

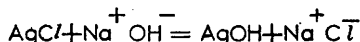
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΤΑΚΑΘΙΣΤΗΣΕΩΣ $AgCl \rightarrow AgOH$

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

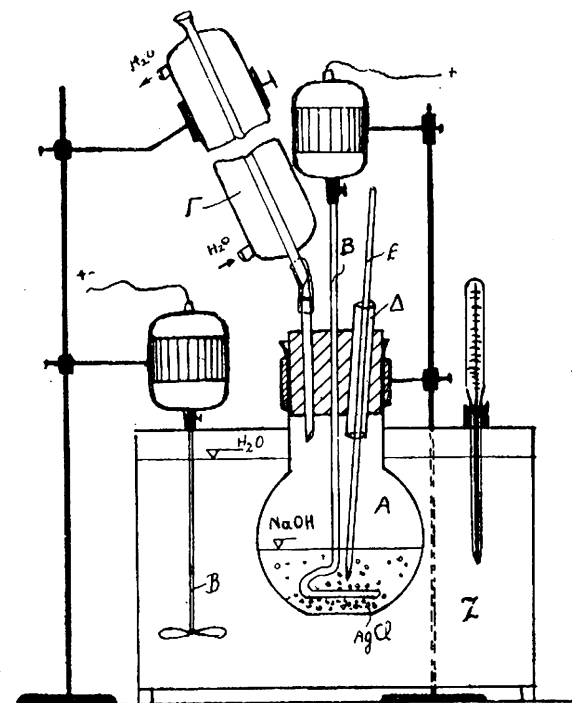
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ Ε. Μ. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ

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 = άναδευτήρ
Γ = κάθετος ψυκτήρ
Δ = σωληνίσκος εισαγωγής αντιδραστηρίων
E = σφώνιον δειγματοληψίας
Z = ύδωρ 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. Έκφοράζονται εδχαριστίαι προς τον Υφηγητήν κ. Θ. Ν. ΣΚΟΥΛΙΚΙΑΝΗΝ, διά την καθοδήγησιν της μελέτης κατά την άπουσίαν του καθηγητού.

Αί πειραματικά μετρήσεις τελούνται κατά σειράν ώς 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 ύπ' όψιν αντίδρασεως, ήτοι της θερμοκρασίας, της επιφανείας προσβολής και της συγκεντρώσεως του $NaOH$, αί μετρήσεις διηρέθησαν εις τρεις σειράς. Έκ 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

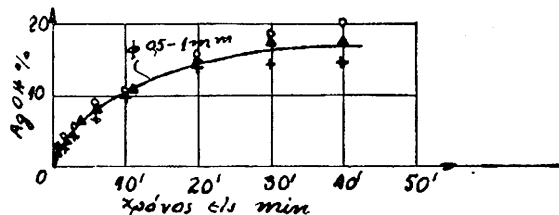
A' Σειρά μετρήσεων.

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.

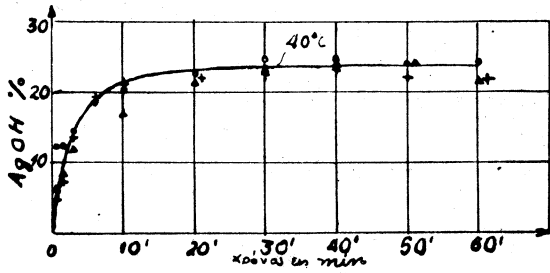
Μεταβλητή : Η επιφάνεια προσβολής. Έγένοντο μετρήσεις επί κόκκων από φ 0,5—1 mm (13,1 cm²/gr), φ 0,1—0,2 mm (67,8 cm²/gr) και φ 0—0,06mm (253cm²/gr). Χρόνοι οι της πρώτης σειράς. Τά άποτελέσματα εμφαίνονται εις τά διαγράμματα 8—11.

Γ' Σειρά Μετρήσεων.

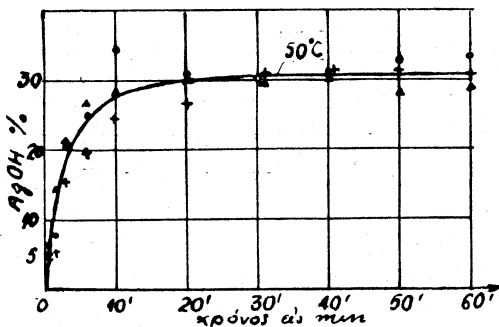
Σταθεραί : Θερμοκρασία : 80°±1°C, *Επιφάνεια

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



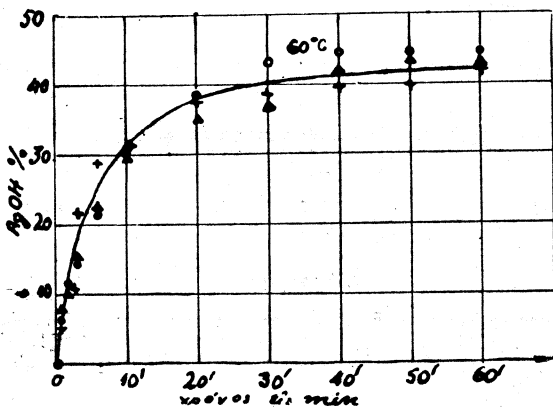
Διάγραμμα 3

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).

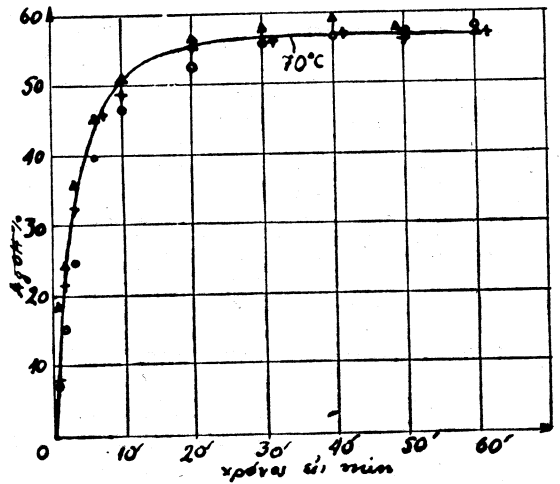
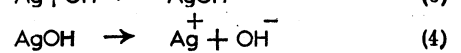
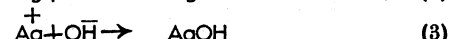
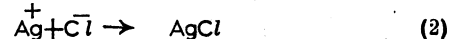


Διάγραμμα 4

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 δέ εις Ισορροπία, όταν $\frac{[OH^-]}{[Cl^-]} = \frac{L_2}{L_1}$, ένθα L₁, L₂ τὰ γινόμενα δια-

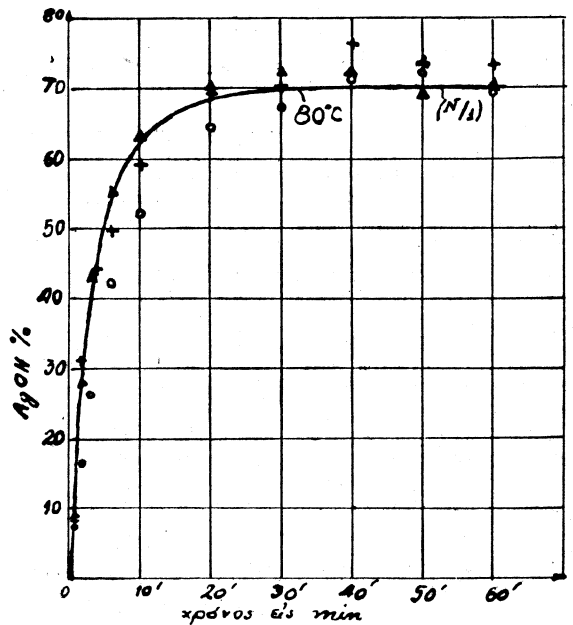
λυτότητος των AgCl και AgOH αντίστοιχος.

Κατά την αντίδραση AgCl+OH⁻=AgOH+Cl⁻ δύναται να λαμβάνουν χώραν αι κάτωθι τέσσαρες μερικοί αντιδράσεις :



Διάγραμμα 5

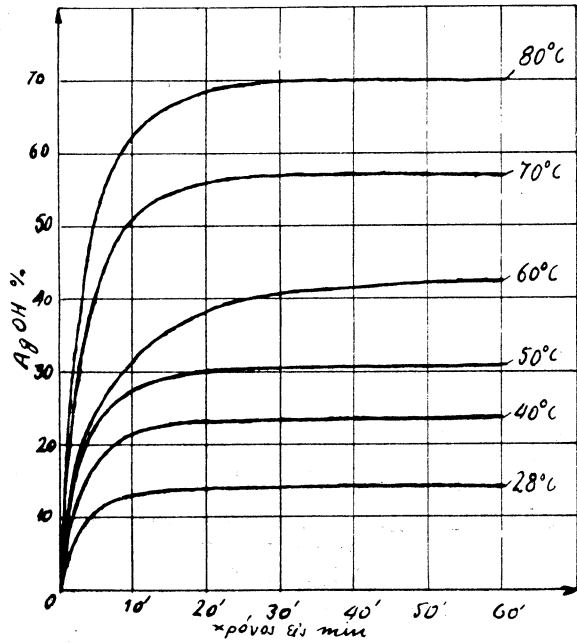
Εις την σειράν αυτήν των αντιδράσεων ο σχηματι-



Διάγραμμα 6

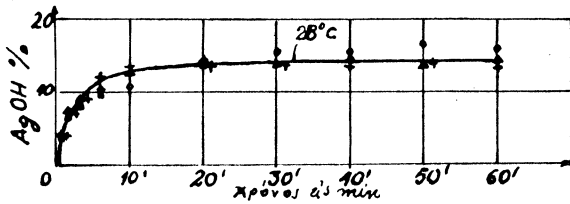
σμός Ιόντων Ag⁺ αποτελεί ένδιάμεσον φάσιν και ή συγκέντρωσις του [Ag⁺] παραμένει χρονικώς άμετάβλητος, ήτοι $\frac{d[Ag^+]}{dt} = 0$.

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

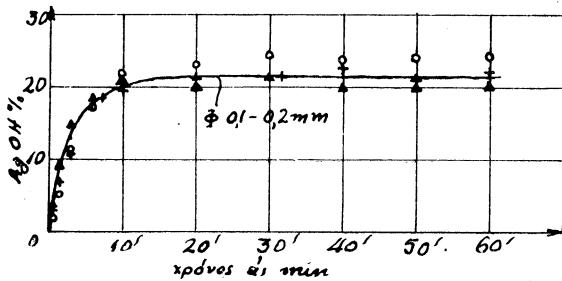


Διάγραμμα 7

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



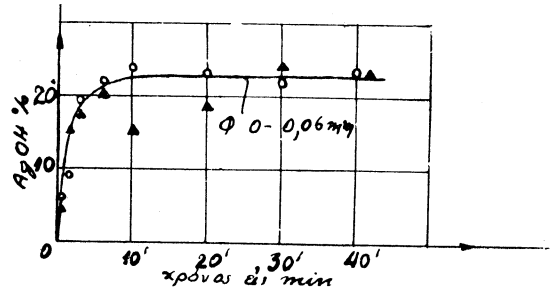
Διάγραμμα 9

ἐπιφάνειαι $AgCl$ 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 :

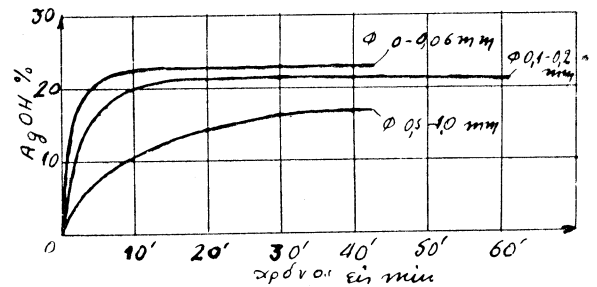
$$\frac{d[AgOH]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt} = K_8 [Ag^+] [OH^-] - K_4 F_4$$



Διάγραμμα 10

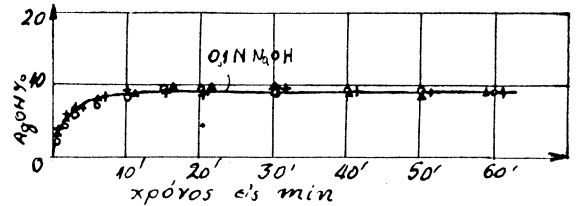
Ἀντικαθιστώντες τὸ $[Ag^+]$ ἐκ τῆς (5) λαμβάνομεν διὰ τὴν ταχύτητα

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



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

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

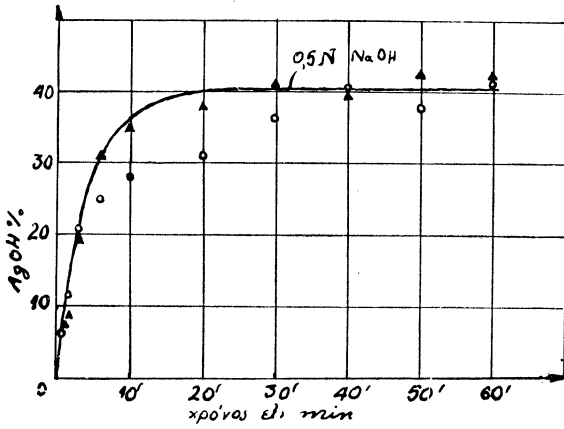
$$a = \frac{K_1 K_8}{K_2} F_1 [OH^-] \quad (7)$$

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

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

Θέτοντες $x = [C\bar{I}]$ λαμβάνομεν

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

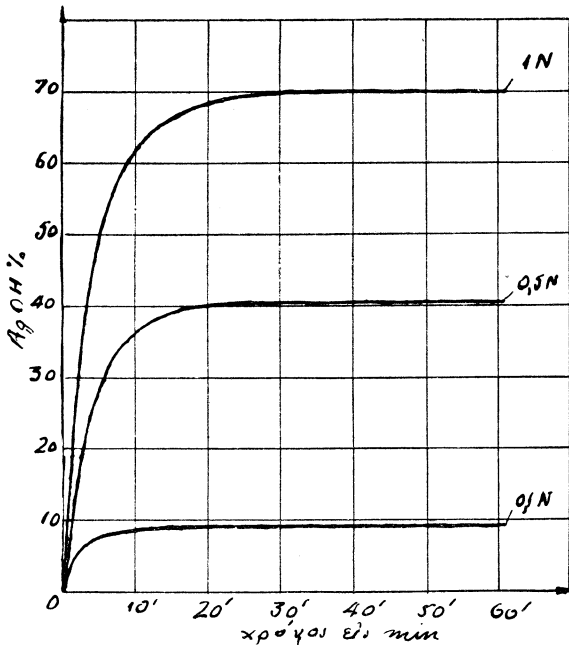


Διάγραμμα 13

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

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

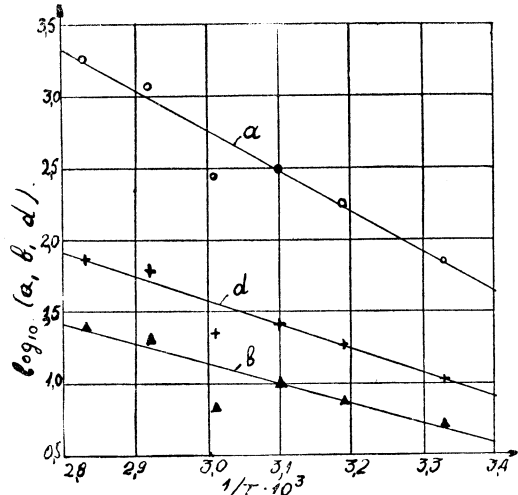
B) Ἐάν $t \rightarrow \infty$

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 :

$$a = e^2 z \quad (15)$$

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

ἔνθα

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

$$d = \frac{e^2}{v} \cdot z \quad (17)$$

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

Αι ένέργεται ένεργοποίησης των αντιδράσεων (1), (2), (3) (4) δύνανται να υπολογισθούν εκ της ώλοκλημένης μορφής της έξιςίωσης 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 των 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 των a, b, d μετά της συγκέντρώσεως των 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

$$\begin{aligned} \text{τὰ } Q_a &= 13,4 \text{ Kcal/mol} & Q_b &= 6,5 \text{ Kcal/mol} \\ Q_d &= 7,8 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

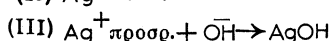
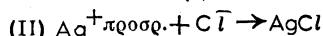
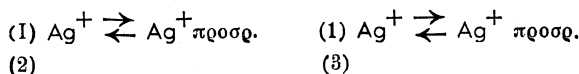
Έξ αὐτῶν, ἐκ τῶν (18), (19), (20) καὶ ἐκ τῆς $Q_{AgCl} = Q_1^* - Q_2^* = 15,86 \text{ Kcal/mol}$ (Q_{AgCl} = θερμότης διαλύσεως τοῦ $AgCl$) ἐκ τῆς βιβλιογραφίας (2) προκύπτουν αἱ ἐνέργειαι ἐνεργοποιήσεως :

$$\begin{aligned} Q_1^* &= 5,6 \text{ Kcal/mol} & Q_2^* &= -10,26 \text{ Kcal/mol} \\ Q_4^* &= 6,5 \text{ »} & Q_3^* &= -2,46 \text{ »} \end{aligned}$$

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 μόνον 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 μόνον 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 :



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

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

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

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

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

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

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. $N/I \text{ NaOH}$) ὑπολογίζομεν τὰ K_{10} , K_{20} , K_{30} , K_{40} , εὐρίσκομεν δέ :

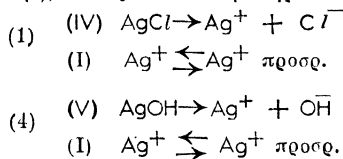
$$K_{10} = 2,70 \cdot 10^8 \quad K_{20} = 2,88 \cdot 10^4$$

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

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 μορίων.

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

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



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

Συμπεράσματα.

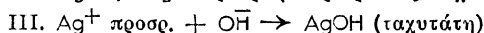
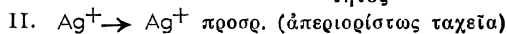
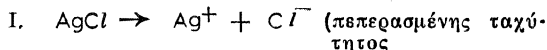
α) Αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ αὐξάνει.

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

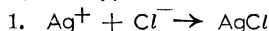
γ) Αὐξανομένης τῆς ἐπιφανείας προσβολῆς, ἡ ταχύτης αὐξάνει.

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.

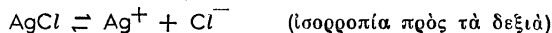
ε) Βάσει τῶν ἐνεργειῶν ἐνεργοποιήσεως καὶ τῶν σταθερῶν ταχύτητος, προκύπτει ὁ κάτωθι μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως :



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



*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, Ἱατροῦ, Δ) τοῦ τοῦ Δευτέρου Κέντρου Αἰμοδοσίας Ὑπουργείου Κοιν. Προνόας (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 εἰδικῶς ὀργανωμένη ὑπηρεσία καὶ ἐξειδικημένον προσωπικόν. Ἡ διαπιστωσις αὕτη ἦτο ἀφετηρία τῆς ὀργανώσεως καὶ ἀναπτύξεως τῶν λεγομένων «Τραπεζῶν αἵματος», αἱ ὁποῖαι σήμερον θεωροῦνται ἀπὸ τὰ μεγαλύτερα ἱατρικὰ 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 ὀμῶνυμοι οἰκονομικοὶ ὀργανισμοὶ, οὗτω καὶ ἡ Τράπεζα αἵματος λειτουργεῖ βάσει καταθέσεων εἰς αἷμα. Πᾶσα ἀνάληψις αἵματος προϋποθέτει ἀντιτατάσασιν τούτου, διὰ νὰ ἐξασφαλισταὶ σταθερὰ παρακαταθήκη.

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

Ἀσχέτως τῆς διδομένης ὀνομασίας, εἰς τὴν τράπεζαν

(1) J.A.M.A. 149, 1952, σ. 1613

αἵματος ἀντιστοιχεῖ ἱατρικὸς ὀργανισμὸς σχεδιασμένος ὀρθολογιστικῶς, καταλλήλως ἐξοπλισμένος καὶ ὑπηρετούμενος ἀπὸ εἰδικευμένον 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 ὀργανισμοὶ, 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 εἰναι ἰδιωτικοὶ ὀργανισμοί.

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

Εἰς τὴν παροῦσαν 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 συνθήκαι.

(1) Ἡ ἐπιτυχία τῶν «Τραπεζῶν Αἵματος» συντέλεσεν εἰς τὴν ἔθρυσιν «τραπεζῶν» ὀσπῶν, 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 ὀργανώσεως αἰμοδοσίας.