις:



Ἐάν περίσσεια διαλύματος AgNO_3 διαλύη 35,788 g καθαροῦ χαλκοῦ, παραγομένων 121,512 g καθαροῦ ἀργύρου, νά ὑπολογισθῇ τό ἀτομικόν βάρος τοῦ χαλκοῦ, ἐάν εἶναι γνωστόν, ὅτι τό ἀτομικόν βάρος τοῦ ἀργύρου εἶναι 107,870.

5. Δυνάμεθα νά χρησιμοποιήσωμεν συνήθη πῖνακα ἀτομικῶν βαρῶν διὰ νά ἐκτελέσωμεν τοὺς ὑπολογισμούς κατὰ τήν ἀνάλυσιν τῶν σεληνιακῶν πετρωμάτων; Αἰτιολογήσατε τήν ἀπάντησίν σας.

6. Κατά τόν πρῶτον παγκόσμιον πόλεμον ἐχρησιμοποιήθησαν $1,3 \times 10^{13}$ kg ἀσφυξιογόνων ἀερίων. Ἐάν ὑποτεθῇ, ὅτι ἐχρησιμοποιήθη ἀποκλειστικῶς φωσγένιον, COCl_2 , ὑπολογίσατε τόν ἀριθμόν μορίων τοῦ χρησιμοποιηθέντος ἀερίου.

Βιβλιογραφία

1. Στ. Κατάκη καί Δ. Κατάκη, "Ἀνόργανος Χημεῖα", Ἀθῆναι, 1964.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ

Λαμβάνεται ως δεδομένον, ότι ο ασκούμενος είναι ήδη εξοικειωμένος με τās βασικās έννοιās τής Χημείας, ήτοι τās έννοιās του άτομικου καί μοριακού βάρους, έμπειρικῶν καί μοριακῶν τύπων, γραμμοατόμου, γραμμομορίου, κ.ο.κ. Οί θεμελιώδεις νόμοι τής Χημείας θεωροῦνται επίσης γνωστοί.

Εἰς τό πειραματικόν μέρος περιγράφονται παραδείγματα προσδιορισμοῦ έμπειρικῶν τύπων ἀπλῶν ενώσεων. Ὁ έμπειρικὸς τύπος εὐρίσκεται γενικῶς διὰ προσδιορισμοῦ τής εκατοστιαίας συστάσεως, εἴτε δι' ἀναλύσεως, εἴτε διὰ συνθέσεως. Διὰ τόν προσδιορισμόν τοῦ μοριακοῦ τύπου ἀπαιτεῖται γνῶσις καί τοῦ μοριακοῦ βάρους. Εἰς τήν παροῦσαν ὅμως Ἀσκήσιν τοῦτο παραλείπεται. Ὁ μοριακὸς τύπος τῶν ἐξεταζομένων ενώσεων συμβαίνει νά συμπίπτῃ πρὸς τόν ἀπλούστερον έμπειρικόν τύπον.

Ἐκτελέσατε ἓν ἐκ τῶν τριῶν πειραμάτων, τό ὁποῖον περιγράφεται κατωτέρω, καθ' ὑπόδειξιν τοῦ ἐπιβλέποντος. Ἀπαντήσατε ὅμως εἰς ὅλας τās ἀναγραφομένας Ἑρωτήσεις.

Ὁρισμός

Κατά τήν Διεθνή Ἐνωσην Καθαρῶς καί Ἐφηρμοσμένης Χημείας (IUPAC, 1960):

Τό Mole (μόλ), συμβολιζόμενον ὡς mol, ὀρίζεται ὡς ἡ ποσότης οὐσίας ἡ περιέχουσα ἀριθμόν μορίων (ατόμων, ριζῶν, ιόντων, ἡλεκτρονίων κ.λ.π., ἀναλόγως τής περιπτώσεως) ἴσον πρὸς τόν ἀριθμόν ατόμων 12 γραμμαρίων C^{12} .

Ὁ ἀριθμὸς αὐτός εἶναι ὁ ἀριθμὸς Avogadro.

Πειράματα

Α. Θειοϋχος Χαλκός

1. Χωνευτήριον ἐκ πορσελάνης μετά τοῦ καλύμματός του ξηραίνεται δι' ἐντόνου πυρώσεως ἐπὶ τῆς φλογός λύχνου, ἀφοῦ δέ ψυχθῇ, ζυγίζεται. Τόσον ἡ ζύγισις αὕτη, ὅσον καί ἐκεῖναι, αἱ ὁποῖαι θά ἀκολουθήσουν, δέν ὑπάρχει λόγος νά γίνουν μέ ἀκρίβειαν μεγαλύτεραν τοῦ ἑκατοστοῦ τοῦ γραμμαρίου.

2. Ἐντός τοῦ χωνευτηρίου τοποθετοῦνται περί τὰ 1,5 g σύρματος ἡ ρινισμάτων χαλκοῦ καί ἐπακολουθεῖ νέα ζύγισις.

3. Τρίτη ζύγισις γίνεται, ἀφοῦ προστεθῇ εἰς τό χωνευτήριον περί τό 1 g κόνεως θεῖου.

4. Ἐν συνεχείᾳ, τό χωνευτήριον καλύπτεται καλῶς καί πυροῦται ἐντός τῆς ἀπαγωγῆς ἐστίας, ἐπὶ 10-15 min περίπου, ἥτοι μέχρις ὅτου ἀποσβεσθῇ ἡ φλόξ τοῦ καιομένου θεῖου.

5. Καθ' ὃν χρόνον τό χωνευτήριον εἶναι θερμόν, ἀποφεύγεται, κατὰ τό δυνατόν, εἰσοδος εἰς αὐτό ἀέρος, διότι περίσσεια ἀέρος προκαλεῖ ὀξειδωσιν τοῦ σχηματιζομένου θειοϋχοῦ χαλκοῦ πρὸς θειικόν. Ὑπό συνθήκας περιωρισμένης παροχῆς ἀέρος τό θεῖον ὀξειδοῦται μερικῶς πρὸς SO_2 , ὅχι ὅμως πρὸς θειικά.

Μετά τήν ψύξιν ζυγίζεται τό χωνευτήριον μετά τοῦ περιεχομένου του.

6. Διά νά διαπιστωθῇ κατὰ πόσον ὁ χαλκός μετετράπη ὄντως εἰς θειοϋχον χαλκόν, προστίθεται ὀλίγον ἀκόμη θεῖον καί ἐπαναλαμβάνεται ἡ πύρρωσις, ψύξις καί ζύγισις. Ὄταν δύο διαδοχικαί ζυγίσεις δώσουν τό αὐτό περίπου ἀποτέλεσμα, θεωρεῖται, ὅτι ὁλόκληρος ἡ ἀρχικῶς προστεθεῖσα ποσότης χαλκοῦ μετετράπη εἰς θειοϋχον χαλκόν. Ἄλλως ἡ διαδικασία προσθήκης θεῖου κ.λ.π. ἐπαναλαμβάνεται.

Β. Ὁξειδίων τοῦ τετρασθενοῦς κασσιτέρου

1. Χωνευτήριον ἐκ πορσελάνης ζυγίζεται κενόν καί μετά προσθήκην 1 g περίπου κ σ ν ε ω ς κασσιτέρου. Αἱ ζυγίσεις γίνονται μέ ἀκρίβειαν ἑκατοστοῦ τοῦ γραμμαρίου.

2. Προστίθενται βραδέως, κατὰ σταγόνας, 3 ml μίγματος πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καί ὕδατος εἰς ἀναλογίαν 2 πρὸς 1.

3. Μετ' ὀλίγον, θερμαίνεται τό χωνευτήριον ἐντός ἀπαγωγῆς ἐστίας, κατ' ἀρχήν μέν ἐλαφρῶς, σὺν τῇ φλόγῃ δέ ἐντονώτερον. Ἡ θερμανσις συνεχίζεται μέχρι ξηροῦ (30 min περίπου).

4. Τό χωνευτήριον μετά τοῦ περιεχομένου του ἀφίεται νά ψυχθῇ καί ἐν συνεχείᾳ ζυγίζεται.

5. 'Επαναλαμβάνεται ή θέρμανσις ψύξεις καί ζύγισις, μέχρι σταθεροῦ βάρους.

Αί ὑπό τάς συνθήκας τοῦ πειράματος λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι:



Χρησιμοποίησις ἀραιότερου διαλύματος νιτρικοῦ ὀξέος, ἄνευ θερμάνσεως, θά ὠδήγει εἰς λανθασμένα ἀποτελέσματα, λόγω σχηματισμοῦ νιτρικοῦ ἁλτος τοῦ δισθενοῦς κασσιτέρου. Πυκνόν νιτρικόν ὄξύ, ἐξ ἄλλου, μή ἀραιωθέν δι' ὕδατος, δέν προσβάλλει τόν κασσίτερον.

Γ. Χλωριῶχος Ἄργυρος.

1. Ζυγίζονται μέ ἀκρίβειαν 0,01 g περί τά 0,5 g φύλλου ἀργύρου ἐντός κάψης ἐκ πορσελάνης. Τό βάρος τοῦ ἀργύρου ὑπολογίζεται δι' ἀφαιρέσεως τοῦ ἀποβάρου τῆς κάψης.

2. Ὁ ἄργυρος διαλύεται διὰ νιτρικοῦ ὀξέος 6M. Κατά τήν προσθήκην τοῦ ὀξέος καλύπτεται ἐν μέρει ή κάψα δι' ὕαλου ὡρολογίου, πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλείας διαλύματος. Τυχόν προσκολληθεῖσαι ἐπὶ τῆς ὕαλου σταγόνες ἐκ τοῦ διαλύματος, ἐπαναφέρονται εἰς τήν κάψαν κατόπιν ἐκπλύσεως δι' ὀλίγου ὕδατος ἐξ ὑδροβολέως.

Κατά τήν ἐπίδρασιν πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ μεταλλικοῦ ἀργύρου παράγεται κυρίως NO_2 , κατά τήν ἐπίδρασιν ἀραιοῦ νιτρικοῦ ὀξέος παράγεται NO :



Μέ τό χρησιμοποιηθέν εἰς τό πείραμα ὄξύ σχηματίζεται μῆγμα NO_2 καί NO (νιτρώδεις ἀτμοί).

3. Εἰς τό προκῆψαν διάλυμα ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἀργύρου προστίθενται ὀλίγα χιλιοστόλιτρα (~3 ml) διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 6 M, μέχρι πλήρους καταβυθίσεως τοῦ δυσδιαλύτου AgCl :



Περίσσεια ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἀποφεύγεται, διότι δυνατόν νά διαλύσῃ μέρος τοῦ ἰζημάτος τοῦ AgCl συμφώνως πρὸς τήν ἀντίδρασιν:



4. Τό μετά τήν προσθήκην τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος προκύψαν μίγμα ἐξατμίζεται βραδέως μέχρι ξηροῦ καί, ἀφοῦ ψυχθῇ, ζυγίζεται.

Ἐπαφῇ μετά τῶν ἀλάτων ἀργύρου πρέπει νά ἀποφευχθῇ, διότι ταῦτα, ἀποσυντιθέμενα ὑπό τοῦ φωτός, ἀμαυροῦνται:



Ἀμαύρωσις τῶν χειρῶν ἢ τῶν ἐνδυμάτων ἐκ φωτοχημικῶς ἀποσυντιθέντων ἀλάτων ἀργύρου καθαρίζεται δυσχερῶς.

5. Ἡ ἄνωτέρω μέθοδος μετατροπῆς τοῦ ἀργύρου εἰς χλωριοῦχον ἄργυρον δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διὰ τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν ἀργύρου εἰς κράματα αὐτοῦ (π.χ. εἰς ἀργυρᾶ νομίσματα). Δύναται ἐπίσης νά χρησιμοποιηθῇ διὰ τόν προσδιορισμόν χλωριόντων (π.χ. εἰς τό θαλάσσιον ὕδρω).

Ἑρωτήσεις

1. Δώσατε τήν ἑκατοστιαίαν σύστασιν τῆς ἐνώσεως, τήν ὁποίαν συνεθέσατε. Καθορίσατε πόσα σημαντικά ψηφία θά χρησιμοποιήσητε βᾶσει τῆς ἀβεβαιότητος εἰς τὰς μετρήσεις σας. Δικαιολογήσατε τήν ἀπόφασίν σας. Συγκρίνατε πρός τήν θεωρητικὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογίαν, ὑπολογιζομένην ἐκ τοῦ τύπου καί ἐκτιμήσατε τό ἐπὶ τοῖς ἑκατόν σφάλμα.

2. Ποῖαι εἶναι κατὰ τήν γνώμην σας αἱ κυριώτεραι πηγαί σφάλματος εἰς τό πείραμα, τό ὅποτον ἐξετελέσατε; Πῶς ἐπηρεάζει ἕκαστον ἐκ τῶν σφαλμάτων αὐτῶν τήν πειραματικῶς προσδιοριζομένην ἑκατοστιαίαν σύστασιν;

3. Ὁ χαλκός σχηματίζει διαφόρους θειοῦχους ἐνώσεις. Αἱ πλεον γνωσταί ἐξ αὐτῶν εἶναι ὁ Cu_2S , ὁ ὅποτος ἀπαντᾷ καί ὡς ὀρυκτόν καλούμενον χαλκὸς σίης καί ὁ CuS , ὁ ὅποτος ὡς ὀρυκτόν λέγεται κοβελίτης. Πρός ποῖαν ἐκ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν τοῦ χαλκοῦ ἀντιστοιχεῖ περισσότερο ἡ ἔνωσις, τήν ὁποίαν συνεθέσατε;

Ἐάν δέν ἐξετελέσατε τό πείραμα τῆς παρασκευῆς τοῦ θειοῦχου χαλκοῦ, προσπαθήσατε νά εὕρητε ἐκ τῆς βιβλιογραφίας, ποία ἔνωσις σχηματίζεται ὑπό τὰς συνθήκας τοῦ περιγραφομένου πειράματος.

4. Εἶναι δυνατόν, τυχόν ὑπάρχουσα ἀσυμφωνία μεταξύ τῆς ἀναλογίας χαλκοῦ καί θείου τῆς ὑπολογιζομένης βάσει τοῦ τύπου τοῦ θειοῦχου χαλκοῦ καί τῆς πειραματικῶς καθορισθείσης νά ὀφείλεται εἰς τό ὅτι δέν ἰσχύει πάντοτε ὁ νόμος τῶν σταθερῶν ἀναλογιῶν (τοῦ Proust); Ἐξηγήσατε.

5. Ὡς προκύπτει καί ἐκ τῶν περιγραφομένων πειραμάτων, ὁ τρόπος δράσεως τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν μετάλλων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς

φύσεως του μετάλλου και των συνθηκών. Συλλέξατε σχετικά στοιχεία
έκ της βιβλιογραφίας και δώσατε μίαν σύντομον ανασκόπισιν.

6. Έκλύεται κατά την επίδρασιν γενικώς του νιτρικού όξέος
έπί των μετάλλων ύδρογόνον; Έξηγήσατε.

Προβλήματα

1. Ποσότης 3,00 g μετάλλου, του όποιου τό άτομικόν βάρος εΐ-
ναι 45,1 αντίδρῃ μετά θείου προς σχηματισμόν 6,20 g θειούχου ένώ-
σεως. Υπολογίσατε (α) Τά γραμμάρια του μετάλλου, τά όποτα ένου-
νται μέ έν γραμμάριον θείου. (β) Τά γραμμάρια του μετάλλου, τά ό-
ποτα ένούνται μέ 32 g θείου (γ) Τά γραμμοάτομα του μετάλλου, τά
όποτα ένούνται προς έν γραμμοάτομον θείου.

Ποίος ό τύπος της ένώσεως;

2. Τό φρεόν-12 (CF_2Cl_2) χρησιμοποιεΐται εύρύτατα είς τά ή-
λεκτρικά ψυγεΐτα, καθώς και διά διαφόρους ψεκασμούς (χρωμάτων, έν-
τομοκτόνων, άποσηπτικών κ.λ.π.). Μία έκ των μεθόδων παρασκευής αύ-
του βασίζεται επί της αντίδράσεως:



Έάν ή απόδοσις εΐναι 80%, υπολογίσατε τάς απαιτουμένας ποσό-
τητας πρώτων ύλών διά την παρασκευήν ενός τόννου φρεόν-12.

3. Τό έτος 1783 ό Lavoisier έδημοσίευσε τά άποτελέσματα των
πειραμάτων του επί της αναλύσεως του αέριου, τό όποτον λαμβάνεται
διά συνθεράμνεως ξυλάνθρακος και μινίου. Η δημοσίευσις αύτη θε-
ωρεΐται σταθμός διά την κατάρριψιν της θεωρίας του φλογιστου και
τήν καθιέρωσιν της Αρχής διατηρήσεως της ύλης.

Η σύστασις του αέριου, την όποιαν δίδει ό Lavoisier, εΐναι :

όξυγόνον	72,125%
άνθραξ	27,875%

(α) Ποτον εΐναι τό άέριον και ποία ή ακριβής σύστασίς του;

(β) Αναφέρατε δύο τουλάχιστον λόγους, είς τους όποιους θά ή-
το δυνατόν νά όφείλεται τό πειραματικόν σφάλμα του Lavoisier.

4. Μέχρι του τέλους του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, τό νι-
τρικόν άμμώνιον έχρησιμοποιεΐτο κυρίως διά την παρασκευήν έκρη -
κτικών ύλών. Η χρησιμοποίησίς του ως λιπάσματος ήτο περιωρισμέ-
νη, λόγω των ύδροσκοπικών του ιδιοτήτων και της τάσεως, την όποι-
αν έχει, νά σχηματίζη μεγάλους βώλους. Αί δυσκολίαι όμως άντιμε-
τωπίσθησαν διά παρασκευής κρυστάλλων όμοίου μεγέθους και έπικαλύ-
ψεως μέ άργιλλον ή γήν διατόμων.

(α) Ποία ἡ περιεκτικότητα τοῦ νιτρικοῦ ἀμμωνίου εἰς ἄζωτον καί πῶς συγκρίνεται αὕτη πρὸς τὴν περιεκτικότητα τοῦ θειικοῦ ἀμμωνίου, τὸ ὁποῖον χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς λίπασμα;

(β) Πόση ἀέριος ἀμμωνία καί πόσον νιτρικόν ὀξύ περιεκτικὸς 60% εἰς HNO_3 ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν ἑνὸς τόνου νιτρικοῦ ἀμμωνίου;

5. Εἰς ὠρισμένα κυττάρια περιέχοντα λευκαντικήν κόνιν ἀναγράφεται τὸ "χρήσιμον χλώριον", ἥτοι τὸ χλώριον, τὸ ὁποῖον ἐλευθεροῦται, ὅταν τὸ CaOCl_2 ὑποστῇ τὴν ἐπίδρασιν ὀξέως.

Ἐάν ἡ ποσότης αὕτη τοῦ χλωρίου εἶναι 35% τῆς κόνεως, ποῖα εἶναι ἡ περιεκτικότητα τῆς κόνεως εἰς CaOCl_2 ;

6. Εἷς ἐκ τῶν τρόπων αὐξήσεως τοῦ λεγομένου "ἀριθμοῦ ὀκτανίου" τῆς βενζίνης εἶναι προσθήκη εἰς αὐτὴν τετρααιθυλιοῦχος μολύβδου, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Ἐστω, ὅτι διὰ τὴν ἐπίτευξιν ἀριθμοῦ ὀκτανίου 100 ἀπαιτεῖται 1 ml τετρααιθυλιοῦχος μολύβδου ἀνὰ λίτρον βενζίνης.

Ὁ τετρααιθυλιοῦχος μολύβδος, τοῦ ὁποῦ τοῦ εἰδικόν βάρος εἶναι 1,66, δύναται νὰ ληφθῇ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



(α) Πόσα γραμμάρια $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν παρασκευὴν ἄρκετοῦ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ δι' ἓν λίτρον βενζίνης;

(β) Ἐχει ἀποδειχθῇ, ὅτι ὁ κατὰ τὴν καύσιν τῆς βενζίνης ἐκπεμπόμενος εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν μολύβδος συνιστᾷ σοβαρὰν ἀπειλήν διὰ τὴν ὑγείαν. Ἐάν ὑποτεθῇ, ὅτι εἰς τὸ Κέντρον τῶν Ἀθηνῶν καίονται ἡμερησίως 50.000 λίτρα βενζίνης, πόσος μολύβδος μολύνει τὴν ἀτμόσφαιραν;

7. Ἡ ὕαλος δοχεῖων περιεχόντων διάφορα ἐδέσματα (μαρμελάδες, κομπόστες, κ.λ.π.) ἀποτελεῖται ἀπὸ μίγμα πυριτικῶν ἀλάτων νατρίου, ἀσβεστίου καί μαγνησίου. Ἡ κατὰ προσέγγισιν σύστασις εἶναι SiO_2 74%, Na_2O 18%, CaO 7% καί MgO 1%

Ἐάν ὡς πρῶται ὕλαι χρησιμοποιοῦνται SiO_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , καί MgCO_3 , νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ ἐξ αὐτῶν ἀπαιτούμεναι ποσότητες δι' ἓν χιλιόγραμμον ὕαλου.

8. Διὰ νὰ καταστοῦν ἀδιάβροχα ὠρισμένα ὑφάσματα, ἐκτίθενται εἰς ἀτμούς $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Ἡ ἔνωση αὕτη ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ὕδροξυλῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑφάσματος διὰ νὰ σχηματίσῃ στρώμα πολυμεροῦς. Ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις θὰ ἠδύνατο νὰ παρασταθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως:



όπου n μέγας ακέραιος αριθμός καί $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ τό σχηματιζόμενον πολυμερές.

Έν συνεχεία αποτίθεται καί, δεύτερον, τρίτον κ.ο.κ. στρώμα, έκαστον δέ τούτων έχει πάχος 6Å.

Πόσον $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ απαιτείται διά νά καταστή διάδιάβροχος μία πλευρά ύφασματος διαστάσεων $1\text{m} \times 2\text{m}$, επικαλυπτομένη διά ταινίας αποτελουμένης εκ 300 στρωμάτων;

Η πυκνότης τής αδιαβρόχου ταινίας είναι 1 g/cm^3

9. Η Ένωση $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ χρησιμοποιείται όχι μόνον διά νά καταστούν αδιάβροχα τά ύφασματα, αλλά καί διά τήν παρασκευήν, διά πολυμερισμού, πυριτικού ελαστικού. Παρασκευάζεται ως εκ τούτου εις μεγάλας ποσότητας.

Μία εκ τών χρησιμοποιουμένων παρασκευαστικών αντιδράσεων είναι ή εξής:



Τό παραπροϊόν MgCl_2 δύναται νά αποσυντεθῇ ηλεκτρολυτικῶς πρὸς Mg καί Cl_2 , ἥτοι πρὸς οὐσίαν χρησιμοποιουμένην διά τήν παρασκευήν τοῦ CH_3MgCl .

Πόσον Mg πρέπει νά παρασκευασθῇ δι' έκαστον χιλιόγραμμον $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$;

Βιβλιογραφία

1. Π.Ο. Σακελλαρίδης, "Γενική Χημεία", Ἀθήναι, 1969.
2. "Mellor's Modern Inorganic Chemistry", revised by G.P. Parkes, Longmans, London, 1967.
3. W. Kieffer, "The Mole Concept in Chemistry", Reinhold, New York, 1962.
4. L.K. Nash, "Stoichiometry", Addison, Wesley, Reading Mass., 1965.

ΟΜΟΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΑΙ ΕΙΣ ΤΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΝ ΣΥΣΤΗΜΑ

Ὁ Περιοδικὸς Πίναξ ἀποτελεῖ τὴν βάσιν ὀργανώσεως καὶ συστη-
ματικοποιήσεως τῶν γνώσεών μας περὶ τῶν στοιχείων καὶ τῶν ἐνώσε-
ων αὐτῶν. Θεωρεῖται δέ, ὅτι οἱ ἀσκούμενοι εἶναι ἤδη ἀρκούντως ἐ-
ξοικειωμένοι πρὸς τὸν ἐν λόγῳ Πίνακα.

Ὁμοιότητες ὑπάρχουν τόσον μεταξὺ τῶν στοιχείων, τὰ ὅποια εὐ-
ρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν ὀριζοντιάν σειράν (π ε ρ ῖ ο δ ο ν), ὅσον
καὶ μεταξὺ στοιχείων, τὰ ὅποια εὐρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν στήλην
(ο ἰ κ ο γ έ ν ε ι α ν) τοῦ πίνακος· αἱ ὁμοιότητες πάντως μεταξὺ
στοιχείων τῆς αὐτῆς στήλης εἶναι πλεόν ἐμφανεῖς. Εἶναι δέ χρήσι-
μον, ὅπως ὑπομνησθῇ, ὅτι "ὁμοιότης" δέν σημαίνει "ταυτότης". Ἐ-
νῶστε μάλιστα ἡ ὁμοιότης, ἀκόμη καὶ μεταξὺ στοιχείων τῆς αὐτῆς
οἰκογενείας, εἶναι τόσον μικρά, ὥστε νά ἀπαιτῆται ἀρκετὴ πείρα
διὰ νά διακριθῇ.

Πειράματα

Α. Ὁξειδοαναγωγικαὶ ιδιότητες καὶ διαλυτότης ἀλογόνων καὶ ἀλογονιδίων

1. Ἐντὸς 6 δοκιμαστικῶν σωλήνων τοποθετοῦνται ἀνά 3 ml τε-
τραχλωράνθρακος (CCl₄) καὶ προστίθενται, ὑπὸ ἀνάδευσιν, 5 ml ἐκ
τῶν ἑξῆς διαλυμάτων:

Εἰς τὸν	1 ^{ov}	σωλήνα :	κεκορεσμένον διάλυμα	Cl ₂	εἰς ὕδωρ
" "	2 ^{ov}	" :	" "	Br ₂	" "
" "	3 ^{ov}	" :	" "	I ₂	" "
" "	4 ^{ov}	" :	ὑδατικόν διάλυμα	NaCl 1M	
" "	5 ^{ov}	" :	" "	NaBr "	
" "	6 ^{ov}	" :	" "	NaI "	

2. Ἐντὸς ἐτέρων 6 δοκιμαστικῶν σωλήνων τίθενται τὰ κάτωθι
ὑδατικά διαλύματα καὶ ἀναδεύονται:

Εἰς τόν 7 ^{ου}	σωλήνα :	5 ml	διαλύματος	NaBr 1M	καί	5ml	διαλ.	Cl ₂
" " 8 ^{ου}	" :	"	"	NaI	"	"	"	Cl ₂
" " 9 ^{ου}	" :	"	"	NaCl	"	"	"	Br ₂
" " 10 ^{ου}	" :	"	"	NaI	"	"	"	Br ₂
" " 11 ^{ου}	" :	"	"	NaCl	"	"	"	I ₂
" " 12 ^{ου}	" :	"	"	NaBr	"	"	"	I ₂

Β. Σύγκρισις μεταλλικού χαρακτήρος στοιχείων τῆς αὐτῆς ομάδος

1. Ἡ βαθμιαία αὕξησις τοῦ μεταλλικοῦ χαρακτήρος δύναται νά δειχθῇ μεταξύ τῶν ἐξῆς στοιχείων τῆς ομάδος VA: ἀρσενικόν, As (AA 33), ἀντιμόνιον, Sb (AA 51) καί βισμούθιον, Bi (AA 83).

Πρός τοῦτο, ἀναμειγνύονται ἐντός κεχωρισμένων δοκιμασιῶν σωλήνων ἀνά 0,05 g ἐκ τῶν ὀξειδίων τῶν τριῶν τούτων στοιχείων μεθ' ἑνός χιλιοστολίτρου ὕδατος καί προσδιορίζεται ὁ ἀριθμός σταγόνων πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς διάλυσιν ἐκάστου ἐκ τῶν ὀξειδίων.

2. Κατὰ τόν αὐτόν τρόπον προσδιορίζεται ὁ ἀριθμός σταγόνων διαλύματος NaOH 4M, ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς διάλυσιν τῆς αὐτῆς ποσότητος ἐξ ἐκάστου τῶν ὀξειδίων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην δέον νά μὴ προστεθοῦν πέραν τῶν 10 ml περίπου βάσεως.

Ερωτήσεις

1. Ἡ ἀμοιβαία διαλυτότης τοῦ τετραχλωράνθρακος καί τοῦ ὕδατος εἶναι μικρά. Νά εὗρεθoῦν αἱ σχετικαὶ τιμαὶ ἐκ τῆς βιβλιογραφίας (π.χ. Handbook).

2. Ποῖον τό χρῶμα καί ἡ σχετική ἔντασις αὐτοῦ εἰς ἐκάστην στοιβάδα, κατὰ τὰ πειράματα A1 καί A2; Αἱ σχετικαὶ παρατηρήσεις νά συνοψισθοῦν εἰς πίνακα.

3. Ποῖα συμπεράσματα δύναται νά ἐξαχθοῦν, βάσει τῶν πειραματικῶν ἐνδείξεων, ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν διαλυτότητα τῶν χρησιμοποιηθέντων ἀλογόνων καί ἀλογονιδίων εἰς ὕδωρ καί τετραχλωράνθρακα; Δικαιολογήσατε τὴν ἀπάντησίν σας καί δώσατε τὴν σχετικὴν ἐρμηνείαν. Ποῖα συμπεράσματα δύναται νά ἐξαχθοῦν ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν δυνατότητα ἐκχυλίσσεως διὰ τετραχλωράνθρακος τῶν ἀλογόνων καί ἀλογονιδίων ἐξ ὕδατικῶν διαλυμάτων αὐτῶν;

4. Νά γραφοῦν αἱ ἀντιδράσεις αἱ λαμβάνουσαι χώραν εἰς τὸ πείραμα A2. Νά καταταγοῦν τὰ μελετηθέντα ἀλογόνα καί τὰ ἰόντα αὐτῶν, κατὰ σειρὰν ἐλαττομένης ὀξειδωτικῆς ἰσχύος. Ποῖον συμπέρασμα ἐξάγεται ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ὀξειδωτικῆς ἰσχύος ἐκ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ; Διὰ τί δὲν ἐχρησιμοποιήθη καί F₂ εἰς τὰ ἐκτελεσθέντα πειράματα;

5. Ποτα τά αποτελέσματα τῶν πειραμάτων B1 καί B2; Ἐξ αὐτῶν νά συναχθοῦν συμπεράσματα περί τῶν ὀξείων-βασικῶν ιδιοτήτων τῶν χρησιμοποιηθέντων ὀξειδίων καί τοῦ μεταλλικοῦ χαρακτήρος τῶν ἀντιστοιχῶν στοιχείων.

6. Νά γραφοῦν αἱ ἀντιδράσεις αἱ λαμβάνουσαι χώραν κατὰ τήν διάλυσιν τῶν ὀξειδίων.

7. Ποτα ἐκ τῶν ὀξειδίων θά ἐχαρακτηρίζετε ὡς ἐπαμφοτερίζοντα καί ἐπὶ τῇ βάσει ποίου κριτηρίου;

Προβλήματα

1. Συγκρίνατε τάς φυσικάς καί χημικάς ιδιότητες τῶν μεθ' ὑδρογόνου ἐνώσεων τοῦ ἀζώτου, φωσφόρου, ἀρσενικοῦ καί ἀντιμονίου.

2. Ἀναγράψατε τάς ὁμοιότητας μεταξύ θείου καί χρωμίου.

3. Αἱ διαφοραί εἰς τάς ὀξειδοαναγωγικάς ιδιότητες τῶν ἀλογόνων ἀξιοποιοῦνται διά τήν παρασκευήν ὠρισμένων ἐξ αὐτῶν, καθῶς καί διά τήν παρασκευήν ὕδραλογόνων. Νά ἀναγραφοῦν αἱ σχετικαί ἀντιδράσεις.

Βιβλιογραφία

1. R.T. Sanderson, "Chemical Periodicity", Reinhold, New York, 1960.
2. H.H. Sisler, "Electronic Structure, Properties, and the Periodic Law", Reinhold, New York, 1963.
3. R.Rich, "Periodic Correlations", Benjamin, New York, 1965.

Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ὁ ἀτμοσφαιρικός ἀήρ εἶναι, ὡς γνωστόν, μῖγμα κυρίως ἀζώτου καί ὀξυγόνου. Περιέχει ἐπίσης, εἰς μικράς ποσότητας, ὕδατμους, διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός καί εὐγενῆ ἀέρια. Τά ποσοστά τῶν κυριωτέρων συστατικῶν τοῦ ἀέρος δίδονται εἰς τόν πίνακα 2. Ἡ περιεκτικότης εἰς ὕδατμους ἐξαρτᾶται ἀπό τὰς κλιματολογικὰς συνθήκας.

Ἐν λίτρον ἀέρος, ὑπό κανονικὰς συνθήκας, ζυγίζει 1,243 γ.

Κατά τήν ἀπόσταξιν ὑγροποιηθέντος ἀέρος λαμβάνεται πρῶτον τό ἄζωτον, τό ὅποτον ζέει εἰς τοὺς -192°C καί κατόπιν τό ὀξυγόνον, τό ὅποτον ζέει εἰς τοὺς -181°C .

ΠΙΝΑΞ 2

ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΑΕΡΟΣ		
Συστατικόν	% κατ' ὄγκον	% κατὰ βάρος
Ἄζωτον	78,03	75,15
Ὀξυγόνον	20,99	23,15
Εὐγενῆ ἀέρια	0,95	1,3
Διοξειδίου τοῦ ἀνθρακός	0,03	0,04

Ἡ εἰς τόν πίνακα 2 ἀναγραφομένη σύστασις ἀναφέρεται εἰς τὰ κατώτερα στρώματα τῆς ἀτμοσφαίρας. Εἰς ὑψηλότερα στρώματα παρατηρεῖται ἐλάττωσις τοῦ ποσοστοῦ τοῦ ὀξυγόνου, διότι τοῦτο εἶναι βαρύτερον τοῦ ἀζώτου. Τά ἀνώτερα στρώματα τῆς ἀτμοσφαίρας (ἄνω τῶν 100 χιλιομέτρων) περιέχουν μέγα ποσοστόν ὕδρογόνου.

Νόμοι τῶν ἀερίων

Εἰς τήν κατωτέρω περιγραφομένην μερικὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἀτμο-

σφαιρικοῦ ἀέρος ἀπαιτεῖται γινῶσις τῶν νόμων τῶν ἀερίων. Πρὸς ἀπλοποίησιν τῶν ὑπολογισμῶν ὁ ἀήρ θά θεωρηθῇ συμπεριφερόμενος ὡς ἰδανικόν ἀέριον.

Ὑπενθυμίζεται δέ, ὅτι οἱ νόμοι τῶν ἰδανικῶν ἀερίων συνοψίζονται διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$PV=nRT$$

Αἱ τιμαὶ τῆς παγκοσμίου σταθερᾶς τῶν ἀερίων R , εἰς διάφορα συστήματα μονάδων, δίδονται εἰς τὸ τέλος τοῦ βιβλίου (Παράρτημα Δ').

Ὅταν ἓν ἀέριον ἔχῃ ἀπόλυτον θερμοκρασίαν $273,15 \text{ Kelvin}(0^\circ\text{C})$ καὶ ἡ πίεσις τοῦ ἰσοῦται πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν, τότε λέγομεν, ὡς γνωστόν, ὅτι τὸ ἀέριον εὐρίσκεται ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας.

Προκειμένου περὶ μίγματος ἀερίων, ὡς ὁ ἀήρ, ἡ συνολικὴ πίεσις P ἰσοῦται πρὸς τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν πιέσεων τῶν ἐπὶ μέρους ἀερίων (Νόμος τοῦ Δάλτωνος).

Διαλυτότης ἀερίων

Ἐάν θερμάνωμεν ὕδωρ τῆς πόλεως εἰς θερμοκρασίαν μικροτέραν τοῦ σημείου ζέσεως, θά παρατηρήσωμεν, ὅτι σχηματίζονται ἐντὸς αὐτοῦ φυσαλλίδες. Αὗξησης δηλαδή τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται ἔλαττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ ἀέρος.

Κατὰ γενικὸν κανόνα, ἡ διαλυτότης τῶν ἀερίων εἰς διαφόρους διαλύτας ἐλαττοῦται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, διότι κατὰ τὴν διάλυσιν των ἐκλύεται θερμότης (βλ. Ἀσκήσιν 11 διὰ περαιτέρω ἀνάπτυξιν αὐτοῦ τοῦ σημείου). Ὑπάρχουν πάντως καὶ ἐξαιρέσεις, κατὰ τὰς ὁποίας διάλυσις συνεπάγεται ἀπορρόφησιν θερμότητος, ὡς π.χ. κατὰ τὴν διάλυσιν ὠρισμένων ἀερίων εἰς ὑγρὰν ἀμμωνίαν, ὁπότε αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ διαλυτότης αὐξάνεται.

Ἀνάλυσις τοῦ ἐντὸς τοῦ ὕδατος διαλελυμένου ἀέρος μαρτυρεῖ, ὅτι ἡ περιεκτικότης εἰς ὀξυγόνον εἶναι 33% περίπου, ἐνῶ εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν ἡ ἀναλογία ὀξυγόνου εἶναι μόνον 21% περίπου. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ διαλυτότης τοῦ ὀξυγόνου ἐντὸς τοῦ ὕδατος εἶναι μεγαλυτέρα τῆς διαλυτότητος τοῦ ἀζώτου.

Γενικώτερον ἰσχύει ὁ ἐξῆς πρακτικὸς κανὼν: ὅσον ὑψηλότερον εἶναι τὸ σημεῖον ζέσεως μιᾶς οὐσίας, ἡ ὁποία εἶναι ἀέριος εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, τόσοι μεγαλυτέρα εἶναι συνήθως ἡ διαλυτότης αὐτῆς.

Τάσις ἀτμῶν τῶν ὑγρῶν

Ἐκ τῆς ἐπιφανείας τῶν ὑγρῶν (καὶ τῶν στερεῶν) ἐκφεύγουν συ-

νεχῶς καί ἐπανερχονται μόρια. Ἐάν δέ τό ὑγρόν εὐρίσκεται ἐντός κλειστοῦ χώρου, τελικῶς ἀποκαθίσταται δυναμική ἰσορροπία μεταξύ ὑγροῦ καί τοῦ ἀτμοῦ αὐτοῦ. Ἐν ἰσορροπίᾳ, ἡ ποσότης τοῦ ὑπεράνω τοῦ ὑγροῦ ἀτμοῦ παραμένει σταθερά. Ἐχει ἐπέλθει κ ο ρ ε - σ μ ό ς.

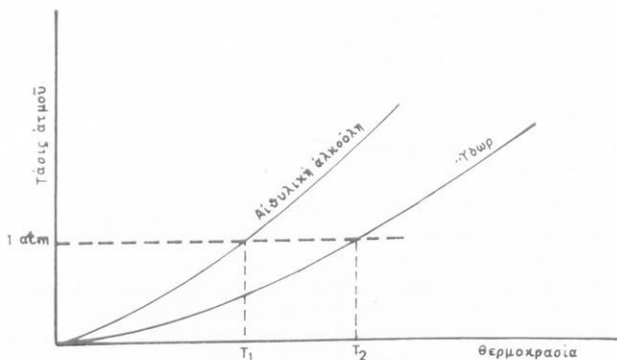
Ἡ πίεσις τοῦ κεκορεσμένου ἀτμοῦ ἐνός ὑγροῦ καλεῖται τ ά - σ ι ς ά τ μ ο ὦ τ ο ὦ ὑ γ ρ ο ὦ.

Όταν τό ὑγρόν εὐρίσκεται ἐντός ἀνοικτοῦ δοχείου, σωματίδια ἐκφεύγουν ἐκ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ, ἡ ἀντίθετος ὁμῶς πορεία, δηλαδή ἡ ἐπικάθῃσις τῶν σωματιδίων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας, ἐμποδίζεται, διότι ὁ ἀτμός ἀπομακρύνεται ἐκ τῆς περιοχῆς πλησίον τοῦ ὑγροῦ ἰσορροπία ἐπομένως δέν ἀποκαθίσταται, ἀλλά τό ὑγρόν ἐξατμίζεται συνεχῶς. Ὑπό τάς συνθήκας ταύτας ὁ ἀτμός δέν εἶναι κεκορεσμένος, ἡ ἐξάτμισις δέ εἶναι τόσον ταχύτερα, ὅσον ταχύτερον ἀπομακρύνεται ὁ ἀτμός. Ὑδωρ π.χ. ἐξατμίζεται πολύ ταχύτερον, ὅταν φυῶμεν ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας του.

Κατά τήν θέρμανσιν ὑγροῦ, ἡ ἐξάτμισις καθίσταται ὁλονέν ταχύτερα καί ἡ τάσις ἀτμῶν αὐξάνεται. Εἰς τά παραρτήματα δίδονται αἱ τάσεις ἀτμοῦ τοῦ ὕδατος εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἐάν ἡ θέρμανσις γίνεται εἰς τήν ἀτμόσφαιραν, τό ὑγρόν θά ἀποκτήσῃ τελικῶς θερμοκρασίαν, εἰς τήν ὁποίαν ἡ ἐπιφάνειά του δέν ἐπαρκεῖ διὰ τήν ἐκφυγὴν τοῦ παραγομένου ἀτμοῦ. Εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην ἀρχίζει ὁ σχηματισμός φυσαλλίδων ἀτμοῦ ἐντός αὐτῆς ταύτης τῆς μάξης τοῦ ὑγροῦ. Ἀρχίζει δηλαδή ἡ ζ έ σ ι ς (βρασμός).

Ἡ τ ά σ ι ς ά τ μ ο ὦ τ ο ὦ ὑ γ ρ ο ὦ εἰς τό ση με ῖ ο ν ζ έ σ έ ω ς ἰ σ ο ὗ τ α ι π ρ ό ς τ ή ν έ ξ ω τ ε ρ ι κ ή ν π ί ε σ ι ν. Όταν ἡ ἐξωτερική πίεσις εἴναι ἴση πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν, τό σημεῖον ζέσεως λέγεται κανονικόν καί εἶναι τό σημεῖον ζέσεως, τό ὁποῖον ἀναφέρεται εἰς τάς φυσικάς ιδιότητας τῶν διαφόρων οὐσιῶν.

Τό φαινόμενον τῆς αὐξήσεως τῆς τάσεως ἀτμοῦ μετὰ τῆς θερμοκρασίας εἶναι γενικόν: παρατηρεῖται εἰς ὅλα τά ὑγρά. Ἐπειδὴ δέ αἱ καμπύλαι τάσεως ἀτμοῦ συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας τῶν διαφόρων ὑγρῶν ὁμοιάζουν μεταξύ των (Σχ. 20), ἰσχύει συνήθως καί ὁ ἐξῆς πρακτικὸς κανών: ὑγρά μέ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως εἶναι περισσότερον π τ η τ ι κ ά ἢ ὑγρά ἔχοντα ὑψηλότερον σημεῖον ζέσεως. Ἡ τάσις δηλαδή ἀτμοῦ, ὑγρῶν μέ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς τάσεως ἀτμοῦ ὑγρῶν ἐχόντων ὑψηλότερον σημεῖον ζέσεως, τῆς συγκρίσεως γινομένης εἰς τήν αὐτὴν θερμοκρασίαν. Τό σημεῖον ζέσεως π.χ. τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης εἶναι χαμηλότερον τοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὕδατος. Συμφώνως λοιπὸν πρὸς τὸν ἀνωτέρω κανόνα, αἱ τάσεις ἀτμῶν τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης εἰς διαφόρους θερμοκρασίας εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀντιστοιχῶν τάσεων τοῦ ὕδατος, ὅπως καί ὄντως συμβαίνει.



Σχ. 20. Τό κανονικόν σημεῖον ζέσεως (T_1) τῆς αἰθυλικῆς ἀλκοόλης εἶναι μικρότερον τοῦ κανονικοῦ σημείου ζέσεως τοῦ ὀλιγώτερου πτητικοῦ ὕδατος.

Πειράματα

Α. Ὑδρατμοὶ

1. Ἐπὶ ὑάλου ὥρολογίου τοποθετεῖται μικρά ποσότης ἀνύδρου χλωριούχου ἀσβεστίου (CaCl_2) καὶ ἐκτίθεται ἐπ' ὀλίγας ὥρας εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν.

Τό ἄνυδρον χλωριούχον ἀσβέστιον εἶναι ὑ γ ρ ο σ κ ο π ι - κ ό ν καὶ θά ἀπορροφήσῃ τοὺς ὕδρατμούς τῆς ἀτμοσφαίρας.

2. Παραλλήλως, ἐπὶ ἐτέρας ὑάλου ὥρολογίου, τοποθετεῖται ἄνυδρος θειικός χαλκός (CuSO_4) καὶ ἐκτίθεται ἐπίσης εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν.

Ὁ κυανοῦς θειικός χαλκός τοῦ ἐμπορίου (γαλαζόπετρα) εἶναι ἔνυδρος ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), δύναται ὅμως νά μετατραπῇ εἰς λευκόν ἄνυδρον διὰ πυρώσεως ἐντός χωνευτηρίου ἢ εἰς πυριατήριο (εἰς τοὺς 220°C).

Β. Διοξείδιον τοῦ ἀνθρακος

1. Ἐντός δύο κωνικῶν φιαλῶν τῶν 500 ml τοποθετοῦνται ἀνά 15 ml προσφάτως παρασκευασθέντος διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1 F. Εἰς μίαν τῶν φιαλῶν ἐμφυσᾶται ἀέριον ἐκπνοῆς, ἀμφότεραι δέ πωματί - ζονται καλῶς καὶ ἀναδεύονται.

Γ. Ἀζωτον

1. Κατὰ τὴν πύρωσιν μεταλλικοῦ μαγνησίου εἰς τόν ἀέρα, λαμ -

βάνουν, χώραν αί έξής αντιδράσεις:



Η ένωση Mg_3N_2 , προστιθεμένη εις ύδωρ, υφίσταται υδρόλυ -
σιν:



Τήν παραγομένην άμμωνίαν δυνάμεθα νά άνιχνεύσωμεν διά χάρ -
του ήλιοτροπίου.

2. Πρός έκτέλεσιν του πειράματος τοποθετείται έντός χω -
νευτηρίου ταινία μαγνησίου 15 cm περίπου, καλύπτεται τό χωνευ -
τήριον καί πυροϋται επί 10 min περίπου.

3. Μετά τήν ψύξιν, άνυφοϋται έλαφρώς τό κάλυμμα καί στε -
ρεοϋται επί τής έσωτερικής του έπιφανείας τεμάχιον ύγρανθέντος
χάρτου ήλιοτροπίου, ύγραίνεται επίσης τό περιεχόμενον του χω -
νευτηρίου καί έν συνεχείφ κλείεται καλώς τό χωνευτήριον διά
του καλύμματος καί υποβάλλεται εις ήπιάν θέρμανσιν.

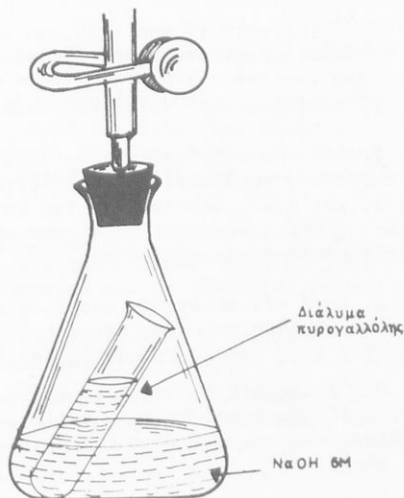
Α. Ποσοτικός προσδιορισμός όξυγόνου

1. Συναρμολογείται ή
συσκευή του Σχ.21.

2. Ό όγκος τής συ -
σκευής, πωματισμένης καί
μέ τόν δοκιμαστικόν σωλή -
να έντός αυτής, προσδιο -
ρίζεται κατόπιν πληρώσε -
ως δι' ύδατος. Ό όγκος του
ύδατος μετράται δι' όγκο -
μετρικοϋ κυλίνδρου.

Κατά τήν πλήρωσιν δι'
ύδατος δέν πρέπει νά πα -
ραμείνουν θύλακες άέρος.

3. Η συσκευή ξηραί -
νεται έπιμελώς καί προσ -
τίθενται έντός τής κωνι -
κής φιάλης 20 ml διαλύμα -
τος NaOH 6M. Έντός του
δοκιμαστικοϋ σωλήνος το -
ποθετοϋνται 6 ml διαλύμα -
τος πυρογαλλόλης 30% κατά
βάρος.



Σχ. 21. Συσκευή διά τόν ποσο -
τικόν προσδιορισμόν του όξυγόνου

Ἡ φιάλη κλείεται ἑρμητικῶς καί ἀναστρέφεται, ὥστε τὰ δύο διαλύματα νά ἀναμιχθοῦν καλῶς. Ἡ ἀνάδευσις συνεχίζεται κατὰ κανονικά χρονικά διαστήματα. Μετά 15 min περίπου, τό ἐντός τῆς συσκευῆς ὀξυγόνον θά ἔχῃ ἀντιδράσει πλήρως μετά τοῦ ἀλκαλικοῦ διαλύματος τῆς πυρογαλλόλης.

4. Ἡ φιάλη ἐμβαπτίζεται ἀνεστραμμένη ἐντός ὕδατος καί ἀνοίγεται, ὑπό τό ὕδωρ, ὁ ἐλαστικός σωλήν. Τό ὕδωρ θά εἰσρεύσῃ ἐντός τῆς φιάλης, εἰς ἀντικατάστασιν τοῦ ἀντιδράσαντος ὀξυγό - νου.

Αἱ ἐντός καί ἐκτός τῆς συσκευῆς ἐπιφάνειαι τοῦ ὕδατος ἰσοσταθμίζονται. Κατ' αὐτόν τόν τρόπον ἐξισοῦνται αἱ πιέσεις. Ἐν συνεχείᾳ, κλείεται πάλιν ὁ ἐλαστικός σωλήν-πάντοτε ὑπό τό ὕδωρ.

Ἡ θερμοκρασία τοῦ περιεχομένου τῆς συσκευῆς πρέπει νά παραμείνῃ σταθερά κατὰ τήν διάρκειαν τῆς διεξαγωγῆς τοῦ πειράματος καί ἴση περίπου πρός τήν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος.

5. Τοποθετεῖται ἡ συσκευή ἐπὶ τῆς τραπέζης καί ἐλέγχεται ἡ φύσις τοῦ ἐντός αὐτῆς ἀερίου δι' ἀνημμένης παρασχίδος ξύλου.

6. Μετρεῖται προσεκτικῶς ὁ ὄγκος τοῦ ἐντός τῆς συσκευῆς ὕδατος.

Ἑρωτήσεις

1. Συγκρίνατε τό περιεχόμενον τῶν δύο φιαλῶν τοῦ πειράματος Β. Διαιτί χρησιμοποιεῖται προσφάτως παρασκευασθέν διάλυμα Ba(OH)_2 ;

Τί παρατηρήσατε κατὰ τὰ πειράματα Α καί Γ;

2. Ἐκ τῶν διαφόρων ὀγκων, τοὺς ὁποίους ἐμετρήσατε κατὰ τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν τοῦ ὀξυγόνου, ὑπολογίσατε τήν ἑκατοστιαίαν κατ' ὄγκον περιεκτικότητα. Συγκρίνατε πρός τήν τιμὴν τοῦ πίνακος 2 καί ἐκτιμήσατε τό ἑκατοστιαῖον σφάλμα. Ἀναφέρατε μερικὰς πιθανὰς πηγὰς σφάλματος.

3. Κατὰ τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν τοῦ ὀξυγόνου, τό ἐντός τῆς συσκευῆς ἀέριον εἶναι κεκορεσμένον δι' ὕδατος. Ὑπολογίσατε τό ἐπὶ τοῦ ἑκατόν σφάλμα τό ὀφειλόμενον εἰς τόν ὕδατμόν.

4. Ἀναφέρατε ἐν συντομίᾳ τὰς φυσικὰς καί χημικὰς ιδιότητες τοῦ ὀξυγόνου καί ἀζώτου, τὰς ὁποίας διεπιστώσατε κατὰ τήν ἐκτέλεσιν τῶν πειραμάτων ἢ τὰς ὁποίας ἐδέχθητε, ὅτι ἔχουν αἱ οὐσίαι αὗται.

Προβλήματα

1. 'Υποδείξτε ποσοτικούς μεθόδους προσδιορισμού του CO_2 και του ύδατος της ατμοσφαιράς. 'Υποδείξτε επίσης έτεραν, πλήν της ανωτέρω περιγραφόμενης, μέθοδον ποσοτικού προσδιορισμού του όξυγόνου της ατμοσφαιράς.

Αί πειραματικάί συνθήκαι πρὸς ἐκτέλεσιν τῶν προσδιορισμῶν δέν εἶναι ἀναγκαζόν νά δοθοῦν λεπτομερῶς.

2. 'Απαριθμήσατε τὰς ἐνδείξεις, τὰς ὁποίας γνωρίζετε, βάσει τῶν ὁποίων δύναται νά συναχθῇ, ὅτι ὁ ἀήρ εἶναι μῆγμα μᾶλλον παρά χημική ἔνωση τῶν συστατικῶν αὐτοῦ.

3. 'Η πυκνότης τοῦ ὁξυγόνου ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας εἶναι 0,0014290, τοῦ ὕδρογόνου 0,0008988 καί τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος 0,0019769 g/cm³. Χρησιμοποιῶντες τὰς τιμὰς ταύτας καί τὰ ἀκριβῆ μοριακά βάρη, ὑπολογίσατε τόν ὄγκον τῶν ἐν λόγῳ ἀερίων ἀνά γραμμομόριον. Συγκρίνατε πρὸς τόν ὄγκον ἀνά γραμμομόριον ἰδανικοῦ ἀερίου. Ποῖον ἐκ τῶν τριῶν ἀερίων διαφέρει περισσότερον ἐκ τοῦ ἰδανικοῦ καί ποῖον ὀλιγώτερον; 'Εξηγήσατε.

4. Πόσον ὄγκον καταλαμβάνει 1 g ἐξ ἐκάστου τῶν ἐξῆς ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου: N_2O , NO καί N_2O_3 ;

5. 'Αντλῖαι διαχύσεως ὕδραργύρου χρησιμοποιοῦνται εἰς τό ἐργαστήριον διὰ τήν παραγωγὴν ὑψηλοῦ κενοῦ. Μεταξύ τῆς ἀντλίας καί τοῦ συστήματος, τοῦ ὁποίου ἐπιδιώκομεν τήν ἐκκένωσιν, τοποθετοῦνται γενικῶς ψυχραί παγίδες πρὸς παρεμπόδισιν διαχύσεως ὕδραργύρου ἐντός τοῦ ὑπὸ ἐκκένωσιν συστήματος. 'Η μεγίστη πίεσις ὕδραργύρου εἰς τό σύστημα εἶναι ἡ τάσις ἀτμοῦ αὐτοῦ εἰς τήν θερμοκρασίαν τῆς ψυχρᾶς παγίδος.

'Υπολογίσατε τόν ἀριθμόν ἀτόμων ὕδραργύρου ἀνά cm³ ἀερίου φάσεως, ἐάν ἡ ψυχρά παγίς εὐρίσκεται εἰς θερμοκρασίαν -120°C . 'Η τάσις ἀτμοῦ ὕδραργύρου εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην εἶναι 10^{-16} torr.

6. Συγκέντρωσις μονοξειδίου τοῦ ἀνθρακος εἰς τόν ἀέρα 0,4 % κατ' ὄγκον εἶναι θανατηφόρος διὰ τόν ἄνθρωπον.

Κακῶς λειτουργοῦσα μηχανή αὐτοκινήτου δύναται νά παράγῃ εὐκόλως 0,60 mol CO ἀνά λεπτόν. Πόσος χρόνος ἀρκεῖ διὰ νά φθάσῃ τὴν θανατηφόρον στάθμην ἡ περιεκτικότης εἰς CO κλειστοῦ σταθμοῦ αὐτοκινήτων χωρητικότητος $4,1 \times 10^4$ λίτρων;

'Υποθέσατε, ὅτι ἡ συνολικὴ πίεσις παραμένει σταθερά (1 atm).

7. Δύο καθ' ὅλα ὅμοια δοχεῖα, τῆς αὐτῆς χωρητικότητος, πληροῦνται ὕδατος, τό ἓν κατὰ τό 1/4 καί τό ἕτερον κατὰ τό 1/2, κλείονται ἀεροστεγῶς καί θερμαίνονται.

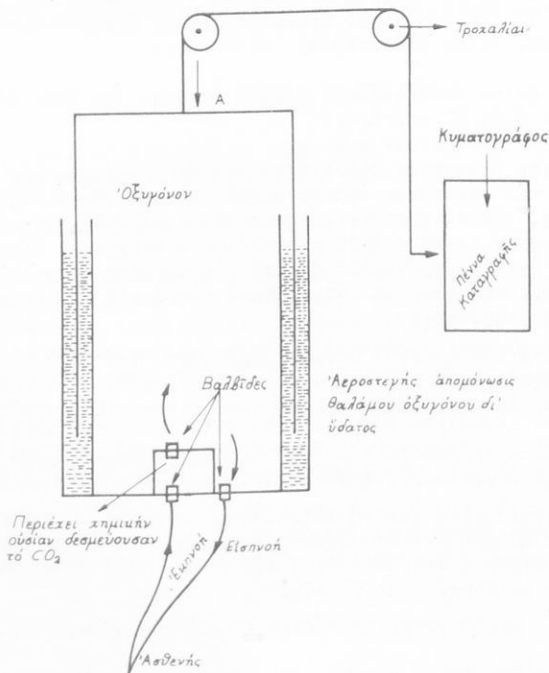
Εάν η θερμοκρασία αμφοτέρων είναι 100°C , θα λάβη χώραν βρασμός;

Είς ύψηλοτέραν θερμοκρασίαν ή εντός των δύο δοχείων πίεσις θά είναι ή αὐτή ή διάφορος; Εξηγήσατε.

8. Η περιεκτικότης εἰς διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τῆς τεχνητῆς ἀτμοσφαίρας τῶν διαστημοπλοίων δέν πρέπει νά ὑπερβαίῃ τό 3% ή μερικὴν πίεσιν 7,6 torr. Τό ὑπό τῶν ἀστροναυτῶν παραγόμενον CO_2 πρέπει συνεπῶς νά δεσμευθῇ.

Υδροξείδια τῶν ἀλκαλίων ἀντιδροῦν μετά τοῦ CO_2 εὐχερῶς. Εάν τό ἐκπνεόμενον ἡμερησίως CO_2 ὑφ' ἐκάστου τῶν ἀστροναυτῶν εἶναι 1 kg, νά ὑπολογισθῇ ή ἀπαιτουμένη ποσότης LiOH , NaOH ή KOH πρὸς δέσμευσίν του. Ποῖον ἐκ τῶν τριῶν ὑδροξειδίων θά ἦτο κατὰ τήν γνώμην σας προτιμότερον;

9. Ὁ βασικός μεταβολισμός εἶναι μέτρον τῆς ὑπὸ τοῦ σώματος παραγομένης ἐλαχίστης ἐνεργείας. Εἰς τό Σχ. 22 δίδεται ἀπλοποιη-



Σχ. 22. Συσκευὴ μετρήσεως τοῦ βασικοῦ μεταβολισμοῦ

μένον διάγραμμα συσκευής μετρήσεως του βασικού μεταβολισμού, δια προσδιορισμού της ποσότητας οξυγόνου, την οποίαν ο άσθενής καταναλίσκει εντός ώρισμένου χρονικού διαστήματος (συνήθως 6 λεπτών) 'Η ελάττωσις της πιέσεως του οξυγόνου προκαλεί κίνησιν προς τά κάτω του κινητού καλύμματος A, καταγραφομένην επί του "κυματογράφου".

'Εάν κατά την διά της άνωτέρω μεθόδου μέτρησιν ο όγκος μετά 6 min είναι 52,5 l, ή θερμοκρασία 20 °C, ή βαρομετρική πίεσις 750 torr καί ή περιεκτικότης του αερίου εις οξυγόνον 16,75% κατ' όγκον, νά υπολογισθή ο ρυθμός καταναλώσεως οξυγόνου (ύπό κανονικάς συνθήκας).

'Η αρχική περιεκτικότης του αέρος εις οξυγόνον ήτο 20,32 % κατ' όγκον. 'Η τάσις άτμών του ύδατος εις τούς 20 °C είναι 17,535 torr.

Νά άγνοηθή ή μεταβολή του συνολικού όγκου καί ή διαλυτότης των αερίων εις ύδωρ.

10. 'Εν άγύμναστον πρόσωπον εισπνέει κατά μέσον όρον 250 cm³ αέρος ανά εισπνοήν (ύπό κανονικάς συνθήκας). 'Ο ρυθμός των εισπνοών είναι περίπου 15 ανά λεπτόν. Διά νά λάβη την αϋτήν ποσότητα αέρος, πόσας εισπνοάς ανά λεπτόν πρέπει νά κάμη όύτης εύρισκόμενος εις βάθος εντός της θαλάσσης, όπου ή πίεσις είναι 10 atm;

11. Πρός καταστροφήν του εντός του ύδατος λεβήτων διαλελυμένου οξυγόνου χρησιμοποιείται εις μεγάλην κλίμακα ύδραζίνη (N₂H₄).

Διά νά δοκιμασθή ή άποτελεσματικότης της ύδραζίνης έξετε - λείσθη σειρά πειραμάτων, εις λέβητα λειτουργούντα εις τούς 220 °C, τά όποια έδωσαν τά έξης άποτελέσματα:

'Υδραζίνη	0,025	0,025	0,022	0,016	0,016	0,018
Διαλελυμένον οξυγόνον	0,011	0,011	0,011	0,010	0,010	0,011

Οί αριθμοί παριστούν μέρη εις τό ένατομμύριον (ppm).

Αί μετρήσεις έγέγοντο δευτερόλεπτα μετά την είσοδήν του ύδατος εντός του λέβητος, είναι δέ έμφανές, ότι κατά τό χρονικόν τουτο διάστημα ύπάρχει εισέτι εις τόν λέβητα οξυγόνον.

(α) Ποίος, κατά την γνώμην σας, ο λόγος διά τόν όποτον άποφεύγεται ή παραμονή του οξυγόνου εντός των λεβήτων;

(β) Γράψατε μίαν έξίσωσιν όξειδώσεως της ύδραζίνης διά του οξυγόνου. 'Υπάρχουν καί άλλαι δυνατότητες;

Βιβλιογραφία

1. F. Daniels and R.A. Alberty, "Physical Chemistry", Wiley, New York, 1967.

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

ΑΝΑΛΗΨΙΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΕΚ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΑΥΤΩΝ

Μόνον τὰ πλέον εύγενῆ ἐκ τῶν μετάλλων (ὡς π.χ. ὁ χρυσός), τῶν ὁποίων ἡ προσβολή ὑπὸ ὀξυγόνου καί θεοῦ εἶναι δύσκολος, ἀπαντῶνται εἰς τὴν φύσιν αὐτοφυῆ, εἰς ἐκμεταλλευσίμους τοῦλάχιστον ποσότητος. Τὰ πλεῖστα ἀνευρίσκονται ὑπὸ μορφὴν ἐνώσεων, αἱ συνθηθέστεραι τῶν ὁποίων εἶναι: ὀξειδία, θειοῦχοι ἐνώσεις, ἀνθρακικά ἄλατα καὶ πυριτικά ἐνώσεις.

Οὕτε ὅμως αἱ ἐνώσεις τῶν μετάλλων ἀπαντῶνται ὑπὸ καθαρὰν μορφὴν. Ἐνίοτε μάλιστα αἱ ἐξ εἶναι προσμίξεις ἀποτελοῦν τό μεγαλύτερον ποσοστὸν τοῦ ὀρυκτοῦ. Γίνεται π.χ. ἐκμετάλλευσις ὠρισμένων ὀρυκτῶν τοῦ χαλκοῦ, περιεχόντων μόνον 0,2% περίπου Cu. Ἐπὶ πλέον, δὲν εἶναι ἀρκετὸν νὰ ἐξευρεθοῦν μέθοδοι ἀναλήψεως μετάλλων ἐκ τῶν μετὰ ξένων ὑλῶν ἀναμειγμένων ὀρυκτῶν αὐτῶν· πρέπει αἱ μέθοδοι αὗται νὰ εἶναι καὶ αἱ πλέον συμφέρουσαι οἰκονομικῶς. Τό ἀργίλλιον, ἐπὶ παραδείγματι, ἀπαντᾶται εἰς μεγάλας ποσότητας ὑπὸ μορφὴν πυριτικῶν ὀρυκτῶν, ὡς εἶναι οἱ ἄστριοι καὶ οἱ μαρμαρυγαί. Ἐν τούτοις, οὐδὲν ἐκ τῶν ὀρυκτῶν τούτων χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν ἐξαγωγὴν ἀργιλίου, διότι ἡ ὅλη διαδικασία τῆς ἐξ αὐτῶν ἐξαγωγῆς τοῦ μετάλλου θά ᾔτο δαπανηρότερα τῆς ἐξαγωγῆς του ἐκ τοῦ βωξίτου.

Αἱ χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι εἰς τὰς διαφόρους βαθμίδας ἐξαγωγῆς τῶν μετάλλων δύνανται νὰ διακριθοῦν εἰς φυσικὰς καὶ χημικὰς. Διὰ τῶν φυσικῶν μεθόδων, αἱ ὁποῖαι εἶναι οὐσιαστικῶς μέθοδοι διαχωρισμοῦ μιγμάτων, ἐμπλουτίζεται τό ὀρυκτόν, ἀπਾਲασσόμενον, ὡς ἐπὶ τό πλεῖστον, ἐκ τῶν ξένων προσμίξεων. Διὰ τῶν χημικῶν μεθόδων γίνεται περαιτέρω ἐμπλουτισμός καὶ τελικῶς ἀπελευθέρωσις τοῦ μετάλλου ἐκ τῆς ἐνώσεώς του, πολλάκις δὲ καὶ καθαρισμός αὐτοῦ.

Φυσικαὶ μέθοδοι κατεργασίας ὀρυκτῶν

1. Ἡ πρώτη βαθμὶς εἰς τὴν ἐπεξεργασίαν τοῦ ὀρυκτοῦ εἶναι

συνήθως θραύσις καί κονιοποίησης αὐτοῦ, ἐνδεχομένως δέ καί κοσί-
νισμα.

2. Μέθοδοι βασιζόμεναι ἐπὶ διαφορῶν εἰδικῶν βάρους. Τό κο-
νιοποιημένον ὀρυκτόν εἰσάγεται, ἐπὶ παραδείγματι, ἐντός στροβί-
λου ἁέρος ἢ ἐκπλύνεται διὰ ρέοντος ὕδατος, ὅποτε γίνεται διαχω-
ρισμός τῶν συστατικῶν ἀναλόγως τοῦ εἰδικοῦ αὐτῶν βάρους.

3. Κατὰ τὴν ἐπιπλευσιν (flotation), τὸ λειοτριβηθέν ὀρυκτόν
ὕφίσταται κατεργασίαν διὰ μίγματος π.χ. ὀρυκτελαίου ("συλλέκτης")
καί ὕδατος, ὑπὸ συνεχῆ καί ἔντονον ἀνάμιξιν διὰ ρεύματος ἀέρος.
Εἰς τὸ μίγμα ἔχει ἐπίσης προστεθῆ μικρά ποσότης οὐσιῶν προκαλου-
σῶν ἀφρόν.

Ἐπὶ τῶν φουαλλίδων τοῦ ἀφροῦ προσκολλῶνται κατὰ προτίμησιν,
ἐν ἧ περισσώτερα ἐκ τῶν μεταλλευμάτων τοῦ ὀρυκτοῦ, ἐνῶ τὰ ὑπό-
λοιπα συστατικά παραμένουν ἐντός τοῦ ὕδατος. Τὰ "ἐπιπλέοντα" με-
ταλλεύματα συλλέγονται μετὰ τοῦ ἐπιφανειακοῦ ἀφροῦ καί οὕτω δια-
χωρίζονται.

Ἡ μέθοδος ἐπιπλεύσεως χρησιμοποιεῖται π.χ. εἰς Λαύριον, διὰ
τόν διαχωρισμόν τοῦ γαληνίτου (PbS) καί τοῦ συμπαρομαρτοῦντος σφα-
λερίτου (ZnS), ἐκ τῶν διαφόρων προσμίξεων (SiO₂, FeS₂, CaCO₃ κλπ).
Διὰ καταλλήλου μάλιστα ρυθμίσεως τῆς ὀξύτητος τοῦ ὕδατος, ἐπιλο-
γῆς "συλλέκτης" καί ἐντάσεως ἀφροῦ, εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῇ
καί διαχωρισμός τοῦ γαληνίτου ἀπό τοῦ σφαλερίτου.

4. Χρησιμοποιοῦνται τέλος μέθοδοι βασιζόμεναι ἐπὶ διαφορῶν
εἰς τὰ σημεῖα τήξεως, εἰς τὰς μαγνητικές καί ἡλεκτρικὰς ιδιότητας
κ.ο.κ.

Χημικαὶ μέθοδοι κατεργασίας ὀρυκτῶν

1. Κατὰ τὴν φρυξίν θειούχων ὀρυκτῶν ταῦτα θερμαίνονται πα-
ρουσίᾳ ἀέρος. Ψευδάργυρος λ.χ. παραλαμβάνεται ἐκ τοῦ σφαλερίτου
διὰ φρύξεως καί ἐν συνεχείᾳ ἀναγωγῆς τοῦ λαμβανομένου ὀξειδίου δι'
ἄνθρακος. Ἡ κατὰ τὴν φρυξίν λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις εἶναι:



Ὁμοίως, ἡ πρώτη χημικὴ βαθμὶς εἰς τὴν ἐκ τοῦ γαληνίτου ἀνά-
ληψιν τοῦ μολύβδου εἶναι ἡ φρυξίς αὐτοῦ:



Ἐπίσης, ὁ ὑδράργυρος ἐξάγεται ἐκ τοῦ ὀρυκτοῦ αὐτοῦ τοῦ κα-
λουμένου κιννάβαρι, HgS, διὰ φρύξεως:



Κατά τήν φρϋξιν παράγεται συνήθως τό όξειδίου τοϋ μετάλλου. Ός όμως καί έκ τών άνωτέρω παραδειγμάτων έμφαίνεται, ύπάρχουν έ-
ξαιρέσεις.

2. Διά τής πυρώσεως ώρισμένων μεταλλευμάτων είναι δυνατόν νά άποβληθῇ έξ αϋτών ύδωρ ή διοξειδίου τοϋ άνθρακος. Κατά τήν πυ-
ρωσιν π.χ. τοϋ σιδηρίτου, FeCO_3 , εκλύεται CO_2 καί παράγεται όξει-
διον τοϋ σιδήρου, τό όποϊον χρησιμοποιείται περαιτέρω εις τήν ύ-
ψικάμινον.

Επίσης διά πυρώσεως καταλλήλων ένώσεων αϋτών, είναι δυ-
νατόν νά ληφθοϋν καθαρά μέταλλα, όπως π.χ.



3. Η συνηθεστέρα μέθοδος έξαγωγῆς τών μετάλλων είναι δι-
'αναγωγῆς τών όξειδίων αϋτών. Κατά τήν παραγωγήν π.χ. τοϋ σι-
δήρου εις τήν ύψικάμινον (Σχ. 23) αί κύριαι άντιδράσεις είναι:



Τό μονοξειδίου τοϋ άνθρακος σχηματίζεται κατά τήν καϋσιν τοϋ
έντός τής ύψικάμινου εύρισκομένου κώκ. Γενικώς ό άνθραξ, λόγω τής
άφθονίας αϋτοϋ καί τής χαμηλῆς του τιμῆς, είναι τό εύρύτερον χρη-
σιμοποιούμενον άναγωγικόν μέσον εις τήν μεταλλουργίαν.

Ενίοτε ως άναγωγικόν χρησιμοποιείται αϋτό τοϋτο τό άρχικόν
όρυκτόν. Κατά μίαν μέθοδον π.χ. έξαγωγῆς τοϋ μολύβδου εκ τοϋ γα-
ληνίτου, μέρος μόνον τοϋ θειούχου μεταλλεύματος μετατρέπεται εις
 PbO καί PbSO_4 διά φρύξεως, έν συνεχείᾳ δέ άνυψοϋται ή θερμοκρα-
σία καί αϋτός οϋτος ό άπομείνας γαληνίτης δρᾷ ως άναγωγικόν:



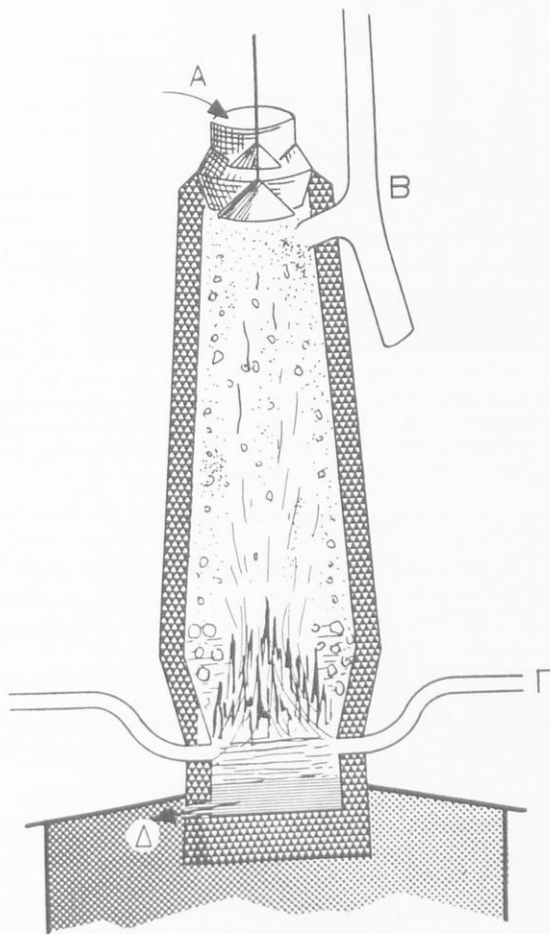
Άλλοι άναγωγικοί παράγοντες χρησιμοποιούμενοι εις τήν μεταλλურ-
γίαν είναι τό Ca , Al κ.λ.π.:



Ετερον, κάπως πολυπλοκώτερον, παράδειγμα αναλήψεως μετάλλου
δι'αναγωγῆς παρέχει ή μεταλλουργία τοϋ τιτανίου. Τό τιτάνιον έξ-
άγεται εκ τοϋ TiO_2 (ρουτίλιον, βρουκίτης, άνατάσης) κατόπιν κα-
τεργασίας διά χλωρίου καί άνθρακος, όποτε σχηματίζεται TiCl_4 , τό
όποϊον έν συνεχείᾳ άνάγεται διά μαγνησίου ή νατρίου (μέθοδος
Kroll):



Ἀπ' εὐθείας δι' ἄνθρακος ἀναγωγή τοῦ TiO_2 πρὸς μεταλλικὸν Ti δὲν εἶναι δυνατὴ, διότι σχηματίζεται σταθερὰ ἀνθρακοῦχος ἔνωση.



Σχ. 23. Σχηματική παράσταση ὑψικαμίνου. Α. Τροφοδοτῆσις διὰ μεταλλεύματος καὶ κώκ, Β. Ἀπαγωγή ἀερίων, Γ. Εἰσαγωγή θερμοῦ ἀέρος, Δ. Ἐξαγωγή τοῦ τήγματος τοῦ σιδήρου.

4. Τά εύγενη μέταλλα Ag καί Au εἶναι δυνατόν νά ληφθοῦν δι' ἐκχυλίσσεως εἰς ρεῦμα ἀέρος, ὑπό μορφήν συμπλόκων:



5. Εἰς τὰς χημικάς μεθόδους δύνανται τέλος νά ὑπαχθοῦν καί αἱ ἠλεκτροχημικά μέθοδοι. Πλήθος μετάλλων, ὅπως τὰ ἀλκάλια, αἱ ἀλκαλικαί γαῖαι, τό ἀργίλλιον κ.λ.π., λαμβάνονται δι' ἠλεκτροχημικῶν μεθόδων. Ἡλεκτροχημικά μέθοδοι χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης διὰ τόν περαιτέρω καθαρισμόν μετάλλων, λαμβανομένων δι' ἀπλῶν χημικῶν μεθόδων ἢ καί ἠλεκτροχημικῶς.

Ἀπτόν παράδειγμα συνδυασμοῦ τῶν διαφόρων μεθόδων ἀποτελεῖ ἡ μεταλλουργία τοῦ ἀργιλίου. Ἐπειδή, ἐπὶ πλέον, ἡ ἐξαγωγή τοῦ ἀργιλίου ἐκ βωξίτου παρουσιάζει ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον διὰ τήν Ἑλλάδα, δίδεται κατωτέρω μία κάπως λεπτομερεστέρα σύνοψις τῆς τηρουμένης συνήθως διαδικασίας.

Ὁ βωξίτης εἶναι μῖγμα ἐνυδρῶν ὀξειδίων τοῦ Al καί τοῦ Fe, περιέχον SiO_2 , TiO_2 καί γαϊώδεις προσμίξεις. Διὰ τήν ἐξαγωγήν τοῦ ἀργιλίου πρέπει νά ληφθῇ καθαρὸν Al_2O_3 , ἐν συνεχείᾳ δέ τοῦτο νά μετατραπῇ εἰς μέταλλον. Πρὸς τούτοις καί ἀφοῦ ὑπόστῃ προκαταρκτικὴν ἐπεξεργασίαν διὰ φυσικῶν μεθόδων, ὁ βωξίτης τοποθετεῖται ἐντός αὐτοκλειστών, ὅπου θερμαίνεται μετὰ διαλύματος NaOH εἰς τοὺς 160°C περίπου, ὑπὸ πίεσιν 5-6 ἀτμοσφαιρῶν:



Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας, τὰ ὀξείδια τοῦ σιδήρου καί τιτανίου, ὡς καί αἱ γαϊώδεις προσμίξεις, παραμένουν ἀδιάλυτοι καί ἀπομακρύνονται. Τό SiO_2 μετατρέπεται εἰς SiO_3^{2-} :



καί ἐν συνεχείᾳ καταβυθίζεται δι' ἀσβέστου καί ἀπομακρύνεται ὡς CaSiO_3 :

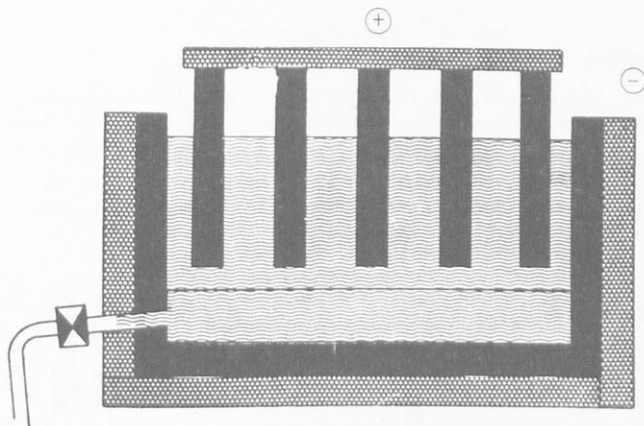


Δι' ὕδρολύσεως κατόπιν τοῦ AlO_2^- λαμβάνεται $\text{Al}(\text{OH})_3$, τό ὅποτον πυρρῶμενον δίδει καί πάλιν Al_2O_3 , πολὺ καθαρώτερον ὅμως τοῦ ἀρχικοῦ:



Ἐκ τοῦ οὕτω καθαρισθέντος Al_2O_3 (ἀλουμίνας) λαμβάνεται πλέον τό Al κατόπιν ἠλεκτρολύσεως ἐντός τετηγμένου κρυσταλλοῦ, Na_3AlF_6

δι' ηλεκτροδίων ἐξ ἄνθρακος (Σχ. 24). Ἡ ηλεκτρόλυσις ἀντιστοι -
χεῖ τελικῶς πρὸς τὴν ἀντίδρασιν:



Σχ. 24. Σχηματική παράσταση ηλεκτρολυτικής παρασκευῆς ἀργιλίου ἐξ ἀλουμίνας. Τό παραγόμενον εἰς τετηκυῖαν κατάστασιν ἀργίλλιον ἐκρέει ἐκ τῆς ὀπῆς παρὰ τὸν πυθμένα.

Τό κατὰ τὰ ἀνωτέρω λαμβανόμενον ἀργίλλιον περιέχει 1% πε -
ρίπου ξένας προσμίξεις (Fe, Cu, Al_2O_3 , SiO_2 κ.λ.π.), καθαρίζε -
ται δέ περαιτέρω διὰ νέας ηλεκτρολύσεις.

Πειράματα

Ἀντικειμενικός σκοπὸς τῶν κατωτέρω πειραμάτων εἶναι ἡ ἀπομί -
μησις εἰς τὸ ἐργαστήριον μερικῶν ἐκ τῶν σπουδαιότερων μεθόδων τῆς
μεταλλουργίας. Ἡ ἀπομίμησις βεβαίως εἶναι κατ' ἀνάγκην ἐξιδανί -
κευμένη καὶ ἀπλοποιημένη.

Α. Ἐπίπλευσις

1. Τό κυριώτερον μετάλλευμα τοῦ ἀντιμονίου εἶναι ὁ ἀντιμο -
νίτης (Sb_2S_3), ἀνευρίσκεται δέ ἀναμεμιγμένον μετὰ SiO_2 , γαιωδῶν
προσμίξεων κ.λ.π. Ἀπομάκρυνσις μέρους τῶν προσμίξεων αὐτῶν εἴ -
ναι δυνατόν νά γίνη δι' ἐπίπλευσως.

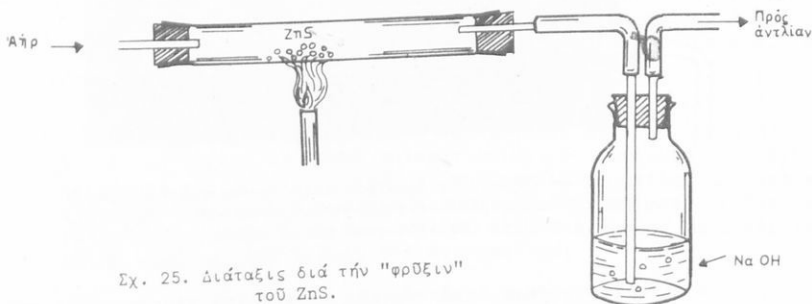
2. Διὰ τὴν ἐργαστηριακὴν ἀπομίμησιν τῆς μεθόδου λειοτριβοῦν -
ται καλῶς 1 g Sb_2S_3 καὶ 5 g SiO_2 . Προστίθενται ἐν συνεχείᾳ 20 ml
ὕδατος καὶ συνεχίζεται ἡ λειοτρίβησις. Μεταφέρεται τὸ μῆγμα εἰς

δοκιμαστικόν σωλήνα καί ἀφίεται, μέχρις ὅτου καθιζήσῃ. Προστίθενται τότε δέκα σταγόνες μίγματος λινελαίου καί τερεβινθελαίου 1:3 κατ' ὄγκον, ἀναταράσσεται καί ἀφίεται τό μίγμα ἐν ἡρεμίᾳ, μέχρις ὅτου καί πάλιν καθιζήσῃ.

Β. Φρῦξις

1. Ἡ εὐκολία, μέ τήν ὁποίαν ἐξάγεται ὁ ψευδάργυρος, εἶναι ἴσως ὁ λόγος, διὰ τόν ὅποτον οὗτος εἶναι γνωστός ἀπό ἀρχαιοτάτων χρόνων, μολονότι δέν εἶναι ἐκ τῶν πλέον διαδεδομένων στοιχείων.

2. Δυνάμεθα νά μιμηθῶμεν τήν διά φρύξεως ὀξειδωσιν τοῦ σφαλερίτου χρησιμοποιοῦντες τήν ἀπλὴν συσκευήν τοῦ Σχ. 25.



Ποσότης 5 g ZnS τοποθετεῖται εἰς τόν ὀριζόντιον σωλήνα καύσεως καί πυροῦται ἐλαφρῶς. Ταυτοχρόνως, τό ἕτερον ἄκρον τῆς συσκευῆς συνδέεται πρὸς ὑδραντλίαν, ἥ ὁποία προκαλεῖ συνεχῆ ροήν αἰρός ὑπεράνω τοῦ πυρουμένου ZnS.

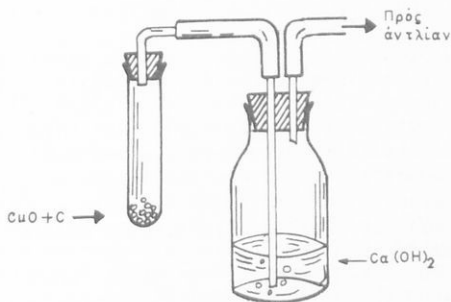
3. Πρὸς διαπίστωσιν ὅτι ὄντως σχηματίζεται κατὰ τήν ἀντίδρασιν SO_2 , παρεμβάλλεται μεταξὺ σωλήνος καύσεως καί ὑδραντλίας πλυντρίς περιέχουσα διάλυμα NaOH 0,1 M καί δύο σταγόνες διαλύματος δεικτοῦ φαινολοφθαλεΐνης.

Γ. Ἀναγωγή ὀξειδίου

1. Ἀνάληψις τοῦ χαλκοῦ ἐκ τοῦ ὀξειδίου του γίνεται κατόπιν ἀναγωγῆς δι' ἄνθρακος, συμφώνως πρὸς τήν ἀντίδρασιν:



2. 'Εντός της συσκευής του Σχ. 26 τοποθετούνται 1 g κόνεως CuO 0,5 g κόνεως ξυλάνθρακος. Αί δύο ούσαι άναμινγούνται καλώς καί πυροϋνται ίσχυρως.



Σχ. 26. Διάταξις διά τήν άναγωγήν του CuO .

3. Προς έπιβεβαίωσιν ότι σχηματίζεται πράγματι CO_2 , τό έκ της άντιδράσεως παραγόμενον άέριον διαβιβάζεται μέσφ διαλύματος ύδροξειδίου του άσβεστίου, όποτε σχηματίζεται δυσδιάλυτον άνθρακικό άσβέστιον:



'Η άνίχνευσις δύναται νά γίνη καί διά καταβυθίσεως BaCO_3 .

4. Προς άπομάκρυνσιν της περισεείας του άνθρακος έκ του έντός του δοκιμαστικού σωλήνος παραχθέντος μεταλλικού χαλκού γίνε-ται έκπλυσις δι' ύδατος.

Ερωτήσεις

1. Περιγράψατε λεπτομερως τάς παρατηρήσεις σας κατά τά πειράματα Α, Β καί Γ.

2. Ποία ιδιότης του SO_2 έχρησιμοποιηθή προς άνίχνευσίν του; Είναι ό χρησιμοποιηθείς τρόπος άνιχνεύσεως χαρακτηριστικός διά τό SO_2 ; Θά ήτο δυνατόν νά χρησιμοποιηθ ή παρομοία μέθοδος διά τό CO_2 ;

Προβλήματα

1. Αναφέρατε πέντε περιπτώσεις μετάλλων, πλήν των μνημονευθέντων είς τήν παρούσαν Άσκησιν, τά όποια λαμβάνονται έκ των



όξειδίων αὐτῶν δι' ἀναγωγῆς. Παραθέσατε τὰς ἀντιστοίχους χημικὰς ἐξισώσεις.

2. Περιγράψατε λεπτομερῶς (εἰς δύο περίπου σελίδας) τὴν βιομηχανικὴν μέθοδον παρασκευῆς ἐνὸς ἐκ τῶν ἀλκαλίων.

3. Πλὴν τῆς χρησιμοποιήσεώς του πρὸς παρασκευὴν τοῦ ἀργιλίου, ὁ βωξίτης χρησιμοποιεῖται ἐπίσης διὰ τὴν παρασκευὴν χλωριούχου ἀργιλίου. Ἀπὸ τοῦ 1940 καὶ ἐντεῦθεν ἡ ἐμπορικὴ ζήτησις τοῦ $AlCl_3$ αὐξάνεται συνεχῶς. Εἰς ἐκ τῶν λόγων τῆς ἡυξημένης ζητήσεως εἶναι ὅτι τὸ $AlCl_3$ χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς καταλύτης, π.χ. διὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ συνθετικοῦ ἐλαστικοῦ, ὠρισμένων συστατικῶν τῆς βενζίνης ἀεροπλάνων κ.λ.π.

Ἡ παρασκευὴ τοῦ $AlCl_3$ ἐκ τοῦ βωξίτου δύναται νὰ βασισθῇ ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως:



Ὑπολογίσατε τὸ ποσὸν τῶν ἀπαιτουμένων πρώτων ὑλῶν διὰ τὴν παρασκευὴν ἐνὸς τόννου καθαροῦ $AlCl_3$. Ἡ περιεκτικότης τοῦ βωξίτου εἰς Al_2O_3 νὰ ληφθῇ ὡς 58% καὶ ἡ καθαρότης τοῦ ἀνθρακος 90%.

4. Ἡ Ἐποχὴ τοῦ Χαλκοῦ προηγεῖται τῆς Ἐποχῆς τοῦ Σιδήρου. Ἀργίλλιον ἤρχισε χρησιμοποιούμενον εὐρέως μόνον κατὰ τὸν 20^{ον} αἰῶνα μ.Χ.

Δώσατε "χημικὴν" ἐρμηνείαν τῶν ἱστορικῶν τούτων γεγονότων.

5. Ὑποθέσατε, ὅτι εἰς ἐρμικὸν δάσος ἀνεκαλύψατε ὀρυκτόν, τὸ ὅποῖον ὑποπτεύεσθε ὅτι περιέχει χαλκόν. Πῶς θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐπαληθεύσῃτε τοῦτο, ἄνευ χημικῶν οὐσιῶν καὶ ἐργαστηρίου, χρησιμοποιῶντες ἀπλῶς ὑπάρχοντα εἰς τὸ δάσος ὕλικά; Περιγράψατε λεπτομερῶς τὸν τρόπον, κατὰ τὸν ὅποῖον θὰ ἐργασθῇτε, δίδοντες καὶ τὰς ἀναγκαίαις ἐπεξηγήσεις.

6. Ἡ αὔξησις τῆς ζητήσεως μεταλλικοῦ Τιτανίου ὀφείλεται ἐν μέρει εἰς τὴν χρησιμοποίησίν του πρὸς κατασκευὴν ἐλαφρῶν κραμάτων διὰ πυραύλους καὶ ὑπερηχητικὰ ἀεροπλάνα.

Τὸ κατὰ τὴν μέθοδον Kroll σχηματιζόμενον $TiCl_4$ εἶναι ὑγρὸν ἄχρουν, ζέον εἰς τοὺς 136°C, καθαρίζεται δὲ διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως. Ἡ ἀναγωγή πρὸς μέταλλον γίνεται συνήθως διὰ τετηγμένου μαγνησίου εἰς ἀτμόσφαιραν ἀργοῦ. Κατ' αὐτὴν, ἐκλύεται ἀρκετὴ θερμότης, ὥστε τὸ μίγμα νὰ διατηρῇται εἰς τοὺς 850°C.

(α) Εἰς ποίαν φυσικὴν κατὰστασιν λαμβάνεται τὸ Ti; Εἰς ποίαν κατὰστασιν εὐρίσκονται αἱ ἄλλαι οὐσίαι κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ $TiCl_4$; (Σημεῖα τήξεως Mg 650°C, $MgCl_2$ 714°C, Ti 1725°C). Διὰ τί, κατὰ τὴν γνώμην σας, ἡ ἀντίδρασις διενεργεῖται εἰς τοὺς 850°C;

(β) Διὰ τί χρησιμοποιεῖται ἀργόν;

(γ) Τό τιτάνιον είναι αρκούτως διαδεδομένον εις τόν στερεόν φλοιόν της Γης (0,6%). Έν τούτοις, είναι άκριβόν. Διατί;

7. Παλαιότερον ό ψευδάργυρος έλαμβάνετο διά θερμάνσεως μίγματος όξειδίου αύτου καί άνθρακος έντός κεράτων τοποθετουμένων όριζοντίως έντός καμίνων. Οί άτμοί του ψευδαργύρου διωχτεύοντο διά ψυκτήρων, ύγροποιούντο καί έκ του τήγματος έλαμβάνετο τελικώς τό στερεόν μέταλλον.

Σήμερον χρησιμοποιούνται κάθετοι κάμινοι, τροφοδοτούμεναι έκ τών άνω διά του όξειδίου του ψευδαργύρου καί προθερμαθέντος κώκ. Οί άτμοί του μετάλλου έξέρχονται έκ της κορυφής της καμίνου. Έάν ύπάρχη πρόσμιξις μολύβδου, συλλέγεται εις τόν πυθμένα. Τά έξερχόμενα έκ της κορυφής άέρια διαβιβάζονται μέσω τετηγμένου μολύβδου, όποτε συμπυκνούνται έκλεκτικώς ό ψευδάργυρος, σχηματιζόμενου "διαλύματος" αύτου εις τόν τετηγμένον μόλυβδον. Κατά τήν ψύξιν του "διαλύματος" αποβάλλεται ό ψευδάργυρος, ό όποιος, ως όλιγώτερον πυκνός του μολύβδου, επιπλέει.

(α) Ποτα, κατά τήν γνώμην σας, τά πλεονεκτήματα της νεωτέρας μεθόδου;

(β) Είναι όρθή ή άποψις, συμφώνως πρός τήν όποιάν ή νεωτέρα μέθοδος διαχωρισμού ψευδαργύρου καί μολύβδου άποτελεεί κλασματικήν άπόσταξιν;

8. Ός πρώτη ύλη διά τήν παρασκευήν μαγνησίου χρησιμοποιείται κυρίως τό όξείδιον αύτου, λαμβανόμενον διά πυρώσεως άνθρακικών όρυκτων (μαγνησίτου, δολομίτου).

Έξαγωγή του μετάλλου έκ του όξειδίου γίνεται σήμερα κατά τούς έξής τρόπους;

(i) Τό όξείδιον άναμιγνύεται μετ' άνθρακος, χλωριούχου νατρίου καί χλωριούχου καλίου καί τήκεται θερμαινόμενον ήλεκτρικώς εις τούς 1200-1400°C. Μέσω του τήγματος διαβιβάζεται χλώριον, τό λαμβανόμενον δέ μίγμα χλωριδίων ήλεκτρολύεται εις τούς 750°C μέ ήλεκτρόδια έκ γραφίτου. Τό κατά τήν ήλεκτρόλυσιν παραγόμενον χλώριον άνακυκλοῦται.

(ii) Τό όξείδιον ανάγεται θερμαινόμενον μετά κράματος σιδήρου-πυριτίου, υπό ήλαττωμένην πίεσιν. Τό σχηματιζόμενον μαγνήσιον άποστάζει, συλλέγεται καί στερεοποιείται, είναι δέ μεγάλης καθαρότητος.

(α) Νά γραφούν αί έξισώσεις όλων τών άνωτέρω περιγραφόμενων άντιδράσεων.

(β) Τά NaCl καί KCl δέν λαμβάνουν μέρος εις τήν άντίδρασιν. Ποιος κατά τήν γνώμην σας, ό ρόλος τούτων;

(γ) Διατί κατά τήν ήλεκτρόλυσιν χρησιμοποιούνται ήλεκτρόδια γραφίτου;

(δ) Ποῖος ὁ λόγος χρησιμοποίησεως κενοῦ κατὰ τὴν χημικὴν παρσκευὴν τοῦ Mg;

(ε) Ποῖα εἶναι συγκριτικῶς τὰ πλεονεκτήματα ἐκατέρας τῶν δύο μεθόδων; Ἐάν τὸ MgO ἐλήφθη ἐκ πυρώσεως δοιομίτου, εἶναι ἀναμεμιγμένον μετὰ CaO. Πῶς δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ τὸ CaO εἰς ἐκατέραν τῶν δύο μεθόδων;

9. Ὁ ἐκ τῆς καμίνου ἀναγωγῆς λαμβανόμενος μόλυβδος περιέχει συνηθῶς ἀντιμόνιον, ἀρσενικόν, βισμούθιον, ἄργυρον, χρυσόν, χαλκόν, ψευδάργυρον καὶ κασσίτερον.

Μία ἐκ τῶν εὐρέως χρησιμοποιουμένων μεθόδων "ἐξευγενισμού" τοῦ μόλυβδου, ἀπαλλαγῆς του δηλαδή ἐκ τῶν ἀνωτέρω προσμίξεων, εἶναι ἡ ἐξῆς:

Τὸ ἀντιμόνιον, τὸ ἀρσενικόν, ὁ κασσίτερος καὶ ὁ ψευδάργυρος ἀπομακρύνονται δι' ὀξειδώσεως, ἐπιτυγχανομένης διὰ θερμάνσεως εἰς τὸν ἀέρα ἢ διὰ διαβιβάσεως τετηγμένου μόλυβδου μέσῳ τετηγμένου ἐπίσης μίγματος NaOH-NaNO₃. Ἐν συνεχείᾳ ὁ τετηγμένος μόλυβδος ἀναταράσσεται μετὰ τετηγμένου ψευδαργύρου, ὅποτε ὁ ἄργυρος καὶ ὁ χρυσός διαλύονται εἰς τὸν ψευδάργυρον. Μικρὰ ποσότης ψευδαργύρου διαλύεται εἰς τὸν μόλυβδον, ἀλλ' ἀπομακρύνεται κατόπιν ὀξειδώσεως διὰ θερμοῦ ἀέρος ἢ χλωρίου.

Τὸ βισμούθιον δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ ἠλεκτρολυτικῶς. Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὁ μετὰ προσμίξεων μόλυβδος χρησιμοποιεῖται ὡς ἄνοδος. Ὡς κἀνόδος χρησιμοποιεῖται καθαρὸς μόλυβδος. Ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται ἄλας μόλυβδου.

(α) Ποῖα προϊόντα σχηματίζουν αἱ προσμίξεις κατὰ τὴν διαβίβασιν μέσῳ τοῦ τήγματος NaOH-NaNO₃;

(β) Ποῖα ἄλατα τοῦ μόλυβδου εἶναι κατάλληλα διὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν;

10. Τὸ σπουδαιότερον μετάλλευμα τοῦ χρωμίου εἶναι ὁ χρωμίτης. Ἐξ αὐτοῦ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἐξαγωγή τοῦ μετάλλου διὰ τῆς μεθόδου τοῦ θερμίτου (ἀναγωγή μέ Al) ἢ ἠλεκτρολυτικῶς. Ἐδοκιμάσθη ἐπίσης καὶ ἡ ἐξῆς μέθοδος: Τὸ μετάλλευμα ὑφίσταται ἐπεξεργασίαν διὰ χλωρίου, ὅποτε σχηματίζεται χλωριοῦχον χρώμιον. Αἱ ὑπάρχουσαι εἰς τὸ μετάλλευμα προσμίξεις σιδήρου καὶ μαγνησίου μετατρέπονται ἐπίσης εἰς τὰς ἀντιστοιχοῦς χλωριοῦχους ἐνώσεις. Ἡ ἀντίδρασις ὁμως διενεργεῖται εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν (900-1000 °C), εἰς τὴν ὁποίαν αἱ σχηματιζόμεναι χλωριοῦχοι ἐνώσεις εὐρίσκονται εἰς τὴν ἀέριον κατὰστασιν, διαχωριζόμεναι εὐκόλως. Μεταλλικόν χρώμιον λαμβάνεται τελικῶς δι' ἀναγωγῆς μέ ἄνθρακα.

(α) Ποῖος ὁ ἐμπειρικός τύπος τοῦ χρωμίτου; Ὑπάρχει χρωμίτης ἐν Ἑλλάδι;

(β) Νὰ γραφοῦν αἱ ἐξισώσεις ὅλων τῶν ἀνωτέρω περιγραφομένων ἀντιδράσεων.

(γ) Νά εύρεθοῦν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας τὰ σημεῖα ζέσεως καί σημεῖα τήξεως τῶν χλωριούχων ἐνώσεων τοῦ χρωμίου, σιδήρου καί μαγνησίου καί νά ἐξηγηθῇ ὁ τρόπος διαχωρισμοῦ των.

11. Τά σημαντικώτερα ὀρυκτά τοῦ γερμανίου εἶναι ὁ γερμανίτης (Cu_3GeS_4) καί ὁ ἀργυροδίτης (Ag_8GeS_6). Τό στοιχεῖον ὅμως ἀπαντᾷται ὡς πρόσμιξις καί εἰς διάφορα ἄλλα ὀρυκτά, λόγῳ δέ τῆς μεγάλης σπουδαιότητός του εἰς τὰ ἡλεκτρονικά, καταβάλλονται προσπάθειαι ἀξιοποιήσεως ὅλων τῶν δυνατῶν "πηγῶν".

Μία ἐκ τῶν ἐν λόγῳ "πηγῶν" εἶναι ὠρισμένοι ὀρυκτοὶ ἄνθρακες, περιέχοντες 20-50g γερμανίου ἀνά τόννον. Ἡ συγκέντρωσις αὕτη εἶναι πολὺ μικρά, εὐρέθη ὅμως, ὅτι κατὰ τὴν καύσιν τοῦ ἄνθρακος τὸ γερμάνιον συσσωρεύεται εἰς τὴν λεγομένην "ἵπταμένην" τέφραν, ἥ ὁποία δύναται νά περιέχῃ μέχρι 1% γερμάνιον. Ἡ "ἵπταμένη" τέφρα εὐρίσκεται εἰς τὰ ἀέρια καύσεως, συλλέγεται δέ διὰ χρησιμοποιοήσεως κυκλῶνων καί ἡλεκτροστατικῶν ἡθμῶν. Διὰ τὴν ἀνάληψιν ἐξ αὐτῆς τοῦ γερμανίου, ὑποβάλλεται αὕτη εἰς κατεργασίαν δι' ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ὅποτε παράγεται GeCl_4 , τὸ ὁποῖον ἀποστάζει.

(α) Εἰς ποίαν ὁμάδα τοῦ περιοδικοῦ πίνακος ἀνήκει τὸ γερμάνιον; Ποῖα ἄλλα στοιχεῖα ἀνήκουν εἰς τὴν ὁμάδα ταύτην;

(β) Νά γραθοῦν αἱ ἐξισώσεις δι' ὅλας τὰς ἀνωτέρω περιγραφομένας ἀντιδράσεις.

Βιβλιογραφία

1. Κ.Γ. Ζέγγελη, "Ἐγχειρίδιον Ἀνοργάνου Χημείας", Ἀθῆναι, 1944
2. Π.Ο. Σακελλαρίδης, "Γενικὴ Χημεία", Ἀθῆναι, 1969.
3. T.L. Brown, "General Chemistry", Merrill, Columbus, Ohio, 1968
4. W.H. Slabaugh and T.D. Parsons, "General Chemistry", Wiley, New York, 1966.

ΜΕΡΙΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τά στοιχεῖα, τά ὅποια γενικῶς κατατάσσονται εἰς τήν κατηγορίαν τῶν μετάλλων, στιλβούμενα ἀποκτοῦν χαρακτηριστικὴν λάμψιν, εἶναι καλοὶ ἀγωγοὶ τοῦ ἡλεκτρισμοῦ καί τῆς θερμότητος καί δύνανται νά διαμορφωθοῦν εἰς ἐλάσματα ἢ σύρματα. Ἀπό χημικῆς ἀπόψεως ἐμφανίζουν ἐπίσης ὠρισμένα κοινά χαρακτηριστικά: δύνανται π.χ. νά ἀντικαταστήσουν τό ὕδρογόνον τῶν ὀξέων, εἶναι ἠλεκτροθετικά καί τά ὀξεῖδιά των ἔχουν βασικὰς ἰδιότητας.

Ὅπως συμβαίνει εἰς ὅλας τὰς ταξινομήσεις τῆς Χημείας, ἡ διαχωριστικὴ γραμμὴ δέν εἶναι σαφής. Ὑπάρχουν στοιχεῖα ἔχοντα σαφῶς μεταλλικὰς ἰδιότητας καί ἄλλα, τά ὅποια εἶναι ἀναμφιβόλως ἀμέταλλα. Ὑπάρχουν ὅμως καί ἐνδιάμεσοι περιπτώσεις, ὅπως π.χ. τοῦ ἀντιμονίου καί βισμούθιου.

Εἰς τόν Πίνακα 3 κατατάσσονται τά πλέον κοινά ἐκ τῶν μετάλλων, κατὰ σειρὰν ἐλαττωμένης ἔναντι τῶν ὀξέων δραστηότητος (ἐκ τῶν ἄνω πρὸς τά κάτω).

Κράματα

Ὀλίγα μόνον ἐκ τῶν μετάλλων χρησιμοποιοῦνται ἁμιγῇ. Ὡς ἐπὶ τό πλεῖστον, δύο ἢ περισσότερα ἐξ αὐτῶν συντίθενται καί σχηματίζουν, μετὰ τήν ψύξιν καί πῆξιν, τά ὀνομαζόμενα κ ρ ά μ α τ α.

Κράματα εἶναι δυνατόν νά προκύβουν καί δι' εἰσαγωγῆς εἰς τό μέταλλον μικρᾶς ποσότητος ἀμετάλλου, ὡς λ.χ. ἀνθρακος, πυριτίου ἢ βορίου.

Τά κράματα τοῦ ὕδραργύρου καλοῦνται εἰδικώτερον ἀ μ α λ γ ά μ α τ α.

ΠΙΝΑΞ 3

ΣΕΙΡΑ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

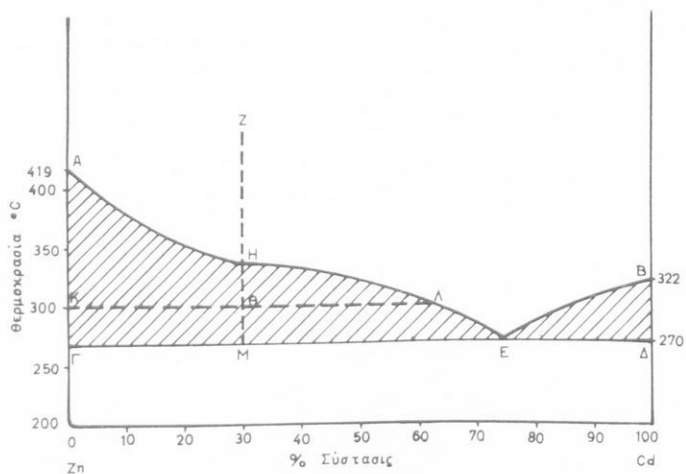
'Αντιδρούν έντόνως μετά τοῦ ὕδατος καί τῶν ὀξέων	K	Τά ὀξειδία εἶναι δυνατόν νά ἀναχθοῦν ἤλεκτρολυτικῶς, ὄχι ὁμως διά H_2 ἢ CO
	Ba	
	Ca	
	Na	
'Αντιδρούν μετά τῶν ὀξέων ἢ ἐν θερμῇ, μετ' ἀτμοῦ ὕδατος	Mg	Τά ὀξειδία εἶναι δυνατόν νά ἀναχθοῦν διά C ἢ Al , ἐν θερμῇ, ὄχι ὁμως διά H_2 ἢ CO
	Al	
	Mn	
	Zn	
	Cr	
	Fe	
Εἶναι ὀλιγώτερον δραστικά ἔναντι τῶν ὀξέων	Cd	Τά ὀξειδία ἀνάγονται διά θερμάνσεως μετά H_2 ἢ CO
	Ni	
	Sn	
	Pb	
'Αντιδρούν μόνον μετά ὀξειδωτικῶν ὀξέων, ὡς HNO_3 καί πυκνοῦ H_2SO_4 , ἄνευ σχηματισμοῦ H_2	H	Τά ὀξειδία ἀνάγονται διά θερμάνσεως μετά H_2 ἢ CO . Δίδουν μέταλλον δι' ἀπλῆς πυρώσεως
	Cu	
	Sb	
	Bi	
'Αντιδρούν μόνον μετά βασιλικοῦ ὕδατος	Hg	
	Ag	
	Au	
	Pt	

Τό μῆγμα τῶν μετάλλων ἐν τετηκυίᾳ καταστάσει εἶναι συνήθως ὁμοιογενές. Τό κατά τήν ψύξιν ὁμως τοῦ τήγματος λαμβανόμενον στερεόν κράμα εἶναι δυνατόν νά ἀποτελῇται ἐκ περισσοτέρων τῆς μιᾶς στερεῶν φάσεων. Μεταξύ μετάλλων μάλιστα ἐχόντων σημαντική διαφοράν "ἤλεκτροθετικότητος", σχηματίζονται ἐνίοτε καί χημικά ἐνώσεις.

Αἱ κατά τήν μεταβολήν τῆς θερμοκρασίας λαμβάνουσαι χώραν μεταβολαί εἰς τά κράματα, συνοψίζονται συνήθως διά τοῦ ἀντιστοίχου διαγράμματος φάσεων. Εἰς τό Σχ. 27 δύν-

δεται ἀπλοῦν παράδειγμα τοιούτου διαγράμματος.

Ἡ γραμμή AEB καλεῖται ὁ ρ ι ο ν ρ ε υ σ τ ῆ ς κα τ α σ τ ᾶ σ ε ω ς (liquidus), ὁ δεῖ δέ τās θερμοκρασίας, εἰς τās ὁποίας ἀρχίζει ἡ στερεοποίησις τμημάτων διαφόρου συστάσεως. Τά ση-



Σχ. 27. Διάγραμμα φάσεων κραμάτων Zn-Cd.

μεῖα A καί B εἶναι τὰ σημεῖα τήξεως τῶν καθαρῶν μετάλλων, Zn καί Cd, ἀντιστοίχως. Εἰς τὰ μίγματα τῶν δύο μετάλλων παρατηρεῖται ταπείνωσις τοῦ σημείου τήξεως, ὅπως καί εἰς τὰ κοινὰ ὑγρά διαλύματα. Εἰς τὴν διαγεγραμμένην περιοχὴν τοῦ σχήματος ὑπάρχει ἰσορροπία μεταξύ ὑγρᾶς καί στερεᾶς καταστάσεως. Εἰς τὸ μῖγμα, ἡ στερεοποίησις, δέν γίνεται εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, ὅπως εἰς τὰ ἀμιγῆ μέταλλα, ἀλλ' ἐντός σχετικῶς εὐρείας περιοχῆς θερμοκρασιῶν. Ἡ γραμμὴ ΓΕΔ, εἰς τὴν ὁποίαν ἔχει τελειώσει ἡ στερεοποίησις, καλεῖται ὁ ρ ι ο ν σ τ ε ρ ε ᾶ ς κα τ α σ τ ᾶ σ ε ω ς (solidus).

Τὸ σημεῖον E, εἰς τὸ ὁποῖον συναντῶνται οἱ δύο κατερχόμενοι κλάδοι τοῦ liquidus, καλεῖται εὐ τ η κ τ ι κ ὄ ν σ η μ ε ῖ ο ν, ἀντιστοιχεῖ δέ πρὸς τὸ πλέον εὐτηκτον κράμα. Παρ' ὅλον ὅμως ὅτι τὸ εὐτηκτικὸν κράμα ἔχει ὠρισμένην θερμοκρασίαν τήξεως καί σταθεράν ἀναλογίαν, δέν εἶναι χημικὴ ἔνωσις, ἀλλὰ μῖγμα.

Ἡ στερεοποίησις ἑνὸς κράματος θὰ ἀρχίσῃ διὰ τῆς ἀποβολῆς τοῦ μετάλλου, τοῦ εὐρισκομένου εἰς ἀναλογίαν μεγαλυτέραν τῆς ἀντιστοιχοῦσης εἰς τὸ εὐτηκτικόν. Ἐστω π.χ. τῆγμα εἰς τὸ σημεῖον Z. Ὁ-

ταν ή θερμοκρασία ἐλαττωθῇ καί φθάσῃ εἰς τό σημεῖον Η, ἄρχεται ή στερεοποίησης. Λόγῳ τῆς ἀποβολῆς ψευδαργύρου, τό ἀπομένον τήγμα καθίσταται πτωχότερον εἰς ψευδάργυρον. Ἡ σύστασις τοῦ τήγματος εἰς θερμοκρασίαν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τό σημεῖον Θ ἐντός τῆς διαγεγραμμένης περιοχῆς, εἶναι ή τοῦ σημείου Λ. Ὁ λόγος τῆς ποσότητος τήγματος πρὸς τήν ποσότητα ἀποβληθέντος ψευδαργύρου δίδεται ὑπὸ τῆς καλουμένης $\sigma \chi \acute{\epsilon} \sigma \epsilon \omega \varsigma \mu \omicron \chi \lambda \omicron \upsilon$, εἶναι δηλαδή ἴσος πρὸς τόν λόγον τῶν μηκῶν ΘΚ πρὸς ΘΛ:

$$\frac{\text{Τήγμα}}{\text{Ψευδάργυρος}} = \frac{\Theta\text{Κ}}{\Theta\text{Λ}}$$

Όταν ή θερμοκρασία φθάσῃ τήν θερμοκρασίαν τοῦ εὐτηκτικοῦ σημείου (σημεῖον Μ), θά ἔχῃ ἀποβληθῇ ἀρκετός ψευδάργυρος, ὥστε τό ἀπομένον τήγμα νά ἔχῃ τήν εὐτηκτικήν ἀναλογίαν. Εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην θά γίνῃ πλέον καί ή στερεοποίησης τοῦ ἀπομεινάντος εὐτηκτικοῦ μίγματος, τό ὁποῖον θά περιβάλῃ τούς ἤδη σχηματισθέντας μικροκρυστάλλους ψευδαργύρου.

Διά σημεῖον δεξιὰ τοῦ εὐτηκτικοῦ, τά συμβαίνοντα εἶναι ἀνάλογα, μέ τήν διαφοράν ὅτι ἀποβάλλεται ἀρχικῶς κάδιμιον ἀντί ψευδαργύρου.

Πειράματα

Α. Ἀντίδρασις μετάλλων μεθ' ὕδατος καί ἀραιῶν ὀξέων

1. Ὡς καί ἐκ τοῦ πίνακος 3 ἐμφαίνεται, τό ἀργίλλιον εἶναι ἐκ τῶν πλέον δραστικῶν μετάλλων. Τό κανονικόν του δυναμικόν ἀθαιγῶγῆς (βλ. Ἀσκησιν 23) εἶναι -1,66 V. Κατά τήν ὀξειδωσίν του ὁμῶς σχηματίζεται ἐπιφανειακόν στρώμα Al_2O_3 , τό ὁποῖον προστατεύει τό μέταλλον ἐκ περαιτέρω προσβολῆς.

Διά νά ἐπιδειχθῇ συνεπῶς ή δραστικότης τοῦ ἀργιλλίου πρέπει νά ἀπομακρυνθῇ τό προστατευτικόν στρώμα τοῦ ὀξειδίου, πρᾶγμα τό ὁποῖον εἶναι δυνατόν νά ἐπιτευχθῇ διά σχηματισμοῦ ἀμαλλάματος. Πρὸς τοῦτο, τεμάχια λεπτοῦ φύλλου ἀργιλλίου $2 \times 2 \text{ cm}$ περίπου τοποθετοῦνται ἐντός ποτηρίου ζέσεως περιέχοντος περί τά 30 ml κεκορεσμένου διαλύματος HgNO_3 . Τό μῖγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμοῦ, ὑπὸ ἔντονον ἀνάδευσιν.

2. Τό σχηματισθέν ἀμάλλαμα ἀργιλλίου ἐκπλύνεται διά ψυχροῦ ὕδατος καί τοποθετεῖται ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλῆνος περιέχοντος ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Τό ἀμάλλαμα θά ἀντιδράσῃ βραδέως μετά τοῦ ψυχροῦ ὕδατος, ή ἀντίδρασις δέ ἐπιταχύνεται διά θερμάνσεως εἰς ὑδρόλουτρον. Τό ἐκλυόμενον H_2 δύναται νά συλλεχθῇ δι' ἐκτοπίσεως ὕδατος (Σχ. 28).

Ὁ χειρισμός τοῦ Al-Hg πρέπει νά γίνῃ διά λαβίδων, διότι εἶναι ἐνδεχόμενον νά προκληθοῦν ἐγκαύματα.



Σχ. 28. Συλλογή H_2 δι' ἐκτοπίσεως ὕδατος.

3. Μικρά ποσότης ρινισμάτων ἢ κόνεως ψευδαργύρου τοποθετεῖται ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος, προστίθενται 3ml διαλύματος HCl 1M καί συλλέγεται τό ἐκλυόμενον ἀέριον.

Τό πείραμα ἐπαναλαμβάνεται μέ χαλκόν, σίδηρον, καί $Al-Hg$. Ἀντί τοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος θά ἦτο δυνατόν νά χρησιμοποιηθῇ θεικόν ὀξύ.

Β. Ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως

1. Παρασκευάζονται διαλύματα 0,1M ἐκ τῶν κάτωθι ἀλάτων:

- (α) $MnSO_4$
- (β) $Cr_2(SO_4)_3$
- (γ) $CdCl_2$
- (δ) $NiSO_4$
- (ε) $Pb(C_2H_3O_2)_2$
- (στ) $AgNO_3$

Τοποθετοῦνται ἐν συνεχείᾳ 5ml ἐκ τοῦ πρὸς δοκιμὴν διαλύματος ἐντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος καί ἐμβαπτίζονται διαδοχικῶς ἐντός αὐτοῦ:

- (α') Τό κατά τά ἀνωτέρω παρασκευασθέν ἀμάλαμα ἀργιλλίου
- (β') Ἐλασμα ψευδαργύρου.
- (γ') Ἐλασμα σιδήρου.
- (δ') Ἐλασμα χαλκοῦ.

Γ. Βασικαὶ ιδιότητες τῶν ὀξειδίων τῶν μετάλλων

1. Ὡς τυπικόν μέταλλον δύναται νά ληφθῇ τό μαγνήσιον καί

νά έλεγχθοῦν αἱ ιδιότητες ὀξέος-βάσεως τοῦ ὀξειδίου αὐτοῦ ὡς ἐξῆς:

Ταινία μαγνησίου μήκους 2-3cm τοποθετεῖται ἐντός χωνευτηρίου, τό ὅποτον ἐν συνεχείᾳ καλύπτεται καί πυροῦται ἐντόνως.

2. Μέρος τοῦ ἐκ τῆς πυρώσεως προϊόντος ἀναμειγνύεται μέ ὀλίγον ὕδωρ καί διά χάρτου ἡλιοτροπίου ἐλέγχεται ἡ ὀξύτης.

Τό ὑπόλοιπον προϊόν χρησιμοποιεῖται διά νά ἐλεγχθῇ ἡ διαλυτότης αὐτοῦ εἰς 1M NaOH καί 1M HCl.

Ἑρωτήσεις

1. Ὑποδείξατε ἀπλοῦν τρόπον ἀνιχνεύσεως τοῦ H_2 (πειράματα Α).

2. Ποῖον ἐκ τῶν δύο εἶναι, κατά τήν γνώμην σας, δραστικώτερον: τό ἀλάγαμα ἀργιλίου ἢ τό καθαρόν μέταλλον (ἀνευ ἐπι-καλύψεως ἐξ ὀξειδίου);

3. Ἐάν εἰς τό πείραμα Α ἐχρησιμοποιεῖτο ἀραιόν νιτρικόν ὀξύ, ποῖαι διαφοραί θά παρετηροῦντο; Δώσατε παραδείγματα.

4. Γράψατε ὅλας τάς ἀντιδράσεις μεταξύ ἰόντων, τάς λαμβανούσας χώραν κατά τά ἀνωτέρω περιγραφόμενα πειράματα.

5. Περιγράψατε τάς παρατηρήσεις σας κατά τήν ἐκτέλεσιν τῶν πειραμάτων, βάσει δέ τούτων κατατάξατε τά μέταλλα κατά σειράν δραστικότητος. Συγκρίνατε πρός τόν πίνακα 3.

Προβλήματα

1. Ποῖον ἐκ τῶν μετάλλων Zn, Fe, Cu, Al, Sb, ὅταν καί εἰς ὀξυγόνον, ἐκλύει περισσοτέραν θερμότητα;

2. Ποῖον ἐκ τῶν μετάλλων Pb, Cr, Na, Mn, Ca θά ἀποβληθῇ, ὅταν ἔλασμα νικελίου ἐμβαπτισθῇ εἰς διάλυμα περιέχον $Pb(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3$, $NaNO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$;

3. Τό στρώμα ὀξειδίου τοῦ ἀργιλίου, τό ὅποτον σχηματίζεται, ὅταν τό μέταλλον ἐκτεθῇ εἰς τόν ἀέρα, εἶναι συμπαγές καί λεπτόν. Δύναται ὅμως νά καταστῇ παχύτερον, πορῶδες καί ἐπιδεκτικόν βαφῆς δι' ἀνοδικῆς ὀξειδώσεως. Πρός τοῦτο, τό ἀργίλιον καθάριζεται διά τετραχλωράνθρακος, πρός ἀπομάκρυνσιν τυχόν ὑπάρχοντος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας του λίπους. Ἐν συνεχείᾳ ὑποβάλλεται εἰς ἀνοδικήν ὀξείδωσιν, χρησιμοποιούμενον ὡς ἄνοδος εἰς ἠλεκτρολυτικόν στοιχεῖον (ὡς κάθοδος χρησιμοποιεῖται μόλυβδος). Μετά τήν ὀξείδωσιν, ἐκπλύνεται, θερμαίνεται ἐντός καταλλήλου χρώμα -

τος, εκπλύνεται διά ψυχροῦ ὕδατος καί τελικῶς ἐμβαπτίζεται εἰς ζέον ὕδωρ, πρὸς σταθεροποίησιν τῆς βαφῆς.

(α) Κατὰ ποῖον τρόπον θά ἦτο δυνατόν νά καταστραφῇ τό στρῶμα τοῦ προστατευτικοῦ ὀξειδίου ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἀργιλλίου;

(β) Διατί τῆς βαφῆς προηγείται ἀνοδική ὀξειδωσις; Ποῖος ὁ λόγος ἀπομακρύνσεως τοῦ λίπους;

4. Ὑποδείξατε ἀπλᾶ πειράματα διά νά ἀποδειχθῇ, ὅτι ὁ βροῦνζος εἶναι κράμα χαλκοῦ καί κασσιτέρου.

5. Ἀμάλαμα τετραμεθυλαμμωνίου δύναται νά παρασκευασθῇ δι' ἠλεκτρολύσεως διαλύματος χλωριούχου τετραμεθυλαμμωνίου εἰς ἀπόλυτον ἀλκοόλην. Κατὰ τήν ἠλεκτρολύσιν τό διάλυμα ψύχεται εἰς τοὺς -15°C , διά μίγματος στερεοῦ CO_2 καί ἀκετόνης. Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται ἄργυρος, ὡς κάθοδος καθαρὸς ὑδράργυρος. Τό στερεόν ἀμάλαμα διαχωρίζεται ἐκ τῆς περισσεύας ὑδραργύρου καί διατηρεῖται εἰς τοὺς -78°C .

(α) Μέ τὰ ἀμαλγάματα ποίων στοιχείων θά ἡδύνατο νά παρομοιασθῇ τό ἀμάλαμα τετραμεθυλαμμωνίου; Κατὰ ποῖον τρόπον νομίζετε, ὅτι τό ἀμάλαμα τοῦτο ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ὕδατος;

(β) Ποῖον ψυκτικόν δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διά τήν διατήρησιν τοῦ ἀμαλγάματος;

6. Ἐσχεδιάσθη προσφάτως νέου τύπου ἠλεκτρικόν στοιχεῖον, βασισμένον ἐπὶ τῆς τάσεως τῶν μετάλλων νά σχηματίζουν κράματα. Ἡ ἄνοδος ἀποτελεῖται ἐκ τετηγμένου νατρίου, ἡ κάθοδος ἐκ τετηγμένου κασσιτέρου καί ὡς ἠλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται εὐτηκτικόν μίγμα ἰωδιούχου νατρίου καί χλωριούχου νατρίου.

Κατὰ τήν ἐκκένωσιν τοῦ στοιχείου, ἰόντα νατρίου κινοῦνται πρὸς τήν κάθοδον, ἔνθα σχηματίζεται κράμα νατρίου-κασσιτέρου. Διά τήν φόρτισιν, τό κράμα ἀποσυντίθεται θερμικῶς, δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

(α) Διατί χρησιμοποιεῖται εὐτηκτικόν μίγμα;

(β) Ποία μορφή ἐνεργείας μετατρέπεται τελικῶς εἰς ἠλεκτρικήν; Εἰς τί διαφέρει ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ταύτης τό στοιχεῖον ἀπὸ τὰ συνήθη στοιχεῖα μέ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν;

(γ) Ποτὰ ὑλικά θά ἦσαν κατάλληλα διά τήν κατασκευὴν τοῦ δοχείου τοῦ στοιχείου καί διατί;

Βιβλιογραφία

1. L. Pauling, "General Chemistry", Freeman, San Francisco, 1953.

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΑΛΑΤΩΝ ΕΙΣ ΥΔΩΡ

Ἡ διαλυτότης συνήθως ἐκφράζεται εἰς γραμμάρια οὐσίας, τὰ ὁποῖα, διαλυόμενα εἰς 100 γραμμάρια διαλύτου, δίδουν κεκορεσμένον διάλυμα.

Εἰς τὰ κεκορεσμένα διαλύματα ἔχει ἀποκατασταθῇ ἰσορροπία μεταξὺ μὴ διαλυθείσης καὶ διαλυθείσης οὐσίας:

$$(μὴ \text{ διαλυθεῖσα οὐσία}) \rightleftharpoons (\text{διαλυθεῖσα οὐσία}) \quad (1)$$

Ὅπως δὲ καὶ διὰ τὴν καθαρῶς χημικὴν ἰσορροπίαν (βλ. Ἄσκη - σιν 15), ἰσχύει ἡ Ἀρχὴ τοῦ LeChâtelier, συμφώνως πρὸς τὴν ὁποίαν:

Ὅταν μεταβληθῇ εἰς ἑκ τῶν παραγόντων τῶν καθοριζόντων τὴν ἰσορροπίαν ἐνὸς συστήματος (π.χ. ἡ θερμοκρασία, πῦεςις ἢ συγκέντρωσις), ἡ ἰσορροπία μετατοπίζεται κατὰ τὸν πόν τείνοντα νὰ ἐξουδετερώσῃ τὴν μεταβολὴν ταύτην.

Ἐάν κατὰ τὴν διάλυσιν τῆς οὐσίας ἐντὸς τοῦ διαλύτου ἐκλύεται θερμότης, αὕξησις τῆς θερμοκρασίας θά ὠθήσῃ τὴν ἰσορροπίαν (1) πρὸς τὰ ἀριστερά. Οὕτω ἐκλύεται ὀλιγωτέρα θερμότης καὶ τρόπον τινὰ ἀντισταθμίζεται ἡ προκληθεῖσα αὕξησις τῆς θερμοκρασίας. Αὕξησις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ δηλαδή εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος.

Ἐάν κατὰ τὴν διάλυσιν ἀπορροφῇται θερμότης, αὕξησις τῆς θερμοκρασίας θά προκαλέσῃ μετατόπισιν τῆς ἰσορροπίας (1) πρὸς τὰ δεξιὰ, θά προκαλέσῃ δηλαδή αὕξησιν τῆς διαλυτότητος.

Τό ἅλας π.χ. KNO_3 ἀπορροφεῖ θερμότητα κατὰ τὴν διάλυσίν του εἰς ὕδωρ, συνεπῶς αὕξησις τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει τὴν διαλυτότητα του. Ἀντιθέτως, τό ἅλας $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, διαλυόμενον εἰς τό ὕδωρ,

έκλυει θερμότητα καί κατά συνέπειαν ή διαλυτότης του έλαττοῦται αύξανόμενης τής θερμοκρασίας.

Είς τό πρώτον έκ τών κατωτέρω πειραμάτων, αντί νά μετρώμεν τήν σύστασιν τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος συναρτήσῃ τής θερμοκρασίας, μετροῦμεν τήν θερμοκρασίαν, εἰς τήν ὁποίαν κορεννυται διάλυμα ὠρισμένης συστάσεως, τήν καλουμένην *θερμοκρασία κορεσμοῦ*. Μεταβάλλοντες τήν ἀρχικήν σύστασιν τοῦ διαλύματος μεταβάλλομεν καί τήν θερμοκρασίαν κορεσμοῦ, λαμβάνομεν δέ οὕτω τήν διαλυτότητα συναρτήσῃ τής θερμοκρασίας.

Τρόποι έκφράσεως συγκεντρώσεων

• Συμφώνως πρὸς τὰ ἀνωτέρω, διαλυτότης μιᾶς οὐσίας εἶναι ή συγκέντρωσις τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος αὐτῆς, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν. Εἶναι συνεπῶς προφανές, ὅτι δύναται νά ἐκφρασθῇ ὅχι μόνον εἰς γραμμάρια ἀνά 100 γραμμάρια διαλύτου, ἀλλά καθ'οἷονδήποτε έκ τών συνηθῶν τρόπων έκφράσεως τῆς συγκεντρώσεως. θεωρεῖται λοιπόν σκόπιμον νά συνοψισθοῦν καί ἐνταῦθα οἱ ἐν λόγω τρόποι:

Συγκέντρωσις ἐπὶ τοῖς ἑκατόν κατὰ βάρος: Γραμμάρια διαλελυμένης οὐσίας εἰς 100 γραμμάρια διαλύματος.

Συγκέντρωσις ἐπὶ τοῖς ἑκατόν κατὰ βάρος πρὸς ὄγκον Γραμμάρια διαλελυμένης οὐσίας εἰς 100 κυβικά ἑκατοστά διαλύματος.

Μοριακή συγκέντρωσις (molarity, *M*): Ἀριθμός διαλελυμένων • γραμμομορίων εἰς ἓν λίτρον διαλύματος.

Τυπική συγκέντρωσις (formality, *F*). Εἰς περιπτώσεις, ὡς τοῦ χλωριούχου νατρίου, δέν ὑπάρχουν μόρια εἰς τό διάλυμα, ἀλλά χωριστά ἰόντα Na^+ καί Cl^- . Τυπικόν βάρος εἶναι γενικῶς τό ἄθροισμα τῶν ἀτομικῶν βαρῶν εἰς δεδομένον τύπον, ἔστω καί ἐάν ὁ τύπος οὗτος δέν ἀνταποκρίνεται πρὸς τήν μορφήν, ὑπὸ τήν ὁποίαν εὐρίσκεται ή οὐσία εἰς τό διάλυμα (π.χ. NaCl διὰ τό χλωριούχον νάτριον). Ἡ τυπική συγκέντρωσις εἶναι παρομοία πρὸς τήν μοριακὴν χρησιμοποιεῖται ὅμως τό τυπικόν ἀντὶ τοῦ μοριακοῦ βάρους.

Μοριακή συγκέντρωσις κατὰ βάρος διαλυτικοῦ μέσου (molality, *m*) Ἀριθμός διαλελυμένων γραμμομορίων εἰς 1000 γραμμάρια διαλύτου.

Κανονιοῖδης (normality, *N*): Ἀριθμός διαλελυμένων γραμμοῖσοδυνάμων εἰς ἓν λίτρον διαλύματος.

Γραμμομοριακόν κλάσμα: Ὁ λόγος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν γραμμομορίων ἑνὸς συστατικοῦ πρὸς τόν συνολικόν ἀριθμόν γραμμομορίων ὅλων τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος. Διὰ δύο συστατικά, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμός γραμμομορίων εἶναι n_1 καί n_2 , ἀντιστοίχως, τὰ γραμμομοριακά κλάσματα εἶναι:

$$\text{Συστατικό 1: } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$\text{Συστατικό 2: } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

προφανώς δέ:

$$x_1 + x_2 = 1$$

Έμπειρικοί κανόνες επί της διαλυτότητας αλάτων εις ύδωρ

Ουσίαι διαλυόμεναι εις τό ύδωρ αφθόνως, καλοῦνται εὐδία -
α λ υ τ ο ι. Ουσίαι διαλυόμεναι ἐλάχιστα, καλοῦνται δ υ σ δ ι -
α λ υ τ ο ι.

Διά τά ἄλατα τῶν κοινῶν μετάλλων ἰσχύουν οἱ κάτωθι ἔμπει -
ρικοί κανόνες:

1. Τά νιτρικά, ὀξικά καί χλωρικά ἄλατα εἶναι εὐδιάλυτα. Εἰς
τάς ἐξαιρέσεις περιλαμβάνεται τό χλωρικό κάλιον, τό ὅποῖον εἶ -
ναι σχετικῶς δυσδιάλυτον.

2. Τά χλωριούχα ἄλατα εἶναι εὐδιάλυτα, πλήν τῶν χλωριούχων
αλάτων τοῦ μονοσθενοῦς ὕδραργύρου, τοῦ ἀργύρου, μολύβδου καί μο -
νοσθενοῦς χαλκοῦ. Ὁ χλωριούχος μόλυβδος διαλύεται ἐν θερμῇ.

3. Τά θειικά ἄλατα εἶναι εὐδιάλυτα, πλήν τῶν θεικῶν ἀλά -
των τοῦ στροντίου, βαρίου καί μολύβδου. Τό θεικόν ἀσβέστιον καί
ὁ θειικός ἄργυρος ἔχουν ἐνδιάμεσον διαλυτότητα.

4. Ἐκ τῶν ἀνθρακικῶν, φωσφορικῶν, βορικῶν, ἀρσενικικῶν καί
ἀρσενικωδῶν αλάτων, μόνον τά μετὰ ἀμμωνίου καί ἀλκαλίων εἶναι εὐ -
διάλυτα.

5. Ἐκ τῶν θειούχων αλάτων μόνον τά μετ' ἀμμωνίου, ἀλκαλίων
καί ἀλκαλικῶν γαιῶν εἶναι εὐδιάλυτα.

Πρακτική σημασία τῆς διαλυτότητας.

Πολλοί ἀσφαλῶς γνωρίζουν, ὅτι διὰ τήν ἀκτινοσκόπῃσιν τοῦ
στομάχου χρησιμοποιεῖται θεικόν βάριον, BaSO_4 , εἰς σχετικῶς με -
γάλην μάλιστα ποσότητα. Ὀλίγοι ὅμως ἴσως γνωρίζουν, ὅτι τό θει -
κόν βάριον εἶναι δηλητηριῶδες. Χρησιμοποιεῖται ἐσωτερικῶς, διό -
τι εἶναι πολὺ δυσδιάλυτον καί ὥς ἐκ τούτου δέν ὑπάρχει δυνατό -
της ἀπορροφῆσεως καί ἀφομοιώσεως ὑπὸ τοῦ ὀργανισμοῦ.

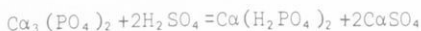
Γενικώτερον, ἡ διαλυτότης διαδραματίζει οὐσιώδη ρόλον εἰς
τόν καθορισμόν τῶν ἐντὸς τῶν βιολογικῶν συστημάτων λαμβανουσῶν
χώραν χημικῶν ἀντιδράσεων, τοῦ τρόπου ἀπορροφῆσεως καί ἀφομοιώ -
σεως διαφόρων οὐσιῶν κ.λ.π.

Τά όρυκτά είναι κατά κανόνα δυσδιάλυτα εΐς τό ύδωρ. Αύτός άλλωστε είναι ό κυριώτερος λόγος, διά τόν όποΐον δέν διελύθησαν ύπό τής βροχής ή τής θαλάσσης. Έξαιρέσεις ύπάρχουν όλίγαι- μεταξύ αυτών τό "νίτρον τής Χιλής", τό όποΐον ευρίσκεται εΐς άνυδρον περιοχήν.

Εΐς τήν παρασκευαστικήν Χημείαν, ό ρόλος τής διαλυτότητας είναι έπίσης σημαντικός. Διά νά ληφθή π.χ. τό εΐς τό νίτρον τής Χιλής ύπάρχον ίώδιον, τό νίτρον διαλύεται εΐς ύδωρ διά νά άπαλλαχθή τών δυσδιαλύτων προσμίξεων, έν συνεχείᾳ δέ τό διάλυμα συμπυκνωΐται, όπότε καθίζάνει τό μεγαλύτερον μέρος τοϋ NaNO_3 καί παραμένουν έν διαλύσει τά πλέον ευδιάλυτα ίωδικά άλατα, κυρίως NaIO_3 . Διά κατεργασίας τοϋ συμπυκνωθέντος διαλύματος μετά SO_2 , σχηματίζεται I_2 , τό όποΐον είναι δυσδιάλυτον εΐς τό ύδωρ:



Ό φωσφόρος άποτελεΐ οϋσιῶδες συστατικό των φυτών καί των ζώων. Όλα τά όρυκτά του όμως, τό σπουδαιότερον των όποιων εΐναι ό φθοριοπατίτης, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, είναι δυσδιάλυτα όρθοφωσφορικά άλατα. Διά νά καταστοϋν άφομοιώσιμα ύπό των φυτών μετατρέπονται εΐς ευδιάλυτα άλατα, όπως είναι π.χ. τά λιπάσματα φωσφορικού άμμωνίου. Άρκούντως διαλυτά είναι έπίσης τά λεγόμενα υπερφωσφορικά λιπάσματα, μίγμα δηλαδή $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ καί $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, λαμβανόμενον δι' έπίδράσεως H_2SO_4 επί $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



Τά άνωτέρω όλίγα παραδείγματα έπαρκούν ίσως διά νά σχηματισθῇ ή δέουσα έντύπωση περί τής σπουδαιότητος τής διαλυτότητας. Περισσότερα παραδείγματα δύνανται νά άνευρεθοϋν εΐς άλλα μέρη τοϋ παρόντος βιβλίου (π.χ. Γινόμενον διαλυτότητας, ποιότη- κή άνάλυσις κ.λ.π.).

Πειράματα

Α. Διαλυτότης συναρτήσεϊ τής θερμοκρασίας

1. Η κατωτέρω περιγραφή άναφέρεται εΐς άλγας, τό όποΐον, δν αλυόμενον εΐς ύδωρ, άπορροφεΐ θερμότητα. Εΐς τήν περίπτωσιν, κατά τήν όποίαν τό άλγας, διαλυόμενον, εκλύει θερμότητα, ό άσκοϋμενος πρέπει νά προβῇ εΐς τήν άναγκαΐαν προσαρμογήν τής πειραματικής διαδικασίας.

2. Έντός δοκιμαστικοϋ σωλῆνος $10 \times 2,5 \text{ cm}$ προστίθενται 5ml άπεσταγμένου ύδατος. Τοποθετεΐται έντός αύτοϋ θερμόμετρον καί έν συνεχείᾳ προστίθεται τό άλγας, τό όποΐον θά ύποδειχθῇ ύπό τοϋ έπιβλέποντος (πίναξ 4). Καθ' όλην τήν διάρκειαν τοϋ πειράματος τό θερμόμετρον πρέπει νά παραμένῃ έμβεβαπισμένον έντός τοϋ διαλύματος.

3. 'Ο δοκιμαστικός σωλήν θερμαίνεται βραδέως καί προσεκτικώς υπό συνεχή ανάδευσιν, μέχρις ότου τό διάλυμα καταστή διαυγές καί δέν ἔχουν πλέον απομείνει κρύσταλλοι ἁλατος εἰς τόν πυθμένα. Τόσον κατά τήν ἀνάμιξιν, όσον καί κατά τήν θέρμανσιν, πρέπει νά ἀποφευχθοῦν ἀπώλειαι ἁλατος ἢ διαλύτου, διά νά μείνῃ ἀναλλοίωτος ἡ σύστασις τοῦ μίγματος.

4. 'Ο δοκιμαστικός σωλήν ἀπομακρύνεται ἐκ τῆς φλογός καί ἀφίεται νά ψυχθῇ βραδέως, υπό συνεχή ἀνάδευσιν.

Σημειοῦται ἡ θερμοκρασία, εἰς τήν όποίαν ἐμφανίζεται τό πρῶτον θόλωμα. Ἡ θερμοκρασία αὕτη δύναται νά ληφθῇ ὡς θερμοκρασία κορεσμοῦ.

Ἐάν τό ἅλας εἶναι ἑγχρωμον, ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα προσοχή κατά τήν παρατήρησιν τοῦ θολώματος.

Διά τήν ψύξιν, ἐμβαπτίζεται ἐν ἀνάγκῃ ὁ δοκιμαστικός σωλήν ἐντός μίγματος ὕδατος-πάγου ἢ ἐτέρου ψυκτικοῦ μίγματος.

Ἐάν ὑπάρχουν ἀμφιβολίαι περί τῆς θερμοκρασίας κορεσμοῦ, ὁ προσδιορισμός ἐπαναλαμβάνεται.

5. Προστίθενται εἰς τό διάλυμα ἑτέρα 2,5ml ἀπεσταγμένου ὕδατος, ἐπαναλαμβάνονται αἱ βαθμίδες 3 καί 4 καί σημειοῦται ἡ νέα θερμοκρασία κορεσμοῦ.

6. Προστίθενται 4-5 ἀκόμη φορές ἀνά 2-3ml ἀπεσταγμένου ὕδατος, μετρούμενα διά σιφωνίου ἢ προχοῦδος.

Μεθ' ἐκάστην προσθήκην προσδιορίζεται ἡ θερμοκρασία κορεσμοῦ.

ΠΙΝΑΞ 4

ΑΛΑΤΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΕΙΣ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ

"Άλας	Βάρος εἰς γραμμάρια ἀνά 5 γραμμάρια ὕ- δατος*	Θερμότης διαλύσεως
KClO ₃	2,25	ἀπορρόφῃσις θερμότητος
K ₂ Cr ₂ O ₇	3,30	" "
KNO ₃	10,00	" "
NH ₄ Cl	3,25	" "
KBr	4,70	" "
NaNO ₃	7,25	" "
Ca(CH ₃ CO ₂) ₂	1,80	ἐκλυσῖς θερμότητος
Li ₂ CO ₃	0,03	" "

* Διά τό ἀρχικόν διάλυμα.

Β. Κλασματική κρυστάλλωσις

1. Κ λ α σ μ α τ ι κ ή κ ρ υ σ τ ά λ λ ω σ ι ς εἶναι μία τῶν μεθόδων διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν μίγματος, βασίζεται δέ ἐπὶ τῶν διαφορῶν διαλυτότητος. Κατωτέρω ἐφαρμόζεται διὰ τὸν διαχωρισμὸν δύο αλάτων. Ἡ ἀ ν α κ ρ υ σ τ ά λ λ ω σ ι ς χρησι-μοποιεῖται διὰ τὸν καθαρισμὸν κρυσταλλικῶν οὐσιῶν: ἡ οὐσία δια-λύεται καὶ κρυσταλλοῦται ἐκ νέου, ἐνῷ αἱ προσμίξεις παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα. Ἀνακρυστάλλωσις εἶναι συνεπῶς εἰδική περίπτω-σις κλασματικῆς κρυστάλλωσεως, κατὰ τὴν ὁποῖαν ἡ ποσότης τῶν προσμίξεων εἶναι σχετικῶς μικρά.

2. Τά ἅλατα KNO_3 καὶ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ἀναμιγνύονται ὑπὸ ἀναλογίαν 5 πρὸς 2 κατὰ βάρος καὶ διαλύονται εἰς θερμὸν ὕδωρ, τοῦ ὁποίου τὸ βάρος εἶναι 1,15 φορές τὸ βάρος τοῦ μίγματος τῶν αλάτων.

3. Γίνεται διήθησις ἐν θερμῷ καὶ προστίθεται εἰς τὸ θερμὸν διάλυμα ἀρκετὸν πυκνὸν νιτρικὸν ὀξύ, ὥστε νά γίνη 3,2M εἰς HNO_3 .

4. Κατὰ τὴν ψύξιν κρυσταλλοῦται τὸ KNO_3 , τὸ ὁποῖον διαχω-ρίζεται διὰ διήθησεως.

5. Ἡ πιθανωτέρα πρόσμιξις εἰς τοὺς κρυστάλλους KNO_3 εἶναι $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Διὰ νά δοκιμασθῇ ἡ καθαρότης τοῦ ληφθέντος KNO_3 , ὀλίγοι κρυστάλλοι αὐτοῦ τίθενται ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος, διαλύον-ται δι' ὀλίγου ὕδατος καὶ προστίθεται ἀμμωνία. Ἐάν ὑπάρχῃ πρόσ-μιξις ἐκ τοῦ αλάτος τοῦ χαλκοῦ, θά σχηματισθῇ τὸ κυανοῦν σύμ-πλοκον τοῦ Cu^{2+} μετὰ τῆς ἀμμωνίας:



6. Ἐκπλύνονται οἱ κρυστάλλοι τοῦ KNO_3 δι' ὀλίγου ἀπεσταγμέ-νου ὕδατος ψυχθέντος εἰς τοὺς 0°C περίπου καὶ ἐπαναλαμβάνεται ἡ βαθμὺς 5.

Ἑρωτήσεις

Αἱ ἐρωτήσεις 1-7 ἀναφέρονται εἰς τὸ πείραμα Α' αἱ ἐρωτή - σεις 8-10 εἰς τὸ πείραμα Β.

1. Νά συνοψισθοῦν τὰ ἀποτελέσματα εἰς πίνακα, εἰς τὸν ὁποῖ-ον νά περιληφθοῦν τὰ ἐξῆς στοιχεῖα: συνολικὸν βάρος προστεθέν - τος εἰς ἐκάστην βαθμίδα ὕδατος, ἡ ἀντίστοιχος θερμοκρασία κορε-σμοῦ καὶ ἡ διαλυτότης τοῦ αλάτος εἰς ἐκάστην ἐκ τῶν θερμοκρασι-ῶν τούτων.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς διαλυτότητος, ἡ πυκνότης τοῦ ὕδα-τος δύνανται νά ληφθῇ κατὰ προσέγγισιν ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Νά εὔρεθῇ πάντως καὶ ἡ ἀκριβὴς τιμὴ ἐκ τῆς βιβλιογραφίας (π.χ. Lan-ge's Handbook).

2. Διά της χρησιμοποίησως τῶν πειραματικῶν δεδομένων, νά δοθῇ γραφικὴ παράστασις τῆς διαλυτότητος, εἰς γραμμάρια ἁλατος ἀνά 100 γραμμάρια διαλύτου, συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας.

Ἐκφράσατε τὴν διαλυτότητα εἰς τοὺς 25°C, εἰς γραμμομοριακὸν κλάσμα. Ποῖα στοιχεῖα θά ἀπητοῦντο ἐπὶ πλέον, διὰ νά ὑπολογισθῇ ἡ διαλυτότης εἰς γραμμομόρια ἀνά λίτρον διαλύματος;

3. Ποία ἡ ἀκρίβεια τοῦ ζυγοῦ, ὁ ὁποῖος πρέπει νά χρησιμοποιοθῇ διὰ τὴν ζύγισιν τοῦ ἁλατος καὶ διατῖ; (Διὰ νά δοθῇ ἀπάντησις εἰς τὸ ἐρώτημα πρέπει νά ἔχουν κατανοηθῇ τὰ περὶ πειραματικῶν σφαλμάτων).

4. Ποία ἡ μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἁλατος εἰς τὸ ὕδωρ; Ἐξηγήσατε.

5. Κατὰ ποῖον τρόπον εἶναι δυνατόν νά ἀλλοιωθῇ ἡ σύστασις τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν θέρμανσίν του;

Ἀναφέρατε δύο τοῦλάχιστον πηγὰς πιθανοῦ σφάλματος κατὰ τὸν πειραματικὸν προσδιορισμὸν τῆς θερμοκρασίας κορεσμοῦ.

Ποία ἡ ἐκ τῆς βιβλιογραφίας τιμὴ τῆς διαλυτότητος τοῦ μελετηθέντος ἁλατος; Εἰς τί ὀφείλεται τυχὸν ὑπάρχουσα ἀσυμφωνία πρὸς τὰς πειραματικῶς εὐρεθείσας τιμὰς;

6. Ἐκ τοῦ διαγράμματος διαλυτότητος νά εὐρεθῇ ἡ διαλυτότης τοῦ μελετηθέντος ἁλατος εἰς τοὺς 40°C καὶ νά ὑπολογισθῇ ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν κατὰ βάρος σύστασις τοῦ κεκορεσμένου διαλύματος εἰς τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν.

7. Οἱ σχηματιζόμενοι κατὰ τὸ πείραμα Α κρύσταλλοι δυνατόν νά περιέχουν μικρὰς ποσότητας ὕδατοδιαλυτῶν ξένων προσμίξεων. Νά προταθῇ μέθοδος καθαρισμοῦ. Εἶναι δυνατόν νά ληφθῇ ὁλόκληρος ἡ ποσότης τοῦ ἁλατος κατὰ τὸν καθαρισμὸν;

8. Ἐκτιμήσατε τὸ ποσοστὸν τοῦ ἀναληφθέντος KNO_3 κατὰ τὴν κλασματικὴν κρυστάλλωσιν.

9. Εἰς ποῖον στάδιον τοῦ πειράματος Β νομίζετε, ὅτι εἴχετε μεγαλύτεραν ἀπώλειαν KNO_3 ; Εἰς ποίας ἄλλας βαθμίδας εἶναι δυνατόν νά ὑπάρχῃ ἀπώλεια;

10. Ἐάν τὸ KNO_3 περιέχῃ προσμίξεις $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, τί πρέπει νά γίνῃ διὰ νά καθαρισθῇ καλῦτερον;

Προβλήματα

1. Διά την μελέτην τῶν εἰς τό θαλάσσιον ὕδωρ διαλελυμένων οὐσιῶν, ἐξατμίζεται τοῦτο σταδιακῶς καί συλλέγεται τό ἀποβαλ-
λόμενον εἰς ἐκάστην βαθμίδα στερεόν.

Τό πρῶτον στερεόν, τό ὁποῖον ἀποχωρίζεται κατὰ τήν ἐξάτμι-
σιν, εὐρέθη ὅτι, ἀντιδρῶν μετά ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, δίδει διο-
ξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

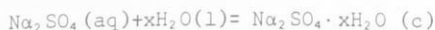
Τό στερεόν, τό ὁποῖον ἀποχωρίζεται ἐν συνεχείᾳ, διαλύεται
εἰς ὕδροχλωρικόν ὀξύ, ὅταν δέ εἰς τό προκύπτον διάλυμα προστε-
θῇ χλωριοῦχον βάριον, σχηματίζεται λευκόν ἴζημα.

Τό τρίτον στερεόν, τό ὁποῖον ἀποβάλλεται, διαλύεται εἰς
ὕδωρ, ὅταν δέ εἰς τό προκύπτον διάλυμα προστεθῇ διάλυμα περιέ-
χον νιτρικόν ἄργυρον καί νιτρικόν ὀξύ, σχηματίζεται λευκόν ἴ-
ζημα.

Ποία εἶναι, κατὰ τήν γνώμην σας, ἡ σύστασις τῶν τριῶν στε-
ρεῶν; Δικαιολογήσατε τήν ἀπάντησίν σας βάσει τῆς διαλυτότητος
τῶν διαφόρων ἀλάτων.

2. Διὰτί προσθήκη κοινοῦ ὕδατος (οὐχί ἀπεσταγμένου) εἰς
συσσωρευτήν (μπαταρίαν) αὐτοκινήτου προκαλεῖ συήθως καταστρο-
φήν τοῦ συσσωρευτοῦ;

3. Θεϊκόν νάτριον παρασκευάζεται εἰς μεγάλην κλίμακα διὰ
προσθήκης Na_2CO_3 εἰς διάλυμα θεϊκοῦ ὀξέος:



(α) Πῶς θά διεπιστώνετε, ὅτι προστεθῇ ἀρκετόν Na_2CO_3 διὰ
πλήρη ἀντίδρασιν μετά τοῦ θεϊκοῦ ὀξέος;

(β) Τό Na_2SO_4 εἶναι διαλυτόν. Πῶς θά τό διεχωρίζετε;

4. Ἐν εἶδος ξηρογραφίας θά ἦτο δυνατόν νά περιγραφῇ, καθ' ἄ-
πλοποιημένον τρόπον, ὡς ἐξῆς:

Ὁ χρησιμοποιοῦμενος χάρτης ἔχει ἐπικαλυφθῇ δι' ἀγωγίμου
στρώματος, περιέχοντος ἡλεκτρολύτην (π.χ. NaCl). Ἐπὶ τοῦ στρώ-
ματος τούτου ἔχει τεθῇ καί ἕτερον στρώμα, περιέχον φωτοαγωγι-
μον ὕλικόν, π.χ. ZnO , εὐαισθητοποιημένον διὰ καταλλήλου χρω-
στικῆς.

Ἡ ἐπιφάνεια τοῦ φωτοαγωγίμου στρώματος φορτίζεται δι' ἄρ-
νητικοῦ ἡλεκτρικοῦ φορτίου, ὑποβαλλομένη εἰς ἡλεκτρικὴν ἐκκέ-
νωσιν ἀπουσία φωτός. Ὅταν τό φορτισμένον στρώμα ἐκτεθῇ εἰς τό
ἀνακλῶμενον ἐκ τῆς πρὸς ἀντιγραφὴν σελίδος φῶς, καθίσταται ἀγώ-

γιμον καί τό φορτίον ἀπομακρύνεται μέσῳ τοῦ περιέχοντος τόν ἡλεκτρολύτην στρώματος. Τό ἡλεκτρικόν φορτίον ἀπομακρύνεται περισσότερο ἐκ τῶν σημείων, τά ὅποια φωτίζονται ἐντονώτερον. Εἰς τά μή φωτιζόμενα σημεία, τό φορτίον παραμένει. Ἡ " ἐμφάνισις " γίνεται διά καταλήλου χρωστικῆς, εὐαισθήτου εἰς τό ἡλεκτρικόν φορτίον.

(α) Τί θά συμβῇ, ἐάν ὁ ἡλεκτρολύτης διαχυθῇ εἰς τό στῶμα τοῦ ZnO ;

(β) Ἐπηρεάζεται ἡ ὅλη διαδικασία ἐκ τῆς ὑγρασίας τοῦ περιβάλλοντος; Ἐξηγήσατε.

(γ) θά ἦτο σκόπιμον νά χρησιμοποιηθῇ δυσδιάλυτον ἄλας εἰς τό ἀγώγιμον καί εὐδιάλυτον εἰς τό φωτοαγώγιμον στῶμα;

5. Μικρά καρίς (κ.γαρίδα) ζυγίζουσα περί τά 1,6g, περιέχει περίπου 0,12g φωσφορικῶν, ὑπό μορφήν ὕδροξυλαπατίτου, $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$. Τά διαλελυμένα εἰς τό θαλάσσιον ὕδωρ ἀνόργανα φωσφορικά ἄλατα, ἀντιστοιχοῦν κατὰ μέγιστον ὅριον πρὸς $2 \times 10^{-4}g$ ὕδροξυλαπατίτου κατὰ λίτρον. Ἡ καρίς ἔχει προφανῶς ἐξαιρετικὴν ἱκανότητα ἐκλεκτικῆς συγκεντρώσεως τῶν φωσφορικῶν. Πόσα λίτρα θαλασσίου ὕδατος ἐχρειάσθη διὰ νά συλλέξῃ τά φωσφορικά της; Ὑποθέσατε, ὅτι ἡ προσληψίς τῶν φωσφορικῶν γίνεται μέ ἀπόδοσιν 100%.

Πόσαι καρίδες (':') ὥς ἡ ἀνωτέρω, ἀπαιτοῦνται διὰ τήν παρασκευὴν ἑνὸς τόννου ὑπερφωσφορικοῦ λιπασματος;

Βιβλιογραφία

1. 'Ελ. Στάθη, "Ἀνόργανος Χημεῖα", Ἀθῆναι, 1962
2. D.Dreisbach, "Liquids and Solutions", Houghton-Mifflin, Boston, 1966.
3. L.H. Cragg and R.P.Graham, "An Introduction to the Principles of Chemistry", Rinehart, New York, 1954
4. J.H. Hildebrand and R.E. Powell, "Principles of Chemistry", 7th ed., Macmillan, New York, 1964.
5. A.P. Mills, "Derivation of Equations for the Interconversion of Concentration Units", J.Chem.Education, 42, 314 (1965).

ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

Θερμοχημική εξίσωσις είναι ή παριστώσα τήν χημικήν ἀλλαγὴν καί ἐπὶ πλέον ή δίδουσα τό ποσόν τῆς θερμότητος, τό ὅποτον ἀπορροφείται ή ἐκλύεται. Εἰς θερμοκρασίαν π.χ. 25°C (298°K):



ὅπου ΔH^0 ή θερμότης ἀντιδράσεως ὑπό σταθεράν πίεσιν, ή καλουμένη ἐνθαλπία*. Τό σημεῖον εἶναι ἀρνητικόν, ὅταν θερμότης ἐκλύεται (ἀντίδρασις ἐξώθερμοῦς) καί θετικόν, ὅταν ἀπορροφῆται (ἀντίδρασις ἐνδοθερμοῦς).

Διὰ τήν ἐκλυομένην ή ἀπορροφουμένην κατά τινα χημικήν ἀντίδρασιν θερμότητα ἰσχύει ὁ καλούμενος νόμος τοῦ Hess, ἥτοι, εἰάν ή ἀντίδρασις λαμβάνη χώραν κατὰ βᾶθμύδα, ή θερμότης (ἐνθαλπία) τῆς ὀλικῆς ἀντιδράσεως ἰσοῦται πρός τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν θερμότητων (ἐνθαλπίων) τῶν ἐπὶ μέρους ἀντιδράσεων. Ἐστω π.χ. ὅτι δίδεται ή ἀντίδρασις (1), καθώς καί ή ἀντίδρασις:



$$\Delta H_{298}^0 = -67,63 \text{kcal}$$

Δι' ἀφαίρεσεως τῆς (2) ἐκ τῆς (1) λαμβάνομεν:



Συμφώνως πρός τόν νόμον τοῦ Hess, ή ἐνθαλπία τῆς (3) ἰσοῦ-

* Τό σύμβολον διὰ τήν ἐνθαλπίαν εἶναι πλάγιον H καί δέν πρέπει νά συγχέεται πρός τό σύμβολον τοῦ ὕδρογόνου H . Ὁ δείκτης μηδέν ἔχει σχέσιν πρός τās συνθήκας, ὑπό τās ὁποίας λαμβάνονται ἀντιδρῶντα σώματα καί προϊόντα.

ται προς τό άλγεβρικόν άθροισμα τών ένθαλιπών τών (1) καί (2), ή-
τοι

$$\Delta H_{298}^0 = -94,05 - (-67,63) = -26,42 \text{ kcal.}$$

Θερμιδομετρία

Η μέτρησης της έκλυομένης ή άπορροφουμένης θερμότητος κατά μίαν φυσικήν ή χημικήν μεταβολήν καλεΐται **Θερμιδομετρία**.

Είς τά κατωτέρω περιγραφόμενα πειράματα, ή θερμιδομετρία έκτελεΐται κατά τρόπον άπλου, άνευ άπαιτήσεων άκριβείας. Δεχόμεθα είδικώτερον, ότι τό δοχεΐον, έντός του οποίου γίνεται ή αντίδρασις, εΐναι θερμικώς μονωμένον.

Η θερμότης της αντίδράσεως προσδιορίζεται διά μετρήσεως της μεταβολής της θερμοκρασίας του περιεχομένου του θερμιδομέτρου.

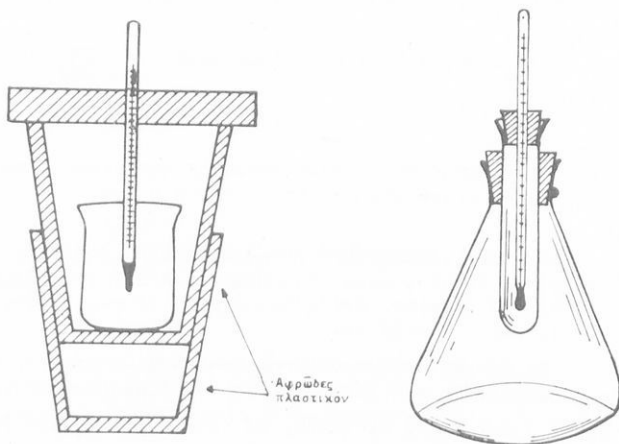
Εάν ΔH εΐναι ή έκλυομένη θερμότης, θά χρησιμοποιηθῇ διά τούς ύπολογισμούς ή άπλή σχέσις:

$$\Delta H = c \cdot m(T_0 - T_1) + m_{\text{ισοδ}}(T_0 - T_1) \quad (4)$$

όπου c ή είδική θερμότης του έντός του θερμιδομέτρου διαλύματος, m ή μάζα αυτού καί T_0, T_1 ή άρχική καί τελική θερμοκρασία, αντίστοίχως. Ο δεύτερος όρος του δεξιού μέρους της εξίσώσεως (4) άντιπροσωπεύει την άπορροφουμένην (ή άποδιδομένην) θερμότητα ύπ'αυτού τούτου του θερμιδομέτρου. Διά του $m_{\text{ισοδ}}$ παρίσταται τό είς ύδωρ ίσοδύναμον του θερμιδομέτρου, ήτοι τό ποσόν ύδατος (είδική θερμότης ίση προς την μονάδα), του οποίου ή θερμοκρασία θά μεταβάλ-
λετο κατά $(T_0 - T_1)$ εάν άπερρόφει θερμότητα ίσην προς την άπορρο-
φουμένην υπό του θερμιδομέτρου. Τό $m_{\text{ισοδ}}$ προσδιορίζεται πειραματι-
κώς διά προσδόσεως γνωστού ποσού θερμότητος καί μετρήσεως της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Κατά την έκτέλεσιν της πειραματικής άσκήσεως, ώς θερμιδομέτρον δύναται νά χρησιμοποιηθῇ έκ των ένόντων ολονδήποτε δοχεΐον έκ θερμομονωτικού ύλικού (Σχ. 29). Δύναται, επί παραδείγματι, νά χρησιμοποιηθούν δύο κοινά ποτήρια έξ άφρώδους πλαστικού ή πολυστυρενίου τοποθετούμενα τό έν έντός του άλλου, ώστε νά σχηματισθούν διπλά τοιχώματα. Δύναται επίσης νά χρησιμοποιηθῇ ποτήριον ζέσεως, τό όποΐον έχει έπικαλυφθῇ έξωτερικώς δι' άμιάντου. Ως αάλυμμα δύναται νά χρησιμοποιηθῇ διάτρητον πώμα έκ φελλού ή άπλως τεμάχιον χαρτονίου, άφρώδους πλαστικού ή άμιάντου. Διά της όπῆς του πώματος διέρχεται θερμόμετρον προς παρακολούθησιν της θερμοκρασίας του περιεχομένου του "θερμιδομέτρου".

Επαφή του "θερμιδομέτρου" μέ μεταλλικά άντικείμενα πρέπει νά άποφεύγηται. Λαμβάνεται γενικώς πρόνοια, όπως έλαττωθούν είς τό έλάχιστον αί θερμικά άπώλειαι.



Σχ. 29. 'Απλά "θερμιδόμετρα"

Αί αντιδράσεις, αί όποται θά έξετασθούν, είναι αντιδράσεις έξουδετερώσεως όξέων καί βάσεων. Αναφέρεται δέ σχετικώς, ότι προκειμένου περί ισχυρών όξέων καί βάσεων, ή θερμότης έξουδετερώσεως είναι σχεδόν σταθερά. Τοϋτο όφείλεται εις τό ότι, κατά τήν έξουδετέρωσιν των πλήρως διΐσταμένων ισχυρών όξέων καί βάσεων, λαμβάνει πάντοτε χώραν ή αύτή αντίδρασις, ήτοι:



(aq σημαίνει aqueous, ύδατικόν).

Η θερμότης έξ άλλου έξουδετερώσεως άσθενών όξέων καί βάσεων, των όποιών ό ιονισμός δέν είναι πλήρης, είναι συνδυασμός τής θερμότητος τής αντιδράσεως (5) καί τής θερμότητος ήλεκτρολυτικής διαστάσεως.

Πειράματα

Α. Ίσοδύναμον εις ύδωρ τοϋ θερμιδομέτρου

1. Έντός ποτηρίου ζέσεως τιθενται περί τά 100 ml ύδατος καί όλίγος πάγος, ώστε ή θερμοκρασία νά φθάση τους 5-10 °C. Πεντήκοντα χιλιοστόλιτρα εκ τοϋ προψυχθέντος ύδατος, μετρηθέντα διά σιφωνίου, μεταφέρονται εις τό "θερμιδόμετρον" καί έν συνεχεία τοποθετείται τό πώμα καί τό θερμόμετρον.

2. 'Εντός έτέρου ποτηρίου ζέσεως θερμαίνονται άκριβώς 50ml ύδατος εις τούς 30-40°C.

3. Μετράται ή θερμοκρασία του ύδατος του "θερμιδομέτρου" καί δι' έτέρου θερμομέτρου, ή θερμοκρασία του θερμού ύδατος. 'Αμέσως μετά την μέτρησιν ταύτην προστίθεται τό θερμόν ύδωρ εις τό "θερμιδόμετρον", καλύπτεται καί πάλιν τό "θερμιδόμετρον" διά του πώματος καί άναδεύεται τό περιεχόμενον διά του θερμομέτρου. Σημειούται ή θερμοκρασία κατά την στιγμήν της άναμίξεως.

4. 'Επειδή ή άνάμιξις δέν γίνεται άκαριαίως, είναι δυνατόν νά υπάρξουν σφάλματα κατά την μέτρησιν της θερμοκρασίας. "Ενεκα τούτου είναι σκόπιμον, όπως καταγραφή ή θερμοκρασία κατά κανονικά χρονικά διαστήματα (π.χ. ανά λεπτόν), του χρόνου μετρουμένου από της στιγμής της άναμίξεως. Διά γραφικής παραστάσεως της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου καί προεκβολής της ούτω λαμβανόμενης γραμμής, έκτιμάται μέ μεγαλύτεραν άκρίβειαν ή θερμοκρασία εις χρόνον μηδέν, ήτοι κατά την στιγμήν της άναμίξεως.

5. 'Ελέγχεται κατά πόσον τά δύο χρησιμοποιηθέντα θερμόμετρα δίδουν τάς αúτας ένδείξεις. Σημειούται τυχόν υπάρχουσα διαφορά.

Β. Θερμότης έξουδετερώσεως ισχυρού όξέος ύπο ισχυράς βάσεως

1. 'Ως ισχυρόν όξύ χρησιμοποιείται διάλυμα HCl 1,00M. 'Ως ίσχυρά βάσις, διάλυμα NaOH 1,00M. 'Εντός του "θερμιδομέτρου" τίθενται 50ml έκ του διαλύματος της βάσεως καί έντός ποτηρίου ζέσεως 50ml του διαλύματος του όξέος.

2. "Όταν αί θερμοκρασίαι των δύο διαλυμάτων είναι αί αúται, άναμιγνύονται ταύτα έντός του "θερμιδομέτρου" καί σημειούται ή μεγίστη θερμοκρασία. Διά μεγαλύτεραν άκρίβειαν χρησιμοποιείται ή άνωτέρω έκτεθεισα μέθοδος προεκβολής.

Γ. Θερμότης έξουδετερώσεως άσθενούς όξέος ύπό ισχυράς βάσεως

1. Χρησιμοποιούνται ανά 50ml διαλυμάτων 1,00M όξινοú όξέος καί καυστικοú νατρίου. Τό πείραμα έκτελείται ως εις Β.

Ερωτήσεις

1. 'Εκ των άρχικων θερμοκρασιων καί της τελικής θερμοκρασίας, υπολογίσατε τό ίσοδύναμον εις ύδωρ του "θερμιδομέτρου". Τό ειδικόν βάρος του ύδατος νά ληφθή ίσον πρός 1g/ml, ή δέ ειδική θερμότης ίση πρός 1cal/deg.g. Εις περίπτωσιν, κατά την όποιαν τά δύο θερμόμετρα δίδουν διαφόρους ένδείξεις, προβήτε εις τάς άναγκαίας διορθώσεις.

2. Έκ της αρχικής και τελικής θερμοκρασίας των εἰς τὰς παραγράφους Β και Γ περιγραφομένων πειραμάτων και τοῦ ἰσοδυνάμου τοῦ "θερμιδομέτρου", ὑπολογίσατε τὰς ἀντιστοιχούς τιμὰς τῆς ἀνά γραμμομόριον σχηματιζομένου ὕδατος ἐκλυομένης θερμότητος. Διὰ τοὺς ὑπολογισμοὺς, τὰ διαλύματα νὰ ληφθοῦν ὡς ἔχοντα, κατὰ προσέγγιση, τὸ εἰδικόν βάρος και τὴν εἰδικὴν θερμότητα τοῦ ὕδατος.

3. Ὑποδείξατε δύο πιθανὰς πηγὰς πειραματικοῦ σφάλματος, ὡς και τρόπους, διὰ τῶν ὁποίων θὰ ἠδύνασθε νὰ ἐξουδετερώσητε ἐν μέρει τὰ σφάλματα ταῦτα.

4. Δικαιολογήσατε τὰ ἑξῆς:

(α) Διὰ τί ἐχρησιμοποιήθησαν δύο θερμόμετρα ἀντὶ ἐνός, μολονότι ὑπάρχει τὸ ἐνδεχόμενον αἱ ἐνδείξεις τούτων νὰ μὴ συμφωνοῦν μεταξύ των πλήρως;

(β) Διὰ τί κατὰ τὴν ἀνάμειξιν ἡ ἀνάγνωσις τῆς θερμοκρασίας πρέπει νὰ γίνῃ τὸ ταχύτερον δυνατόν;

Προβλήματα

1. Ἐάν αἱ θερμότητες σχηματισμοῦ τοῦ Al_2O_3 και τοῦ Fe_2O_3 , ἐκ τῶν στοιχείων, εἶναι -399 και -196 kcal/mol, ἀντιστοίχως, ὑπολογίσατε τὴν ἐκλυομένην θερμότητα κατὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ λεγομένου "θερμίτου", ἥτοι κατὰ τὴν ἀντίδρασιν:



2. Προσθήκη ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου εἰς ὕδραζίνην προκαλεῖ ἀνάφλεξιν:



Τὸ μῖγμα $\text{N}_2\text{H}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ χρησιμοποιεῖται μάλιστα διὰ τὴν προώθησιν πυραύλων.

Νὰ ὑπολογισθῇ ἡ θερμότης τῆς ἀντιδράσεως βάσει τῶν θερμότητων σχηματισμοῦ τῶν $\text{N}_2\text{H}_4(1)$, $\text{H}_2\text{O}_2(1)$, $\text{H}_2\text{O}(g)$ και $\text{N}_2(g)$ ἐκ τῶν στοιχείων (+12, -46, -57,8 και 0, ἀντιστοίχως). (1= ὑγρόν, g= ἀέριον).

3. Ἡλεκτρικόν ψυγεῖον περιέχει 242g Freon μοριακοῦ βάρους 121. Διὰ τὴν εξαέρωσιν 1mol τοῦ ἐν λόγῳ Freon ἀπαιτοῦνται 4,8 kcal. Ἡ χωρητικότης τοῦ ψυγείου εἶναι 120 l και ὁ συντελεστής ἀποδόσεως 25%. Διὰ νὰ ἀυξηθῇ ἡ θερμοκρασία ἐνός mol ἀέρος κατὰ ἓνα βαθμὸν ἀπαιτοῦνται 7cal.

Πόσας φορές πρέπει νὰ ἀνακυκλωθῇ τὸ Freon, διὰ νὰ ἐλαττωθῇ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἐντός τοῦ ψυγείου ἀέρος κατὰ 12°C ;

4. Η θερμοκρασία 1,5kg ύδατος, θερμαινόμενου σταθερώς διά λύχνου επί 45min, ανυψούται από 16°C εις 61°C. Διά της χρησιμοποίησης της αὐτῆς φλογός, 370g τετραχλωράνθρακος, CCl_4 , υπέστησαν βρασμόν. Μετά τό πέρας τῶν 45min ἀπέμειναν 270g CCl_4 .

Νά ὑπολογισθῇ ἡ γραμμομοριακή θερμότης ἐξαερώσεως τοῦ τετραχλωράνθρακος.

5. Οἱ πυροσβεστήρες διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος περιέχουν τό CO_2 ὑπό πίεσιν, εἰς τήν ὑγρὰν κατάστασιν. Ἐν τούτοις, κατά τήν χρησιμοποίησιν τοῦ πυροσβεστήρος, παράγονται λευκαί "νιφάδες" στερεοῦ CO_2 . Δύνασθε νά δώσητε ἐξήγησιν;

6. Ἡ συνολική βροχόπτωσης ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς Γῆς εἶναι ὑπεραρκετή, διὰ νά καλυφθοῦν αἱ ἀνάγκαι τῆς ἀνθρωπότητος εἰς ὕδωρ. Δυστυχῶς ὅμως, ἡ κατανομή δέν ἀνταποκρίνεται πρὸς τήν κατανομήν τῶν ἀναγκῶν: ἄλλοῦ βρέχει περισσότερον ἀπ' ὅτι χρειάζεται καὶ ἄλλοῦ ὀλιγώτερον. Ὑπάρχει λοιπὸν ἀνάγκη μετατροπῆς τοῦ θαλασσίου ὕδατος εἰς "γλυκὺ".

Ὁ συνηθέστερος τρόπος ἀφαλατώσεως τοῦ θαλασσίου ὕδατος εἶναι δι' ἀποστάξεως ἢ ἐξατμίσεως.

Ἡ ἀπόσταξις γίνεται συνήθως εἰς πολλάς διαδοχικὰς βαθμίδας (κλασματική ἀπόσταξις). Εἶναι τοῦτο οἰκονομικώτερον ἀπὸ τό νά γίνη εἰς μίαν μόνον βαθμίδα; Ἐξηγήσατε.

Βιβλιογραφία

1. Θ. Ν. Σκουλικίδης, "Φυσικοχημεία II", Ἀθῆναι, 1966.
2. L.E. Strong and W.J. Stratton, "Chemical Energy", Reinhold, New York, 1965.

Ίσος αριθμός γραμμομορίων υδρογόνου (H_2) και ατμών ιωδίου (I_2) θερμαίνεται εντός κλειστοῦ δοχείου εἰς τοὺς $440^\circ C$. Μετά τι διάστημα, τὸ 80% τοῦ μίγματος θά ἔχη ἀντιδράσει πρὸς σχηματισμόν ὑδροϊωδίου (HI). Ὅσον ὅμως καὶ ἂν διατηρηθῇ ἡ θερμοκρασία εἰς τοὺς $440^\circ C$, τὸ ὑπόλοιπον 20% δέν φαίνεται νὰ ἀντιδρᾷ περαιτέρω.

Ἀντιστρόφως, ὑδροϊώδιον, θερμαινόμενον εἰς τοὺς $440^\circ C$, ἀποσυντίθεται πρὸς H_2 καὶ I_2 μόνον κατὰ 20%.

Εἶναι λοιπὸν προφανές, ὅτι λαμβάνουν χώραν ταυτοχρόνως δύο ἀντιδράσεις:



Ὅταν ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως (1) καταστῇ ἴση πρὸς τὴν ταχύτητα τῆς ἀντιδράσεως (2), τότε, ὅσον HI σχηματίζεται, ἄλλο τόσον ἀποσυντίθεται καὶ ἡ σύστασις τοῦ μίγματος μένει ἀμετάβλητος. Λέγομεν τότε, ὅτι ἔχει ἐπέλθει χ η μ ι κ ῆ ἰ σ ο ρ ρ ο π ι ᾶ.

Ἀντιδράσεις, ὡς αἱ δύο ἀνωτέρω, παριστῶνται διὰ μιᾶς μόνον χημικῆς ἐξισώσεως με διπλοῦν βέλος:



καὶ καλοῦνται ἁ μ φ ῖ δ ρ ο μ ο ι.

Ὅλοι ἀνεξαιρέτως αἱ χημικαὶ ἀντιδράσεις εἶναι ἀμφίδρομοι. Ἐάν ὅμως ἡ ἰσορροπία εἶναι μετατοπισμένη τόσον πολὺ πρὸς τὰ ἀριστερά, ὥστε νὰ μὴ δυνάμεθα νᾶν νὰ ἀνιχνεύσωμεν τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως, τότε πρακτικῶς εἶναι, ὡς νὰ μὴ λαμβάνῃ αὕτη χώραν. Ἐάν πάλιν ἡ ἰσορροπία εἶναι μετατοπισμένη τόσον πολὺ πρὸς τὰ δεξιὰ, ὥστε νὰ μὴ δυνάμεθα νὰ ἀνιχνεύσωμεν τὰ στοιχεῖα

ή τās ένώσεις του άριστερου μέρους της έξισώσεως, πρακτικώς είναι, ως νά έχωμεν "πλήρη" αντίδρασιν.

"Εστω ήδη, ότι έχομεν μίαν χημικήν αντίδρασιν της γενικής μορφής:



Είς τήν θερμοδυναμικήν αποδεικνύεται, ότι, όταν αποκατασταθή ίσορροπία:

$$\frac{[\Delta]^{\delta} [E]^{\epsilon} \dots}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta} \dots} = K \quad (5)$$

ένθα K μία σταθερά, καλουμένη σταθερά ίσορροπίας, έξαρτωμένη έκ της θερμοκρασίας. 'Η τιμή της σταθεράς K είναι γενικώς διάφορος διά διαφόρους χημικάς αντιδράσεις. [A], [B], [\Delta], [E] .., παριστούν συγκεντρώσεις τών ουσιών A, B, \Delta, E, .., αντίστοιχως.

'Ο συντελεστής του A είς τήν χημικήν έξίσωσιν (4) χρησιμοποιεῖται ως έκθέτης της συγκεντρώσεως [A] είς τήν έκφρασιν (5), ό συντελεστής του B ως έκθέτης του [B] ... κ.ο.κ.

Αί συγκεντρώσεις (ποσότης ύλης ανά μονάδα όγκου) στερεών ουσιών καί διαλύτου, είναι σταθεραί καί συγχωνεύονται είς τό K-δέν έμφανίζονται είς τήν έξίσωσιν (5). 'Η σταθερά ίσορροπίας, π.χ. της αντιδράσεως:



όπου s σημαίνει στερεόν καί g άέριον, δίδεται υπό της σχέσεως:

$$K = \frac{[CO]}{[CO_2]}$$

καί όχι υπό της σχέσεως:

$$K = \frac{[ZnO] [CO]}{[Zn] [CO_2]}$$

Προκειμένου έξ άλλου περί άερίων, αντί τών συγκεντρώσεων δυναμέθα νά χρησιμοποιήσωμεν τās μερικές πιέσεις, αί όποται είναι ανάλογοι τών συγκεντρώσεων, διότι:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = cRT$$

ένθα c τά γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου, δηλαδή ή συγκεντρωσις.

Ἡ σταθερά ισορροπίας τῆς ἀντιδράσεως (3) εἶναι:

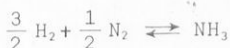
$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K \quad (6)$$

Ἐάν εἰς τό χημικόν σύστημα $HI-H_2-I_2$, εὐρισκόμενον ἐν ισορροπίᾳ ἐντὸς κλειστοῦ δοχείου, προστεθῇ I_2 , ὁ παρονομαστὴς τῆς ἐξίσωσως (6) αὐξάνεται. Ὁ ἀριθμητὴς, ἐπομένως, πρέπει νὰ αὐξηθῇ ἐπίσης, ὥστε ὁ λόγος $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ νὰ παραμείνῃ σταθερὸς. Μέρος λοιπὸν τοῦ προστεθέντος I_2 θὰ ἀντιδράσῃ μὲ μέρος τοῦ ἤδη ἐντὸς τοῦ δοχείου εὐρισκομένου H_2 , διὰ νὰ δώσῃ HI .

Ἡ ἔκφρασις (6) (γενικώτερον ἢ ἔκφρασις (5)) θὰ ἡδύνατο νὰ θεωρηθῇ ὡς ποσοτικὴ ἔκφρασις τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Châtelier. Διευκρινισθὴν ἡ Ἀρχὴ αὕτη κατὰ τὴν συζήτησιν τῆς διαλυτότητος. Ἡ ἰσχὺς τῆς ὅμως εἶναι πολὺ γενικωτέρα. Εἰδικώτερον ἰσχύει καὶ προκειμένου περὶ χημικῆς ισορροπίας. Οὕτω, κατὰ τὴν προσθήκην τοῦ I_2 εἰς τό ἐν ισορροπίᾳ μῖγμα, ἡ ισορροπία (ἐξίσωσις (3)) μετατοπίζεται πρὸς τὰ δεξιὰ, ὥστε νὰ ἐξουδετερωθῇ ἐν μέρει ἡ ἐξωτερικῶς προκληθεῖσα μεταβολή - χωρὶς βεβαίως νὰ μεταβάλληται ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K .

Ἐάν εἰς τό ἐν ισορροπίᾳ μῖγμα προστεθῇ H_2 , ἡ ισορροπία θὰ μετατοπισθῇ καὶ πάλιν πρὸς τὰ δεξιὰ, ἐνῶ, ἐάν προστεθῇ HI , θὰ συμβῇ τό ἀντίθετον.

Ἡ Ἀρχὴ τοῦ Le Châtelier ἔχει ἐπίσης ἐφαρμογὴν εἰς τὴν πρόβλεψιν τοῦ τρόπου, κατὰ τὸν ὁποῖον ἐπηρεάζεται ἡ ισορροπία κατὰ τὴν μεταβολὴν τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς ὀλικῆς πιέσεως. Κλασσικὸν παράδειγμα ἐν προκειμένῳ ἀποτελεῖ ἡ σύνθεσις τῆς ἀμμωνίας ἐξ ὑδρογόνου καὶ ἀζώτου (κατὰ Haber):



κατὰ τὴν ὁποίαν ἐκλύονται 11,04 kcal ἀνά mol παραγομένης ἀμμωνίας.

Συμφώνως πρὸς τὴν Ἀρχὴν τοῦ Le Châtelier, ἐπειδὴ κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀμμωνίας ἐλάττωται ὁ ὄγκος, αὐξήσεις τῆς ὀλικῆς πιέσεως προκαλεῖ μετατόπισιν τῆς ισορροπίας πρὸς τὰ δεξιὰ. Ἀντιθέτως, ἐπειδὴ ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐξώθερμος, αὐξήσεις τῆς θερμοκρασίας προκαλεῖ μετατόπισιν πρὸς τὰ ἀριστερά: κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον συντίθεται ὀλιγώτερα ἀμμωνία καὶ ἐπομένως ἐκλύεται ὀλιγώτερα θερμότης. Σημειοῦται ἐξ ἄλλου, ὅτι διὰ τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας μεταβάλλεται ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς K , ἐνῶ διὰ τῆς μεταβολῆς τῶν συγκεντρώσεων ἢ τῆς ὀλικῆς πιέσεως ἡ τιμὴ αὐτῆς μένει ἀνεπηρέαστος.

Ἐπίδρασις τῆς ὀλικῆς πιέσεως ἐπὶ τῆς ισορροπίας (3) δὲν ὑπάρχει, διότι ὁ ὄγκος δὲν μεταβάλλεται.

Περιγράφονται κατωτέρω μερικά απλά πειράματα αναφερόμενα εις την ισορροπία. 'Επισημαίνεται όμως, ότι καί εις άλλας 'Ασκήσεις της παρούσης Συλλογής υπεισέρχεται, άμέσως ή έμμέσως, ή έννοια της χημικής ισορροπίας. 'Η έννοια αυτή είναι έκ των θεμελιωδών της Χημείας.

Πειράματα

A. Ποιοτικά παρατηρήσεις

I. Σχηματισμός συμπλόκου Ni^{2+} (αφ) μετ' άμμωνίας

1. Τό Ni^{2+} (aq) σχηματίζει τό σύμπλοκον $Ni(NH_3)_4^{2+}$, κατά την έξίσωσιν:



Τό Ni^{2+} (aq) είναι πράσινον· τό $Ni(NH_3)_6^{2+}$ κυανοϋν.

2. 'Εντός δοκιμαστικοϋ σωλήνος τίθενται 3 ml διαλύματος $Ni(NO_3)_2$ 0,1 M καί 3 ml άπεσταγμένου ύδατος 'Εντός έτέρων τριών δοκιμαστικών σωλήνων τίθενται άνά 3 ml διαλύματος $Ni(NO_3)_2$ 0,1 M καί 3 ml διαλύματος άμμωνίας 6 M. Τί παρατηρεΐται;

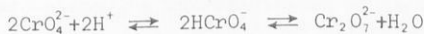
3. 'Ο εις έκ των περιεχόντων άμμωνίαν δοκιμαστικών σωλήνων θερμαίνεται μέχρι βρασμοϋ, πρὸς άπομάκρυνσιν τοϋ πλείστου της άμμωνίας. Τί παρατηρεΐται;

4. Είς τόν δεϋτερον έκ των περιεχόντων άμμωνίαν δοκιμαστικών σωλήνων προστίθεται, όλίγον κατ'όλίγον καί υπό ανάδευσιν, πυκνόν διάλυμα NaOH. Τί παρατηρεΐται;

5. Είς τόν τρίτον έκ των περιεχόντων άμμωνίαν δοκιμαστικών σωλήνων προστίθεται, όλίγον κατ'όλίγον καί υπό ανάδευσιν, στερεόν NH_4Cl , σημειούνται δέ καί πάλιν αί γενόμεναι παρατηρήσεις.

II. 'Ισορροπία μεταξύ χρωμικών καί διχρωμικών

1. Μεταξύ χρωμικών καί διχρωμικών ιόντων άποκαθίστανται αί εξής ισορροπίαί:



2. 'Εντός δοκιμαστικοϋ σωλήνος τίθενται 3 ml διαλύματος K_2CrO_4 1 F καί προστίθενται, υπό ανάδευσιν, όλίγαι σταγόνες διαλύματος H_2SO_4 3 F. Προστίθενται έν συνεχείά όλίγαι σταγόνες διαλύματος NaOH 6 F. Τέλος δέ προστίθεται καί πάλιν όλίγον θεικόν όξύ. Τί παρατηρεΐται;

III. 'Επίδρασις κοινού ιόντος.

1. 'Η διάστασις τοϋ όξικου όξέος δύναται νά παρασταθῇ διά

της εξισώσεως:



όπου Ac παριστᾷ τὴν ομάδα CH_3CO .

2. Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος τίθενται 5 ml διαλύματος HOAc 0,1 F καὶ δύο σταγόνες διαλύματος δείκτου ἡλιανθίνης. Τό χρῶμα τῆς ἡλιανθίνης ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων (βλ. "Άσκησιν 17).

Προστίθεται ἐν συνεχείᾳ, ὀλίγον κατ'ὀλίγον καὶ ὑπὸ ἀνάδευ - σιν, στερεόν ὀξικόν νάτριον (NaOAc), τό ὅποτον ἔχει κοινόν ἰόν (OAc^-) μετὰ τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος. Τί παρατηρεῖται;

IV. Μετατόπισις τῆς ἰσορροπίας λόγω σχηματισμοῦ ἰζήματος

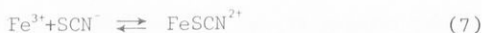
1. Ἐντὸς δοκιμαστικοῦ σωλήνος ἀναμειγνύονται 5 ml διάλυμα - τος NaSCN 0,001 F καὶ 5 ml διαλύματος FeCl_3 0,010 F. Τό προκύ - πτον διάλυμα ἔχει χρῶμα βαθέως ἐρυθρόν, λόγω σχηματισμοῦ FeSCN^{2+} (βλ. κατωτέρω). Κατόπιν, προστίθεται στάγδην διάλυμα AgNO_3 0,1 F. Κατά τὴν προσθήκην τοῦ AgNO_3 , τό διάλυμα ἀποχρωματίζεται.

V. Ἐπιδράσις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ἰσορροπίας

1. Εἰς 5 ml κυανοῦν διαλύματος CuSO_4 0,1 F προστίθενται 5 g NaCl καὶ τό μῖγμα θερμαίνεται, ὅποτε καθίσταται πράσινον. Κατά τὴν ψύξιν ἐπανεμφανίζεται τό ἀρχικόν χρῶμα.

B. Προσδιορισμός σταθερᾶς ἰσορροπίας δι' ὀπτικῆς μεθόδου

Ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος περιέχοντος ἰόντα Fe^{3+} καὶ SCN^- ἀποκαθίσταται ἡ ἰσορροπία:



Τά ἐν διαλύσει ἰόντα δέν εἶναι βεβαίως ἐλεύθερα. Περιβάλλον - ται ὑπὸ μορίων διαλύτου, σχηματίζοντα συγκροτήματα καλούμενα σ ὕ μ π λ ο κ α. Τά ἐντὸς ὕδατικοῦ διαλύματος ἰόντα Fe^{3+} π.χ. εἶ - ναι ἠνωμένα δι' ἡμιπολικῶν δεσμῶν μέ' ἑξ' μόρια ὕδατος ἑκαστον. Εὐ - ρίσκονται δηλαδή οὐσιαστικῶς ὑπὸ τὴν μορφήν $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ἢ χάριν συν - τομίας $\text{Fe}^3(\text{aq})^*$.

Ἡ ἐξίσωσις (7) παριστᾷ συνεπῶς ἀντικατάστασιν ἑνός ἐκ τῶν μορίων ὕδατος, ὑφ' ἑνός ἰόντος SCN^- .

* Πολλάκις μάλιστα γράφομεν ἀπλῶς Fe^{3+} , ἡ ἐνυδάτωσις ὅμως ὑπονοεῖται. Τό αὐτό ἰσχύει καὶ δι' ἄλλα ἰόντα.

Διαδοχική αντικατάστασις καί δευτέρου, τρίτου... κ.ο.κ. μορίου υδατος είναι βεβαίως θεωρητικώς δυνατή, πρακτικώς όμως αμελητέα.

Ἡ σταθερά ισορροπίας τῆς ἀντιδράσεως (7), ἡ σταθερά σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου* FeSCN^{2+} , ὅπως καλεῖται, δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]}$$

Διὰ νά προσδιορισθῇ ἡ σταθερά αὕτη, πρέπει νά μετρηθοῦν, εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, αἱ συγκεντρώσεις $[\text{FeSCN}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$ καί $[\text{SCN}^{-}]$ εἰς τό ἐν ισορροπίᾳ μίγμα.

Περὶ τῶν ὀπτικῶν μεθόδων μετρήσεως συγκεντρώσεων

Εἰς ὕδατικόν διάλυμα, τό χρῶμα τῶν ἰόντων FeSCN^{2+} εἶναι ἐντόνως ἐρυθρόν, τῶν ἰόντων Fe^{3+} ἐλαφρῶς κίτρινον, ἐνῶ τὰ ἰόντα SCN^{-} εἶναι ἄχρσα. Αἱ διαφοραὶ αὗται ἐπιτρέπουν τὴν μέτρησιν τῶν ἀντιστοιχῶν συγκεντρώσεων.

Τό χρῶμα μιᾶς οὐσίας ὀφείλεται, ὥς γνωστόν, εἰς τὴν ὑπ' αὐτῆς ἀπορρόφησιν φωτός ὠρισμένων μηκῶν κύματος. Ἐκ τοῦ "λευκοῦ" φωτός (350 ἕως 800 nm περίπου) ἀφαιροῦνται ὠρισμένα μήκη κύματος, οὕτω δέ ἡ οὐσία ἐμφανίζεται ἐγχρωμος.

Ἡ ἐκλεκτικὴ ἀπορρόφησις ὠρισμένων μόνον μηκῶν κύματος δύνανται νά ἐξηγηθῇ στοιχειωδῶς, ὥς ἀκολουθῶς.

Τό φῶς εἶναι ἡλεκτρομαγνητικὴ ἀκτινοβολία ἀπορροφουμένη ἢ ἐκπεμπομένη κατὰ κβάντα:

$$E = h\nu \quad (8)$$

ὅπου $h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg.sec, ἡ σταθερά τοῦ Planck καί ν ἡ συχνότης.

Ἡ συχνότης συνδέεται πρὸς τό μήκος κύματος διὰ τῆς σχέσεως

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (9)$$

ὅπου $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec, ἡ ταχύτης τοῦ φωτός.

Φῶς συχνότητος ν εἶναι δυνατόν νά ἀπορροφηθῇ ὑπὸ οὐσίας, ἐάν αὕτη διαθέτῃ ἐνεργειακῆς στάθμης, τῶν ὁποίων ἡ διαφορὰ ἀντιστοιχεῖ πρὸς $E = h\nu$. Ἐάν τοιαῦται ἐνεργειακαὶ στάθμης δέν ὑπάρχουν, ἀπορρόφησις δέν γίνεται.

*Τό ἀντίστροφον τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ εἶναι ἡ λεγομένη σταθερά ἀσταθείας τοῦ συμπλόκου $K_{\text{diss}} = 1/K$.

"Εστω I_0 ἡ ἔντασις τοῦ προσπίπτοντος φωτός, ὠρισμένου μήκους κύματος δυναμένου νά ἀπορροφηθῇ ὑπό τῆς οὐσίας καί I ἡ ἔντασις τοῦ διερχομένου διά τῆς οὐσίας φωτός. Ἐφ'ὅσον μέρος τοῦ φωτός ἀπορροφεῖται $I < I_0$.

Δι' "ἐγχρώμα" διαλύματα ἰσχύει ἡ σχέσηις:

$$\log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c \quad (10)$$

ὅπου c ἡ συγκέντρωσις τῆς ἀπορροφούσης ἐν διαλύσει οὐσίας*, b τό "πάχος" τοῦ διαλύματος,** μέσφ τοῦ ὁποίου διέρχεται τό φῶς καί a ἡ ἀπορροφητικὸς ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς φύσεως τῆς οὐσίας.

Ἡ ἔκφρασις $\log \frac{I_0}{I}$ καλεῖται ἀπορροφησις καί παρίσταται συνήθως διὰ τοῦ γράμματος A , ὅποτε ἡ ἐξίσωσις (10) γράφεται:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (11)$$

Ἡ ἐξίσωσις (11) συνοψίζει τόν καλούμενον νόμον Beer-Lambert, βάσει δέ αὐτῆς, διὰ μετρήσεως τοῦ A , δυνάμεθα νά εὕρωμεν τήν συγκέντρωσιν "ἐγχρώμου" συστατικοῦ τοῦ διαλύματος. Αἱ μετρήσεις γίνονται διὰ διαφόρων τρόπων. Ὁ ἀπλούστερος ἐξ αὐτῶν εἶναι σύγκρισις, διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ, τοῦ χρώματος διαλύματος ἀγνώστου περιεκτικότητος πρὸς τό χρῶμα σειραῖς διαλυμάτων γνωστῆς περιεκτικότητος ἢ πρὸς σειράν ἐτέρων προτύπων. Διὰ μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν ἡ μέτρησις γίνεται διὰ φασματοφωτονόμετρον, διὰ τῶν ὁποίων μετρεῖται ὁ λόγος ἐντάσεως τοῦ προσπίπτοντος καί διερχομένου φωτός (ὠρισμένου μήκους κύματος).

Πειραματικὸς προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς ἀσταθείας τοῦ συμπλόκου FeSCN^{2+} (aq)

1. Ἐντὸς πέντε δοκιμαστικῶν σωλῆνων τῶν αὐτῶν διαστάσεων τίθενται ἀνά 5 ml διαλύματος NaSCN 0,0010 F, προστίθενται δέ ἐν συνεχείᾳ:

Εἰς τόν	σωλῆνα:	5 ml	διαλύματος	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	
$10^{\frac{1}{10}}$	"	"	"	"	0,1000 F
$20^{\frac{1}{10}}$	"	"	"	"	0,0160 F
$30^{\frac{1}{10}}$	"	"	"	"	0,0120 F
$40^{\frac{1}{10}}$	"	"	"	"	0,0080 F
$50^{\frac{1}{10}}$	"	"	"	"	0,0064 F

2. Εἰς τόν πρῶτον σωλῆνα, λόγφ τῆς μεγάλης περισσεύας Fe^{3+} (aq) ἡ ἰσορροπία (7) εἶναι μετατοπισμένη πρὸς τὰ δεξιὰ εἰς τοιαύτην ἔκτασιν, ὥστε νά θεωρηθῇ, ὅτι ἐδεσμεύθησαν ὑπὸ τῶν ἰόντων σιδήρου ὅλα τὰ εἰς τό διάλυμα εὐρισκόμενα ἰόντα SCN^- . Ἐν τοιαύτῃ

* Δέν πρέπει νά γίνῃ σύγχυσις μέ τήν ταχύτητα τοῦ φωτός, διὰ τήν ὁποίαν ἐχρησιμοποιήθη τό αὐτό σύμβολον.

** Τό b καλεῖται ὀπτική διαδρομή.

*** Ὄταν ἡ συγκέντρωσις ἐκφράζεται εἰς g/l ἡ ἀπορροφητικότης ταρύσταται συνήθως διὰ τοῦ γράμματος a , ὅταν ἡ συγκέντρωσις ἐκφράζεται ἐκ mol/l, ἡ ἀπορροφητικότης παρίσταται συνήθως διὰ τοῦ γράμματος ϵ καί καλεῖται μοριακὴ ἀπορροφητικότης.

περιπτώσει, ή συγκέντρωσις τοῦ FeSCN^{2+} δύναται νά ληφθῇ ὡς κατὰ προσέγγισιν ἴση πρὸς τήν ὀλικήν ἀρχικὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων SCN^- . Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν καὶ τῆς ἀραιώσεως εἰς τό διπλάσιον, ἡ συγκέντρωσις αὕτη εἶναι 0,0005 F.

Ὁ πρῶτος σωλὴν χρησιμεύει ὡς μέτρον συγκρίσεως. Ἀφαιρεῖται ἐξ αὐτοῦ διὰ σταγονομέτρου διάλυμα, ὥστε ἡ "έντασις" τοῦ χρώματος τοῦ ἐντός αὐτοῦ διαλύματος νά καταστῇ ἴση πρὸς τήν "έντασιν" τοῦ χρώματος τοῦ δευτέρου σωλῆνος. Ἡ παρατήρησις γίνεται ἐκ τοῦ στομίου τοῦ σωλῆνος πρὸς τὸν πυθμένα.

Μετροῦνται τὰ ὕψη τῶν διαλυμάτων εἰς τοὺς δύο σωλῆνας.

3. Ἡ προηγουμένη βαθμὶς ἐπαναλαμβάνεται μέ τὸν τρίτον, τέταρτον καὶ πέμπτον σωλῆνα.

4. Ἐφαρμόζοντες τὸν νόμον Beer-Lambert διὰ τοὺς δύο πρώτους σωλῆνας, ἔχομεν:

$$A_1 = a \cdot b_1 c_1$$

$$A_2 = a \cdot b_2 c_2$$

Ὅταν ἡ "έντασις τοῦ χρώματος" εἶναι ἴση, ἤτοι αἱ ἀπορροφήσεις A_1 καὶ A_2 εἶναι αἱ αὐταί, διαιροῦντες κατὰ μέλη λαμβάνομεν:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{b_2}{b_1}$$

Τό c_1 εἶναι γνωστόν (0,0005 F), τὰ b_1, b_2 ἐμετρήθησαν, εἶναι δυνατόν συνεπῶς νά ὑπολογισθῇ τό c_2 . Ἐν συνεχείᾳ, βάσει τῆς στοιχειομετρίας τῆς ἀντιδράσεως (7), ὑπολογίζονται αἱ συγκεντρώσεις ἰσορροπίας τῶν Fe^{3+} (aq) καὶ SCN^- . Τὰ ἄλατα $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ καὶ NaSCN θεωροῦνται ὡς ὑφιστάμενα πλήρη διάστασιν.

Τελικῶς ὑπολογίζεται ἡ σταθερά ἀσταθείας.

Ἡ αὐτὴ διαδικασία ἐπαναλαμβάνεται καὶ διὰ τοὺς ὑπολοίπους σωλῆνας, λαμβανομένων οὕτω συνολικῶς 4 τιμῶν τοῦ $K_{\text{αστ}}$.

5. Προσδιορίζεται διὰ φωτομέτρου ἢ φασματοφωτομέτρου ἡ συγκέντρωσις τοῦ FeSCN^{2+} εἰς ἓνα ἐκ τῶν σωλῆνων-πλὴν τοῦ πρώτου-καὶ συγκρίνεται ἡ λαμβανομένη τιμὴ πρὸς τήν διὰ γυμνοῦ ὀφθαλμοῦ προσδιορισθεῖσαν.

Ὁδηγαί χρήσεως τῶν ὀργάνων θά δοθοῦν ὑπὸ τοῦ ἐπιβλέπον - τοῦ.

Ἑρωτήσεις

1. Νά γραφοῦν ὅλαι αἱ ἰσορροπίαὶ κατὰ τὰ πειράματα ΑΙ καὶ νά ἐρμηνευθοῦν αἱ γενόμεναι παρατηρήσεις.

2. Ποῖον συμπέρασμα δύναται νά ἐξαχθῇ περί τοῦ χρώματος τῶν ἰόντων CrO_4^{2-} καί $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ἐκ τῶν παρατηρήσεων τοῦ πειράματος AII;

Πῶς μετατοπίζεται ἡ ἰσορροπία μεταξὺ χρωμικῶν καί διχρωμικῶν κατὰ τὰς διαφόρους φάσεις τοῦ πειράματος;

3. Ποῖον τό χρώμα τοῦ περιέχοντος ἡλιανθίνην διαλύματος ὀξει-
κοῦ ὀξέος, πρό καί μετά τήν προσθήκην NaOAc ; Ἐξηγήσατε τήν ἐπί-
δρασιν τοῦ κοινοῦ ἰόντος βάσει τῆς ἀντιστοίχου ἐκφράσεως διά τήν
σταθεράν ἰσορροπίας, καθὼς ἐπίσης καί βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Châ-
telier. Ἐάν ἡ σταθερά ἰονισμοῦ τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ἔχῃ τήν τιμὴν
 $1,85 \times 10^{-5}$, νά ὑπολογισθῇ ἡ συγκέντρωσις ὕδρογονιόντων τοῦ διαλύμα-
τος, πρό τῆς προσθήκης NaOAc καί μετά προσθήκην $5 \times 10^{-3} \text{ mol NaOAc}$.
Τυχόν μεταβολή τοῦ ὄγκου κατὰ τήν προσθήκην τοῦ στερεοῦ ἁλατος νά
ἀγνοηθῇ.

4. Ἀποβολή ἀδιαλύτου AgCl δέν δύναται νά ἐξηγήσῃ τήν μεταβο-
λὴν εἰς τό πείραμα AIV. Ἡ ἐξήγησις νά δοθῇ βάσει δεδομένων ἐπὶ τῆς
διαλυτότητος τοῦ AgSCN , λαμβανομένων ἐκ τῆς βιβλιογραφίας.

5. Ὑδατικόν διάλυμα ἀδιαστάτου CuCl_2 εἶναι καστανόχρουν. Δι-
άλυμα περιέχον μῆγμα ἀδιαστάτου CuCl_2 καί ἐν διαστάσει ἰόντων ἔχει
χρώμα καστανοπράσινον. Δύνασθε, βάσει τῶν πληροφοριῶν τούτων καί
μόνον, νά ἐρμηνεύσητε τὰς παρατηρήσεις τοῦ πειράματος AV;

Εἰς τήν ἐρμηνεῖαν σας ἀγνοήσατε, χάριν ἀπλότητος, τό γεγονός
ὅτι, μεταξύ χαλκοῦ καί χλωριόντων σχηματίζονται διάφορα σύμπλοκα,
ὡς CuCl_4^{2-} κ.λ.π.

Ἐκ τῆς παρατηρηθείσης ἐπιδράσεως τῆς θερμοκρασίας νά διατυ-
πώθῃ συμπέρασμα ἐπὶ τοῦ ἐάν ἡ ἀντίδρασις σχηματισμοῦ $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ ἐκ
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ καί $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ εἶναι ἐξώθερμος ἢ ἐνδόθερμος.

6. Βάσει τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πειράματος B νά ὑπολογισθῇ ἡ
μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς ἀσταθείας τοῦ FeSCN^{2+} , ὡς καί ἡ ἀπόκλισις ἐκ
τῆς μέσης τιμῆς. Ἀναφέρατε δύο πηγὰς πιθανῶν σφαλμάτων. Ποῖα τὰ
ἀποτελέσματα τῆς μετρήσεως διά φωτομέτρου ἢ φασματοφωτομέτρου;

7. Χρησιμοποιοῦντες τήν πειραματικῶς προσδιορισθεῖσαν τιμὴν
τῆς σταθερᾶς ἀσταθείας τοῦ FeSCN^{2+} ἐλέγξατε κατὰ πόσον ἡ γενομένη
προσέγγισις εἰς τήν βαθμίδα B2 δικαιολογεῖται.

8. Ἡ σταθερά τῆς ὕδρολύσεως:



ἔχει περίπου τήν τιμὴν 10^{-3} . Διορθώσατε τήν τιμὴν τῆς προσδιορι-
σθείσης σταθερᾶς ἀσταθείας τοῦ FeSCN^{2+} , ὑποθέτοντες ὅτι, τό σύμ-
πλοκον τοῦτο σχηματίζεται ἐκ τοῦ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, ὅχι ὅμως καί ἐκ τοῦ
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$.

Προβλήματα

1. Θεωρήσατε ύδατινόν διάλυμα Na_2SO_4 καί HNO_3 καί ἕτερον NaNO_3 καί H_2SO_4 . Ποῖα ἰόντα ὑπάρχουν εἰς ἑκάτερον ἐξ αὐτῶν; Ἐάν ἐξατμισθοῦν μέχρι ξηροῦ, ποῖον ἄλας θά παραμείνῃ μετὰ παρατεταμένην θέρμανσιν; Δώσατε ἐρμηνείαν βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier.

2. Προβλέψατε, ποῖα ἐκ τῶν κάτωθι δυσδιαλύτων αλάτων θά διαλυθοῦν διὰ προσθήκης ἰσχυροῦ ὀξέος. Εἰς τὰς περιπτώσεις, κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ἄλας διαλύεται, νά γραφοῦν αἱ ἀντίστοιχοι ἰονικαί ἀντιδράσεις.

(α) MgCO_3 (β) AgCl (γ) CaSO_4 (δ) BaSO_4 (ε) ZnS (στ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

3. Ὑπολογίσατε τὴν συγκέντρωσιν ὕδρογονιόντων "ἀερίουχου" ἀναφυκτικοῦ περιέχοντος 0,1 F H_2CO_3 . Τό $\text{H}^+(\text{aq})$ προέρχεται κυρίως ἐκ τῆς πρώτης διαστάσεως τοῦ H_2CO_3 , διὰ τὴν ὁποίαν ἡ σταθερά ἰσορροπίας εἶναι $K_1 = 4,4 \times 10^{-7}$. Τί συμβαίνει, ὅταν ἡ φιάλη ἀνοιχθῇ; Ἐρμηνεύσατε βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Chatelier.

4. Ἡ οὐρία (H_2NCONH_2) χρησιμοποιεῖται εὐρέως ὡς ἄζωτοχον λίπασμα, τείνουσα νὰ ὑποκαταστήσῃ τὸ νιτρικόν ἄμμωνιον καί τὸ θειικόν ἄμμωνιον. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ὡς ζωοτροφή καί διὰ τὴν παρασκευὴν πολυμερῶν.

Βιομηχανικῶς ἡ οὐρία παρασκευάζεται κατὰ τὴν σειρὰν ἀντιδράσεων:



ὡς ἀνεπιθύμητον δέ παραπροϊόν σχηματίζεται παραλλήλως ἡ διουρία:



(α) Συμφέρει νὰ γίνῃ ἡ παρασκευὴ τῆς οὐρίας ὑπὸ ὑψηλῆν πίεσιν;

(β) Πότε θά εἶναι ἡ ἀπόδοσις μεγαλύτερα; ὅταν διπλασιασθῇ ἡ συγκέντρωσις τῆς ἄμμωνίας ἢ ὅταν διπλασιασθῇ ἡ συγκέντρωσις τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθράκος;

(γ) Ἡ ὑψηλὴ πίεσις ἄμμωνίας προκαλεῖ αὐξησιν ἢ ἐλάττωσιν τῆς παραγωγῆς τοῦ ἀνεπιθυμητοῦ παραπροϊόντος;

(δ) Τί θά συμβῇ, ἐάν ἡ παραγομένη οὐρία ἀπομακρύνεται συνεχῶς ἐκ τοῦ μύγματος ἀντιδράσεως;

5. Ὄταν τριχλωριούχον βισμούθιον (BiCl_3) προστεθῇ εἰς ὕ-

δωρ, αποκαθίσταται ή ισορροπία:



(α) 'Εάν δοθῇ αιώρημα όξυχλωριούχου βισμούθιου εις ύδωρ, ποίαν ούσίαν θά προσθέσετε διά νά διαλυθῇ; 'Εξηγήσατε.

(β) Τί θά συμβῇ, εάν διάλυμα BiCl_3 εις πυκνόν ύδροχλωρικόν όξύ άραιωθῇ δι' ύδατος; 'Εξηγήσατε.

6. Διά νά επιδειχθῇ ή δυναμική φύσις τῆς χημικῆς ισορροπίας ἐκτελεῖται τό ἐξῆς πείραμα: εις κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου μόλυβδου προστίθεται στερεός χλωριούχος μόλυβδος, περιέχων ραδιενεργόν μόλυβδον. Τό μῖγμα άναδεύεται επί 20 min περίπου, έν συνεχείᾳ δέ φυγοκεντρεῖται καί μετρεῖται ή ραδιενέργεια τοῦ υπεράνω τοῦ ιζήματος διαυγοῦς διαλύματος, διαπιστοῦται δέ, ότι εἶναι μεγαλύτερα τοῦ άρχικοῦ διαλύματος.

(α) Διὰ τί ἐχρησιμοποιεῖται κεκορεσμένον διάλυμα;

(β) 'Εάν τό πείραμα παρτεῖνέτο πέραν τῶν 20 min, θά συνέχιζεν ή ραδιενέργεια τοῦ διαλύματος αύξανόμενη υπό σταθερόν ρυθμόν;

(γ) 'Η ραδιενέργεια τοῦ ιζήματος μεταβάλλεται;

(δ) 'Εξηγήσατε λεπτομερῶς, διὰ τί τό πείραμα άποτελεῖ ένδειξιν περί τῆς δυναμικῆς φύσεως τῆς χημικῆς ισορροπίας.

7. 'Η διά κλιματισμοῦ ψύξις κτιρίου κοστίζει ανά βαθμόν τρεῖς ἔως ἕξ φορές περισσότερο από τήν θέρμανσιν. Διά τῆς χρησιμοποίησεως ὅμως, ύλοπινάκων δυναμένων νά ἐμποδίσουν τήν εἴσοδον εις τό κτίριον τῆς ἡλιακῆς θερμότητος καί τοῦ ἡλιακοῦ φωτός, τό κόστος ἔλαττοῦται σημαντικῶς.

Πρός τόν σκοπόν τοῦτον ἤρχισε χρησιμοποιουμένη τελευταίως "ἔγχρωμος ὕαλος", παρασκευαζομένη, εἴτε διά προσθήκης εις τήν τετηγμένην ὕαλον μετάλλων, ὡς Co, Fe καί Ni, υπό μορφήν ὀξειδίων, εἴτε διά καλύψεως τῶν καταλλήλων δια καταλήλου επιστρώματος: Ἡ "ἔγχρωμος ὕαλος" ἐμποδίζει τήν διέλευσιν τῆς θερμότητος καί τοῦ φωτός ἐκ τοῦ ἡλίου, δι' ἀπορροφήσεως καί ἐπανεκπομπῆς πρὸς τά ἔξω ἢ δι' ἀνακλάσεως.

(α) θεωρεῖτε πιθανόν νά μεταβάλλεται μονίμως ή χημική σύστασις τῆς ὕαλου κατά τήν ἀπορρόφησιν τῆς ἡλιακῆς ἐνεργείας; Δύνανται γενικῶς ἡλιακόν φῶς νά προκαλέσῃ χημικήν ἀντίδρασιν;

(β) θά ἦτο γενικῶς δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν μέταλλα τῶν ἀλκαλίων ή ἀλκαλικῶν γαιῶν, ἀντί τοῦ κοβαλτίου, σιδήρου καί νικελίου; 'Εξηγήσατε.

Βιβλιογραφία

1. M.J. Sienko, and R.A.Plane, "Chemistry", McGraw-Hill, New York 1961
2. K.G.Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1955

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝ ΧΗΜΙΚΟΝ ΩΡΟΛΟΓΙΟΝ

Ἡ ταχύτης χημικῆς ἀντιδράσεως ἐκφράζεται συνήθως εἰς ἀριθμὸν ἀντιδρώντων ἢ σχηματιζομένων γραμμομορίων ἀνά μονάδα χρόνου καὶ ἐξαρτᾶται γενικῶς - πλὴν ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων - ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ἑνὸς τοῦλάχιστον τῶν ἀντιδρώντων σωμάτων.

Διὰ νὰ ἀντιδράσουν τὰ μόρια, πρέπει νὰ συγκρουσθῶν. Ὅσον περισσότεραι αἱ ἀνά μονάδα χρόνου συγκρούσεις, τόσον περισσότερα μόρια ἀντιδρῶν. Ὁ ἀριθμὸς ὅμως τῶν συγκρούσεων ἐξαρτᾶται προφανῶς ἀπὸ τὸ πόσα μόρια ὑπάρχουν ἀνά μονάδα ὄγκου, ἥτοι ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν. Ὅσον μεγαλύτερα λοιπὸν εἶναι ἡ συγκέντρωσις, τόσον περισσότεραι αἱ συγκρούσεις καὶ τόσον μεγαλύτερα ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως.

Προκειμένου περὶ ἀντιδράσεων μεταξὺ ἀερίων, ἀντὶ συγκεντρώσεων χρησιμοποιοῦνται αἱ μερικαὶ πιέσεις.

Ὁ ἀριθμὸς συγκρούσεων ἀνά μονάδα χρόνου αὐξάνεται ἐπίσης αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας. Κατὰ συνέπειαν αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται γενικῶς αὐξήσιν τῆς ταχύτητος τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων.

Κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως, τὰ ἀντιδρώντα σώματα μετατρέπονται συνεχῶς εἰς προϊόντα καὶ ἐπομένως αἱ συγκεντρώσεις των συνεχῶς ἐλαττοῦνται - ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν βεβαίως, ὅτι δὲν ἀναπληροῦνται αἱ καταναλωθεῖσαι οὐσίαι διὰ συνεχοῦς προσθήκης αὐτῶν εἰς τὸ ἀντιδρῶν σύστημα. Ἐφ' ὅσον ὅμως ἡ ταχύτης ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἀντιδρωσῶν οὐσιῶν, ἔπεται, ὅτι καὶ αὕτη μεταβάλλεται ἐν τῇ προόδῳ τῆς ἀντιδράσεως. Εἴμεθα ὡς ἐκ τούτου ἡναγκασμένοι νὰ εἰσαγάγωμεν τὴν σ τ ι γ μ ι α ῖ α ν τ α χ ύ τ η τ α, τὴν ταχύτητα δηλαδὴ κατὰ μίαν ὠρισμένην χρονικὴν στιγμήν, ὀριζομένην διὰ τοῦ τύπου:

$$v = \frac{dc}{dt}$$

ἔνθα dc εἶναι μία ἀπειροελάχιστη μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως c ,

κατά τήν άπειροελαχίστην μεταβολήν dt τοῦ χρόνου, τήν χρονικήν στιγμήν t . Ὁ νόμος ταχύτητος μιᾶς ἀντιδράσεως δίδει γενικῶς τήν ἀνωτέρω ὀρισθεῖσαν στιγμιαίαν ταχύτητα, ὡς γινόμενον διαφόρων συγκεντρώσεων ἢ συνδυασμῶν τοιούτων γινομένων.

Πρέπει νά τονισθῇ ἰδιαιτέρως, ὅτι ὁ νόμος ταχύτητος ἐκάστης ἀντιδράσεως εὐρίσκειται πειραματικῶς καί δέν εἶναι δυνατόν νά ἐξαχθῇ ἐκ τῆς χημικῆς ἐξίσωσης.

Τό πεντοξειδίον τοῦ ἀζώτου π.χ. ἀποσυντίθεται συμφώνως πρός τήν χημικήν ἐξίσωσιν:



Ὁ νόμος ταχύτητος εὐρέθῃ πειραματικῶς, ὅτι εἶναι:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]$$

ἔνθα $[N_2O_5]$ παριστᾷ τήν συγκέντρωσιν τοῦ N_2O_5 καί k_1 μίαν σταθεράν ἀναλογίας, χαρακτηριστικήν τῆς ἀντιδράσεως, τήν καλουμένην σταθεράν ταχύτητος.

Ὁ νόμος ταχύτητος διά τήν ἀποσύνθεσιν τοῦ N_2O_5 μαρτυρεῖ, ὅτι ἡ ταχύτης κατά μίαν ὀρισμένην χρονικήν στιγμήν εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ N_2O_5 κατά τήν χρονικήν ταύτην στιγμήν. Τό ἀρνητικόν σημεῖον ἐξ ἄλλου ὑποδηλοῖ, ὅτι μέ τήν πάροδον τοῦ χρόνου, ἡ συγκέντρωσις τοῦ N_2O_5 ἐλαττοῦται. Διά περιπτώσεις κατὰ τάς ὁποίας, αὐξανόμενον τοῦ χρόνου, ἡ συγκέντρωσις αὐξάνεται, τό σημεῖον εἶναι θετικόν.

Διά τήν ἀντίδρασιν:



ὁ νόμος ταχύτητος εἶναι:

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 [NO_2]^2$$

Εἰς τήν περίπτωσιν δηλαδή ταύτην ὁ συντελεστής τῆς χημικῆς ἐξίσωσεως, ὡς αὕτη ἐγράφη, εἶναι καί ἐκθέτης εἰς τόν νόμον ταχύτητος. Τοῦτο ὅμως εἶναι συμπτωματικόν καί δέν συμβαίνει π.χ. εἰς τό προηγούμενον παράδειγμα τοῦ N_2O_5 .

Ἡ ταχύτης, μετά τῆς ὁποίας καταναλίσκεται τό I_2 κατά τήν ἀντίδρασιν:



δίδεται περίπου υπό της σχέσεως:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_3 [H_2] [I_2]$$

Είναι δέ προφανές, ότι τό H_2 καταναλίσκεται μετά της αὐτῆς ταχύτητος. Τό HI ἐξ ἄλλου σχηματίζεται μέ διπλασίαν ταχύτητα, διότι δι' ἕκαστον μόριον I_2 παράγονται δύο μόρια HI . 'Επομένως:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

Ἐν χημικόν ὁρολόγιον

Κατά τήν ἀνάμιξιν διαλυμάτων IO_3^- καί I^- λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:



'Εάν ὅμως προστεθῇ εἰς τό μῖγμα ὀρισμένη ποσότης ἀρσενικῶ - δους ὀξέος, H_3AsO_3 , τό παραγόμενον εἰς τήν (1) I_3^- ἀντιδρᾷ περαιτέρω καί δίδει ἐκ νέου I^- :



'Εφ' ὅσον λοιπόν ἐξακολουθεῖ νά ὑπάρχῃ H_3AsO_3 , δέν εἶναι δυνατή συσώρευσις τοῦ εἰς τήν ἀντίδρασιν (1) παραγομένου I_3^- . 'Εάν εἰς τό ἀντιδρῶν σύστημα ἔχῃ προστεθῇ ὀλίγον ὕδατοδιαλυτόν ἄμυλον, τό χαρακτηριστικόν κυανοῦν χρῶμα ἰωδίου-ἄμυλου ἐμφανίζεται μόνον, ἀφοῦ καταναλωθῇ τό H_3AsO_3 .

'Ἡ ἀντίδρασις (2) εἶναι ταχύστη, πρακτικῶς ἀκαριαία. Μόλις τό I_3^- σχηματισθῇ, ἀντιδρᾷ ἀμέσως μετά τοῦ H_3AsO_3 . Συνεπῶς, τό χρονικόν διάστημα τό ἀπαιτούμενον διὰ νά καταναλωθῇ ὀρισμένη ποσότης H_3AsO_3 , ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος, κατὰ τήν ὁποίαν παράγεται τό I_3^- εἰς τήν ἀντίδρασιν (1). Ὅσον ταχύτερον παράγεται τό I_3^- , τόσον συντομώτερον εἶναι τό χρονικόν διάστημα τό ἀπαιτούμενον διὰ νά καταναλωθῇ τό H_3AsO_3 .

'Ἡ ταχύτης ὅμως παραγωγῆς I_3^- ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων, διὰ καταλλήλου ρυθμίσεως τῶν ὁποίων ρυθμίζεται καί τό χρονικόν διάστημα μέχρι τῆς ἐμφάνσεως τοῦ χρώματος ἰωδίου-ἄμυλου. Ἐχομεν λοιπόν ἕνα χημικόν τρόπον μετρήσεως τοῦ χρόνου, ἥτοι διὰ μετρήσεως τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων.

'Ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ I_3^- ἐξαρτᾶται, πλὴν τῶν ἄλλων, καί ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὕδρογονιόντων. Πρὸς ἀπλοποιήσιν ὅμως τοῦ πειράματος ἡ συγκέντρωσις αὕτη θά διατηρηθῇ σταθερά διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως καταλλήλου ρυθμιστικοῦ διαλύματος ἔχοντος pH περίπου 5 (βλ. "Ασκήσιν 18). Πρέπει ἐπίσης νά καταβληθῇ προσπάθεια,

ὅπως ἡ θερμοκρασία διατηρηθῇ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος σταθερά.

Πείραμα

1. Τό ρυθμιστικόν διάλυμα παρασκευάζεται ὡς ἐξῆς:

Ἐντὸς ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 500 ml τίθενται 100 ml διαλύματος NaOAc (ὀξικοῦ νατρίου) 0,75 M, 100 ml διαλύματος HOAc (ὀξικοῦ ὀξέος) 0,22 M καὶ περὶ τὰ 20 ml διαλύματος ἁμύλου 0,2%.

Δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος γίνεται συμπλήρωσις μέχρι τῆς χαραγῆς.

Τό ἄμυλον δέν προστίθεται διὰ τὴν ρύθμισιν τοῦ pH, ἀλλὰ διὰ τὸν μετέπειτα σχηματισμὸν τῆς μετὰ τοῦ ἰωδίου κυανῆς ἐνώσεως.

2. Τό pH τοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος μετρεῖται διὰ pH-μέτρου

3. Παρασκευάζεται διάλυμα H_3AsO_3 0,03 M, ἐκ NaAsO_2 καὶ HOAc Τό pH τοῦ διαλύματος τούτου (μετρούμενον διὰ pH-μέτρου) πρέπει νὰ εἶναι τελικῶς περίπου 5.

Τό H_3AsO_3 δύναται ἐπίσης νὰ παρασκευασθῇ ἐκ As_2O_3 .

4. Παρασκευάζεται διάλυμα KIO_3 0,1M.

5. Παρασκευάζεται διάλυμα KI 0,2 M.

6. Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης τῶν 250 ml τίθενται 2,5 ml ἐκ τοῦ διαλύματος H_3AsO_3 , 2,5 ml ἐκ τοῦ διαλύματος IO_3^- καὶ 60ml ἐκ τοῦ ρυθμιστικοῦ διαλύματος.

7. Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τίθενται 25 ml ἐκ τοῦ διαλύματος KI .

8. Προστίθεται τὸ διάλυμα KI ἐντὸς τοῦ μίγματος τῶν διαλυμάτων H_3AsO_3 , IO_3^- καὶ ρυθμιστικοῦ. Ἀναμιγνύονται τὰ διαλύματα ταχέως καὶ πλήρως. Ὁ χρόνος μετρεῖται διὰ κοινοῦ ὥρολογίου, φέροντος δείκτην δευτερολέπτων, ἀπὸ τῆς στιγμῆς τῆς ἀναμίξεως.

Ἐάν ἡ ἀνάμιξις ἐγένετο τάχιστα, ὁ "χρόνος μηδέν" εἶναι καλῶς καθωρισμένος, μέ ἀκρίβειαν δευτερολέπτου.

9. Ἐντὸς τοῦ ἀντιδρωντος μίγματος τοποθετεῖται θερμομέτρον.

10. Σημειοῦται ὁ χρόνος, κατὰ τὸν ὁποῖον ἐμφανίζεται τὸ κυανοῦν χρῶμα ἰωδίου-ἁμύλου. Τό χρῶμα διακρίνεται εὐχερέστερον, ἐάν ἡ φιάλη ἔχῃ τοποθετηθῇ ἐπὶ λευκοῦ χαρτοῦ.

11. Τό πείραμα ἐπαναλαμβάνεται μέ 2,5 ml διαλύματος H_3AsO_3 , 5 ml διαλύματος IO_3^- καὶ 60 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος. Προστίθεται καὶ πάλιν 25 ml διαλύματος KI .

Ερωτήσεις

1. Δώσατε τὰ ἀποτελέσματα τοῦ πειράματος ὑπὸ μορφήν πίνακος. Ποία ἡ θερμοκρασία τοῦ μύγματος κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιδράσεως; Ποῖον τὸ pH;
2. Συνοψίσατε τὰ συμπεράσματά σας ἐπὶ τῆς ἐξαρτήσεως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως (1) ἐκ τῶν ἀρχικῶν συγκεντρώσεων, εἰ δυνατόν, ὑπὸ μορφήν ἐμπειρικῆς ἐξισώσεως.
3. Ποῖον θὰ ἦτο τὸ ἀποτέλεσμα, ἐάν ἡ ἀντίδρασις ἐξετελεῖτο εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν;

Προβλήματα

1. Ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ φυσικοῦ καουτσούκ ὑπὸ τοῦ ὀζοντος ἀποδίδεται γενικῶς εἰς διάσπασιν αἰθυλενικῶν δεσμῶν καὶ σχηματισμὸν τῶν ἀντιστοιχῶν καρβονυλικῶν ἐνώσεων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμῶς "βουλκανισμένου" καουτσούκ, ὑπάρχει καὶ ἡ δυνατότης προσβολῆς τοῦ θείου. Ἀναμενόμενα προϊόντα τῆς προσβολῆς ταύτης εἶναι σουλφοξειδία (R_2SO) καὶ σουλφόναι (R_2SO_2). Πρὸς διευκρίνησιν δὲ τῶν ἀντιδράσεων τούτων, ἐμελετήθησαν αἱ ἀντιδράσεις τοῦ ὀζοντος μετὰ ἁλυστέρας τοῦ "βουλκανισμένου" καουτσούκ ὀργανικᾶς ἐνώσεις, περιεχοῦσας θεῖον.

Ρεῦμα ὀζονισμένου ὀξυγόνου ($\sim 0,3 \text{ mmol } O_3 \text{ ἀνά λεπτόν}$) διωχτεῖται μέσῳ διαλυμάτων τῶν θειούχων ἐνώσεων εἰς τετραχλωράνθρακα. Ἡ μετὰ τοῦ ὀζοντος ἀντίδρασις παρίσταται διὰ τῆς ἐξισώσεως:



Τό O_2 δέν ἀντιδρᾷ μετὰ τῶν ἐνώσεων RSR' .

Διατυπῶται ἡ ὑπόθεσις, ὅτι τοῦ σχηματισμοῦ τῆς σουλφόνης προηγεῖται σχηματισμὸς σουλφοξειδίου. Προτείνετε τρόπους πειραματικοῦ ἐλέγχου τῆς ὑποθέσεως ταύτης.

2. Ἡ διὰ βρασμοῦ παρασκευὴ τροφῆς εἰς τὴν κορυφὴν ὄρους ἀπαιτεῖ μεγαλύτερον χρονικὸν διάστημα ἢ εἰς τὴν στάθμην τῆς ἐπιφανείας τῆς θαλάσσης. Δώσατε "κινητικὴν" ἐξήγησιν.

3. Σωρὸς τεμαχίων ὑφάσματος ἐμπεποτισμένων δι' ἐλαίου, εἶναι ἐνδεχόμενον νὰ αὐτοαναφλεγῇ, ἐάν παραμείνῃ ἀδιατάρακτος ἐπὶ μακρόν. Ἐξηγήσατε.

4. Κατὰ τὴν ἐποχὴν τοῦ Ἰπποκράτους ἐπιστεῦετο, ὅτι ὅλαι αἱ τροφαὶ περιέχουν ποσοστὸν μιᾶς καὶ μόνης χρησίμου οὐσίας, τὴν ὁποίαν ὁ ὀργανισμὸς ἤτο εἰς θέσιν νὰ προσλαμβάνῃ διὰ νὰ συντηρῇ-

ται. Σήμερα γνωρίζομεν, ὅτι τρία βασικά συστατικά - καί πλῆθος ἄλλων εἰς μικροτέρας ποσότητας - εἶναι ἀπαραίτητα διὰ τὴν συντήρησιν τοῦ ἀνθρώπου, ἥτοι οἱ ὑδατάνθρακες, τὰ λίπη καί αἱ πρωτεΐναι.

Αἱ θερμότητες καύσεως τῶν συστατικῶν αὐτῶν εἶναι κατὰ προσέγγισιν αἱ ἑξῆς:

Ὑδατάνθρακες (σάκχαρα καί ἄμυλον)	3,6-4,2 kcal/g
Πρωτεΐναι	4,4-5,6 "
Λίπη (καί ἔλαια)	9,0-9,5 "

Χάριν συγκρίσεως ἀντιπαράτιθενται αἱ θερμότητες καύσεως ὠρισμένων καυσίμων:

Βενζίνη, πετρέλαιον κ.λ.π.	9,5-11,5 kcal/g
Μεθάνιον	13,2 "
Ἀνθραξ	7,8 "

Αἱ ἀνωτέρω τιμαὶ ἀναφέρονται εἰς ἐργαστηριακάς μετρήσεις, κατὰ τὰς ὁποίας αἱ οὐσαὶ καίονται ταχέως. Ἐάν, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν τροφῶν, ἡ καύσις γίνῃ βραδέως ἐντὸς τοῦ ὀργανισμοῦ, θά ἐκλυθῇ τό αὐτό ποσόν θερμότητος; Ἐξηγήσατε.

5. Ὁ χυτοσίδηρος περιέχει 3-4% ἄνθρακος, ὁ χάλυψ 0,04-2,5%. Μετατροπὴ χυτοσιδήρου εἰς χάλυβα συνεπάγεται ἐπομένως μερικὴν καύσιν τοῦ ἄνθρακος.

Μία ἐκ τῶν προσφάτων ἐξελίξεων εἰς τὴν παραγωγὴν χάλυβος εἶναι ἡ ἀνάπτυξις τῆς λεγομένης "βασικῆς καμίνου ὀξυγόνου". Ἡ κάμιнос φορτίζεται δι' ἀπορριμμάτων σιδήρου, τετηγμένου χυτοσιδήρου καί ἀσβεστολίθου, ἐν συνεχείᾳ δὲ διαβιβάζεται ρεῦμα ὀξυγόνου με' ὑπερηχητικὴν ταχύτητα. Ἡ ἀντίδρασις ὀξυγόνου καί ἄνθρακος εἶναι ἐξώθερμος καί παρέχει τὴν ἀπαιτουμένην ἐνέργειαν διὰ νὰ προκληθῇ τῆξις τῶν ἐντὸς τῆς καμίνου ἀπορριμμάτων σιδήρου καί μετατροπὴ τῶν αὐτῶν ὅσον καί τοῦ χυτοσιδήρου εἰς χάλυβα.

Διὰ τὴν γνῶμην σας, χρησιμοποιεῖται ρεῦμα ὀξυγόνου καί μάλιστα με' ὑπερηχητικὴν ταχύτητα καί ὅχι ρεῦμα ἀέρος; Ποῖον συμπέρασμα εἶναι δυνατόν νὰ ἐξαχθῇ περὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως μεταξύ τοῦ ἄνθρακος καί τοῦ ὀξυγόνου, ὑπὸ τὰς ἐντὸς τῆς καμίνου ἐπικρατούσας συνθήκας; Ποῖον συμπέρασμα δύναται νὰ ἐξαχθῇ περὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως μεταξύ σιδήρου καί ὀξυγόνου;

6. Ὀλίγοι ἔως συνειδητοποιοῦν, ὅτι σημαντικὸν ποσοστὸν τῶν τροφῶν μας εἶναι, ἐν τελευταίᾳ ἀναλύσει, "πηλὸς καί πέτρα". Τεμάχιον βοείου κρέατος περιέχει μέχρι 12% "ἀνόργανα" συστατικά ὅπως φωσφόρον, σίδηρον καί ἀσβέστιον. Ὁ ἀραβόσιτος περιέχει μέχρι 10% "ἀνόργανα" κ.ο.κ.

Πηγὴ τῶν συστατικῶν αὐτῶν εἶναι βεβαίως τὸ ἔδαφος, ἐκ τοῦ ὁποίου παραλαμβάνονται ὑπὸ τῶν φυτῶν καί διὰ τῶν φυτῶν

υπό τῶν ζώων καί τοῦ ἀνθρώπου. Τό ἔδαφος ὅμως δέν εἶναι πηγή ἀνεξάντλητος. Τά προσλαμβανόμενα ὑπό τῶν φυτῶν συστατικά πρέπει νά ἀντικατασταθοῦν, διὰ τοῦτο ἄλλωστε χρησιμοποιοῦνται τά λιπάσματα - παλαιότερον ζωϊκά, σήμερον συνθετικά. Ἄλλα ὑπάρχουν καί φυσικοί τρόποι ἀνανεώσεως.

Κατά τήν ἀποσάθρωσιν π.χ. τῶν πετρωμάτων τῆς κατηγορίας τῶν ἀστρίων (KAlSi_3O_8), σχηματίζεται καολίνη (ἐν εἴδους "καθα - ροῦ πηλοῦ" τοῦ τύπου $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_3$), ἐνῶ ταυτοχρόνως ἐλευθεροῦνται εἰς τό ἔδαφος ἰόντα καλίου.

Ἑτέρα πηγή χρησίμων συστατικῶν εἶναι τά πετρώματα τῆς κατηγορίας τῶν μοντοριλλωνιτῶν ($(\text{Si}_{3,82}\text{Al}_{0,18})(\text{Al}_{1,64}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,20})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0,46}$). Διὰ τῆς ἐπιδράσεως ὕδατος, OH^- ἢ ὀξέος, ἐλευθεροῦνται μεταλλικά ἰόντα, ἀφομοίωσιμα ὑπό τῶν φυτῶν. Εἰς τήν ἀπελευθέρωσιν τῶν ἰόντων τούτων ὑποβοηθοῦν καί τά ριζίδια αὐτῶν τούτων τῶν φυτῶν. Ἐάν τό φυτόν δέν δυνηθῇ νά προσλάβῃ τά συστατικά, τά ὅποια χρειάζεται, ἔτοιμα, θά τά δημιουργήσῃ ἀφ' ἑαυτοῦ - τοῦλάχιστον ἐν μέρει. Θά παράσχω πρωτόνια καί ἐνέργειαν διὰ νά λάβῃ, κατ' ἐυθεΐαν ἀπό τό πέτρωμα, μεταλλικά ἰόντα - θά προκαλέσῃ δηλαδή ἀποσάθρωσιν τοῦ πετρώματος.

(α) Ποία ἡ πηγή ἐνεργείας τῶν φυτῶν; Γνωρίζετε πῶς ἀπορροφεῖται αὕτη;

(β) Ποῖαι εἶναι, κατά τήν γνώμην σας, αἱ κυριώτεραι ἐκ τῶν ἀνωτέρω περιγραφεισῶν διεργασιῶν, τῶν ὁποίων ἡ ταχύτης καθορίζει τήν ταχύτητα ἀναπτύξεως τῶν φυτῶν. Ὑποδείξατε τρόπους τεχνικῆς ἐπιταχύνσεως τῆς ἀναπτύξεως.

Βιβλιογραφία

1. E.L. King, "How Chemical Reactions Occur", Benjamin, New York 1964.
2. H. Eyring and E.M. Eyring, "Modern Chemical Kinetics", Reinhold, New York, 1963.
3. Δ. Κατάκη, "Μηχανισμοί Ἀνοργάνων Ἀντιδράσεων", Ἀθήναι, 1971

ΚΑΤΑΛΥΣΙΣ

Ὁ καταλύτης δημιουργεῖ νέαν πορείαν διὰ τὴν ἀντίδρασιν, χωρὶς ὅμως νὰ ἐπηρεάσῃ τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας καί χωρὶς ὁ ἴδιος νὰ ὑφίσταται τελικῶς οὐσιώδη ἀλλοίωσιν. Ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ θέσις τοῦ ἀντιδρῶντος συστήματος παραμένουν ἀμετάθετοι, δημιουργεῖται ὅμως μία νέα ὁδὸς μεταβάσεως ἐκ τῆς μιᾶς θέσεως εἰς τὴν ἄλλην. Ἡ παλαιὰ ὁδὸς - ἡ ἄνευ καταλύτου - ἐξακολουθεῖ νὰ ὑπάρχῃ, ἡ ἀντίδρασις δὲ τείνει νὰ ἀκολουθήσῃ τὴν ἐκ τῶν δύο συντομωτέραν, τόσον κατὰ τὴν μετάβασιν, ὅσον καὶ κατὰ τὴν ἐπιστροφὴν, ἥτοι κατ' ἀμφοτέρας τὰς φορὰς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως. Ἐὰν συντομωτέρα εἶναι ἡ νέα, μετὰ καταλύτου, ὁδὸς (περίπτωσις $\theta \epsilon \tau \iota \kappa \omicron \upsilon \kappa \alpha \tau \alpha \lambda \acute{\upsilon} \tau \omicron \upsilon$), αὐτὴν τείνει νὰ ἀκολουθήσῃ ἡ ἀντίδρασις. Ἀντιθέτως, εἰάν ἡ νέα, μετὰ καταλύτου, ὁδὸς εἶναι βραδύτερα (περίπτωσις $\alpha \rho \nu \eta \tau \iota \kappa \omicron \upsilon \kappa \alpha \tau \alpha \lambda \acute{\upsilon} \tau \omicron \upsilon$) ἡ ἀντίδρασις θά συνεχίσῃ ἀκολουθοῦσα τὴν παλαιάν, ἄνευ καταλύτου, πορείαν. Παρουσία συνεπῶς ἀρνητικοῦ καταλύτου εἶναι ἄνευ πρακτικῆς σημασίας: ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως θά παραμείνῃ οὐσιαστικῶς ἀμετάβλητος, ὥσάν νὰ μὴ ὑπῆρχεν ὁ ἀρνητικὸς καταλύτης. Ἐνῶ, ἀντιθέτως, παρουσία θετικοῦ καταλύτου (τόν ὅποτον θά καλοῦμεν ἐφεξῆς ἀπλῶς καταλύτην), ἡ ἀντίδρασις ἐπιταχύνεται.

Ἡ ἔννοια τοῦ ἀρνητικοῦ καταλύτου, ὡς αὕτη ἐξετέθη ἀνωτέρω, δέν πρέπει νὰ συγχέεται πρὸς τὴν ἔννοιαν τοῦ παρεμποδιστοῦ (inhibitor). Ὁ παρεμποδιστὴς εἶναι οὐσία ἐμποδίζουσα τὴν δρᾶσιν θετικοῦ καταλύτου. Ἐν ἀντιθέσει λοιπὸν πρὸς τὸν ἀρνητικὸν καταλύτην, ὁ παρεμποδιστὴς ὄντως ἐπιβραδύνει τὴν ἀντίδρασιν, δρῶν ὅμως ὄχι ἀπ' εὐθείας ἐπὶ τῶν ἀντιδρώντων σωματίων, ἀλλ' ἐμμέσως ἐπὶ ὑπάρχοντος ἤδη εἰς τό σύστημα θετικοῦ καταλύτου ἡ καταστρέφων τὴν ὑπὸ τοῦ θετικοῦ καταλύτου δημιουργηθεῖσαν συντομωτέραν ὁδὸν διὰ τὴν ἀντίδρασιν.

Ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ καταλύτου, τὰ ἀντιδρῶντα σώματα μεταβάλλονται φυσικῶς ἢ χημικῶς εἰς τρόπον, ὥστε νὰ ἀντιδράσουν ταχύτερον. Ὁ ἴδιος ὁ καταλύτης ἐξ ἄλλου ὑφίσταται ἐπίσης ἐνδιαμέσους φυσικῆς ἢ χημικῆς μεταβολᾶς, τελικῶς ὅμως ἀνακτᾶται πλήρως

καί εἰς οἷαν κατάστασιν εὐρίσκετο ἀρχικῶς. Θεωρητικῶς ἐπομένως, διὰ τῆς αὐτῆς ποσότητος καταλύτου, θά ἦτο δυνατόν νά μετατραπῇ ἄπεριόριστος ποσότης ἀντιδρώντων σωμάτων εἰς προϊόντα, χωρίς ὁ καταλύτης νά ἔχῃ ὑποστῇ τελικῶς ἀλλοίωσιν. Εἰς τήν πρᾶξιν ἐν τούτοις, λόγῳ "δηλητηριάσεως" αὐτοῦ ἐκ ξένων προσμίξεων, συμμετοχῆς του εἰς δευτερευούσας ἀντιδράσεις ἢ λόγῳ θερμικῶν μεταβολῶν κ.λ.π., ὁ καταλύτης ἀλλοιοῦται καί ἐλαττοῦται βαθμιαίως ἡ ἀποτελεσματικότης του. Παρίσταται ὡς ἐκ τούτου ἀνάγκη περιοδικῆς ἀντικαταστάσεως ἢ ἀναγεννήσεώς του.

Ἡ δρᾶσις τῶν καταλυτῶν εἶναι ἀρκούντως ἐξειδικευμένη, ὑπό τήν ἔννοιαν, ὅτι δεδομένως καταλύτης δύναται νά ἐπηρεάσῃ ὠρισμένην μόνον ἀντιδράσιν ἢ κατηγορίαν ἀντιδράσεων. Πολλᾶκις ἐξ ἄλλου, εἰς τὰ ἀντιδρώντα χημικά συστήματα, λαμβάνουν χώραν ταυτοχρόνως περισσότεραι τῆς μιᾶς ἀντιδράσεις, λόγῳ δέ τῆς ἐκλεκτικῆς δράσεως τῶν καταλυτῶν εἶναι δυνατόν νά ἐπιταχυνθῇ ἡ μία μόνον ἐξ αὐτῶν καί κατ' αὐτόν τόν τρόπον νά βελτιωθῇ ἡ ἀπόδοσις εἰς ὠρισμένα ἐκ τῶν προϊόντων.

Ὅταν ὁ καταλύτης ἀποτελῇ μίαν μόνον φάσιν μετά τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος (π.χ. ὁμογενές διάλυμα), λέγομεν, ὅτι ἡ κατάλυσις εἶναι ὁ μ ο γ ε ν ῆ ς. Ὅταν ὑπάρχουν δύο ἢ περισσότεραι φάσεις (π.χ. στερεός καταλύτης, ἀντιδρῶσαι οὐσαί ἀέριοι), τότε ἡ κατάλυσις καλεῖται ἑ τ ε ρ ο γ ε ν ῆ ς.

Πειράματα

Α. Καταλυτική διάσπασις H_2O_2 -ὁμογενῆς κατάλυσις

1. Ἐντός τριῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων τίθενται ἀνά 15 ml διαλύματος ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου 3%. Ἐπὶ τῶν σωλήνων τοποθετοῦνται διάτρητα πώματα, μέσῳ τῶν ὁποίων διερχεται ἀπαγωγὸς σωλήν, τό ἔτερον ἄκρον τοῦ ὁποίου βυθίζεται εἰς ὕδωρ.

2. Εἰς τόν ἕνα ἐκ τῶν δοκιμαστικῶν σωλήνων προστίθεται 1ml διαλύματος $Fe(NO_3)_3$ 1 F, εἰς τόν δεύτερον 1 ml διαλύματος $CuSO_4$ 0,3 F καί εἰς τόν τρίτον ἀνά 0,5 ml ἐκ τῶν ἐν λόγῳ διαλυμάτων.

Ὡς κατὰ προσέγγισιν μέτρον τῆς ταχύτητος διασπάσεως δύναται νά ληφθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνά λεπτόν παραγομένων φυσαλλίδων. Διὰ τήν συλλογὴν τοῦ ἐκλυομένου ἀερίου δύναται νά γίνῃ χρῆσις διατάξεως, ὡς τῆς Ἀσκήσεως 10 (Σχ. 28).

Β. Παρασκευὴ θειικοῦ ὀξέος κατὰ τὴν μέθοδον ἐπαφῆς - ἑτερογενῆς κατάλυσις

1. Περιγράφεται ἐνταῦθα μία ἀπλοποιηθεῖσα ἐργαστηριακὴ ἀπομίμηση παρασκευῆς θειικοῦ ὀξέος διὰ τῆς ἐν τῇ βιομηχανίᾳ γνωστῆς ὡς μ ε θ ὀ δ ο υ ἑ π α φ ῆ ς.

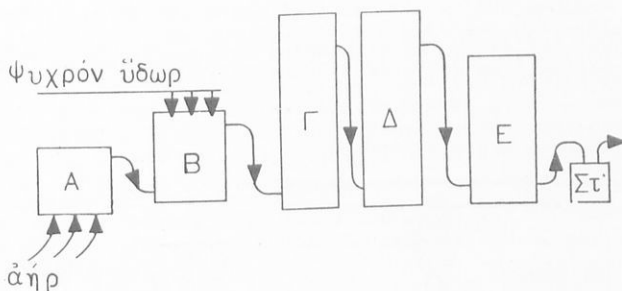
Διοξειδίου τοῦ θείου παραγόμενον ἐκ καύσεως θείου ἢ φρυξέ-

ως θειούχων όρυκτων, διαβιβάζεται, άναμεμιγμένον μετ' αέρος, ύπεράνω καταλύτου, όποτε σχηματίζεται τριοξειδίου του θείου.



Κατά τόν σχηματισμόν του SO_3 εκλύεται θερμότης καί έλαττούται ό όγκος. 'Η ίσορροπία μετατοπίζεται συνεπώς πρός τά δεξιά, ήτοι αύξάνεται ή απόδοσις εις SO_3 , όταν αύξηθ ή πίεσις ή έλαττωθ ή θερμοκρασία. Εις ήλαττωμένην όμως θερμοκρασίαν ή ταχύτης της αντίδράσεως είναι πολύ μικρά καί ή βιομηχανική παρασκευή καθίσταται οίκονομικώς ασύμφορος. Διά τήν διεξαγωγήν της αντίδράσεως εις όσον τό δυνατόν χαμηλοτέρας θερμοκρασίας, ώστε νά έπιτευχθ ή ικανοποιητική απόδοσις, χωρίς όμως τουτο νά γίνη εις βάρος της ταχύτητος, χρησιμοποιούνται καταλύτες.

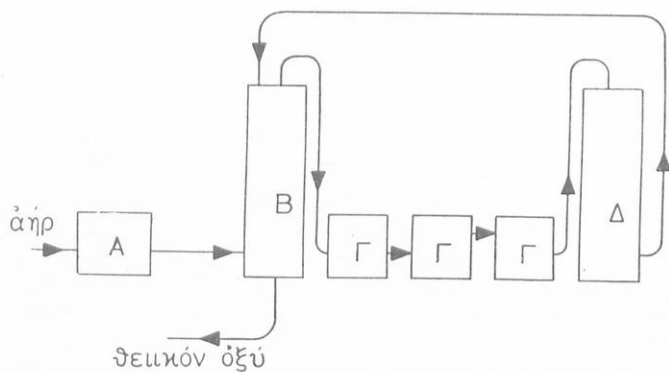
Εις τήν μέθοδον έπαφής ως καταλύται χρησιμοποιούνται λευκό-χρυσος καί όξειδια του σιδήρου ή βαναδίου. 'Η κατάλυσις είναι έτερογενής. 'Η γενική διάταξις της βιομηχανικής παρασκευής κατά τήν μέθοδον ταύτην εικονίζεται εις τό Σχ. 30.



Σχ. 30. Σχηματική παράστασις παρασκευής θειικού όξέος διά της μεθόδου έπαφής. Α. Καύσις πυρίτου, Β. καί Γ. Θάλαμοι καθαρισμού του SO_2 , Δ. Ξήρανσις των αερίων, Ε. Θάλαμος καταλύτου, Στ. Διάλυσις SO_3

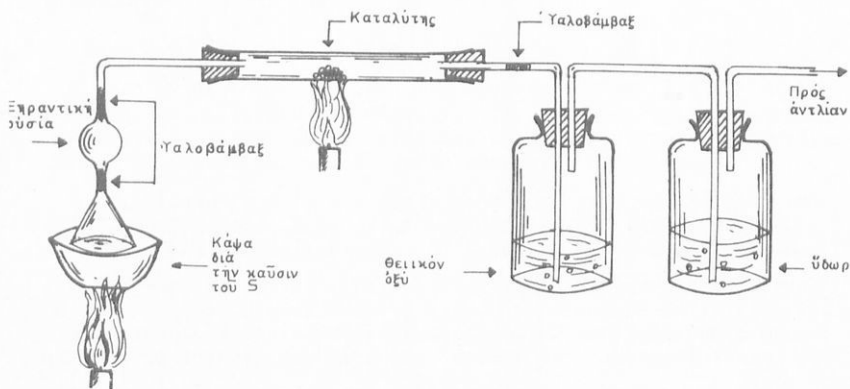
Εις τήν μέθοδον των μολυβδίνων θαλάμων (Σχ. 31), καταλυτική ως όρουν τά όξειδια του άζώτου. 'Η κατάλυσις είναι όμογενής.

Εις τήν κατωτέρω περιγραφομένην έργαστηριακήν άπομίμησην της μεθόδου έπαφής, δέν είναι έφικτή ή χρησιμοποιήσις πιέσεων καί θερμοκρασιών όμοίων πρός τάς χρησιμοποιούμενας εις τήν βιομηχανίαν. Αί δύο αύται μεταβληταί θεωρούνται κατά τό μάλλον ή ήττον σταθεραί καί έξετάζεται μόνον ή επίδρασις του καταλύτου.



Σχ. 31. Σχηματική παράσταση παρασκευής θειικού όξέος διά της μεθόδου των μολυβδίνων θαλάμων. Α. Καύσις πυρίτου, Β. Πύργος του Glover, Γ. Μολύβδινοι θάλαμοι. Δ. Πύργος Gay - Lussac.

2. Πρὸς ἐκτέλεσιν τοῦ πειράματος συναρμολογεῖται ἐντὸς τῆς ἀπαγωγῆς ἐστίας ἡ συσκευή τοῦ Σχήματος 32.



Σχ. 32. Διάταξις μετατροπῆς SO_2 εἰς SO_3 .

3. Προστίθενται εις τήν πρώτην φιάλην 10 ml πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος καί εις τήν δευτέραν 15 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος.

4. Θερμαίνεται ἐντόνως ὁ ὀριζόντιος σωλήν καύσεως (ἐκ pyrex).

5. Ἡ ταχύτης ροῆς τοῦ ἀερίου ρυθμίζεται διὰ τῆς ἀντλίας. Ἐπιδιώκεται κατὰ τὸ δυνατόν σταθερά ροή, παρακολουθουμένη διὰ τῶν διερχομένων μέσῳ τῶν φιαλῶν φυσαλλίδων. Ροή ἀντιστοιχοῦσα εἰς ὀλίγας φυσαλλίδας ἀνά δευτερόλεπτον θεωρεῖται ἱκανοποιητική.

6. Ἐπὶ τῆς κάψης τοποθετοῦνται καί καίονται περί τὰ 10 g θείου. Τό παραγόμενον ἀέριον διέρχεται μέσῳ τοῦ πυρωθέντος σωλήνος καύσεως, εἰς τὸν ὁποῖον ὅμως δέν ἔχει εἰσεῖτι τεθῆ καταλύτης.

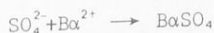
7. Εἰς τήν δευτέραν φιάλην, ἥ ὁποία περιεῖχεν ἀρχικῶς καθαρὸν ὕδωρ, προστίθενται 1 ml πυκνοῦ ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καί 1ml διαλύματος χλωριούχου βαρίου 0,1 F.

8. Ἡ συσκευή καθαρίζεται καί ἐπαναλαμβάνεται τὸ πείραμα, ὡς ἀνωτέρω. Αὐτὴν τήν φορὰν ὅμως εἰς τὸν σωλήνα καύσεως τοποθετεῖται καταλύτης, ἀποτελούμενος ἐκ τριοξειδίου τοῦ σιδήρου ἢ πεντοξειδίου τοῦ βαναδίου, ἀναμεμιγμένων μετὰ κόνεως ἀμιάντου. Καταβάλλεται προσπάθεια, ὅπως αἱ συνθήκαι τοῦ μετὰ καταλύτου πειράματος - περιλαμβανομένης καί τῆς ταχύτητος ροῆς τῶν ἀερίων - εἶναι αἱ αὐταί πρὸς τὰς συνθήκας τοῦ ἄνευ καταλύτου πειράματος. Ἡ θέρμανσις πρέπει νὰ εἶναι ἔντονος, ἄλλως δέν σχηματίζεται τριοξείδιον τοῦ θείου.

9. Ἐάν σχηματισθῇ SO_3 καί φθάσῃ μέχρι τῆς δευτέρας φιάλης, δεδομένου ὅτι τοῦτο εἶναι ἀνυδρίτης τοῦ θειικοῦ ὀξέος, λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις:



Διὰ τῆς προσθήκης τῶν κατιόντων βαρίου, τὰ ἐκ τῆς διαστάσεως τοῦ H_2SO_4 θειικά ἀνιόντα σχηματίζουν δυσδιάλυτον θειικόν βάριον:



Ἑρωτήσεις

1. Εἰς ποῖον ἐκ τῶν διαλυμάτων τοῦ πειράματος Α εἶναι ἡ διάσπαισις τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου ταχύτερα καί διατί; Παρητήρησέ ἁλλαγὴν εἰς τήν ἐμφάνισιν τοῦ διαλύματος;

2. Εἶναι δυνατόν νὰ λάβουν χώραν ἀντιδράσεις ὀξειδοαναγωγῆς μεταξύ ὑπεροξειδίου καί τῶν ἐν διαλύσει ἀλάτων; Εἶναι ὁρ-

θόν αι πειραματικά σας παρατηρήσεις να θεωρηθούν ως ενδείξεις τριούτων αντιδράσεων εις τα αντίστοιχα διαλύματα;

3. Περιγράψατε τα αποτελέσματα του πειράματος Β. Διαιτί το SO_3 διαβιβάζεται κατ'αρχήν μέσω πυκνού θειικού όξεος καί ουχί ύδατος; Ποία αντίδρασις λαμβάνει χώραν μεταξύ SO_3 καί H_2SO_4 ; Διαιτί χρησιμοποιείται κόνις αμιάντου;

Προβλήματα

1. 'Επί ποίων ιδιοτήτων του θειικού όξεος βασίζεται ή χρησις αυτού εις την βιομηχανικήν παρασκευήν του ύδροχλωρικού όξεος καί του νιτρικού όξεος, εκ χλωριούχου νατρίου καί νιτρικού νατρίου, αντίστοιχως;

Αί εν λόγω παρασκευαί ανήκουν εις μίαν κατηγορίαν αντιδράσεων, διά τας οποίας δέν απαιτείται γενικώς καταλύτης. Ποία είναι ή κατηγορία αυτή καί διαιτί, κατά την γνώμην σας, δέν χρειάζεται καταλύτης;

2. Ποία εκ των ιδιοτήτων του H_2SO_4 διαδραματίζει ρόλον εις εκάστην εκ των έξης περιπτώσεων:

(α) Μεταλλικόν μαγνήσιον πρόστιθεται εις άραιόν διάλυμα θειικού όξεος.

(β) Θεΐον θερμαίνεται μετά πυκνού διαλύματος θειικού όξεος.

(γ) "Αλας δισθενούς χαλκού αντιδρά μετά πυκνού καί θερμού θειικού όξεος.

Νά γραφούν αι λαμβάνουσai χώραν αντιδράσεις.

Εις ουδεμίαν των άνωτέρω περιπτώσεων παράγεται τριοξειδion του θείου. Διαιτί;

3. Διοξειδion του θείου παράγεται ως παραπροϊόν εις διάφορους βιομηχανίας χρησιμοποιούσας πρώτας ύλας μέ θειούχους προσμίξεις. Τα διάφορα καύσιμα π.χ. (πετρέλαιο, φυσικοί άνθρακες κ.λ.π.) περιέχουν σημαντικής ποσότητας θείου, τό όποιον καϊόμενον, μετατρέπεται εις SO_2 . Έτέρα πηγή είναι ή βιομηχανία χάλυβος, εις την όποιαν ως παραπροϊόν λαμβάνεται FeSO_4 , θερμική διάσπασις του όποιου δίδει επίσης SO_2 .

Των άνωτέρω πηγών - ως καί άλλων παρομοίων - καταβάλλεται έσχάτως σύντονος προσπάθεια αξιοποιήσεως, διά μετατροπής του SO_2 εις θειικόν όξύ, διότι, παρ'όλον ότι τό SO_2 είναι παραπροϊόν, λόγω του μεγάλου όγκου παραγωγής συσσωρεύονται τεράστiai ποσότητες αυτού, δημιουργούσαι επί πλέον προβλήματα μολύνσεως του περιβάλλοντος.

Τό μεγαλύτερον πάντως μέρος τῆς παραγωγῆς θειικοῦ ὀξέος ἐξ-
ακολουθεῖ νά ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν γνωστῶν φυσικῶν πηγῶν θείου, ἥτοι
κατά κύριον λόγον ἐκ τῶν κοιτασμάτων αὐτοφυοῦς θείου, εἰς μικρό-
τέραν δέ κλίμακα ἐκ τῶν θειούχων (π.χ. σιδηροπυρίτης) καί θει-
κῶν (π.χ. γύψος, CaSO_4) ὀρυκτῶν.

Ὁ τρόπος ἐξαγωγῆς θείου ἐκ τῶν κοιτασμάτων του παρίστα-
ται εἰς τό Σχ. 33.

(α) Ἐάν ὑποτεθῇ, ὅτι
τά κοιτάσματα θείου ἐσχημα-
τίσθησαν ἐκ τῶν ἀερίων τῶν
ἠφαιστειῶν κατά τήν ἀντί-
δρασιν:



νά ὑπολογισθοῦν τά λίτρα
ἀερίου (SO_2 καί H_2S), ὑπό
κανονικῆς συνθήκας, τά ἀπαι-
τηθέντα διὰ τόν σχηματισμόν
κοιτάσματος θείου, ὥς τοῦ
εὐρισκομένου εἰς Αἴτναν τῆς
Σικελίας, τό ὅποτον ὑπολο-
γίζεται εἰς $5,0 \times 10^6$ kg.

Ποῖται συνθῆκαι ἔπρε-
πε νά ἐπικρατοῦν διὰ νά λά-
βῃ χώραν ἡ ἀνωτέρω ἀντίδρα-
σις; Ἀπαιτεῖται καταλύτης;

(β) Τό θεῖον τήκεται
εἰς τοὺς 114°C . Τό ὕδωρ ζέ-
ει εἰς τοὺς 100°C .

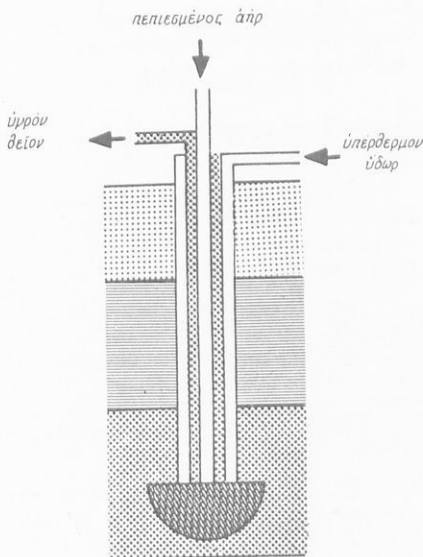
Ἐν τούτοις, διὰ νά ὑ-
γροποιηθῇ τό θεῖον κατά
τὴν μέθοδον Frasch, χρησι-
μοποιεῖται ὕδωρ. Ἐξηγήσατε.

Τό παραγόμενον θεῖον
θά εἶναι κρυσταλλικόν ἢ "πλαστικόν";

4. Διὰ τὴν ἀπολύμανσιν αἰθουσῶν καίεται ἐνίοτε ἐντός αὐ-
τῶν θεῖον.

(α) Προϊόν τῆς καύσεως εἶναι τό SO_2 καί ὄχι τό SO_3 . Διὰ τί;

(β) Ἡ παρουσία ἀζώτου εἰς τόν χρησιμοποιούμενον διὰ τὴν
καύσιν ἀέρα οὐδόλως ἐπηρεάζει τὴν ἀντίδρασιν. Ἐξηγήσατε διὰ τί.
Ἐξηγήσατε εἰδικώτερον, διὰ τί δέν σχηματίζονται ὀξειδία τοῦ ἀ-
ζώτου καί τί θά συνέβαινε, ἐάν ἐσχηματίζοντο.



Σχ. 33. Σχηματικόν διάγραμμα ἐξαγωγῆς
θεῖου κατά τὴν μέθοδον Frasch.

Είναι η χημική αδράνεια του άζωτου χρήσιμος εις την βιομηχανίαν θειικού όξέος; Έξηγήσατε.

(γ) Τό SO_2 , συμπεριζόμενον, ύγροποιείται εύχερώς. Ύγρόν SO_2 χρησιμοποιείται μάλιστα ως διαλύτης. Έν τούτοις ή μετατροπή του εις SO_3 γίνεται βιομηχανικώς εις την άέριον φάσιν. Διατί;

5. Ύπάρχουν πολλά παραδείγματα, εις τά όποια ή αύτή αντίδρασις δύναται νά διεξαχθί τόσον τη χρήσει όμογενοϋς καταλύτου, όσον καί έτερογενοϋς. Παράδειγμα, ή χρησιμοποιοϋμένη εις την βιομηχανίαν πλαστικων παρασκευή όξικου βινυλίου:



Η αντίδρασις δύναται νά διεξαχθί τόσον όμογενως, έντός καταλλήλου διαλύματος, όσον καί έτερογενως διά διαβίβάσεως του μίγματος αίθυλενίου καί όξικου όξέος μέσω στήλης περιεχούσης στερεόν καταλύτην. Τό τελικόν αποτέλεσμα είναι περίπου τό αύτό.

(α) Ποίος ό καταλύτης εις την άνωτέρω αντίδρασιν; Ποίους μετασχηματισμούς ύφίσταται;

(β) Ποτα τά πλεονεκτήματα καί μειονεκτήματα των δύο τρόπων διεξαγωγής της αντιδράσεως; Εις ποίαν περίπτωση εις, κατά την γνώμην σας, ή ρύθμισις της θερμοκρασίας καί γενικώς των συνθηκών εύκολωτέρα; Εις ποίαν περίπτωση εις, τά προβλήματα διαχωρισμού σοβαρώτερα;

(γ) Γενικώτερον, οί καταλύται εις, κατά κανόνα ούσαι άνόργανοι. Διά νά έπιτευχθί όμογενής κατάλυσις οργανικής αντιδράσεως πρέπει βεβαίως τόσον ό άνόργανος καταλύτης, όσον καί τά οργανικά αντιδρώντα σώματα νά διαλυθοϋν εις κοινόν διαλύτην. Ποίās δυσκολίας διαβλέπετε;

6. "Ανεπτύχθη τελευταίως βακτηριακή μέθοδος μετατροπής γύφου εις ύδρόθειον, ένθυμίζουσα κάπως τό παλαιόν εύφυολόγημα"... νά φάη ή μυτγα σίδερο καί τό κουνούπι άτράλι...."

Η γύφος κονιοποιείται καί άναμιγνύεται μετά κλασμάτων πετρελαίου καί μετά μελάσσης ή ύπολειμμάτων ζυθοποιΐας. Προστίθενται επίσης άμμωνιακά καί φωσφορικά άλατα, ως θρεπτικά ύλαι των βακτηριδίων.

Τά χρησιμοποιούμενα βακτηρίδια εις, είναι άναερόβια.

Κατά την "αντίδρασιν" παράγεται επίσης διοξειδίου τοϋ άνθρακος. Ός παραπροϊόντα λαμβάνονται βιταμίναι καί στεροειδή.

(α) Έκ της άνωτέρω περιγραφής, ποία φαίνεται νά εις, ή κυρία αντίδρασις;

(β) Ποῖος, κατὰ τὴν γνώμην σας, ὁ κύριος ρόλος τῶν βακτηριδίων εἰς τὴν κυρίως ἀντίδρασιν (ἀκριβέστερον τῶν περιεχομένων εἰς τὰ βακτηρίδια χημικῶν οὐσιῶν);

7. Ὑπάρχει εἰς τὴν στρατόσφαιραν στρώμα ὀζοντος (O_3), τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖ τὴν ὑπεριώδη ἀκτινοβολίαν τοῦ ἡλίου καὶ ἐμποδίζει ταύτην νὰ φθάσῃ μέχρι τῆς ἐπιφανείας τῆς Γῆς καὶ νὰ προκαλέσῃ καταστροφὴν τῆς ζωῆς.

Τὰ ὑπερηχητικὰ ἐπιβατικά ἀεροπλάνα, τὰ ὁποῖα σχεδιάζονται, θὰ κινοῦνται εἰς τὴν στρατόσφαιραν, ἐπεσημάνθη δὲ κίνδυνος καταστροφῆς τοῦ ὀζοντος ὑπὸ τῶν ὀξειδίων τοῦ ἀζώτου, τὰ ὁποῖα θὰ ἐκπέμπωνται ἐκ τῶν κινητήρων των.

Ἐάν ὑποτεθῇ, ὅτι τὰ ὀξείδια τοῦ ἀζώτου ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ ὀζοντος κατὰ τὸ σχῆμα:



ἡ δρᾶσις των δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς καταλυτικὴ.

(α) Ποῖα ἡ λαμβάνουσα χώραν τελικῶς ἀντίδρασις;

(β) Γνωρίζετε ἄλλην περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ὀξείδια τοῦ ἀζώτου δρῶν καταλυτικῶς;

(γ) Εἰς τί πρέπει νὰ μετατραποῦν τὰ ὀξείδια τοῦ ἀζώτου, πρό τῆς ἐξόδου των εἰς τὴν στρατόσφαιραν, διὰ νὰ ἐξαλειφθῇ ὁ ἀνωτέρω κίνδυνος; Ὑποδείξατε τρόπον.

Βιβλιογραφία

1. J.A. Campbell, "Why Do Chemical Reactions Occur", Prentice - Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
2. Δ. Κατάκη, "Μηχανισμοὶ Ἀνοργάνων Ἀντιδράσεων", Ἀθῆναι, 1971

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΚΑΤΟΚΑΝΟΝΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ NaOH - ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΙΣ

Τά συνηθέστερον χρησιμοποιούμενα εἰς τήν ποσοτικήν ἀνάλυσιν ὑδατικά διαλύματα ὀξέων ἢ βάσεων ἔχουν συγκέντρωσιν περίξ τοῦ 1N ἢ τοῦ 0,1 N, παρασκευάζονται δέ δι' ἀραιώσεως χημικῶς καθαρῶν πυκνῶν διαλυμάτων τοῦ ἐμπορίου ἢ διὰ διαλύσεως στερεῶν.

Διὰ τήν ἀνάλυσιν ἀπαιτεῖται γνῶσις τῆς κανονικότητος μέχρι τρίτου τοῦλάχιστον δεκαδικοῦ ψηφίου. Τά ἐκ τῆς ἀραιώσεως ὅμως πυκνῶν διαλυμάτων τοῦ ἐμπορίου ἢ διαλύσεως στερεῶν προκύπτοντα διαλύματα ἔχουν συνήθως συγκέντρωσιν, ἡ ὁποία δέν εἶναι γνωστή μετὰ τόσης ἀκριβείας. Παρίσταται, ὥς ἐκ τούτου, ἀνάγκη συγκρίσεως πρὸς μίαν π ρ ό τ υ π ο ν ο ύ σ ί α ν ἢ δ ι α λ ῡ μ α .

Εἰς τήν κατωτέρω περιγραφομένην πειραματικήν "Άσκησιν, παρασκευάζεται διάλυμα καυστικοῦ νατρίου, ἔχον περίπου τήν ἐπιθυμητήν συγκέντρωσιν, ἐν συνεχείᾳ δέ γίνεται ἀκριβεστερος προσδιορισμός αὐτῆς δι' ὃ γ κ ο μ ε τ ρ ῆ σ ε ω ς, τῇ χρησιμοποιήσει προτύπου διαλύματος ὀξέος. Παρομοία διαδικασία θά ἦτο δυνατόν νά τηρηθῇ καί προκειμένου περί παρασκευῆς διαλυμάτων ὀξέων ἐκ πυκνῶν ὀξέων τοῦ ἐμπορίου. Ἡ ἀκριβὴς βεβαίως συγκέντρωσις προσδιορίζεται εἰς τήν περίπτωσιν ταύτην δι' ὀγκομετρήσεως μέ πρότυπον βάσιν.

Κατά τήν ὀγκομέτρσιν (καλουμένην ἐπίσης καί τ ι τ λ ο δ ό τ η σ ι ν) προσδιορίζεται ὁ ὀγκος τοῦ προτύπου διαλύματος βάσεως ἢ ὀξέος, ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς πλήρη ἐξουδετέρωσιν τοῦ μετρούμενου διαλύματος. Εἰς τό ἴ σ ο δ ῦ ν α μ ο ν σ η μ ε ῖ ο ν (εὐρισκόμενον συνήθως πλησίον τοῦ τ ε λ ι κ ο ῦ σ η μ ε ῖ ο υ), τό ὅπουον ἀνυχνεύεται διὰ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος καταλλήλου δ ε ῖ κ τ ο υ (βλ. "Άσκησιν 17) ἢ δι' ἄλλων τρόπων, ἔχομεν τόν αὐτόν ἀριθμόν ἰσοδυνάμων βάσεως καί ὀξέος.

Τό πρότυπον διάλυμα ὀξέος δίδεται εἰς τοὺς ἀσκουμένους ἔτοιμον. Ἡ παρασκευὴ προτύπων διαλυμάτων ἐκφεύγει τῶν σκοπῶν τοῦ παρόντος βοηθήματος. Γενικῶς πάντως συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις, ὡς ὑπό μὴ χημικῶν, ἐτοιμῶν τοιούτων διαλυμάτων, τὰ ὁποῖα φέ-

ρονται εἰς τό ἐμπόριον συμπεπυκνωμένα (titrisol) ἐντός υαλίνων φυσίγγων (ἀμπουλλῶν) καί τὰ ὁποῖα, ἀραιούμενα μέχρις ὠρισμένου ὄγκου, δίδουν διαλύματα ἐπακριβῶς γνωστής κανονικότητος.

Ὑπολογισμοί

Δίδονται κατωτέρω χαρακτηριστικά παραδείγματα προβλημάτων, ἀναφερομένων εἰς διαλύματα ὀξέων καί βάσεων.

1. Παρασκευή διαλυμάτων διά διαλύσεις στερεῶν

Πρόβλημα. Ποία ἡ κανονικότης καί ποία ἡ μοριακότης διαλύματος παρασκευασθέντος διά διαλύσεως 25,20 g ὀξαλικοῦ ὀξέος ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, μοριακόν βάρος 126,1) εἰς ἀρκετόν ὕδωρ, ὥστε νά ληφθοῦν 1200 ml διαλύματος;

Ἀπάντησις

$$\text{Ἰσοδύναμον βάρος} = \frac{126,1}{2} = 63,05 \text{ g}$$

$$\text{Γραμμοῖσοδύναμα διαλελυμένης οὐσίας} = \frac{25,20}{63,05} = 0,3996$$

$$\text{Κανονικότης} \quad N = \frac{0,3996}{1200} = 0,3330$$

$$\text{Μοριακότης} \quad M = \frac{0,3330}{2} = 0,1665$$

2. Ἀραίωσις

Διά τήν ἀραίωσιν ἰσχύει ὁ τύπος:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 = \text{ἀριθμός γραμμοῖσοδυνάμων,}$$

ὅπου N_1, N_2 ἡ ἀρχική καί τελική κανονικότης καί V_1, V_2 ὁ ἀρχικός καί τελικός ὄγκος, ἀντιστοίχως.

Πρόβλημα. Ποῖος ὄγκος διαλύματος ὀξέος ἢ βάσεως 0,1500 N ἀπαιτεῖται, διά τήν δι' ἀραίωσεως παρασκευήν 500,0 ml διαλύματος 0,1000 N;

Ἀπάντησις. Ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ προβλήματος:

$$N_1 = 0,1500, \quad N_2 = 0,1000, \quad V_1 = \text{ἄγνωστος}, \quad V_2 = 500,0$$

Συνεπῶς

$$0,1500 V_1 = 0,1000 \times 500,0$$

$$V_2 = 333,3 \text{ ml}$$

Ἐντός ὀγκομετρικῆς φιάλης τῶν 500 ml τίθενται 333,3 ml ἔκ τοῦ διαλύματος 0,1500 N καί ἀραιοῦνται μέχρι τῆς χαραγῆς.

3. Ήξουδετέρωσιν διά προτύπου διαλύματος

Ίσχύει ό τύπος τής προηγουμένης παραγράφου, μέ τήν διαφοράν, ότι κατά τήν ήξουδετέρωσιν όξέος- βάσεως ή σημασία τών συμβόλων είναι ή έξής: N_1, N_2 είναι αί κανονικότητες τοῦ όξέος καί τής βάσεως καί V_1, V_2 οί όγκοι διαλυμάτων τών κανονικοτήτων τούτων, οί χρησιμοποιηθέντες κατά τήν ήξουδετέρωσιν.

Πρόβλημα. Ποία ή κανονικότης διαλύματος H_3PO_4 , εάν 40 ml έξ αὐτοῦ ήξουδετερώνουν 120 ml διαλύματος $NaOH$, 0,531 N;

Ἀπάντησις. Ἐφαρμόζοντες τόν τύπον $N_1 V_1 = N_2 V_2$ έχομεν:

$$40 N_2 = 120 \times 0,531$$

$$N_2 = 1,59$$

4. Ἀνάμειξις διαλυμάτων διαφόρου συγκεντρώσεως

Κατά τήν ανάμειξιν διαλυμάτων τοῦ αὐτοῦ όξέος ή τής αὐτῆς βάσεως, αλλά διαφόρων συγκεντρώσεων, ισχύει ό τύπος:

$$NV = N_1 V_1 + N_2 V_2 + \dots + N_n V_n = \text{ἀριθμός γραμμοϊσοδυνάμων.}$$

όπου N καί V ή κανονικότης καί ό όγκος τοῦ προκύπτοντος τελικοῦ διαλύματος καί $N_1, V_1, N_2, V_2 \dots$ κ.λ.π. αί ἀντίστοιχοι ποσότητες τών επί μέρους διαλυμάτων.

Πρόβλημα. Ποῖοι όγκοι διαλυμάτων HCl 0,5 N καί 0,1 N πρέπει νά ἀναμιχθοῦν, διά νά προκύψουν 2 l διαλύματος HCl 0,2N; Ὁ συνολικός όγκος ίσοῦται πρὸς τό ἄθροισμα τών όγκων τών ἀναμιγνυομένων διαλυμάτων.

Ἀπάντησις. Ἐφαρμόζοντες τόν τύπον έχομεν:

$$0,5 V_1 + 0,1 V_2 = 2 \times 0,2$$

Ἐξ ἄλλου

$$V_1 + V_2 = 2$$

Ἐκ τών δύο τούτων εξισώσεων έπεται, ότι

$$V_1 = 0,5 \text{ l (διάλυμα 0,5 N) καί } V_2 = 1,5 \text{ l (διάλυμα 0,1 N)}$$

5. Ἀραίωσις πυκνοῦ όξέος τοῦ έμπορίου

Ίσχύουν τά αὐτά, ως καί κατά τήν ἀπλήν ἀραίωσιν, πλην όμως ή ἀρχική κανονικότης δέν δίδεται, αλλά πρέπει νά ὑπολογισθῇ.

Πρόβλημα. Πόσα ml πυκνοῦ θειικοῦ όξέος, ειδικοῦ βάρους 1,84 καί περιεκτικότητος κατά βάρος H_2SO_4 98%, ἀπαιτοῦνται διά

τήν παρασκευήν 1 l κανονικοῦ διαλύματος;

Ἀπάντησις

$$\text{Γραμμοῖσοδύναμον} = \frac{98,08}{2} = 49,04$$

Ὁ ὄγκος 100 g πυκνοῦ ὀξέος εἶναι $\frac{100}{1,84}$ ml, εἰς τόν ὄγκον δέ αὐτόν περιέχονται 98 g H_2SO_4 , ἥτοι $\frac{98}{49,04}$ γραμμοῖσοδύναμα.

Συνεπῶς εἰς τὰ 1000 ml πυκνοῦ ὀξέος περιέχονται:

$$N_2 = \frac{1,84}{100} \times \frac{98}{49,04} \times 1000$$

γραμμοῖσοδύναμα.

Ἐφαρμόζοντες συνεπῶς τόν τύπον $N_1 V_1 = N_2 V_2$ λαμβάνομεν:

$$1 \times 1000 = \frac{1,84}{100} \times \frac{98}{49,04} \times 1000 \times V_2$$

καί διὰ τόν ἀπαιτούμενον ὄγκον πυκνοῦ ὀξέος:

$$V_2 = 27,2 \text{ ml}$$

Πειράματα

Α. Παρασκευὴ περίπου δεκατοκανονικοῦ διαλύματος NaOH

1. Ζυγίζονται περί τὰ 5 g NaOH ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως, προστίθενται δέ ἐν συνεχείᾳ 5 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ἡ ζύγισις τοῦ NaOH δύναται νά γίνη εἰς ζυγόν οὐχὶ μεγάλης ἀκριβείας καί ἡ μέτρησις τῶν 5 ml ὕδατος δέν ὑπάρχει λόγος νά γίνη μέ ἀκρίβειαν μεγαλύτεραν τῆς ἐπιτυχανομένης δι' ἐνὸς μικροῦ ὀγκομετρικοῦ κυλίνδρου.

2. Τό καυστικόν νάτριον περιέχει ἀνθρακικόν νάτριον, προερχόμενον ἐξ ἀντιδράσεως μετὰ τοῦ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος τῆς ἀτμοσφαίρας:



Εἰς διάλυμα ὅμως περίπου 50% κατὰ βάρος, ὡς τό ἀνωτέρω παρασκευασθέν, τό Na_2CO_3 εἶναι σχετικῶς δυσδιάλυτον καί δύναται νά ἀπομακρυνθῇ διὰ διηθήσεως. Ἐπειδὴ ὅμως 50% NaOH προσβάλλει τόν διηθητικόν χάρτην, ἡ διήθησις πρέπει νά γίνη τῇ χρησιμοποίησει ἡθημοῦ ἐκ πορώδους ὑάλου, ὑπὸ ἡλαττωμένην πίεσιν. Τό διήθημα συλλέγεται ἐντὸς καθαροῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος.

3. Παρὰλληλως, ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τοῦ ἐνὸς λίτρου θερμαίνεται 1 l ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρι βρασμοῦ, πρὸς ἀποβολήν τοῦ

είς αυτό διαλελυμένου CO_2 . Μετά τόν βρασμόν, τό ποτήριον καλύπτεται δι' ύδατος ώρολογίου καί άφίεται νά ψυχθῇ.

4. Τό ψυχθέν ύδωρ μεταφέρεται είς φιάλην εκ πολυαιθυλενίου, μετά πώματος ή είς υαλίνην φιάλην μετά πώματος έξ έλαστικού, προστίθεται δέ είς τοῦτο τό εκ τῆς διηθήσεως ληφθέν διάλυμα NaOH . 'Η φιάλη πωματίζεται άμέσως καί τό περιεχόμενό της αναμιγνύεται καλώς.

5. Τό οὔτω ληφθέν διάλυμα NaOH είναι κατά μέγα ποσοστόν άπηλλαγμένο Na_2CO_3 , πρὸς άποφυγήν δέ άπορροφήσεως CO_2 εκ τῆς άτμοσφαίρας, διατηρεῖται έντός κλειστοῦ δοχείου, τό όποιον άνοίγεται μόνον, έφ' όσον είναι άπολύτως άπαραίτητον, διά νά πληρωθῇ ή προχοΐς. Συνιστάται έπίσης, όπως κατά τήν διάρκειαν τῆς όγκομετρήσεως τό άνω άκρον τῆς προχοΐδος καλύπτεται υπό μικροῦ, άνεστραμμένου ποτηρίου ζέσεως.

Σημειωτέον, ότι ή περιεκτικότης τοῦ διαλύματος είς NaOH μεταβάλλεται, όταν μέρος τούτου μετατραπῇ είς Na_2CO_3 .

6. 'Εάν τά άρχικῶς ζυγισθέντα 5 g στερεοῦ καυστικοῦ νατρίου περιεῖχον μόνον NaOH , ή συγκέντρωσις τοῦ παρασκευασθέντος διαλύματος θά ήτο κατά 20% περίπου μεγαλυτέρα τοῦ δεκατοκανονικοῦ. Μέρους όμως τῶν 5 g αντιπροσωπεύει τό διά τῆς διηθήσεως άπομακρυνθέν άνυδαρικόν νάτριον. 'Επί πλέον, τό NaOH είναι πολύ ύγροσκοπικόν καί άπορροφεῖ ύδρατμούς εκ τῆς άτμοσφαίρας, οί όποιοι ζυγίζονται μετ' αὐτοῦ. Τέλος, υπάρχουν άπώλειαι NaOH κατά τήν διήθησιν. 'Η συγκέντρωσις συνεπώς τοῦ παρασκευασθέντος διαλύματος δέν πρέπει νά άφίσταται σημαντικῶς τοῦ 0,1 N.

Β. Όγκομέτρησις πρὸς ακριβέστερον προσδιορισμόν τῆς συγκεντρώσεως

1. Πρὸς έκτέλεσιν τῆς όγκομετρήσεως πληροῦται προχοΐς τῶν 50 ή 25 ml διά τοῦ παρασκευασθέντος διαλύματος NaOH . 'Εντός κωνικῆς φιάλης τῶν 250 ml, έξ άλλου, προστίθενται 20 ml προτύπου 0,100 N διαλύματος ύδροχλωρικοῦ όξέος καί άραιοῦται διά 25 ml άπεσταγμένου ύδατος. Προστίθενται έπίσης είς τό διάλυμα τοῦ όξέος δύο σταγόνες δείκτου φαινολοφθαλεΐνης.

2. Προστίθεται βραδέως είς τήν κωνικήν φιάλην τό διάλυμα τῆς βάσεως εκ τῆς προχοΐδος, υπό ταυτόχρονον άνάδευσιν. Καθ' όλην τήν διάρκειαν τῆς όγκομετρήσεως πρέπει νά άποφευχθῇ έκτίναξις σταγονιδίων, ως καί προσκόλλησις σταγονιδίων επί τῶν τοιχωμάτων τῆς κωνικῆς φιάλης. 'Εν άνάγκη χρησιμοποιεῖται ύδροβολεύς διά νά επαναφερθοῦν είς τό διάλυμα σταγονίδια προσκολληθέντα επί τῶν τοιχωμάτων τῆς κωνικῆς φιάλης.

'Η προσθήκη βάσεως συνεχίζεται, μέχρις ότου μία σταγών προκαλέσῃ έμφάνισιν έλαφρῶς έρυθρᾶς χροΐας, διαρκούσης επί 30 περίπου δευτερόλεπτα. Αὐτό είναι τό τελικόν σημεῖον τῆς όγκομετρήσεως.

Σημειούται ό καταναλωθείς όγκος διαλύματος βάσεως.

3. 'Η όγκομέτρησης έπαναλαμβάνεται μέ έτερα 20 ml του προτύπου διαλύματος. Κατά την επανάληψιν είναι ήδη γνωστός μέ άρκετήν ακρίβειαν ό απαιτούμενος όγκος διαλύματος βάσεως. Κατά την προσέγγισιν λοιπόν του τελικού σημείου ή βάσις προστίθεται λίαν βραδέως (στάγδην), ώστε ό προσδιορισμός τούτου νά γίνη ακριβέστερον.

4. Μετά τό πέρας της εργασίας ή προχοΐς εκλύνεται έπιμελώς (βλ. τά περί καθαρισμού υαλίνων σκευών).

5. Σημειούται, ότι τό παρασκευασθέν καί τιτλοδοτηθέν διάλυμα βάσεως θά χρησιμοποιηθῇ εἰς άλλας 'Ασκήσεις. Οἰονδήποτε σφάλμα εἰς τόν τίτλον αὐτοῦ (ἀκριβῇ συγκέντρωσίν του) θά μεταδοθῇ ἐπομένως καί εἰς τά ἀποτελέσματα τῶν 'Ασκήσεων, εἰς τὰς ὁποίας θά χρησιμοποιηθῇ.

Ερωτήσεις

1. Έκ του καταναλωθέντος όγκου βάσεως κατά την όγκομέτρηση, του όγκου του χρησιμοποιηθέντος προτύπου διαλύματος, ως καί της κανονικότητας αὐτοῦ, υπολογίσατε την κανονικότητα του παρασκευασθέντος διαλύματος NaOH.

2. Εάν ή προσδιορισθεῖσα συγκέντρωσις υπερβαίνει κατά τι τό 0,100 N, υπολογίσατε πόσα ml απεσταγμένου ύδατος πρέπει νά προστεθοῦν εἰς 100 ml του διαλύματος, διά νά ληθῇ διάλυμα ακριβώς 0,100 N. Εάν ἐξ άλλου ή προσδιορισθεῖσα συγκέντρωσις υπολείπεται κατά τι του 0,100 N, υπολογίσατε πόσα ml διαλύματος NaOH 1,000 N πρέπει νά προστεθοῦν εἰς 100 ml του παρασκευασθέντος διαλύματος, διά νά ληθῇ διάλυμα ακριβώς 0,100 N.

Προβλήματα

1. Υπολογίσατε, πόσα ml διαλύματος H_2SO_4 0,175 N έξουδετεροῦνται υπό 45 ml διαλύματος NaOH 0,100 N.

2. Εάν 2,82 g βάσεως, διαλυόμενα εἰς ύδωρ δίδουν 500 ml διαλύματος 0,100 N, ποῖον εἶναι τό γραμμοῖσοδύναμον ταύτης;

3. Ποία ή κανονικότης:

(α) Όταν 15,0 ml διαλύματος HCl 0,400 N άραιοῦνται μέχρι 300 ml;

(β) Όταν 25,0 ml διαλύματος H_2SO_4 3,00 F άραιοῦνται μέχρι 100 ml;

(γ) Όταν 8,00 g χημικώς καθαροῦ NaOH διαλύωνται εἰς 287 ml

ΰδατος καί τό προκύπτον διάλυμα συμπυκνῶται δι' ἑξατμίσεως, ἕως ὅτου ὁ ὀγκος γίνῃ 100 ml;

4. Μέχρι ποίου ὀγκου πρέπει νά ἀραιωθοῦν:

(α) 10,0 ml διαλύματος HNO_3 6,00 N διά νά ληφθῇ διάλυμα 0,200 N;

(β) 9,00 ml πυκνοῦ θειικοῦ ὀξεῖος (18,0 F), διά νά ληφθῇ διάλυμα 0,300 F;

(γ) 9,00 πυκνοῦ θειικοῦ ὀξεῖος (18,0 F) διά νά ληφθῇ διάλυμα 0,300 N;

5. (α) Διάλυμα φωσφορικοῦ ὀξεῖος, ἄνευ σημαντικοῦ ποσοστοῦ ξένων προσμίξεων, παρασκευάζεται δι' ἀραιώσεως μέχρις ενός λίτρου, 100ml διαλύματος πυκνότητος 1,42 g/ml καί περιεκτικότητος εἰς H_3PO_4 60% κατὰ βάρος.

Νά εὐρεθῇ ἡ μοριακότης καί κανονικότης τοῦ παρασκευασθέντος διαλύματος.

(β) Τό φωσφορικό ὄξύ, H_3PO_4 , παρασκευάζεται βιομηχανικῶς κατὰ δύο τρόπους: (i) διὰ καύσεως φωσφόρου καί διαλύσεως τοῦ προκύπτοντος ὀξειδίου εἰς ἀραιόν φωσφορικό ὄξύ (ii) διὰ κατεργασίας τοῦ φωσφορίτου, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, δι' ἀραιοῦ θειικοῦ ὀξεῖος καί ἀπομακρύνσεως τοῦ δυσδιαλύτου θειικοῦ ασβεστίου.

Ποίας προελεύσεως πυκνόν φωσφορικό ὄξύ θά ἐπελέγετε διά τήν παρασκευήν τοῦ διαλύματος τῆς προηγουμένης ἐρωτήσεως; Ἐξηγήσατε.

6. Πόσα ml διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξεῖος πυκνότητος 1,18g/ml καί περιεκτικότητος 38% κατὰ βάρος, ἀπαιτοῦνται διά τήν παρασκευήν 500 ml διαλύματος 0,1 N HCl ;

7. Τό γαστρικόν ὑγρόν ἀσθενοῦς πάσχοντος ἐξ ἑλκους τοῦ δωδεκαδακτύλου ἔχει συγκέντρωσιν HCl $80 \times 10^{-3} \text{M}$. Ἐάν ὑποτεθῇ, ὅτι ἐντός τοῦ στομάχου εἰσέρχονται 3 l γαστρικοῦ ὑγροῦ ἡμερησίως, πόσον $\text{Al}(\text{OH})_3$ ἀπαιτεῖται πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ ὀξεῖος;

8. Ἀποφλοιώσεις γεωμῆλων γίνεται βιομηχανικῶς δι' ἐμβαπτίσεως αὐτῶν ἐπὶ 1-5 min εἰς διάλυμα NaOH 10-20% κατὰ βάρος, εἰς θερμοκρασίαν 60-80 °C. Δέκα ml χρησιμοποιηθέντος διαλύματος NaOH ὀγκομετροῦνται διά 64,0 ml 0,200 M H_2SO_4 . Ποία ἡ συγκέντρωσις NaOH ;

9. Ἀρχαῖα χάλκινα ἀγάλματα καλύπτονται ὑπὸ πρασίνου ἐπιχρίσματος ἐκ βασικῶν ἀνθρακικῶν ἀλάτων τοῦ χαλκοῦ (κατίωσις χαλκοῦ, patina).

Τί θά συμβῇ;

(α) Ἐάν τὰ ἄλατα ταῦτα πυρωθοῦν;

(β) 'Εάν προστεθῇ ἀραιόν ὄξύ;

Προτείνετε ἀπλοῦν τρόπον ἀναλύσεως.

10. Σύγκρισις τῆς ἀναλογίας τῶν διαφόρων ἐν διαλύσει συστατικῶν εἰς τὴν θάλασσαν καὶ τὸ πλάσμα τοῦ ἀνθρώπινου αἵματος δεικνύει ἐκπληκτικὴν "συγγένειαν":

Ἴόν	% εἰς θάλασσαν	% εἰς ἀνθρώπινον πλάσμα
Na^+	30,7	34,9
K^+	1,1	2,3
Ca^{2+}	1,2	1,2
Mg^{2+}	3,7	0,3
Cl^-	55,2	41,3
SO_4^{2-}	7,7	0,2
H_2PO_4^-	0,0005	1,2
HCO_3^-	0,4	18,6

Τὸ pH εἶναι ἐπίσης ὁμοίον: εἰς τὸν ἀνθρώπον κυμαίνεται μεταξύ 7,1 καὶ 7,7, εἰς τὴν θάλασσαν μεταξύ 7,5 καὶ 8,4.

'Υπὸ τὸ φῶς λοιπὸν τῶν ἀνωτέρω ὁμοιοτήτων δέν θά ἦτο ἴσως ὑπερβολὴ νά λεχθῇ, ὅτι "εἰς τὰς φλέβας μας ρέει θαλάσσιον ὕδωρ" !

'Υπάρχουν ὅμως καὶ σημαντικαὶ διαφοραί. Μία ἐξ αὐτῶν εἶναι, ὅτι ἡ συνολικὴ περιεκτικότης εἰς τὰ ἀνωτέρω ἰόντα εἶναι 35% περίπου εἰς τὸ θαλάσσιον ὕδωρ, ἐνῶ εἰς τὸ πλάσμα τοῦ αἵματος εἶναι μόνον 8,6 % περίπου.

Λαμβάνοντες τὸ εἰδικὸν βάρος ἴσον κατὰ προσέγγισιν πρὸς τὴν μονάδα, ὑπολογίσατε τὰς συγκεντρώσεις τῶν εἰς τὸν πίνακα ἀναγραφόμενων ἰόντων εἰς mol/l (M).

Βιβλιογραφία

1. W.C. Pierce and E.L. Haenisch, "Quantitative Analysis", Wiley, New York, 1956.
2. Στ. Κατάκη καὶ Δ. Κατάκη, "'Ασκήσεις Ἀνοργάνου Χημείας", 'Α - ἠθνα, 1964.

ΜΕΤΡΗΣΙΣ pH ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Τό pH ορίζεται, ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Ένθα $[\text{H}^+]$ ή συγκέντρωσις υδρογονιόντων εκπεφρασμένη εἰς mol/l.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ορίζεται τό pOH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Ἡ διάστασις τοῦ ὕδατος παρίσταται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:



Εἰς τήν σχέσιν τήν δίδουσαν τήν σταθεράν ἰσορροπίας:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕδατος εἶναι σταθερά. Συγχωνεύεται λοιπὸν μετὰ τῆς σταθερᾶς K, ὁπότε λαμβάνεται ἡ γνωστὴ σχέσις:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_w = 10^{-14} \text{ (εἰς τοὺς } 25^\circ\text{C)} \quad (1)$$

Λαμβάνοντες τοὺς ἀρνητικούς λογαρίθμους ἀμφοτέρων τῶν μελῶν τῆς (1), ἔχομεν:

$$-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14$$

ἢ

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ἐπομένως, ὅταν εἶναι γνωστὸν τό pH, ὑπολογίζεται τό pOH καὶ ἀντιστρόφως.

Διά καθαρόν ὕδωρ: $pH=pOH=7$ (εἰς τοὺς 25°C).

Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἑνὸς ὀξέος ὑπὸ μιᾶς βάσεως ("Ασκησις 16), μετρεῖται ἡ συνολικὴ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος - ἰονισμένου καὶ μὴ. Συνεπῶς, προσδιορισμός τοῦ pH , τὸ ὅποτον ἀναφέρεται εἰς τὸ ἐν διαστάσει μόνον ποσοστὸν τοῦ ὀξέος, δὲν εἶναι δυνατόν νά γίνη, δι' ὀγκομετρήσεως, παρὰ μόνον εἰς περιπτώσεις πλήρως ἰονιζομένων ὀξέων.

Ὁ ὁρισμός τοῦ pH , ὡς διετυπώθη ἀνωτέρω, εἶναι ἀπλουστευμένος, διότι βασίζεται ἐπὶ τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως ὑδρογονιδόντων, ἀντὶ τῆς πραγματικῶς μετρομένης ἐνεργοῦ συγκεντρώσεως (ἐνεργότητος).

Ρυθμιστικά διαλύματα

Τὰ ρυθμιστικά διαλύματα παρασκευάζονται δι' ἀναμίξεως ἁσθενοῦς ὀξέος καὶ ἁλατος αὐτοῦ ἢ ἁσθενοῦς βάσεως καὶ ἁλατος αὐτῆς.

Ἡ μεγάλη χρησιμότης τῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων ὀφείλεται εἰς τὰς ἐξῆς ιδιότητας:

(α) Δύνανται νά ἀραιωθοῦν, χωρὶς νά μεταβληθῇ τὸ pH αὐτῶν.

(β) Τὸ pH τείνει νά παραμείνῃ σταθερόν, ἀκόμη καὶ ὅταν προστεθῇ μικρά μὲν, ἀλλὰ ὑπολογίσιμος ποσότης ἰσχυροῦ ὀξέος ἢ ἰσχυρᾶς βάσεως.

Ἐστω ὀξύ HA , μὴ διιστάμενον πλήρως:



Ἡ σταθερά ἰονισμοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

λαμβάνοντες δέ τοὺς ἀρνητικούς δεκαδικούς λογαρίθμους ἀμφοτέρων τῶν μελῶν, ἔχομεν:

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log [A^-] + \log [HA]$$

Ἐάν τὸ $-\log K_a$ κληθῇ pK_a , δυνάμεθα νά γράψωμεν:

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ἢ

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Ἐάν τὸ ὀξύ εἶναι ἁσθενές, μικρόν μόνον ποσοστὸν αὐτοῦ διίσταται καὶ ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀδιαστάτου ὀξέος $[HA]$ ἴσουςται κα-

τά προσέγγισιν, πρὸς τὴν συνολικὴν συγκέντρωσιν, ἥτοι:

$$[HA] \approx [\delta\epsilon\upsilon]$$

ἐνθα $[\delta\epsilon\upsilon]$ ἡ ἀρχικῶς προστεθεῖσα συγκέντρωσις.

Ἐφ' ὅσον ἐξ ἄλλου τό ἅλας διίσταται πλήρως:

$$[A^-] \approx [\alpha\lambda\alpha\varsigma]$$

Ἡ συνεισφορά ἐκ τῆς διαστάσεως τοῦ ὀξέος εἰς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἀνιόντος A^- εἶναι ἀμελητέα.

Ὑπὸ τὸν περιορισμὸν λοιπόν, ὅτι αἱ ἀνωτέρω προσεγγίσεις εἶναι ἀποδεκταί, ἡ ἐξίσωσις (2) δύναται νὰ γραφῇ:

$$pI = pK_a + \log \frac{[\alpha\lambda\alpha\varsigma]}{[\delta\epsilon\upsilon]} \quad (3)$$

Αὕτῃ εἶναι ἡ καλουμένη ἐξίσωσις Henderson-Hasselbalch. Ἀνάλογος ἐξίσωσις ἰσχύει διὰ τὸ pOH διαλύματος ἀσθενοῦς βάσεως καὶ ἁλτος αὐτῆς:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\alpha\lambda\alpha\varsigma]}{[\beta\acute{\alpha}\sigma\iota\varsigma]} \quad (4)$$

ὅπου K_b ἡ σταθερά διαστάσεως τῆς βάσεως.

Εἰς τὰ παραρτήματα περιλαμβάνεται πύναξ, εἰς τὸν ὁποῖον ἀναγράφεται ἡ σύστασις διαφόρων ρυθμιστικῶν διαλυμάτων, καλυπτόντων περιοχὴν pH ἀπὸ 1 μέχρι 10. Εἰς τὸ ἐμπόριον ἐξ ἄλλου διατίθενται δισκία ἢ πυκνά διαλύματα, τὰ ὁποῖα, προστιθέμενα εἰς ὠρισμένην ποσότητα ὕδατος, δίδουν ρυθμιστικὸν διάλυμα ἔχον τὸ ἐπιθυμητὸν pH.

Πρόβλημα. Ρυθμιστικὸν διάλυμα παρασκευάζεται διὰ προσθήκης 0,70 mol ὀξικοῦ ὀξέος (HOAc) καὶ 0,60 mol ὀξικοῦ νατρίου (NaOAc) εἰς ἀρκετὸν ὕδωρ, ὥστε ὁ τελικὸς ὄγκος τοῦ διαλύματος νὰ εἶναι ἕν λίτρον.

Ζητοῦνται:

(α) Τὸ pH τοῦ διαλύματος.

(β) Τὸ pH, ὅταν εἰς τὸ ἀνωτέρω ρυθμιστικὸν διάλυμα προστεθῇ 1ml διαλύματος HCl 1 M. Πρὸς ἀπλοποίησιν νὰ θεωρηθῇ, ὅτι ἡ προσθήκη τῆς μικρᾶς αὐτῆς ποσότητος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος δέν μεταβάλλει τὸν συνολικὸν ὄγκον τοῦ διαλύματος.

Ἡ σταθερά ἰονισμοῦ τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος εἶναι $K_a = 1,85 \times 10^{-5}$.

Ἀπάντησις

(α) Ἐκ' τῆς ἐξισώσεως Henderson-Hasselbalch λαμβάνομεν:

$$pH = -\log(1,85 \times 10^{-5}) + \log \frac{0,60}{0,70} = 4,66$$

(β) Προσετέθησαν:

$$0,001 \times 1 \times 1 \text{ mol/l} = 0,001 \text{ mol } \text{υδρογονιονιόντων.}$$

Έφ' όσον τό όξικόν είναι όξύ άσθενές, πρακτικώς όλα τά ύδρογονιόντα δεσμεύονται ύπό τών όξικών ανιόντων. Αί συγκεντρώσεις επομένως θά είναι:

$$[\text{HOAc}] = 0,70 + 0,001 = 0,701 \text{ M}$$

$$[\text{OAc}^-] = 0,60 - 0,001 = 0,599 \text{ M}$$

Αί νέαι όμως αύταί συγκεντρώσεις δίδουν τό αύτό pH, ήτοι 4,66 (έντός τών όρίων ακριβείας τοϋ ύπολογισμού). 'Η προσθήκη συνεπώς τής μικρής ποσότητας όξέος δέν έπηρέασε τό pH τοϋ ρυθμιστικοϋ διαλύματος. Όμοίως αποδεικνύεται, ότι τό pH δέν αλλάσσει αίσθητώς, εάν προστεθί μικρά ποσότης ίσχυρής βάσεως.

Δείκται

Δείκται (διά τό pH) είναι ούσίαι, τών οποίων τό χρώμα έξαρτάται έν τής συγκεντρώσεως τών ύδρογονιονιόντων.

Ός δείκται χρησιμοποιούνται συνήθως άσθενή όξέα ή άσθενείς βάσεις, τών οποίων ή αδιάστατος μορφή έχει διάφορον χρώμα από τά αντίστοιχα ίόντα. Έάν παραστήσωμεν τήν διάστασιν τοϋ δείκτου διά τής έξίσωσης:



ή σταθερά διαστάσεως θά είναι:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (5)$$

'Η έξίσωσις (5) δύναται νά γραφί καί ως εξής:

$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

Τό χρώμα τής βασικής μορφής τοϋ δείκτου, In^- , είναι διάφορον τοϋ χρώματος τής όξίνου μορφής αύτοϋ, HIn . Παρατηρούμενον διά γυμνοϋ όφθαλμοϋ, τό χρώμα τοϋ In^- επικρατεί, όταν ή συγκέντρωσις αύτοϋ είναι περίπου δέκα φορές μεγαλύτερα τής συγκεντρώσεως τοϋ HIn . Έάν είναι δέκα φορές μικροτέρα, επικρατεί τό χρώμα τοϋ HIn . Συμφώνως όμως πρός τήν έξίσωσιν (6), ό λόγος τής συγκεντρώσεως τοϋ In^- πρός τήν συγκέντρωσιν τοϋ HIn έξαρτάται έν τής συγκεντρώσεως ύδρογονιονιόντων.

$$\text{Όταν } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10, \quad \text{τότε } \frac{K}{[\text{H}^+]} = 10$$

$$\text{"Όταν } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} \quad , \quad \text{τότε} \quad \frac{K}{[\text{H}^+]_2} = \frac{1}{10}$$

Επομένως:

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = 10^2 \quad \eta \quad \text{pH}_1 - \text{pH}_2 = 2$$

Ἡ ἀλλαγὴ δηλαδή τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου ἐπιτελεῖται ἐντὸς περιοχῆς pH δύο περίπου μονάδων.

Ἡ συγκέντρωση τῶν ὑδρογονιόντων, πέραν τῆς ὁποίας ἐπέρχεται ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος, ἐκτιμᾶται πάλιν βάσει τῆς ἐξισώσεως (6), εἰς τὴν ὁποῖαν θέτομεν $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$, ὁπότε $[\text{H}^+] = K$. Ἡτοι, ἡ τιμὴ τοῦ pH, πέραν τῆς ὁποίας μεταβάλλεται τὸ χρῶμα τοῦ δείκτου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ K τοῦ ἐν λόγῳ δείκτου. Εἶναι συνεπῶς διάφορος διὰ διαφόρους δείκτας.

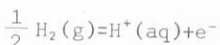
Τὰ παραρτήματα περιλαμβάνουν πῖνακα, εἰς τὸν ὁποῖον ἀναγράφονται οἱ συνηθέστερον χρησιμοποιούμενοι δείκται.

Χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης συνδυασμοὶ δεικτῶν (γενικοὶ δείκται, Universal), τὸ χρῶμα τῶν ὁποίων μεταβάλλεται, μεταβαλλομένου τοῦ pH, κατὰ τρόπον συνεχῆ.

Πεχάμετρον

Ἡ ἀκριβὴς μέτρησης τοῦ pH διὰ Πεχάμετρου εἶναι ἀπλουστερά καὶ ταχύτερα τῆς ἀντιστοίχου μετρήσεως διὰ δεικτῶν.

Τὸ δυναμικὸν ὠρισμένων ἡλεκτροδίων ἡλεκτροχημικῶν στοιχείων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως ὑδρογονιόντων. Τοιοῦτον ἡλεκτρόδιον εἶναι π.χ. τὸ ἡ λ ε κ τ ρ ὅ δ ι ο ν ὑ δ ρ ο γ ὄ ν ο υ, τὸ ὁποῖον συνίσταται ἐκ τεμαχίου λευκοχρύσου, ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὁποίου διαβιβάζεται ὑδρογόνον. Ἡ λαμβάνουσα χώραν εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἡλεκτροδίου μεταβολὴ δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τῆς "ἡμιαντιδράσεως":



Εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς κλίμακος τῶν κανονικῶν δυναμικῶν ὁ-ξείδωσης καὶ ἀναγωγῆς, τὸ δυναμικὸν τῆς ἐν λόγῳ ἀντιδράσεως, ὅταν $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ καὶ ἡ πίεσις τοῦ H_2 1 atm , λαμβάνεται, κατὰ συνθήκην, ἴσον πρὸς τὸ μηδέν ("Άσκησις 23). Ὅταν ὁμως ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων εἶναι διάφορος τοῦ 1 M , τότε καὶ τὸ δυναμικόν εἶναι διάφορον τοῦ συμβατικοῦ μηδέν.

Διὰ νὰ μετρηθῇ τὸ δυναμικόν, πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν καὶ δευτέρον ἡλεκτρόδιον, ἥτοι πρότυπον ἡλεκτρόδιον ἀναφορᾶς οὕτως ὥστε, ἀφ' ἐνός μὲν νὰ κλείσῃ τὸ ἡλεκτρικὸν κύκλωμα, ἀφ' ἑτέρου δέ

νά υπάρχει μέτρον συγκρίσεως. Ὡς ἡλεκτροδίου ἀναφορᾶς χρησιμοποιεῖται συνήθως τὸ λεγόμενον ἡ λ ε κ τ ρ ό δ ι ο ν κ α λ ο μ έ - λ α ν ο ς.

Ἐκτός τοῦ ἡλεκτροδίου ὑδρογόνου, υπάρχουν καί ἄλλα ἡλεκτρόδια, τῶν ὁποίων τὸ δυναμικόν ἐξαρτᾶται ἐπίσης ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων. Μεταξύ αὐτῶν περιλαμβάνεται τὸ ἡ λ ε κ τ ρ ό δ ι ο ν ὑ ά λ ο υ, τὸ ὁποῖον μάλιστα εἶναι περισσότερο εὐχρηστον τοῦ ἡλεκτροδίου ὑδρογόνου καί χρησιμοποιεῖται εὐρύτατα.

Ἀναφέρεται τέλος, ὅτι, ἂν καί διὰ τοῦ πεχαμέτρου μετρεῖται διαφορὰ δυναμικοῦ, ἡ κλίμαξ αὐτοῦ εἶναι βαθμολογημένη κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νά δίδῃ ἀπ' εὐθείας τὸ pH.

Πείραμα

Μετρεῖται τὸ pH διαλύματος διὰ δεικτῶν καί ἡ εὐρεθεῖσα τιμὴ ἐλέγχεται διὰ τοῦ πεχαμέτρου.

1. Προσδιορίζεται τὸ pH κατὰ προσέγγισιν, δι' ἐνός γενικοῦ δείκτου ἢ διὰ χρησιμοποίησεως σειρᾶς δεικτῶν. Συνιστᾶται ἡ χρῆσις χάρτου φέροντος γενικόν δείκτην.

2. Ἐκλέγεται δείκτης (βλ. Παραρτήματα), τοῦ ὁποίου τὸ χρώμα μεταβάλλεται εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ κατὰ προσέγγισιν προσδιορισθέντος pH. Ἐάν ὁ δείκτης οὗτος δέν εἶναι διαθέσιμος εἰς τὸ ἐργαστήριον, ἐκλέγεται ἕτερος, εἰς τὴν αὐτὴν περιοχὴν pH.

3. Παρασκευάζεται σειρά ἕξ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων, καλυπτόντων περιοχὴν $\text{pH} \pm 0,5$ μονάδων περίξ τῆς κατὰ προσέγγισιν προσδιορισθείσης τιμῆς. Τὸ pH δύο διαδοχικῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων διαφέρει κατὰ 0,2 μονάδας, παρασκευάζονται δέ ταῦτα βάσει τῶν ἀναλογιῶν τῶν ἀναγραφομένων εἰς τὸν Πίνακα (βλ. Παραρτήματα).

4. Τίθενται 5 ml ἐξ ἑκάστου τῶν 6 ρυθμιστικῶν διαλυμάτων ἐντός ἰσορίθμων δοκιμαστικῶν σωλῆνων. Ἐφ' ἑκάστου δοκιμαστικοῦ σωλῆνος σημειοῦται δι' ὑαλογράφου τὸ pH τοῦ διαλύματος, τὸ ὁποῖον περιέχει.

Εἰς ἑβδομον δοκιμαστικόν σωλῆνα τίθενται 5 ml ἐκ τοῦ πρὸς μέτρησιν διαλύματος.

5. Προστίθενται εἰς τοὺς 7 δοκιμαστικούς σωλῆνας ἀνά 5-6 σταγόνες ἐκ τοῦ ἐπιλεγέντος διαλύματος δείκτου. Ἡ ποσότης τοῦ δείκτου πρέπει νά εἶναι μικρά, ὥστε νά μὴ ἐπηρεάσῃ οὗτος τὸ μετρούμενον pH. Εἶναι ἐπίσης ἀπαραίτητον, ὅπως εἰς ὅλους τοὺς δοκιμαστικούς σωλῆνας προστεθῇ ἡ αὐτὴ ποσότης δείκτου, πρὸς ἀκριβοτέραν σύγκρισιν τῶν χρωμάτων.

Ἐκτιμᾶται τὸ pH τοῦ ἀγνώστου μέ ἀκρίβειαν δεκάτου τῆς μονάδος pH.

Ἐάν τὸ χρώμα τοῦ ἀγνώστου ὁμοιάξῃ πρὸς τὸ χρώμα τοῦ πρώτου

ή του τελευταίου εκ των ρυθμιστικών διαλυμάτων, τό πείραμα επαναλαμβάνεται, αφού επιλεγῇ καταλληλότερος δείκτης ή τῇ χρησιμοποίησει ρυθμιστικών διαλυμάτων, τά όποια καλύπτουν άποτελεσμα - τικώτερον τήν περιοχήν του πρὸς μέτρησην pH.

6. Ἀνακοινοῦται τό προσδιορισθέν pH εἰς τόν ἐπιβλέποντα, παρουσίᾳ δέ τούτου ἐλέγχεται ή εὐρεθεῖσα τιμή διὰ τοῦ πεχαμέτρου. Ὁδηγίαι χρήσεως τοῦ πεχαμέτρου θά δοθοῦν ὑπό τοῦ ἐπιβλέποντος.

Ἑρωτήσεις

1. Ποία ή διὰ δεικτῶν προσδιορισθεῖσα τιμή pH τοῦ άγνώστου διαλύματος; Ποῖαι αἱ συγκεντρώσεις ὕδρογονιόντων καί ὕδροξυλίωντων;

Προβλήματα

1. Συζητήσατε τὰς ιδιότητες τῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Châtelier.

2. Διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος καί διάλυμα ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, εἰς τά όποια προσετέθησαν ὀλίγαι σταγόνες διαλύματος κυανοῦ τῆς θυμόλης, ἔχουν τήν αὐτήν ἀπόχρωσιν.

(α) Συγκρίνατε τὰς συγκεντρώσεις ὕδρογονιόντων τῶν δύο διαλυμάτων.

(β) Ποῖον ἐξ αὐτῶν ἔχει τήν μεγαλύτεραν συνολικήν συγκέντρωσιν ὀξέος;

(γ) Ποῖον ἐξ αὐτῶν θά εἶναι καλύτερος ἄγωγός τοῦ ἡλεκτρισμοῦ, ἐάν ἀμφότερα ἀραιωθοῦν ἐς ἴσον;

3. Διάλυμα άγνώστου ὀξέος ὀγκομετρεῖται διὰ βάσεως. Τό τελικόν σημεῖον τῆς ὀγκομετρήσεως ἐπιτυγχάνεται, ὅταν προστεθοῦν 36,12 ml διαλύματος NaOH 0,100 M. Εἰς τό σημεῖον τοῦτο προστίθενταί 18,06 ml διαλύματος HCl 0,100 M καί μετρεῖται τό pH διὰ πεχαμέτρου, τό όποῖον εὐρίσκεται ἴσον πρὸς 4,92.

Ἐπολογίσατε τήν σταθεράν ἰονισμοῦ τοῦ άγνώστου ὀξέος.

4. Παρασκευάζεται διάλυμα διὰ προσθήκης 2,05 g ὀξικοῦ νατρίου εἰς 100 ml διαλύματος HCl 0,100 M. Ποία ή συγκεντρωσις ὕδρογονιόντων; Ποία θά εἶναι ή συγκεντρωσις ὕδρογονιόντων, ἐάν προστεθοῦν ἀκόμη 6,00 ml διαλύματος HCl 0,100 M;

5. Ἀγνωστον βάρος, άγνώστου ασθενοῦς ὀξέος, διαλύεται εἰς άγνωστον ποσότητα ὕδατος καί ὀγκομετρεῖται δι' ἰσχυρᾶς βάσεως άγνώστου συγκεντρώσεως. Μετά προσθήκην 10,00 ml ἐκ τοῦ διαλύμα-

τος της βάσεως μετρείται ή συγκέντρωσις ύδρογονιόντων καί εύρίσκεται ίση, πρὸς $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$. Ἡ ὀγκομέτρησις συνεχίζεται μέχρις ἐπιτεύξεως τοῦ στοιχειομετρικοῦ σημείου ἐξουδετερώσεως. Εἰς τό σημεῖον αὐτό ἔχουν καταναλωθῇ 22,22 ml διαλύματος βάσεως.

Ἐάν τό ὀξύ εἶναι μονοπρωτικό, ποία ἡ σταθερά ἰονισμοῦ αὐτοῦ;

6. Ποῖον τό pH διαλύματος 10^{-7} M ἰσχυροῦ ὀξεός;

7. Ἡ καταλυτική δράσις τοῦ AlCl_3 εἰς διαφόρους ὀργανικάς ἀντιδράσεις ἀποδίδεται εἰς τόν "ὄξινον" αὐτοῦ χαρακτηῖρα.

Εἰς ὕδατικό διαλύμα τό ἰόν Al^{3+} ὑφίσταται σημαντικήν ὑδρόλυσιν, ἀντιδρᾷ δηλαδή μετά τοῦ ὕδατος:



ἐνῶ ἡ ὑδρόλυσις τῶν χλωριόντων:



εἶναι ἀμελητέα.

Κατά τήν διάλυσιν λοιπόν τοῦ AlCl_3 εἰς ὕδωρ, δημιουργοῦνται περισσότερα H^+ (aq) παρά OH^- (aq), ἥτοι τό διάλυμα καθίσταται ὀξινον.

Νά ὑπολογισθῇ ἡ συγκέντρωσις τῶν H^+ (aq) καί τό pH διαλύμα - τος AlCl_3 0,10 F.

8. Ὁξικό ὀξύ (συμβολιζόμενον HOAc) καί δευτεριωμένον ὀξι - κόν ὀξύ (συμβολιζόμενον DOAc) διίστανται, εἰς ὕδατικό διάλυμα, κα - τά τάς ἐξισώσεις:



Ποῖον τό pH καί ποῖον τό pD διαλύματος περιέχοντος 1,0 M HOAc καί 1,0 M DOAc ;

Βιβλιογραφία

1. R.G. Bates, "Determination of pH", Wiley, New York, 1964
2. J.N. Butler, "Solubility and pH Calculations", Addison-Wesley, Reading Mass., 1964.
3. H.H. Willard, L.L. Merritt, jr, and J.A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis", Van Nostrand, Princeton N.J., 1968.

ΓΙΝΟΜΕΝΟΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ

Διά νά καταστή ή συζήτησις σαφεστέρα, θεωροῦμεν συγκεκριμένον παράδειγμα δυσδιάλυτου ἁλατος, ἥτοι τοῦ AgCl .

Ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν χλωριοῦχον, ὁ νιτρικὸς ἄργυρος εἶναι εὐδιάλυτος. Ἐάν εἰς διάλυμα AgNO_3 προσθέσωμεν χλωριόντα (π.χ. NaCl) καί μάλιστα ἀκριβῶς, ὅσα ἀντιστοιχοῦν πρὸς τὰ ἐν διαλύσει ἴοντα ἀργύρου, θά σχηματισθῇ δυσδιάλυτος AgCl , ἐντὸς δέ τοῦ διαλύματος θά παραμείνουν τὰ νιτρικά ἑνιόντα καί τὰ ἴοντα νατρίου (ἐάν χρησιμοποιηθῇ NaCl). Παραμένει ὅμως εἰς τό διάλυμα καί μικρόν μὲν, ἀλλὰ δυνάμενον νά μετρηθῇ ποσοστὸν τῶν ἰόντων ἀργύρου καί τῶν χλωριόντων, ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τοῦ στερεοῦ AgCl :



Ἡ σταθερά τῆς ἰσορροπίας (1) δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

εἰς τὴν ὁποίαν παραλείπονται οἱ δεῖκται s (στερεόν) καί aq (ὑδατικόν διάλυμα), χάριν συντομίας.

Ἡ ἔκφρασις διὰ τὴν σταθεράν ἰσορροπίας δύναται νά γραφῇ:

$$K[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Ἡ συγγέντρωσις ὅμως τοῦ στερεοῦ AgCl εἶναι σταθερά. Ἡ ποσότης τοῦ ἱζημένου δυνατὸν νά εἶναι μεγαλυτέρα ἢ μικροτέρα, ἡ ποσότης ὅμως αὐτοῦ ἀνά μονάδα ὄγκου, ἡ "συγγέντρωσις", θεωρεῖται σταθερά. Ἐπομένως ἡ ἔκφρασις $K[\text{AgCl}]$ εἶναι ἐπίσης σταθερά, καλεῖται δέ γινόμενον διαλυτότητος (solubility product) καί συμβολίζεται διὰ K_{sp} . Συνεπῶς:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) ὑπαισέρχονται αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων. Γενικῶς ὅμως ἡ ἰσορροπία ἐπηρεάζεται ὄχι μόνον ἐκ τῶν συγκεντρώσεων, ἀλλὰ καὶ ἐκ τῶν ἀλληλεπιδράσεων μεταξύ τῶν μορίων ἢ ἰόντων τῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν. Αἱ ἀλληλεπιδράσεις δὲ λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν, ὅταν εἰς τὴν ἔκφρασιν διὰ τὴν σταθεράν ἰσορροπίας χρησιμοποιηθοῦν αἱ λεγόμεναι ἐ ν ε ρ γ ό τ η τ ε ς, ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως δυσδιαλύτου ἁλατος ἢ ὕδροξείδιου τὰ ἰόντα εὐρίσκονται κατὰ μέσον ὅρον εἰς μεγάλην σχετικῶς ἀπόστασιν μεταξύ των καὶ ἀλληλεπιδράσεις αὐτῶν δύναται νὰ ἀγνοηθῇ, χωρὶς τοῦτο νὰ συνεπάγεται σοβαρόν σφάλμα· ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν βεβαίως, ὅτι δέν ἔχει προστεθῇ εἰς τὸ διάλυμα ἕτερος ἡλεκτρόλυτης, εἰς σημαντικὴν ποσότητα.

Χαρακτηριστικαὶ ἐφαρμογαὶ τοῦ γινομένου διαλυτότητος

1. Ὑπολογισμός διαλυτότητος

Πρόβλημα. Ποία ἡ εἰς ὕδωρ διαλυτότης τοῦ PbF_2 , εἰάν τὸ γινόμενον διαλυτότητος αὐτοῦ εἶναι $3,2 \times 10^{-8}$;

Ἀπάντησις

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 3,2 \times 10^{-8}$$

Ἐάν μοναδική πηγή ἰόντων Pb^{2+} καὶ F^- εἶναι ὁ PbF_2 , τότε:

$$[\text{F}^-] = 2 [\text{Pb}^{2+}]$$

καὶ ἐπομένως:

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}] \{2 [\text{Pb}^{2+}]\}^2 = 3,2 \times 10^{-8}$$

καὶ

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ἐπειδὴ δὲ ἐξ ἐκάστου mole διαλελυμένου ἁλατος λαμβάνομεν ἓν mole ἰόντων Pb^{2+} , ἡ διαλυτότης τοῦ PbF_2 εἰς ὕδωρ εἶναι ἐπίσης $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

2. Ἐπιδράσεις κοινοῦ ἰόντος

Εἰς τὴν σταθμικὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν, τὸ πρὸς ἀνάλυσιν συστατικόν καταβύθίζεται ὑπὸ μορφὴν δυσδιαλύτου ἐνώσεως. Τό ἔζημα διαχωρίζεται καὶ ἀφοῦ ὑποστῇ περαιτέρω κατεργασίαν (ἐξήρανσιν, πύρωσιν κ.ο.κ.), ζυγίζεται. Εἶναι λοιπὸν προφανές, ὅτι πρὸς ἐπίτευξιν ἀκριβείας εἰς τὴν ἀνάλυσιν πρέπει, μεταξύ τῶν ἄλλων, ἡ καταβύθισις νὰ εἶναι πλήρης.

Πρόβλημα. Πότε εἶναι ἡ καταβύθισις τῶν χρωμικῶν ἀνιόντων πλη-

ρεστέρα; Όταν χρησιμοποιηθῇ ἡ στοιχειομετρικὴ ποσότης νιτρικοῦ ἀργύρου ἢ ὅταν χρησιμοποιηθῇ περίσσεια αὐτοῦ; Κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν περισσεύας AgNO_3 , ἅς ὑποτεθῇ, ὅτι τελικῶς παραμένουν εἰς τὸ διάλυμα 10^{-2} F ἰόντα ἀργύρου. Τὸ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ Ag_2CrO_4 εἶναι $1,9 \times 10^{-12}$.

Ἀπάντησις. Κατὰ τὴν ἀποβολὴν τοῦ Ag_2CrO_4 ἀποκαθίσταται ἡ ἰσορροπία:



Εἶναι φανερόν ἐπομένως, ὅτι περίσσεια ἰόντων ἀργύρου συν-επάγεται πληρεστέραν καταβύθισιν. Τὸ ποιοτικόν αὐτό συμπέρασμα εἶναι ἄμεσος συνέπεια τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Châtelier: εἰς ἐκ τῶν παραγόντων τῆς ἰσορροπίας - ἡ συγκέντρωσις τῶν Ag^+ - μεταβάλλεται καί συνεπῶς ἡ ἰσορροπία μετατοπίζεται πρὸς κατεύθυνσιν τείνουσα νὰ ἐξουδετερώσῃ τὴν μεταβολὴν ταύτην, ἥτοι, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά.

Ποσοτικῶς καταλήγομεν εἰς τὸ αὐτὸ συμπέρασμα χρησιμοποιοῦντες τὸ γινόμενον διαλυτότητος:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,9 \times 10^{-12}$$

Ὅταν δὲν ὑπάρχῃ περίσσεια Ag^+ , ἐργαζόμενοι; ὡς εἰς τὸ παράδειγμα 1, εὐρίσκομεν, ὅτι ἡ διαλυτότης τοῦ Ag_2CrO_4 εἶναι $0,78 \times 10^{-4}$ M.

Μέ περίσσειαν Ag^+ ἔχομεν:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,9 \times 10^{-12}}{10^{-4}} = 1,9 \times 10^{-8} \text{ M.}$$

Περίσσεια τοῦ κοινοῦ ἰόντος Ag^+ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν πληρεστέραν καταβύθισιν τοῦ CrO_4^{2-} .

3. Ἐκλεκτικὴ καταβύθισις

Πολλάκις, ἐκμεταλλευόμενοι διαφορὰς εἰς τὴν διαλυτότητα, δυνατόν νὰ καταβυθίσωμεν ἐκλεκτικῶς ἓν μόνον ἐκ τῶν συστατικῶν διαλύματος. Διὰ τὸν καθορισμὸν τῶν συνθηκῶν, ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐπιτυγχάνεται ἐκλεκτικὴ καταβύθισις, χρησιμοποιεῖται τὸ γινόμενον διαλυτότητος.

Πρόβλημα. Διαβιβάζεται βραδέως ὑδρόθειον, μέσῳ διαλύμα -τος περιέχοντος ἀρχικῶς 0,1 M Zn^{2+} καί 0,1 M Fe^{2+} . Τὸ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ ZnS εἶναι 1×10^{-20} , τοῦ FeS 4×10^{-17} , ἥτοι ὁ ZnS εἶναι δυσδιαλυτώτερος. Ποία πρέπει νὰ εἶναι ἡ συγκέντρωσις τῶν S^{2-} διὰ νὰ ἀποφευχθῇ μὲν καταβύθισις τοῦ FeS , νὰ ἀποβληθῇ ὅμως τὸ πλεῖστον τοῦ ZnS ; Ὅταν εἰς τὸ διάλυμα ὑπάρχῃ ἡ ὑπολογισθεῖ-

σα συγκέντρωσις S^{2-} , πόσος ZnS ἔχει παραμείνει ἐν διαλύσει;

Ἀπάντησις. Ἐάν τὰ ἰόντα Fe^{2+} δέν ἔχουν καταβυθισθῇ, ἡ συγ-
κέντρωσις των εἰς τό διάλυμα θά ἔχη παραμείνει ἴση πρὸς τὴν ἀρ-
χικὴν, ἥτοι 0,1 M. Ἐκ τοῦ γινομένου διαλυτότητος τοῦ FeS ἐπο-
μένως ἔχομεν:

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Fe^{2+}]} = \frac{4 \times 10^{-17}}{10^{-1}} = 4 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Εἰς τὴν συγκέντρωσιν ταύτην τῶν S^{2-} , ἡ συγκέντρωσις τῶν
 Zn^{2+} , λαμβανομένη ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου γινομένου διαλυτότητος, εἶ-
ναι:

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} = \frac{1 \times 10^{-20}}{4 \times 10^{-16}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

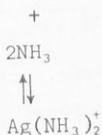
Ἔχει δηλαδή παραμείνει εἰς τό διάλυμα ἐλάχιστος ψευδάργυ-
ρος.

4. Ἐπιδράσεις μὴ κοινῶν ἰόντων καὶ σχηματισμοῦ συμπλόκων

Ἐάν εἰς διάλυμα δυσδιαλύτου ἡλεκτρολύτου προστεθῇ ἕτερος,
ἄνευ κοινοῦ ἰόντος, ἡλεκτρολύτης εἰς μικράν σχετικῶς συγκέντρω-
σιν, ἡ διαλυτότης τοῦ δυσδιαλύτου ἡλεκτρολύτου αὐξάνεται. Ἐάν
ὅμως ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἄνευ κοινοῦ ἰόντος ἡλεκτρολύτου αὐξηθῇ
περαιτέρω, ἡ διαλυτότης τοῦ δυσδιαλύτου ἡλεκτρολύτου δυνατόν νά
ἐλαττωθῇ καί πάλιν.

Προσθήκη ἡλεκτρολύτου προκαλεῖ ἐπίσης ἐλάττωσιν τῆς διαλυ-
τότητος μὴ ἡλεκτρολυτῶν, τοῦ φαινομένου μάλιστα τούτου γίνεται
χρῆσις κατὰ τὴν καλουμένην ἐξ α λ ά τ ω σ ι ν, ἥτοι τὴν κατα-
βύθισιν διὰ προσθήκης σχετικῶς μεγάλης ποσότητος ἡλεκτρολύτου
(π.χ. $NaCl$).

Προσθήκη ἐξ ἄλλου ἐνώσεων δυναμένων νά σχηματίσουν σύμπλο-
κα μεθ' ἑνός τῶν ἰόντων τοῦ γινομένου διαλυτότητος προκαλεῖ δια-
λυτοποίησιν τοῦ ἰζήματος. Διὰ προσθήκης π.χ. ἀμμωνίας εἰς διά-
λυμα περιέχον ἰόντα Ag^+ ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ στερεοῦ $AgCl$, γίνεται
διαλυτοποίησις τοῦ στερεοῦ, σχηματιζομένου τοῦ μετ' ἀμμωνίας συμ-
πλόκου.



Πειράματα

A. Ποιοτικές παρατηρήσεις επί της διαλυτότητας ενώσεων του άργυρου

1. Ποιοτική παρακολούθηση της εκλεκτικής καταβύθισης είναι εις ώρισμένης περιπτώσεις δυνατόν νά γίνη εύχερως, εάν υπάρχη διαφορά χρώματος εις τὰ ιζήματα. Τοιαύτη δυνατότης παρέχεται υπό των δυσδιαλύτων ενώσεων των σχηματιζομένων κατά τήν προσθήκην NaHCO_3 , K_2CrO_4 , NaOH , KI , NaCl καί Na_2S εις διάλυμα AgNO_3 .

Πρός διαπίστωσιν των χρωμάτων των ιζημάτων αναμιγνύονται εντός δοκιμαστικοῦ σωλήνος 3 ml διαλύματος 0,1 M τῆς ενώσεως μεθ' 1 ml διαλύματος AgNO_3 0,1 M.

2. Εἰς ἑτέρους πέντε δοκιμαστικούς σωλήνας τίθενται ἀνά 3 ml ἓκ των κάτωθι 0,1 M διαλυμάτων:

- (α) NaHCO_3 καί K_2CrO_4
- (β) NaOH καί NaCl
- (γ) KI καί Na_2S
- (δ) NaCl καί KI
- (ε) K_2CrO_4 καί NaOH

Εἰς ἕκαστον δέ ἓκ των πέντε τούτων μιγμάτων προστίθεται στάγδην διάλυμα AgNO_3 0,1 M.

Παρακολουθεῖται τό χρῶμα των ἐμφανιζομένων ιζημάτων καί συγκρίνεται πρὸς τὰ χρώματα των ιζημάτων, τὰ ὅποια ἐλήφθησαν εἰς Α1.

B. Ποσοτικός προσδιορισμὸς γινομένου διαλυτότητας

1. Ἐντὸς ὑαλίνου σωλήνος φυγοκεντρήσεως ἀναμιγνύονται, 1ml διαλύματος NaOH 0,1 M, 10 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος καί 2 ml διαλύματος AgNO_3 0,1 M.

Εἰς πανομοιότυπον σωλήνα ἀναμιγνύονται 2ml διαλύματος NaOH 0,1 M, 9 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος καί 2 ml διαλύματος AgNO_3 0,1M.

Κατὰ τήν ἀνάμειξιν των διαλυμάτων AgNO_3 καί NaOH σχηματίζεται στερεόν ὕδροξειδίου τοῦ ἀργύρου:



Τό ὅποῖον εἶναι ἀσταθές, μετατρέπόμενον εἰς Ag_2O .

2. Οἱ δύο σωλήνες τοποθετοῦνται εἰς τήν φυγόκεντρον καί περιστρέφονται ἐπὶ δέκα περίπου λεπτά, μέχρις ὅτου τό ἐντὸς αὐτῶν ἶζημα συλλεχθῇ εἰς τόν πυθμένα.

Γενικώτερον, λεπτῶς διαμεμερισμένα ιζήματα δέν καθιζάνουν

πρός τόν πυθμένα διά τῆς βαρύτητος καί μόνον, παραμένοντα ἐπί μακρόν ἢ καί μονίμως ἐν αἰωρήσει. Διαχωρισμός των ἐξ ἄλλου δια διηθήσεως δέν εἶναι πάντοτε εὐχερής. Ἡ φυγόκεντρος δύναμις εἰς τὰς χρησιμοποιουμένας συσκευάς εἶναι ἰσχυροτέρα τῆς βαρύτητος καί οὕτω διευκολύνεται ἡ ἀποβολή τοῦ ἰζήματος.

3. Μετά τήν φυγοκέντρησιν, λαμβάνονται ἀνά 10 ml ἐκ τοῦ ὑπερκειμένου τοῦ ἰζήματος διαυγοῦς ὑγροῦ καί προσδιορίζεται τό pH διά pH-μέτρου ἢ χρωματομετρικῶς (βλ. "Άσκησιν 17"). Κατά τόν χρωματομετρικόν προσδιορισμόν νά χρησιμοποιηθοῦν διά τόν πρῶτον σωλῆνα ρυθμιστικά διαλύματα εἰς τήν περιοχὴν pH ἀπό 7,8 ἕως 8,8, διά δέ τόν δεύτερον σωλῆνα, εἰς τήν περιοχὴν ἀπό 9,5 ἕως 10,5

Ἑρωτήσεις

1. Ἐκ τῶν παρατηρήσεων ἐπὶ τῆς ἐκλεκτικῆς καταβυθίσεως τῶν διαφόρων δυσδιαλύτων ἐνώσεων τοῦ ἀργύρου, νά συναχθῇ ποία ἐξ αὐτῶν δίδει μεγαλυτέραν συγκέντρωσιν Ag^+ , ὅταν προστεθῇ εἰς ὕδωρ. Νά γίνῃ κατὰταξις τῶν ἐξ ἰζημάτων κατὰ σειρὰν ἐλαττουμένης συγκεντρώσεως Ag^+ , ἐν ἰσορροπία μετὰ τοῦ στερεοῦ.

2. Νά ἀνευρεθοῦν ἐκ τῶν πινάκων τὰ γινόμενα διαλυτότητας τῶν ἐξ ἰζημάτων, νά ὑπολογισθῇ ἡ διαλυτότης καί νά γίνῃ κατὰταξις κατὰ σειρὰν ἐλαττουμένης διαλυτότητας. Συμπύπτει ἡ κατὰταξις αὕτη πρὸς τήν κατὰταξιν τῆς ἐρωτήσεως 1; Ἐξηγήσατε.

3. Ὑπολογίσατε, ποία πρέπει νά εἶναι ἡ συγκέντρωσις Ag^+ διά νά μ ἢ κα τ α β υ θ ι σ θ ῇ τό ἔν ἐκ τῶν δύο ἀνιόντων ἐξ ἐκάστου ζεύγους τῆς σειρᾶς A-2. Εἰς τήν συγκέντρωσιν αὐτὴν Ag^+ , πόσον ἐκ τοῦ καταβυθισθέντος ἀνιόντος ἔχει παραμείνει εἰς τό διάλυμα; θεωρεῖται ὁ διαχωρισμός ποσοτικός; Ἐξηγήσατε.

4. Ἐκ τῶν δύο μετρήσεων τοῦ pH, ὑπολογίσατε τό γινόμενον διαλυτότητας τοῦ AgOH . Ποία ἡ σχέσις μεταξὺ τῶν γινομένων διαλυτότητας τοῦ AgOH καί τοῦ Ag_2O ; Ποίαν ἐκ τῶν δύο πειραματικῶς προσδιορισθεισῶν τιμῶν θεωρεῖτε ὡς ἀκριβεστέραν καί διατί;

5. Συγκρίνατε τὰς πειραματικῶς εὑρεθείσας τιμὰς πρὸς τήν τιμὴν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας. Ἐρμηνεύσατε τυχόν ὑπαρχούσας διαφοράς. Πῶς θά ἦτο, κατὰ τήν γνώμην σας, δυνατόν νά βελτιωθῇ ἡ ἀκρίβεια τῶν μετρήσεων;

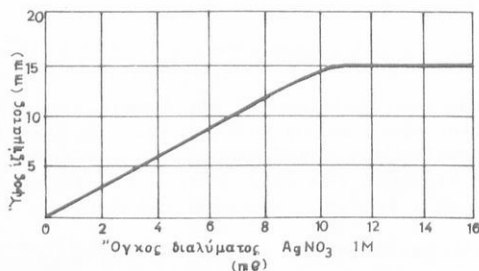
Προβλήματα

1. Ἐντός ἐνός λίτρου ὕδατος προστίθεται ἀνά ἓν mole PbCl_2 καί AgCl . Πόσος PbCl_2 καί πόσος AgCl θά διαλυθοῦν (εἰς mol /l)

Τό γινόμενον διαλυτότητας τοῦ PbCl_2 εἶναι $1,0 \times 10^{-4}$, τοῦ AgCl $2,8 \times 10^{-10}$.

2. Διά νά μελετηθῇ ἡ ἀντίδρασις μεταξύ AgNO_3 καί K_2CrO_4 ἐξετελέσθη τό ἀκόλουθον πείραμα:

Ἐντός ὁμοίων βαθμολογημένων σωλήνων φυγοκέντρου προσετέθη - σαν ἀνά 5 ml ὕδατικοῦ διαλύματος K_2CrO_4 1 M. Εἰς τόν πρῶτον ἐκ τῶν σωλήνων προσετέθη ἐν συνεχείᾳ 1 ml ὕδατικοῦ διαλύματος AgNO_3 1M, εἰς τόν δεῦτερον 2 ml, εἰς τόν τρίτον 3 ml κ.ο.κ. Μετά τήν φυγοκέντρησιν ἐμετρήθη τό ὕψος τοῦ ἰζήματος Ag_2CrO_4 , τό σχηματισθέν εἰς ἕκαστον σωλήνα. Τά ἀποτελέσματα συνοψίζονται εἰς τό Σχ. 34.



Σχ. 34. Ύψος ἰζήματος Ag_2CrO_4 διά διαφόρους ὄγκους προστεθέντος διαλύματος AgNO_3 .

(α) Νά γραφῇ ἡ λαμβάνουσα χώραν ἰονική ἀντίδρασις.

(β) Ποῖον θά ἦτο τό ὕψος τοῦ ἰζήματος, ἐάν ἀνemiγνύοντο ἀνά 10 ml διαλυμάτων K_2CrO_4 καί AgNO_3 (1 M);

(γ) Πόσα ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ AgNO_3 θά ἀπητοῦντο διά νά ἀντιδράσουν πλήρως μετά 2 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ K_2CrO_4 ; Χρησιμοποιώντας τό γινόμενον διαλυτότητας τοῦ Ag_2CrO_4 (ἐκ τῶν πινάκων) ὑπολογίσατε τήν συγκέντρωσιν τῶν Ag^+ καί CrO_4^{2-} .

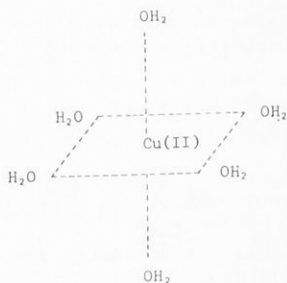
Βιβλιογραφία

1. B.H. Mahan, "University Chemistry", Addison-Wesley, Reading Mass, 1969.
2. R.C. Goodman and R.H. Petrucci, "Is the Solubility Product Constant?", Journal of Chemical Education, Vol. 42, p.104, 1965
3. L.Meites, J.S.F. Pode, and H.C.Thomas, "Are Solubilities and Solubility Product Related?", Journal of Chemical Education, Vol.43, p.667, 1966.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ



Ο άνυδρος θειικός χαλκός (CuSO_4) είναι λευκός. Όταν όμως διαλυθεί εις ύδωρ, τό προκύπτον διάλυμα είναι κυανού. Η εμφάνις τοῦ κυανοῦ χρώματος οφείλεται εις τόν σχηματισμόν τοῦ συμπλόκου ιόντος $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Εἰς τό σύμπλοκον τοῦτο τά τέσσαρα ἐκ τῶν ἑξ μορίων ὕδατος εἶναι τετραγωνικῶς διατεταγμένα περίξ τοῦ $\text{Cu}(\text{II})$, ἐνῶ τά ἄλλα δύο εὐρίσκονται ἐκατέρωθεν τοῦ ἐπιπέδου, εἰς μεγαλυτέραν ὅμως ἀπόστασιν ἐκ τοῦ $\text{Cu}(\text{II})$ ἢ τά ὑπόλοιπα τέσσαρα. Ὁ τύπος συνεπῶς τοῦ μεθ' ὕδατος συμπλόκου τοῦ $\text{Cu}(\text{II})$ δύναιται νά γραφῇ ἀκριβέστερον $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$



Συνήθως ὅμως, χάριν συντομίας, γράφεται ἀπλῶς $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$.

Παρομοία πρὸς τήν ἀνωτέρω διάταξιν ὑπάρχει καί εἰς τό στερεόν ἔνυδρον ἄλας τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, τό ὁποῖον θά ἦτο δυνατόν νά γραφῇ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Τό χρῶμα τοῦ στερεοῦ τοῦτου ἐνύδρου ἁλατος εἶναι ἐπίσης κυανού.

Ἐάν εἰς διάλυμα $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$ προστεθῇ ἀμμωνία, τό χρῶμα καθίσταται β α θ έ ω ς κυανού, σχηματιζομένου νέου, μετ' ἀμμωνιάς, συμπλόκου:



Εἰς διαλύματα περιέχοντα 0,01 ἕως 5 Μ ἄμμωνιάν, σχηματίζει -
ται κυρίως τὸ σύμπλοκον $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Εἰς μικροτέρας συγκεντρώσεις
ἄμμωνίας εὐνοεῖται σχηματισμός συμπλόκων ἐχόντων ὀλιγώτερα μόρια
ἄμμωνίας, ἥτοι $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ καὶ $\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$.
Εἰς συγκεντρώσεις ἄμμωνίας μεγαλύτερας τοῦ 5 Μ σχηματίζεται ἐπί-
σης $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{2+}$.

Ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ κατωτέρω περιγραφομένου πειράματος, τὸ
ἐπικρατέστερον σύμπλοκον εἶναι τὸ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Ἡ ἀντίδρασις (1) εἶναι μετατοπισμένη πρὸς τὰ δεξιὰ. Τὸ σύμ-
πλοκον δηλαδὴ ἔχει μεγάλην σ τ α θ ε ρ ά ν σ χ η μ α τ ι -
σ μ ο υ :

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4} \quad (2)$$

Εἰς τὴν ἔκφρασιν (2) ἔχει παραλειφθῇ ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὕ-
δατος. Ὑπενθυμίζεται, ὅτι συγκέντρωσις εἶναι τὸ ποσὸν μιᾶς οὐ-
σίας εἰς ὠρισμένον ὄγκον, ἐκπεφρασμένον εἰς καταλλήλους μονάδας.
Προκειμένου περὶ ἁμιγῶν στερεῶν ἢ ὑγρῶν, τὸ ποσὸν τῆς ὕλης ἀνά
μονάδα ὄγκου εἶναι ἐν τελευταίᾳ ἀναλύσει ἡ πυκνότης (ἢ τὸ εἰδι-
κὸν βάρος). Εἶναι ἐπομένως σταθερόν.

Διὰ τὸ ὕδωρ εἰδικώτερον (εἰς τὴν ὑγρὰν κατάστασιν) ἡ "συγ -
κέντρωσις" εἶναι περίπου 1 g/cm^3 ἢ 1000 g/l ἢ $\frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol/l}$. Εἰς
ὕδατικά διαλύματα τὸ ὕδωρ εὐρίσκεται συνήθως ἐν περισσεύᾳ, ἡ συγ-
κέντρωσις τοῦ δύναται συνεπῶς νὰ θεωρηθῇ ὡς σταθερά καὶ ἴση πρὸς
 $55,5 \text{ mol/l}$ περίπου.

Ἡ σταθερά ἰσορροπίας K (ἐξίσωσις (2)) εἶναι ἀντίστροφος τῆς
λεγομένης σ τ α θ ε ρ ά σ τοῦ συμπλόκου.

$$K_{\text{στ}} = \frac{1}{K} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad (3)$$

Ἡ $K_{\text{στ}}$ ἀναφέρεται εἰς τὴν ἀντίθετον τῆς (1) ἀντίδρασιν:



Ἐφ' ὅσον δέ τὸ K εἶναι μέγα, ἡ $K_{\text{στ}}$ εἶναι μικρά, ἥτοι τὸ σύμ-
πλοκον $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ εἶναι σ τ α θ ε ρ ά ν καὶ ὄχι ἀ σ τ α θ έ σ.

Ἄλλον χαρακτηριστικὸν τῆς ἰσορροπίας (1) (ἢ (4)) εἶναι, ὅτι
ἀποκαθίσταται ταχέως. Τὸ σύμπλοκον $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ λέγομεν, ὅτι εἶναι
ε ὕ κ ῖ ν η τ ο ν. Σύμπλοκα, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ ἀντίστοιχος ἰσορρο-
πία ἀποκαθίσταται βραδέως, καλοῦνται ἀ δ ρ α ν ῆ.

Ἐκ τῆς προστεθείσης εἰς τὸ διάλυμα ἄμμωνίας, μέρος μόνον
δεσμεύεται πρὸς σχηματισμὸν συμπλόκου. Τὸ ὑπόλοιπον παραμένει ἀ-
δέσμευτον. Συνέπεια τῆς εὐκίνησιν τοῦ συμπλόκου $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ εἶναι

ὅτι τὰ μόρια τῆς ἀμμωνίας, τὰ ἠνωμένα μετὰ τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος τοῦ χαλκοῦ, ἐναλλάσσονται ταχέως καί συνεχῶς μετὰ μορίων μὴ συμπεπλεγμένης ἀμμωνίας, εὐρισκομένης εἰς τὸ διάλυμα, ὡς καί μετὰ μορίων διαλύτου.

Πείραμα

1. Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 150 ml διαλύονται 6,25 g κο-νιοποιημένου ἐνυδρῶ θειικοῦ χαλκοῦ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) εἰς μῆγμα 10 ml πυκνοῦ διαλύματος ἀμμωνίας καί 6 ml ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Θά σχηματισθῇ τὸ βαθέως κυανοῦν διάλυμα τοῦ συμπλόκου ἰόν-τος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, ἀποκαθισταμένης τῆς ἰσορροπίας (1).

2. Τὸ σύμπλοκον ἄλας $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ εἶναι ὀλιγώτερον δια-λυτόν εἰς μῆγμα αἰθυλικῆς ἀλκοόλης-ὕδατος ἢ εἰς ὕδωρ. Διὰ προσ-θήκης λοιπὸν εἰς τὸ ὕδατικόν του διάλυμα 10 ml αἰθυλικῆς ἀλκοό-λης καί διὰ φύξεως, καταβυθίζεται.

3. Τὸ ἀποβληθέν ἄλας διηθεῖται ὑπὸ κενόν καί ἐκπλύνεται δι-αδοχικῶς διὰ μίγματος ἕξων ὄγκων αἰθυλικῆς ἀλκοόλης καί πυκνοῦ διαλύματος ἀμμωνίας, ἐν συνεχείᾳ δι' ἀμιγροῦς ἀλκοόλης καί τελικῶς δι' αἰθέρος.

Οἱ λαμβανόμενοι κρύσταλλοι τοποθετοῦνται ἐντὸς ξηραντήρος . Ἐάν χρησιμοποιηθῇ ξηραντικὴ οὐσία δυναμένη νά ἀντιδράσῃ μετὰ τῆς ἀμμωνίας (ὡς π.χ. CaCl_2), θά δεσμευθῇ ἡ εἰς τήν ἀέριον φάσιν ἀμμωνία, θά διασπασθῇ τὸ σύμπλοκον περαιτέρω διὰ νά διατηρηθῇ ἡ ἰσορροπία στερεοῦ-αερίου...κ.ο.κ., τοῦτο δέ θά ἔχῃ ὡς ἀποτέλεσμα τήν ἀλλοίωσιν τοῦ συμπλόκου. Πρὸς ἀποφυγὴν τούτου πρέπει νά χρη-σιμοποιηθῇ ξηραντικὴ οὐσία μὴ δεσμεύουσα τήν ἀμμωνίαν, ὡς π.χ. ὀξείδιον τοῦ ἀσβεστίου.

4. Ἡ δέσμευσις τοῦ $\text{Cu}(\text{II})$ ὑπὸ τῆς ἀμμωνίας δύναται νά ἐπι-δειχθῇ ποιοτικῶς ὡς ἑξῆς:

0,3 g τοῦ ἀρχικοῦ ἄλατος, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται εἰς 10 ml ὕδατος καί προστίθενται ὀλίγαι σταγόνες διαλύματος Na_2CO_3 2 N, ὁ-πότε σχηματίζεται κυανοῦν ἵζημα ἐξ ἀνθρακικοῦ χαλκοῦ. Παρόμοιον διάλυμα τοῦ συμπλόκου $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ δέν παρέχει τοιαύτην ἀντί-δρασιν.

Ἑρωτήσεις

1. Νά γραφοῦν αἱ ἀντιδράσεις:

- (α) τῆς ἀμμωνίας μετὰ τοῦ χλωριούχου ἀσβεστίου.
- (β) σχηματισμοῦ ἀνθρακικοῦ χαλκοῦ.

2. Ὑπὸ ποίας συνθήκας θά ἦτο δυνατόν νά σχηματισθῇ ἄνθρα - κινὸς χαλκός, ἐκ τοῦ διαλύματος τοῦ συμπλόκου ἄλατος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;



3. Διατί τό σύμπλοκον ἄλας $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ εἶναι περισσότερον διαλυτόν εἰς ὕδωρ παρά εἰς αἰθέρα;

Προβλήματα

1. Ἡ εἰς τό φῶς εὐαισθησία τῶν φωτογραφικῶν πλακῶν (φίλμς) ὀφείλεται εἰς ἄλατα ἀργύρου (π.χ. AgBr), εὐρισκόμενα ἐν λεπτῷ δὲ αμερισμῷ ἐντὸς στρώματος ζελατίνης.

Μετά τήν κατεργασίαν τοῦ φίλμ δι' ἀναγωγικοῦ ἀντιδραστηρίου, ("ἐμφανιστοῦ") ἀπομένει μεταλλικός ἀργυρος καί μὴ προσβληθέν ὑπὸ τοῦ φωτός ἄλας. Διὰ νὰ παύσῃ νὰ εἶναι τό φίλμ εὐαίσθητον εἰς τό φῶς, πρέπει νὰ ἀπομακρυνθῇ τό ἀπομεινάν ἄλας, τοῦτο δέ ἐπιτυγχάνεται διὰ τοῦ "στερεωτοῦ". Ὡς στερεωτῆς χρησιμοποιεῖται θειοθεικόν νάτριον ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), τό ὁποῖον διαλυτοποιεῖ τὰ ἄλατα τοῦ ἀργύρου διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκου:



Ὁ μεταλλικός ἀργυρος δέν σχηματίζει τοιοῦτον σύμπλοκον.

Ἐάν ἐπιδιώκεται διαλυτοποίησις 50 g βρωμιούχου ἀργύρου, ἀνά λίτρον διαλύματος στερεωτοῦ, νὰ ὑπολογισθῇ:

(α) Ἡ συγκέντρωσις τῶν μὴ συμπεπλεγμένων ἰόντων $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ μετὰ τήν διαλυτοποίησιν τῶν 50 g βρωμιούχου ἀργύρου, ἀνά λίτρον διαλύματος στερεωτοῦ.

(β) Ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, πρὸ τῆς ἀντιδράσεως μετὰ τοῦ AgBr .

Διὰ τό γινόμενον διαλυτότητος τοῦ AgBr νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ τιμὴ 5×10^{-13} καί διὰ τήν σταθεράν ἀσταθείας τοῦ συμπλόκου $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ἡ τιμὴ 1×10^{-13} .

2. Κηλῖδες σκωρίας ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ἐξαλείφονται ἐκ τῶν ἐνδυμάτων διὰ χρησιμοποίησεως διαλύματος ἁλατος τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος $\begin{pmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{pmatrix}$.

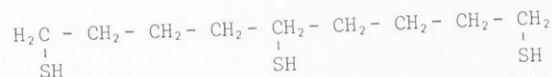
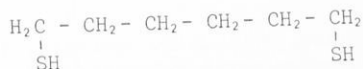
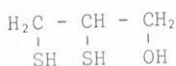
Τὰ ὀξαλικά ἀνιόντα σχηματίζουν μετὰ τοῦ σιδήρου εὐδιάλυτα χηλικά σύμπλοκα, ἐνούμενα μετὰ τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος δι' ἀμφοτέρων τῶν καρβονυλίων.

Ποία κατὰ τήν γνώμην σας, ἡ λαμβάνουσα χώραν χημικὴ ἀντίδρασις καί ποῖος ὁ στερεοχημικός τύπος τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου;

3. Πολεμικόν ἀέριον, περιέχον ἀρσενικόν, δρᾷ διὰ σχηματισμοῦ συμπλόκων μέσῃ τῆς ὁμάδος $-\text{SH}$ ὠρισμένων πρωτεϊνῶν τοῦ ὁργανισμοῦ. Ὡς ἀντίδοτον δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ οὐσία σχηματίζουσα ἰσχυρὰ

(σταθερά) σύμπλοκα μετά τοῦ ἀρσενικοῦ.

Ποῖον ἐκ τῶν κατωτέρω μορίων θά ᾔτο, κατά τήν γνώμην σας, πλεόν ἀποτελεσματικόν ἀπό τῆς ἀπόψεως ταύτης;



4. Κατά τήν καταλυτικήν δρᾶσιν τοῦ AlCl_3 , διαλελυμένου ἐντός ὑδρογονανθράκων, ἐνδιαφέρει ὁ ρόλος τυχόν σχηματιζομένων συμπλόκων.

Πληροφορίαι περί τοιούτων συμπλόκων δυνατόν νά ληφθοῦν ἐκ τῆς μελέτης τῆς διαλυτότητος.

Τό AlCl_3 παρεσκευάσθη διά διαβιβάσεως, εἰς τοὺς 400-500 °C, ξηροῦ ὑδροχλωρίου ὑπεράνω σύρματος ἀργιλίου μεγάλης καθαρότητος. Τό προϊόν ὑπεβλήθη εἰς περαιτέρω καθαρισμόν, ἐξαχνωθέν τετράκις ὑπό κενόν καί ἐκλείσθη ἐντός ὑαλίνων φουσίγγων (ἀμπουλλῶν).

Ὁ διαλύτης (ὑδρογονάνθρακες) ὑπεβλήθη ἐπίσης εἰς σχολαστικόν καθαρισμόν, τελικῶς δέ ἐξηράνθη τῇ χρησιμοποιήσει αὐτοῦ τούτου τοῦ χλωριούχου ἀργιλίου.

Μερικά ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς μετρήσεως τῆς διαλυτότητος εἰς βενζόλιον συνοφίζονται ὡς ἑξῆς:

T °C	19,9	30,4	39,8	49,8	59,6	69,4
Διαλυτότης*	20,0	36,5	66,7	118,9	236,6	463,0

* Εἰς mg χλωριούχου ἀργιλίου ἀνά 100 g διαλύτου.

(α) Διατί, κατά τήν γνώμην σας, αὐξάνεται ἡ διαλυτότης αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας; Δύνασθε νά ἐρμηνεύσετε τήν παρατηρουμένην τάσιν βάσει τῆς παραδοχῆς, ὅτι σχηματίζονται σύμπλοκα;

(β) Ποῖα σύμπλοκα σχηματίζονται κατά τήν χρησιμοποίησιν τοῦ AlCl_3 ὡς ξηραντικοῦ;

5. Φωτοαντίγραφα χρώματος κυανοϋ (blueprints) δύνανται νά ληφθοῦν διὰ τῆς χρησιμοποίησεως καινῶν χημικῶν ἀντιδραστηρίων, ἄνευ εἰδικῶν συσκευῶν.

Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 400 ml ἀναμιγνύονται 100 ml διαλύματος ὀξαλικοῦ ὀξέος 0,50 F, 20 ml διαλύματος $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ 3,5 F καὶ 100 ml διαλύματος FeCl_3 0,67 F.

Διὰ τοῦ προκύπτοντος μίγματος διαβρέχεται καλῶς χάρτης γραφομηχανῆς, ξηραίνεται οὗτος μεταξὺ φύλλων διηθητικοῦ χάρτου καὶ ἀφίεται, μέχρις ὅτου στεγνώσῃ. Κατὰ τὴν διαδικασίαν ταύτην ἀποφύγεται ἔκθεσις εἰς φῶς.

Ἐν συνεχείᾳ, τὸ εὐαίσθητοποιηθέν φύλλον τοποθετεῖται μετὰ ξὺ πλακῶν ἐξ ὕδατος, ἐπὶ τῶν ὁποίων τοποθετεῖται τὸ πρὸς ἀντιγραφὴν διαφανὲς ἀντικείμενον καὶ τὸ σύνολον ἐκτίθεται εἰς τὸ φῶς, ἀποφωγυομένης πάσης μετακινήσεως. Ἡ διάρκεια ἐκθέσεως εἰς λαμπρόν ἡλιακόν φῶς εἶναι 4-5 min, εἰς ἀπόστασιν 15-20 cm ἐκ λαμπτήρος 150-250 W, 5-15 min.

Μετὰ τὸν φωτισμόν, τὸ ἀντίγραφον ἐμβαπτίζεται ταχέως καὶ διαδοχικῶς εἰς 100 ml διαλύματος $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,10 F, εἰς 100 ml διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,03 F καὶ εἰς 100 ml διαλύματος HCl 0,1 F, τελικῶς δὲ ἐκπλύνεται δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Ὁ τρισθενὴς σίδηρος σχηματίζει μετὰ τῶν ὀξαλικῶν ἀνιόντων τὸ χηλικόν σύμπλοκον $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, τὸ ὁποῖον εἶναι πάρα πολὺ εὐαίσθητον εἰς τὸ φῶς· ἐκτιθέμενον εἰς τὸ φῶς μετατρέπεται εἰς σύμπλοκον τοῦ δισθενοῦς σιδήρου καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος. Τὰ φωσφορικὰ ἀντικαθιστοῦν ἐν μέρει τὰ ὀξαλικά, ὅποτε προκύπτει σύμπλοκον, πιθανῶς τοῦ τύπου $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HPO}_4)(\text{Cl}_2)(\text{H}_2\text{O})_3^{3-}$, ὀλιγότερον εὐαίσθητον εἰς τὸ φῶς. Οὕτω δὲν ἀπαιτεῖται χρῆσις σκοτεινοῦ θαλάμου.

Μετὰ τοῦ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ὁ δισθενὴς σίδηρος σχηματίζει τὸ κυανοῦν σύμπλοκον $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(α) Νά γραφοῦν αἱ ἐξισώσεις δι' ὅλας τὰς ἀνωτέρω περιγραφόμενας χημικὰς ἀντιδράσεις.

(β) Διὰ ποῖον λόγον γίνεται ἡ κατεργασία μετὰ τῶν διαλυμάτων $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ καὶ HCl , τελικῶς δὲ ἔκπλυσις;

Βιβλιογραφία

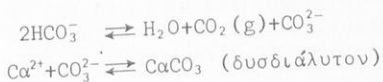
1. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", W.A. Benjamin, New York, 1964.
2. F. Albert Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience, London, 1968.
3. J.V. Quagliano and L.M. Vallarino, "Coordination Chemistry", Heath and Company, Lexington Mass. 1969.

ΣΚΛΗΡΟΤΗΣ ΥΔΑΤΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΟΜΕΤΡΙΑ

Ο όρος "σκληρότης υδάτος" αναφέρεται εις τὰ ἐν αὐτῷ διαλυμένα ἄλατα, κυρίως δὲ Ca^{2+} καὶ Mg^{2+} , μετὰ Cl^- , SO_4^{2-} καὶ HCO_3^- .

Τὰ ἄλατα ταῦτα προκαλοῦν σχηματισμὸν ιζήματος καὶ ἐλάττωσιν τοῦ ἀφροῦ, ὅταν τὸ ὕδωρ χρησιμοποιηθῇ μετὰ κοινοῦ σάπωνος.

Διὰ βρασμοῦ, τὰ εὐδιάλυτα ὄξινα ἀνθρακικά ἄλατα μετατρέπονται εἰς δυσδιάλυτα ἀνθρακικά, παραγομένου καὶ CO_2 :



Ἡ σκληρότης συνεπῶς ἡ ὀφειλομένη εἰς τοιαῦτα ἄλατα (ἀν-θρακικὴ σκληρότης) ἐξαφανίζεται διὰ τοῦ βρασμοῦ καὶ ἔνεκα τούτου καλεῖται παροδικὴ σκληρότης.

Ἡ σκληρότης ἡ ὀφειλομένη εἰς χλωριούχα καὶ θεικὰ ἄλατα (μὴ ἀνθρακικὴ σκληρότης) εἶναι μόνιμος ὑπό τήν ἔννοιαν, ὅτι δὲν ἐξαφανίζεται δι' ἀπλοῦ βρασμοῦ τοῦ ὕδατος.

Τὸ ἄθροισμα τῆς παροδικῆς καὶ μονίμου σκληρότητος ἀποτελεῖ τὴν ὀλικὴν σκληρότητα.

Ἡ σκληρότης τοῦ ὕδατος μετρεῖται:

Εἰς Γερμανικοὺς βαθμοὺς (D^0): $1 D^0 = 1\text{mg CaO}/100 \text{ ml ὕδατος}$.

Εἰς Γαλλικοὺς βαθμοὺς (F^0): $1 F^0 = 1\text{mg CaCO}_3/100\text{ml ὕδατος}$.

Οἱ Ἀμερικανοὶ ἐκφράζουν τὴν σκληρότητα εἰς $\text{mgCaCO}_3/1000 \text{ ml ὕδατος}$.

Ἡ σκληρότης δύναται βεβαίως νὰ ἐκφρασθῇ καὶ εἰς τὰς συνήθεις μονάδας συγκεντρώσεως.

Αποσκήρυνσις

Κατά τὰ ἀνωτέρω, μερική ἀποσκήρυνσις τοῦ ὕδατος εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ βρασμοῦ. Ἀπομάκρυνσις ἰόντων Ca^{2+} καὶ Mg^{2+} εἶναι ἐπίσης δυνατή διὰ προσθήκης $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ὁπότε σχηματίζονται αἱ δυσδιάλυτοι ἐνώσεις $\text{Mg}(\text{OH})_2$ καὶ CaCO_3 :



Ἡρισμένα ἄλατα, τὰ ὁποῖα ὑδρολυόμενα δίδουν βασικά διαλύματα, ὁρῶν κατὰ τρόπον παρόμοιον πρὸς τὸ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Μεταξύ τῶν ἀλάτων αὐτῶν περιλαμβάνονται ἡ σόδα (Na_2CO_3), ὁ βόραξ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) καὶ τὸ οὐδέτερον φωσφορικό νάτριον (Na_3PO_4).

Ἄλλος τρόπος ἀποσκήρυνσεως εἶναι διὰ τῆς χρησιμοποίησεως φυσικῶν ἢ συνθετικῶν Zeolites ἢ συνθετικῶν $\text{Ion-exchange resins}$.

Οἱ ζεόλιθοι εἶναι ἄργιλλοपुरιτικοὶ ἐνώσεις περιέχουσαι ἰόντα Na^+ . Κατὰ τὴν μέσφ αὐτῶν διέλευσιν τοῦ σκληροῦ ὕδατος τὰ ἰόντα Na^+ ἀντικαθίστανται ὑπὸ τῶν ἰόντων Ca^{2+} καὶ Mg^{2+} τοῦ ὕδατος. Τό ἐκ τοῦ ζεολίθου ἐπομένως ἐξερχόμενον ὕδωρ περιέχει Na^+ , τὸ ὁποῖον ὅμως εἶναι ὀλιγώτερον ἐνοχλητικόν τῶν Ca^{2+} καὶ Mg^{2+} .

Ὅταν ἀντικατασταθοῦν ὅλα τὰ ἰόντα Na^+ , ὁ ζεόλιθος ἀποβάλλει τὴν ἀποσκληρυντικὴν του ἰδιότητα. Πρὸς NaCl αὐτοῦ διαβιβάζεται κεκορεσμένον διάλυμα NaCl .

Αἱ συνθετικοὶ ρητῖναι συμπεριφέρονται κατὰ τρόπον ἀνάλογον. Διὰ τῶν κατιοντοεναλλακτικῶν ρητινῶν ἀπομακρύνονται τὰ ἐντὸς τοῦ ὕδατος κατιόντα, διὰ τῶν ἀνιοντοεναλλακτικῶν τὰ ἀνιόντα. Διὰ συνδυασμοῦ δὲ τῶν δύο τούτων τύπων ρητινῶν εἶναι δυνατὴ ἡ ἀπομάκρυνσις ὅλων τῶν ἰόντων τοῦ σκληροῦ ὕδατος (Σχ. 36) καὶ μάλιστα ἡ ἀντικατάστασις αὐτῶν ὑπὸ H^+ καὶ OH^- , ἥτοι τελικῶς ὑπὸ ὕδατος, δεδομένου ὅτι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας.

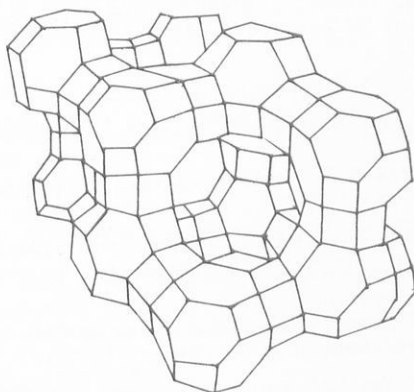


εἶναι πολὺ μικρά.

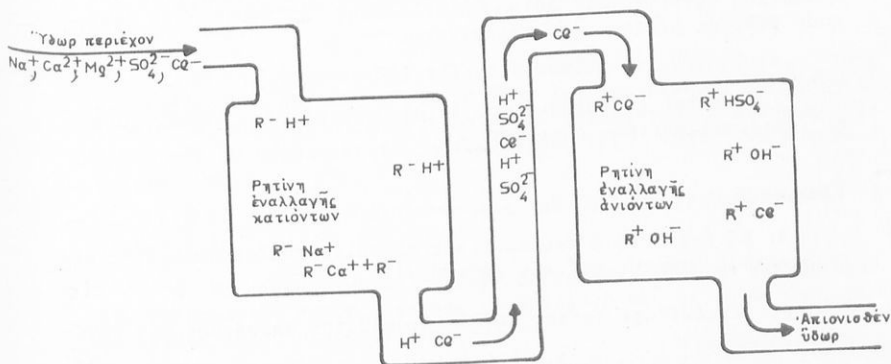
Ἐνδιαφέρουσα ἱστορικὴ παρένθεσις: Ὁ Ἀριστοτέλης ἀναφέρει τὴν παρατήρησιν, ὅτι θαλάσσιον ὕδωρ, διυλιζόμενον διὰ πηλοῦ ἀποβάλλει τὴν γευστικότητα αὐτοῦ καὶ καθίσταται πόσιμον.

Πείραμα

Περιγράφεται κατωτέρω μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ὀλικῆς σκληρότητος τοῦ ὕδατος διὰ $\text{Complexometric titration}$. Ἡ μέ-



Σχ. 35. Σχηματική παράσταση δομής τυπικού
ζεολίθου δεικνύουσα τὰ διάκενα, ἐντὸς τῶν
ὁποίων εἶναι δυνατόν νὰ παγιδευθοῦν τὰ
ἰόντα.



Σχ. 36. Γραφικὴ παράσταση συστήματος ἀπιονισμοῦ ὕδατος
διὰ ρητίνων.

θοδος εφαρμόζεται πρό και μετά την αποσκληρυνσιν του ύδατος.

1. 'Εντός κωνικής φιάλης των 250 ml τίθενται 50 ml ύδατος εκ του δικτύου της πόλεως, μετρηθέντα δια σιφωνίου. 'Αντί "σκληροϋ" ύδατος δύναται νά χρησιμοποιηθῇ ἄγνωστον διάλυμα περιέχον ιόντα Mg^{2+} καί Ca^{2+} .

Προστίθενται 2-3 ml ρυθμιστικοῦ διαλύματος NH_3-NH_4Cl , ἔχοντος pH 10 καί 3-4 σταγόνες ἀλκοολικοῦ διαλύματος μέλανος ἐριοχρώματος T 0,5% (δείκτης).

Τό διάλυμα ἀποκτᾷ ἐρυθροῦδῃ χροιάν, λόγω σχηματισμοῦ συμπλόκου μεταξύ Mg^{2+} καί δείκτη.

2. 'Εντός προχοΐδος φέρεται διάλυμα τοῦ δινατρίου ἁλατος τοῦ αἰθυλενοδιαμινοτετραοξικοῦ ὀξέος (EDTA), γνωστοῦ τίτλου (0,01F)

Τό διάλυμα EDTA προστίθεται ἐκ τῆς προχοΐδος εἰς τήν κωνικήν φιάλην, ὑπό ἀνάδευσιν.

Τά ιόντα Ca^{2+} καί Mg^{2+} σχηματίζουν μετά τοῦ EDTA σύμπλοκα. Τελικῶς δέ, ἀφοῦ τό EDTA δεσμεύσῃ ὅλα τά ιόντα Ca^{2+} καί Mg^{2+} , θά ἐνωθῇ καί μέ τά ὑπό τοῦ δείκτη δεσμευθέντα ιόντα Mg^{2+} , θά ἐκτοπίσῃ δηλαδή τόν δείκτην. Εἰς τό σημεῖον τοῦτο (τ ὅ σ τ ο ι - χ ε ι ο μ ε τ ρ ι κ ὅ ν σ η μ ε ῖ ο ν), τό χρῶμα τοῦ διαλύματος μεταβάλλεται ἀπό ἐρυθροῦ εἰς κυανοῦ. Ὃταν τό pH εἶναι 10, ἡ ἀλλαγὴ τοῦ χρώματος εἶναι σαφής καί ὁ προσδιορισμός τοῦ στοιχειομετρικοῦ σημείου ἀκριβέστερος.

'Εάν V ὁ ὄγκος τοῦ χρησιμοποιηθέντος διαλύματος EDTA καί C ἡ ἀκριβὴς συγκέντρωσις αὐτοῦ*, ἡ σκληρότης τοῦ ύδατος εἰς Γαλλικούς βαθμούς δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:**

$$\text{Σκληρότης } F^0 = 2VC$$

3. Γίνεται ἐπανάληψις τοῦ πειράματος μέ ὕδωρ ἀποσκληρυνθέν δι' ἰοντοεναλλακτικῶν ρητινῶν.

Ἑρωτήσεις

1. Νά ἐκφρασθῇ ἡ πειραματικῶς προσδιορισθεῖσα σκληρότης εἰς Γερμανικούς βαθμούς καί εἰς $mgCaCO_3/l$.

2. Ὑποδείξατε τρόπον προσδιορισμοῦ τῆς παροδικῆς καί μονίμου σκληρότητος.

3. Ὑπολογίσατε τὰς ἀπαιτουμένας συγκεντρώσεις NH_3 καί NH_4Cl , διὰ τήν παρασκευὴν ρυθμιστικοῦ διαλύματος ἔχοντος pH 10. Τά ἀπαιτούμενα διὰ τόν ὑπολογισμόν στοιχεῖα νά ληφθοῦν ἐκ τῆς βιβλιογραφίας.

* Βάρος $CaCO_3$ ἐκφρασμένον ἐκ mg, ἰσοδύναμον πρὸς 1 ml διαλύματος EDTA.

** Διὰ 50 ml ἀρκεῖον δέγμα.

4. 'Εάν τό ὕδωρ περιέχει Ca^{2+} , ὄχι ὅμως Mg^{2+} , εἶναι δυνατή ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀνωτέρω συμπλοκομετρικῆς μεθόδου διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν Ca^{2+} ; Ποία τροποποιήσις τῆς μεθόδου θά ἦτο ἀναγκαία;

Προβλήματα

1. Ὑποδείξατε τρόπους ἀναγεννήσεως κατιοντο - καί ἀνιοντο-εναλλακτικῶν ρητινῶν.

2. Ὑδωρ ποταμοῦ περιέχει $1,8 \times 10^{-3} \text{ g/l CaSO}_4$. Πόσα g Na_2CO_3 ἀπαιτοῦνται διὰ τὴν ἀποσκληρυνσιν ἑνὸς ἑκατομμυρίου λίτρων;

3. Τό ὕδωρ πηγῆς ἐμφανίζει μόνιμον σκληρότητα ὀφειλομένην εἰς τὴν παρουσίαν CaSO_4 . Διὰ ποσοτικῆς ἀναλύσεως εὐρέθη, ὅτι περιέχονται $0,0245 \text{ g CaSO}_4$ ἀνὰ λίτρον ὕδατος. Πόσα γραμμάρια ἀνύδρου σόδας (Na_2CO_3) πρέπει νὰ χρησιμοποιηθοῦν, διὰ τὴν πλήρη ἀποσκληρυνσιν 100 l ὕδατος;

4. Ὁ ἐμπειρικός τύπος μιᾶς ρητίνης ἐναλλαγῆς ἰόντων εἶναι $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$. Ἐάν ἡ ρητίνη αὕτη δύναται νὰ ἀποσκληρύνῃ τό ὕδωρ συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν:



ποία ἡ δυναμένη νὰ ἀπομακρυνθῇ μεγίστη ποσότης Ca^{2+} ;

Ἡ ἀπάντησις νὰ ἐκφρασθῇ εἰς γραμμοῖσοδύναμα Ca^{2+} ἀνὰ γραμμάριον ρητίνης.

5. Εἰς τό ὕδωρ πολλῶν πόλεων προστίθενται φθοριόντα, πρὸς προστασίαν τῶν ὀδόντων. Ἐάν τό ὕδωρ ἔχῃ παροδικὴν σκληρότητα $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, δύναται ἡ συγκέντρωσις τῶν φθοριόντων νὰ φθάσῃ τό ἐπιθυμητόν ἔν μέρους εἰς τό ἑκατομμύριον, πρὶν ἀρχίσῃ νὰ καταβυθίζεται CaF_2 ;

Διὰ τό γινόμενον διαλυτότητος τοῦ CaF_2 νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ τιμὴ $1,7 \times 10^{-10}$.

6. Τό πόσιμον ὕδωρ, τό ὕδωρ δεξαμενῶν, τό ὕδωρ φύξεως πολλῶν βιομηχανικῶν κ.λ.π., πρέπει νὰ ἀπαλλαγῇ καί ἐκ τυχόν ὑπαρχόντων ἐντὸς αὐτοῦ μικροοργανισμῶν.

Πρὸς τοῦτο, χρησιμοποιεῖται συνήθως χλώριον. Εἶναι εὐθηνόν εὐχρηστον καί εἰς τὰς ἀπαιτουμένας συγκεντρώσεις (μέχρι 10 ppm) δέν προκαλεῖ διάβρωσιν τῶν σωληνώσεων καί ἀντλιῶν ἢ καταστροφὴν τοῦ σκυροδέματος.

Διαλυόμενον εἰς ὕδωρ, τό χλώριον ὑφίσταται ὕδρόλυσιν:



Τό ύποχλωριῶδες εἶναι ὀξύ ἀσθενές, δίδον τά ἀντίστοιχα ἀνιόντα μόνον εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικόν περιβάλλον.

Ἡ μεγίστη ἀποτελεσματικότης τοῦ χλωρίου διά τήν καταστροφὴν τῶν μικροοργανισμῶν ἐπιτυγχάνεται εἰς ἀσθενῶς ὄξινα διαλύματα.

(α) Ἐξηγήσατε βάσει τῆς Ἀρχῆς τοῦ Le Châtelier, διατί σχηματισμός τῶν ἰόντων ClO^- εὐνοεῖται εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον.

(β) Τί εἶναι ὑδρόλυσις; Εἰς ποῖον περιβάλλον εἶναι ἡ ὑδρόλυσις τοῦ χλωρίου πληρεστέρα καί διατί;

(γ) Διατί, κατὰ τήν γνώμην σας, εἰς ἀλκαλικόν περιβάλλον εἶναι τό χλώριον ὀλιγώτερον δραστικόν ὡς ἀποστειρωτικός παράγων;

(δ) Διατί, κατὰ τήν γνώμην σας, ζῶντες ὀργανισμοί εἶναι ἀνεπιθύμητοι εἰς τό ὕδωρ ψύξεως τῶν βιομηχανιῶν;

Βιβλιογραφία

1. R.Kunin, "Elements of Ion Exchange", Reinhold, New York, 1960.
2. R.M.Wheaton and R.E. Anderson, "Industrial Applications of Ion Exchange Resins", Journal Chemical Education, Vol.35, p.59 1958.
3. A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry, vol.16, Chemical Analysis", Interscience - Wiley, New York, 1963.
4. A.E. Martell and M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

ΥΔΩΡ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΕΩΣ

Πολλοί κρύσταλλοι, ιδίως αλάτων, περιέχουν μόρια ύδατος υπό σταθεράν μοριακήν αναλογία. Τό ύδωρ τοῦτο καλεῖται ὕδωρ κρυσταλλώσεως.

Τά μόρια τοῦ ὕδατος κρυσταλλώσεως καταλαμβάνουν καθωρισμένα θέσεις εἰς τό κρυσταλλικόν πλέγμα ἢ παρεμβάλλονται μεταξύ στρωμάτων τοῦ πλέγματος ἢ ἀπλῶς πληροῦν ὑπάρχοντα εἰς τό πλέγμα κενά. Αἱ δυνάμεις, αἱ ὁποῖαι συγκρατοῦν ταῦτα εἰς τόν κρύσταλλον, ποικίλλουν. Ὑπάρχουν περιπτώσεις, κατά τὰς ὁποίας ἐπικρατοῦν δυοίαι δυνάμεις ἡμιπολικοῦ δεσμοῦ μετά τοῦ κατιόντος (σύμπλοκα), ἄλλαι εἰς τὰς ὁποίας σχηματίζεται ὕδρογονικός δεσμός μετά τοῦ ἀνιόντος καί ἄλλαι, εἰς τὰς ὁποίας αἱ δυνάμεις εἶναι Van der Waals. Πολλάκις μάλιστα, ἐντός τοῦ αὐτοῦ κρυστάλλου, εἶναι δυνατόν νά ὑπάρχουν διάφορα "εἶδη" ὕδατος κρυσταλλώσεως, συγκρατούμενα κατά διαφόρους τρόπους καί μέ διάφορον ἰσχύν. Κατά τήν θέρμανσιν π.χ. τοῦ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ εἰς τοὺς 100°C περίπου, ἀπομακρύνονται εὐκόλως τά τέσσαρα ἐκ τῶν πέντε μορίων ὕδατος. Τό πέμπτον συγκρατεῖται μέ ἰσχυροτέρας δυνάμεις καί ἐκδιώξῃς του ἀπαιτεῖ αὐξησιν τῆς θερμοκρασίας εἰς τοὺς 200°C .

Πειράματα

Α. Ποιοτική ἀνίχνευσις ὕδατος κρυσταλλώσεως

1. Λαμβάνονται ὑπό τοῦ ἐπιβέποντος πέντε ἄγνωστοι ὑδαταί (0,5g ἕξ ἐκάστης) καί θερμαίνονται ἐντός ξηρῶν δοκιμαστικῶν σωλῆνων.

Τυχόν ὑπάρχον ὕδωρ κρυσταλλώσεως ἀποβάλλεται κατά τήν θέρμανσιν, συμπυκνούμενον ἐπὶ τῶν ψυχρῶν τοιχωμάτων τοῦ σωλῆνος. Κατά τήν ἀφυδάτωσιν δέ ταύτην ἐπέρχεται ἐνίοτε καί μεταβολή τοῦ χρώματος.

2. Ἡ τάσις μερικῶν οὐσιῶν νά προσλάβουν ὕδωρ εἶναι ἔντονος. Ἐκθέσατε π.χ. μικράν ποσότητα ἐκ τοῦ ὑγροσκοπικοῦ

άλματος CaCl_2 εἰς τὴν ἀτμόσφαιραν καὶ παρατηρήσατε τὴν μεταβολήν, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται.

Τὴν τάσιν προσλήψεως ὕδατος ἐκμεταλλευσόμεθα κατὰ τὴν χρησιμοποίησιν ὑγροσκοπικῶν οὐσιῶν, π.χ. ἀνυδρῶν CaCl_2 , CaSO_4 κ.λ.π, ὡς ξηραντικῶν.

Ἐξ ἄλλου, ὑπάρχουν ἄλατα, ὅπως τὸ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, τὰ ὁποῖα ἐκτιθέμενα εἰς τὸν ἀέρα ἀποβάλλουν ὕδωρ κρυσταλλώσεως, ἥτοι ὑφίστανται, ὅπως λέγομεν, ἀ π ο σ ἄ θ ρ ω σ ι ν.

3. Μία ἐκ τῶν πλέον γνωστῶν περιπτώσεων ἐντυπωσιακῆς ἐπιδράσεως τοῦ ὕδατος κρυσταλλώσεως ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων εἶναι ἡ τῆς γύψου.

Ὀλίγα γραμμάρια κόνεως γύψου, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, τίθενται ἐντὸς κάψης καὶ θερμαίνονται ἐντὸς πυρικτηρίου εἰς τοὺς 120°C περίπου. Ἡ λαμβάνουσα χῶραν ἀντιδράσεις δύνανται νὰ παρασταθῇ ὡς ἑξῆς:



ἥτοι παράγεται ἡ λεγομένη "πλαστική γύψος", $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ἡ ὁποία διαλυομένη εἰς ὕδωρ (1/3 περίπου τοῦ βάρους τῆς) δίδει καὶ πάλιν $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Παραλλήλως, τίθενται ὀλίγα γραμμάρια γύψου ἐντὸς κάψης καὶ θερμαίνονται εἰς ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν, διὰ φλογὸς λύχνου. Ἡ ἀποβολὴ τοῦ ὕδατος εἶναι τότε πλήρης, τὸ δὲ παραγόμενον ἄνυδρον θεικόν ἀσβέστιον διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ πολὺ βραδέως καὶ δὲν ἔχει τὴν ἱκανότητα "πῆξεως", τὴν ὁποίαν ἔχει ἡ πλαστικὴ γύψος.

Β. Ποσοτικὸς προσδιορισμὸς ὕδατος κρυσταλλώσεως

1. Λαμβάνονται ἐκ τοῦ ἐπιβλεπόντος ὀλίγα γραμμάρια ἀγνώστου οὐσίας περιεχοῦσης ὕδωρ κρυσταλλώσεως (π.χ. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Λεῖο - τριβεῖται αὕτη καλῶς καὶ ζυγίζεται ἐντὸς ξηροῦ χωνευτηρίου, τοῦ ὁποίου ἔχει ἥδη ληφθῇ τὸ ἀπόβαρον.

2. Πυροῦται τὸ χωνευτήριον ἐπὶ 30 περίπου λεπτά - μετὰ προσοχῆς πρὸς ἀποφυγὴν ἐκτινάξεως τεμαχιδίων. Ἐάν χρησιμοποιηθῇ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ἡ θερμοκρασία πυρώσεως εἶναι 150°C .

Μετά τὴν πύρωσιν, τὸ χωνευτήριον τοποθετεῖται ἐντὸς ξηραν - τῆρος καὶ, ὅταν ψυχθῇ, ζυγίζεται ἐκ νέου.

3. Ἐπαναλαμβάνεται ἡ πύρωσις καὶ λοιπὴ διαδικασία, μέχρις ὅτου δύο διαδοχικαὶ ζυγίσεις δώσουν τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα.

Ἑρωτήσεις

1. Δι' ἐκάστην ἐκ τῶν οὐσιῶν τοῦ πειράματος Α-1 ἀναφέρατε, ἐ-

άν υπάρχουν ένδειξεις, ότι περιέχει θώρ κρυσταλλώσεως. Περιγράψατε επίσης τās μεταβολάς, τās όποιās παρατηρήσατε κατά τήν έκτέλεσιν του πειράματος Α-2.

Ζητήσατε από τόν επιβλέποντα νά σās δώση τά όνόματα τών ουσιών, τās όποιās έχρησιμοποίησατε καί ανατρέξατε είς τήν βιβλιογραφίαν διά νά διαπιστώσητε, κατά πόσον αί ούσίαι αύται κρυσταλλοϋνται μετά μορίων ύδατος καί πόσων.

2. 'Υπολογίσατε τήν εκατοστιαίαν περιεκτικότητα είς ύδωρ τής ούσίας του πειράματος Β. Ζητήσατε ακόλουθως νά σās δοθῇ ό άκριβής τύπος αύτης, βάσει δέ αύτου υπολογίσατε τό επί τοίς εκατόν σφάλμα. Διατυπώσατε γνώμην επί τής προελεύσεως του σφάλματος του.

Προβλήματα

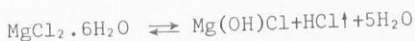
1. 'Υπάρχουν έν 'Ελλάδι (είς τήν Κρήτην) έκτεταμένα, άλλ' άνεμετάλλευτα κοιτάσματα γύψου.

Νά εύρεθούν έκ τής βιβλιογραφίας καί νά άπαριθμηθούν τά κυριώτερα προϊόντα, διά τά όποια ή γύψος αύτη θά ήδύνατο νά χρησιμοποιηθῇ ως πρώτη ύλη.

2. Τό "κονίαμα Sorel" δύναται, υπό ώρισμένης προϋποθέσεις, νά ύποκαταστήσῃ τό σκυροκονίαμα. Συνίσταται έκ μίγματος χλωριούχου μαγνησίου, όξειδίου του μαγνησίου ($MgCl_2 + 5MgO$) καί ύδατος, στερεοποιείται δέ ταχώς, μετατρέπόμενον είς όξυχλωριόχον μαγνήσιον. Κατά μίαν πρόσφατον μάλιστα τεχνικήν, δύναται νά ληφθῇ πορώδες όξυχλωριόχον μαγνήσιον, τό όποϊον εἶναι έλαφρόν καί έχει καλās ήχο- καί θερμονωτικές ιδιότητες.

(α) Νά γραφῇ ή λαμβάνουσα χώραν κυρία άντίδρασις.

(β) 'Οξύχλωριόχον μαγνήσιον παράγεται επίσης κατά τήν θερμόανσιν $MgCl_2 \cdot 6H_2O$:



θερμαινόμενον δέ ύπεράνω τών 600 °C μετατρέπεται είς όξειδιον:



Εἶναι έπομένως προφανές, ότι αφυδάτωσις του $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ δι' άπλης θερμάνσεως δέν εἶναι δυνατή. Προτείνατε τρόπον.

Βιβλιογραφία

1. "Mellor's Modern Inorganic Chemistry", revised by G.D.Parkes, Longmans, London, 1967.
2. Π.Ο. Σακελλαρίδη, "Γενική Χημεία ΙΙ", 'Αθήναι, 1969.

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ
ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΙΣ ΔΙΑ KMnO_4

Διά τήν εὑρεσιν τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως τῶν διαφόρων στοιχείων εἶναι χρήσιμον νά ἀπομνημονευθοῦν τὰ ἀκόλουθα:

(α) Εἰς τὰ μόρια, τὰ ὅποια ἀποτελοῦνται ἐξ ἑνὸς μόνου εἶδους ἀτόμων, (π.χ. O_2 , H_2 , ..., κ.λ.π.), ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως εἶναι, ἐξ ὀρισμοῦ, μηδέν.

Μηδέν εἶναι ἐπίσης ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τῶν ἐλευθέρων ἀτόμων.

(β) Τό ὀξυγόνον, εἰς τὰς ἐνώσεις του μετὰ τῶν ἄλλων στοιχείων, ἔχει ἀριθμὸν ὀξειδώσεως -2 . Ἐξαιρέσιν ἀποτελεῖ ἡ ἔνωσις OF_2 , εἰς τήν ὁποίαν τό ὀξυγόνον ἔχει ἀριθμὸν ὀξειδώσεως $+2$ (διότι τό φθόριον εἶναι πλέον ἡλεκτραρνητικόν) καί τὰ ὑπεροξειδία (π.χ. H_2O_2), εἰς τὰ ὅποια ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ὀξυγόνου εἶναι -1 .

(γ) Τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλίων (Li , Na , K , Rb , Cs) ἔχουν εἰς τὰς ἐνώσεις των ἀριθμὸν ὀξειδώσεως $+1$.

(δ) Τὰ μέταλλα τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν (Be , Mg , Ca , Sr , Ba) ἔχουν, εἰς τὰς ἐνώσεις των, ἀριθμὸν ὀξειδώσεως $+2$.

(ε) Τό ὑδρογόνον, εἰς τὰς πλείστας τῶν ἐνώσεών του, ἔχει ἀριθμὸν ὀξειδώσεως $+1$. Εἰς τὰ ὑδρίδια τῶν πλέον ἡλεκτροθετικῶν μετάλλων (LiH , CaH_2 , ..., κ.ο.κ), ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ὑδρογόνου εἶναι -1 .

Διά τήν εὑρεσιν τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως στοιχείου, μή περιλαμβανομένου εἰς τὰς ἀνωτέρω περιπτώσεις, εἶναι συνήθως ἀρκετόν νά ἐφαρμοσθῇ ὁ ἐξῆς κανὼν: Τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν ἀριθμῶν ὀξειδώσεως ὅλων τῶν στοιχείων μιᾶς οὐδετέρας ἐνώσεως ἢ ἐνός ἰόντος, ἰσοῦται πρὸς τό μηδέν ἢ πρὸς τό φορτίον τοῦ ἰόντος, ἀντιστοίχως.

Οὕτω, εἰς τό HClO_3 , ὁ ἀριθμὸς ὀξειδώσεως τοῦ ὀξυγόνου εἶναι -2 , τοῦ ὑδρογόνου $+1$. Συνεπῶς, διὰ νά εἶναι τό ἄθροισμα μηδέν,

πρέπει ο αριθμός οξειδώσεως του χλωρίου να είναι +5, οπότε:

$$1(+5)+3(-2)+1(+1)=0$$

Παράδειγμα εύρεσεως συντελεστών εξισώσεως οξειδοαναγωγικής αντιδράσεως

Ζητείται, όπως εύρεθούν οι συντελεστές της εξισώσεως, της παριστάσεως τήν οξειδώσιν του υδροθείου υπό υπερμαγγανικού καλίου, εις διάλυμα περιέχον καί υδροχλωρικόν όξύ.

(α) 'Η εξίσωσις, άνευ συντελεστών, γράφεται:



(β) Τό μαγγάνιον, εις τό KMnO_4 , έχει αριθμόν οξειδώσεως +7 ένψ, εις τό MnCl_2 , έχει αριθμόν οξειδώσεως +2. 'Η διαφορά είναι +5. Έκαστον μαγγάνιον "κερδίζει", κατά τήν αντίδρασιν, 5 ηλεκτρόνια.

Τό θείον, εις τό H_2S , έχει αριθμόν οξειδώσεως -2 καί απο-κτῖ, μετά τήν αντίδρασιν, αριθμόν οξειδώσεως μηδέν· έκαστον θείον "αποδίδει" συνεπῶς 2 ηλεκτρόνια.

Οί συντελεστές τῶν H_2S καί KMnO_4 είναι έπομένως 5 καί 2, άντιστοίχως εις τρόπον, ὥστε ο αριθμός τῶν προσφερομένων υπό τοῦ αναγωγικοῦ παράγοντος ηλεκτρονίων, νά ίσοῦται πρός τόν αριθμόν τῶν ηλεκτρονίων τῶν προσλαμβανομένων υπό τοῦ οξειδωτικοῦ παράγοντος.

Δυνάμεθα λοιπόν νά γράψωμεν:



(γ) Εἰς τό ἀριστερόν μέρος τῆς τελευταίας "εξισώσεως" ἔχομεν 2 άτομα μαγγάνιου, 5 θείου, 8 όξυγόνου καί 2 καλίου (διά τό υδροχλωρίον δέν ἔχομεν άκόμη συντελεστήν). Εἰς τό δεξιόν μέρος τῆς εξισώσεως, έπομένως, ο συντελεστής τοῦ MnCl_2 πρέπει νά είναι 2 τοῦ S 5, τοῦ H_2O 8 καί τοῦ KCl 2. Όταν οί συντελεστές οὔτοι τεθοῦν, θά ἔχωμεν εἰς τό δεξιόν μέρος 16 άτομα ύδρογό-νου, ένψ εἰς τό ἀριστερόν ἔχομεν μόνον 10 (ἐκ τοῦ H_2S). 'Η δια-φορά τῶν 6 ατόμων ύδρογόνου πρέπει νά ληφθῇ ἐκ τοῦ HCl, τοῦ οποίου ο συντελεστής είναι συνεπῶς 6. 'Η ζητουμένη λοιπόν ἐξί-σωσις είναι:



Εἰς άμφοτέρα τά μέλη τῆς εξισώσεως ταύτης ἔχομεν 6 άτομα χλωρίου. Τοῦτο δύναται νά θεωρηθῇ ὡς έπιβεβαίωσις τῆς όρθότητος τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν συντελεστών.

Γραμμοίσοδός: οξείδωτικῶν καί αναγωγικῶν οὐσιῶν

Τό γραμμοίσοδόν αμον ούσία δρώ-

σης ὀξειδωτικῶς ἢ ἀναγωγικῶς, ἰσοῦται πρὸς τὸ γραμμομόριον αὐτῆς, διαίρεθέν διὰ τῆς συνολικῆς μετὰ βολῆς τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως. Μία ὀξειδωτικὴ ἢ ἀναγωγικὴ οὐσία δυνατόν νά ἔχη περισσότερα τοῦ ἑνὸς γραμμοῖσοδύναμα, ἀναλόγως τῶν ἀντιδράσεων, εἰς τὰς ὁποίας λαμβάνει μέρος.

Κανονικόν διάλυμα ὀξειδωτικῆς ἢ ἀναγωγικῆς οὐσίας περιέχει ἕν γραμμοῖσοδύναμον αὐτῆς ἀνὰ λίτρον.

Παράδειγμα. Τὸ γραμμομόριον τοῦ KMnO_4 εἶναι 158,04 g. Ἡ μεταβολὴ τοῦ ἀριθμοῦ ὀξειδώσεως, κατὰ τὴν ἀνωτέρω μεθ' ὑδροθείου ἀντιδράσιν, εἶναι 5. Συνεπῶς, τὸ ἰσοδύναμον εἶναι:

$$\frac{158,04}{5} = 31,61 \text{ g}$$

Δύο ὀξειδωτικά μέσα κοινῆς χρήσεως

Τὸ ὑπεροξειδίου τοῦ ὑδρογόνου (H_2O_2) φέρεται εἰς τὸ ἐμπόριον εἰς ὕδατικόν διάλυμα περιεκτικότητος 3% (eau oxygénée). Εἰδικῶς διὰ τὸ ὑπεροξείδιον, ἡ περιεκτικότης μετρεῖται ἐνίοτε εἰς "ὄ γ κ ο υ ς ὀ ξ υ γ ὄ ν ο υ". Διάλυμα π.χ. H_2O_2 3% εἶναι 12 ὄγκων. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν ἑνὸς ὄγκου τοῦ ἐν λόγῳ διαλύματος λαμβάνονται, λόγῳ τῆς διασπάσεως τοῦ H_2O_2 , 12 ὄγκοι ὀξυγόνου, μετρούμενοι ὑπὸ κανονικῆς συνθήκας.

Τὸ λεγόμενον Perhydrol εἶναι διάλυμα H_2O_2 30% ἢ 100 ὄγκων ὀξυγόνου.

Τὸ ἰώδιον εἶναι ἀσθενές ὀξειδωτικόν. Τὸ διάλυμά του εἰς οἷ νόπνευμα καλεῖται βάμμα ἰωδίου, ἔχει δέ συνήθως περιεκτικότητα 10% εἰς ἰώδιον.

Πείραμα

Ὁ ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς διασθενοῦς σιδήρου δι' ὑπερμαγγανικοῦ καλίου εἶναι μία ἐκ τῶν συχνάκις χρησιμοποιουμένων μεθόδων, κατὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν ὀρυκτῶν καὶ κραμάτων τοῦ σιδήρου.

1. Προχοῖς τῶν 25 ml (ἢ 50 ml) πληροῦται διὰ διαλύματος KMnO_4 , ἐπακριβῶς γνωστῆς συγκεντρώσεως (πέριξ τοῦ 0,1 N), ἀφοῦ προηγουμένως ἐκπλυθῇ τρίς διὰ τοῦ αὐτοῦ διαλύματος. Δι' ἐκάστην ἐκπλυσιν χρησιμοποιοῦνται 3-4 ml διαλύματος.

Λόγῳ τοῦ σκοτεινοῦ χρώματος τῶν ἰόντων MnO_4^- , ὁ μηνίσκος δέν διακρίνεται καλῶς καὶ ὑπενθυμίζεται, ὅτι ὅλαι αἱ ἀναγνώσεις γί-

νονται ἐκ τῆς ἄνω ἐπιφανείας τοῦ ὑγροῦ.

Πρὸ τῆς ἀναγνώσεως πρέπει νὰ διαπιστωθῇ, ὅτι δέν ὑπάρχουν φυσαλλίδες ἀέρος ἐντὸς τοῦ διαλύματος, διαρροή διαλύματος ἐκ τῆς στρόφιγγος, ὅτι τὸ ὑγρὸν φθάνει μέχρι τοῦ κάτω ἄκρου τῆς προχοῦδος καὶ ὅτι δέν ἔχει ἐκρεῦσει τοῦ ἄκρου σταγὼν διαλύμα - τος.

2. Ἐντὸς κωνικῆς φιάλης τῶν 250 ml τίθενται 25 ml ἐκ τοῦ ἀγνώστου συγκεντρώσεως διαλύματος δισθενοῦς σιδήρου καὶ 5 ml διαλύματος H_2SO_4 6 N.

Ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος τοῦ $Fe(II)$ πρέπει νὰ μετρηθῇ ἐπακριβῶς διὰ σιφωνίου, διὰ τὸ H_2SO_4 ὅμως ἀρκεῖ μέτρησις δι' ὀγκο-μετρικοῦ κυλίνδρου.

Ἐάν δέν ὑπάρχῃ ἔτοιμον διάλυμα θειικοῦ ὀξέος, δύναται νὰ παρασκευασθῇ, διὰ προσθήκης 17,5 ml πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος τοῦ ἐμπορίου (περιεκτικότητος 92%) εἰς 70 ml ἀεσταγμένου ὕδατος, ἐντὸς κάψης ἐκ πορσελάνης, μεταφορᾶς εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην τῶν 100 ml καὶ συμπληρώσεως δι' ὕδατος μέχρι τῆς χαραγῆς.

Χρησιμοποίησις ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος, ἀντὶ τοῦ θειικοῦ, ἀπαί-τεῖ εἰδικὰς προφυλάξεις, διότι τοῦτο ὀξειδοῦται ὑπὸ τῶν ἰόντων MnO_4^- .

3. Τὸ διάλυμα τοῦ $KMnO_4$ προστίθεται βραδέως εἰς τὸ διάλυμα τοῦ $Fe(II)$, ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν. Ἐφ' ὅσον ἔξακολουθεῖ νὰ ὑπάρχῃ $Fe(II)$, τὸ $KMnO_4$ ἀποχρωματίζεται, ἀμέσως μόλις γίνῃ ἡ ἀνάμιξις.

Ἐπικράτησις τῆς ροδίνης χροιάς τοῦ $KMnO_4$ σημαίνει, ὅτι ὁ-λόκληρος ἡ ἐν διαλύματι ποσότης $Fe(II)$ ἔχει ἤδη καταναλωθῇ, ἀν-τιστοιχεῖ δέ πρὸς τὸ "τελικὸν σημεῖον" τῆς ὀγκομετρήσεως.

4. Ἐμφάνισις, κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν, καστανοῦ χρώματος, ὁφείλεται πιθανώτατα, εἰς ἑλλειψιν ὀξέος καὶ σχηματισμὸν MnO_2 , ἀντὶ Mn^{2+} .

Ἐπίσης, ἐάν ἡ προσθήκη τοῦ διαλύματος $KMnO_4$ γίνῃ ταχύτερον τοῦ δέοντος, δυνατόν νὰ ἐξαντληθῇ τοπικῶς τὸ ὀξύ, πρὸ τῆς πλή-ρους ἀναμίξεως τῶν διαλυμάτων καὶ νὰ σχηματισθῇ κολλοειδὲς ἵ-ζημα MnO_2 .

Κατὰ τὰς περιπτώσεις ταύτας, ἡ ὀγκομέτρησις πρέπει νὰ ἐ-παναληφθῇ.

Ἑρωτήσεις

1. Νὰ γραφῇ ἡ κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν λαμβάνουσα χώραν ἀν-τίδρασις. Νὰ δοθῇ, ἐπίσης, ἓν παράδειγμα ὀξειδώσεως ὑπὸ $KMnO_4$ εἰς ἀλκαλικὸν περιβάλλον.

2. Πόσα γραμμάρια ανά λίτρον περιέχει τό χρησιμοποιηθέν δι-
άλυμα KMnO_4 ; Ποία ή μοριακότης αὐτοῦ;

3. Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ὀγκομετρήσεως, νά ὑπολογισθῇ ή
συγκέντρωσις τοῦ ἀγνώστου διαλύματος τοῦ δισθενοῦς σιδήρου. Ποῖον
τό γραμμοῖσοδύναμον τοῦ FeSO_4 κατὰ τήν ὀγκομέτρησιν;

4. Ἀναφέρατε τρεῖς τοῦλάχιστον πηγᾶς σφάλματος κατὰ τήν ἐκ-
τέλεσιν τοῦ πειράματος.

Προβλήματα

1. Νά εὑρεθοῦν οἱ συντελεσταί τῆς ἀντιδράσεως:



2. Ποῖον τό γραμμοῖσοδύναμον τοῦ SnCl_2 εἰς τήν ἀντίδρασιν:



καί τοῦ PbS εἰς τήν ἀντίδρασιν:



3. Ἐλασμα ἐκ σιδήρου βάρους 5 g βυθίζεται εἰς διάλυμα CuSO_4
καί ἐπιχαλκοῦται. Μετά τήν ἐπιχάλκωσιν, τό ἔλασμα ζυγίζει 5,05g.

Νά εὑρεθῇ τό ποσόν τοῦ ἀποτεθέντος ἐπὶ τοῦ ἐλάσματος χαλκοῦ.

4. Ἐκ διαλύματος CuSO_4 ἀποτίθεται ἠλεκτρολυτικῶς ὠρισμέ-
νη ποσότης χαλκοῦ. Τί εἶδους ἄλλας πρέπει νά χρησιμοποιηθῇ, διά
νά ἀποτεθῇ διπλάσια ποσότης χαλκοῦ, μέ τό αὐτό ποσόν ρεύματος;

5. Νόμισμα βάρους 7,75 g, ἀποτελούμενον ἐκ Cu καί Ag , δια-
λύεται εἰς πυκνόν καί θερμόν H_2SO_4 . Τό παραγόμενον ἀέριον ἀντι-
δρῶν μετά περισσεύας διαλύματος χλωρίου, προστίθεται δέ ἐν συνε-
χεῖα περίσσεια BaCl_2 , ὅποτε λαμβάνεται ἴζημα 20,29 g.

Νά εὑρεθῇ ή σύστασις τοῦ κράματος, ἐκ τοῦ οὐοίου κατεσκευά-
σθη τό νόμισμα.

6. Ὑδατικόν διάλυμα ὑποβρωμιώδους χρησιμοποιεῖται ὡς ὀξει-
δωτικόν, διά τήν λεύκανσιν τοῦ χάρτου, τοῦ βάμβακος κ.λ.π.

Εἰς τό διάλυμα ἀποκαθίστανται ταχέως αἱ ἐξῆς ἰσορροπίαι:



Τά ἐν λόγῳ διαλύματα περιέχουν συνεπῶς τέσσαρας ὀξειδωτικές οὐσίες: BrO^- , HBrO , Br_2 καί Br^- , τῶν ὁποίων ἡ ἀναλογία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων H^+ καί Br^- . Ἐπακόλουθον τούτου εἶναι, ὅτι ἡ ὀξειδωτικὴ δράσις τοῦ διαλύματος εἶναι διάφορος εἰς διαφόρους συγκεντρώσεις H^+ καί Br^- .

Νά ὑπολογισθῇ ἡ ἀναλογία ἐκάστης ἐκ τῶν τεσσάρων ὀξειδωτικῶν οὐσιῶν διὰ $\text{pH}=6$, $[\text{Br}^-]=10^{-3} \text{ M}$ καί διὰ $\text{pH}=9$, $[\text{Br}^-]=1,0 \text{ M}$.

7. Οἱ λαμπτήρες "φλάς", οἱ χρησιμοποιούμενοι εἰς τὴν φωτογραφίαν, περιέχουν πολλάκις κόνιν μαγνησίου, ἀναμειγμένην μετὰ χλωρικοῦ καλίου.

(α) Νά γραφῇ ἡ κατὰ τὴν ἀνάφλεξιν λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις. Ποῖον τὸ χρῶμα καί ποῖα ἡ σύστασις τοῦ στερεοῦ, τὸ ὅποτον ἀπομένει μετὰ τὴν ἀντίδρασιν; Πῶς θὰ ἠδύνασθε νὰ ἀποδείξητε πειραματικῶς, ὅτι τὸ ἀπομένον στερεόν εἶναι μῖγμα ἐνώσεων καί ὄχι ἀμιγῆς ἔνωσης;

(β) Γνωρίζετε ἄλλην ὀξειδωτικὴν οὐσίαν, μετὰ τῆς ὁποίας ἀντιδρῶν τὸ μαγνήσιον, παράγει ἐπίσης ἔντονον φῶς;

Εἶναι δυνατόν ὀξείδωσις τοῦ μαγνησίου νὰ ἐπιτευχθῇ δι' ὑπερθερμοῦ;

(γ) Διὰ νὰ γίνῃ ἡ ἀνάφλεξις, χρησιμοποιεῖται ἡλεκτρικὴ στήλη. Μετὰ τὴν ἀνάφλεξιν ὅμως, ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ ταχύτατα καί ὁ λαμπτήρ ὑπερθερμαίνεται. Διατί;

8. Εἰς τὴν χημικὴν βιομηχανίαν - πλαστικῶν, ἐντομοκτόνων κ.λ.π. - παράγεται, ὡς παραπροϊόν, ὑδροχλώριον. Ἡ ἐμπορικὴ ὅμως αὐτοῦ ζήτησις εἶναι περιωρισμένη, ἐνῷ ἀπόρριψίς του θὰ ἐδημιουργεῖ σοβαρά προβλήματα μόλυνσεως τοῦ περιβάλλοντος.

Ἀντιθέτως, ἡ ζήτησις χλωρίου εἶναι ἱκανοποιητικὴ.

Μετατροπὴ τοῦ HCl εἰς Cl_2 θὰ ἠδύνατο νὰ γίνῃ ἡλεκτρολυτικῶς. Τοῦτο ὅμως θὰ ἀπῆται μεγάλῃ ποσᾷ ἐνεργείας. Ἐπανεξετάζεται λοιπόν ἡ πρό ἐκατόν περίπου ἐτῶν ἀνακαλυφθεῖσα μέθοδος Deacon.

Εἰς τὴν ἀρχικὴν μέθοδον Deacon, μῖγμα ἀέρος καί ὑδροχλωρίου διαβιβάζεται ὑπεράνω καταλύτου, περιέχοντος χλωριοῦχον χαλκόν, εἰς θερμοκρασίαν $430-475^\circ\text{C}$. Ἀτυχῶς, εἰς τὰς θερμοκρασίας ταύτας, ὁ χλωριοῦχος χαλκός τείνει νὰ ἐξαερωθῇ καί παρατηρεῖται ὑπερθερμανσις καί ἀπώλεια τῆς ἀποτελεσματικότητος τοῦ καταλύτου.

Εἰς νεωτέραν παραλλαγὴν τῆς μεθόδου χρησιμοποιεῖται ἄλλος καταλύτης, περιέχων χαλκόν, ἐν ᾗ περισσότερα χλωρίδια λανθανιδῶν ἢ ἀκτινιδῶν καί ἐν ᾗ περισσότερα χλωρίδια ἀλκαλίων. Ἡ θερμοκρασία, εἰς τὴν ὁποῖαν διεξάγεται ἡ ἀντίδρασις, εἶναι συνήθως $330-400^\circ\text{C}$.

(α) Νά γραφῇ ἡ λαμβάνουσα χώραν κυρίᾳ ἀντίδρασις. Τί εἶδους

αντίδρασις εἶναι;

(β) Ποῦται εἶναι αἱ σημαντικώτεραι διαφοραὶ μεταξύ τῆς παλαιᾶς καὶ τῆς νεωτέρας παραλλαγῆς τῆς μεθόδου Deacon; Ποῖος, κατὰ τὴν γνώμην σας, ὁ ρόλος τοῦ καταλύτου;

9. Πρόχειρος κατασκευὴ "κατόπτρου" εἶναι δυνατόν νά γίνῃ κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον:

Καθαρίζονται ἐπιμελῶς δύο δοκιμαστικοὶ σωλήνες, κατ' ἀρχὴν μέ πικνόν καὶ θερμὸν διάλυμα NaOH , ἐν συνεχείᾳ μέ πικνὸν νιτρικόν ὀξύ, τέλος δέ ἐκπλύνονται δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Ἐντὸς τοῦ ἐνός ἐκ τῶν σωλήνων τίθενται ὀλίγα χιλιοστόλια - τρα διαλύματος AgNO_3 0,1 F, ἐντὸς δέ τοῦ ἑτέρου, μικρὰ ποσότης ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ὀλίγαι σταγόνες πυκνῆς ἀμμωνίας.

Εἰς τρίτον δοκιμαστικὸν σωλῆνα παρασκευάζεται διάλυμα γλυκόζης 0,1 M.

Εἰς τὸ διάλυμα τοῦ AgNO_3 προστίθεται σταγὼν πυκνοῦ διαλύματος NaOH , ἐν συνεχείᾳ δέ, τὸ ἀραιὸν ἀμμωνιακὸν διάλυμα, κατὰ σταγόνας καὶ ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, μέχρις ὅτου διαλυθῇ τὸ σχηματισθέν καστανὸν ἴζημα ὀξειδίου τοῦ ἀργύρου. Προσθήκη περισσεύας ἀμμωνίας πρέπει νά ἀποφευχθῇ.

Ἐὰν τὸ παρασκευασθὲν μῆγμα προστεθῇ, στάγδην καὶ ὑπὸ ἐλαφράν θέρμανσιν καὶ ἀνάδευσιν, εἰς τὸ διάλυμα τῆς γλυκόζης, θά παρατηρηθῇ ἀπόθεςις μεταλλικοῦ ἀργύρου.

(α) Νά γραφοῦν αἱ ἐξισώσεις τῶν, κατὰ τὴν ἀνωτέρω περιγραφομένην ἐπαργύρωσιν, λαμβανουσῶν χώραν ἀντιδράσεων.

(β) Διὰ τί ἀναδιαλύεται τὸ σχηματιζόμενον ἴζημα; Πῶς δοῦν ἡ γλυκόζη;

10. Κυκλοφοροῦν ἤδη εἰς τὴν ἀγοράν, αὐτοθερμαινόμεναι κρέμαι ξυρίσματος.

Τὸ κυρίως δοχεῖον περιέχει τὴν κρέμαν, ἀμειμιγμένην μετὰ καταλλήλου ἀναγωγικῆς οὐσίας. Ἐντὸς τοῦ κυρίως δοχείου τοποθεῖται ἐπίσης μικρότερον δοχεῖον, ἐκ πολυαιθυλενίου, τὸ ὁποῖον περιέχει ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου. Κατὰ τὴν ἐξαγωγήν τῆς κρέμας, γίνεταί ἐπίσης ἀνάμιξις τῆς ἀναγωγικῆς οὐσίας μετὰ τοῦ ὑπεροξειδίου, ἐπακολουθεῖ δέ ταχεῖα ἐξώθερμος ἀντίδρασις.

(α) Ὑποδείξατε ἄλλην ὀξειδωτικὴν οὐσίαν, πλὴν τοῦ H_2O_2 , ἡ ὁποία θά ἦτο δυνατόν, ἀντιδρῶσα μετὰ τῆς ἀναγωγικῆς οὐσίας, νά προκαλέσῃ ἐπίσης θέρμανσιν. Ποῖα τὰ πλεονεκτήματα τοῦ H_2O_2 ;

(β) Νά γραφῇ μία πλήρης ἀντίδρασις ὀξειδώσεως καὶ μία πλήρης ἀντίδρασις ἀναγωγῆς, ὑπὸ τοῦ ὑπεροξειδίου τοῦ ὕδρογόνου, ὡς καὶ ἡ ἀντίδρασις διασπάσεως αὐτοῦ.

Βιβλιογραφία

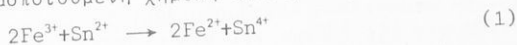
1. D.Skoog and D.M.West, "Fundamentals of Analytical Chemistry" Holt, Rinehart and Winston, New York, 1970.

ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

Αι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής συνεπάρχουν μεταφοράν ηλεκτρονίων, εκ του αναγωγικού προς τον οξειδωτικό παράγοντα. Εάν κατά μίαν αυθόρμητον αντίδρασιν, ή μεταφορά αυτή γίνεται ούχι απ' ευθείας, αλλά μέσω ηλεκτρικού αγωγού, παράγεται ηλεκτρικόν ρεύμα. Αύθόρμητος είναι γενικώς ή αντίδρασις, ή ό- ποία, υπό δεδομένης συνθήκας, δύναται νά λάβη χώραν άφ' έαυτης, άνευ π.χ. παροχής εις αυτήν ενεργείας.

Αντιστρόφως, ηλεκτρικόν ρεύμα, διερχόμενον διά διαλύματος ηλεκτρολύτου, δύναται νά προκαλέσθ αντίδρασιν οξειδοαναγωγής (ήλεκτρολύσις).

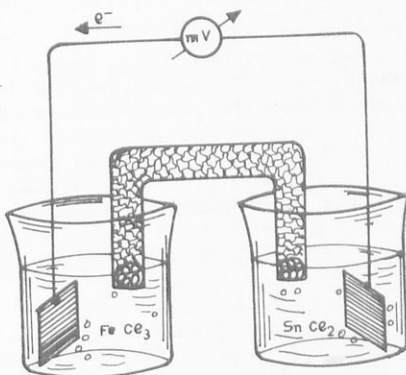
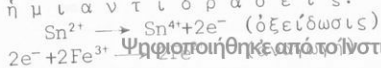
Εις τό Σχ. 37 εικονίζεται πειραματική διάταξις, διά τής ό- ποίας επιδεικνύεται ή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος εκ χημικής αντιδράσεως. Η χρησιμοποιουμένη χημική αντίδρασις είναι:



Η πειραματική διάταξις του Σχ. 37, περιλαμβάνουσα τό χημικόν σύστημα μετά των ηλεκτροδίων, αποτελεί τυπικόν παράδειγμα άλλου ή λεκτροχημικου στοιχείου.

Όταν χημική ενέργεια μετατρέπεται εις ηλεκτρικήν, τό στοιχείον καλεΐται γαλβανικόν. Όταν ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται εις χημικήν, τό στοιχείον καλεΐται ήλεκτρολύτικόν.

Εις την αντίδρασιν (1), δύο ηλεκτρόνια εκ του Sn^{2+} (aq) μεταφέρονται αυθόρμητως προς δύο ιόντα Fe^{3+} (aq), μέσω του έξωτερικού ηλεκτρικού αγωγού. Η αντίδρασις συνεπώς δύναται νοητώς νά αναλυθώ εις τας εξής ήμιαντιδράσεις:



Σχ. 37. Τυπικόν γαλβανικόν στοιχείον.

Τό ηλεκτρόδιον, εἰς τήν περιοχὴν τοῦ ὁποίου λαμβάνει χώραν ἡ ὀξειδωσις, εἶναι πάντοτε ἡ ἀ ν ο δ ο ς . Τό ηλεκτρόδιον, εἰς τήν περιοχὴν τοῦ ὁποίου λαμβάνει χώραν ἡ ἀναγωγὴ, εἶναι πάντοτε ἡ κ α θ ὀ δ ο ς . Ταῦτα ἰσχύουν τόσον διὰ γαλβανικά, ὅσον καὶ δι' ἡλεκτρολυτικά στοιχεῖα. Εἰς τό ἀνωτέρω παράδειγμα γαλβανικοῦ στοιχείου, ἀνοδος εἶναι τό ηλεκτρόδιον, τό ἐμβεβαπτισμένον εἰς τό διάλυμα τοῦ SnCl_2 , κάθοδος τό ἐμβεβαπτισμένον εἰς τό διάλυμα FeCl_3 .

Ὅταν εἰς ἀντίδρασιν γαλβανικοῦ στοιχείου, τὰ ἀντιδρῶντα σώματα καὶ προϊόντα εὐρίσκονται ὑ π ὅ τ ᾱ ς κ α ν ο ν ι κ ᾱ ς α ὑ τ ῶ ν κ α τ α σ τ ᾱ ς ε ι ς , ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου καλεῖται κ α ν ο ν ι κ ὸ ν δ υ ν α μ ι κ ὸ ν ὀ ξ ε ι δ ὸ α ν α γ ω γ ῆ ς καὶ συμβολίζεται διὰ τοῦ ΔE^0 .

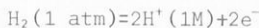
Τό ΔE^0 μετρεῖται δι' ἀντισταθμίσεως τοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου, διὰ μεταβλητοῦ, ἐξωτερικῶς ἐφαρμοζομένου δυναμικοῦ, μέχρῃς ὅτου ἡ ροὴ ρεύματος καταστῇ ἀμελητέα.

Κανονικὴ κατάστασις δι' οὐσίαν ἐν διαλύσει εἶναι διάλυμα αὐτῆς 1 M, δι' ἄεριον πίεσις 1 atm, διὰ στερεὰ δέ καὶ ὑγρά, ἢ πλέον σταθερά αὐτῶν μορφή εἰς τοὺς 25°C.

Τό κανονικόν δυναμικόν, ἐπὶ παραδείγματι, τῆς ἀντιδράσεως (1) λαμβάνεται, ὅταν ὅλα τὰ ἰόντα, Fe^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} καὶ Sn^{4+} , ἔχουν συγκέντρωσιν 1 M.

Ἡ τιμὴ τοῦ ΔE^0 πλήρους ἀντιδράσεως δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς τό ἀλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν τιμῶν τῶν κανονικῶν δυναμικῶν, E^0 , τῶν ἡμιαντιδράσεων, εἰς τὰς ὁποίας ἀναλύεται. Εἰς ἕκαστον ὁμως γαλβανικόν στοιχεῖον λαμβάνουν πάντοτε χώραν ταυτοχρόνως μίᾳ ἡμιαντίδρασις ὀξειδώσεως καὶ μίᾳ ἀναγωγῆς. Μέτρησις τοῦ δυναμικοῦ τῆς μιᾶς μόνον ἐκ τῶν ἡμιαντιδράσεων εἶναι ἀδύνατος. Λαμβάνοντες ὁμως αὐθαίρετως τό δυναμικόν μιᾶς ἡμιαντιδράσεως ὡς μηδέν, δυνάμεθα νὰ δώσωμεν σχετικὰς τιμὰς διὰ τὰ κανονικὰ δυναμικὰ ὅλων τῶν ἄλλων ἡμιαντιδράσεων.

Ὡς ἡμιαντίδρασιν (ἡμιστοιχεῖον) ἀναφορᾶς, τῆς ὁποίας τό δυναμικόν θεωρεῖται συμβατικῶς ἴσον πρὸς τό μηδέν, λαμβάνομεν τήν ἡμιαντίδρασιν τοῦ ὑδρογόνου:



Εἰς τὰ Παραρτήματα περιλαμβάνεται πίναξ κ α ν ο ν ι κ ῶ ν δ υ ν α μ ι κ ῶ ν ἀ ν α γ ω γ ῆ ς . Εἰς τὰς ἡμιαντιδράσεις ἀναγωγῆς τὰ ηλεκτρόνια εὐρίσκονται εἰς τό ἀριστερόν μέρος.

Ὅσον περισσότερον ἀρνητικόν εἶναι τό κανονικόν δυναμικόν ἀναγωγῆς, τόσον περισσότερον "ἀναγωγικὴ" εἶναι ἡ ἡμιαντίδρασις. Αἱ ἰσχυρῶς "ὀξειδωτικαὶ" ἡμιαντιδράσεις ἔχουν μεγάλας θετικὰς

τιμάς κανονικοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς.

Όταν τό κανονικόν δυναμικόν πλήρους ἀντιδράσεως εἶναι θε-
τικόν, ἡ ἀντίδρασις χωρεῖ αὐθόρμητως ἐκ τῶν ἀντιδρώντων σωμά-
των εἰς κανονικὴν κατάστασιν, πρὸς τὰ προϊόντα εἰς κανονικὴν ἐ-
πίσης κατάστασιν.

Ἐάν αἱ ἐν διαλύσει οὐσίαι εὐρίσκωνται ὑπὸ συγκέντρωσιν
διάφορον τοῦ 1 M, τό δυναμικόν ΔΕ εἶναι γενικῶς διάφορον τοῦ
κανονικοῦ, ΔΕ⁰. Διά στοιχεῖον, τό ὁποῖον λειτουργεῖ βάσει τῆς
ἀντιδράσεως:



Τό δυναμικόν ΔΕ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως τοῦ Nernst (25 °C):

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log_{10} \frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad (5)$$

Ἐνθα ΔΕ⁰ τό κανονικόν δυναμικόν, n ὁ ἀριθμός μεταφερομένων ἡλε-
κτρονίων κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ὁξειδοαναγωγῆς (4) καί [Γ], [Δ], [Α],
[Β], αἱ συγκεντρώσεις.

Ἐφαρμόζοντες τὴν ἐξίσωσιν Nernst εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀν-
τιδράσεως (1) ἔχομεν:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{2} \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς ἐξίσωσως τοῦ Nernst

1. Όταν ὅλαι αἱ συγκεντρώσεις εἶναι ἴσαι πρὸς τὴν μονάδα
(κανονικαὶ καταστάσεις), ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος ἰσοῦται πρὸς τό
μηδέν καί

$$\Delta E = \Delta E^0$$

2. Ἡ ἔκφρασις $\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$ ἐνθυμίζει τὴν ἔκφρασιν διὰ τὴν στα-
θεράν ἰσορροπίας. Γενικῶς ὅμως, αἱ συγκεντρώσεις εἰς τὴν ἐξίσω-
σιν Nernst δέν εἶναι αἱ συγκεντρώσεις ἰσορροπίας, ἀλλ' ἀναφέρον-
ται εἰς τὴν ἐπικρατοῦσαν κατάστασιν κατὰ τὴν στιγμήν τῆς μετρή-
σεως τοῦ δυναμικοῦ ΔΕ. Όταν γίνουν ἴσαι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις
ἰσορροπίας, τότε τό ΔΕ γίνεται ἴσον πρὸς τό μηδέν καί

$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{n} \log_{10} \left(\frac{[\Gamma]^\gamma [\Delta]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \right)_{\text{ισορ}} = \frac{0,059}{n} \log_{10} K_{\text{ισορ}}$$

Ἐκ τοῦ κανονικοῦ δυναμικοῦ ΔΕ⁰ δυνάμεθα συνεπῶς νά ὑπολο-
γίσωμεν τὴν σταθεράν ἰσορροπίας.

Πειράματα

A. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και ηλεκτροχημικά στοιχεία

1. Είς τό έν ποτήριον τής διατάξεως τοῦ Σχ. 37 τίθενται ἀρχικῶς 2-3 ml διαλύματος 0,1 M εἰς FeCl_3 καί 1 M περίπου εἰς HCl , ὀλίγαι σταγόνες διαλύματος $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 11% καί 50 ml ἁπεσταγμένου ὕδατος.

Εἰς τό ἕτερον ποτήριον τίθενται 50 ml διαλύματος 0,1 M εἰς SnCl_2 καί 1 M περίπου εἰς HCl .

2. Τά ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ των δι' ηλεκτρικοῦ ἀγωγῶ. Ἡ διέλευσις ρεύματος μετρεῖται διὰ μιλλιβολτομέτρου. Διά νά κλείσῃ τό ηλεκτρικόν κύκλωμα, χρησιμοποιεῖται ηλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος (σωλήν σχήματος  εἰς τό Σχ. 37), περιέχων κεκορεσμένον διάλυμα χλωριούχου καλίου (38%), εἰς τό ὅποιον ἔχουν προστεθῇ 3g κόνεως ἄγαρ-ἄγαρ, ἀνά 100 ml διαλύματος.

3. Μεταφορά ηλεκτρονίων ἐκ τοῦ Sn^{2+} πρὸς τόν Fe^{3+} , μέσῳ τοῦ ηλεκτρικοῦ ἀγωγῶ, μετρεῖται, ὡς ἀνεγράφη καί ἄνωτέρω, διὰ τοῦ μιλλιβολτομέτρου. Ἡ ἐπιτελούμενη χημικὴ ἀλλαγὴ ἀνιχνεύεται διὰ τοῦ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ὁ σχηματιζόμενος Fe^{2+} , ἐκ τῆς προσλήψεως ἡλεκτρονίων (ἀναγωγῆς) ὑπὸ τοῦ Fe^{3+} , σχηματίζει τό καλούμενον κυανοῦν τοῦ Turnbull:



κυανοῦν τοῦ Turnbull

B. Επίδρασις σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐπὶ τοῦ δυναμικοῦ οξειδοαναγωγῆς.

1. Ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως τῶν 50 ml ἀναμειγνύονται:

- 1 ml διαλύματος Fe^{2+} 0,1 M
- 1 ml διαλύματος Fe^{3+} 0,1 M
- 2 ml ἁπεσταγμένου ὕδατος
- 3 ml διαλύματος KI 0,1 M
- 1 ml διαλύματος ἀμύλου

Ἐμφανίζεται ἀμέσως τό κυανοῦν χρῶμα ἀμύλου-ιώδίου.

2. Προστίθενται, ἐν συνεχείᾳ, 8 ml διαλύματος EDTA 5%, ὑπὸ ἀνάδευσιν. Τό κυανοῦν χρῶμα ἐξαφανίζεται.

Τό ζεῦγος $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ἔχει κανονικόν δυναμικόν ἀναγωγῆς +0,77V, ἐνῶ τό ζεῦγος I_3^-/I^- ἔχει κανονικόν δυναμικόν ἀναγωγῆς + 0,54 V. Ἐπομένως, ὁ Fe^{3+} ὀξειδώνει τό I^- πρὸς I_3^- , διότι ἡ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ ἀντίδρασις:



Έχει θετικό κανονικό δυναμικό:

$$\Delta E^0 = 0,77 - 0,54 = +0,23\text{V}$$

ήτοι, υπό κανονικές καταστάσεις, χωρεῖ αὐθορμήτως.

Όταν προστεθῇ τὸ EDTA (αἰθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ) σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα καὶ τὸ κανονικό δυναμικό τοῦ ζεύγους τρισθενούς-δισθενούς σιδήρου (ὑπὸ μορφὴν συμπλόκων μετὰ τοῦ EDTA) γίνεται 0,12 V, ἥτοι μικρότερον τοῦ 0,54, ὅποτε ἡ ἀντίδρασις (6) χωρεῖ αὐθορμήτως κατὰ τὴν ἀντίθετον φορὰν (ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά). Τὸ I_3^- δηλαδή, εἰς τὸ ὅποτον ὀφείλεται τὸ κυανοῦν χρῶμα, ἀνάγεται ὑπὸ τοῦ δισθενούς σιδήρου καὶ τὸ διάλυμα ἀποχρωματίζεται.

Ἐρωτήσεις

1. Ὑπολογίσατε τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως (1)
2. Νά γραφοῦν λεπτομερῶς ὅλαι αἱ ἀντιδράσεις, αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατὰ τὸ πείραμα Β.
3. Ἀναγράψατε δύο εἰσέτι παραδείγματα ἀλλαγῆς τοῦ δυναμικοῦ ὀξειδοαναγωγῆς, λόγῳ σχηματισμοῦ συμπλόκων.

Προβλήματα

1. Χρησιμοποιοῦντες τὰ δεδομένα τοῦ πίνακος κανονικῶν δυναμικῶν ἀναγωγῆς (Παράρτηματα), κατατάξατε:

(α) Τὰ μέταλλα Zn, Cd, Pb καὶ Al, κατὰ σειρὰν ἰσχύος ὡς ἀναγωγικά μέσα.

(β) Τὰς οὐσίας Ag^+ , Cl_2 , O_3 , κατὰ σειρὰν ἰσχύος ὡς ὀξειδωτικά μέσα.

2. Ποῖον τὸ δυναμικὸν γαλβανικοῦ στοιχείου, λειτουργοῦντος βάσει τῆς ἐξισώσεως:



ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ Ni^{2+} εἴναι 1 M καὶ τοῦ Co^{2+} 0,1 M; Ποία ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως; Ἡ "συγκέντρωσις" τῶν στερεῶν, Co καὶ Ni, νά ληφθῇ ὡς σταθερά καὶ ἴση πρὸς τὴν μονάδα.

3. Τό ΔE^0 της αντιδράσεως:

είναι $-0,32$ V. Ποία ή συγκέντρωση του Fe^{2+} , όταν αποκατασταθή ισορροπία, μετά την έμβαπτισιν ελάσματος σιδήρου εντός διαλύματος Zn^{2+} 1 M;

4. 'Η καθαρότης του χρυσοῦ μετρεῖται ὑπό τῶν χρυσοχόων εἰς καράτια. 'Ο καθαρὸς χρυσὸς εἶναι 24 καρατίων. Χρυσὸς 18 καρατίων περιέχει, εἰς τὰ 24 μέρη, 18 μέρη χρυσοῦ καὶ 6 μέρη ἄλλου μετάλλου, συνήθως χαλκοῦ.

'Ο ἔλεγχος τῆς "καθαρότητος" τοῦ χρυσοῦ τῶν κοσμημάτων γίνεται ὑπό τῶν χρυσοχόων, διὰ χαράξεως ἐπὶ σκληροῦ μέλανος πυριτικοῦ λίθου γραμμῆς ἐκ τοῦ κοσμήματος καὶ παραπλευρῶς, γραμμῆς ἐκ κράματος χρυσοῦ γνωστῆς περιεκτικότητος. Κατόπιν, στάζεται ἐπ' ἀμφοτέρων τῶν γραμμῶν διάλυμα περιέχον νιτρικόν ὀξύ καὶ συγκρίνονται τὰ χρώματα.

Τί συμβαίνει κατὰ τὴν ἐπίσταξιν νιτρικοῦ ὀξέος καὶ διατί; Τὰ κανονικὰ δυναμικὰ ἀναγωγῆς εἶναι:

	E^0 (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96

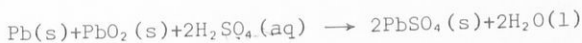
5. Διὰ τὸν καθαρισμὸν ὠξειδωμένων χαλκίνων νομισμάτων, ἀνευρισκομένων κατὰ τὰς ἀρχαιολογικὰς ἀνασκαφάς, χρησιμοποιεῖται πολλάκις ἡ ἐξῆς μέθοδος:

Τὸ νόμισμα ἐμβαπτίζεται ἐντὸς διαλύματος NaOH 2,5% καὶ συνδέεται, διὰ χαλκίνου σύρματος, πρὸς τὸν ἀρνητικὸν πόλον ἡλεκτρικοῦ στοιχείου. 'Ο θετικὸς πόλος τοῦ στοιχείου συνδέεται πρὸς ἡλεκτρόδιον γραφίτου, τὸ ὁποῖον τοποθετεῖται ἐπίσης ἐντὸς τοῦ διαλύματος.

Ποία ἡ κατὰ τὸν καθαρισμὸν λαμβάνουσα χώραν ἰονικὴ ἀντίδρασις;

6. Εἰς τὸν συσσωρευτὴν μολύβδου (κοινὴ μπαταρία αὐτοκινήτου), τὸ ἐν ἡλεκτρόδιον συνίσταται ἐκ Pb, τὸ ἕτερον ἐκ PbO_2 . 'Ὡς ἡλεκτρολύτης χρησιμοποιεῖται θεικόν ὀξύ (5,0 F διὰ καινουργῆ συσσωρευτὴν).

'Η κατὰ τὴν ἐκφόρτισιν λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις παρίσταται διὰ τῆς ἐξισώσεως:



Αι αντίστοιχοι ημιαντιδράσεις είναι:



(α) 'Ο "συντελεστής χρήσεως" ενός καλού συσσωρευτού είναι 25%, παριστά δέ τό ποσοστόν τοῦ Pb καί τοῦ PbO₂, τό ὅποτον δύναται πράγματι νά λάβῃ μέρος εἰς τήν ἀνωτέρω χημικήν ἀντίδρασιν.

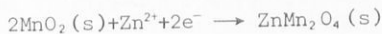
Ποῦτον εἶναι τό ἐλάχιστον βάρος μολύβδου εἰς συσσωρευτήν, ὁ ὅποτος ἔχει σχεδιασθῇ νά δίδῃ 100 ἀμπερώρια, ἐάν ὁ συντελεστής χρήσεως εἶναι 25%;

1 ἀμπερίον = 3600 coulomb

96487 coulomb ἀντιπροσωπεύουν τό φορτίον $6,023 \times 10^{23}$ ἤλεκτρονίων.

(β) Ποῦτον εἶναι τό θετικόν καί ποῦτον τό ἀρνητικόν ἤλεκτρόδιον, ὅταν ὁ συσσωρευτής ἐκκενοῦται; Ποῖα, ὅταν φορτίζεται;

7. Πολλά ἐκ τῶν ξηρῶν στοιχείων (μπαταριῶν) τοῦ ἐμπορίου περιέχουν MnO₂ καί Zn²⁺. Ἡ καθοδική ἡμιαντίδρασις δύναται νά γραφῇ:



Ἐάν ἔν τοιοῦτον στοιχεῖον δίδῃ ρεῦμα 2 mA, πόσον θά διαρκέσῃ, μέχρις ὅτου καταναλωθῇ ὁλόκληρος ἡ ποσότης MnO₂, τήν ὁποίαν περιέχει, ἥτοι 4,35 g;

8. Διά νά διαπιστώσῃτε, ποῖος εἶναι ὁ θετικός καί ποῖος ὁ ἀρνητικός πόλος πηγῆς συνεχοῦς ρεύματος (π.χ. ἡλεκτρικοῦ συσσωρευτοῦ), ἐγγίσσατε τοὺς δύο πόλους ταυτοχρόνως, διά τεμαχίου διηθητικοῦ χάρτου ἐμβαπτισθέντος ἐντός διαλύματος ἰωδίουχου καλίου.

Εἰς τό σημεῖον ἐπαφῆς μετά τοῦ ἑνός ἐκ τῶν δύο πόλων, θά ἐμφανισθῇ φαῖά κηλὶς. Ποῦτον τό σημεῖον τοῦ πόλου τούτου; Ἐξηγήσατε.

9. Διά τήν ἐξαγωγήν τοῦ φωσφόρου διαβιβάζεται ἡλεκτρικόν ρεῦμα, μέσῳ τετηγμένου μίγματος ἄμμου (SiO₂), ὀπτάνθρακος (κῶκ) καί φωσφορικοῦ ἄσβεστίου. Ἡ κάμινος εἶναι ἐσωτερικῶς ἐπενδεδυμένη δι' ἄνθρακος. Ὡς ἀκροδέκται διά τήν διαβίβασιν τοῦ ρεύματος χρησιμοποιοῦνται ἐπίσης ράβδοι ἄνθρακος.

(α) Νά γραφῇ ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις. Εἶναι ἀντίδρασις ὀξειδοαναγωγῆς; Πῶς διαχωρίζεται ὁ παραγόμενος φωσφόρος ἐκ

τοῦ μίγματος;

(β) Πῶς εἶναι δυνατόν νά δειχθῇ, ὅτι τὸ ἠλεκτρικόν ρεῦμα δέν προκαλεῖ ἠλεκτρόλυσιν, ἀλλ' ἀπλῶς θέρμανσιν;

10. Ὑπολογίζεται, ὅτι τὸ ἐν ἔβδομον περίπου τῆς ἐτησίᾳς παραγωγῆς σιδήρου ἀντικαθιστᾷ ἀπλῶς τὸν σίδηρον, ὁ ὁποῖος ἔχει ὑποστῇ σκωρίασιν.

Ἡ διάβρωσις συνεπῶς τοῦ σιδήρου ἔχει τεραστίᾳς οἰκονομικὰς ἐπιπτώσεις. Μολονότι δέ, ἐπισταμένη μελέτη τοῦ φαινομένου δέν ἔχει ὀδηγήσει εἰς πλήρη διευκρίνυσιν, τοῦτο δέν ἡμῶς διέσχε ἀνάπτυξιν ἀποτελεσματικῶν τρόπων προλήψεως.

Ὁ πλεόν προφανὴς τρόπος εἶναι νά ἐμποδισθῇ ἡ ἐπαφὴ τοῦ σιδήρου μετὰ τοῦ ὀξυγόνου καὶ τοῦ ὕδατος, π.χ. δι' ἐπικαλύψεως διὰ λίπους, βερνικίου, ἄλλου μετάλλου κ.ο.κ.

Τὰ συνηθέστερον χρησιμοποιούμενα μέταλλα δι' ἐπικάλυψιν σιδήρου, εἶναι τὸ χρώμιον (ἐπιχρωμώσεις), τὸ νικέλιον (ἐπινικελώσεις), ὁ ψευδάργυρος (γαλβανισμός) καὶ ὁ κασσίτερος (λευκοσίδηρος).

Ἑτέρα μέθοδος εἶναι ἡ καλουμένη καθοδικὴ προστασία τοῦ σιδήρου, κατὰ τὴν ὁποίαν οὗτος φορτίζεται δι' ἀρνητικοῦ φορτίου, ὡς πρὸς τὸ περιβάλλον του. Ἐνεργεῖ οὕτω ὡς κἀθοδος καὶ προστατεύεται, δεδομένου ὅτι ἡ ὀξειδῶσις εἶναι ἀντιδρασίς ἀνοδική. Αἱ ἐντὸς τοῦ ἑδάφους σιδηρᾶς σωληνώσεις λ.χ., προστατεύονται διὰ συνδέσεως αὐτῶν πρὸς τεμάχιον ψευδαργύρου ἢ μαγνησίου. Διὰ τὸν αὐτὸν λόγον εἰς τὰ ὕψαλα τῶν πλοίων τοποθετοῦνται λωρίδες μαγνησίου.

(α) Ἐάν τεμάχιον γαλβανισμένου σιδήρου διατρυπηθῇ, ὁ σίδηρος θὰ ὑποστῇ διάβρωσιν; Ἐξηγήσατε χρησιμοποιοῦντες τὰ κατάλληλα δυναμικὰ ἀναγωγῆς.

(β) Τί θὰ συμβῇ, ἐάν διατρυπηθῇ τεμάχιον λευκοσιδήρου;

(γ) Διὰ τί ὁ σίδηρος συμπεριφέρεται ἔναντι τοῦ μαγνησίου ὡς κἀθοδος;

(δ) Ποῦται προφυλάξεις πρέπει νά ληφθοῦν, ἐάν καθοδικὴ προστασία χρησιμοποιηθῇ διὰ φράκτιν οἰκοπέδου;

11. Εἰς τὴν βιομηχανίαν καὶ βιοτεχνίαν ἐπιμεταλλώσεων παρίσταται ἀνάγκη ἀπορρίψεως διαφόρων οὐσιῶν, ἐπιβλαβῶν διὰ τὸ περιβάλλον. Κατὰ τὰς ἐπιχρωμώσεις π.χ., ἀπορρίπτεται χρωμικόν ὀξύ, κατὰ τὰς ἐπινικελώσεις θεικόν νικέλιον καὶ κατὰ τὰς ἐπιμεταλλώσεις διὰ χαλκοῦ, ψευδαργύρου, καδμίου καὶ ἀργύρου, ἀπορρίπτονται τὰ ἀντίστοιχα κυανιοῦχα ἄλατα.

Πρὸς ἀνάληψιν, ὑπὸ οἰκονομικῶς συμφέροντος ὅρους, τῶν οὐσιῶν αὐτῶν, χρησιμοποιοῦνται ἰοντοεναλλακτικαὶ ρητῖναι. Χρησιμοποιεῖται ἐπίσης ἡ λ ε κ τ ρ ο δ ι ἄ λ υ σ ι ς, ἡ ὁποία πλεονεκτεῖ ἔναντι τῶν ρητινῶν κατὰ τὸ ὅτι δέν ἀπαιτεῖ ἀναγέννησιν καὶ ἀφήνει

σημαντικόν περιθώριον κέρδους.

Κατά τήν ηλεκτροδιάλυσιν, τά ιόντα κινούνται υπό τήν επίδρασιν ηλεκτρικοῦ πεδίου πρὸς τό ἀντιθέτως φορτισμένον ηλεκτρόδιον, εἰς τήν πορείαν των δέ παρεμβάλλονται εἰδικαί μεμβράναι, διαπεραταί μόνον εἰς τά κατιόντα ἢ μόνον εἰς τά ἀνιόντα, ἐπιτυγχανομένου οὕτω διαχωρισμοῦ.

(α) Διατί δέν χρησιμοποιεῖται κατά τήν ἐπιμετάλλωσιν ὁλόκληρος ἡ ποσότης τοῦ ἐν διαλύσει ἁλατος;

(β) Εἰς τί διαφέρει ἡ ηλεκτροδιάλυσις, ὡς αὕτη συνοπτικῶς περιγράφεται ἀνωτέρω, ἀπό τήν ηλεκτρόλυσιν;

Βιβλιογραφία

1. W.M. Latimer. "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1956.
2. J.N. Butler, "Ionic Equilibrium", Addison-Wesley, Reading, Mass, 1964.



ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΚΑΤΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

Ὁ ποιοτικός προσδιορισμός τῶν συστατικῶν δείγματος εἶναι δυνατόν νά βασισθῇ ἐπὶ χαρακτηριστικῶν φυσικῶν ἢ χημικῶν ιδιοτήτων τῶν ἐν λόγῳ συστατικῶν.

Εἰς τὰς φυσικὰς μεθόδους, τὰς χρησιμοποιουμένας πρὸς ἀνίχνευσιν τῶν διαφορῶν στοιχείων ἢ ἐνώσεων, ἀκόμη δέ καί διὰ τόν ποσοτικόν προσδιορισμόν αὐτῶν, δύνανται νά περιληφθοῦν:

- Ἀτομικά καί μοριακά φάσματα ἀπορροφήσεως ἢ ἐκπομπῆς ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας, π.χ. ὁρατῆς, ὑπεριώδους καί ὑπερύθρου. Ἡ ὑπὸ τῶν ἀτόμων ἢ μορίων ἀπορρόφησης ἢ ἐκπομπῆς ἡλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καθορίζεται ἐκ τῶν εἰς ταῦτα ὑπαρχουσῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν καί εἶναι πολλάκις χαρακτηριστικὴ τοῦ ἀτόμου ἢ μορίου.

- Χαρακτηριστικά διαγράμματα περιθλάσεως ἀκτίνων Χ ἢ φθορισμοῦ προκαλουμένου δι' ἀκτίνων Χ. Λόγῳ τῆς κανονικῆς διατάξεώς τιν ἀτόμων καί ἰόντων εἰς τοὺς κρυστάλλους, ἀκτίνες Χ, διερχόμεναι ἢ ἀνακλῶμεναι ἐξ αὐτῶν, ὑφίστανται αὔξησιν τῆς ἐντάσεώς τιν πρὸς ὠρισμένας κατευθύνσεις καί ἐλάττωσιν πρὸς ἄλλας, κατὰ τρόπον χαρακτηριστικόν τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

Ἐπίσης, ἀκτίνες Χ, προσπίπτουσαι ἐπὶ διαφορῶν ὕλικῶν, προκαλοῦν χαρακτηριστικόν φθορισμόν, ἐκ τοῦ ὁποῦ εἶναι δυνατὴ ἡ διάπτωσις τῆς ταυτότητος τοῦ ὕλικου.

- Φάσματα μάξης τῶν διαφορῶν ἐνώσεων, ἐκ τῶν ὁποίων εἶναι δυνατός ὁ προσδιορισμός τῶν συστατικῶν στοιχείων. Ἐντός τοῦ φασματογράφου μάξης, τὰ μόρια βομβαρδίζονται δι' ἡλεκτρονίων καί διασπῶνται εἰς μικρότερα, ἡλεκτρικῶς φορτισμένα, θραύσματα, τὰ ὁποῖα, ἐν συνεχείᾳ, διερχόμενα μέσῳ μαγνητικοῦ πεδίου, διαχωρίζονται ἀναλόγως τῆς μάξης τιν. Ἡ κατανομή τῶν θραυσμάτων εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς ἐνώσεως καί ἀποτελεῖ τό καλούμενον φάσμα μάξης αὐτῆς.

- Χαρακτηριστική πυρηνική ακτινοβολία έκπεπομένη, όταν διά πυρηνικής αντίδρασεως μετατραπούν τὰ στοιχεῖα εἰς ραδιενεργά. Εἰς τὴν κατηγορίαν ταύτην ὑπάγεται ἡ ἀνάλυσις τῇ χρησιμοποίησει ἐνεργοποιήσεως διά νετρονίων.

- Εἰς τὰς φυσικὰς μεθόδους θά ἦτο ἐπίσης δυνατόν νά συμπεριληφθοῦν καὶ ἄλλαι μέθοδοι, βασιζόμεναι ἐπὶ διαφορῶν πυκνότητος, ταχύτητος διαχύσεως, θερμικῆς συμπεριφορᾶς, ἀγωγιμότητος, συμπεριφορᾶς ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου κ.λ.π.

Αἱ ἀνωτέρω φυσικαὶ μέθοδοι εἶναι κατὰ κανόνα πλέον ἀξιόπιοι - στοι καὶ ταχύτεραι τῶν χημικῶν μεθόδων, τὰς ὁποίας καὶ ἔχουν ἐν πολλοῖς ἐκτοπίσει. Ἀπαιτοῦν ὅμως εἰδικὰ καὶ κατὰ τό μᾶλλον ἢ ἥτον δαπανηρὰ ὄργανα, ὅχι πάντοτε προσιτά.

Πρέπει ἐπίσης νά ὁμολογηθῇ, ὅτι εἰς τὴν πράξιν ἡ ποιοτικὴ σύστασις τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος εἶναι πολλάκις γνωστὴ καὶ δέν παρίσταται ἀνάγκη ποιοτικῆς, ἀλλὰ μόνον ποσοτικῆς ἀναλύσεως.

Παρ' ὅλας ὅμως τὰς ἐπιφυλάξεις περὶ τῆς χημικῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως, ἐξακολουθεῖ αὕτη νά διατηρῇ, τοῦλάχιστον ἐν μέρει, τὴν πρακτικὴν τῆς σπουδαιότητά, πέραν ὅμως τούτου δίδει τὴν εὐκαιρίαν ἐξοικειώσεως πρὸς τὰς χαρακτηριστικὰς χημικὰς ιδιότητας τῶν διαφόρων οὐσιῶν. Διὰ ταῦτα, κρίνεται σκόπιμον, ὅπως καὶ εἰς τὴν παροῦσαν Συλλογὴν περιληφθῇ ἡ ἀσκήσις ποιοτικῆς ἀναλύσεως, ἐστὼ καὶ λίαν συντομευμένη καὶ ἀπλοποιημένη. Ἡ περιγραφομένη μέθοδος βασίζεται ἐπὶ διαφορῶν διαλυτότητος εἰς ὕδωρ. Ὑπάρχουν ἄλλα σχήματα ποιοτικῆς ἀναλύσεως βασιζόμενα ἐπὶ ἄλλων ιδιοτήτων, ὡς σχηματισμὸ ἀερίων, σχηματισμοῦ ἐνώσεων ἀπορροφούμενων ἢ προσροφούμενων κατὰ διάφορον βαθμὸν ὑπὸ διαφόρων οὐσιῶν (π.χ. Al_2O_3 , διηθητικοῦ χάρτου κ.λ.π.), σχηματισμοῦ ἐνώσεων ἐχουσῶν διάφορον διαλυτότητα εἰς διαφόρους διαλύτες κ.ο.κ.

Εἰς τὴν Βιβλιογραφίαν, ἀναφέρονται ὀλίγα ἐκ τῶν πολυαρίθμων βιβλίων, εἰς τὰ ὁποῖα περιγράφονται λεπτομερῶς διάφοροι διαδικασαί χημικῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως.

Ποιοτικὴ ἀνάλυσις κατιόντων

Κατὰ τὴν διὰ χημικῶν μέσων ἀνάλυσιν διαλύματος γίνεται κατ' ἀρχὴν χωρισμὸς τῶν κατιόντων εἰς πέντε ὁμάδας, βάσει τῆς διαλυτότητος ὠρισμένων ἀλάτων ἢ τῶν ὑδροξειδίων αὐτῶν.

Αἱ κατωτέρω περιγραφόμεναι ἀντιδράσεις εἶναι ὅλαι δυναταί, χρειάζονται ὅμως ἐνδεχομένως ἥπιαν θέρμανσιν πρὸς ἐπιτάχυνσιν.

ΟΜΑΣ Ι. Διὰ προσθήκης ἀραιοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰς διάλυμα περιέχον τὰ συνήθη κατιόντα μετάλλων καὶ NH_4^+ , καθιζάνουν ἐν ψυχρῇ μόνον τὰ χλωριούχα ἄλατα $AgCl$, Hg_2Cl_2 καὶ $PbCl_2$. Τὰ χλωριούχα ἄλατα ὅλων τῶν ὑπολοίπων κοινῶν μετάλλων εἶναι εὐδιάλυτα εἰς ὕδωρ καὶ τὰ ἀραιὰ ὀξέα.

ΟΜΑΣ II. Μετά την καταβύθισιν καί διήθησιν τῶν δυσδιαλύτων χλωριούχων αλάτων, εἰς τὸ διάλυμα προστίθεται ἀρκετὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ 2 M, ὥστε τελικῶς ἡ συγκέντρωσις HCl εἰς τὸ μίγμα νὰ εἶναι 0,3 M. Ἐν συνεχείᾳ, τὸ διάλυμα κορεννυται δι' ὕδροθειοῦ. Τὸ ἀπαιτούμενον ὑδρόθειον εἶναι δυνατόν νὰ παραχθῇ ἐντὸς τοῦ διαλύματος, δι' ὑδρολύσεως θειοακεταμιδίου:



Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας, καταβυθίζονται αἱ θειοϋχοὶ ἐνώσεις PbS, CuS, HgS, CdS, As₂S₃ (As₂S₅), Sb₂S₃ (Sb₂S₅), Bi₂S₃ καὶ SnS₂.

ΟΜΑΣ III. Τὸ ὑδρόθειον εἶναι ἀσθενὲς διπρωτικὸν ὀξύ, διασπόμενον κατὰ τὰς ἀντιδράσεις:



Διὰ ρυθμίσεως λοιπὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων, δυνατόν νὰ ρυθμίσωμεν καί τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων S²⁻ καί συνεπῶς νὰ ἐπιτύχωμεν ἐκλεκτικὴν καταβύθισιν τῶν διαφόρων θειούχων ἐνώσεων.

Αἱ θειοϋχοὶ ἐνώσεις τῆς ὁμάδος III, ἥτοι CoS, NiS, MnS, FeS καί ZnS εἶναι εὐδιάλυτοι, ὅταν ἡ συγκέντρωσις ὑδρογονιόντων εἶναι μεγάλη - καί τοῦ S²⁻ μικρά. Ἔνεκα τούτου δέν καταβυθίζονται μετὰ τῶν ἐχουσῶν γενικῶς μικρότερα γινόμενα διαλυτότητος θειούχων ἐνώσεων τῆς ὁμάδος II. Ἐάν ὅμως, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν θειούχων ἐνώσεων τῆς ὁμάδος II, τὸ ἀπομένον διάλυμα κορεσθῇ ἐκ νέου δι' ὑδρόθειον καί προστεθῇ περίσσεια διαλύματος ἀμμωνίας, ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων ἐλαττοῦται ἀρκούντως - καί τῶν S²⁻ ἀυξάνεται - οὕτως, ὥστε νὰ καταβυθισθοῦν καί αἱ θειοϋχοὶ ἐνώσεις τῆς ὁμάδος III. Ταυτοχρόνως καταβυθίζονται τὰ δυσδιάλυτα ὑδροξειδιά Al(OH)₃ καί Cr(OH)₃, ὡς ἐκ τούτου δέ τὰ ἰόντα Al³⁺ καί Cr³⁺ κατατάσσονται ἐπὶ τῆς εἰς τὴν ὁμάδα III.

ΟΜΑΣ IV. Αἱ δυσδιάλυτοι ἐνώσεις τῆς ὁμάδος III διαχωρίζονται διὰ διηθήσεως ἢ φυγοκεντρήσεως καί εἰς τὸ διήθημα προστίθεται ἀνθρακικὸν ἀμμώνιον, ὅποτε παρουσιάζ ἀμμωνίας καί χλωρίου - χου ἀμμωνίου, καταβυθίζονται τὰ δυσδιάλυτα ἀνθρακικά ἅλατα BaCO₃, SrCO₃ καί CaCO₃.

ΟΜΑΣ V. Μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν δυσδιαλύτων αλάτων τῆς προηγουμένης ὁμάδος, τὸ διαυγὲς ὑγρὸν περιέχει τὰ κατιόντα Na⁺, K⁺, Mg²⁺ καί NH₄⁺, τὰ ὅποια ἀποτελοῦν τὴν ὁμάδα V.

Μετὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν κατιόντων καθ' ὁμάδας, τὰ εἰς τὴν αὐτὴν ὁμάδα ἀνήκοντα ἀνιχνεύονται περαιτέρω τῇ χρησιμοποίησιν εἰδικωτέρων ἀντιδράσεων, ἡμεῖς ὅμως δέν θὰ ὑπεισέλθωμεν εἰς περισσότερας λεπτομερείας.

Ανίχνευσις ανιόντων

Τά συνηθέστερα ἐκ τῶν ανιόντων εἶναι δυνατόν, ἀπουσίᾳ παρενοχλούντων ιόντων, νά ανιχνευθοῦν ὡς ἑξῆς:

Θειικά. Σχηματίζουν μετὰ Ba^{2+} λευκόν, δυσδιάλυτον BaSO_4 .

Ἀνθρακικά. Εἰς ὀξινον περιβάλλον, σχηματίζουν CO_2 , τό ὁποῖον διαβιβασόμενον διά διαλύματος Ca(OH)_2 δίδει λευκόν, δυσδιάλυτον CaCO_3 . Σταγών διαλύματος Ca(OH)_2 εἰς τό ἄκρον σταγονόμετρου φερομένη ὑπεράνω τοῦ δοχείου, ἐντός τοῦ ὁποῦ ἐκλύεται CO_2 , ὁλοῦται.

Χλωριόντα. Τά μετ' ἀργύρου ἄλατα αὐτῶν εἶναι δυσδιάλυτα.

Φωσφορικά. Μετὰ μολυβδαινικοῦ ἄμμωνίου καί περισσεΐας ιόντων ἄμμωνίου, σχηματίζουν κίτρινον ἕζημα τοῦ διπλοῦ ἄλατος φωσφομολυβδαινικοῦ ἄμμωνίου:



Νιτρικά. Μετὰ περισσεΐας δισθενοῦς σιδήρου δίδουν καστανό - χρουν σύμπλοκον Fe(II) μετὰ NO .

Ἐξέτασις ἀγνώστου διαλύματος

1. Τό ἄγνωστον διάλυμα, τό ὁποῖον δίδεται, περιέχει κατιόντα μιᾶς μόνον ἐκ τῶν ἀνωτέρω περιγραφεισῶν ὁμάδων. Περιέχει ἐπίσης ανιόντά.

Εἰς μέρος τοῦ διαλύματος προσδιορίζεται ἡ ὁμάς, εἰς τήν ὁποίαν ἀνήκουν τά κατιόντα. Εἰς ἕτερον μέρος ανιχνεύονται τά ανιόντα.

Μολονότι ἡ ἀνάλυσις διά κατιόντα καί ανιόντα γίνεται κεχωρισμένως, τά ἀποτελέσματα τῆς μιᾶς ἀναλύσεως εἶναι πολλάκις δυνατόν νά χρησιμοποιηθοῦν πρός συντόμεισιν τῆς ἄλλης.

2. Διά τήν ανίχνευσιν τῶν θειικῶν ανιόντων, εἰς 2 ml τοῦ ἀγνώστου διαλύματος, ὀξινισμένου δι' ὀλίγων σταγόνων διαλύματος HCl 6 M (δοκιμή διά χάρτου ἡλιοτροπίου), προστίθεται 1 ml διαλύματος BaCl_2 0,1 M.

3. Ἐάν εἰς τό διάλυμα ὑπάρχουν ἀνθρακικά, κατὰ τήν ὀξίνισιν δι' HCl θά σχηματισθοῦν φουσαλλίδες ἐκ CO_2 .

4. Διά τήν ανίχνευσιν τῶν χλωριόντων, εἰς 2 ml τοῦ ἀγνώστου διαλύματος προστίθενται ὀλίγα σταγόνες διαλύματος HNO_3 6 M καί 1 ml διαλύματος AgNO_3 0,1 M.

5. Διά τήν ἀνίχνευσιν τῶν φωσφορικῶν, παρασκευάζεται διάλυμα δι' ἀναμίξεως 1 ml διαλύματος $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 0,5 M καί 1 ml διαλύματος HNO_3 6 M. Ἐάν σχηματισθῇ λευκόν ἕζημα, διαλύεται δι' ἁμμονίας (NH_4OH) καί τό διάλυμα ὀξινίζεται ἐκ νέου διά νιτρικοῦ ὀξέος.

Τό οὕτω παρασκευασθέν διαυγές ὄξινον διάλυμα τοῦ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ἀναμιγνύεται μέ 2 ml ἐκ τοῦ ἀγνώστου διαλύματος καί θερμαίνεται ἡπίως.

6. Διά τήν ἀνίχνευσιν τῶν νιτρικῶν, εἰς 2 ml τοῦ ἀγνώστου διαλύματος, ὀξινισμένου διά H_2SO_4 3 M, προστίθεται 1 ml προσφάτως παρασκευασθέντος κεκορεσμένου διαλύματος FeSO_4 . Μετά τήν ἀνάμιξιν, προστίθεται μετά προσοχῆς 1 ml πυκνοῦ H_2SO_4 . Τό πυκνόν ὀξύ πρέπει νά κατέλθῃ βραδέως ἐπὶ τῶν ἐσωτερικῶν τοιχωμάτων τοῦ δοκιμαστικοῦ σωλήνος, ὥστε νά παραμείνῃ ἐπὶ τῆς περιμέτρου τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἐντός τοῦ σωλήνος μίγματος, χωρίς νά ἀναμιχθῇ μετ' αὐτοῦ σημαντικῶς.

Ἐάν ὑπάρχουν νιτρικά ἀνιόντα, θά σχηματισθῇ καστανόχρους δακτύλιος.

7. Διά τόν προσδιορισμόν τῆς ὁμάδος, εἰς τήν ὁποίαν ἀνήκουν τά ἐντός τοῦ ἀγνώστου διαλύματος κατιόντα, χρησιμοποιοῦνται 10 ml ἐκ τοῦ διαλύματος τούτου. Ἡ διαδικασία τῆς ἀναλύσεως ἔχει ἥδη περιγραφῇ.

Κατά τήν καταβύθισιν τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος I, ἀποφεύγεται μεγάλη περίσσεια HCl . Λαμβάνεται ἐπίσης ὑπ' ὄψιν, ὅτι ὁ PbCl_2 ἔχει ἀρκετὴν διαλυτότητα εἰς θερμόν ὕδωρ.

Διά τήν καταβύθισιν τῶν στοιχείων τῶν ὁμάδων II καί III, χρησιμοποιεῖται διάλυμα θειακεταμιδίου 5%.

Διά τήν καταβύθισιν τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος IV, χρησιμοποιεῖται διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M, μετά τήν προσθήκην τοῦ ὁποῦ ὁ θερμαίνεται τό μίγμα ἐπὶ ἀτμούτρου.

Ἐρωτήσεις

1. Εἰς ποίαν ὁμάδα ἀνήκουν τά κατιόντα τοῦ ἀγνώστου διαλύματος; Ποῖα ἀνιόντα περιέχει τοῦτο;

Προβλήματα

1. Εἰς διάλυμα, τό ὅποτον περιέχει 0,01 M Ag^+ , προστίθενται ἀρκετά χλωριόντα, ὥστε ἡ τελικὴ συγκέντρωσις αὐτῶν νά εἶναι 0,01 M. Ποία ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐν διαλύσει παραμενονόντων ἰόντων ἀργύρου;

Τό γινόμενον διαλυτότητος τοῦ AgCl εἶναι $2,8 \times 10^{-10}$.

2. Διάλυμα, του οποίου η συγκέντρωση υδρογονιόντων είναι 0,30 M, περιέχει 0,010 M Cd^{2+} και 0,010 M Zn^{2+} , είναι δέ κεκορεσμένον δι' υδροθείου (συγκέντρωση H_2S 0,10 M). Ποτον εκ τῶν δύο ιόντων, Cd^{2+} και Zn^{2+} , θά καταβυθισθῇ ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας;

Δίδονται τὰ γινόμενα διαλυτότητας:

$$\text{τοῦ } \text{CdS} : 6 \times 10^{-23}$$

$$\text{τοῦ } \text{ZnS} : 1 \times 10^{-20}$$

Πρὸς διευκόλυνσιν ἐφιστᾶται ἡ προσοχή ἐπὶ τοῦ ὅτι:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,1 \times 10^{-22}$$

Ἐπειδὴ δέ ἡ διάστασις τοῦ H_2S εἶναι μικρά, δυνάμεθα, ὑπὸ τὰς δοθεύσας συνθήκας, νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν προσέγγισιν:

$$\text{H}_2\text{S} \approx 0,10 \text{ M.}$$

3. Κατὰ τὴν ἀνάμειξιν διαλυμάτων CuCl_2 και Na_2CO_3 , σχηματίζεται ἕζημα CuCO_3 .

- Διαβίβασις ἀερίου H_2S μέσω διαλύματος $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν ἱζήματος CuS .

- Διάλυμα ἀμμωνίας διαλύει τὸ στερεόν CuCO_3 , σχηματιζομένου βαθέως κυανοῦ διαλύματος.

Βάσει τῶν τριῶν τούτων πειραματικῶν παρατηρήσεων, νὰ καταταγοῦν τὰ κάτωθι διαλύματα ἢ μύγματα κατὰ σειράν ἐλαττουμένης συγκεντρώσεως Cu^{2+} :

- Κεκορεσμένον διάλυμα CuCO_3
- Διάλυμα $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 1 M
- Κεκορεσμένον διάλυμα CuS
- Διάλυμα CuCl_2 1 M.

4. Ποτον τὸ pH διαλύματος 1,8 F εἰς NH_4Cl και 0,010 F εἰς NH_3 $K_{\text{NH}_3} = 1,8 \times 10^{-5}$.

5. Ποῶς εἶναι, κατὰ τὴν γνώμην σας, ὁ λόγος, διὰ τὸν ὁποῖον τὰ κατιόντα τῆς ὁμάδος III Al^{3+} και Cr^{3+} καταβυθίζονται ὡς ὑδροξειδία και ὄχι, ὅπως τὰ ὑπόλοιπα μέλη τῆς ὁμάδος, ὡς θειοῦχοι ἐνώσεις;

6. Αἱ ἐτικέται τεσσάρων φιαλῶν ἔχουν ἀπολεσθῇ. Εἶναι ὁμως γνωστὸν, ὅτι αἱ φιάλαι περιέχουν τὰ ἑξῆς διαλύματα:

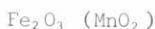
- Ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.
- Σόδας
- Χλωριούχου νατρίου
- Ὄξεικοῦ ὀξέος.

Υποδείξατε άπλοϋν τρόπον διαπιστώσεως τοϋ περιεχομένου έ-
κάστης φιάλης.

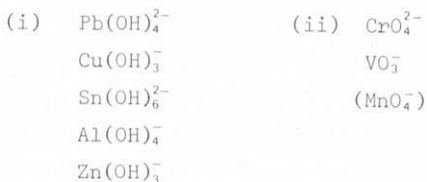
7. Υποθέσατε, ότι διά τήν λίπανσιν τοϋ κήπου σας έπρομηθεύ-
θητε "θειικήν άμμωνίαν". Πώς θά άποδείξητε, ότι πρόκειται περί
θειικοϋ άμμωνίου;

8. Η περιγραφείσα είς τήν παροϋσαν "Άσκησιν μέθοδος ποιο-
τικοϋ προσδιορισμοϋ τών κατιόντων, δέν είναι ή μοναδική. Υπάρ-
χουν, ώς άνεφέρθη ήδη, καί πολλάί άλλαι, βασιζόμεναι είς διάφορα
φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Κατά μίαν έξ αυτών,
ή πρός ανάλυσιν οϋσία συντήκεται, κατ' άρχήν, μετά μίγματος ύδρο-
ξειδίου τοϋ νατρίου, νιτρικοϋ νατρίου καί άνθρακικοϋ νατρίου. Είς
τό λαμβανόμενον τήγμα, προστίθεται θερμόν ύδωρ, έν συνεχείᾳ δέ
γίνεται διήθησις (ή φυγοκέντρησις).

Έφ' όσον ύπάρχουν τά άντίστοιχα κατιόντα είς τήν άρχικήν οϋ-
σίαν, τό έζημα περιέχει:



Είς τό διάλυμα, έξ άλλου, παραμένουν:



(α) Ποτα τά χρώματα τών άνωτέρω αναφερομένων ένώσεων; (Συμ-
βουλευθήτε τά κατάλληλα βιβλία).

(β) Διατί τά μέταλλα τών άλκαλικών γαιών έμφανίζονται υπό
μορφήν άνθρακικών αλάτων, ένῳ τά υπόλοιπα μέταλλα είς τό έζημα
έμφανίζονται ως όξειδία;

(γ) Διατί κατά τήν σύντηξιν χρησιμοποιεΐται νιτρικόν νά-
τριόν;

(δ) Τό MnO_2 έτέθη έντός παρενθέσεως, διότι καταβυθίζεται έκ
τοϋ διαλύματος μόνον, έφ' όσον προστεθῇ, πρό τῆς διηθήσεως, ύδρο-
ξείδιον τοϋ ύδρογόνου. Δύνασθε νά έξηγήσητε διατί;

Βιβλιογραφία

1. Θ. Χατζηϊωάννου, "Ποιοτική 'Ανάλυσις καί Χημική 'Ισορροπία", υπό έκτύπωσιν.
2. Π. Σακελλαρίδη, "Ανόργανος 'Ημιμικρο-Ποιοτική 'Ανάλυσις", 'Αθήναι, 1969.
3. T.R. Hogness, W.C. Johnson, and A.R. Armstrong, "Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium", H. Holt, New York, 1966.
4. R.E.D. Clark, "Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis", Pergamon Press, New York, 1965.

ΤΙΤΛΟΙ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΝΤΩΝ ΒΟΗΘΗΜΑΤΩΝ ΔΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Βιβλία*

1. Θ. Γιαννακοπούλου, "Εργαστηριακά 'Ασκήσεις Φυσικοχημείας", 'Αθήναι, 1951.
2. H.W. Frantz and L.E. Malm, "Essentials of Chemistry in the Laboratory", Freeman, San Francisco, 1968.
3. D.P. Shoemaker and C.W. Garland, "Experiments in Physical Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1967.
4. E.L. Skau and H. Wakeham, "Determination of Melting and Freezing Temperatures", in Weissberger's "Techniques of Organic Chemistry", Interscience, New York, 1949.
5. G.A. Ballou and L.A. Spitze, "Experiments in General Chemistry", National Press, Palo Alto, 1961.
6. "General Chemistry Work Book and Laboratory Manual", University of Massachusetts, 1966.
7. 'Ελ. Στάθη, "Ασκήσεις 'Ανοργάνου Χημείας", 'Αθήναι, 1965.
8. W. Herd and W.H. Nebergall, "Basic Laboratory Studies in College Chemistry", Raytheon, Boston, 1968.
9. Rossini (editor), "Experimental Thermochemistry", Interscience, New York, 1956.
10. Sturtevant in Weissberger's, "Techniques of Organic Chemistry" Vol I, Interscience, 1959.
11. C.N. Reilley and D.T. Sawyer, "Experiments in Instrumental Methods", McGraw-Hill, New York, 1961.
12. "Chemistry 113-114 Work Book and Laboratory Manual", Department of Chemistry, University of Massachusetts, 1967.
13. "Εργαστηριακά 'Ασκήσεις 'Ανοργάνου Χημείας", Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, 1966.
14. Θ.Π. Χατζηϊωάννου, "Εργαστηριακά 'Ασκήσεις Ποσοτικής 'Ανάλυσεως", 'Αθήναι, 1970.

*'Επί πλέον βιβλιογραφία αναγράφεται εἰς τὸ τέλος ἐκάστης 'Ασκήσεως.

15. V. Semishin, "Laboratory Exercises in General Chemistry", Αγγλική μετάφρασις ἐκ τῆς Ρωσικῆς.
16. C.B. Anderson and J.L. Hawes, "Basic Experimental Chemistry" Benjamin, 1967.
17. J.A. Bell (editor), "Chemical Principles in Practice", Addison-Wesley, Reading Mass., 1967.
18. W.Hutton, "General Chemistry Laboratory Text", Merrill, Columbus Ohio, 1968.
19. W.C. Fernelius (editor), "Inorganic Synthesis", McGraw-Hill New York, 1946.
20. W.M.Latimer and R.E.Powell, "A Laboratory Course in General Chemistry", Macmillan, New York, 1964.
21. J.A. Young, "Practice in Thinking", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1958.
22. J.Waser, "Quantitative Chemistry", Benjamin, New York, 1964.

Ἄρθρα εἰς περιοδικά

1. D. Dingley, and W.M. Barnard, "The Stoichiometry of Copper Sulphide formed in an Introductory Laboratory Exercise", J. Chem. Educ. **44**, 242 (1967).
2. G. Donnay, J.D. H.Donnay, and G.Kullerud, Amer. Mineralogist, **43**, 230 (1958) (Ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως χαλκοῦ-θείου).
3. W. Ruhl and E.Saur, Ber. Oberhess, Ges. Natur-Heilk Geissen, Naturw. Abt **28**, 35 (1957). (Ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως χαλκοῦ θείου).
4. N. Feifer, "Studying the Chemical Properties of Metallic Aluminum" J. Chem. Educ. **45**, 649 (1968).
5. R.I. Walter, "Laboratory Experiments for the Introductory Chemistry Course", J. Chem. Educ. **45**, 672 (1968).
6. H.A. Neidig, H.Schneider, and T.G.Teats, "Thermochemical Investigations for a First-Year College Chemistry Course", J. Chem. Educ. **42**, 26 (1965).
7. D.L. Garin, "A Calorimeter for General Chemistry", J.Chem.Educ. **45**, 37 (1968).
8. H.E. Bent and C.L. French, J.Am.Chem. Soc. **63**, 568 (1941). (Ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ ἀσταθῶν συμπλόκων).

9. R.K. Gould, and W.C. Vosburgh, J.Am.Chem. Soc. **64**, 1630 (1942)
(Έπί τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ ἀσταθῶν συμ-
πλόκων).
10. M.L. Heit, and G.A. Dauphine, J. Chem. Educ. **47**, 532(1970)(Πει-
ράματα ἐπὶ τῆς χημικῆς ἰσορροπίας).
11. D. Britton, and Z.Z.Hugus, jr, "Static and Kinetic Measurements
of an Equilibrium Constant" J.Chem. Educ. **40**, 607 (1963).
12. S.Dushman, J.Phys.Chem. **8**, 453 (1904) (Πείραμα κινητικῆς).
13. J. Helsen, J.Chem. Educ. **45**, 518(1968) (Κανονικά Δυναμικά ὁ -
ξειδοαναγωγῆς).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β:

ΜΕΡΙΚΑΙ ΧΡΗΣΙΜΟΙ ΣΤΑΘΕΡΑΙ

Όνομα	Σύμβολον	Τιμή
Ταχύτης τοῦ φωτός εἰς τό κενόν	c_0	$2,997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Όγκος ἐνός mole ἰδανικοῦ αἰρίου ($0^\circ\text{C}, 760 \text{ mmHg}$)	V_m	$22413,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
Σημεῖον τήξεως τοῦ πάγου (εἰς ἀπολύτους βαθμούς)	T_0	$273,1^\circ \text{ K}$
Ἀριθμός Avogadro	N_A	$6,0225 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Ἡλεκτρικὸν φορτίον ἡλεκτρονίου	e	$1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$
Σταθερά Faraday	F	$96487,0 \text{ C mol}^{-1}$
Μᾶζα ἡρεμίας ἡλεκτρονίου	m_e	$9,1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Μᾶζα ἡρεμίας πρωτονίου	m_p	$1,67252 \times 10^{-27} \text{ kg}$
		$1,007825 \text{ amu}$
Μᾶζα ἡρεμίας νετρονίου	m_n	$1,67482 \times 10^{-27} \text{ kg}$
		$1,008665 \text{ amu}$
Ἰσοδύναμον τῆς θερμίδος		$4,184 \text{ J}$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ:

ΣΥΣΤΑΣΙΣ ΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΦΛΟΙΟΥ ΤΗΣ ΓΗΣ

Ἀναφέρονται τὰ πλέον διαδεδομένα ἐκ τῶν χημικῶν στοιχείων. Δέν περιλαμβάνονται οἱ ὥκεανοὶ καὶ ἡ ἀτμόσφαιρα.

Χημικὸν στοιχεῖον	% κατὰ βάρος
Ὁξυγόνον	46,60
Πυρίτιον	27,72
Ἀργίλλιον	8,13
Σίδηρος	5,00
Ἀσβέστιον	3,63
Νάτριον	2,83
Κάλιον	2,59
Μαγνήσιον	2,09

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ΄

ΤΙΜΑΙ ΤΟΥ R ΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΜΟΝΑΔΑΣ

Μονάς πιέσεως	Μονάς όγκου	R ανά mole, ανά βαθμόν
'Ατμόσφαιρα	Κυβικόν έκατοστόν	82,053
'Ατμόσφαιρα	Λίτρον	0,082053
'Ατμόσφαιρα	Κυβικόν μέτρον	$8,2053 \times 10^{-5}$
Δύνη ανά τετραγωνικόν έκατοστόν	Κυβικόν έκατοστόν	$8,3143 \times 10^7$

Τό R έκφράζεται επίσης εις Joule ανά βαθμόν κελσίου, ανά mole, όποτε ή τιμή του είναι 8,3143 καί εις θερμίδας, ανά βαθμόν κελσίου, ανά mole, όποτε ή τιμή του είναι 1,9871

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε΄

ΤΑΣΙΣ ΑΤΜΩΝ ΥΔΑΤΟΣ ΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Θερμοκρα- σία(°C)	Πίεσις (torr)	Θερμοκρα- σία(°C)	Πίεσις (torr)
15	12,788	26	25,209
16	13,634	27	26,739
17	14,530	28	28,349
18	15,477	29	30,043
19	16,477	30	31,824
20	17,535	31	33,695
21	18,650	32	35,663
22	19,827	33	37,729
23	21,068	34	39,898
24	22,377	35	42,175
25	23,756		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ':

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ*

pH	x	pH	x
*Αναμιγνύονται x ml 0,2 M HCl **μετά 25 ml 0,2 M KCl και τό μύγμα αραιούται εις τά 100ml.		*Αναμιγνύονται x ml 0,1 NaOH μετά 50 ml 0,1 M KH_2PO_4 και τό μύγμα αραιούται εις τά 100ml.	
1,00	67,0	6,00	5,6
1,20	52,8	6,20	8,1
1,40	26,6	6,40	11,6
1,60	16,2	6,60	16,4
1,80	10,2	6,80	22,4
2,00	6,5	7,00	29,1
2,20	3,9	7,20	34,7
		7,40	39,1
		7,60	42,4
		7,80	44,5
*Αναμιγνύονται x ml 0,1 M HCl μετά 50 ml 0,1 M όξίνου φθα - λικοῦ καλίου και τό μύγμα ά - ραιούται εις τά 100 ml.		*Αναμιγνύονται x ml 0,1 M NaOH μετά 50 ml μύγματος περιέχον - τος 0,1 M KCl και 0,1 M H_3BO_3 και γίνεται άραιώσις εις τά 100 ml.	
2,40	42,2	8,00	3,9
2,60	35,4	8,20	6,0
2,80	28,9	8,40	8,6
3,00	22,3	8,60	11,8
3,20	12,9	8,80	15,8
3,40	10,4	9,00	20,8
3,60	6,3	9,20	26,4
3,80	2,9	9,40	32,1
4,00	0,1	9,60	36,9
		9,80	40,6
		10,00	43,7
*Αναμιγνύονται x ml 0,1 M NaOH μετά 50 ml 0,1 M όξίνου φθαλι - κοῦ καλίου και τό μύγμα άραι - ούται εις τά 100 ml.			
4,20	3,0		
4,40	6,6		
4,60	11,1		
4,80	16,5		
5,00	22,6		
5,20	28,8		
5,40	34,1		
5,60	38,8		
5,80	42,3		

* V.E. Bower and R. G. Bates,
J. Research Nat'l. Bur. Stan-
dards (US), 55, 197(1955).

** Μολονότι τό HCl θεωρεῖται ίσχυρόν όξύ, έχει έν μύγματι μέθ' άλατός του ρυθ -
μιστικήν όδασιν έν χαμηλό PH.

ΔΕΙΚΤΑΙ

Δείκτης	Περιοχή pH εις τήν ὅποیان μεταβάλλεται τό χρώμα τοῦ δείκτου	Χρῶμα	
		HIn	In ⁻
Έρυθρόν τῆς ο-κρεζόλης (δξινος περιοχή)	0,2 - 1,8	Έρυθρόν	Κίτρινον
Κυανοῦν τῆς θυμόλης (δξινος περιοχή)	1,2 - 2,8	Έρυθρόν	Κίτρινον
Τροπαιολίνη 00	1,3 - 3,2	Έρυθρόν	Κίτρινον
2,4-Δινιτροφαινόλη	2,4 - 4,0	Άχρου	Κίτρινον
Κίτρινον τοῦ μεθυλίου	2,9 - 4,0	Έρυθρόν	Κίτρινον
Πορτοκαλιόχρου τοῦ μεθυλίου (ήλιανθίνη)	3,1 - 4,4	Έρυθρόν	Πορτοκα - λιόχρου
Κυανοῦν τῆς βρωμοφαι- νόλης	3,0 - 4,6	Κίτρινον	Κυανοῦν
Σουλφανικόν νάτριον			
Άλιζαρίνης	3,7 - 5,2	Κίτρινον	Ίωδες
Έρυθρόν α-ναφθυλίου	3,7 - 5,0	Έρυθρόν	Κίτρινον
Πράσινον τῆς βρωμο- κρεζόλης	4,0 - 5,6	Κίτρινον	Κυανοῦν
Έρυθρόν τοῦ μεθυλίου	4,4 - 6,2	Έρυθρόν	Κίτρινον
Πορφυροῦν τῆς βρω- μοκρεζόλης	5,2 - 6,8	Κίτρινον	Πορφυροῦν
Έρυθρόν τῆς χλωροφαι- νόλης	5,4 - 6,8	Κίτρινον	Έρυθρόν
Κυανοῦν τῆς βρωμοθυ- μόλης	6,2 - 7,6	Κίτρινον	Κυανοῦν
p-νιτροφαινόλη	5,0 - 7,0	Άχρου	Κίτρινον
Έρυθρόν τῆς φαινόλης	6,4 - 8,0	Κίτρινον	Έρυθρόν
Ουδέτερον έρυθρόν	6,8 - 8,0	Έρυθρόν	Κίτρινον
Έρυθρόν τῆς κρεζόλης (ἀλκαλική περιοχή)	7,2 - 8,8	Κίτρινον	Έρυθρόν
α-ναφθολοφθαλεΐνη	7,3 - 8,7	Ροδόχρου	Πράσινον
Τροπαιολίνη 000	7,6 - 8,9	Κίτρινον	Ροδόχρου
Κυανοῦν τῆς θυμόλης (ἀλκαλική περιοχή)	8,0 - 9,6	Κίτρινον	Κυανοῦν
Φαινολοφθαλεΐνη	8,0 -10,0	Άχρου	Έρυθρόν
α-ναφθολοβενζεΐνη	9,0 -11,0	Κίτρινον	Κυανοῦν
Θυμολοφθαλεΐνη	9,4 -10,6	Άχρου	Κυανοῦν
Κυανοῦν τοῦ Νεΐλου	10,1 -11,1	Κυανοῦν	Έρυθρόν
Κίτρινον ἀλιζαρίνης	10,0 -12,0	Κίτρινον	Ίωδες
Διαζο-ιῶδες	10,1 -12,0	Κίτρινον	Ίωδες
Νιτραμίνη	11,0 -13,0	Άχρου-Καστανοπορτο- καλιόχρου	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η':

ΜΕΡΙΚΑ ΓΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΟΣ ΕΙΣ 20°C

Ένωσις	Γινόμενον διαλυτότητας	K_{sp}
Αργιλίου, ύδροξειδίου	$[Al^{3+}] [OH^-]^3$	5×10^{-33}
Αργυρος, άνθρακικός	$[Ag^+]^2 [CO_3^{2-}]$	$8,2 \times 10^{-12}$
" , άρσενικικός	$[Ag^+]^3 [AsO_4^{3-}]$	1×10^{-23}
" , βρωμιούχος	$[Ag^+] [Br^-]$	5×10^{-13}
" , θειούχος	$[Ag^+]^2 [S^{2-}]$	1×10^{-50}
" , ιωδικός	$[Ag^+] [IO_3^-]$	3×10^{-8}
" , ιωδιούχος	$[Ag^+] [I^-]$	$8,5 \times 10^{-17}$
" , ύδροξειδίου	$[Ag^+] [OH^-]$	$1,52 \times 10^{-8}$
" , φωσφορικός	$[Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$	$1,8 \times 10^{-18}$
" , χλωριούχος	$[Ag^+] [Cl^-]$	$2,8 \times 10^{-10}$
" , χρωμικός	$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$	$1,9 \times 10^{-12}$
Ασβέστιον, άνθρακικόν	$[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$	$6,9 \times 10^{-9}$
" , θειικόν	$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}]$	$2,4 \times 10^{-5}$
" , όξalikόν	$[Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}]$	$1,3 \times 10^{-9}$
Βάριον , άνθρακικόν	$[Ba^{2+}] [CO_3^{2-}]$	$1,6 \times 10^{-9}$
" , θειικόν	$[Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$	$1,0 \times 10^{-10}$
" , όξalikόν	$[Ba^{2+}] [C_2O_4^{2-}]$	$1,5 \times 10^{-8}$
" , χρωμικόν	$[Ba^{2+}] [CrO_4^{2-}]$	$8,5 \times 10^{-11}$
Βισμούθιον, θειούχον	$[Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3$	1×10^{-70}
Κάδμιον, θειούχον	$[Cd^{2+}] [S^{2-}]$	6×10^{-23}
Καδμίου, ύδροξειδίου	$[Cd^{2+}] [OH^-]^2$	2×10^{-14}
Κασσίτερος, θειούχος	$[Sn^{2+}] [S^{2-}]$	1×10^{-24}
Κοβάλτιον, θειούχον	$[Co^{2+}] [S^{2-}]$	5×10^{-22}
Μαγγάνιον, θειούχον	$[Mn^{2+}] [S^{2-}]$	8×10^{-14}
Μαγγανίου, ύδροξειδίου	$[Mn^{2+}] [OH^-]^2$	2×10^{-13}
Μαγνήσιον, άνθρακικόν	$[Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]$	4×10^{-5}
" , όξalikόν	$[Mg^{2+}] [C_2O_4^{2-}]$	$8,6 \times 10^{-5}$

Μαγνησίου, ύδροξειδίου	$[Mg^{2+}] [OH^-]^2$	$8,9 \times 10^{-12}$
Μόλυβδος, άνθρακικός	$[Pb^{2+}] [CO_3^{2-}]$	$1,5 \times 10^{-13}$
" , θειικός	$[Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$	$1,3 \times 10^{-8}$
" , θειοϋχος	$[Pb^{2+}] [S^{2-}]$	4×10^{-26}
" , ιωδιοϋχος	$[Pb^{2+}] [I^-]^2$	$8,3 \times 10^{-9}$
" , χρωμικός	$[Pb^{2+}] [CrO_4^{2-}]$	2×10^{-16}
Νικέλιον, θειοϋχον	$[Ni^{2+}] [S^{2-}]$	1×10^{-22}
Νικελίου, ύδροξειδίου	$[Ni^{2+}] [OH^-]^2$	$1,6 \times 10^{-16}$
Σίδηρος (II), θειοϋχος	$[Fe^{2+}] [S^{2-}]$	4×10^{-17}
Σιδήρου (II), ύδροξειδίου	$[Fe^{2+}] [OH^-]^2$	2×10^{-15}
Σιδήρου (III), ύδροξειδίου	$[Fe^{3+}] [OH^-]^3$	6×10^{-38}
Υδράργυρος (I), χλωριοϋχος	$[Hg_2^{2+}] [Cl^-]^2$	$1,1 \times 10^{-18}$
" (II), θειοϋχος	$[Hg^{2+}] [S^{2-}]$	1×10^{-50}
Χαλκός, θειοϋχος	$[Cu^{2+}] [S^{2-}]$	4×10^{-36}
Χαλκοϋ, ύδροξειδίου	$[Cu^{2+}] [OH^-]^2$	$1,6 \times 10^{-19}$
Χρωμίου, ύδροξειδίου	$[Cr^{3+}] [OH^-]^3$	7×10^{-31}
Ψευδάργυρος, θειοϋχος	$[Zn^{2+}] [S^{2-}]$	1×10^{-20}
Ψευδαργύρου, ύδροξειδίου	$[Zn^{2+}] [OH^-]^2$	5×10^{-17}

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ΄

ΚΑΝΟΝΙΚΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΕΙΣ 25° C

Έμφαντιδρασις	E° (Volts)
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,93
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
→ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$	0,54
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι:

ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΟΝΑΔΩΝ*

Τό Διεθνές Σύστημα Μονάδων - *Système International d'Unités* - συγχοπτόμενον εἰς SI, ἀποτελεῖ βελτίωσιν, περαιτέρω συστηματοπούησιν καί ἀπλοποιήσιν τοῦ Μετρικοῦ Συστήματος.

Εἰς τό παρόν βιβλίον χρησιμοποιοῦνται εἰσέτι αἱ παλαιότε - ραι μονάδες, παρατίθενται ὅμως ἐνταῦθα αἱ νέαι. Ἡ ἐξοικειώσις πρὸς τὰς νέας μονάδας καί ἡ ἀντικατάστασις τῶν παλαιῶν θά γίνη, κατ' ἀνάγκην, βαθμιαίως.

Τό νέον Σύστημα ἀποτελεῖται ἀπό τὰς θεμελιώδεις μονάδας, τὰς συμπληρωματικὰς, τὰς συνθέτους (παραγώγους), καθὼς καί ἀπό πολλαπλάσια καί ὑποπολλαπλάσια αὐτῶν.

Τὰ λατινικά (σπανιώτερον Ἑλληνικά) σύμβολα τῶν μονάδων παρμένουν εἰς τόν πληθυντικόν ἀμετάβλητα.

Θεμελιώδεις μονάδες εἶναι αἱ ἐξῆς:

Φυσικόν μέγεθος	Όνομα	Σύμβολον
Μῆκος	μέτρον (metre)	m
Μᾶζα	χιλιόγραμμαν (kilogramme)	kg
Χρόνος	δευτερόλεπτον (second)	s
Ἡλεκτρικόν ρεῦμα	ἄμπερ (ampere)	A
Θερμοκρασία	κέλβιν (kelvin)	K
Ἐντασις φωτός	κανδήλα (candela)	cd
Ποσότης ὕλης	μόλ (mole)	mol

Συμπληρωματικαὶ μονάδες εἶναι αἱ ἐξῆς:

Φυσικόν μέγεθος	Όνομα	Σύμβολον
Ἐπίπεδος γωνία	ἄκτινιον (radian)	rad
Στερεά γωνία	στερακτινιον (steradian)	sr

* Συνετάχθη βάσει τῶν συστάσεων τῆς Ἀγγλικῆς Χημικῆς Ἑταιρείας.

Σύνθετοι μονάδες. Αί συνθηθέσται σύνθετοι μονάδες εἶναι αἱ ἐξῆς:

Φυσικόν μέγεθος	Όνομα	Σύμβολον	Όρισμός
Ενέργεια	τζούλ (joule)	J	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
Δύναμις	νιοῦτον (newton)	N	$\text{kg m s}^{-2} = \text{J m}^{-1}$
Ισχύς	βάττ (watt)	W	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} = \text{J s}^{-1}$
Ηλεκτρικόν φορτίον	κουλόμπ (coulomb)	C	A s
Διαφορά ηλεκτρ.δυναμικοῦ	βόλτ (volt)	V	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-1} = \text{J A}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ηλεκτρική ἀντίστασις	ὁμ (ohm)	Ω	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-3} \text{A}^{-2} = \text{V A}^{-1}$
Ηλεκτρική χωρητικότης	φαράντ (farad)	F	$\text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{A s V}^{-1}$
Μαγνητική ροή	βέμπερ (weber)	Wb	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-1} = \text{V s}$
Μαγνητική ἐπαγωγή	χένρι (henry)	H	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{A}^{-2} = \text{V A}^{-1} \text{s}$
Πυκνότης μαγνητικῆς ροῆς	τέσλα (tesla)	T	$\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1} = \text{V s m}^{-2}$
Φωτεινή ροή	λοῦμεν (lumen)	lm	cd sr
Φωτισμός	λούξ (lux)	lx	cd sr m^{-2}
Συχνότης	χέρτζ (hertz)	Hz	s^{-1}
	πασκάλ (Pascal)	Pa	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2} = \text{Nm}^{-2}$
Επιφάνεια	τετραγωνικόν μέτρον		m^2
Όγκος	κυβικόν μέτρον		m^3
Πυκνότης	χιλιόγραμμαν ἀνά κυβικόν μέτρον		kg m^{-3}
Πίεσις	μέτρον ἀνά δευτερόλεπτον		m s^{-1}
Ταχύτης	ἀκτίνιον ἀνά δευτερόλεπτον		rad s^{-1}
Γωνιακή ταχύτης	μέτρον ἀνά δευτερόλεπτον		m s^{-2}
Επιτάχυνσις	εἰς τό τετράγωνον		m s^{-2}
Κινηματικόν ἱξῶδες	τετραγωνικόν μέτρον		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Συντελεστής διαχύσεως	ἀνά δευτερόλεπτον		$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Δυναμικόν ἱξῶδες	νιοῦτον δευτερόλεπτον		N s m^{-2}
Ισχύς ηλεκτρικοῦ πεδίου	ἀνά τετραγωνικόν μέτρον		V m^{-1}
Ισχύς μαγνητικοῦ πεδίου	βόλτ ἀνά μέτρον		A m^{-1}
Φωτεινότης	ἀμπέρ ἀνά μέτρον		cd m^{-2}
	κανδήλα ἀνά τετραγωνικόν μέτρον.		

Πολλαπλάσια καὶ ὑποπολλαπλάσια , τὸσον τῶν θεμελιωδῶν καὶ συμπληρωματικῶν μονάδων, ὅσον καὶ τῶν συνθέτων δεῖκνυνται διὰ τῶν κάτωθι προθεμάτων:

Πολλαπλάσιον	Πρόθεμα		Σύμβολον
10	δέκα-	(deka)	da
10^2	ἑκατο-	(hecto)	h
10^3	χιλίο-	(kilo)	k
10^6	μεγα-	(mega)	M
10^9	γίγα-	(giga)	G
10^{12}	τερα-	(tera)	T

Ὑποπολλαπλάσιον	Πρόθεμα		Σύμβολον
10^{-1}	δεκατο-	(deci)	d
10^{-2}	ἑκατοστο-	(centi)	c
10^{-3}	χιλιοστο-	(milli)	m
10^{-6}	μικρο-	(micro)	μ
10^{-9}	νανο-	(nano)	n
10^{-12}	πικο-	(pico)	p
10^{-15}	φεμτο-	(femto)	f
10^{-18}	ἄττο-	(atto)	a

Μονάδες πρὸς ἀντικατάστασιν

Μερικαὶ ἐκ τῶν πλέον συνήθων εἰς τὴν Χημεῖαν μονάδων δέν ἀνήκουν εἰς τὸ Διεθνές Σύστημα καὶ πρέπει βαθμιαίως νὰ ἀντικατασταθοῦν. Εἰς ταύτας περιλαμβάνονται αἱ κάτωθι:

Φυσικὸν μέγεθος	Χρησιμοποιουμένη μόνas	Μονάς SI	Συντελεστής μετατροπῆς
Μῆκος	μικρόν (micron) μ	μικρομέτρον μm	$1\mu = 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$
	μιλλιμικρόν (millimicron) mm	νανομέτρον nm	$1\text{mm} = 1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$
	" Ἀγγκστρομ (Ångström) $\text{\AA}$	νανομέτρον nm	$1\text{\AA} = 10^{-1}\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$
Ἐνέργεια	θερμὶς (calorie) cal	τζάουλ J	$1\text{cal} = 4,184\text{ J}$
	ἔργιον erg	" J	$1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$
	κιλοβατώραν (kilowatt hour) kWh	" J	$1\text{kWh} = 3,6 \times 10^6\text{ J}$
Πίεσις	ἀτμόσφαιρα (atmosphere) atm	πασκάλ Pa	$1\text{atm} = 101,325\text{ kPa}$
	χιλιοστόν ὕδραργύρου mmHg	"	$1\text{mmHg} = 133,3\text{ Pa}$
	μπάρ bar	"	$1\text{bar} = 10^5\text{ Pa}$
	τόρρ torr	"	$1\text{torr} = \frac{101325}{760}\text{ Pa}$
Συγκέντρωσις	γραμμομόριον ἀνά λίτρον (mole per liter) mol l^{-1} ἢ M	γραμμομόριον ἀνά κυβικόν μέτρον mol m^{-3}	$1\text{mol l}^{-1} = 10^3\text{mol m}^{-3} = 1\text{mol dm}^{-3}$
Συχνότης	κύκλοι ἀνά δευτερόλεπτον (cycles per second) cps	χέρτζ Hz	$1\text{cps} = 1\text{ Hz}$
Πυκνότης	γραμμάριον ἀνά χιλιοστόλιτρον (gramme per milliliter) g ml^{-1}	χιλιογράμμον ἀνά κυβικόν μέτρον kg m^{-3}	$1\text{g ml}^{-1} = 10^3\text{kg m}^{-3} = 1\text{kg dm}^{-3}$
Μάζα	τόννος (tonne) t	χιλιογράμμον ἢ megagrammon kg ἢ Mg	$1\text{t} = 10^3\text{ kg} = 1\text{ Mg}$

Δύναμις	δύνη (dyne) dyn	νιοῦτον N	$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$
Κινηματικό ιξῶδες Συντελεστής διαχύσεως	στόκς (stokes) st		$1 \text{ st} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Δυναμικόν ιξῶδες	πουάζ (poise) p		$1 \text{ p} = 10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Μαγνητική ροή (Μαγνητική ἐπαγωγή)	γκάους (gauss) G		$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
Αγωγιμότης	ζήμενς (siemens) S		$1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΑ

ΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

"Ονομα Στοιχείου	Σύμβολον	'Ατομικός αριθμός	'Ατομικόν* βάρος	Σθένος**
"Αζωτον	N	7	14,0067	2,3,4,5
"Ανθραξ	C	6	12,01115	2,4
'Αντιμόνιον	Sb	51	121,75	3,5
'Αργίλλιον	Al	13	26,9815	3
'Αργόν	Ar	18	39,948	0
"Αργυρος	Ag	47	107,870	1
'Αρσενικόν	As	33	74,9216	3,5
'Ασβέστιον	Ca	20	40,08	2
"Αφνιον	Hf	72	178,49	4
Βανάδιον	V	23	50,942	2,3,4,5
Βάριον	Ba	56	137,34	2
Βηρύλλιον	Be	4	9,0122	2
Βισμούθειον	Bi	83	208,980	3,5
Βολφράμιον	W	74	183,85	2,3,4,5,6
Βόριον	B	5	10,811	3
Βρώμιον	Br	35	79,909	1,4,5
Γαδολίνιον	Gd	64	157,25	3
Γάλλιον	Ga	31	69,72	3
Γερμάνιον	Ge	32	72,59	4
Δημήτριον	Ce	58	140,12	3,4
Δυσπρόσιον	Dy	66	162,50	3

* Αί τιμαί αναφέρονται εἰς μίγματα σταθερῶν ἰσοτόπων τῶν στοιχείων, ὡς ταῦτα ἀνευρίσκονται εἰς τήν φύσιν (εἰς τήν Γῆν), ἄνευ τεχνικῆς μεταβολῆς τῆς ἰσοτοπικῆς συστάσεως. Εἰς μερικάς περιπτώσεις ἡ ἰσοτοπική σύστασις ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς (γηϊνῆς) προελεύσεως. Οὕτω τό ἀτομικόν βάρος τοῦ ὕδρογόνου ἔχει ἀβεβαιότητα $\pm 0,00001$, τοῦ βορίου $\pm 0,003$, τοῦ ἀνθρακος $\pm 0,00005$, τοῦ ὀξυγόνου $\pm 0,0001$ τοῦ πυριτίου $\pm 0,001$, τοῦ θείου $\pm 0,003$. Εἰς ἄλλας περιπτώσεις ἡ ἀβεβαιότης ὀφείλεται ὄχι εἰς τήν προέλευσιν, ἀλλά εἰς πειραματικόν σφάλμα κατά τόν προσδιορισμόν τοῦ ἀτομικοῦ βάρους. Οὕτω διά τό χλώριον τό πειραματικόν σφάλμα εἶναι $\pm 0,001$, διά τό χρώμιον $\pm 0,001$, διά τόν σίδηρον $\pm 0,003$, διά τό βρώμιον $\pm 0,002$ καί διά τόν ἄργυρον $\pm 0,003$.

** Διά ἐντόνων ἀριθμῶν σημειοῦνται τά συνηθέστερα ἐκ τῶν σθενῶν ἐκάστου στοιχείου.

Όνομα στοιχείου	Σύμβολον	Ατομικός αριθμός	Ατομικόν βάρος	Σθένος
Έρβιον	Er	68	167,26	3
Ευρώπιον	Eu	63	151,96	2,3
Ζιρκόνιον	Zr	40	91,22	4
Ήλιον	He	2	4,0026	0
Θάλλιον	Tl	81	204,37	1,3
Θεΐον	S	16	32,064	2,3,4,6
Θόριον	Th	90	232,038	4
Θούλιον	Tm	69	168,934	3,2
Ίνδιον	In	49	114,82	3
Ίρίδιον	Ir	77	192,2	2,3,4,6
Ιώδιον	I	53	126,9044	1,4,5,7
Κάδμιον	Cd	48	112,40	2
Καίσιον	Cs	55	132,905	1
Κάλιον	K	19	39,102	1
Κασσίτερος	Sn	50	118,69	2,4
Κοβάλτιον	Co	27	58,9332	2,3
Κρυπτόν	Kr	36	83,80	0
Λανθάνιον	La	57	138,91	3
Λευκόχρυσος	Pt	78	195,09	2,4
Λίθιον	Li	3	6,939	1
Λουτέσιον	Lu	71	174,97	3
Μαγγάνιον	Mn	25	54,9380	2,3,4,6,7
Μαγνήσιον	Mg	12	24,312	2
Μολυβδαίνιον	Mo	42	95,94	2,3,4,5,6
Μόλυβδος	Pb	82	207,19	2,4
Νάτριον	Na	11	22,9898	1
Νέον	Ne	10	20,183	0
Νεοδύμιον	Nd	60	144,24	3
Νικέλιον	Ni	28	58,71	2,3
Νιόβιον	Nb	41	92,906	3,5
Ξέον	Xe	54	131,30	0
Όλμιον	Ho	67	164,930	3
Όξυγόνον	O	8	15,9994	2
Όσμιον	Os	76	190,2	2,3,4,6,8
Ουράνιον	U	92	238,03	3,4,5,6
Παλλάδιον	Pd	46	106,4	2,4
Πρασινοδύμιον	Pr	59	140,907	3
Πυρίτιον	Si	14	28,086	4
Ρόδιον	Ph	45	102,905	2,3,4
Ρήνιον	Re	75	186,2	1,2,4,6,7
Ρουβίδιον	Rb	37	85,47	1
Ρουθήνιον	Ru	44	101,07	2,3,4,6,8
Σαμάριον	Sm	62	150,35	2,3

Όνομα στοιχείου	Σύμβολο	Ατομικός αριθμός	Ατομικόν βάρος	Σθένος
Σελήνιον	Se	34	78,96	2,4,6
Σίδηρος	Fe	26	55,847	2,3
Σκάνδιον	Sc	21	44,956	3
Στρόντιον	Sr	38	87,62	2
Ταντάλιον	Ta	73	180,948	5
Τελλούριον	Te	52	127,60	2,4,6
Τέρβιον	Tb	65	158,924	3,4
Τιτάνιον	Ti	22	47,90	3,4
Υδράργυρος	Hg	80	200,59	1,2
Υδρογόνο	H	1	1,00797	1
Υπτέρβιον	Yb	70	173,04	2,3
Υττρίον	Y	39	88,905	3
Φθόριον	F	9	18,9984	1
Φωσφόρος	P	15	30,9738	3,4,5
Χαλκός	Cu	29	63,54	1,2
Χλώριο	Cl	17	35,453	1,4,5,6,7
Χρυσός	Au	79	196,967	1,3
Χρώμιον	Cr	24	51,996	2,3,6
Ψευδάργυρος	Zn	30	65,37	2

ΑΣΤΑΘΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνομα στοιχείου	Σύμβολο	Ατομικός αριθμός	Μαζικός αριθμός	Σθένος
Αϊνστάινιον	Es	99	254	-
Ακτίνιον	Ac	89	227	3
Αμερίκιον	Am	95	243	3,4,5,6
Αστατον	At	85	210	1,3,5,7
Καλιφόρνιον	Cf	98	249	3
Κιούριον	Cm	96	247	3
Λωρένσιον	Lr	103	-	-
Μεντελέβιον	Md	101	256	-
Μπερκέλιον	Bk	97	247	3,4
Νεπούνιον	Np	93	237	3,4,5,6
Νομπέλιον	No	102	-	-
Πλουτώνιον	Pu	94	242	3,4,5,6
Πολώνιον	Po	84	210	2,4
Προμήθειον	Pm	61	147	3
Πρωτακτίνιον	Pa	91	231	4,5
Ράδιον	Ra	88	226	2
Ραδόνιον	Rn	86	222	0
Τεχνητίον	Tc	43	97	6,7
Φέρμιον	Fm	100	253	-
Φράγκιον	Fr	87	223	1

ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟΝ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ

- Αγάλλατα, χάλκινα, 122
- Αδιαβροχοποιήσεις ύφασμάτων, 40, 41
- Αερίου, πυκνότης, 28, 29
- Αερίων,
 - διαλυτότης, 46
 - νόμου, 45, 46
- Αέρος ελασπνοή, 53
- Αεζώτου,
 - άνιχνευσις, 48, 49
 - όξειδω, 109, 115
- Αθροιστικά ιδιότητες, 30, 33
- Αλκαλικών γαιών, μεταλλουργία, 58
- Αλκαλίων, μεταλλουργία, 58
- Αλογόνα, 42, 43
- Αμαλάματα, 66, 72
- Αμφίδρομοι αντίδρασεις, 88
- Ανακρυστάλλωσις, 78
- Ανθραξ, όρυκτός, 65
- Ανιδντων, άνιχνευσις, 173, 174
- Ανιχνευσις κατιδντων καί ανιδντων, 170 - 174
- Ανοδική όξειδωσις, 71, 72
- Ανόδος, 162
- Αντιμόνιον, 43
- Αντιμονίτης, 59
- Αντιπηκτικά αύτοκινητων, 30
- Αντλία διαχύσεως, 51
- Απορρόφησης φωτός, 93 -95
- Αποσάθρωσις, 152
- Αποσκήρυσις ύδατος, 146
- Απόσταξις, 19, 20
- Αποφλούσις γεωμύλων, 122
- Αργύλλιον, χλωριούχον, 62, 131
- Αργιλλίου,
 - άνοδική όξειδωσις, 71, 72
 - ιδιότητες, 69
 - μεταλλουργία, 58, 59
- Αγρυροδίτης, 65
- Αργύρου, μεταλλουργία, 58
- Αριθμός Avogadro, 35
- Αριθμός όκτανίου, 40
- Αριθμός όξειδώσεως, 154, 155
- Αρσενικόν, 43
- Αρχή Le Chätelier, 73, 90
- Αστριοι, 106
- Ασφαλείας, μέτρα, 7
- Ατμόσφαιρα, 45
- Ατομικόν βάρος, 30 - 32
- Αυθόρμητος αντίδρασις, 161
- Αφαλάτωσις, 87
- Avogadro αριθμός, 35
- Βάμμα ιωδίου, 156
- Βαναδίου, άνάλυσις, 56
- Βασικός μεταβολισμός, 52, 53
- Βισμουθιον, 43
- Βρούντζος, 72
- Βωξίτης, 58, 62
- Γαλβανικόν στοιχείον, 161
- Γαστρικόν ύγρόν, 122
- Γερμανίου, μεταλλουργία, 65
- Γερμανίτης, 65
- Γής, σύστασις, 181
- Γινόμενον διαλυτότητος, 132 - 137, 185, 186
- Γραμμοίσοδύναμα όξειδωτικών καί αναγωγικών ούσιων 155, 156
- Γύφος, 114, 152, 153
- Δεΐκται, 116, 127, 128, 184
- Διάβρωσις σιδήρου, 168
- Διαγράμματα φάσεων, 67 - 69
- Διαλύματος, δεκατοκανονικού NaOH παρασκευή, 116 - 121
- Διαλυτότης, 73, 74, 133
- Διαλυτότητος,
 - γινόμενον, 132 - 137
 - έμπειρικού κανόνες, 75
 - πρακτική σημασία, 75, 76
- Διήθησις, 13, 14
- Διοξειδίου άνθρακος,
 - άνιχνευσις, 48
 - αντίδρασις μεθ' ύδροξειδών, 52
 - πυκνότης, 51
- Διχρωμικά, 91
- Δολομίτης, 63
- Εκχύλις, 21
- Ελαστικόν, 41
- Ενεργότης, 125, 133
- Ευθαλία, 82
- Εξαάτωσις, 135
- Εξάχρωσις, 20
- Εξίσωσις Henderson - Hasselbalch, 126
- Εξίσωσις Nernst, 163
- Επαφής, μέθοδος, 108, 109
- Επιμεταλλώσις, 168
- Εκίπλευσις, 55
- Επιχάλκωσις, 158
- Εύτηκτικόν σημείον, 68
- Ζεόλιθοι, 146, 147
- Ζεοσκοπία, 29, 30
- Ζέσις, 47
- Ζυγός, 22

Ηλεκτροδιόλυσις, 168
 Ηλεκτρόδιον,
 ἀναφορᾶς, 128
 καλομέλανος, 129
 ὑάλου, 129
 ὑδρογόνου, 128
 Ηλεκτρολυτικὸν στοιχεῖον, 161
 Ηλεκτροχημικὸν στοιχεῖον, 161, 164
 Ημιαντιδράσεις, 128, 161

 Θαλάσσιον ὕδωρ, 80, 123
 Θεϊκὸν νάτριον, 80
 Θεϊκὸν ὀξέος, παρασκευή, 108 - 111
 Θεῖον, 112, 113
 Θεῖου,
 διοξειδίου, 112, 113, 114
 κοιτάσματα, 113
 Θελοῦχος χαλκός, 36
 Θερμιδομετρία, 83 - 85
 Θερμότης, 86
 Θερμότης,
 ἀντιδράσεως, (82, 83)
 ἐξουδετερώσεως, 85
 Θερμοχημικὴ ἐξίσωσις, 82

 Ἰδανικῶν ἀερίων ἐξίσωσις, 28
 Ἰοντοεναλλακτικὰ ρητῖνα, 146, 147
 Ἰσοδύναμον σημεῖον, 116
 Ἰσορροπία, 88 - 92

 Καθαρισμός ὑαλίνων σκευῶν, 13
 Κάθοδος, 162
 Καλομέλας, 129
 Κανονικὰ δυναμικά, 128, 161 - 163, 187
 Κανονικαὶ καταστάσεις, 162
 Κανονικὸν διάλυμα ὀξειδωτικῆς ἢ
 ἀναγωγικῆς οὐσίας, 156
 Κανονικότης, 74, 156
 Κανὼν Dulong καὶ Petit, 31
 Καουτσούκ, 104
 Καταβύθισις, ἐκλεκτικὴ, 134
 Κατάλυσις, 107 - 111, 114
 Καταλύτης, 107
 Κατιόντων, ἀνύχνευσις, 171, 172, 174
 Κατώσις χαλκοῦ, 122
 Κατόπτρου, κατασκευή, 160
 Κίνητική, χημικὴ 100 - 104
 Κόβελτης, 38
 Κονίωμα Sorel, 153
 Κορεσμός, 47
 Κοινὸν ἴοντος, ἐπίδρασις, 91, 92, 133, 134
 Κράματα, 66 - 69, 72
 Κρυσκοπία, 29, 30
 Κρυστάλλωσις, 78
 Κυανοῦ τοῦ Turnbull, 164

Lavoisier, 39

Λιπασματα, 39, 40, 76, 176
 Λύχνος, Bunsen, 10

Μαγνησίου, μεταλλουργία, 63
 Μαγνησίτης, 63
 Μέθοδος Frasch, 113
 Μεταβολισμός, 52, 53
 Μεταλλουργία, 54 - 65
 Μετάλλων,
 ἀνάληψις ἐκ τῶν ὀρυκτῶν, 54 - 60
 δραστικότης, 67
 ἰδιότητες, 66, 67
 ὀξεύδια, 70, 71
 Μεταφορά ὕγρου, 15
 Μηνύσκος, 17, 18
 Μόλ, ὀρισμός, 35
 Μολυβδίνων θαλάμων, μέθοδος, (108, 109)
 Μολύβδου, μεταλλουργία, 55, 56, 64
 Μονάδες SI, 188 - 192
 Μονοξειδίου ἀνθρακός, θανατηφόρος
 ὁδός, 51
 Μοντιρολλοῦνται, 106
 Μοριακὸν βάρος, 28 - 30

Νιτρικὸν ἀμμόνιον, 39, 40
 Νόμος τοῦ Hess, 82
 Νόμος ταχύτητος, 101

Ξηρά στοιχεῖα, 167
 Ξηραντήρ, 19
 Ξηρογραφία, 80, 81

Ὀγκομετρικὴ φιάλη, 17
 Ὀγκομετρικὸς κύλινδρος, 17, 18
 Ὀγκομέτρησης, 116, 120, 121
 Ὄζον, 104, 115
 Ὄξειδον κασσιτέρου, 36
 Ὄξειδοαναγωγή, 154 - 157
 Ὄξυγόνου,
 καταστροφή ἐντός λεβήτων, 53
 ποσοτικὸς προσδιορισμός, 49, 50
 πυκνότης, 51
 Ὄπτικὰ μέθοδοι, 93 - 95
 Ὄρυκτά χαλκοῦ, 38
 Ὄρυκτῶν, κατεργασία, 54 - 60
 Οὐρία, 97

Παρεμποδιστής, 107
 Πατῖνα (Patina), 122
 Περιοδικὸς Πίναξ, 42
 Πεδά (pH), 124, 125
 Πεδόμετρον, 128, 129
 Πλάσμα αἵματος, 123
 Ποσοτικὴ ἀνάλυσις, 170 - 174, 176
 Πρότυπον διάλυμα, 116, 117
 Πρότυπος οὐσία, 116

Προχοίς, 16, 17
Πιπτικότης, 47
Πυριτικόν έλαστικόν, 41
Πυρορροσέτης οξοειδίου άνθρακος, 87

Ρητίναι, 146, 147, 149
Ρυθμιστικά διαλύματα, 125, 126, 183

Σημαντικά ψηφία, 25
Σημετόν ζέσεως, 47, 48
Σημετόν,
 ζοοδύναμον, 116
 τελικόν, 116

Ευδήρου,
 διάβρωσις, 168
 μεταλλουργία, 56, 57, 105

Ευφώνιον, 15, 16
Εκληρότης ύδατος, 145
Εκωρίας, έξάλειψις, 142
Εταγονομέτρου, κατασκευή, 12

Εταθερά,
 άερών, 182
 άσταθεάς, 93, 140
 ζοοροπίας, 89, 90, 92, 93
 σχηματισμού, 93, 140
 ταχύτητος, 101

Εταθερών, τιμαί, 181
Ετοιχετα, 193 - 195
Ευγενέτρως, τρόπου έκφράσεως, 74, 75
Εύμπλοκα, 91 - 95, 135, 139 - 142, 164, 165

Ευμπλοκομετρία, 146, 148
Ευμπλόκων,
 εύκνηση, 140

 σταθερότης, 140
Ευντελεσταί άντιδράσεων οξειδοαναγωγής,
 155

Ευσωρευταί, 80, 166, 167
Εφάλματα μετρήσεων, 24 - 27

Τάσις άτμών,
 ύδατος, 182
 ύγρων, 46, 47

Ταχύτης χημικής άντιδράσεως, 100 - 103
Τελικόν σημετόν, 116
Τετρααιθυλιοϋχος μόλυβδος, 40
Τιτανίου, μεταλλουργία, 56, 57, 62
Τιτλοδότησις, 116
Τιτριζόλ (titrisol), 117
Τροφών, σύστασις, 104, 105, 106

*Υαλίνων σκευών, καθαρισμός, 13

*Υαλος, έγχρωμος, 98

*Υάλου,
 ήλεκτροδύον, 129
 κοπή, κάμφσις, 11
 σύστασις, 12, 40

*Υδροσκοπικά άλατα, 151, 152

*Υδροσκοπικότης, 48
*Υγρών, τάσις άτμών, 46 - 48
*Υδραζίνη, 53, 86
*Υδροθειον, 172, 175
*Υδροξυλαπατύντις, 81
*Υδωρ κρυσταλλώσεως, 151
*Υπεροξειδίου ύδρογόνου, 156, 160
*Υπερφωσφορικά λιπάσματα, 76
*Υποβρωμιώδες, 158, 159

φάσεις, κραμμάτων, 67 - 69
φασματογράφος μάξης, 31, 32
φασματοφωτόμετρον, 94
φθοριοαπατύντις, 76
φθορώσις ποσίου ύδατος, 149
φλάς, 159
φρεόν, 39, 86
φρϋξις, 55
φωγένιον, 34
φωσφορικού όξέος, παρασκευή, 122
φωσφορίτης, 122
φωσφόρου, παρασκευή, 167
φωτοαντίγραφα, 144
φωτογραφία, 142

Χαλκίνων νομισμάτων, καθαρισμός, 166

Χαλκοσύνης, 38
Χαλκού, μεταλλουργία, 54; 60, 61
Χάλυψ, 105

Χηλικά σύμπλοκα, 142
Χημική κινητική, 100 - 104
Χημική ζοοροπία, 88 - 92
Χημικόν ζοοδύναμον, 31
Χημικόν ώρολόγιον, 102, 103
Χλωρίον, "χρήσιμον", 40
Χλωρίου, παρασκευή κατά Deacon, 159, 160
Χλωριούχος άργυρος, 37, 38

Χρυσού,
 μεταλλουργία, 58
 μέτρησις καθαρότητος, 166

Χρωμικά, 91
Χρωμίου, μεταλλουργία, 56, 64
Χρωμύτης, 64
Χυτοσίδηρος, 105

Ψευδαργύρου, μεταλλουργία, 55, 60, 63

*Ώσμητική πίεσις, 30



0020637634

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ ΒΟΥΛΗΣ

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής

OFFSET-ΛΕΟΥΣΗΣ-ΜΑΣΤΡΟΓΙΑΝΝΗΣ ΤΗΛ. 88.26.862

Ψηφιοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Εκπαιδευτικής Πολιτικής