

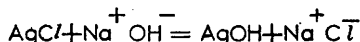
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΤΑΚΑΘΙΣΤΗΣΕΩΣ $AgCl \rightarrow AgOH$

Υπό του κ. Γ. ΣΒΑΜΠ, Καθηγητού Ε.Μ.Π. και Πανεπιστημίου Μονάχου
και των κ. κ. Δ. Γ. ΣΑΡΑΝΤΙΤΗ και Χ. ΚΕΡΚΥΡΑ, Χημικών Μηχανικών (*)

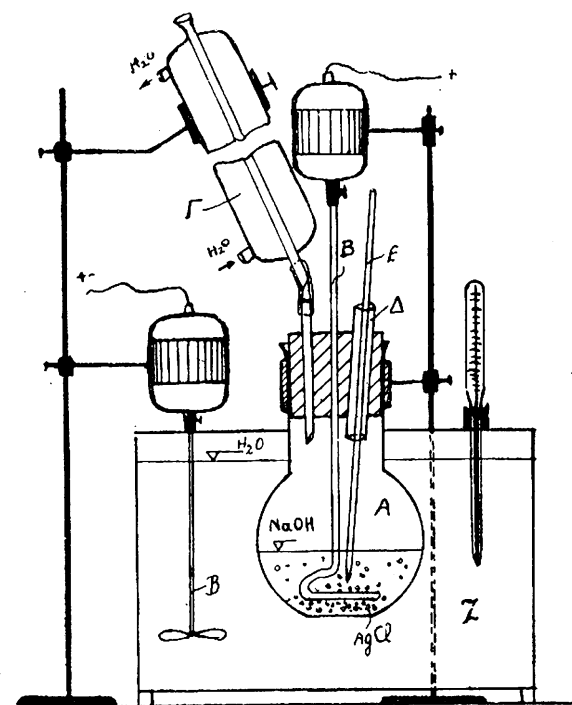
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ Ε. Μ. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ

Είσαγωγή.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη της ταχύτητας και η αποκάλυψις του μηχανισμού της κάτωθι έτερογενούς αντίδρασεως μετακαθίσεως:



*Η χρησιμοποιηθείσα συσκευή είναι η του Σχ. 1.



Σχ. 1

- A = σφαιρικός σφαιρική φιάλη (250 cm³)
B = ανάδευτη
Γ = κάθετος ψυκτήρ
Δ = σωληνίσκος εισαγωγής αντιδραστηρίων
E = σφώνιον δειγματοληψίας
Z = υδαρ θερμοστάτου.

*Ο χρησιμοποιηθείς $AgCl$ παρασκευάσθη διά κατακρημνίσεως εκ κεκορυσμένων διαλυμάτων χημικώς καθαρών $AgNO_3$ και $NaCl$.

*Επί μέρους εξ αυτού έτελέσθη κοκκομετρική ανάλυσις διά προτύπων κοσκίνων διαμέτρου όπης 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,075, 0,06 mm.

Τά χρησιμοποιηθέντα διαλύματα ήσαν α) $NaOH$ 0,1, 0,5, 1,2, 3, 10N. β) CH_3COOH N/2, γ) $AgNO_3$ N/100 δ) $NaOH+NaCl$ 0,1, 0,5, 1N εις $NaOH$ με κυμαίνόμενα ποσά $NaCl$.

(*) Διπλωματική εργασία. *Εκφράζονται εδχαριστίαι προς τον Υφηγητήν κ. Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΑΝΗ, διά την καθοδήγησιν της μελέτης κατά την άπουσίαν του καθηγητού.

Αί πειραματικά μετρήσεις τελούνται κατά σειράν ως εξής: ρύθμισις της θερμοκρασίας της συσκευής, εισαγωγή του διαλύματος $NaOH$ εις την φιάλην, προσθήκη του $AgCl$ και σύγχρονος έναξις μετρήσεως χρόνου, δειγματοληψία καθ' ώρισμένα χρονικά διαστήματα, άναπλήρωσις του αφαιρηθέντος δείγματος δι' ίσου ποσού διαλύματος $NaOH$ με $NaCl$, άντιστοίχου προς τό κατά την στιγμήν ταύτην εν τώ δείγματι περιεχόμενον, έξουδετέρωσις των δειγμάτων διά CH_3COOH N/2, προσδιορισμός των Cl^- κατά Mohr με N/100 $AgNO_3$ και δείκτην K_2CrO_4 και τέλος άναγωγή των άποτελεσμάτων εις σχηματισθέν $AgOH$ %.

Βάσει των τριών θεμελιωδών παραγόντων των ορθιζόντων την ταχύτητα της υπ' όψιν αντίδρασεως, ήτοι της θερμοκρασίας, της επιφανείας προσβολής και της συγκεντρώσεως του $NaOH$, αί μετρήσεις διηρέθησαν εις τρεις σειράς. *Εκ καταρακτικών μετρήσεων επί έκάστης σειράς προέκυψεν, ότι κατάλληλοι θερμοκρασίαι διά μετρήσεις είναι από 30°—80°C, συγκεντρώσεις αλκάλειωσις αί 0,1, 0,5, 1N, κόκκοι δέ οι από 0,5—1mm, 0,1—0,2 mm και 0—0,06 mm.

*Επίσης διά τό συγκρίσιμον των άποτελεσμάτων έλήφθησαν α) τό αυτό ποσόν $AgCl$ (1gr). β) Περίσσεια $NaOH$ του κατά την αντίδρασιν στοιχειομετρικώς άπαιτουμένου. γ) *Ο αυτός όγκος διαλύματος (100 cm³).

Μετρήσεις

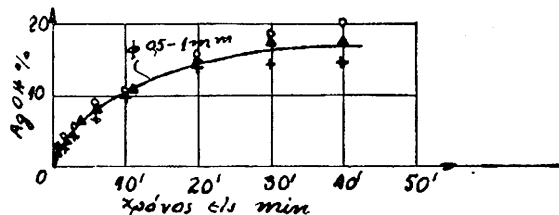
A' Σειρά μετρήσεων.

Σταθεραί : Συγκέντρωσις $NaOH$: 1N, όγκος : 100cm³.
*Επιφάνεια προσβολής 1gr. $AgCl$: 25,3 cm²/gr. (σφαιρική έξιδανικεμένη επιφάνεια κόκκων διαμέτρου ίσης προς την μέσην τετραγωνικήν διάμετρον).

Μεταβλητή : *Η θερμοκρασία. *Ός θερμοκρασίαι μετρήσεως εκλέγονται αί εξής: 28°±1°C, 40°±1°C, 50°±1°C, 60°±1°C, 70°±1°C, 80°±1°C.

Χρόνοι δειγματοληψίας μετά 0,5', 1,5', 3', 6', 10', 20', 30', 40', 50', 60'.

Τά άποτελέσματα εμφαίνονται εις τά διαγράμματα 1—7.



Διάγραμμα 1

B. Σειρά Μετρήσεων.

Σταθεραί : Συγκέντρωσις $NaOH$: 1N, όγκος : 100cm³, θερμοκρασία : 40°±1°C, ποσόν $AgCl$: 1gr.

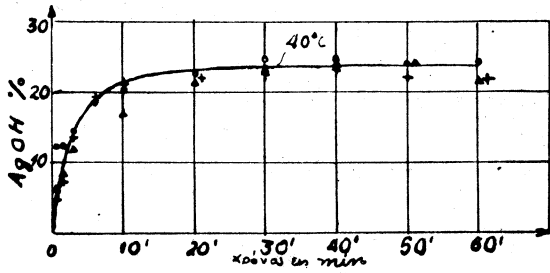
Μεταβλητή : *Η επιφάνεια προσβολής. *Εγένοντο μετρήσεις επί κόκκων από φ 0,5—1 mm (13,1 cm²/gr), φ 0,1—0,2 mm (67,8 cm²/gr) και φ 0—0,06mm (253cm²/gr). Χρόνοι οι της πρώτης σειράς. Τά άποτελέσματα εμφαίνονται εις τά διαγράμματα 8—11.

Γ' Σειρά Μετρήσεων.

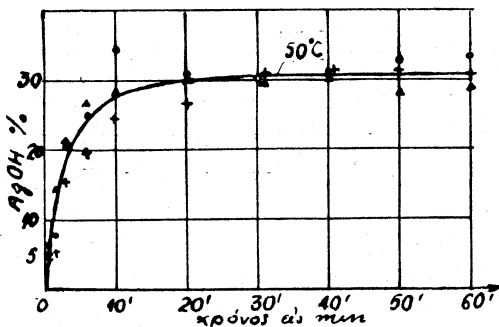
Σταθεραί : Θερμοκρασία : 80°±1°C, *Επιφάνεια

προβολής : 1gr AgCl (25.4 cm²/gr), Όγκος διαλύματος NaOH : 100 cm³.

Μεταβλητή : Συγκέντρωση του NaOH. Έγινοντο μετρήσεις επί διαλυμάτων NaOH 0,1 N, 0,5 N, 1N.



Διάγραμμα 2



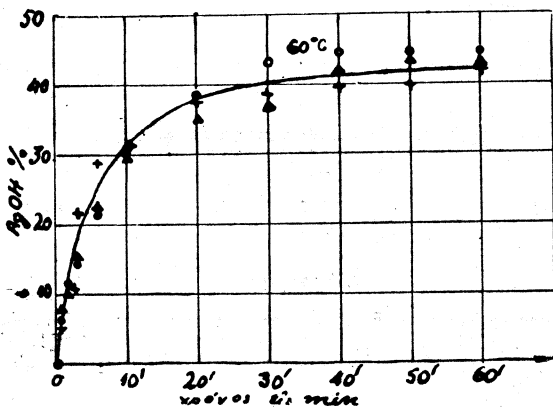
Διάγραμμα 3

Χρόνοι δειγματοληψίας οι της Α' Σειράς.

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται εις τα διαγράμματα 12-15.

Θεωρητική έπεξεργασία των πειραματικών δεδομένων.

Παραμελούντες την αέρια φάση έχομεν εν σύστημα τεσσάρων (4) συστατικών (AgCl, NaOH, AgOH, NaCl, H₂O - αριθμός εξισώσεων 1) εις τρεις (3) φάσεις (1).

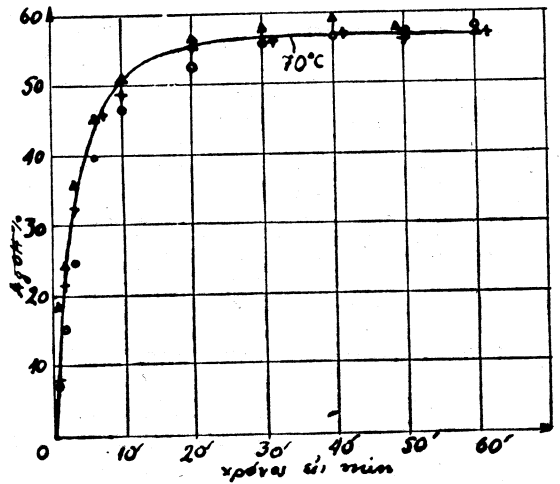
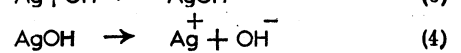
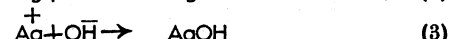
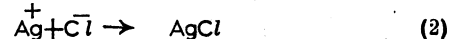


Διάγραμμα 4

Άρα ο βαθμός ελευθερίας του συστήματος είναι F=2, (P+F=n+1), συνεπώς οριζομένης της [OH⁻] και της θερμοκρασίας όριζεται υπό του συστήματος ή [Cl⁻], ίνα συνυπάρχουν αι τρεις φάσεις. Φθάνομεν δὲ εις ἰσορροπία, όταν $\frac{[OH^-]}{[Cl^-]} = \frac{L_2}{L_1}$, ἔνθα L₁, L₂ τὰ γινόμενα δια-

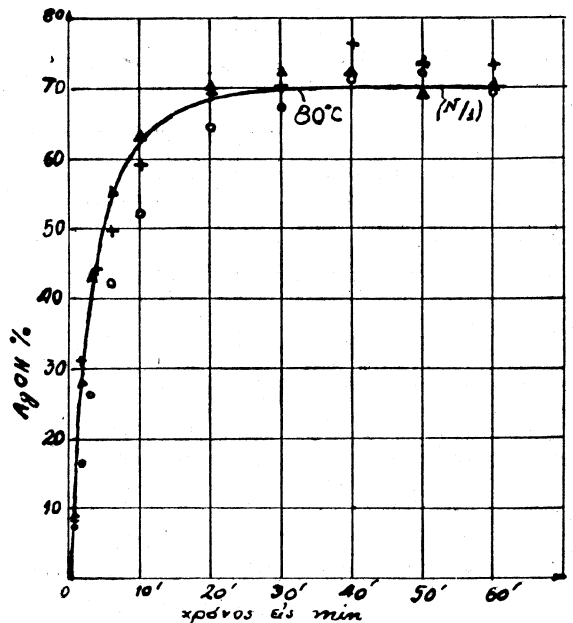
λυτότητος τῶν AgCl καὶ AgOH ἀντιστοίχως.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν AgCl+OH⁻=AgOH+Cl⁻ δύναται νὰ λαμβάνουν χώραν αἱ κάτωθι τέσσαρες μερικαὶ ἀντιδράσεις :



Διάγραμμα 5

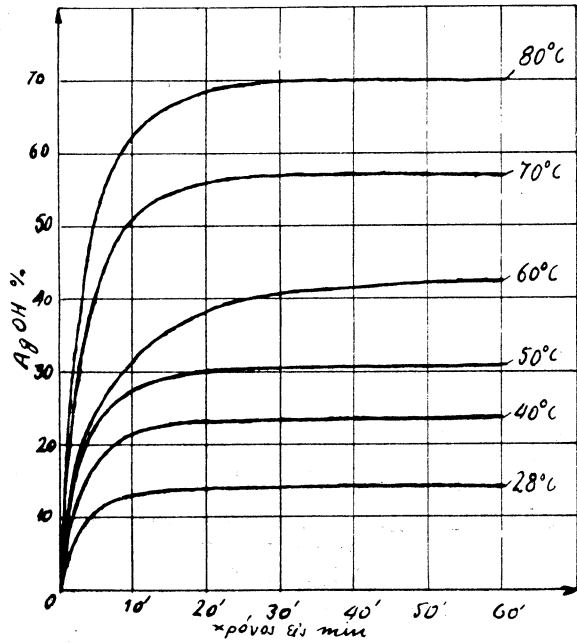
Εἰς τὴν σειρὰν αὐτὴν τῶν ἀντιδράσεων ὁ σχηματι-



Διάγραμμα 6

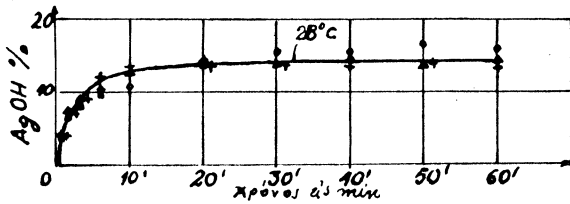
σμός ἰόντων Ag⁺ ἀποτελεῖ ἐνδιάμεσον φάσιν καὶ ἡ συγκέντρωσις τοῦ [Ag⁺] παραμένει χρονικῶς ἀμετάβλητος, ἤτοι $\frac{d[Ag^+]}{dt} = 0$.

Ἄλλὰ $\frac{d[Ag^+]}{dt} = \text{ταχύτης σχηματισμοῦ } Ag^+ - \text{ταχύτης δεσμεύσεως } Ag^+$ ἢ $\frac{d[Ag^+]}{dt} = (K_1 F_1 + K_4 F_4) - (K_2 [Ag^+] [Cl^-] + K_8 [Ag^+] [OH^-]) = 0$,

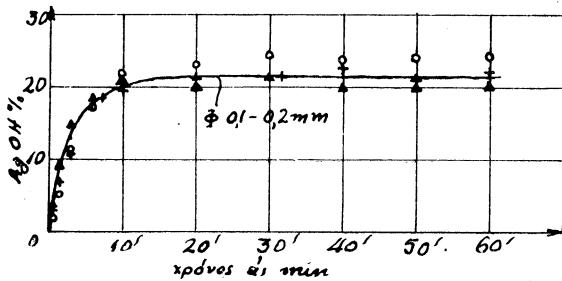


Διάγραμμα 7

ἔνθα K_1, K_2, K_8, K_4 αἱ ἀντίστοιχοι σταθεραὶ ταχύτητος τῶν ἀντιδράσεων (1), (2), (3), (4) καὶ F_1, F_4 αἱ



Διάγραμμα 8



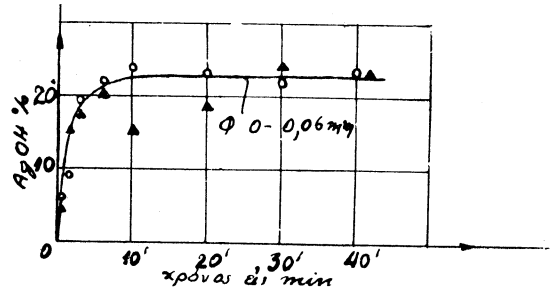
Διάγραμμα 9

ἐπιφάνεια $AgCl$ καὶ $AgOH$ ἀντιστοίχως. Ἐκ τῆς ἄνω σχέσεως προκύπτει

$$[Ag^+] = \frac{K_1 F_1 + K_4 F_4}{K_2 [Cl^-] + K_8 [OH^-]} \quad (5)$$

Ἐξ ἄλλου, ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ $AgOH$ εἶναι :

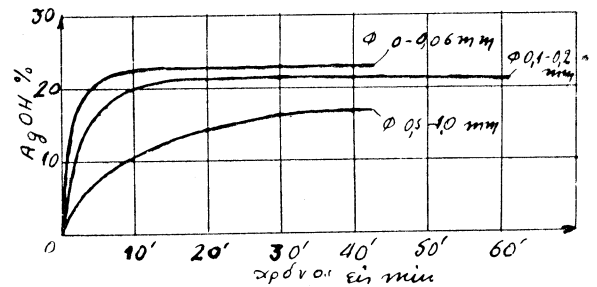
$$\frac{d[AgOH]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt} = K_8 [Ag^+] [OH^-] - K_4 F_4$$



Διάγραμμα 10

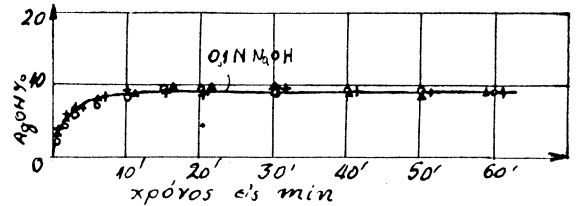
Ἀντικαθιστώντες τὸ $[Ag^+]$ ἐκ τῆς (5) λαμβάνομεν διὰ τὴν ταχύτητα

$$\frac{d[AgOH]}{dt} = \frac{K_1 K_8 F_1 [OH^-] - K_4 K_4 F_4 [Cl^-]}{K_2 [Cl^-] + K_8 [OH^-]} \quad (6)$$



Διάγραμμα 11

Χρησιμοποιῶντες περίσσειαν $NaOH$ ἐπιτυγχάνομεν $[OH^-] \approx \text{σταθ.}$



Διάγραμμα 12

Θεωροῦντες τὸ F_1 σταθερὸν λόγῳ σχηματισμοῦ στρώματος $AgOH$ μικροῦ πάχους καλύπτοντος τὸν $AgCl$ καὶ τὸ F_4 σταθερὸν ὡς ἴσον πρὸς τὸ ἀρχικὸν F_1 , λαμβάνομεν

$$\frac{d[AgOH]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{a - b[Cl^-]}{d + [Cl^-]}$$

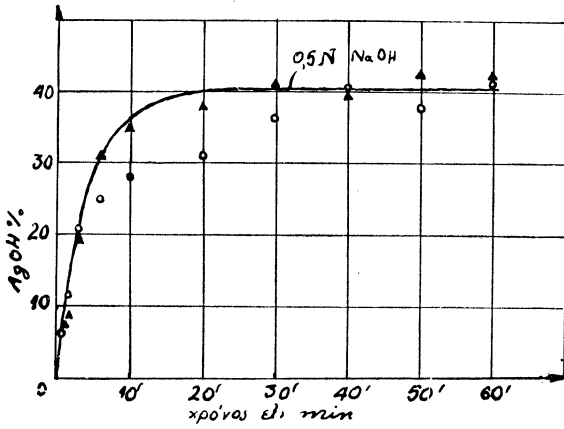
$$a = \frac{K_1 K_8}{K_2} F_1 [OH^-] \quad (7)$$

$$b = K_4 F_4 \quad (8)$$

$$d = \frac{K_8}{K_2} [OH^-] \quad (9)$$

Θέτοντες $x = [C\bar{l}]$ λαμβάνομεν

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a-bx}{d+x} \quad (10)$$

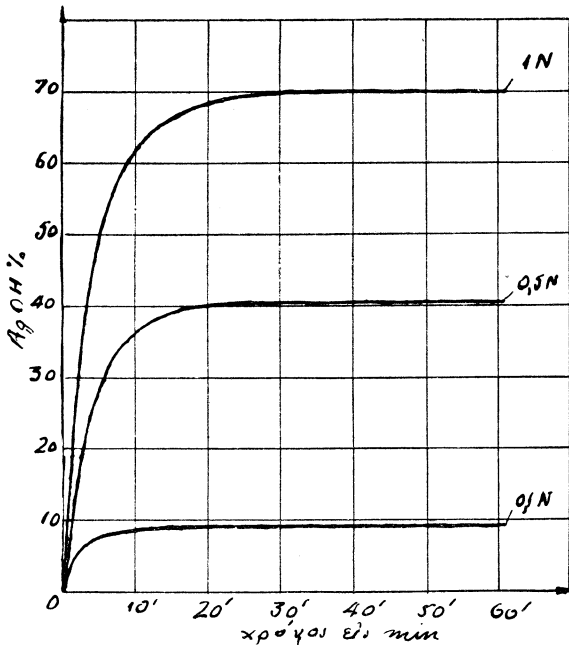


Διάγραμμα 13

Ἡ λύσις τῆς διαφορικῆς ἑξισώσεως (10)

εἶναι ἢ
$$(a + b d) \ln \frac{a}{a - bx} - bx = b^2 t \quad (11)$$

Αἱ σταθεραὶ a, b, d τῆς ἑξισώσεως (11) προσδιορίζονται ὡς ἑξῆς :



Διάγραμμα 15

A) Ἐάν $t \rightarrow 0$ καὶ $x \rightarrow 0$

Τότε ἐκ τῆς (11) προκύπτει

$$x = \frac{a}{d} t \quad \eta \quad v = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{a}{d} \quad (12)$$

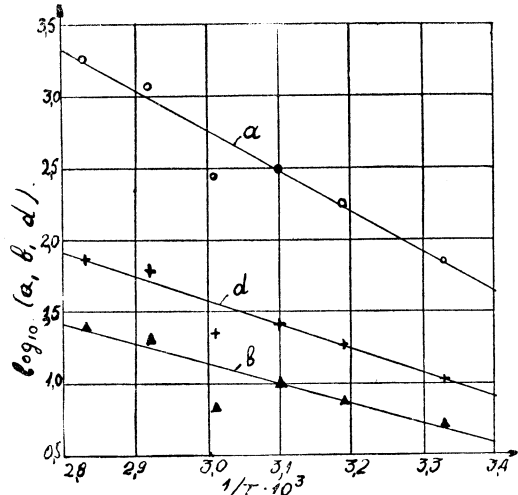
B) Ἐάν $t \rightarrow \infty$

Τότε ἐκ τῆς (11) προκύπτει $l = (X)_{t \rightarrow \infty} = \frac{a}{b} \quad (13)$

Γ) Ἐκ τοῦ χρόνου ἡμισείας ζωῆς :

ἦτοι διὰ $x' = \frac{(x)_{t \rightarrow \infty}}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{b}$ προκύπτει ἐκ τῆς (11)

$$r = t_{x/2} = \frac{a}{b^2} (\ln 2 - 1/2) + \frac{d}{b} \ln 2 \quad (14)$$



Διάγραμμα 16

Ἐκ τῶν (12), (13), (14), δι' ἐπιλύσεως ὡς πρὸς a, b, d , εὐρίσκομεν :

$$a = e^z z \quad (15)$$

$$b = e \cdot z \quad (16)$$

ἔνθα

$$z = \frac{\ln 2 - 1/2}{r - \frac{e}{v} \ln 2}$$

$$r - \frac{e}{v} \ln 2$$

$$d = \frac{e^z}{v} \cdot z \quad (17)$$

Ἐκ τῶν πειραματικῶν καμπυλῶν προσδιορίζονται τὰ e, v καὶ r καὶ διὰ τῶν (15), (16), (17) τὰ a, b καὶ d , ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸν πίνακα I.

Αἱ κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον προσδιορισθεῖσαι σταθεραὶ a, b, d ἀποδίδουν εἰσαγόμεναι εἰς τὴν ἑξίσωσιν (11) τὰς πειραματικὰς καμπύλας μὲ μεγάλην προσέγγισιν. Βάσει τῶν σταθερῶν αὐτῶν καὶ τῆς (11) ἐχαράχθησαν αἱ καμπύλαι τῶν διαγραμμάτων. (Σύγκρινε πειραματικὰ σημεῖα μὲ θεωρητικὴν καμπύλην εἰς τὰ διαγράμματα 1-6, 8-10, 12-14).*

Αἱ πειραματικαὶ σταθεραὶ a, b, d τοῦ πίνακος I μεταβάλλονται μετὰ τῶν T°, F (ἐπιφανείας προσβολῆς) καὶ $[OH^-]$ ὡς εἰς τὸν πίνακα II.

Ἐκ τοῦ πίνακος II καὶ ἐκ τῶν ἑξισώσεων (7), (8), (9) τῆς θεωρίας παρατηρεῖται συμφωνία μεταξὺ πειράματος καὶ θεωρίας ὡς πρὸς τὴν μεταβολὴν τῶν a, b, d . Ἡ ἀριθμητικὴ ἀντιστοιχία δὲν εἶναι μὲν ἀπόλυτος, ἀλλὰ ἱκανοποιητικὴ ἐντὸς τῶν πλαισίων τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τοὺς πίνακας III, IV.

* Τὸ διάγραμμα 14 εἶναι τὸ αὐτὸ μὲ τὸ διάγραμμα 6.

ΠΙΝΑΞ I.

| t°C | e | v | r | $\frac{e}{v} \ln 2$ | $r - \frac{e}{v} \ln 2$ | z | b | a | d |
|-------|------|------|------|---------------------|-------------------------|-------|-------|--------|------|
| 28 | 14,2 | 6,7 | 2,00 | 1,46 | 0,54 | 0,352 | 5,00 | 71,0 | 10,6 |
| 40 | 23,5 | 9,7 | 2,25 | 1,65 | 0,60 | 0,317 | 7,43 | 174,5 | 18,0 |
| 50 | 30,6 | 12,6 | 2,25 | 1,68 | 0,57 | 0,333 | 10,20 | 312,0 | 25,2 |
| 60 | 42,0 | 12,6 | 3,50 | 2,32 | 1,20 | 0,158 | 6,54 | 278,0 | 22,0 |
| 70 | 57,2 | 20,0 | 2,50 | 1,97 | 0,53 | 0,358 | 20,50 | 1170,0 | 58,5 |
| 80 | 70,0 | 24,0 | 2,50 | 1,97 | 0,53 | 0,358 | 25,00 | 1750,0 | 73,0 |
| φ mm | | | | | | | | | |
| 0,5-1 | 18,0 | 3,5 | 7,00 | 3,55 | 3,45 | 0,055 | 0,99 | 17,9 | 5,10 |
| 01-02 | 22,0 | 14,0 | 2,00 | 1,08 | 0,92 | 0,207 | 4,55 | 100,0 | 7,14 |
| 0-006 | 23,5 | 35,0 | 1,00 | 0,49 | 0,51 | 0,373 | 8,76 | 206,0 | 5,90 |
| [OH] | | | | | | | | | |
| 0,1 | 9,2 | 5,5 | 1,25 | 1,15 | 0,10 | 1,900 | 17,5 | 161 | 29,2 |
| 0,5 | 41,0 | 13,0 | 2,55 | 2,17 | 0,38 | 0,500 | 20,5 | 840 | 64,6 |
| 1,0 | 70,0 | 24,0 | 2,50 | 1,97 | 0,53 | 0,358 | 25,0 | 1750 | 73,0 |

ΠΙΝΑΞ II.

| | T° ↑ | F ↑ | [OH] ↑ |
|---|------|---------------|---------------|
| a | ↑ | ↑ | ↑ |
| b | ↑ | ↑ | περίπου σταθ. |
| d | ↑ | περίπου σταθ. | ↑ |

Είς τόν πίνακα III ή μειωμένη αύξησης τών a, b, από κόκκους φ 0,1-0,2mm εις φ 0-0,06 mm όφείλεται εις πιθανήν συσσωμάτωσιν τών λεπτοτάτων κόκκων και συνεπώς δράσιν των με μικροτέραν επιφάνειαν της θεωρητικώς υπολογισθείσης (253 cm²/gr). Είς τόν πίνακα IV ή μεταβολή της d δέν συμφωνεί αριθμητικώς με την θεωρίαν.

Αι ένέργεται ένεργοποίησης τών αντιδράσεων (1), (2), (3) (4) δύνανται να υπολογισθούν εκ της ώλοκλημένης μορφής της έξιςίσεως του Arrhenious :

$$\log_{10} K = -\frac{Q^*}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \log_{10} K_0, \text{ όποτε ή κλίσις της εϋθείας είναι :}$$

ΠΙΝΑΞ III.
Μεταβολή τών a, b, d μετά της έπιφανείας.

| φ εις m.m. | Θεωρητικόν Fcm ² /gr | Πειραματικόν a | Πειραματικόν b | Πειραματικόν d |
|------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 0,5-1 | 13,1 | 17,9 | 0,99 | 5,10 άντι |
| 0,1-0,2 | 67,8 | 100 | 4,55 | 7,14 σταθ. |
| 0-0,06 | 253,0 | 206 | 8,76 | 5,90 |

ΠΙΝΑΞ IV.

Μεταβολή τών a, b, d μετά της συγκέντρώσεως τών OH

| [OH] | Πειραματικόν a | Πειραματικόν b | Πειραματικόν d |
|-------|----------------|----------------|----------------|
| 0,1 | 161 | 17,5 | 29,27 |
| 1 : 5 | 1 : 4,4 | | 1 : 2,13 |
| 0,5 | 840 | 20,5 | 64,6 |
| 1 : 2 | 1 : 2,1 | | 1 : 1,13 |
| 1,0 | 1750 | 25,0 | 73,0 |

$$\frac{d \log K}{d(1/T)} = -\frac{Q^*}{2,3R}$$

*Εφαρμόζοντες αυτήν διά τας (7), (8), (9) λαμβάνομεν διά τας κλίσεις

$$\begin{aligned} \frac{d \log a}{d(1/T)} &= -\frac{Q_1^*}{2,3R} = \frac{d \log K_1}{d(1/T)} + \frac{d \log K_2}{d(1/T)} - \frac{d \log K_3}{d(1/T)} = \\ &= -\frac{Q_1^*}{2,3R} + \frac{Q_2^*}{2,3R} - \frac{Q_3^*}{2,3R} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{d \log b}{d 1/T} = \frac{-Q_b}{2,3R} = \frac{d \log K_4}{d 1/T} = \frac{-Q_4}{2,3R} \quad (19)$$

$$\frac{d \log d}{d 1/T} = -\frac{Q_d^*}{2,3R} = \frac{d \log K_3}{d 1/T} - \frac{d \log K_2}{d 1/T} = \frac{-Q_3^*}{2,3R} - \frac{-Q_2^*}{2,3R} \quad (20)$$

Έκ των α, β, d του πίνακος I λαμβάνομεν τὸν πίνακα V.

ΠΙΝΑΞ V

| °C | T°K | 10 ³ /T | log a | log b | log d |
|----|-----|--------------------|--------|--------|--------|
| 28 | 301 | 3,33 | 1,8513 | 0,6990 | 1,0253 |
| 40 | 313 | 3,19 | 2,2418 | 0,8710 | 1,2553 |
| 50 | 323 | 3,10 | 2,4942 | 1,0086 | 1,4005 |
| 60 | 333 | 3,01 | 2,4440 | 0,8156 | 1,3424 |
| 70 | 343 | 2,92 | 3,0682 | 1,3118 | 1,7672 |
| 80 | 353 | 2,83 | 3,2430 | 1,3979 | 1,8633 |

Έκ του πίνακος V λαμβάνομεν τὸ διάγραμμα 16.

Έκ του διαγράμματος τούτου ὑπολογίζονται αἱ κλίσεις καὶ ἐξ αὐτῶν ἐκ τῶν (18), (19) (20) εὐρίσκονται

$$\text{τὰ } Q_a = 13,4 \text{ Kcal/mol} \quad Q_b = 6,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$Q_d = 7,8 \text{ Kcal/mol}$$

Έξ αὐτῶν, ἐκ τῶν (18), (19), (20) καὶ ἐκ τῆς $Q_{AgCl} = Q_1^* - Q_2^* = 15,86 \text{ Kcal/mol}$ (Q_{AgCl} = θερμότης διαλύσεως τοῦ $AgCl$) ἐκ τῆς βιβλιογραφίας (2) προκύπτουν αἱ ἐνέργειαι ἐνεργοποιήσεως :

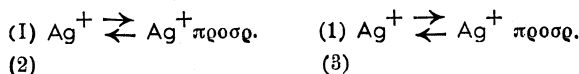
$$Q_1^* = 5,6 \text{ Kcal/mol} \quad Q_2^* = -10,26 \text{ Kcal/mol}$$

$$Q_4^* = 6,5 \text{ »} \quad Q_3^* = -2,46 \text{ »}$$

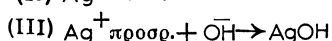
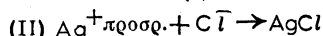
Αἱ ἀρνητικαὶ τιμαὶ τῶν ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως Q_2^* , Q_3^* τῶν ἀντιδράσεων (2), (3) δικαιολογῶνται ὡς ἑξῆς :

Ἀρχικῶς ἀναμένεται ὅπως $Q_2^* = Q_3^* = 0$, διότι διὰ τὴν σύνδεσιν δύο ἰόντων πρὸς μῶριον δὲν ἀπαιτεῖται ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως, ἀλλ' ἀρκεῖ μία ἀπλὴ σύγκρουσις αὐτῶν. Ἀρνητικὴ ὅμως τιμὴ σημαίνει ἐλάττωσιν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως μὲ αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας, ἂν καὶ ἡ ταχύτης κινήσεως τῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα αὐξάνει, συνεπῶς ὅλα τὰ συγκρούμενα ἰόντα δὲν συνδέονται πρὸς μῶριον ἀλλὰ μόνον τὰ βραδέα, ἢ τὰ ἐρχόμενα εἰς τριπλῆν σύγκρουσιν (3).

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀνωτέρω δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν, ὅτι τὰ Ag^+ πρὸ τῆς μετὰ τῶν OH^- ἢ Cl^- συνδέσεως καὶ εἰσαγωγῆς τῶν εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα προσροφῶνται ἐπὶ τοῦ πλέγματος καὶ ἀκολούθως συνδέονται, ὁπότε αἱ ἀντιδράσεις (2) καὶ (3) ἀναλύονται εἰς τὰς ἑξῆς :



(2)



Έκ τῆς (I) ἔπεται, ὅτι $Ag^+ \text{ προσρ.} = k_1 (Ag^+) \quad (21)$

ἐνθα $k_1 = e^{-\frac{Q_1}{RT}}$ (22) (k_1 = σταθ. ἰσορροπίας, Q_1 = θερμότης προσροφήσεως). Τότε ἡ ταχύτης τῆς (II) θὰ εἶναι

$$U_{II} = K_{II} [Ag^+ \text{ προσρ.}] [Cl^-]. \text{ Έκ τῶν (21) καὶ (22) δι' ἀντικαταστάσεως}$$

$$U_{II} = K_{II} K_I [Ag^+] [Cl^-] = K_{II} \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} [Ag^+] [Cl^-] \quad (23)$$

Ὁμοίως διὰ τὴν (III)

$$U_{III} = K_{III} \cdot e^{-\frac{Q_1}{RT}} [Ag^+] (OH^-) \quad (24)$$

Συνεπῶς, λόγῳ τοῦ ὅρου $e^{-\frac{Q_1}{RT}}$ αἱ ταχύτητες U_{II} ,

U_{III} ἐλαττοῦνται, διὰν ἡ θερμοκρασία αὐξάνῃ (ἐλάττωσις τῆς προσροφήσεως μετὰ τῆς θερμοκρασίας). Πράγματι, λοιπόν, ἀντιδρῶν μόνον τὰ βραδέα Ag^+ , διότι μόνον αὐτὰ προσροφῶνται.

Αἱ σταθεραὶ ταχύτητος K_{10} , K_{20} , K_{30} , K_{40} (δι' ἄπειρον T^0 , ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ θεωρούμενον σύστημα ἐξακολουθεῖ νὰ ὑφίσταται) δύνανται νὰ ὑπολογισθῶν ὡς ἑξῆς : Έκ τῶν σχέσεων

$$\log a = -\frac{Q_a^*}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + \log a_0, \quad \log b = -\frac{Q_b^*}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + \log b_0, \quad \log d = -\frac{Q_d}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + \log d_0$$

καὶ ἐκ τοῦ διαγράμματος ($\log (a, b, d) / T$) διὰ $1/T \rightarrow 0$ λαμβάνομεν

$$\log a_0 = 11,495, \quad \log b_0 = 5,405, \quad \log d_0 = 6,660, \quad \text{ὁπότε : } a_0 = 3,13 \cdot 10^{11}, \quad b_0 = 2,55 \cdot 10^5, \quad d_0 = 4,58 \cdot 10^6.$$

Έκ τῆς βιβλιογραφίας (4*) εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ γινόμενον διαλυτότητος

$$L_{AgCl} = \frac{K_1}{K_2} = 9,4 \cdot 10^{-11} \quad (T^0 = 16^0 C),$$

ἔξ ἄλλου θερμότης διαλύσεως $Q_{AgCl} = 15,86 \text{ kcal/mol}$, ἄρα ἐκ τῆς σχέσεως

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{-15,86}{2,3 \cdot 1,987} \cdot \frac{10^3}{289} + \log \frac{K_1}{K_2} \text{ εὐρίσκομεν } \frac{K_{10}}{K_{20}} = 0,94 \cdot 10^3, \text{ ἔξ αὐτῆς καὶ ἐκ τῶν}$$

$$a_0 = \frac{K_{10} K_{30}}{K_{20}} \cdot F \cdot [OH^-] = 3,13 \cdot 10^{11},$$

$$b_0 = K_4 F_4 = 2,55 \cdot 10^5 \text{ καὶ } d_0 = \frac{K_{30}}{K_{20}} [OH^-] = 4,58 \cdot 10^6$$

ἀναλόγων πρὸς τὰς (7) (8) (9) θέτοντες $F_1 = F_4 = 25,3 \text{ cm}^2/\text{gr}$ καὶ $[OH^-] = 0,9645$ (Σ.Δ. N/I NaOH) ὑπολογίζομεν τὰ K_{10} , K_{20} , K_{30} , K_{40} , εὐρίσκομεν δέ :

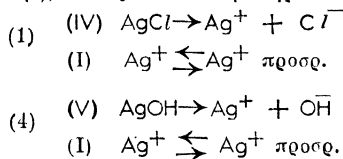
$$K_{10} = 2,70 \cdot 10^8 \quad K_{20} = 2,88 \cdot 10^4$$

$$K_{40} = 1,01 \cdot 10^4 \quad K_{30} = 1,37 \cdot 10^8$$

Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν ταχύτητος K_{20} , K_{30} τῶν ἀντιδράσεων (2) καὶ (3) εἶναι ὄντως τάξεως μικροτέρας τῆς τῶν 10^{11} , ὡς ἀνεμένετο, ἐκ τοῦ ὅτι ὅλαι αἱ συγκρούσεις τῶν ἰόντων δὲν ὀδηγοῦν εἰς σχηματισμὸν μωρίων.

Έξ ἄλλου, αἱ μικραὶ τιμαὶ τῶν K_{10} , K_{40} τῶν (1) καὶ (4) ὡς πρὸς τὰς τῆς τάξεως τῶν 10^{11} (συχνότης δονήσεως τῶν ἰόντων εἰς τὸ πλέγμα) δικαιολογῶνται ἐκ τοῦ ὅτι καθε δόνησις δὲν εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ὀδηγῇ εἰς σχηματισμὸν ἰόντων, συγχρόνως δὲ δικαιολογῶν τὴν ὑπόθεσιν τῆς προσροφήσεως τῶν Ag^+ τῶν προσερχομένων ἐκ

των (1) και (4), αίτινες ούτω συμπληρούνται ως εξής :



Ἐξ ὧν τῶν ἀντιδράσεων βραδύτερα καὶ συνεπῶς ρυθμιζοῦσα τὴν ταχύτητα τῆς ὅλης ἀντιδράσεως εἶναι ἡ (IV).

Συμπεράσματα.

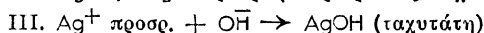
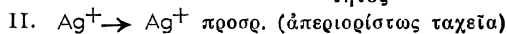
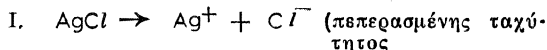
α) Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ αὐξάνει.

β) Αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως τοῦ NaOH, ἡ ταχύτης αὐξάνει.

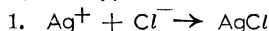
γ) Αὐξανομένης τῆς ἐπιφανείας προσβολῆς, ἡ ταχύτης αὐξάνει.

δ) Ἡ ἀντίδρασις δὲν τελεῖται 100 %, ἀλλὰ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία, τὸ σημεῖον τῆς ὁποίας μετατίθεται πρὸς τὸ AgOH αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἢ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ NaOH.

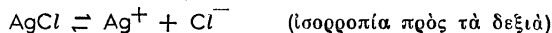
ε) Βάσει τῶν ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως καὶ τῶν σταθερῶν ταχύτητος, προκύπτει ὁ κάτωθι μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως :



Συγχρόνως, λόγω τῆς πιστοποιηθείσης τελικῆς ἰσορροπίας θὰ συμβαίνουν καὶ τὰ εξής :



*Ὡστε τελικῶς :



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1*. Kolloid Zeitschrift Band 104, Heft I (1943). Kinetik der Agfällung, Von G. M. S. SCHWAB und SCHWAB—AGALLIDIS.
- 2*. Landolt — Börnstein, Physikalischen Tabellen.
- 3*. Θ. Ν. Σκοῦλι κ ἰδη : «Ἡ δομὴ τῶν ἀτόμων καὶ τῶν μορίων—Φωτοχημεία», κατὰ τὰς παραδόσεις τοῦ Καθηγητοῦ Γ. Σβάμπ, 1952.
- 4*. Landolt — Börnstein, Physikalischen Tabellen. Prutton and Maron, «Physical Chemistry». Eggert et Hock, «Traité de Chimie Physique». Glasstone «Physical Chemistry».

ΚΤΙΡΙΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΑΙΜΟΔΟΣΙΑΣ

(Τ Ρ Α Π Ε Ζ Ω Ν Α Ι Μ Α Τ Ο Σ)

ὑπό Ζ. ΤΖΑΡΤΖΑΝΟΥ, Ἀρχιτέκτονος, Ἐπιμ. ἐν τῷ Ἐθνικῷ Μετσοβίῳ Πολυτεχνεῖῳ
καὶ Δρος Μ. ΠΑΪΔΟΥΣΗ, Ἰατροῦ, Δ) τοῦ τοῦ Δευτέρου Κέντρου Αἰμοδοσίας
Ἰατρογυεῖου Κοιν. Προνόιας (Λαϊκῶς Νοσοκομείου)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αἱ ἐπιστημονικαὶ καὶ τεχνικαὶ πρόοδοι, αἱ ὁποῖαι ἐπραγματοποιήθησαν κατὰ τὴν τελευταίαν πεντηκονταετίαν, κατέστησαν τὴν μετάγγισιν τοῦ αἵματος ἀπαραίτητον θεραπευτικὸν μέσον διὰ πλείστας λειτουργικὰς καὶ παθολογικὰς καταστάσεις.

Διὰ τὴν ἀποδόσιν ἢ μετάγγισιν τὴν παρ' αὐτῆς ἀναμενομένην ὠφέλειαν, πρέπει νὰ τηρηθοῦν ὀρισμένοι βασικῆς σημασίας κανόνες, διὰ τὴν ὑπεύθυνον τήρησιν τῶν ὁποίων, ὡς ἀπεδείχθη ἐκ τῆς πράξεως, ἀπαιτεῖται ἐιδικῶς ὄργανωμένη ὑπηρεσία καὶ ἐξειδικημένον προσωπικόν. Ἡ διαπιστωσις αὕτη ἦτο ἀφετηρία τῆς ὁργανώσεως καὶ ἀναπτύξεως τῶν λεγομένων «Τραπεζῶν αἵματος», αἱ ὁποῖαι σήμερον θεωροῦνται ἀπὸ τὰ μεγαλύτερα ἰατρικὰ ἐπιτεύγματα τῶν τελευταίων ἐτῶν (1).

Ὁ θεσμὸς τῶν «Τραπεζῶν αἵματος», ἐπεκράτησεν ἀπὸ ἐτῶν εἰς τὴν Ἀμερικὴν, ἐπεξετάθη δὲ ἤδη εἰς τὴν Εὐρώπην.

Ὁ ὄρος «Τράπεζα αἵματος» (Blood Bank) χρησιμοποιεῖται ἐν Ἀμερικῇ ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι, ὅπως οἱ ὀμόνυμοι οἰκονομικοὶ ὄργανισμοί, οὗτω καὶ ἡ Τράπεζα αἵματος λειτουργεῖ βάσει καταθέσεων εἰς αἷμα. Πᾶσα ἀνάληψις αἵματος προϋποθέτει ἀντικατάστασιν τούτου, διὰ τὴν ἐξασφαλίσει τὴν σταθερὰ παρακαταθήκην.

Παρ' ἡμῶν ἐπρόταθη ἡ χρησιμοποίησις τοῦ ὄρου «Ταμεῖον Αἵματος» (Κ. Ἀλιβιζάτος, Ν. Σμπαρούνης), ἢ δὲ XVIIIῆς Διεθνῆς Συνδιάσκεψις τοῦ Ἐρυθροῦ Σταυροῦ (1952) ἀπεφάνισεν, ὅτι πρέπει νὰ προτιμηθοῦν οἱ ὄροι «ὑπηρεσία» ἢ «κέντρον» διὰ τὴν ὀνομασίαν τῶν ὁργανώσεων τῆς αἰμοδοσίας.

Ἀσχέτως τῆς διδομένης ὀνομασίας, εἰς τὴν τράπεζαν

(1) J.A.M.A. 149, 1952, σ. 1613

αἵματος ἀντιστοιχεῖ ἰατρικὸς ὄργανισμὸς σχεδιασμένος ὀρθολογιστικῶς, καταλλήλως ἐξοπλισμένος καὶ ὑπηρετούμενος ἀπὸ ἐιδικευμένον προσωπικόν, ὁ ὁποῖος σκοπὸν ἔχει τὴν συγκέντρωσιν τῶν εὐθυνῶν διὰ τὴν λήψιν, τὴν διατήρησιν καὶ τὴν διάθεσιν τοῦ αἵματος, ὅπως ἐπίσης καὶ διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς καθορισθείσης τεχνικῆς διὰ τὴν ἀνευκινδύνων μετάγγισιν.

Σήμερον αἱ τράπεζαι αἵματος εἶναι ἀνεξάρτητοι ὄργανισμοί, οἱ ὁποῖοι ἀναλαμβάνουν τὴν ἐξυπηρέτησιν μιᾶς περιοχῆς ἢ ἀποτελοῦν τμήματα ἐνὸς Νοσοκομείου ἢ Νοσοκομειακοῦ συγκροτήματος, ὑπάγονται δὲ εἰς τὸ Κράτος, εἰς τὸν Ἐρυθρὸν Σταυρὸν, ὅπου οὗτος ἔχει ἀνάλαβει τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ κρατικοῦ προγράμματος μεταγγίσεων, ἢ εἰς ἰδιωτικοὺς ὄργανισμοί.

Αἱ τράπεζαι αἵματος δὲν εἶναι τυποποιημένα στατικά ὄργανωσις, ἀλλὰ διαρκῶς τελειοποιοῦνται καὶ προσαρμόζονται πρὸς τὰς συνθήκας ἐκάστου τόπου, ὁ τρόπος δὲ τῆς λειτουργίας αὐτῶν καθορίζεται ἀπὸ τὰς ἀνάγκας τὰς ὁποίας πρέπει νὰ ἐξυπηρετησῶν καὶ ἀπὸ τὰς κοινωνικὰς καὶ οἰκονομικὰς συνθήκας τῆς περιοχῆς ὅπου εἶναι ἐγκατεστημένα (1).

Εἰς τὴν παρούσαν ἐργασίαν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν κτιριολογικὴν καὶ οἰκοδομικὴν μελέτην τῶν «τραπεζῶν αἵματος» καὶ γενικῶς τῶν ὑπηρεσιῶν ἢ κέντρων αἰμοδοσίας. Ἰδιαιτέρως θὰ ἐξετάσωμεν τὰς δυνατότητας, τὰς ὁποίας παρέχουν αἱ ἐν Ἑλλάδι συνθηκαί.

(1) Ἡ ἐπιτυχία τῶν «Τραπεζῶν Αἵματος» συντέλεσεν εἰς τὴν ἔθρυσιν «τραπεζῶν» ὀστέων, δερματος, ἀρτηριῶν, ὀφθαλμῶν, εἰς διαφόρους χώρας. Αἱ τράπεζαι αὗται δὲν θὰ ἀπασχολήσουν ἡμᾶς, διότι στηρίζονται ἐπὶ ἄλλων ὀργανικῶν βάσεων καὶ δὲν χρειάζονται μεγάλας ἐγκαταστάσεις καὶ χώρους, ὅπως αἱ ὁργανώσεις αἰμοδοσίας.