

ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ
ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΛΙΘΑΝΙΟΥ ΕΙΣ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΑ ΕΝΤΟΣ ΔΙΑΦΕΡΩΝ
ΔΙΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Ὑπὸ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ Γ. ΜΑΥΡΙΔΗ

Χημικοῦ - Βοηθοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς Χημείας
Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

Πρόλογος	Σελίς 213
--------------------	--------------

Γ Ε Ν Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

Είσαγωγή	215
Κινητική και Ισορροπία αντίθετων αντιδράσεων πρώτης τάξεως	220
΄Αμπερομετρική παρακολούθησις τῆς κινητικῆς ἀπλῶν ἀντιδράσεων	222
Εὗρεσις τῶν θερμοδυναμικῶν δεδομένων τῆς κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων βάσει τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius καὶ τῆς Θεωρίας τοῦ Eyring	227

Π Ε Ι Ρ Α Μ Α Τ Ι Κ Ο Ν Μ Ε Ρ Ο Σ

Χρησιμοποιηθεῖσαι οὐσίαι, συσκευαὶ καὶ πειραματικαὶ διατάξεις	231
Πειραματικὰ δεδομένα τῆς κινητικῆς κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ Νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτοῦ εἰς ὕδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικῶν»	233
Θερμοδυναμικὰ δεδομένα τῆς κινητικῆς κατὰ τὴν μετατροπὴν τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα τοῦ νιτροαιθανίου εἰς ὕδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικῶν»	241
΄Επίδρασις τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος ἐπὶ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτοῦ	244
Μελέτη τῆς κινητικῆς τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου ἐντὸς ὕδατομεθανολικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων διαφόρου περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην καὶ διαφόρου ἰονικῆς ἰσχύος	249
Μελέτη τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα εἰς ἀπόλυτον μεθανόλην καὶ παρουσίᾳ μικρῶν ποσοτήτων ὕδατος	253
Συμπεράσματα	261
Βιβλιογραφία	265

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός τῆς παρούσης διατριβῆς εἶναι ἡ διὰ τῆς ἀμπερομετρικῆς (πολαρομετρικῆς) μεθόδου συστηματικὴ μελέτη τῆς κινητικῆς τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τῶν μορίων τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀνω - ιόντα αὐτοῦ ἐντὸς διαφόρων ρυθμιστικῶν ὕδατικῶν καὶ ὕδατομεθανολικῶν διαλυμάτων καὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας (15°, 25° καὶ 35°C), ὥστε νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα σχετικὰ μὲ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ pH καὶ ἰδίως τῆς φύσεως τῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων, τῆς θερμοκρασίας, τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, καὶ τῆς ἰονικῆς ἰσχύος ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης.

Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ μὲ τὴν βοήθειαν τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius ὑπολογίζεται ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν ὡς ἄνω ἀντίδρασιν καὶ εὐρίσκονται τὰ θερμοδυναμικὰ δεδομένα τῆς κινητικῆς, ἴητοι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας, τῆς ἐνθαλπίας καὶ τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως ἐπὶ τῇ βάσει τῆς θεωρίας τοῦ Eyring, τοῦ ἐνεργοποιουμένου ἐνδιαμέσου συμπλόκου.

Ἐπίσης μελετᾶται ἀμπερομετρικῶς ἡ ἀποκατάστασις καὶ ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀνω - ιόντα ἐντὸς ἀπολύτου μεθανόλης καὶ παρουσία μικρῶν ποσοτήτων ὕδατος μὲ τὴν προσθήκην διαφόρων δεκτῶν πρωτονίων.

Μὲ τὴν δημοσίευσιν τῆς παρούσης διατριβῆς θὰ ἐπεθύμουν νὰ ἐκφράσω καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως αὐτῆς τὰς εὐχαριστίας μου εἰς τὸν Διευθυντὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς Χημείας Καθηγητὴν κ. Α. Καπᾶτον καὶ εἰς τὸν Ἐντεταλμένον Ὑφηγητὴν τῆς Ἔδρας κ. Δ. Γιαννακουδάκη διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς παρούσης διατριβῆς καὶ διὰ τὴν πολύτιμον καθοδήγησιν καὶ συμπαράστασίν των καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τῆς εἰς τὸ Ἐργαστήριον Φυσικῆς Χημείας ἐνασχολήσεώς μου.

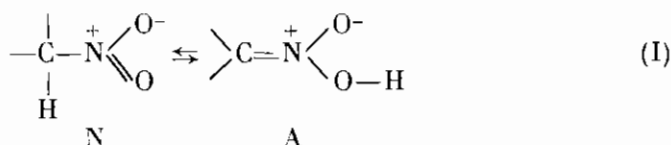
Ἐργαστήριο Φυσικῆς Χημείας
Ἰούλιος 1968

Π. Γ. ΜΑΥΡΙΑΔΗΣ

ΓΕΝΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστόν ὅτι αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς νιτροενώσεις ὑπάρχουν εἰς δύο μορφάς, αἱ ὁποῖαι εὐρίσκονται μεταξύ των εἰς ἰσορροπία. Αἱ δύο αὐταὶ μοριακαὶ μορφαὶ διαφέρουν μεταξύ των μόνον ὡς πρὸς τὴν θέσιν ἑνὸς πρωτονίου καὶ μεταπίπτουν ἢ μία εἰς τὴν ἄλλην διὰ μεταφορᾶς τοῦ πρωτονίου αὐτοῦ. Πρόκειται δηλαδὴ γενικῶς περὶ μιᾶς ἰσορροπίας τοῦ κατωτέρω σχήματος ἀντιδράσεως ταυτομερείας.



Ἡ μορφή N καλεῖται γενικῶς νιτρο - μορφή καὶ ἡ μορφή A (θεωρουμένη ὡς πλέον ὀξινος), ἄκυ - μορφή.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀλειφατικῶν νιτροενώσεων, εἰς καθαρὰν κατάστασιν, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εὐρίσκεται σχεδὸν πλήρως μετατοπισμένη πρὸς τὸ μέρος τῆς νιτρο - μορφῆς. Ἡ μετατόπισις αὐτὴ τῆς ἰσορροπίας δικαιολογεῖται ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ φαινομένου τοῦ συντονισμοῦ. Ἡ διὰ συντονισμοῦ σταθεροποιήσις τῆς νιτροομάδος εἶναι ἐκδηλὸς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς νιτρο - μορφῆς, ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται ἀπὸ μεγαλύτερον πλῆθος ἰσοδυνάμων δομῶν συντονισμοῦ ἔναντι τῆς ἄκυ - μορφῆς.

Εἰς κατάστασιν ὅμως διαλύσεως ἡ ἰσορροπία ἀλλάσσει θέσιν, ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς καὶ τῆς χημικῆς συστάσεως τοῦ διαλυτικοῦ μέσου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀραιῶν ὕδατικῶν διαλυμάτων αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς νιτροενώσεις ἀντιδρῶν μὲ ἀλκάλια μὲ μίαν σχετικῶς μικρὰν ταχύτητα καὶ δίδουν πλήρως ἰονιζομένας ἐνώσεις.

Ὁ ἰονισμὸς αὐτὸς τῶν νιτροενώσεων εἰς ὕδατικά διαλύματα ἀποδίδεται, συμφώνως πρὸς τὰς ἀπόψεις τῶν Turnbull καὶ Maron¹, εἰς τὸ φαινόμενον τῆς πρωτολύσεως, τὸ ὁποῖον παρέχεται διὰ τῆς κατωτέρω πρωτολυτικῆς ἀντιδράσεως ἰσορροπίας:

Ούτω λοιπόν διά την ισορροπίαν μεταξύ τῆς νιτρο - μορφῆς καὶ τῶν ἄκυ-
 ιόντων θὰ πρέπει νὰ ἔχωμεν:

$$K_N = \frac{[\text{Ἀκυ-ιόν}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Νιτρο-μορφῆ}]} \quad (1)$$

ἐνῶ διά την ισορροπίαν τῆς ἄκυ - μορφῆς καὶ τῶν ἄκυ - ιόντων,

$$K_{\text{Ἀκυ}} = \frac{[\text{Ἀκυ-ιόν}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ἀκυ-μορφῆ}]} \quad (2)$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν σχέσεων (1) καὶ (2) λαμβάνεται ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας τῆς ταυτομερείας, K_T , ἡ ὁποία δίδει τὸν λόγον τῆς συγκεντρώσεως τῆς ἄκυ - μορφῆς πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῆς νιτρο - μορφῆς:

$$K_T = \frac{K_N}{K_{\text{Ἀκυ}}} = \frac{[\text{Ἀκυ-μορφῆ}]}{[\text{Νιτρο-μορφῆ}]} \quad (3)$$

Ὁ Junell⁴ ὥρισεν ὡς φαινομένην σταθερὰν ἰσορροπίας τοῦ ἰονισμοῦ τὴν K' , παρεχομένην ὑπὸ τῆς κατωτέρω σχέσεως:

$$K' = \frac{[\text{Ἀκυ-ιόν}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ἀκυ-μορφῆ} + \text{Νιτρο-μορφῆ}]} \quad (4)$$

καὶ προσδιώρισεν αὐτὴν διὰ τῆς πεχαμετρικῆς μεθόδου εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτροαιθανίου, παρουσίᾳ μεγάλης συγκεντρώσεως βορικῶν καὶ φωσφορικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων, εὐρῶν αὐτὴν ἴσην πρὸς $2,7 \cdot 10^{-9}$ εἰς τοὺς 0°C.

Ὁ Maron καὶ οἱ συνεργάται του^{1,5} ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ἄκυ - μορφῆ εὐρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας - καὶ εἰς τὰ ὕδατικά ἀκόμη διαλύματα - εἰς πολὺ μικροτέραν ποσότητα ἀπὸ ὅ,τι ἡ νιτρο - μορφῆ, ὥστε ἡ συγκέντρωσις αὐτῆς νὰ δύναται νὰ παραλειφθῇ ἔναντι τῆς τοιαύτης τῆς νιτρο - μορφῆς. Συνεπῶς ἡ ὑπὸ τοῦ Junell ὀριζομένη σταθερὰ K' συμπίπτει μὲ τὴν σταθερὰν K_N .

Οἱ Turnbull καὶ Maron¹ ἔλαβον διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς ὕδατικά διαλύματα καὶ εἰς τοὺς 25°C τὰς κάτωθι τιμὰς:

$$K_N = 3,5 \cdot 10^{-9} \quad , \quad K_{\text{Ἀκυ}} = 3,93 \cdot 10^{-5} \quad , \quad K_T = 8,91 \cdot 10^{-5}$$

Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν προκύπτει ὅτι ἡ ἄκυ - μορφῆ εἶναι πολὺ περισσότερον ἔξινος ἀπὸ ὅ,τι ἡ νιτρομορφῆ. Ἄρα εἰς ἀλκαλικά διαλύματα (pH>7) θὰ ἔχωμεν κυρίως ἰσορροπίαν μεταξύ τῆς νιτρο - μορφῆς καὶ τῶν ἄκυ - ιόντων. Εἰς pH 8,45, ἴσον πρὸς τὸν $-\log K_N$, δηλαδὴ ἴσον πρὸς τὸ pK_N , θὰ ἔχωμεν εἰς ὕδατικὸν διάλυμα (νιτροαιθανίου) πρακτικῶς 50% νιτρο - μορφῆν καὶ 50% ἄκυ - ιόντα, ἐλαχίστην δὲ ποσότητα ἄκυ - μορφῆς, τῆς ὁποίας τὸ $pK_{\text{Ἀκυ}}$ (=4,40) εἶναι πολὺ χαμηλότερον τοῦ θεωρηθέντος pH.

Ἡ ἕκτασις ἐπομένως τοῦ ἰονισμοῦ τῶν πρωτοταγῶν καὶ δευτεροταγῶν

νιτροενώσεων εις τὰ ἀλκαλικά ὑδατικά διαλύματα καθορίζεται ὑπὸ τῶν τιμῶν τοῦ pK_N αὐτῶν.

Εἰς ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μικτῶν διαλυτικῶν μέσων ἐπὶ τοῦ ἰονισμοῦ τῶν νιτροπαραφινῶν, τῶν χαρακτηριζομένων ὡς ψευδοξέων, ἀπεδείχθη ὅτι αὕτη εἶναι ἐντελῶς παρ-ομοία πρὸς ἐκείνην τῆς περιπτώσεως τῶν καρβοξυλικῶν ὀξέων, δηλαδὴ ἡ ἐξάρτησις τοῦ pK_N ἐκ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς ἀκολουθεῖ τὴν θεωρίαν τοῦ Born⁶.

Συνεπῶς ἀπὸ ἀπόψεως ἰσορροπίας ἰονισμοῦ αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτερο-ταγεῖς νιτροπαραφίναι ἀκολουθοῦν τὴν συμπεριφορὰν τῶν κανονικῶν ὀξέων. Ἡ ταχύτης ὅμως ἀποκαταστάσεως τῆς ἰσορροπίας εἶναι πολὺ μικροτέρα ἀπὸ ὅτι εἰς τὰ κανονικά ὀξέα.

Ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς ἐξουδετερώσεως τῶν νιτροενώσεων μὲ τὴν προσθήκην διαφόρων βάσεων εἰς μὴ ρυθμιστικά συστήματα εἰργάσθησαν ἐκτενῶς ὁ Pearson καὶ οἱ συνεργάται του⁷⁻¹⁰, καθὼς ἐπίσης καὶ ὁ Maron καὶ οἱ συν-εργάται του^{11,12} διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἀγωγιμομετρικῆς μεθόδου. Ἀ-πεδείχθη ὅτι πράγματι ἡ ταχύτης τῆς ἐξουδετερώσεως αὐξάνεται μὲ τὴν βασικότητα τῆς χρησιμοποιουμένης βάσεως.

Ἐπίσης ἐπὶ τῆς κινητικῆς τῆς ταυτομερειώσεως τῶν νιτροπαραφινῶν καὶ ἰδίως ἐπὶ τοῦ μηχανισμοῦ αὐτῆς εἰργάσθησαν ἐκτενῶς ὁ Mairanowski καὶ οἱ συνεργάται του¹³⁻¹⁸ διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς καὶ πολαρογραφικῆς μεθόδου, ὡς καὶ διὰ φασματοφωτομετρικῶν μεθόδων.

Ἐνῶ λοιπὸν ἐπὶ τῆς κινητικῆς τῆς ἐξουδετερώσεως καὶ τῆς κινητικῆς τῆς ταυτομερείας ἔχουν δημοσιευθῆ ἄρκεται ἐργασίαι, ὀλίγα μόνον δεδομένα ὑπάρχουν εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἐπὶ τῆς κινητικῆς τῆς μετατροπῆς τῶν νι-τροενώσεων εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτῶν εἰς ρυθμιστικά συστήματα^{6,19-21}.

Διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς κινητικῆς τῆς μετατροπῆς τῆς νιτρο - μορ-φῆς εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα εἰς ρυθμιστικά συστήματα προσφέρεται ἡ μέθοδος με-τρῆσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν νιτροενώσεων εἰς τὸ σταγονικὸν ἤλεκτρόδιον τοῦ ὑδραργύρου, δεδομένου ὅτι τὰ ἄκυ - ἰόντα εἶναι ἠλεκτροχημικῶς ἀδρανῆ^{6,19-21}.

Πρῶτοι οἱ De Vries καὶ Iwett²² εἶχον παρατηρήσει ὅτι ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῶν ἀπλῶν νιτροπαραφινῶν εἰς τὸ σταγονικὸν ἤλεκτρόδιον εἶναι γραμμικὴ ἐξάρτησις τῆς συγκεντρώσεως, ὅταν ὡς φέρων ἤλεκτρολύτης χρησιμοποιῆται H_2SO_4 0,05 N, ἐνῶ παύει νὰ εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις, ὅταν ὡς φέρων ἤλεκτρολύτης χρησιμοποιῆται Na_2SO_4 0,05 N. Τοῦτο ἀπεδόθη εἰς τὴν μερικὴν μετατροπὴν τῆς νιτρο - εἰς τὴν ἄκυ - μορφήν.

Ὁ Petri²³ διεπίστωσεν ὅτι τὸ ὀρικὸν ρεῦμα διαχύσεως τῶν ἀπλῶν νι-τροπαραφινῶν εἰς ἀλκαλικά διαλύματα ἐλαττοῦται κανονικῶς διὰ τῆς αὐξή-

σεως τοῦ pH λόγω τῆς μετατροπῆς τῆς νίτρο - εἰς ἄκυ - μορφῆν, ἡ ὁποία ἐθεωρήθη ὡς ἀδρανής.

Οἱ Miller, Arnold καὶ Astle²¹ στηριχθέντες ἐπὶ τοῦ γεγονότος αὐτοῦ ἐμελέτησαν τὴν κινητικὴν τῆς μετατροπῆς τῆς νίτρο - μορφῆς εἰς τὰ ἀλκαλικά ρυθμιστικὰ διαλύματα (NH₂CH₂COOH - NaCl - NaOH) παρουσίᾳ μικρᾶς ποσότητος μεθυλαλκοολικοῦ διαλύματος πρασίνου τῆς βρωμοκρεσόλης καὶ ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου καὶ εὔρον τὰς τιμὰς τῆς σταθερᾶς ταχύτητος εἰς ὠρισμένα pH (εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀλκαλικῶν διαλυμάτων τοῦ νιτροαιθανίου μόνον εἰς pH=8,9). Διὰ τῆς αὐτῆς μεθόδου ἐμελετήθη ἐν συνεχείᾳ ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ φαινυλονιτρομεθανίου καὶ τοῦ φαινυλονιτροκυκλοεξανίου¹⁹.

Ἐπίσης ἀπεδείχθη ὅτι αἱ πρωτοταγεῖς καὶ δευτεροταγεῖς νιτροενώσεις οὐδὲν δίδουν πολαρογραφικὸν κῦμα ὑπὸ τὰς συνθήεις συνθήκας πολαρογραφῆσεως εἰς ἰσχυρῶς ἀλκαλικά διαλύματα (pH>12). Εἰς τὰ διαλύματα αὐτὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ὅλη ἡ ποσότης τῆς νίτρο - μορφῆς μετατρέπη πρακτικῶς εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα. Εἰς ὀλιγώτερον ἀλκαλικά ρυθμιστικὰ διαλύματα ὑφίσταται θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία μεταξὺ τῆς νίτρο - μορφῆς καὶ τῶν ἄκυ - ἰόντων. Ἀντιστρόφως εἰς τὰ ἰσχυρῶς ὀξίνα διαλύματα (pH<2) ὑφίσταται εἰς τὸ διάλυμα πρακτικῶς μόνον ἡ νίτρο - μορφή. Συνεπῶς ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς pH=1 παρέχει μέτρον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως.

Εἰς τὰ ἀλκαλικά ρυθμιστικὰ διαλύματα pH>7 ἡ ἐκάστοτε τιμὴ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως δίδει τὸ μέτρον τῆς συγκεντρώσεως τῆς νίτρο - μορφῆς καὶ ἡ διαφορά τῆς τιμῆς αὐτῆς ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος εἰς pH=1 δίδει τὸ μέτρον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἄκυ - ἰόντων. Οὕτως, εἶναι δυνατόν ἐκ τῆς μετρήσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα νὰ παρακολουθήσωμεν τὴν κινητικὴν τῆς μετατροπῆς.

Εἶναι φυσικὸν ὅτι, ἐφ' ὅσον ἡ μετατροπὴ γίνεται εἰς ἀλκαλικά ρυθμιστικὰ διαλύματα, εἰς τὰ ὁποῖα ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλίωντων παραμένει σταθερά, ἡ κινητικὴ τῆς μετατροπῆς τῆς νίτρο - μορφῆς εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα ἀκολουθεῖ τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀντιθέτων ἀντιδράσεων πρῶτης τάξεως. Πρόκειται δηλαδὴ περὶ μιᾶς ψευδομονομοριακῆς ἀντιδράσεως, ἡ ὁποία βραδέως πρὸς τὴν κατάστασιν τῆς ἰσορροπίας.

Τὴν παραδοχὴν αὐτὴν ἐδέχθησαν οἱ Miller, Arnold καὶ Astle²¹ καὶ ἀπέδειξαν ὅτι πράγματι τὰ ἀνωτέρω ἰσχύουν εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μετατροπῆς τῶν νιτροαλκανίων εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτῶν. Αἱ ληφθεῖσαι ὅμως τιμαὶ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς διέφερον ἐκ τῶν ὑφ' ἡμῶν εὑρεθεισῶν τιμῶν εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τοὺς 25°C. Ἡ ἀσυμφωνία αὕτη ἀπεδόθη εἰς τὴν διάφορον φύσιν τοῦ χρησιμοποιηθέντος ρυθμιστικοῦ συστήματος. Ὡς ἐλέχθη, οἱ ὡς ἄνω ἐρευνηταὶ ἐχρησιμοποίησαν ὡς ρυθμιστικὰ συστήματα, διαλύματα γλυ-

κίνης - χλωριούχου νατρίου - ύδροξειδίου του νατρίου, ἐνῶ ὑφ' ἡμῶν ἐχρησιμοποιήθησαν ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικών».

Τὸ γεγονός αὐτό, δηλαδή ἡ ἀσυμφωνία εἰς τὰς ὑπὸ τῶν Miller, Arnold καὶ Astle καὶ τὰς ὑφ' ἡμῶν εὑρεθείσας τιμὰς τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως, ἔδωσεν ἀφορμὴν εἰς τὴν πλέον συστηματικὴν μελέτην τοῦ ὅλου φαινομένου, ὥστε νὰ ἐξαχθοῦν γενικώτερα συμπεράσματα, ἀφορῶντα τὴν κινητικὴν τῆς μετατροπῆς τῶν νιτροπαραφινῶν εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα αὐτῶν.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν μελετᾶται συστηματικῶς ἡ ἐπίδρασις τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος καὶ τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τῆς νιτρο - μορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα αὐτοῦ, ὥστε νὰ ἐξαχθοῦν γενικὰ συμπεράσματα, σχετικὰ μὲ τὴν ἐνέργειαν καὶ τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας ἐνεργοποιήσεως. Ἀκόμη ἐξετάζεται κατὰ πόσον ἐπιδρᾷ ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου ἐπὶ τῆς κινητικῆς τῆς ὡς ἄνω ἀντιδράσεως. Τέλος μελετᾶται ἡ ἀποκατάστασις καὶ ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μεθανολικῶν διαλυμάτων νιτροαιθανίου κατὰ τὴν προσθήκην διαφόρων βάσεων.

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΑΝΤΙΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ

Ἐὰν ἡ μεταβολὴ ἐνὸς συστατικοῦ N πρὸς ἓν συστατικὸν A ἀντιστοιχῇ εἰς ἀντίθετον ἀντίδρασιν πρώτης τάξεως καὶ λαμβάνει χώραν εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν, τότε διὰ τὴν μετατροπὴν αὐτὴν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν τὴν δρᾶσιν:



ὅπου k καὶ k' εἶναι αἱ σταθεραὶ τῶν ταχυτήτων ἢ, ὅπως ἄλλως καλοῦνται, αἱ εἰδικαὶ ταχύτητες τῶν δύο ἀντιθέτων δράσεων.

Ἐὰν ἡ ἀρχικὴ συγκέντρωσις τοῦ N εἶναι a (mole/lit) καὶ τοῦ A εἶναι μηδὲν (διὰ t=0), τότε ἡ ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ A εἰς χρονικὴν στιγμὴν t θὰ εἶναι:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x \quad (5)$$

ὅπου x ἡ συγκέντρωσις τοῦ σχηματισθέντος συστατικοῦ A εἰς τὴν χρονικὴν στιγμὴν t.

Εἰς τὴν θέσιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας τῆς ἀντιθέτου αὐτῆς ἀν-

τιδράσεως ή καθαρά ταχύτης σχηματισμοῦ τοῦ προϊόντος θά εἶναι ἴση πρὸς τὸ μηδέν καὶ συνεπῶς θά ἰσχύη ή σχέσις:

$$k(a - x_{10.}) - k'x_{10.} = 0 \quad (6)$$

ὅπου $x_{10.}$ ή συγκέντρωσις τοῦ A καὶ $a - x_{10.}$ ή συγκέντρωσις τοῦ N εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας.

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$k' = \frac{k(a - x_{10.})}{x_{10.}} \quad (7)$$

Συνεπῶς ή σχέσις (5) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - \frac{k(a - x_{10.})x}{x_{10.}} \quad (8)$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{dx}{x_{10.} - x} = \frac{ka}{x_{10.}} dt \quad (9)$$

Δι' ολοκληρώσεως αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$-\ln(x_{10.} - x) = \frac{ka}{x_{10.}} t + C \quad (10)$$

(C=σταθερὰ τῆς ολοκληρώσεως)

Ἐπειδὴ διὰ $t=0$ εἶναι καὶ $x=0$, ἔπεται ὅτι:

$$C = -\ln x_{10.} \quad (11)$$

Συνεπῶς:

$$-\ln(x_{10.} - x) = \frac{ka}{x_{10.}} t - \ln x_{10.} \quad (12)$$

$$\ln \frac{x_{10.}}{x_{10.} - x} = \frac{kat}{x_{10.}} \quad (13)$$

$$\text{καὶ} \quad k = 2,303 \frac{x_{10.}}{at} \log \frac{x_{10.}}{x_{10.} - x} \quad (14)$$

Ἡ σχέσις αὐτὴ εἶναι γνωστὴ ὡς κινητικὴ ἐξίσωσις ἀντιθέτων ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως καὶ δίδει τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ $N \rightarrow A$.

Ἄρα γνωρίζοντες τὴν συγκέντρωσιν τοῦ A εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ($x_{10.}$) καὶ προσδιορίζοντες τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ (x) εἰς διαφόρους χρονικὰς στιγμὰς (t) λαμβάνομεν τὰς τιμὰς τῆς k καὶ ἐξ αὐτῶν τελικῶς τὴν μέσην τιμὴν αὐτῆς εἰς τὴν θερμοκρασίαν, εἰς τὴν ὁποίαν διεξάγεται ή θεωρηθεῖσα ἀντίδρασις. Κατόπιν δυνάμεθα ἐκ τῆς εὑρεθείσης τιμῆς τῆς k νὰ ὑπολογίσωμεν βάσει τῆς σχέσεως (7) καὶ τὴν εἰδικὴν ταχύτητα k' διὰ τὴν ἀντίθετον δρᾶσιν, ἥτοι διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ $A \rightarrow N$.

Ἐξ ἄλλου ἐκ τῆς σχέσεως (7) προκύπτει ὅτι:

$$\frac{k}{k'} = \frac{x_{\text{ισ.}}}{a - x_{\text{ισ.}}} \quad (15)$$

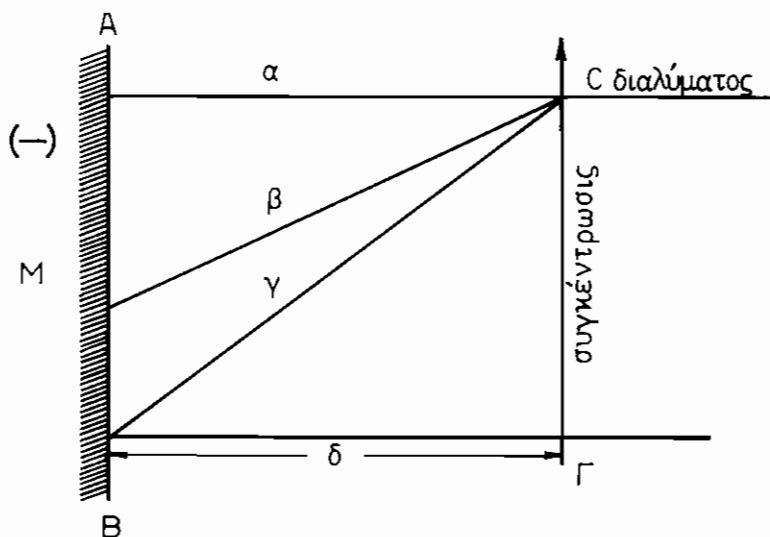
Ἐπειδὴ δέ, ὡς εἶδομεν, τὸ $x_{\text{ισ.}}$ παριστᾷ τὴν συγκέντρωσιν εἰς mole/lit τοῦ προϊόντος A καὶ ἡ διαφορά $a - x_{\text{ισ.}}$, τὴν συγκέντρωσιν εἰς mole/lit τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ N, ὁ λόγος τῶν δύο εἰδικῶν ταχυτήτων k καὶ k' δίδει τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας, K_c , τὴν ἀναφερομένην εἰς τὴν συγκέντρωσιν τῶν συστατικῶν τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τοῦ $N \rightleftharpoons A$,

$$\text{ἦτοι} \quad K_c = \frac{k}{k'} = \frac{(C_A)_{\text{ισ.}}}{(C_N)_{\text{ισ.}}} \quad (16)$$

Βλέπομεν λοιπὸν ὅτι, ἐφ' ὅσον γνωρίζομεν τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας, δυνάμεθα καὶ πάλιν ἐκ τῆς k νὰ εὑρωμεν τὴν k' τῆς θεωρηθείσης ἀντιδράσεως.

ΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΙΣ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΔΙΠΛΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Ἐστω AB ἡ ἐπιφάνεια ἐνὸς καθοδικοῦ ἠλεκτροδίου M καὶ BΓ ἡ στιβὰς διαχύσεως τῶν μορίων (ἢ ἰόντων) μιᾶς ἀναγομένης ἐπ' αὐτοῦ οὐσίας (σχῆμα 1).



Σχ. 1. Στιβὰς διαχύσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν μιᾶς οὐσίας εἰς καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον.

Ὅταν τὸ δυναμικὸν τοῦ καθοδικοῦ ἠλεκτροδίου εἶναι μικρότερον τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς τῆς μελετωμένης οὐσίας, οὐδεμία συμβαίνει ἀναγωγὴ

τῶν μορίων (ἢ ἰόντων) καὶ ἡ συγκέντρωσις ἀκόμη καὶ ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως παραμένει σταθερὰ (εὐθεῖα α). Ὄταν τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου ὑπερβῇ κατὰ τι τὸ δυναμικὸν ἀναγωγῆς, τότε μέρος τῶν μορίων τῆς οὐσίας ἀνάγεται ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἠλεκτροδίου, ὅποτε παρατηρεῖται πτώσις τῆς συγκεντρώσεως ἐντὸς τῆς στιβάδος διαχύσεως (π.χ. εὐθεῖα β), πρᾶγμα τὸ ὁποῖον συνεπάγεται ὀρισμένην ταχύτητα διαχύσεως τῶν μορίων ἐκ τοῦ διαλύματος πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν. Τέλος, ὅταν τὸ δυναμικὸν τῆς καθόδου ὑπερβῇ κατὰ πολὺ τὸ δυναμικὸν τῆς ἀναγωγῆς, τότε ἡ συγκέντρωσις τῶν μορίων τῆς μελετωμένης οὐσίας ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου καθίσταται ἀνά πᾶσαν χρονικὴν στιγμὴν μηδενικὴ - λόγω ταχυτάτης ἀναγωγῆς τῶν μορίων αὐτῆς - καὶ οὕτως ἡ ταχύτης διαχύσεως τῶν μορίων λαμβάνει τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμὴν, ἀντιστοιχοῦσαν εἰς πῶσιν συγκεντρώσεως ἴσην πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος.

Συνεπῶς τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὴν διάχυσιν τῶν ἀναγομένων μορίων (ἢ ἰόντων), θὰ λάβῃ εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν τὴν μεγίστην αὐτοῦ τιμὴν, ἥτοι θὰ ἔχωμεν τότε τὸ καλούμενον ὁ ρ ε κ ὶ ν ρ ε ὕ μ α δ ι α χ ὕ σ ε ω ς, τὸ παριστάμενον διὰ τοῦ συμβόλου i_d .

Διὰ τὴν ταχύτητα λοιπὸν διαχύσεως εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ ἔχωμεν, συμφώνως πρὸς τὸν πρῶτον νόμον τοῦ Fick, τὴν σχέσιν:

$$\frac{dN}{dt} = DS \frac{C}{\delta} \quad (17)$$

ὅπου $\frac{dN}{dt}$ ὁ ἀριθμὸς τῶν διαχεομένων γραμμομορίων εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου, D ὁ συντελεστὴς διαχύσεως, C ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἰς mole/ml, δ τὸ πάχος τῆς στιβάδος διαχύσεως καὶ S ἡ ἐνεργὸς ἐπιφάνεια τοῦ ἠλεκτροδίου.

Τὸ ρεῦμα τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἀναγομένην ποσότητα $\frac{dN}{dt}$, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Faraday, θὰ εἶναι:

$$i_d = nF \frac{dN}{dt} \quad (18)$$

ὅπου n εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων, τὰ ὁποῖα προσλαμβάνει ἕκαστον μόριον ἢ ἰὸν τῆς ἀναγομένης οὐσίας καὶ F ἡ σταθερὰ τοῦ Faraday.

Συνεπῶς:

$$i_d = nFDS \frac{C}{\delta} \quad (19)$$

Ἐὰν ἡ συγκέντρωσις ἐκφρασθῇ εἰς mole/lit, τότε ἡ σχέσις αὐτὴ λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$i_d = nFDS \frac{C}{1000\delta} \quad (20)$$

Ἡ ὡς ἄνω σχέσις ἰσχύει δι' οἰονδήποτε στερεόν καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον ἐνεργοῦ ἐπιφανείας S.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως τῆς χρησιμοποίησεως ὡς καθόδου τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ὑδραργύρου εὑρέθη ὑπὸ τοῦ Πκονις²⁴ ὅτι ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν μιᾶς οὐσίας δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως²⁵:

$$i_d = 60,7 \text{ nm}^{2/3} D^{1/2} C t_0^{-1/6} \quad (21)$$

ὅπου i_d παριστᾷ τὴν ἔντασιν τοῦ ρεύματος εἰς Ampère, n τὸν ἀριθμὸν τῶν προσλαμβανομένων ἀνά μόριον (ἢ ἰόν) ἠλεκτρονίων, m τὴν μάζαν τοῦ ἐκρέοντος ὑδραργύρου ἀνά sec, D τὸν συντελεστὴν διαχύσεως τῶν μορίων (ἢ ἰόντων) εἰς $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, C τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀναγομένων μορίων εἰς mole/lit καὶ t_0 τὸν χρόνον σχηματισμοῦ τῶν σταγόνων εἰς sec.

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς βλέπομεν ὅτι ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως κατὰ τὴν ἀναγωγὴν μιᾶς ὀρισμένης οὐσίας εἰς ὀρισμένον διαλυτικὸν μέσον εἶναι ἀνάλογος τῆς συγκεντρώσεως αὐτῆς εἰς τὸ διάλυμα, ἦτοι:

$$C = \lambda i_d \quad (22)$$

$$\lambda = \frac{1}{60,7 \text{ nm}^{2/3} D^{1/2} t_0^{1/6}}$$

Ἐὰν λοιπὸν θεωρήσωμεν μίαν οὐσίαν N, ἡ ὁποία μετατρέπεται ἐντὸς ὀρισμένου διαλυτικοῦ μέσου εἰς τὸ προϊόν A, καὶ ὅτι ἡ μετατροπὴ αὐτὴ ἀκολουθεῖ τὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως καὶ δεχθῶμεν ἀκόμη ὅτι μόνον ἡ οὐσία N ἀνάγεται εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον, ὅχι ὅμως καὶ τὸ προϊόν αὐτῆς, τότε εἶναι δυνατὸν νὰ παρακολουθήσωμεν ἐπὶ τῇ βᾶσει τῶν ἐκάστοτε τιμῶν τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τῆς N τὴν κινητικὴν τῆς μετατροπῆς αὐτῆς.

Ἡ κινητικὴ μελέτη τῆς μετατροπῆς (θεωρουμένης ὅτι τελεῖται μονοπλεύρως) $N \rightarrow A$ δίδει τελικῶς τὴν σχέσιν^{42a}:

$$(C_N)_t = (C_N)_0 e^{-kt} \quad (23)$$

ὅπου $(C_N)_t$ παριστᾷ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ N εἰς χρόνον t , καὶ $(C_N)_0$ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ N εἰς χρόνον 0.

Ἐὰν εἰς τὴν σχέσιν αὐτὴν, ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως, θέσωμεν τὰς τιμὰς τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως ($i_d = C/\lambda$, σχέσις 22), θὰ ἔχωμεν:

$$(i_d)_t = (i_d)_0 e^{-kt} \quad (24)$$

Ἐπομένως ἡ παρακολούθησις τοῦ ρεύματος διαχύσεως δίδει συγχρόνως τὴν πορείαν τῆς θεωρηθείσης ἀπλῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῆς ἀνωτέρω σχέσεως λαμβάνομεν:

$$\log(i_d)_t = \log(i_d)_0 - \frac{k}{2,303} t \quad (25)$$

Δηλαδή ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ χρόνου, ἢ δὲ εὐθεῖα, τῆς ὁποίας ἐξίσωσις εἶναι ἡ (25), ἔχει συντελεστὴν διευθύνσεως ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν t

$$-\frac{k}{2,303}.$$

Συνεπῶς ἐκ τῆς γραφικῆς παραστάσεως $\log(i_d)_t - t$ δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὴν εἰδικὴν ταχύτητα k τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐὰν τώρα θεωρήσωμεν ὅτι τὸ προϊόν εἶναι ἠλεκτροχημικῶς ἐνεργὸν (δηλαδή ὅτι ἀνάγεται εἰς τὸ καθοδικὸν ἠλεκτρόδιον) καὶ ὅτι τὸ ἀντιδρῶν συστατικὸν εἶναι ἀνεργὸν (δὲν ἀνάγεται εἰς τὴν κάθοδον), τότε θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις:

$$\log[(i_d)_{\text{τελ.}} - (i_d)_t] = \log(i_d)_{\text{τελ.}} - \frac{k}{2,303} t \quad (26)$$

ὅπου $(i_d)_{\text{τελ.}}$ ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως.

Ἡ σχέσις αὕτη προκύπτει ἐκ τῆς σχέσεως (23) διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι ὡς μέτρον τῆς συγκεντρώσεως $(C_N)_t$ λαμβάνεται ἡ διαφορὰ $(i_d)_{\text{τελ.}} - (i_d)_t$ ὡς μέτρον δὲ τῆς $(C_N)_0$, τὸ $(i_d)_{\text{τελ.}}$.

Ἐὰν ὁμοῦς θεωρήσωμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις τελεῖται καὶ πρὸς τὰς δύο κατευθύνσεις, δηλαδή ὅτι αὕτη ὑπάγεται εἰς τὰς ἀντιθέτους ἀντιδράσεις πρώτης τάξεως (ἀντίδρασις V σελ. 220) καὶ ὅτι μόνον τὸ N εἶναι ἠλεκτροχημικῶς ἐνεργόν, τότε ἡ κινητικὴ ἐξίσωσις (14) λαμβάνει τελικῶς τὴν μορφήν:

$$k = 2,303 \frac{(i_d)_0 - (i_d)_{i_0}}{(i_d)_0 t} \log \frac{(i_d)_0 - (i_d)_{i_0}}{(i_d)_t - (i_d)_{i_0}} \quad (27)$$

Πράγματι, ἡ σχέσις αὕτη προκύπτει ἐκ τῆς (14), ἐὰν ὡς μέτρον τῆς συγκεντρώσεως a ληφθῇ ἡ ἀρχικὴ τιμὴ $(i_d)_0$, τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως, ὡς μέτρον τῆς x_{i_0} , ἡ διαφορὰ $(i_d)_0 - (i_d)_{i_0}$ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν τιμὴν, καὶ ὡς μέτρον τῆς x , ἡ διαφορὰ $(i_d)_0 - (i_d)_t$ τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος εἰς χρόνον t ἀπὸ τὴν ἀρχικὴν τιμὴν, ὁπότε θὰ ἔχωμεν:

$$a = (C_N)_0 = \lambda(i_d)_0 \quad (28)$$

$$x_{i_0} = (C_A)_{i_0} = [(C_N)_0 - (C_N)_{i_0}] = \lambda[(i_d)_0 - (i_d)_{i_0}] \quad (29)$$

$$x_t = (C_A)_t = [(C_N)_0 - (C_N)_t] = \lambda[(i_d)_0 - (i_d)_t] \quad (30)$$

Οὕτως ἡ σχέσις (14) γίνεταί:

$$k = 2,303 \frac{(C_N)_0 - (C_N)_{i_0}}{(C_N)_0 t} \log \frac{(C_N)_0 - (C_N)_{i_0}}{[(C_N)_0 - (C_N)_{i_0}] - [(C_N)_0 - (C_N)_t]} \quad (31)$$

Ἐξ αὐτῆς δι' ἀντικαταστάσεως τῶν $(C_N)_0$, $(C_N)_{i_0}$ καὶ $(C_N)_t$ διὰ τῶν ἴσων των (σχέσεις 28, 29, 30) λαμβάνομεν τὴν σχέσιν:

$$k = 2,303 \frac{\lambda[(i_d)_o - (i_d)_{is.}]}{\lambda(i_d)_o t} \log \frac{\lambda[(i_d)_o - (i_d)_{is.}]}{\lambda[(i_d)_t - (i_d)_{is.}]} \quad (32)$$

εκ τῆς ὁποίας προκύπτει τελικῶς ἡ σχέσις (27).

Βάσει τῆς σχέσεως (27) δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν, διὰ μετρήσεως τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς διάφορα χρονικά διαστήματα, τὴν εἰδικὴν ταχύτητα μιᾶς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως διὰ τὴν μετατροπὴν κατὰ τὴν φορὰν $N \rightarrow A$, ὡς τοῦτο γίνεται εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν τῆς μετατροπῆς τῆς νιτρο - μορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα αὐτοῦ.

Εἰς μίαν διμοριακὴν ἀντίδρασιν δευτέρας τάξεως τῆς μορφῆς



εἰς τὴν ὁποίαν ἐν ἐκ τῶν ἀντιδρώντων συστατικῶν εἶναι ἠλεκτροχημικῶς ἐνεργόν, π.χ. τὸ N , καὶ ἡ ὁποία θεωρεῖται ὅτι βαίνει ποσοτικῶς πρὸς τὰ δεξιὰ, θὰ ἰσχύῃ ἡ σχέσις:

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{(i_d)_o - (i_d)_t}{(i_d)_t} \quad (33)$$

ὑπὸ τὴν προυπόθεσιν ὅτι ἔχομεν $(C_N)_o = (C_M)_o = a$ καὶ $(C_P)_o = 0$.

Ἡ σχέσις (33) προκύπτει ἐκ τῆς κινητικῆς ἐξισώσεως τῶν ἀντιδράσεων δευτέρας τάξεως

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a - x} \quad (34)$$

ἐὰν τεθῇ $a = \lambda(i_d)_o$ καὶ $x = \lambda[(i_d)_o - (i_d)_t]$.

Τέλος ὅταν ἡ ἀντίδρασις εἶναι δευτέρας τάξεως, ἀλλὰ μόνον τὸ προϊὸν αὐτῆς εἶναι ἠλεκτροχημικῶς ἐνεργόν, τότε, καὶ πάλιν διὰ $(C_N)_o = (C_M)_o = a$ καὶ $(C_P)_o = 0$, θὰ ἔχωμεν:

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{(i_d)_t}{(i_d)_{\infty} - (i_d)_t} \quad (35)$$

διότι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ εἶναι $x = \lambda(i_d)_t$ καὶ $a - x = \lambda[(i_d)_{\infty} - (i_d)_t]$.

Εἰς ὅλας τὰς ἀνωτέρω ἐξετασθείσας περιπτώσεις δύναται νὰ χρησιμοποιοθῇ εὐκόλως ἡ τεχνικὴ τῆς ἀμπερομετρικῆς μεθόδου διὰ τὴν παρακολούθησιν τῆς κινητικῆς τῶν ἀντιδράσεων²⁶. Αὕτη ἔχει ἤδη χρησιμοποιηθῆ λίαν ἐπιτυχῶς εἰς διαφόρους περιπτώσεις ἀντιδράσεων τῆς ὀργανικῆς²⁷⁻³⁰ καὶ τῆς ἀνοργάνου χημείας³¹⁻³⁶ καθὼς ἐπίσης καὶ τῆς βιοχημείας^{37,38,39}.

ΕΥΡΕΣΙΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ
ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΒΑΣΕΙ ΤΗΣ ΕΙΣΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ARRHENIUS
ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΟΥ EYRING

Ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως εἶναι γεγονός γνωστὸν ἀπὸ παλαιότητας ἐποχῆς. Πολὺ ἔνωρις εἶχε διατυπωθῆ ὁ γνωστὸς ἐμπειρικὸς κανὼν ὅτι «ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως διπλασιάζεται περίπου δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας κατὰ 10°C».

Κατὰ τὸ 1889 ὁ S. Arrhenius εὔρεν ὅτι ἡ ταχύτης μιᾶς ἀντιδράσεως εἶναι ἐκθετικὴ συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad \left(k = PZe^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \quad (36)$$

ὅπου k ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως,
 A ὁ συντελεστὴς Arrhenius (ἢ παράγων συχνότητος, PZ),
 E_a ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως,
 R ἡ παγκοσμία σταθερὰ τῶν ἀερίων,
 T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία.

Ἡ σχέσις αὕτη εἶναι γνωστὴ ὡς ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius. Ἡ E_a δίδει τὴν ἐπὶ πλέον ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ προσλάβουν τὰ μόρια (ἀνὰ μο-
le) διὰ νὰ καταστοῦν ἱκανὰ πρὸς ἀντίδρασιν.

Ἡ ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius διὰ λογαριθμώσεως δίδει:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (37)$$

καὶ
$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (38)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς βλέπομεν ὅτι ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς ταχύ-
τητος ἀντιδράσεως εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἀπολύ-
του θερμοκρασίας, ἡ δὲ εὐθεῖα τὴν ὁποίαν παριστᾷ ἡ (38) ἔχει συντελεστὴν
διευθύνσεως ὡς πρὸς τὸν ἄξονα $\frac{1}{T}$ $\lambda = -\frac{E_a}{2,303R}$.

Ἐκ τοῦ συντελεστοῦ διευθύνσεως λ τῆς εὐθείας δυνάμεθα νὰ εὔρωμεν
τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως.

$$E_a = -2,303R\lambda \quad (39)$$

Ἐὰν παραγωγίσωμεν τὴν σχέσιν (37) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν λαμ-
βάνομεν:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (40)$$

Ἡ σχέσις αὕτη καλεῖται διαφορικὴ ἐξίσωσις τοῦ Arrhenius.

Αυτή ολοκληρωμένη μεταξύ όριων θερμοκρασιών T_1 και T_2 , δίδει:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left[\left(-\frac{1}{T_2} \right) - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (41)$$

και
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (42)$$

Έκ τῆς σχέσεως αὐτῆς δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὴν ἐνέργειαν ἐνεργοποιήσεως ἐκ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς ταχύτητος ἀντιδράσεως εἰς δύο θερμοκρασίας.

Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τοῦ Eyring⁴⁰ δεχόμεθα ὅτι, κατὰ μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν σχηματίζεται ἐνδιαμέσως ἐν ἐνεργοποιημένον σύμπλοκον, ἐκ τοῦ ὁποίου ἐν συνεχείᾳ προέρχεται τὸ προϊόν ἢ τὰ προϊόντα τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ ἐνεργοποιημένον αὐτὸ σύμπλοκον θεωρεῖται ὡς ἐν μόνον μεταβατικῆς μόνον «ὕπάρξεως», ὁ σχηματισμὸς τοῦ ὁποίου γίνεται δεκτὸς καὶ εἰς τὰς ἀπλᾶς περιπτώσεις τῶν μονομοριακῶν ἀντιδράσεων.

Ὁ Eyring δέχεται ἀκόμη ὅτι μεταξὺ τοῦ ἐνεργοποιημένου συμπλόκου καὶ τοῦ ἀντιδρώντος συστατικοῦ ὑφίσταται θερμοδυναμικὴ ἰσορροπία. Ἡτοι:

Ἀντιδρῶν \rightleftharpoons Ἐνεργοποιημένον σύμπλοκον \rightarrow προϊόν.

Τὸ ἐνεργοποιημένον σύμπλοκον παρίσταται συνήθως διὰ τοῦ X^* .

Ἐπομένως διὰ τὴν ἀνωτέρω ἀπλῆν ἀντίδρασιν θὰ ἔχωμεν:



Ἡ σταθερὰ θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ἐνεργοποιημένου συμπλόκου καὶ ἀντιδρώντος συστατικοῦ παρίσταται διὰ τοῦ K^* . Δι' αὐτὴν, συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις:

$$K^* = \frac{[X^*]}{[A]} \quad (43)$$

ὅπου $[X^*]$ ἡ συγκέντρωσις ἐνεργοποιημένου συμπλόκου καὶ

$[A]$ ἡ συγκέντρωσις ἀντιδρώντος συστατικοῦ.

Ἐπομένως διὰ τὴν κανονικὴν μεταβολὴν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως ΔF^* , θὰ ἔχωμεν:

$$\Delta F^* = -RT \ln K^* \quad (44)$$

Μεταξὺ τῆς σταθερᾶς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας καὶ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς ὅλης ἀντιδράσεως $A \rightarrow B$ ὑφίσταται ἡ σχέσις⁴¹:

$$k = \frac{kT}{h} K^* \quad (45)$$

ὅπου k ἡ σταθερὰ τοῦ Boltzmann,

h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck.

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς, ἡ ὁποία εἶναι γνωστὴ ὡς σχέσις τοῦ Eyring,

βλέπομεν ότι, όσον μεγαλύτερα είναι ή σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας του ένεργοποιημένου συμπλόκου, τόσον μεγαλύτερα είναι ή ταχύτης τής δλης αντίδράσεως.

Έκ τής σχέσεως (44) λαμβάνομεν:

$$\ln K^* = - \frac{\Delta F^*}{RT} \quad (46)$$

και

$$K^* = e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (47)$$

Ούτως ή σχέσις του Eyring καθίσταται:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (48)$$

Έξ αὐτῆς βλέπομεν ότι, όσον μικροτέρα είναι ή μεταβολή τής ένεργείας ένεργοποιήσεως, τόσον μεγαλύτερα είναι ή σταθερά ταχύτητος αντίδράσεως, δι' ώρισμένην θερμοκρασίαν. Ἡ σχέσις αὐτῆ δίδει τήν άπόλυτον έξάρτησιν τής σταθερᾶς ταχύτητος αντίδράσεως έκ τής θερμοκρασίας. Ἐπίσης γνωρίζοντες τήν σταθεράν ταχύτητος αντίδράσεως εἰς ώρισμένην θερμοκρασίαν, δυνάμεθα νά εὔρωμεν τήν κανονικήν μεταβολήν τής έλευθεράς ένεργείας ένεργοποιήσεως, ΔF^* .

Ἐάν λογαριθμήσωμεν τήν σχέσιν του Eyring (45), θά έχωμεν:

$$\ln k = \ln \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^* \quad (49)$$

Έξ αὐτῆς λαμβάνομεν:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \quad (50)$$

Ἐπειδή τό $\frac{d \ln k}{dT}$, συμφώνως πρὸς τήν διαφορικήν έξίσωσιν του Arrhenius (40), ἰσοῦται πρὸς $\frac{E_a}{RT^2}$, θά έχωμεν:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \quad (51)$$

Έξ άλλου ή θερμοδυναμική έξίσωσις του van't Hoff εἰς τήν περίπτωση αὐτῆν θά έχη τήν μορφήν ^{42β} :

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \quad (52)$$

όπου ΔH^* ή μεταβολή ένθαλπίας ένεργοποιήσεως.

Ἄ συνδυασμός τῶν σχέσεων (51) και (52) δίδει:

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (53)$$

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως δυνάμεθα νὰ εὔρωμεν τὴν μεταβολὴν τῆς ἐνθαλπίας ἐνεργοποιήσεως ΔH^* .

Ἐκ τῆς θερμοδυναμικῆς ὅμως γνωρίζομεν ὅτι:

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (54)$$

ὅπου ΔS^* ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως. Συνεπῶς θὰ ἔχωμεν:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T} \quad (55)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς εὐρίσκομεν καὶ τὴν κανονικὴν μεταβολὴν τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως, ΔS^* .

Ἄρα ἐκ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως k δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ΔF^* καὶ τὴν E_a καὶ κατόπιν τὴν ΔH^* καὶ τὴν ΔS^* διὰ τὴν ἀντίδρασιν τοῦ σχηματισμοῦ τοῦ ἐνεργοποιημένου συμπλόκου.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΟΥΣΙΑΙ, ΣΥΣΚΕΥΑΙ, ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Νιτροαιθάνιον. Τὸ χρησιμοποιηθὲν νιτροαιθάνιον ἦτο τοῦ οἴκου Fluka A.G. Ὁ καθαρισμὸς αὐτοῦ ἐγένετο δι' ἀποστάξεως τρις εἰς στήλην ὕψους 50cm. Τελικῶς τὸ ληφθὲν καὶ χρησιμοποιηθὲν νιτροαιθάνιον ἦτο σ.ζ. 114,0-114,3°C ὑπὸ πίεσιν 760 mm Hg. Τόσον τὸ νιτροαιθάνιον, ὅσον καὶ τὰ διαλύματα αὐτοῦ ἐφυλάσσοντο εἰς τὸ σκότος πρὸς ἀποφυγὴν φωτοχημικῆς αὐτοῦ διασπάσεως.

Μεθυλικὴ ἀλκοόλη. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα μεθυλικὴ ἀλκοόλη ἦτο τοῦ οἴκου Fluka A.G. «absolut p.a. acetonfrei». Αὕτη ὑφίστατο πρὸ ἐκάστης χρησιμοποίησεως νέαν ἀπόσταξιν (σ.ζ. 64,7°C ὑπὸ 760 mm Hg).

Ρυθμιστικὰ διαλύματα. Ὡς τοιαῦτα ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ κάτωθι συστήματα⁴³:

α) $H_3BO_3 + KCl + NaOH$	pH ἀπὸ 8,45 ἕως 9,69.
β) $NH_4Cl + KCl + NH_4OH$	pH ἀπὸ 8,80 ἕως 9,51.
γ) $H_2NCH_2COOH + KCl + NaOH$	pH ἀπὸ 8,82 ἕως 9,52.

Τὸ χρησιμοποιηθὲν βορικὸν ὄξυς ἦτο τοῦ οἴκου Merck· τοῦτο ἀνεκρυσταλλώθη δύο φορές ἐξ ἀπεσταγμένου ὕδατος. Τὸ χλωριούχον κάλιον ἦτο «pro analysi» τοῦ οἴκου Merck· τοῦτο ἀνεκρυσταλλώθη δύο φορές καὶ πάλιν ἐξ ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Τὸ χλωριούχον ἀμμώνιον, καθὼς καὶ τὸ χρησιμοποιηθὲν ὕδατικὸν διάλυμα ἀμμωνίας ἦτο «pro analysi» τοῦ οἴκου Merck.

Τὸ ὕδροξείδιον τοῦ νατρίου ἦτο διάλυμα «Titrisol» τοῦ αὐτοῦ οἴκου. Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα γλυκίνη (γλυκόκολλα) ἦτο «puriss» τοῦ οἴκου Fluka A.G.

Διὰ τὴν λήψιν τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς pH=1 ἐχρησιμοποιήθη ὕδροχλωρικὸν διάλυμα «Titrisol» τοῦ οἴκου Merck.

Φέροντες ἤλεκτρολύται. Ὡς τοιοῦτοι ἐχρησιμοποιήθησαν εἰς μὲν τὰ ὕδατικά καὶ ὕδατομεθανολικά διαλύματα τὰ ὡς ἄνω ρυθμιστικὰ συστήματα, εἰς δὲ τὰ μεθανολικά, χλωριούχον λίθιον. Τὸ χλωριούχον λίθιον ἦτο τοῦ οἴκου Merck χαρακτηριζόμενον ὡς «purum wasserfrei».

Δέκται πρωτονίων εις τὰ μεθανολικά διαλύματα. Ὡς τοιοῦτοι ἐχρησιμοποιήθησαν:

Υδροξειδίου τοῦ λιθίου Merck, ἢ συγκέντρωσις τοῦ ὁποίου καθωρίζετο τελικῶς διὰ τιτλοδοτήσεως.

Διάλυμα τετρα - αιθυλο - αμμωνιο - υδροξειδίου 25% τοῦ οἴκου B.D.H.

Πυριδίνη τοῦ οἴκου Eastman.

2 - μεθυλο - πυριδίνη (α - πικολίνη) «für chromatographie» Merck.

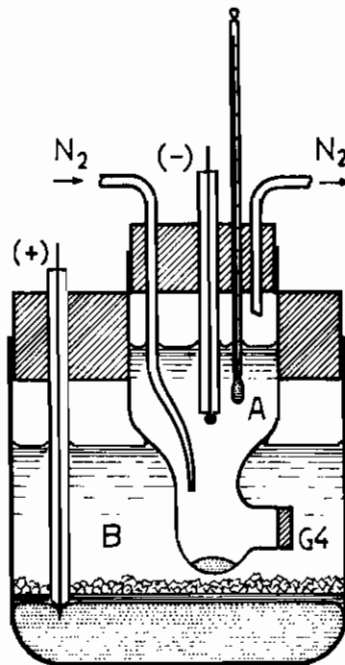
N,N - διμεθυλο - π - φαινυλενο - διαμίνη «pro analysis» τοῦ οἴκου Th. Schuchardt.

Πεχάμετρον. Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ pH τῶν χρησιμοποιηθέντων συστημάτων ἐχρησιμοποιήθη τὸ πεχάμετρον τοῦ οἴκου Radiometer PHM 22, ἐφωδιασμένον διὰ ἐξωτερικῶν ἠλεκτροδίων καλομέλανος (K 401) καὶ ὑάλου (G 202 B). Ἡ ρύθμισις τοῦ πεχάμετρον ἐγένετο διὰ προτύπου ρυθμιστικοῦ διαλύματος KH_2PO_4 καὶ Na_2HPO_4 (pH=6,52 εἰς τοὺς 15°C, pH=6,48 εἰς τοὺς 25°C καὶ pH=6,46 εἰς τοὺς 35°C) τοῦ οἴκου Radiometer. Ὁ δὲ ἔλεγχος αὐτοῦ, διὰ διαλυμάτων ὀξίνου φθαλικοῦ καλίου κατὰ τὴν κλίμακα pH τοῦ National Bureau of Standards καὶ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος - ὀξίνου φθαλικοῦ καλίου⁴⁴.

Θερμοστατικαὶ συσκευαί. Διὰ τὴν θερμοστάτησιν τῶν διαλυμάτων καὶ τῶν διατάξεων ἐχρησιμοποιήθη θερμοστάτης ροῆς, Ultrathermostat NBS σταθερότητος $\pm 0,05^\circ\text{C}$ τοῦ οἴκου Haake. Διὰ τὰς θερμοκρασίας τὰς χαμηλοτέρας τοῦ περιβάλλοντος ἐχρησιμοποιήθη ψυκτικὴ συσκευή Ultrakryomat TK 30 D τοῦ οἴκου Lauda.

Ἡλεκτρολυτικὸν σύστημα. Τὸ χρησιμοποιηθὲν ἠλεκτρολυτικὸν σύστημα παρέχεται σχηματικῶς κατωτέρω. Εἰς τὸ δοχεῖον A χωρητικότητος 30 cm³ τίθεται τὸ πρὸς μελέτην διάλυμα. Ἐντὸς αὐτοῦ τοποθετεῖται τὸ καθοδικὸν σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον. Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται ἠλεκτρόδιον καλομέλανος, B, κεκορεσμένον διὰ χλωριούχου καλίου. Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ ἐπαφὴ μεταξὺ καθόδου καὶ ἀνόδου ἐπιτυγχάνεται διὰ διαφράγματος G4 (Schott - Gen - Jena). Τὸ ὅλον σύστημα τοποθετεῖται ἐντὸς δοχείου πλήρους ὕδατος, τὸ ὁποῖον θερμοστατεῖται τῇ βοθηθεῖα τοῦ θερμοστάτου ροῆς.

Διὰ τὴν ἐκδίωξιν τοῦ διαλελυμένου ἀτμοσφαιρικοῦ ὀξυγόνου ἐκ τῶν πρὸς μελέτην συστημάτων διεβιβάζετο δι' αὐτῶν καθαρὸν ἄζωτον ἐπὶ 5 min εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὕδατικῶν καὶ ὕδαταλκοολικῶν συστημάτων καὶ ἐπὶ 7 min εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἄλκοολικῶν. Τὸ ἄζωτον διήρχετο προηγουμένως διὰ πλυντρίδος περιεχοῦσης ἀλκαλικῶν διαλύμα πυρογαλλόλης καὶ ἐν συνεχείᾳ διὰ πλυντρίδος περιεχοῦσης διάλυμα ἀκριβῶς τῆς αὐτῆς συστάσεως μὲ τὸ ἐκάστοτε πρὸς μελέτην σύστημα, ἢ ὁποῖα ἐθερμοστατεῖτο διὰ θερμοστάτου ροῆς. Τοῦτο εἶχεν ὡς σκοπὸν τὴν ἀποφυγὴν μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως τῶν μελετωμένων συστημάτων κατὰ τὴν δι' αὐτῶν διαβίβασιν τοῦ ἄζωτου.



Εἰς τὴν κάθοδον ἐφηρμόζετο, εἰς μὲν τὴν περίπτωσιν τῶν ὑδατικῶν καὶ ὑδαταλκοολικῶν συστημάτων, σταθερὸν δυναμικὸν 1,2 Volt, εἰς δὲ τὴν περίπτωσηί μεθανολικῶν, 1,6 Volt, ὡς πρὸς τὸ κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλλομέλανος (Κ.Η.Κ.). Εἰς τὰς τιμὰς αὐτὰς δυναμικοῦ τῆς καθόδου τὸ ρεῦμα διαχύσεως ἀντιστοιχεῖ πλέον εἰς τὸ ὀρικὸν ρεῦμα τῆς ἀναγωγῆς τῶν μορίων τοῦ νιτροαιθανίου.

Συσκευὴ μετρήσεως ρεύματος διαχύσεως. Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος διαχύσεως (εἰς μA) ἐχρησιμοποιήθη ἡ διάταξις Polarecord Type E 261 τοῦ οἴκου Metrohm. Ἡ αὐτὴ διάταξις ἐχρησιμοποιεῖτο καὶ διὰ τὴν ἐπίτευξιν σταθεροῦ δυναμικοῦ εἰς τὴν κάθοδον.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΝ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ ΕΙΣ ΤΑ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΑ
ΑΥΤΟΥ ΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΑ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ «ΒΟΡΙΚΩΝ»**

Ἀρχικῶς ἐμελετήθη συστηματικῶς ἡ κινητικὴ τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ὑδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικῶν» ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{KCl} + \text{NaOH}$) ἰονικῆς ἰσχύος $I=0,1$ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 15°C . Πρῶτον

ἐλήφθη ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς $pH=1$, ἡ ὁποία ἐθεωρήθη ὡς τὸ μέτρον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τῆς νιτρο - μορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου (βλ. σελ. 13). Αὕτη διὰ συγκέντρωσιν νιτροαιθανίου $10^{-3} M$ εὐρέθη:

$$(i_d)_0 = 18 \mu A$$

Κατόπιν ἐμετρεῖτο ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς τὰ διάφορα pH τῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων τοῦ νιτροαιθανίου, εἰς διάφορα χρονικά διαστήματα, ὡς ἐπίσης καὶ μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας. Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν καὶ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως (27) ὑπελογίζετο ἡ σταθερὰ (k) τῆς ταχύτητος μετατροπῆς.

Π α ρ ά δ ε ι γ μ α

Εἰς τὴν θερμοκρασίαν $15^{\circ}C$ διὰ συγκέντρωσιν νιτροαιθανίου $10^{-3} M$ εὐρέθη διὰ $pH=8,63$ μετὰ 180 min $(i_d)_t=14,9 \mu A$ καὶ ὡς τιμὴ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας $(i_d)_{is.}=7,7 \mu A$.

Οὕτω λοιπὸν θὰ ἔχωμεν:

$$k = 2,303 \frac{(i_d)_0 - (i_d)_{is.}}{(i_d)_0 t} \log \frac{(i_d)_0 - (i_d)_t}{(i_d)_t - (i_d)_{is.}}$$

$$k = 2,303 \frac{18 - 7,7}{18 \cdot 180} \log \frac{18 - 14,9}{14,9 - 7,7} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Τοιοῦτοτρόπως ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῆς k εἰς τὰ διάφορα χρονικά διαστήματα. Αὗται παρέχονται εἰς τοὺς κατωτέρω πίνακας 1, 2, 3, καὶ 4 διὰ τὰ ὕδατικά ρυθμιστικά διαλύματα «βορικών» pH 8,63, 8,94, 9,27 καὶ 9,51 καὶ ἰονικῆς ἰσχύος 0,1.

Πίναξ 1

Τιμαὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καὶ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν $15^{\circ}C$, δι' ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικών».

$$pH=8,63, I=0,1$$

t[min]	$(i_d)_t$ [μA]	k[min^{-1}]
0	18,0	—
15	17,7	$1,1 \cdot 10^{-3}$
30	17,4	$1,1 \cdot 10^{-3}$
60	16,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$
120	15,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$
180	14,9	$1,1 \cdot 10^{-3}$
240	14,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$
360	13,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$
480	12,2	$1,0 \cdot 10^{-3}$
600	11,1	$1,1 \cdot 10^{-3}$
720	10,4	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	7,7	—

Ἐπὶ τῆ βᾶσει τῶν τιμῶν τοῦ ἀνωτέρω πίνακος (1) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς $\text{pH}=8,63$ διὰ τὸ ὑδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν»:

$$k = 1,1 \cdot 10^{-3} (\pm 0,1 \cdot 10^{-3}) [\text{min}^{-1}]$$

Πίναξ 2

Τιμαὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν 15°C δι' ὑδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν».

$$\text{pH}=8,94, I=0,1$$

$t[\text{min}]$	$(id)_t [\mu\text{A}]$	$k[\text{min}^{-1}]$
0	18,0	—
15	17,5	$1,9 \cdot 10^{-3}$
30	16,9	$2,1 \cdot 10^{-3}$
60	16,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$
120	14,3	$2,0 \cdot 10^{-3}$
180	13,1	$1,9 \cdot 10^{-3}$
240	12,0	$1,9 \cdot 10^{-3}$
360	10,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$
480	9,2	$1,7 \cdot 10^{-3}$
600	8,1	$1,7 \cdot 10^{-3}$
1440	5,2	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	4,8	—

Ἐπὶ τῆ βᾶσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος αὐτοῦ (2) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς $\text{pH}=8,94$ διὰ τὸ ὑδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν»:

$$k = 1,9 \cdot 10^{-3} (\pm 0,2 \cdot 10^{-3}) [\text{min}^{-1}]$$

Πίναξ 3

Τιμαί τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καί τῆς σταθεραῆς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν 15°C, δι' ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν».
pH=9,27, I=0,1

t[min]	(i _d) _t [μΑ]	k[min ⁻¹]
0	18,0	—
15	17,2	3,0·10 ⁻³
30	16,5	2,9·10 ⁻³
60	15,0	3,0·10 ⁻³
120	12,7	3,0·10 ⁻³
180	11,1	2,8·10 ⁻³
240	10,0	2,8·10 ⁻³
360	7,7	2,6·10 ⁻³
480	6,0	2,7·10 ⁻³
600	5,1	2,6·10 ⁻³
1320	2,9	2,6·10 ⁻³
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	2,6	—

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος αὐτοῦ (3) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθεραῆς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς pH=9,27 διὰ τὸ ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν».

$$k = 2,8 \cdot 10^{-3} (\pm 0,2 \cdot 10^{-3}) [\text{min}^{-1}].$$

Πίναξ 4

Τιμαί τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καί τῆς σταθεραῆς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν 15°C, δι' ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν»
pH=9,51, I=0,1

t[min]	(i _d) _t [μΑ]	k[min ⁻¹]
0	18,0	—
15	16,9	4,2·10 ⁻³
30	15,9	4,2·10 ⁻³
60	14,1	4,1·10 ⁻³
120	11,3	4,0·10 ⁻³
180	8,9	4,1·10 ⁻³
240	7,3	4,0·10 ⁻³
360	5,1	3,9·10 ⁻³
480	3,8	3,8·10 ⁻³
600	2,9	3,9·10 ⁻³
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	1,6	—

Ἐπὶ τῆ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ ἀνωτέρω πίνακος (4) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς $\text{pH}=9,51$ διὰ τὸ ὑδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «βορικῶν».

$$k = 4,0 \cdot 10^{-3} (\pm 0,2 \cdot 10^{-3}) [\text{min}^{-1}]$$

Κατ' ἀνάλογον πρὸς τὸν ἀνωτέρω ἐκτεθέντα τρόπον ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος εἰς τὰς ἄλλας μελετηθείσας θερμοκρασίας, ἤτοι εἰς τοὺς 25°C^* καὶ εἰς τοὺς 35°C . Αὗται παρέχονται συγκεντρωτικῶς εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα (5).

Ἐλαμβάνετο πάντοτε μέρημα ὥστε τὸ $(i_d)_0$ νὰ εἶναι $18 \mu\text{A}$, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπετυγχάνετο διὰ μεταβολῆς τῶν δεδομένων τοῦ καθοδικοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου.

Πίναξ 5

Τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς ὑδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικῶν» διὰ τὰς θερμοκρασίας 25°C καὶ 35°C .

$$I=0,1$$

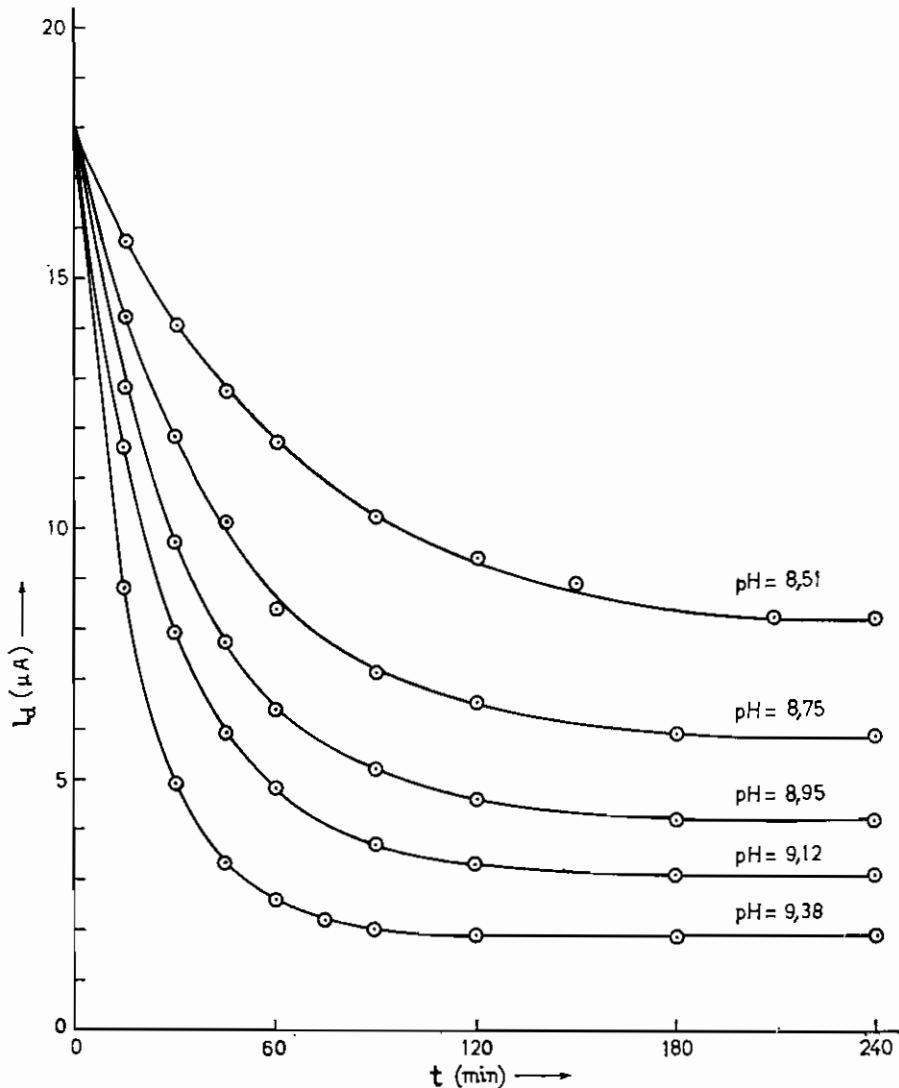
$\theta = 25^{\circ}\text{C}$		$\theta = 35^{\circ}\text{C}$	
pH	$k [\text{min}^{-1}]$	pH	$k [\text{min}^{-1}]$
8,45	$2,5 \cdot 10^{-3}$	8,51	$9,5 \cdot 10^{-3}$
8,76	$5,1 \cdot 10^{-3}$	8,75	$1,7 \cdot 10^{-2}$
9,17	$9,3 \cdot 10^{-3}$	8,95	$2,3 \cdot 10^{-2}$
9,43	$2,0 \cdot 10^{-2}$	9,12	$3,0 \cdot 10^{-2}$
		9,38	$4,9 \cdot 10^{-2}$

Ἐξ ὅλων τῶν προκυπτουσῶν μέσων τιμῶν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὰ διάφορα pH τῶν βορικῶν ὑδατικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων εἰς τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας, βλέπομεν ὅτι ἡ ταχύτης μετατροπῆς τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα αὐξάνεται κανονικῶς ἀνερχομένου τοῦ pH, δηλαδὴ αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδροξυλιόντων.

Ἡ αὐξησις τῆς ταχύτητος ἀνερχομένου τοῦ pH φαίνεται καὶ ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχ. 2, εἰς τὸ ὁποῖον παρέχεται, ὡς παράδειγμα, ἡ πτώσις τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως μετὰ τοῦ χρόνου εἰς τὰ διάφορα pH

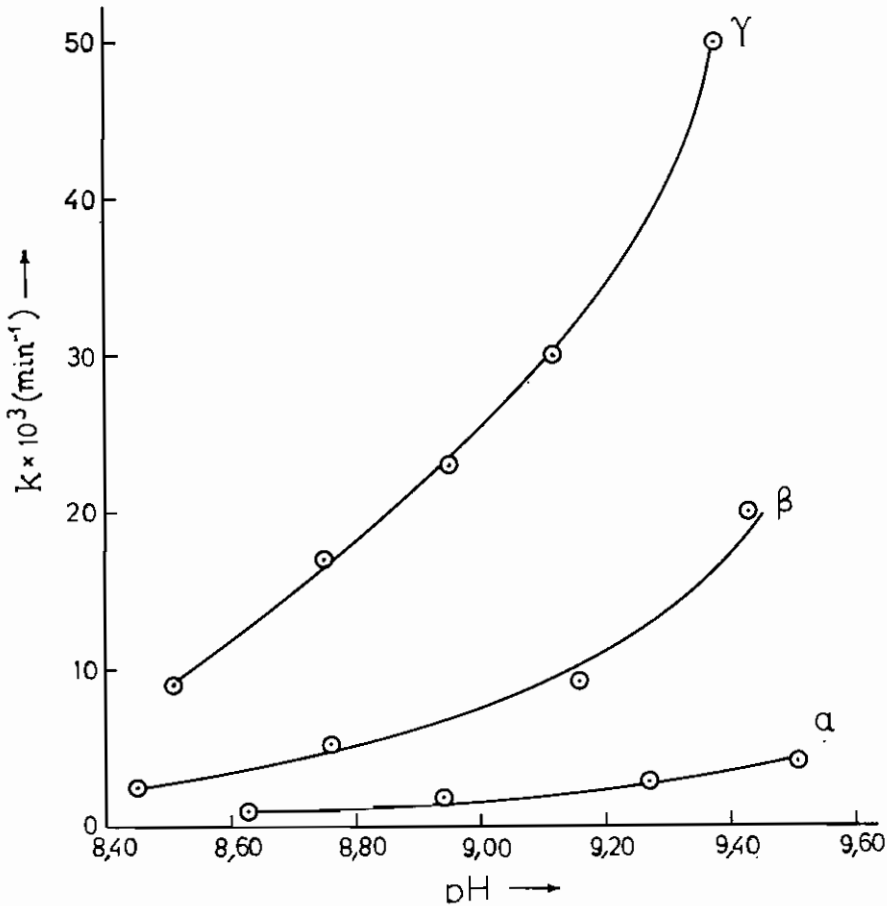
Αἱ τιμαὶ τῆς k εἰς τοὺς 25°C ἐδημοσιεύθησαν ἤδη εἰς μίαν ἐργασίαν ἐπὶ τῆς θερμοδυναμικῆς μελέτης τῆς ἰσορροπίας μεταξὺ νιτρο - μορφῆς καὶ ἀκν - ἰόντων, διὰ νὰ καταδειχθῇ ἀπλῶς ἢ μικρὰ ταχύτης, μετὰ τὴν ὁποίαν τείνει τὸ σύστημα εἰς τὴν θέσιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας.

των βορικών ύδατικών ρυθμιστικών συστημάτων εις τούς 35°C. Ἐκ τοῦ διαγράμματος αὐτοῦ προκύπτει ἀκόμη καὶ ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εις τὴν ἐκάστοτε θέσιν τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας.



Σχ. 2. Ἐξάρτησις τῆς ἔντασεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου μετὰ τοῦ χρόνου εις ύδατικά ρυθμιστικά συστήματα «βορικών» διαφόρων pH, διὰ $I=0,1$ καὶ $\Theta=35^{\circ}\text{C}$.

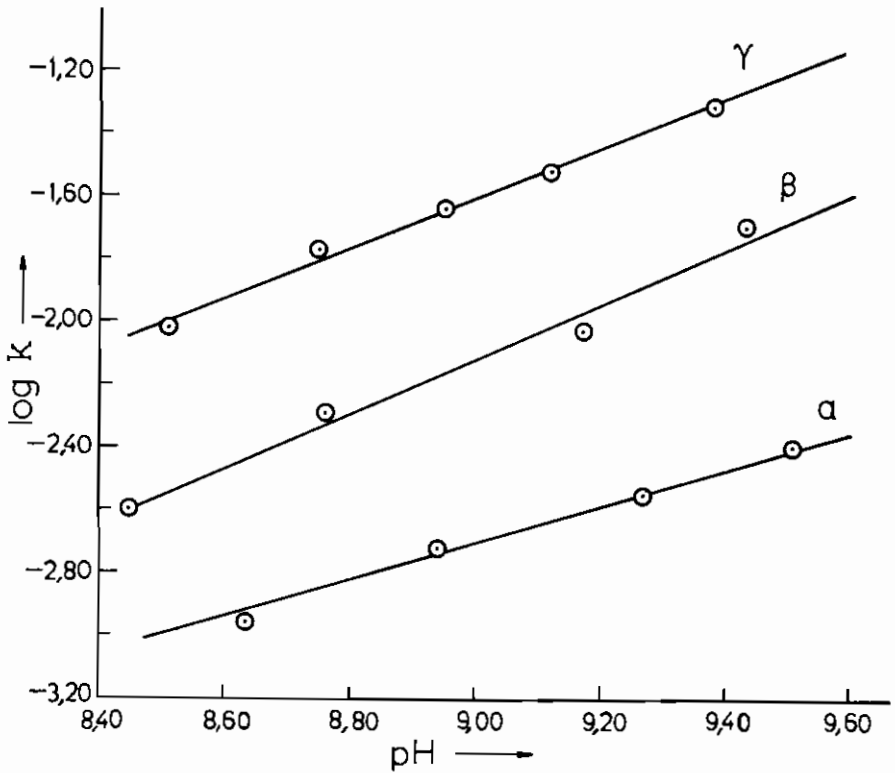
Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 3 παρέχεται ἡ ἐξάρτησις τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα ἐκ τοῦ pH (βορικῶν ὑδατικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων) εἰς τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας.



Σχ. 3. Ἐξάρτησις τῆς k διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα ἐκ τοῦ pH εἰς τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας ($\alpha=15^\circ\text{C}$, $\beta=25^\circ\text{C}$, $\gamma=35^\circ\text{C}$).

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις διεπιστώθη ὅτι ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος τῆς k εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ pH.

Εἰς τὸ σχῆμα 4 παρέχεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ $\log k$ ἐκ τοῦ pH διὰ τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας.



Σχ. 4. Ήξάρτησις τοῦ $\log k$ διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα ἐκ τοῦ pH διὰ τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας ($\alpha=15^\circ C$, $\beta=25^\circ C$, $\gamma=35^\circ C$).

Ἐξ ὅλων τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ἡ μετατροπὴ τῆς νιτρο - μορφῆς εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα, ἀκολουθεῖ πράγματι τὴν κινητικὴν τῶν ἀντιθέτων ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως. Ἄρα πρόκειται περὶ ψευδομονομοριακῆς ἀντιδράσεως. Τοῦτο εἶναι φυσικόν, δεδομένου ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλιόντων παραμένει, λόγῳ τῆς ρυθμιστικῆς φύσεως τῶν διαλυμάτων, σταθερά.

Συνεπῶς πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ ἀντίδρασις ἀκολουθεῖ τὸ σχῆμα:



Τὸ σταθερὸν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδροξυλιόντων δικαιολογεῖ διατὶ ἡ ἀντίδρασις τῆς μετατροπῆς ἀκολουθεῖ τὴν κινητικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀμφιδρόμων ἀντιδράσεων πρώτης τάξεως.

Ἐξ ἄλλου, ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν ὡς διμοριακὴν, τότε θὰ ἔχωμεν:

$$v = k_2 C_{CN} C_{OH^-} \quad (56)$$

όπου k_2 ή σταθερά τῆς ταχύτητος τῆς διμοριακῆς ἀντιδράσεως,
 C_N ή συγκέντρωση νιτροαιθανίου,
 C_{OH^-} ή συγκέντρωση ὑδροξυλίωντων.

Ἐπειδὴ ὁμοίως C_{OH^-} εἶναι σταθερόν, θὰ ἔχωμεν:

$$v = kC_N \quad (57)$$

Ἦτοι, ή εύρισκομένη τιμή k εἶναι τὸ γινόμενον τῆς k_2 (διμοριακῆς ἀντιδράσεως) ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλίωντων,

$$k = k_2C_{OH^-}$$

Ἐὰν λογαριθμήσωμεν τὴν σχέσιν αὐτὴν, θὰ ἔχωμεν:

$$\log k = \log k_2 + \log C_{OH^-} \quad (58)$$

$$-\log k = -\log k_2 - \log C_{OH^-} \quad (59)$$

$$-\log k = -\log k_2 + pOH \quad (60)$$

Ἐπειδὴ ὁμοίως διὰ τὴν διάστασιν τοῦ ὕδατος ἔχομεν:

$$pK_W = pH + pOH$$

όπου pK_W ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος τοῦ ἀντιστρόφου τῆς σταθερᾶς ἰονισμοῦ τοῦ ὕδατος ($pK_W = \log 1/K_W = -\log K_W$), θὰ εἶναι: $pOH = pK_W - pH$

Ἐπομένως λαμβάνομεν:

$$\log k = (\log k_2 - pK_W) + pH \quad (61)$$

Ἡ σχέσηις αὐτὴ δικαιολογεῖ ἀπολύτως τὴν πειραματικῶς εὐρεθεῖσαν γραμμικὴν ἐξάρτησιν τοῦ $\log k$ μετὰ τοῦ pH καὶ φυσικὰ τὴν παραδοχὴν τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὸ ἀνωτέρω δοθὲν σχῆμα (VIII).

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΝ ΤΗΣ ΝΙΤΡΟΜΟΡΦΗΣ ΕΙΣ ΤΑ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΑ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ ΕΙΣ ΥΔΑΤΙΚΑ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ «ΒΟΡΙΚΩΝ»

Ἐκ τῶν ληφθέντων διαγραμμάτων τοῦ σχήματος (4) εἶναι δυνατόν νὰ λάβωμεν διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν pH τὰς τιμὰς τοῦ $\log k$ εἰς τὰς τρεῖς χρησιμοποιηθείσας θερμοκρασίας (15°C, 25°C, 35°C) καὶ νὰ μελετήσωμεν (διὰ σταθερὰν τιμὴν pH) τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς.

Εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα (6) παρέχονται αἱ οὕτω ληφθεῖσαι τιμαὶ τοῦ $\log k$ εἰς τὰ διάφορα pH τῶν βορικῶν ὑδατικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων.

Πίναξ 6

Τιμαί τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς τὰ διάφορα pH βορικών ὑδατικών ρυθμιστικῶν συστημάτων εἰς τὰς τρεῖς μελετηθείσας θερμοκρασίας (15°C, 25°C, 35°C).

pH	logk ₁₅	logk ₂₅	logk ₃₅
8,60	-2,945	-2,470	-1,925
8,70	-2,885	-2,380	-1,845
8,80	-2,825	-2,295	-1,765
8,90	-2,765	-2,205	-1,670
9,00	-2,710	-2,115	-1,600
9,10	-2,650	-2,025	-1,520
9,20	-2,590	-1,935	-1,440

Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς k εἰς τὰς διαφόρους θερμοκρασίας διὰ τὸ αὐτὸ pH καὶ βάσει τῆς ὀλοκληρωμένης ἐξίσωσης τοῦ Arrhenius (βλ. σελ. 228)

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_x}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

προκύπτουν δι' ὑπολογισμοῦ αἱ τιμαί τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως [E_α] διὰ τὰ διάφορα διαστήματα θερμοκρασίας.

Πίναξ 7

Τιμαί τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς ὑδατικά ρυθμιστικά συστήματα «βορικών».

pH	E _α (Kcal/mole) ἐκ τοῦ k ₃₅ /k ₂₅	E _α (Kcal/mole) ἐκ τοῦ k ₂₅ /k ₁₅	E _α (Kcal/mole) ἐκ τοῦ k ₃₅ /k ₁₅
8,60	22,9	20,2	20,6
8,70	22,7	21,0	21,1
8,80	22,3	22,2	21,5
8,90	22,0	23,2	22,0
9,00	21,8	24,5	22,4
9,10	21,4	25,4	22,9
9,20	21,2	25,5	23,3

Βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος αὐτοῦ (7) λαμβάνεται ἡ μέση τιμὴ τῆς E_α, ἡ ὁποία θεωρεῖται ὡς ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C. Αὕτη εὑρέθη:

$$(E_{\alpha})_{25} = 22,4 \text{ Kcal/mole}$$

Ἐκ τοῦ πίνακος αὐτοῦ προκύπτει ὅτι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως κατὰ

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΤΗΣ ΦΥΣΕΩΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ
ΕΠΙ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΟΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ
ΕΙΣ ΤΑ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΑ ΑΥΤΟΥ.

Ἐν συνεχείᾳ ἐμελετήθη ἡ κινητικὴ τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ-ἰόντα εἰς ὕδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «ἀμμωνιακῶν» ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl} + \text{NH}_4\text{OH}$), ἰονικῆς ἰσχύος $I=0,1$ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C , ὡς ἐπίσης καὶ εἰς ὕδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «γλυκίνης» ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} + \text{KCl} + \text{NaOH}$) τῆς αὐτῆς ἰονικῆς ἰσχύος καὶ θερμοκρασίας.

Ἐκ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὰ ὕδατικά ρυθμιστικὰ συστήματα «ἀμμωνιακῶν» καὶ «γλυκίνης», εἰς τὰ διάφορα pH παρατηροῦμεν ὅτι αἱ διακυμάνσεις αὐτῆς εἶναι μικρότεραι τῶν ἀντιστοίχων εἰς τὰ «βορικὰ» ρυθμιστικὰ συστήματα, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῶν κατωτέρω ὡς παράδειγμα παρεχομένων πινάκων 8 καὶ 9.

Πίναξ 8

Τιμαὶ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἀκυ-ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν 25°C , δι' ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «ἀμμωνιακῶν».

$$\text{pH}=9,08, I=0,1$$

t[min]	(id) _t [μΑ]	k[min ⁻¹]
0	18,0	—
15	13,8	$1,8 \cdot 10^{-2}$
30	10,9	$1,8 \cdot 10^{-2}$
45	9,0	$1,7 \cdot 10^{-2}$
60	7,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$
90	5,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$
120	4,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$
180	3,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$
240	3,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	3,4	—

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος αὐτοῦ (8) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς $\text{pH}=9,08$ διὰ τὸ ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «ἀμμωνιακῶν»:

$$k = 1,7 \cdot 10^{-2} (\pm 0,1 \cdot 10^{-2}) [\text{min}^{-1}]$$

Πίναξ 9

Τιμὰι τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς θερμοκρασίαν 25°C, δι' ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «γλυκίνης».

$pH=8,99$, $I=0,1$

t[min]	(i _a) _t [μΑ]	k[min ⁻¹]
0	18,0	—
15	12,9	2,3·10 ⁻²
30	9,7	2,3·10 ⁻²
45	7,9	2,2·10 ⁻²
60	6,6	2,2·10 ⁻²
75	5,8	2,1·10 ⁻²
90	5,1	2,1·10 ⁻²
120	4,4	2,1·10 ⁻²
150	4,1	2,2·10 ⁻²
180	3,9	2,2·10 ⁻²
Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν	3,8	—

Ἐπὶ τῆ βᾶσει τῶν τιμῶν τοῦ ἀνωτέρω πίνακος (9) προκύπτει ὡς μέση τιμὴ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς $pH=8,99$ διὰ τὸ ὕδατικὸν ρυθμιστικὸν σύστημα «γλυκίνης»:

$$k = 2,2 \cdot 10^{-2} (\pm 0,1 \cdot 10^{-2}) [\text{min}^{-1}]$$

Εἰς τὸν πίνακα 10 παρέχονται συγκεντρωτικῶς αἱ τιμὰι τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἰς τὰ διάφορα pH τῶν ὕδατικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων «ἀμμωνιακῶν» καὶ «γλυκίνης».

Πίναξ 10

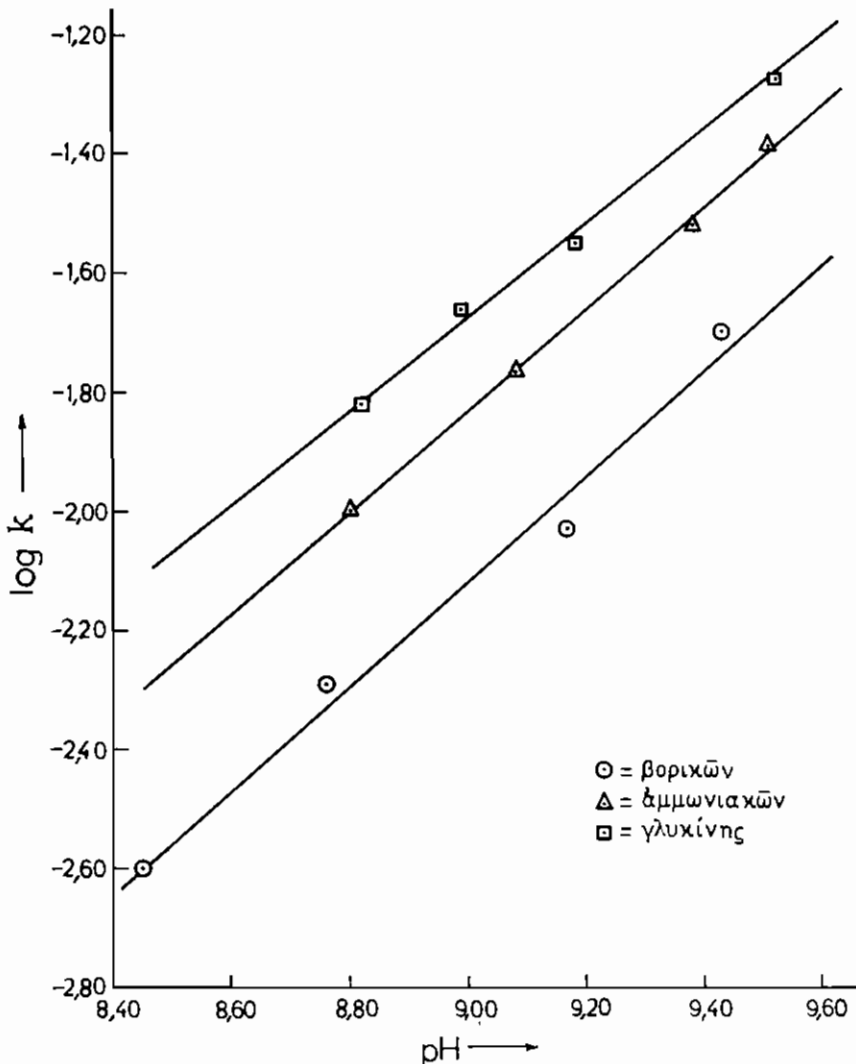
Τιμὰι τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα, εἰς ὕδατικά ρυθμιστικά συστήματα «ἀμμωνιακῶν» καὶ «γλυκίνης», διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C.

A: Ρυθμιστικὸν σύστημα «ἀμμωνιακῶν». B: Ρυθμιστικὸν σύστημα «γλυκίνης»

A		B	
pH	k[min ⁻¹]	pH	k[min ⁻¹]
8,80	1,0·10 ⁻²	8,82	1,5·10 ⁻²
9,08	1,7·10 ⁻²	8,99	2,2·10 ⁻²
9,38	3,0·10 ⁻²	9,18	2,8·10 ⁻²
9,51	4,1·10 ⁻²	9,52	5,3·10 ⁻²

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος 10 καὶ ἐκείνων τῆς περιπτώσεως τῶν βορικῶν συστημάτων εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C λαμβάνεται τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 5, τὸ ὁποῖον παρέχει τὴν ἐξάρτησιν τοῦ λογαρίθμου τῆς k ἐκ τοῦ pH.

Ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχήματος 5 συνάγομεν ὅτι διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν pH ἡ ταχύτης τῆς μετατροπῆς τῶν μορίων νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα



Σχ. 5. Ἐξάρτησις τοῦ $\log k$ διὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκν - ἰόντα εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C διὰ τὰ μελετηθέντα ὕδατικά φθμιστικά συστήματα «βορικῶν», «ἀμμωνιακῶν» καὶ «γλυκίνης».

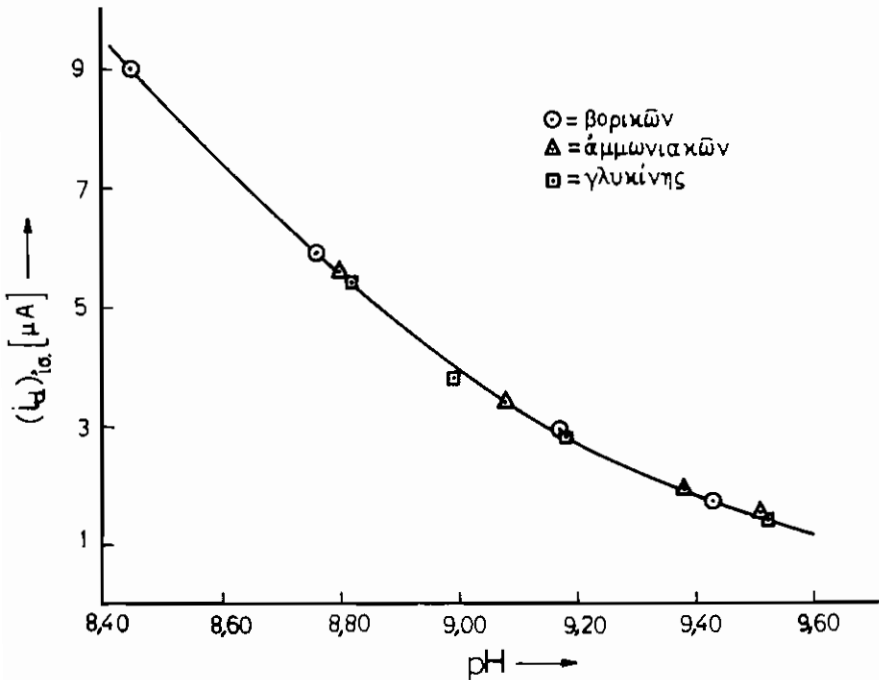
είναι μικροτέρα εις τήν περίπτωσιν τῶν «βορικῶν» ρυθμιστικῶν συστημάτων καί μεγαλυτέρα εις τήν περίπτωσιν τῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων «γλυκίνης».

Βλέπομεν λοιπόν ὅτι πράγματι ἡ ταχύτης τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως ἐξαρτᾶται σημαντικῶς ἀπό τήν φύσιν τοῦ ρυθμιστικοῦ.

Τὸ ὅτι εις τὰ ρυθμιστικά συστήματα «ἀμμωνιακῶν» καί «γλυκίνης» ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς αὐξάνεται, ἀποδίδεται εις τήν καταλυτικὴν δρᾶσιν τῆς ἀμμωνίας καί τῆς ἀμινικῆς ὁμάδος.

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις ἔχει διαπιστωθῆ ὅτι ἡ θέσις τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας μεταξύ τῶν μορίων τοῦ νιτροαιθανίου καί τῶν ἀκυ - ἰόντων εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος, ἐξαρτωμένη μόνον ἐκ τοῦ pH (δι' ὠρισμένην ἰονικὴν ἰσχύν).

Εἰς τὸ κατωτέρω διάγραμμα δίδεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ $(i_d)_{ισ}$ ἐκ τοῦ pH διὰ τὰ τρία χρησιμοποιηθέντα ρυθμιστικά συστήματα.



Σχ. 6. Ἐξάρτησις τοῦ $(i_d)_{ισ}$ ἐκ τοῦ pH εἰς τήν θερμοκρασίαν τῶν 25°C διὰ τὰ τρία μελετηθέντα ρυθμιστικά συστήματα ἰονικῆς ἰσχύος 0,1.

Βλέπομεν λοιπόν ὅτι πράγματι τὸ $(i_d)_{ισ}$, διὰ τήν αὐτὴν τιμὴν pH (καί ἰονικὴν ἰσχύν) εἶναι καί διὰ τὰ τρία ρυθμιστικά συστήματα τὸ αὐτό.

Ἄρα, ἐνῶ ἡ φύσις τοῦ ὕδατικοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος (διὰ τὸ αὐτὸ

pH) επιδράξει ἐπὶ τῆς ταχύτητος τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτοῦ, ἢ θέσις τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας (διὰ τὸ αὐτὸ pH) τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς οὐδόλως ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος.

Βάσει ὄλων τῶν ἀνωτέρω πειραματικῶν δεδομένων ἐξηγεῖται διατὶ αἱ ὑφ' ἡμῶν⁶ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα αὐτοῦ εἰς τὰ ὕδατικά ἀλκαλικά διαλύματα καὶ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25°C (π.χ. $k=5,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ εἰς pH 8,76 καὶ $k=9,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ εἰς pH 9,17) διέφερον τῆς ὑπὸ τῶν Miller, Arnold καὶ Astle²¹ δοθείσης τιμῆς ($k=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ διὰ pH 8,9). Οἱ ἐρευνηταὶ αὐτοί, ὡς ἐτονίσθη, ἐχρησιμοποίησαν ρυθμιστικὰ συστήματα «γλυκίνης», μὲ μικρὰν ποσότητα ἀλκοολικοῦ διαλύματος πρασίνου βρωμοκρεσόλης καὶ ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου, ὡς συμπιεστὰς τῶν πολλαρογραφικῶν μεγίστων, ἐνῶ ἡμεῖς εἴχομεν χρησιμοποιήσει ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικῶν», ἄνευ οὐδενὸς συμπιεστοῦ μεγίστων.

Διὰ τῆς χρησιμοποίησεως ὅμως καὶ ὑφ' ἡμῶν «γλυκίνης» ὡς ρυθμιστικοῦ συστήματος αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ εἰς τὰ ἀλκαλικά διαλύματα συμφωνοῦν ἱκανοποιητικῶς πρὸς τὴν ὑπὸ τῶν Miller, Arnold καὶ Astle δοθεῖσαν τοιαύτην, διὰ τὸ μοναδικὸν ὑπ' αὐτῶν δοθὲν εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν pH, εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτροαιθανίου. Ἡ ὑφ' ἡμῶν εὐρεθεῖσα εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μέση τιμὴ τῆς k εἶναι διὰ pH 8,99 ἀκριβῶς ὅση, ἢ ὑπὸ τῶν Miller, Arnold καὶ Astle δοθεῖσα διὰ τὸ pH 8,9 τιμὴ ($k=2,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ βλ. πίνακα 9).

Πάντως εἶναι περίεργον διατὶ οἱ ἐρευνηταὶ αὐτοὶ ἐχρησιμοποίησαν εἰς τὰ μελετηθέντα διαλύματα καὶ μικρὰς ποσότητας ἀλκοολικοῦ διαλύματος πρασίνου τῆς βρωμοκρεσόλης καὶ ἐρυθροῦ τοῦ μεθυλίου, ὡς συμπιεστὰς μεγίστων. Ὡς διεπιστώθη ὑφ' ἡμῶν τοῦτο δὲν εἶναι ἀπαραίτητον, διότι ἐν οὐδεμιᾷ περιπτώσει ἐμφανίζονται μέγιστα εἰς τὰς καμπύλας ἐντάσεως - τάσεως, προκειμένου περὶ ὕδατικῶν συστημάτων νιτροαιθανίου.

Ἐξ ὄλων τῶν προκυψάντων πειραματικῶν δεδομένων ἐπὶ τῆς κινητικῆς τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ διάφορα ρυθμιστικὰ συστήματα προκύπτει ὅτι τὸ τελικὸν προϊόν τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς εἶναι πράγματι τὰ ἄκυ - ἰόντα. Δὲν συμβαίνει δηλαδὴ ὅ,τι εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτρομεθανίου, τοῦ ὁποίου τὰ ἄκυ - ἰόντα ἀντιδρῶν εἰς ἀλκαλικά διαλύματα περαιτέρω πρὸς σχηματισμὸν μεθαζονικῶν ἰόντων^{45,46,47}. Ὡς ἐκ τούτου ἡ κινητικὴ τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτρομεθανίου θεωρεῖται ἀκατάλληλος διὰ τὴν ἐξαγωγήν συμπερασμάτων διὰ τὴν ἀντίδρασιν μετατροπῆς αὐτοῦ εἰς τὰ ἄκυ - ἰόντα.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ
ΕΝΤΟΣ ΥΔΑΤΟΜΕΘΑΝΟΛΙΚΩΝ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΟΣ ΕΙΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΝ
ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΙΟΝΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

Ἐν συνεχείᾳ ἐμελετήθη ἡ κινήτικὴ τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα ἐντὸς ὑδατομεθανολικῶν συστημάτων «βορικών» διαφόρου περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην καὶ διαφόρου ἰονικῆς ἰσχύος, προκειμένου νὰ ἐξαχθοῦν συμπεράσματα σχετικὰ μὲ τὴν ἐπίδρασιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς καὶ τῆς ἰονικῆς ἰσχύος τοῦ συστήματος ἐπὶ τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα ὑδατομεθανολικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικών» ἦσαν 10%, 20%, 30% καὶ 40% (v/v) εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην διηλεκτρικῆς σταθερᾶς 74,9, 71,0, 66,8 καὶ 63,0 ἀντιστοίχως⁴⁸.

Πρῶτον ἐλήφθη καὶ πάλιν ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἰς $\text{pH}=1$ δι' ὅλας τὰς περιεκτικότητας εἰς ὀργανικὸν διαλύτην, ἡ ὁποία καὶ ἐθεωρήθη ὡς μέτρον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ νιτροαιθανίου. Αὕτη διὰ συγκεντρώσεως νιτροαιθανίου 10^{-3}M εὐρέθη διὰ τὰς διαφόρους περιεκτικότητας εἰς μεθανόλην ὡς κάτωθι:

Διὰ 10% v/v CH_3OH , $(i_d)_0=17,1$ [μA]

Διὰ 20% v/v CH_3OH , $(i_d)_0=16,0$ [μA]

Διὰ 30% v/v CH_3OH , $(i_d)_0=15,4$ [μA]

Διὰ 40% v/v CH_3OH , $(i_d)_0=15,3$ [μA]

Ἡ ἐλάττωσις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως ἀποδίδεται εἰς τὴν αὐξήσιν τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τῶν ὑδατομεθανολικῶν διαλυμάτων.

Ὡς εἶδομεν ἡ τιμὴ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Ilkovic (βλ. σελ. 224) καὶ ἐξαρτᾶται δι' ὠρισμένον σύστημα ἐκ τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ διαχύσεως. Ἐξ ἄλλου, ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῶν μορίων μιᾶς οὐσίας εἰς ἓν διάλυμα εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τοῦ μέσου διασπορᾶς⁴⁹, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Einstein - Stokes,

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (62)$$

ὅπου R ἡ παγκοσμία σταθερὰ τῶν ἀερίων,

T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία,

N ὁ ἀριθμὸς τοῦ Avogadro,

r ἡ ἀκτίς τῶν μορίων,

η ὁ συντελεστὴς ἰξώδους τοῦ μέσου.

Ὁ συνδυασμὸς τῆς σχέσεως αὐτῆς μετὰ τῆς τοῦ Ilkovic (σχέσις 21) δι' ὠρισμένον σύστημα δίδει:

$$i_d \sqrt{V\eta} = \text{const.} \quad (63)$$

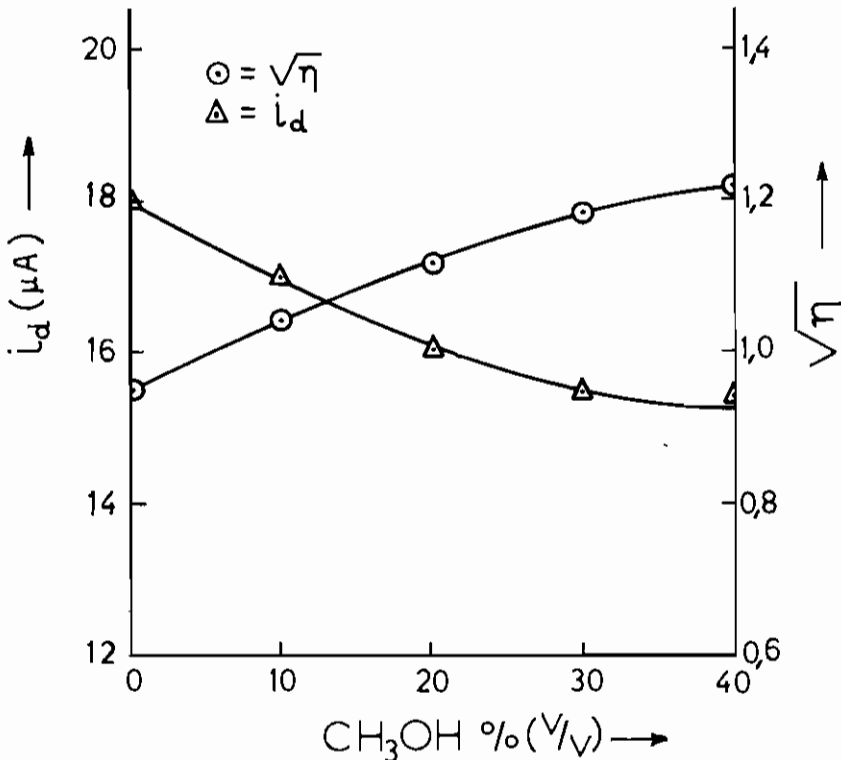
Δηλαδή η έντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους, (τῆς ἀκτίνος τοῦ ἐπιδιαλυτωμένου μορίου θεωρουμένης σταθερᾶς).

Ἡ σταθερότης τοῦ γινομένου $i_d \sqrt{\eta}$ εἰς τὰς μελετηθείσας περιπτώσεις ἰσχύει πράγματι, ἱκανοποιητικῶς, ὡς τοῦτο φαίνεται καὶ ἐκ τοῦ πίνακος 11.

Πίναξ 11

Τίμαι τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου, τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους καὶ τοῦ γινομένου $i_d \sqrt{\eta}$ διὰ τὰ ὕδατομεθανολικά συστήματα εἰς τοὺς 25°C.

Μεθανόλη % v/v	(i_d) ₀ [μΑ] εἰς pH = 1	η [cpoise]	$\sqrt{\eta}$	$i_d \sqrt{\eta}$
0	18,0	0,895	0,946	17,0
10	17,1	1,092	1,045	17,9
20	16,0	1,266	1,125	18,0
30	15,4	1,404	1,185	18,2
40	15,3	1,501	1,225	18,7



Σχ. 7. Ἐξάρτησις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου καὶ τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους (CP) ἐκ τῆς περιεκτικότητος τοῦ συστήματος εἰς μεθανόλην (v/v) εἰς τοὺς 25°C.

Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος (7) παρέχεται ἡ ἐξάρτησις τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου εἰς $\text{pH}=1$ καὶ ἡ ἐξάρτησις τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους τοῦ μέσου εἰς τὸ αὐτὸ pH ἐκ τῆς περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην.

Ἐκ τῶν τιμῶν τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως διὰ τὸ $\text{pH}=1$, τῶν τιμῶν τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος εἰς τὰ διάφορα pH εἰς διάφορα χρονικὰ διαστήματα καὶ τῶν τιμῶν μετὰ τὴν ἐκάστοτε ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας ὑπελογίζετο, καὶ πάλιν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως (27), ἡ k τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ὕδατομεθανολικά συστήματα. Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ παρέχονται συγκεντρωτικῶς εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα 12.

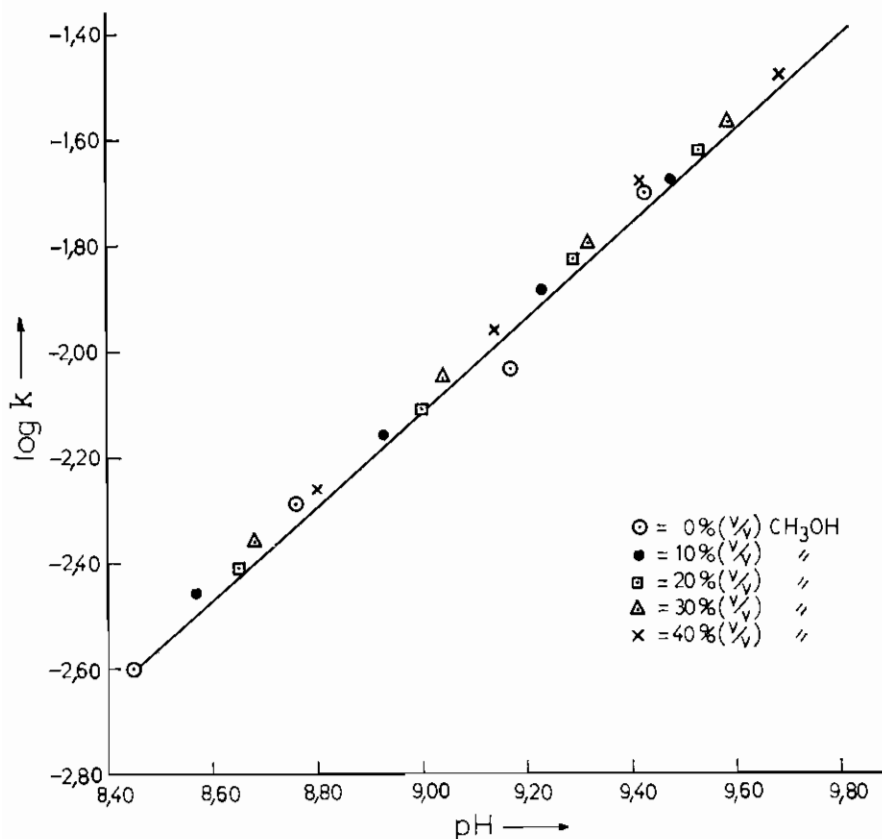
Πίναξ 12

Τιμαὶ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀν-ιόντα εἰς ὕδατομεθανολικά ρυθμιστικὰ συστήματα «βορικών» διαφόρου περιεκτικότητος εἰς μεθυλικὴν ἀλκοόλην εἰς τοὺς 25°C , $I=0,1$.

10% v/v		20% v/v		30% v/v		40% v/v	
pH	$k[\text{min}^{-1}]$	pH	$k[\text{min}^{-1}]$	pH	$k[\text{min}^{-1}]$	pH	$k[\text{min}^{-1}]$
8,57	$3,5 \cdot 10^{-3}$	8,65	$3,9 \cdot 10^{-3}$	8,68	$4,4 \cdot 10^{-3}$	8,80	$5,5 \cdot 10^{-3}$
8,93	$6,9 \cdot 10^{-3}$	9,00	$7,7 \cdot 10^{-3}$	9,04	$8,9 \cdot 10^{-3}$	9,14	$1,1 \cdot 10^{-2}$
9,23	$1,3 \cdot 10^{-2}$	9,29	$1,5 \cdot 10^{-2}$	9,32	$1,6 \cdot 10^{-2}$	9,42	$2,1 \cdot 10^{-2}$
9,48	$2,1 \cdot 10^{-2}$	9,53	$2,4 \cdot 10^{-2}$	9,59	$2,7 \cdot 10^{-2}$	9,69	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος 12 λαμβάνομεν τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος (8).

Ἐκ τοῦ διαγράμματος αὐτοῦ συμπεραίνομεν ὅτι ἡ αὔξησις τῆς περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην, δηλαδὴ ἡ ἐλάττωσις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ συστήματος, δὲν ἐπιδρᾷ αἰσθητῶς ἐπὶ τῆς σταθερᾶς k τῆς ταχύτητος τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου.



Σχ. 8. Ήξάρτησις τοῦ $\log k$ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου ἐκ τοῦ pH ὕδατομεθανολικῶν ρυθμιστικῶν συστημάτων «βορικῶν» διαφόρων περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην εἰς 25°C καὶ $I=0,1$. Ἡ χαραχθεῖσα γραμμὴ εἰς τὸ σχῆμα αὐτὸ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν εὐθείαν τῶν ὕδατικῶν (ἄνευ μεθανόλης) ρυθμιστικῶν συστημάτων «βορικῶν».

Ἐπίσης ἐμελετήθη καὶ ἡ περίπτωσις τῆς μεταβολῆς τῆς ἰονικῆς ἰσχύος, διὰ σύστημα τῆς αὐτῆς περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην, οὐδεμίᾳ ὅμως παρετηρήθη μεταβολὴ εἰς τὴν ταχύτητα τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ-ἰόντα. Ἐκτὸς τῆς εὐρέως χρησιμοποιηθείσης τιμῆς ἰονικῆς ἰσχύος 0,1 ἐχρησιμοποιήθησαν καὶ τιμαὶ ἰονικῆς ἰσχύος 0,2 καὶ 0,3.

Τὸ ἀνεξάρτητον τῆς k ἐκ τῆς ἰονικῆς ἰσχύος συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς τῆς ἀντιδράσεως κατὰ τὸ σχῆμα (VIII), δηλαδὴ συνηγορεῖ ὑπὲρ τοῦ γεγονότος ὅτι πρόκειται περὶ διμοριακῆς ἀντιδράσεως μεταξὺ μορίου καὶ ἰόντος. Εἰς τὰς ἀντιδράσεις τοῦ εἶδους αὐτοῦ ἡ ἰονικὴ ἰσχύς δὲν ἐπηρεάζει τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος ἀντιδράσεως⁵⁰. Εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν, μεταξὺ μορίου καὶ ἰόντος, θὰ ἔπρεπε νὰ ἰσχύη ἡ σχέσις:

$$\ln k = \ln k'_0 + \frac{Nz^2e^2}{2\epsilon RT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (64)$$

ὡς αὕτη προκύπτει ἐκ τῆς θεωρίας τοῦ Born⁵⁰. Εἰς τὴν σχέσιν αὐτὴν ἡ k'_0 παρέχει τὴν σταθερὰν τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως εἰς μέσον ἀπείρου διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ἡ r τὴν ἀκτῖνα τοῦ ἀντιδρώντος ἰόντος, τὸ z τὸ σθένος αὐτοῦ, ἡ r^* τὴν ἀκτῖνα τοῦ ἐνεργοποιημένου συμπλόκου καὶ τὸ ϵ τὴν διηλεκτρικὴν σταθερὰν τοῦ συστήματος.

Βλέπομεν λοιπὸν, ὅτι ἐπίδρασιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς ἐπὶ τῆς k πρέπει νὰ ἀναμένωμεν μόνον, ὅταν ἡ r εἶναι πολὺ διάφορος τῆς r^* , ἀφοῦ εἰς τὴν σχέσιν (64) ὑπαισθέρχεται ἡ διαφορά τῶν ἀντιστρόφων τῶν ἀκτῖνων.

Ἐὰν ἡ ἀκτίς τοῦ ἐνεργοποιημένου συμπλόκου r^* , διαφέρει ὀλίγον τῆς ἀκτῖνος, r , τοῦ ἀντιδρώντος (ἐπιδιαλυτωμένου) ἰόντος, τότε ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ δὲν ἐπιδρᾷ αἰσθητῶς ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως.

Φαίνεται λοιπὸν ὅτι καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα ἡ ἀκτίς τοῦ σχηματιζομένου ἐνεργοποιημένου συμπλόκου δὲν διαφέρει πολὺ ἀπὸ τὴν ἀκτῖνα τοῦ ἐπιδιαλυτωμένου ὕδροξυλιόντος. Οὕτως, εὐρίσκει ἐξήγησιν διὰ τὴν αὐξήσιν τῆς περιεκτικότητος εἰς μεθανόλην δὲν ἐπιδρᾷ πρακτικῶς ἐπὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς. Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ ἐπιδρᾷ αἰσθητῶς μόνον εἰς περιπτώσεις ἀντιδράσεως μεταξὺ ἰόντων, ὅπου ὁ ἠλεκτροστατικὸς παράγων παίζει σημαντικὸν ρόλον. Εἰς ἀντιδράσεις μεταξὺ μορίων ὡς ἐπίσης καὶ μεταξὺ μορίου καὶ ἰόντος ὁ ἠλεκτροστατικὸς παράγων μικρὰν μόνον ἐπίδρασιν δύναται νὰ ἔχη.

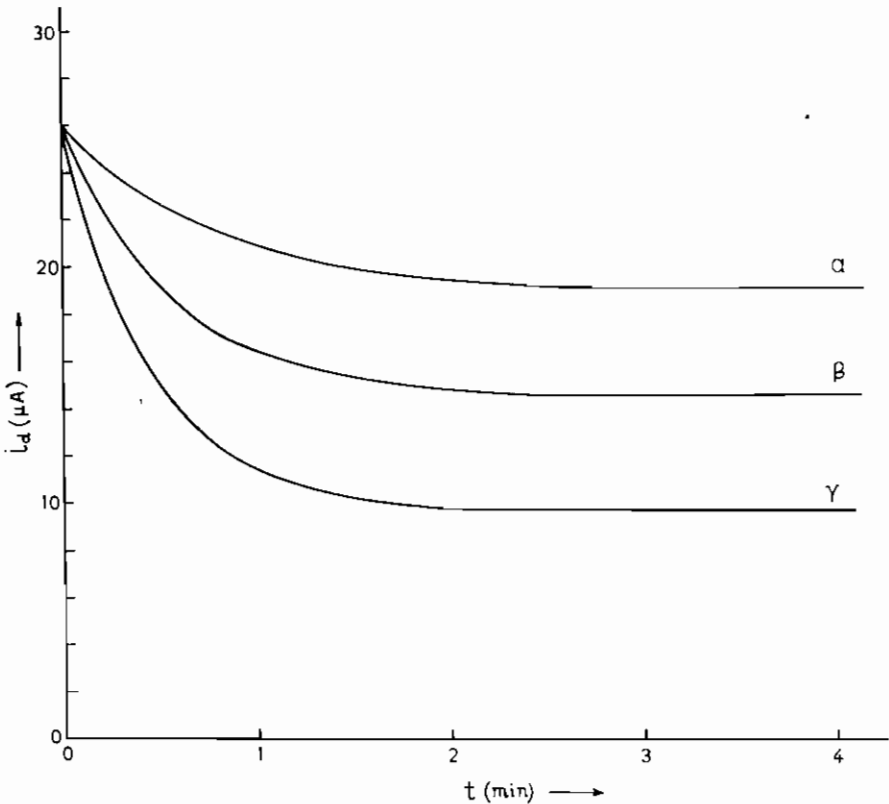
ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΝ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ ΕΙΣ ΤΑ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΑ ΕΙΣ ΔΙΟΛΥΤΟΝ ΜΕΘΑΝΟΛΗΝ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΙΚΡΩΝ ΠΟΣΟΤΗΤΩΝ ΥΔΑΤΟΣ

Μετὰ τὴν μελέτην τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα εἰς ὕδατικά καὶ ὕδατομεθανολικά ρυθμιστικά διαλύματα ἐγένετο προσπάθεια νὰ μελετηθῇ ἡ ταχύτης μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου, καθὼς ἐπίσης καὶ ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν προσθήκην διαφόρων δεκτῶν πρω-

τονίων εις μεθανολικά συστήματα άπουσία ύδατος ώς και παρουσία μικρών ποσοτήτων αυτού.

Ός δέκτης πρωτονίων έχρησιμοποιήθη πρώτον τὸ ύδροξειδίου τοῦ λιθίου. Διεπιστώθη άμπερομετρικώς ὅτι με τήν προσθήκην μεθανολικοῦ διαλύματος δέκτου εις μεθανολικόν διάλυμα νιτροαιθανίου ($C=1.10^{-3}M$) - μετά τήν άπαέρωσιν άμφοτέρων - ή ταχύτης μετατροπής τοῦ νιτροαιθανίου εις τὰ άκυ- ιόντα είναι πολύ μεγάλη. Διά συγκεντρώσεις ύδροξειδίου τοῦ λιθίου άπό 1.10^{-3} - $5.10^{-3} M$ ή ίσορροπία άποκαθίσταται ήδη έντός χρονικοῦ διαστήματος περίπου 2 min.

Είς τὸ διάγραμμα τοῦ σχήματος 9 παρέχεται ώς παράδειγμα ή πτώσις τῆς έντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως, ήτοι ή έλάττωσις τῆς συγκεν- τρώσεως τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου μετά τοῦ χρόνου κατά τήν προ-



Σχ. 9. Έξάρτησις τῆς έντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου ($1.10^{-3}M$) ἐκ τοῦ χρόνου εις μεθανολικόν διάλυμα ύδροξειδίου τοῦ λιθίου συγκεν- τρώσεως βάσεως α) $1.10^{-3}M$, β) $2.10^{-3}M$, γ) $4.10^{-3}M$. (Αί καμπύλαι έλήφθησαν διά τοῦ καταγραφικοῦ συστήματος τῆς πολωρομετρικῆς διατάξεως).

σθήκην ύδροξειδίου τοῦ λιθίου συγκεντρώσεων 1.10^{-3} M, 2.10^{-3} M καὶ 4.10^{-3} M.

Λόγω τῆς μεγάλης ταχύτητος μετατροπῆς τοῦ νιτροαιθανίου δὲν εἶναι δυνατὸν διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς νὰ ἐξαχθοῦν ἐν προκειμένῳ μετὰ βεβαιότητος αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος μετατροπῆς. Δύναται ὁμως νὰ μελετηθῇ μὲ ἱκανοποιητικὴν ἀκρίβειαν ἡ ἰσορροπία τῆς ἐξεταζομένης ἀντιδράσεως.

Τὴν συγκέντρωσιν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας ὑπολογίζομεν ἐκ τῆς ἐντάσεως τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας, μετὰ τὴν προσθήκην ὀρισμένης συγκεντρώσεως βάσεως. Ὡς μέτρον τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως εἰς τὰ μεθανολικὰ διαλύματα ἐλήφθη καὶ πάλιν ἡ ἔντασις τοῦ ὀρικοῦ ρεύματος διαχύσεως τοῦ νιτροαιθανίου παρουσία HCl συγκεντρώσεως 0,1M. Εὐρέθη, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τοῦ συντελεστοῦ ἰξώδους, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῆς νιτρομορφῆς ἦτο ἐν προκειμένῳ ὅση καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὕδατικῶν συστημάτων. Δηλαδή καὶ εἰς τὰ μεθανολικὰ διαλύματα παρουσία τοῦ HCl (0,1 M) τὸ νιτροαιθάνιον εὐρίσκειται ποσοτικῶς ὑπὸ τὴν νιτρο - μορφῆν.

Ἐκ τῆς ἀμπερομετρικῶς εὐρίσκομένης συγκεντρώσεως τῆς νιτρομορφῆς μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς ἰσορροπίας καὶ τῆς ἀρχικῆς συγκεντρώσεως τοῦ νιτροαιθανίου ὑπελογίζετο ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀκυ - ἰόντων εἰς τὴν ἰσορροπίαν. Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν καὶ τῆς συγκεντρώσεως τῆς βάσεως ὑπελογίζοντο αἱ τιμαὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ἰσορροπίας διὰ τὴν μελετωμένην ἀντίδρασιν,



ἐπὶ τῇ βάσει τῆς κατωτέρω παρεχομένης σχέσεως:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}=\text{NO}_2^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2][\text{OH}^-]} \quad (65)$$

Αἱ ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς λαμβανόμεναι τιμαὶ τῆς K διέφερον πάρα πολὺ μεταξὺ των διὰ τὰ διάφορα ζεύγη συγκεντρώσεων νιτροαιθανίου καὶ τοῦ δέκτου πρωτονίων.

Εἰς τὸν πίνακα (13) παρέχονται ὡς παράδειγμα αἱ εὐρεθεῖσαι βάσει τῆς σχέσεως (65) τιμαὶ τῆς K δι' ὀρισμένα συστήματα ζευγῶν συγκεντρώσεων.

Πίναξ 13

Τιμαί τής σταθεράς ισορροπίας δια τήν αντίδρασιν (IX), υπολογισθεῖσαι βάσει τής σχέσεως (65). $\Theta=25^{\circ}\text{C}$.

Ἀρχική		Μετὰ τήν ἰσορροπίαν			Μετατρα- πέϊσα C_{OH^-} [M]	I	K
C_{N} [M]	C_{LiOH} [M]	C_{N} [M]	C_{A} [M]	C_{LiOH} [M]			
1.10^{-3}	1.10^{-3}	$7,35.10^{-4}$	$2,65.10^{-4}$	$7,35.10^{-4}$	$2,65.10^{-4}$	0,1	0,13
1.10^{-3}	2.10^{-3}	$5,61.10^{-4}$	$4,39.10^{-4}$	$15,61.10^{-4}$	$4,39.10^{-4}$	0,1	0,22
1.10^{-3}	4.10^{-3}	$3,77.10^{-4}$	$6,23.10^{-4}$	$33,77.10^{-4}$	$6,23.10^{-4}$	0,1	0,30
1.10^{-3}	8.10^{-3}	$2,19.10^{-4}$	$7,81.10^{-4}$	$72,19.10^{-4}$	$7,81.10^{-4}$	0,1	0,39
5.10^{-3}	5.10^{-3}	$2,25.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	$2,25.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	0,5	1,49
5.10^{-3}	3.10^{-2}	$3,50.10^{-4}$	$4,65.10^{-3}$	$25,35.10^{-3}$	$4,65.10^{-3}$	0,5	2,44
1.10^{-2}	3.10^{-2}	$8,50.10^{-4}$	$9,15.10^{-3}$	$20,85.10^{-3}$	$9,15.10^{-3}$	0,5	4,71
1.10^{-2}	6.10^{-2}	$3,50.10^{-4}$	$9,65.10^{-3}$	$50,35.10^{-3}$	$9,65.10^{-3}$	0,5	5,30

Ἐκ τοῦ πίνακος (13) προκύπτει ὅτι ἡ σταθερά K λαμβάνει ἀπαραδέ-
κτως διαφερούσας μεταξὺ των τιμάς. Συνεπῶς ἡ αντίδρασις δὲν ἀνταποκρί-
νεται εἰς τὸ σχῆμα (IX), ὃ δὲ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν δι' αὐτὴν δὲν
ἀποδίδεται διὰ τῆς σχέσεως (65).

Ἐσκέφθημεν ὅτι ἐνδεχομένως τὸ ὕδωρ δὲν ἀποτελεῖ ἴδιον συστατικὸν
τῆς ἀντιδράσεως, λόγφ πιθανῆς δεσμεύσεως αὐτοῦ κατὰ τὴν ἐφυδάτωση
τῶν ἀνιόντων.

Θεωροῦμεν τώρα ὅτι ἡ αντίδρασις χωρεῖ κατὰ τὸ σχῆμα:



Ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ παρέ-
χεται ὑπὸ τῆς κατωτέρω σχέσεως:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CH} = \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2][\text{OH}^-]} \quad (66)$$

Αἱ λαμβανόμεναι τιμαί τῆς κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον καθοριζομένης K συμ-
φωνοῦν ἰκανοποιητικῶς μεταξὺ των διὰ τὰ διάφορα μελετηθέντα συστήματα
ζευγῶν συγκεντρώσεως νιτροαιθανίου καὶ ὑδροξειδίου τοῦ λιθίου.

Εἰς τὸν πίνακα (14) παρέχονται καὶ πάλιν ὡς παράδειγμα αἱ λαμβανό-
μεναι βάσει τῆς τελευταίας σχέσεως (66) τιμαί τῆς σταθεράς ισορροπίας με-
ταξὺ τῶν μορίων τῆς νιτρομορφῆς, τῶν ὑδροξυλιόντων καὶ τῶν ἐφυδατωμένων
ἀνιόντων τῆς ἄκυ - μορφῆς.

Πίναξ 14

Τιμαί τής σταθεράς ισορροπίας διά τήν αντίδρασιν X, υπολογισθείσαι βάσει τής σχέσεως (66). $\Theta=25^{\circ}\text{C}$.

Ἀρχική		Μετά τήν ισορροπίαν			Μετατρα- πίσσα C_{OH^-} [M]	I	K
$\text{C}_{\text{N}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{LiOH}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{N}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{A}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{LiOH}}[\text{M}]$			
1.10^{-3}	1.10^{-3}	$7,35.10^{-4}$	$2,65.10^{-4}$	$7,35.10^{-4}$	$2,65.10^{-4}$	0,1	$4,91.10^2$
1.19^{-3}	2.10^{-3}	$5,61.10^{-4}$	$4,39.10^{-4}$	$15,61.10^{-4}$	$4,39.10^{-4}$	0,1	$5,01.10^2$
1.10^{-3}	4.10^{-3}	$3,77.10^{-4}$	$6,23.10^{-4}$	$33,77.10^{-4}$	$6,23.10^{-4}$	0,1	$4,89.10^2$
1.10^{-3}	8.10^{-3}	$2,19.10^{-4}$	$7,81.10^{-4}$	$72,19.10^{-4}$	$7,81.10^{-4}$	0,1	$4,94.10^2$
5.10^{-3}	5.10^{-3}	$2,25.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	$2,25.10^{-3}$	$2,75.10^{-3}$	0,5	$5,43.10^2$
5.10^{-3}	3.10^{-3}	$3,50.10^{-4}$	$4,65.10^{-3}$	$25,35.10^{-3}$	$4,65.10^{-3}$	0,5	$5,24.10^2$
1.10^{-2}	3.10^{-3}	$8,50.10^{-4}$	$9,15.10^{-3}$	$20,85.10^{-3}$	$9,15.10^{-3}$	0,5	$5,16.10^2$
1.10^{-2}	6.10^{-3}	$3,50.10^{-4}$	$9,65.10^{-3}$	$50,35.10^{-3}$	$9,65.10^{-3}$	0,5	$5,48.10^2$

Ἐκ τῶν παρεχομένων εἰς τόν πίνακα (14) τιμῶν τής K φαίνεται πράγματι ἡ ἱκανοποιητική σταθερότης αὐτῆς.

Ἐπί τῆ βάσει τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος (14) προκύπτει ὡς μέση τιμή διά τήν σταθεράν ισορροπίας κατά τήν αντίδρασιν (X) $K=5,13.10^2$.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὸ ὕδωρ δὲν μετέχει ὡς ἴδιον συστατικὸν εἰς τήν αντίδρασιν ἀπὸ ἀπόψεως νόμου δράσεως μαζῶν, ἐμελετήθη ἡ ισορροπία τῆς ἀντιδράσεως κατόπιν προσθήκης μικρᾶς ποσότητος ὕδατος, 1% ἀντιστοιχοῦσης εἰς συγκέντρωσιν $5,55.10^{-1}$ M. Παρὰ τήν προσθήκην τοῦ ὕδατος μέχρις αὐτῆς τῆς σχετικῶς ὑψηλῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως δὲν παρατηρήθη πρακτικῶς μεταβολή εἰς τήν σταθεράν τῆς ισορροπίας υπολογιζομένης βάσει τῆς σχέσεως (66).

Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα διά διάφορα ζεύγη συγκεντρώσεων νιτροαιθανίου καὶ ὕδροξειδίου τοῦ λιθίου παρέχονται εἰς τόν πίνακα (15).

Πίναξ 15

Τιμαί τής σταθεράς ισορροπίας υπολογισθείσαι βάσει τῶν σχέσεων (65) καὶ (66). Συγκέντρωσις ὕδροξειδίου τοῦ λιθίου 7.10^{-3} M, συγκέντρωσις ὕδατος $5,55.10^{-1}$ M, $\Theta=25^{\circ}\text{C}$ καὶ $I=0,1$.

Ἀρχική $\text{C}_{\text{N}}[\text{M}]$	Μετά τήν ισορροπίαν			Μετατρα- πίσσα C_{OH^-} [M]	K ἐκ τῆς (65)	K ἐκ τῆς (66)
	$\text{C}_{\text{N}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{A}}[\text{M}]$	$\text{C}_{\text{LiOH}}[\text{M}]$			
1.10^{-3}	$2,23.10^{-4}$	$7,77.10^{-4}$	$62,23.10^{-4}$	$7,77.10^{-4}$	0,43	$5,60.10^2$
2.10^{-3}	$4,69.10^{-4}$	$15,31.10^{-4}$	$54,69.10^{-4}$	$15,31.10^{-4}$	0,91	$5,97.10^2$
3.10^{-3}	$7,88.10^{-4}$	$22,12.10^{-4}$	$47,88.10^{-4}$	$22,12.10^{-4}$	1,29	$5,86.10^2$
4.10^{-3}	$11,38.10^{-4}$	$28,62.10^{-4}$	$41,28.10^{-4}$	$28,62.10^{-4}$	1,74	$6,07.10^2$
5.10^{-3}	$15,77.10^{-4}$	$34,23.10^{-4}$	$35,77.10^{-4}$	$34,23.10^{-4}$	2,08	$6,07.10^2$

Ἐκ τοῦ πίνακος (15) φαίνεται ἡ ἱκανοποιητικὴ σταθερότης τῶν τιμῶν τῆς K , μὴ λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν τοῦ ὕδατος, δηλαδὴ ὑπολογιζομένης βάσει τῆς σχέσεως (66) καὶ ἡ μὴ σταθερότης αὐτῆς, ὅταν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ συγκεντρωσις τοῦ ὕδατος, δηλαδὴ ὅταν ὁ ὑπολογισμὸς τῆς K γίνῃ βάσει τῆς σχέσεως (65).

Ἐπομένως, θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι πράγματι τὸ ὕδωρ δὲν μετέχει ὡς συστατικὸν τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ ἀπόψεως δράσεως μαζῶν.

Εἰς λίαν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα ἀπὸ ἀπόψεως σταθερότητος τῆς K (συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν X) καταλήγομεν καὶ διὰ χρησιμοποίησεως ὡς δεκτῶν πρωτονίων τετρααλκυλαμμωνιοβάσεων καὶ ποικίλουσαν περιεκτικότητα εἰς ὕδωρ.

Εἰς τὸν πίνακα (16) παρέχονται ὡς παράδειγμα τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα διὰ χρησιμοποίησεως διαφόρων συγκεντρώσεων τετρααιθυλαμμωνιο-υδροξειδίου καὶ ὕδατος.

Πίναξ 16

Τιμαὶ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ὑπολογισθεῖσαι βάσει τῶν σχέσεων (65) καὶ (66).
Συγκέντρωσις νιτροαιθανίου $1 \cdot 10^{-3} M$, $\Theta = 25^\circ C$ καὶ $I = 0,1$.

Ἀρχικὴ $C(C_{NH_3})_2NOH[M]$	$C_{NH_3}[M]$	Μετὰ τὴν ἰσορροπίαν			Μετατρα- πέϊσα $C_{OH^-}[M]$	K ἐκ τῆς (65)	K ἐκ τῆς (66)
		$C_N[M]$	$C_A[M]$	$C_{OH^-}[M]$			
$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$13,09 \cdot 10^{-4}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$	0,19	$4,90 \cdot 10^2$
$2,55 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$20,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,24	$4,88 \cdot 10^2$
$3,40 \cdot 10^{-3}$	$8,33 \cdot 10^{-2}$	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-4}$	$28,22 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-4}$	0,28	$4,85 \cdot 10^2$
$4,25 \cdot 10^{-3}$	$10,39 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$35,94 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	0,35	$5,31 \cdot 10^2$
$5,10 \cdot 10^{-3}$	$12,50 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$	$43,97 \cdot 10^{-4}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$	0,38	$5,38 \cdot 10^2$
$5,95 \cdot 10^{-3}$	$14,55 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	$52,15 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$	0,39	$5,32 \cdot 10^2$
$6,80 \cdot 10^{-3}$	$16,66 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-4}$	$60,34 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-4}$	0,42	$5,42 \cdot 10^2$
$7,65 \cdot 10^{-3}$	$18,72 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$68,69 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$	0,41	$5,19 \cdot 10^2$
$8,50 \cdot 10^{-3}$	$20,83 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-4}$	$76,91 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-4}$	0,45	$5,50 \cdot 10^2$
$10,20 \cdot 10^{-3}$	$25,00 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$	$93,64 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$	0,46	$5,44 \cdot 10^2$
$6,80 \cdot 10^{-3}$	$55,55 \cdot 10^{-2}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-4}$	$60,34 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-4}$	0,42	$5,42 \cdot 10^2$

Βλέπομεν ὅτι καὶ αἱ τιμαὶ τοῦ πίνακος αὐτοῦ (16) ἐπιβεβαιώνουν τὴν ὑπόθεσιν τῆς μὴ συμμετοχῆς τοῦ ὕδατος ὡς συστατικοῦ τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ ἀπόψεως νόμου δράσεως μαζῶν.

Ἐπίσης προκύπτει ὅτι ἡ ἀλλαγὴ τῆς βάσεως οὐδεμίαν ἐπέφερε μεταβολὴν εἰς τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως.

Κατόπιν ἐγένετο προσπάθεια μελέτης τοῦ συστήματος παρουσία μεγαλύτερων ποσοτήτων ὕδατος, διὰ νὰ ἐπιβεβαιωθῇ ὅτι τὸ ὕδωρ δὲν συμμετέχει ὡς ἴδιον συστατικὸν τῆς ἀντιδράσεως ἀπὸ ἀπόψεως νόμου δράσεως μαζῶν.

Εἰς τοὺς πίνακας (17) καὶ (18) παρέχονται ὡς παράδειγμα αἱ τιμαὶ τῆς

σταθεράς ισορροπίας υπολογισθείσαι βάσει τῆς σχέσεως (66) διὰ συγκεντρώσεις ὕδατος 1,4 Μ καὶ 2,8 Μ, ἀντιστοίχως.

Πίναξ 17

Τιμαὶ τῆς σταθεράς ισορροπίας υπολογισθείσαι βάσει τῆς σχέσεως (66).
Συγκέντρωσις ὕδατος 1,4 Μ. $\Theta=25^{\circ}\text{C}$ καὶ $I=0,1$.

Ἀρχικὴ $C_N[\text{M}]$	Ἀρχικὴ $C_{\text{LiOH}}[\text{M}]$	K
1.10^{-3}	7.10^{-3}	$6,82.10^2$
2.10^{-3}	7.10^{-3}	$6,77.10^2$
3.10^{-3}	7.10^{-3}	$6,82.10^2$
4.10^{-3}	7.10^{-3}	$6,80.10^2$
5.10^{-3}	7.10^{-3}	$6,77.10^2$

Ἐκ τοῦ πίνακος αὐτοῦ (17), ὡς καὶ ἐκ τοῦ ἐπομένου πίνακος (18) βλέπομεν ὅτι εἰς ἐκάστην περίπτωσιν ἀπὸ ἀπόψεως περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ, παρατηρεῖται καὶ πάλιν ἰκανοποιητικὴ σταθερότης εἰς τὰς τιμὰς τῆς σταθεράς ισορροπίας τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως. Ἡ μέση τιμὴ τῆς K ἀξιάναται ὀλίγον ἀνερχομένης τῆς περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἀποδίδεται εἰς τὴν ἀύξησιν τῆς διηλεκτρικῆς σταθεράς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου μὲ τὴν ἀύξησιν τῆς περιεκτικότητος εἰς ὕδωρ.

Πίναξ 18

Τιμαὶ τῆς σταθεράς ισορροπίας, υπολογισθείσαι βάσει τῆς σχέσεως (66).
Συγκέντρωσις ὕδατος 2,8 Μ. $\Theta=25^{\circ}\text{C}$ καὶ $I=0,1$.

Ἀρχικὴ $C_N[\text{M}]$	Ἀρχικὴ $C_{\text{LiOH}}[\text{M}]$	Ἀρχικὴ $C_{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}}[\text{M}]$	K
1.10^{-3}	7.10^{-3}	—	$7,87.10^2$
2.10^{-3}	7.10^{-3}	—	$8,35.10^2$
3.10^{-3}	7.10^{-3}	—	$7,99.10^2$
4.10^{-3}	7.10^{-3}	—	$8,11.10^2$
5.10^{-3}	7.10^{-3}	—	$8,23.10^2$
1.10^{-3}	—	$6,8.10^{-3}$	$7,60.10^2$
2.10^{-3}	—	$6,8.10^{-3}$	$8,08.10^2$
3.10^{-3}	—	$6,8.10^{-3}$	$8,16.10^2$
4.10^{-3}	—	$6,8.10^{-3}$	$8,10.10^2$
5.10^{-3}	—	$6,8.10^{-3}$	$7,72.10^2$

Συνεπῶς καὶ διὰ σχετικῶς μεγάλας περιεκτικότητας εἰς ὕδωρ (μέχρι 5%) δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι τοῦτο δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν ὡς συστατικὸν αὐτῆς. Τοῦτο ἔμπορεῖ νὰ δικαιολογηθῇ βάσει τῆς ὑποθέσεως

ὅτι τὸ ὕδωρ μέχρι τῆς ὡς ἄνω περιεκτικότητος καταναλίσκεται διὰ τὴν ἐφυδάτωσιν τῶν ἰόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ τοῦ φέροντος ἤλεκτρολύτου. Εἶναι ὅμως πιθανὸν μέρος τοῦ ὕδατος νὰ δεσμεύεται καὶ ὑπὸ τῆς μεθανόλης πρὸς σχηματισμὸν ἐνώσεως διὰ γεφύρας ὕδρογόνου.

Ἐν συνεχείᾳ ἐμελετήθη ἡ περίπτωσις τῆς προσθήκης εἰς τὰ μεθανολικὰ διαλύματα τοῦ νιτροαιθανίου διαφόρων μὴ ὕδροξυλικῶν βάσεων, ἥτις ὀργανικῶν βάσεων (π.χ. πυριδίνης, α - πικολίνης, N,N - διμεθυλο - π - φαινυλενο - διαμίνης). Ἐν οὐδεμιᾷ περιπτώσει παρατηρήθη μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου. Ἡ συγκέντρωσις αὐτοῦ παρέμεινεν ὅση ἤτο ἀρχικῶς ἀκόμη καὶ μετὰ πάροδον 24 ὥρῶν.

Συνεπῶς ἡ προσθήκη τῶν ὀργανικῶν αὐτῶν βάσεων (ἄνευ ὕδροξυλιόντων) δὲν εἶναι εἰς θέσιν νὰ προκαλέσῃ μετατροπὴν τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα ἐντὸς τῶν μεθανολικῶν διαλυμάτων. Ὁ βασικὸς χαρακτήρ τῶν ἐνώσεων αὐτῶν εὐρισκομένων εἰς κατάστασιν διαλύσεως ἐντὸς μεθανόλης δὲν ἐπαρκεῖ διὰ νὰ προκαλέσῃ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ πρωτονίου ἐκ τοῦ μορίου τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ληφθέντων πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων κατὰ τὴν διὰ τῆς ἀμπερομετρικῆς μεθόδου μελέτην τῆς ἀντιδράσεως μετατροπῆς τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκτινίου - ἰόντα αὐτοῦ ἐντὸς διαφόρων διαλυτικῶν συστημάτων δυνάμεθα νὰ καταλήξωμεν εἰς τὰ ἀκόλουθα πορίσματα:

1) Ἡ μετατροπὴ τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκτινίου - ἰόντα ἀκολουθεῖ εἰς τὰ ἀλκαλικά ρυθμιστικά διαλύματα τὴν κινητικὴν ἐξίσωσιν τῶν ἀντιθέτων ἀνδράσεων πρώτης τάξεως. Πρόκειται δηλαδὴ περὶ μιᾶς ψευδομονομοριακῆς ἀντιδράσεως. Ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς k τῆς ταχύτητος μετατροπῆς αὐτῆς εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ pH τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος. Ἐπὶ τῇ βάσει αὐτοῦ συμπεραίνεται ὅτι ἡ πειραματικῶς εὐρισκομένη τιμὴ τῆς k θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἴση πρὸς τὸ γινόμενον τῆς σταθερᾶς k_2 τῆς ταχύτητος τῆς μετατροπῆς, θεωρουμένης ὡς διμοριακῆς ἀντιδράσεως, ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλιόντων.

2) Ἐκ τῶν διὰ τῆς ἀμπερομετρικῆς μεθόδου εὐρεθεισῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος τῆς μελετωμένης ἀντιδράσεως μετατροπῆς εἰς τὰς τρεῖς χρησιμοποιηθείσας θερμοκρασίας 15° , 25° καὶ $35^{\circ}C$ ὑπολογίζονται βάσει τῆς ἐξισώσεως τοῦ Arrhenius καὶ τῆς θεωρίας τοῦ Eyring τὰ θερμοδυναμικὰ δεδομένα κατὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένου ἐνεργοποιημένου συμπλόκου, ἤτοι ἡ ἐνέργεια ἐνεργοποιήσεως, ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας, τῆς ἐνθαλπίας καὶ τῆς ἐντροπίας ἐνεργοποιήσεως. Λί εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τῶν θερμοδυναμικῶν αὐτῶν ποσοτήτων κατὰ τὴν μετατροπὴν τῆς νιτρομορφῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκτινίου - ἰόντα αὐτοῦ εἰς ἀλκαλικά ὕδατικά ρυθμιστικά διαλύματα «βορικῶν» εἶναι αἱ ἑξῆς:

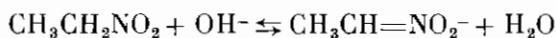
$$\begin{aligned} E_x &= 22,4 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta F^* &= 22,9 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta H^* &= 21,8 \text{ Kcal/mole} \\ \Delta S^* &= -3,7 \text{ cal/mole deg.} \end{aligned}$$

3) Ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς μετατροπῆς τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκτινίου - ἰόντα εἰς τὸ αὐτὸ pH καὶ τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν ἐξαρτᾶται σημαντικῶς ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος. Ἡ σταθερὰ τῆς ταχύτητος μετατροπῆς εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀμμωνιακῶν ρυθμιστικῶν συ-

στημάτων μεγαλύτερα από ό,τι εις την περίπτωσιν τῶν «βορικών». Αὕτη καθίσταται ἀκόμη μεγαλύτερα εις την περίπτωσιν τῶν διὰ «γλυκίνης» ρυθμιστικῶν συστημάτων. Τοῦτο ἀποδίδεται εις την καταλυτικὴν δρᾶσιν τῆς ἀμμωνίας καὶ ἰδίως τῆς ἀμινικῆς ομάδος τῆς γλυκίνης. Ἡ θέσις ὅμως τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν μορίων τῆς νιτρομορφῆς καὶ τῶν ἀκυ-ιόντων εἶναι ἐντελῶς ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος, ἐξαρτωμένη μόνον ἐκ τοῦ pH αὐτοῦ.

4) Διαπιστοῦται ὅτι ἡ ταχύτης τῆς μετατροπῆς αὐτῆς εἶναι πρακτικῶς ἀνεξάρτητος τῆς ἰονικῆς ἰσχύος τῶν διαλυμάτων καὶ τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Τὸ γεγονός αὐτὸ συνηγορεῖ ὑπὲρ τῆς παραδοχῆς τῆς ἀντιδράσεως ὡς «διμοριακῆς» μεταξὺ μορίου καὶ ἰόντος. Βάσει τῶν δεδομένων αὐτῶν καὶ τῆς θεωρίας τοῦ Born ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ἀκτίς τοῦ ἐνδιαμέσως σχηματιζομένου ἰόντος διαφέρει ὀλίγον τῆς ἀκτίνας τοῦ ἀντιδρώντος (ἐπιδιαλυτωμένου) ὑδροξυλίου.

5) Ἡ μελέτη τῆς ἰσορροπίας κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ἀκυ-ιόντα εἰς ἀπόλυτον μεθανόλην κατὰ τὴν προσθήκην διαφόρων βάσεων (π.χ. LiOH καὶ $(C_2H_5)_4NOH$) ὡδήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι τὸ σχηματιζόμενον ὕδωρ δὲν ἀποτελεῖ ἴδιον συστατικὸν τῆς ἀντιδράσεως, ἀπὸ ἀπόψεως νόμου δράσεως μαζῶν. Τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι τὸ σχηματιζόμενον ὕδωρ κατὰ τὴν ἀντίδρασιν



δεσμεύεται πιθανῶς ἀπὸ τὰ προκύπτοντα ἀκυ-ιόντα κατὰ τὴν ἐπιδιαλύτωσιν αὐτῶν ($CH_3CH=NO_2 \cdot H_2O$). Τὸ ἐπιδιαλυτωμένον αὐτὸ ἰὸν συμπεριφέρεται φυσικὰ ὡς ἑνιαῖον συστατικὸν εἰς τὴν ἀντίδρασιν.

6) Ἐὰν εἰς τὰ μεθανολικὰ διαλύματα τοῦ νιτροαιθανίου προστεθῆ καὶ μικρὰ ποσότης ὕδατος, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας μεταξὺ νιτρο-μορφῆς, ὑδροξυλίου καὶ ἀκυ-ιόντων δὲν ἐπηρεάζεται πρακτικῶς. Ἀκόμη καὶ ὅταν ἡ περιεκτικότης τοῦ ὕδατος φθάσῃ τὰ 5% ἢ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας παραμένει τῆς αὐτῆς τάξεως. Συνεπῶς καὶ διὰ τὰς σχετικῶς μεγάλας αὐτὰς συγκεντρώσεις τοῦ ὕδατος εἰς τὴν μεθυλικὴν ἀλκοόλην δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὸ ὕδωρ δὲν λαμβάνει μέρος εἰς τὴν ἀντίδρασιν ὡς συστατικὸν αὐτῆς, ἀπὸ ἀπόψεως νόμου δράσεως μαζῶν. Τοῦτο δύναται νὰ ἐξηγηθῆ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὑποθέσεως ὅτι τὸ ὕδωρ μέχρι καὶ τῆς ὡς ἄνω ἀναφερθείσης περιεκτικότητος καταναλίσκεται διὰ τὴν ἐφυδάτωσιν τῶν ἰόντων τῆς ἀντιδράσεως καὶ τοῦ φέροντος ἠλεκτρολύτου. Εἶναι ὅμως πιθανὸν μέρος τοῦ ὕδατος νὰ δεσμεύεται καὶ ὑπὸ τῆς μεθανόλης πρὸς σχηματισμὸν ἐνώσεως διὰ γεφύρας ὑδρογόνου.

7) Διαπιστοῦται τέλος ὅτι ἡ προσθήκη εἰς τὰ μεθανολικὰ διαλύματα τοῦ νιτροαιθανίου ὀργανικῶν βάσεων (μὴ ὑδροξυλικῶν) οὐδεμίαν συνεπάγεται μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῆς νιτρομορφῆς. Συνεπῶς εἰς τὴν περίπτωσιν

αὐτὴν δὲν εἶναι δυνατὴ ἢ μετατροπὴ τῆς νιτρομορφῆς εἰς τὰ ἀκυ - ἰόντα. Ὁ βασικὸς χαρακτήρ τῶν ὀργανικῶν βάσεων (μὴ ὕδροξυλικῶν) ἐντὸς μεθανόλης δὲν ἐπαρκεῖ διὰ νὰ προκαλέσῃ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ πρωτονίου ἀπὸ τὸ μόριον τῆς νιτρομορφῆς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *D. Turnbull, S. H. Maron*: J. Am. Chem. Soc., 65, 212 (1943).
2. *D. J. Gram, G. S. Hammond*: «Organic Chemistry» 2nd Ed., Kogakusha Company Ltd. (1964) p. 214.
3. *J. W. Baker*: «Electronic theories of Organic Chemistry», Oxford University Press (1958) p. 148.
4. *R. Junell*: Dissertation, Upsala Sweden (1935).
5. *S. H. Maron, V. K. La Mer*: J. Am. Chem. Soc., 61, 2018 (1930).
6. *D. Jannakoudakis, G. Stalidis, P. C. Mavridis*: Chimika Chronika, 31A, 11 (1966).
7. *R. G. Pearson*: J. Am. Chem. Soc., 70, 204 (1948).
8. *R. G. Pearson, R. L. Dillon*: J. Am. Chem. Soc., 72, 3574 (1950).
9. *R. G. Pearson, F. V. Williams*: J. Am. Chem. Soc., 75, 3073 (1953).
10. *R. G. Pearson, F. G. Williams*: J. Am. Chem. Soc., 76, 258 (1954).
11. *S. H. Maron, V. K. La Mer*: J. Am. Chem. Soc., 60, 2588 (1938).
12. *S. H. Maron, V. K. La Mer*: J. Am. Chem. Soc., 61, 692 (1939).
13. *W. M. Belikow, Ss. G. Maironowski, Z. B. Kortschemnaja, Ss. Ss. Nowikow, W. A. Klimowa*: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Aht. chem. Wiss, p. 1675 (1960). Chemisches Zentralblatt 39, 0806 (1964).
14. *Ss. G. Mairanowski, W. M. Belikow, Z. B. Kortschemnaja, W. A. Klimowa, Ss. Ss. Nowikow*: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Aht. chem. Wiss. p. 1787 (1960). Chemisches Zentralblatt 39, 0807 (1964).
15. *W. M. Belikow, Ss. G. Mairanowski, Z. B. Kortschemnaja, Ss. Ss. Nowikow*: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. p. 1108 (1961). Chemisches Zentralblatt 39, 0808 (1964).
16. *Ss. G. Mairanowski, W. M. Belikow, Z. B. Kortschemnaja, Ss. Ss. Nowikow*: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abl. chem. Wiss. p. 523 (1962). Chemisches Zentralblatt 13, 0810 (1965).
17. *W. M. Belikow, Ss. G. Mairanowski, Z. B. Kortschemnaja, Ss. Ss. Nowikow*: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. p. 605 (1962). Chemisches Zentralblatt 39, 0809 (1964).
18. *Ts. B. Korchemnaya, S. G. Mairanovskii, V. M. Belikov, A. A. Fainzil'berg*: Akad. Nauk. Moldavsk. SSR, Materialy Pervogo Vses. Soveschach. p. 399 (1962). Chemical Abstracts 59, 4795e (1963).
19. *D. Jannakoudakis*: Naturwissenschaften, 49, 57 (1962).
20. *Α. Γιαννακουδάκης*: Διατριβή επί Ύφηγεσις. Θεσσαλονίκη (1962).
21. *E. W. Miller, A. P. Arnold, M. J. Asile*: J. Am. Chem. Soc., 70, 3971 (1948).
22. *Th. De Vries, R. Iwett*: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 13, 339 (1941).
23. *F. Petru*: Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 620 (1947).
24. *D. Ilkovic*: J. Chim. phys. 35, 129 (1938).
25. *Α. Γιαννακουδάκης*: Ηλεκτροχημεία Διαλυμάτων. Θεσσαλονίκη (1963) σελ. 384.

26. *J. Heyrovský, J. Kůta*: Grundlagen der Polarographie. Akademie - Verlag Berlin (1965), p. 242.
27. *G. Semerano*: Proc. I. Internat. polarogr. Congr. Bd. I., p. 300. Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1951.
28. *K. Schwabe*: Abh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math - naturwiss. KI 44 (1955).
29. *H. Berg*: Chem. Techn. 8, 5 (1956).
30. *W. H. Nürnberg*: Angew. Chemie 72, 433 (1960).
31. *P. Souchay*: Proc. I Internat. polarogr. Congr., Bd I., p. 327. Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1951.
32. *H. Ackermann, G. Schwarzenbach*: Helv. chim. Acta 35, 485 (1952).
33. *E. R. Hamm, M. C. Shull*: J. Am. Chem. Soc., 73, 1240 (1951).
34. *E. R. Hamm, E. R. Davis*: J. Am. Chem. Soc. 75, 3085 (1953).
35. *A. A. Vlček*: Z. anorg. allg. Chem. 298, 270 (1959).
36. *P. Beran, A. A. Vlček*: Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 3572 (1959).
37. *P. J. Baumberger*: Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. 7, 195 (1939).
38. *B. Chance*: Biochem. 46, 387 (1950).
39. *R. Bonnichsen, B. Chance, H. Theorell*: Acta chem. scand. I, 685 (1947).
40. *H. Eyring, Eyring*: Modern Chemical Kinetics. Reinhold Publishing Corporation, New York (1963).
41. *S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring*: The theory of Rate Processes, Mc - Graw - Hill Book Co., New York (1941).
42. *Δ. Γιαννακουδάκης*: Χημική Κινητική. Θεσσαλονίκη (1964), α) σελ. 44, β) σελ. 107.
43. *H. T. S. Britton*: «Hydrogen Ions», D. van Nostrand Co. Inc. New York (1956), Band I.
44. *W. M. Clark, H. A. Lubs*: J. Biol. chemistry 25, 416 (1916).
45. *A. Hantzsch, K. Voigt*: Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 85 (1912).
46. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. B43, 271 (1939).
47. *C. M. Drew, J. R. McNesby, A. S. Gordon*: J. Am. Chem. Soc., 77, 2622 (1955).
48. *G. Åkerlöf*: J. Am. Chem. Soc., 54, 4125 (1932).
49. *Δ. Γιαννακουδάκης*: Συστήματα τής έν Διασπορῆς "Υλης. Θεσσαλονίκη (1960) σελ. 313.
50. *A. A. Frost, R. G. Pearson*: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reactionen, Verlag Chemie - GmbH - Weinheim Bergstr (1964) p. 138 — 140.