



## Σημειώσεις του καθηγητή

Θα έπρεπε να κάνουμε περισσότερα για να σώσουμε τα πολιτιστικά μνημεία από τη διάβρωση;

### Φύλλο εργασίας μαθητή 1

#### Αντίδραση χαλκού και σιδήρου (και ψευδαργύρου)

##### Διαδικασία:

1. Παρασκευάστε 200 mL διαλύματος άγαρ-άγαρ. Μετρήστε μια μάζα 2.0 g άγαρ-άγαρ σε σκόνη. Θερμάνετε 200 mL νερού μέχρι βρασμού. Απομακρύνετε το νερό από τη θέρμανση και προσθέστε αργά τη σκόνη άγαρ-άγαρ ενώ ανακατεύετε διαρκώς. Όταν το άγαρ διαλυθεί, προσθέστε 5 σταγόνες διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης ή 5 σταγόνες μπλε της βρωμοθυμόλης.
2. Πάρτε δύο καρφιά (ή ράβδους καθαρού σιδήρου) και τυλίξτε τα με λωρίδες μετάλλων. Το ένα καρφί πρέπει να τυλιχτεί με μέταλλο ψευδαργύρου, ενώ το άλλο με μέταλλο χαλκού. Τοποθετήστε τα δύο τυλιγμένα καρφιά σε ένα δισκίο Petri. Σιγουρευτείτε ότι τα καρφιά δεν ακουμπούν μεταξύ τους. (Τα μέταλλα του ψευδαργύρου και του χαλκού πρέπει να τριφτούν γερά και να καθαριστούν με γυαλόχαρτο πριν να τυλίξουν τα καρφιά.) Σιγουρευτείτε ότι τα καρφιά δεν είναι γαλβανισμένα ή ότι δεν έχουν κάποιο άλλο τύπο επικάλυψης. Η ιδέα είναι να χρησιμοποιηθεί **σίδηρος**.
3. Ρίξτε αργά το διάλυμα άγαρ-άγαρ στο δισκίο Petri σε βάθος περίπου 0,5 cm πάνω από τα καρφιά και τα μέταλλα.
4. Αφήστε το δισκίο Petri σε ηρεμία για μία ή δύο μέρες. Κατά καιρούς παρατηρήστε το. Στο τέλος της επόμενης μέρας και στο τέλος της δεύτερης μέρας κάντε και καταγράψτε τις παρατηρήσεις σας.

##### Ερωτήσεις:

2. Τι αλλαγές παρατηρήσατε στο δισκίο Petri; Γιατί οι αλλαγές χρώματος συνέβησαν εκεί που συνέβησαν;
3. Σε ποιο καρφί ο σίδηρος του καρφιού διαβρώθηκε;
4. Γιατί ο σίδηρος του καρφιού διαβρώθηκε στην μία κατάσταση και όχι στην άλλη;
5. Εξηγήστε τη "διάβρωση" ή τη "σκουριά" από ηλεκτροχημική άποψη.
6. Τι υποδηλώνει το "ροζ" χρώμα (αν χρησιμοποιήθηκε φαινολοφθαλεΐνη);
7. Τι είναι η κάθοδος και τι η άνοδος;
8. Τι είναι η οξειδωση;

**Ανάπτυξη:** Andrei Zhegin and Irina Titova. Δημοσιευμένο στο: Supplementary Teaching Materials, Jack Holbrook and Miia Rannikmae (Eds.), ICASE, 1997.

**Επιμέλεια:** Jack Holbrook

**Μετάφραση από τα Αγγλικά:** Αναστασία Αναστασίου και Γεώργιος Τσαπαρλής

**Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης:** Γεώργιος Τσαπαρλής

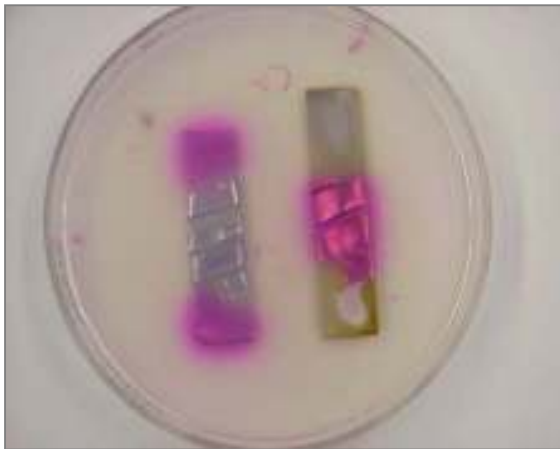
**Ίδρυμα:** International Council of Associations for Science Education (ICASE)

**Χώρα:** Ηνωμένο Βασίλειο (HB)

## Σημειώσεις του καθηγητή

### Υλικά:

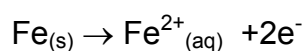
- Σιδερένια καρφιά
- Δισκίο Petri
- διάλυμα άγαρ-άγαρ
- διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης
- Λωρίδες των μετάλλων ψευδαργύρου και χαλκού
- Γυαλόχαρτο



Εικόνα 1. Χρήση φαινολοφθαλεΐνης ως δείκτη. Ο σίδηρος που είναι τυλιγμένος με ψευδάργυρο είναι στα αριστερά και ο σίδηρος που είναι τυλιγμένος με χαλκό στα δεξιά.

### Εξηγήσεις:

1. Όπως φαίνεται στην εικόνα 1, η ράβδος σιδήρου που είναι τυλιγμένη με χαλκό διαβρώθηκε. Το ροζ χρώμα βρίσκεται γύρω από τη λωρίδα του χαλκού και ο σίδηρος φαίνεται να παίρνει πορτοκαλί-κίτρινο χρώμα. Αυτό παρατηρείται μόλις μετά από 5 ώρες. Μετά από μέρες θα διακρίνεται μεγαλύτερη διάβρωση. Η δεύτερη ράβδος σιδήρου δεν έχει διαβρωθεί. Το ροζ χρώμα παρατηρείται στον σίδηρο και καθόλου γύρω από τη λωρίδα ψευδαργύρου. Οι αλλαγές χρώματος πραγματοποιήθηκαν, όπου πραγματοποιήθηκαν, ως αποτέλεσμα της διάβρωσης.
2. Στη ράβδο σιδήρου που είναι τυλιγμένη με χαλκό, ο σίδηρος διαβρώθηκε. Το μέταλλο του σιδήρου οξειδώνεται πιο γρήγορα ή πιο εύκολα σε σχέση με αυτό του χαλκού. Λέμε ότι ο σίδηρος οξειδώνεται και ο χαλκός ανάγεται. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι ο σίδηρος χάνει ηλεκτρόνια και ο χαλκός κερδίζει ηλεκτρόνια. Σε αυτή την περίπτωση, ο χαλκός θεωρείται η κάθοδος και ο σίδηρος η άνοδος. Το μέταλλο του σιδήρου χάνει ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε ιόν σιδήρου σύμφωνα με την εξίσωση :

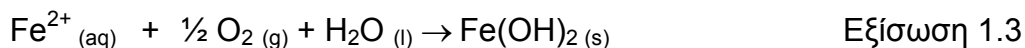


Εξίσωση 1.1

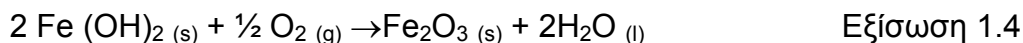
Αυτά τα δύο ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του μετάλλου του σιδήρου στον χαλκό. Στην πλευρά του χαλκού υπάρχει νερό και οξυγόνο τα οποία παίρνουν τα δύο ηλεκτρόνια και τα χρησιμοποιούν για να σχηματίσουν ιόντα υδροξειδίου όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.2 :



Αυτή η περίσσεια των  $\text{OH}^-$  που παράγονται προκαλεί το ροζ χρώμα του διαλύματος δίπλα από τον χαλκό. Τα ιόντα υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ) κάνουν το διάλυμα βασικό, το οποίο γίνεται ροζ με την παρουσία της φαινολοφθαλεΐνης. Αυτό που τελικά συμβαίνει στην περίπτωση του μετάλλου του σιδήρου που είναι τυλιγμένο με χαλκό είναι ότι το μέταλλο του σιδήρου χάνει δύο ηλεκτρόνια τα οποία χρησιμοποιούνται από το νερό και το οξυγόνο για να σχηματίσουν ιόντα υδροξειδίου. Είναι προφανές ότι τα ιόντα υδροξειδίου σχηματίζονται στην επιφάνεια του χαλκού, όπως συμπεραίνεται από το ροζ χρώμα που υπάρχει γύρω από τον χαλκό. Τα ιόντα σιδήρου που σχηματίζονται αντιδρούν με οξυγόνο και νερό και σχηματίζουν "σκουριά", όπως φαίνεται στην εξίσωση 1.3:



Αυτό το  $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$  ενώνεται με ένα δεύτερο μόριο  $\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s})$  με την παρουσία οξυγόνου και σχηματίζεται οξειδίο του σιδήρου (III) (η πιο συχνή μορφή σκουριάς ) και νερό:

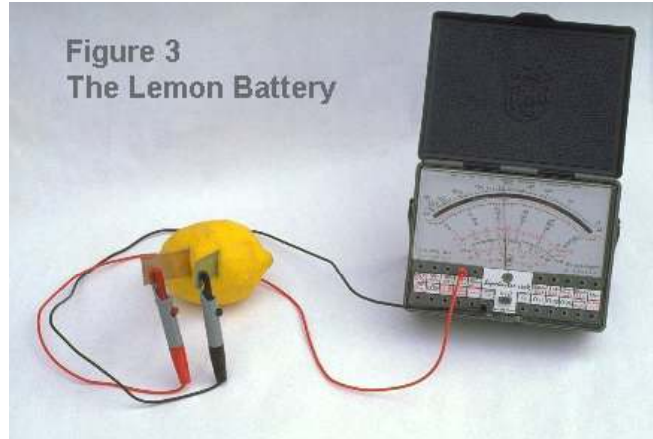


Έτσι ο σίδηρος "σκουριάζει" και ο χαλκός δεν αντιδρά με τίποτα.

Στην άλλη κατάσταση στην οποία ο σίδηρος τυλίγεται με ψευδάργυρο συμβαίνει το αντίθετο. Σε αυτήν την περίπτωση, ο ψευδάργυρος οξειδώνεται γρηγορότερα ή πιο εύκολα σε σχέση με τον σίδηρο και επομένως υφίσταται παρόμοια αντίδραση με τον σίδηρο στο προηγούμενο παράδειγμα. Εδώ ο ψευδάργυρος χάνει δύο ηλεκτρόνια και σχηματίζει το ιόν  $\text{Zn}^{2+}$ . Στην επιφάνεια του σιδήρου συμβαίνει η ίδια αντίδραση που συνέβη στον χαλκό. Το νερό και το οξυγόνο ενώνονται με τα δύο ηλεκτρόνια για να σχηματίσουν ιόντα υδροξειδίου, τα οποία δίνουν το ροζ χρώμα στο διάλυμα κοντά στην επιφάνεια του σιδήρου. Σε αυτήν την περίπτωση, ο ψευδάργυρος θεωρείται η άνοδος και ο σίδηρος θεωρείται η κάθοδος.

3. Διαβρώθηκε ο σίδηρος του καρφιού το οποίο είναι τυλιγμένο με χαλκό.
4. Δες τον αριθμό 1.
5. Δες τον αριθμό 1.'
6. Το ροζ χρώμα υποδηλώνει ότι παράγονται ιόντα υδροξειδίου. Αυτό δείχνει ότι έχει συμβεί χημική αντίδραση. Η θέση του ροζ χρώματος δείχνει ότι το μέταλλο που βρισκόταν πιο κοντά σε αυτό, παρήγαγε τα ιόντα υδροξειδίου και συνεπώς ήταν το μέταλλο που "κέρδιζε" ηλεκτρόνια. Αυτό το μέταλλο που "κέρδισε" ηλεκτρόνια λέγεται ότι έχει "αναχθεί", ενώ το μέταλλο το οποίο "έχασε" τα ηλεκτρόνια λέγεται ότι έχει "οξειδωθεί" ή "σκουριάσει" ή "διαβρωθεί".
7. Η κάθοδος είναι το μέρος του ηλεκτροχημικού στοιχείου προς το οποίο ταξιδεύουν τα ηλεκτρόνια.
8. Η άνοδος είναι το μέρος του ηλεκτροχημικού στοιχείου από όπου προέρχονται τα ηλεκτρόνια.
9. Οξείδωση είναι η "απώλεια ηλεκτρονίων". Είναι συνήθως ανάλογη με το "σκουρίασμα" ή τη "διάβρωση" επειδή το μέταλλο χάνει ηλεκτρόνια, μετατρέπεται σε ιόν και συνεπώς υπάρχουν λιγότερα άτομα "μετάλλου". Έτσι λέγεται ότι το μέταλλο έχει διαβρωθεί.

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΚΑΙ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ – Η Μπαταρία Λεμονιού



### Υλικά – ΧΡΕΙΑΖΟΣΑΣΤΕ:

- ένα λεμόνι
- μία λωρίδα χαλκού
- μία λωρίδα ψευδαργύρου
- ένα βολτόμετρο
- δύο καλώδια με οδοντωτά πιαστράκια (clips)
- θερμόμετρο ή ρολόι με LCD display

1. Κυλήστε το λεμόνι δυνατά με την παλάμη του χεριού σας πάνω σε ένα τραπέζι ή σε άλλη σκληρή επιφάνεια για να αποδυναμωθούν κάποιες από τις μικρές φυτικές ίνες του λεμονιού.
2. Εισαγάγετε τις δύο λωρίδες του μετάλλου βαθιά μέσα στο λεμόνι, προσέχοντας οι λωρίδες να μην ακουμπούν μεταξύ τους.
3. Χρησιμοποιώντας το βολτόμετρο, μετρήστε την τάση που παράγεται ανάμεσα στις δύο λωρίδες (εικόνα 3). Θα πρέπει να δείχνει γύρω στο ένα volt.

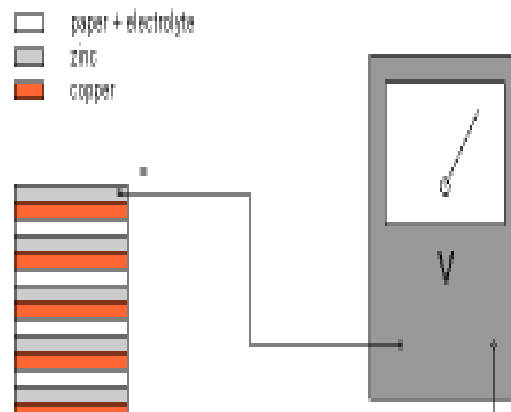
Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι ηλεκτρολύτες είτε είναι οξύ, βάση, ή διάλυμα άλατος. Η μπαταρία λεμονιού λειτουργεί ικανοποιητικά επειδή ο χυμός λεμονιού είναι όξινος.

Δοκιμάστε να κάνετε το ίδιο και με άλλους τύπους διαλυμάτων. Όπως μπορεί να γνωρίζετε, και άλλα φρούτα και λαχανικά περιέχουν χυμούς πλούσιους σε ιόντα και γι' αυτό είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Έτσι δεν έχετε τον περιορισμό να χρησιμοποιήσετε λεμόνια σε αυτόν τον τύπο μπαταρίας αλλά μπορείτε να φτιάξετε μπαταρίες από οποιοδήποτε τύπο φρούτου ή λαχανικού προτιμάτε.

Όπως όλες οι μπαταρίες έτσι και αυτός ο τύπος μπαταρίας έχει περιορισμένο χρόνο ζωής. Τα ηλεκτρόδια υφίστανται χημικές αντιδράσεις που παρεμποδίζουν τη ροή του ηλεκτρισμού. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη μειώνεται και η μπαταρία σταματά να δουλεύει. Συνήθως, συμβαίνει παραγωγή υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο του χαλκού και στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου σχηματίζονται ιζήματα οξειδίων που δρουν ως φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και τον ηλεκτρολύτη. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι τα ηλεκτρόδια έχουν πολωθεί. Για να επιτύχουμε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και υψηλότερη τάση και ροή ρεύματος, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρολύτες καταλληλότεροι γι' αυτόν τον σκοπό. Οι

εμπορικές μπαταρίες, εκτός από τον κανονικό τους ηλεκτρολύτη, περιέχουν χημικές ουσίες οι οποίες ενώνονται με το υδρογόνο πριν αυτό καταφέρει να πολώσει τα ηλεκτρόδια.

## Ηλεκτρική Στήλη του Volta



### Υλικά - ΧΡΕΙΑΖΟΣΑΣΤΕ:

- έξι λωρίδες ή δίσκους χαλκού
- έξι λωρίδες ή δίσκους ψευδαργύρου
- διηθητικό χαρτί
- έναν από τους ακόλουθους ηλεκτρολύτες:
  - χυμός λεμονιού
  - ξίδι
  - διάλυμα χλωριούχου νατρίου( αλατούχο νερό)
  - διάλυμα θειικού χαλκού
- βολτόμετρο
- θερμόμετρο ή ρολόι με ενδείξεις LCD
- δύο καλώδια με οδοντωτά πιαστράκια (clips)

Τοποθετήστε κάθε δίσκο ψευδαργύρου πάνω σε ένα δίσκο χαλκού. Πρέπει να έχετε έξι σετ από ζευγάρια δίσκων Cu-Zn.

Όπως φαίνεται στην εικόνα, φτιάξτε μία στοίβα ή "στήλη" με αυτά τα ζευγάρια των δίσκων, με ένα δίσκο διηθητικού χαρτιού διαποτισμένο με ηλεκτρολύτη να διαχωρίζει κάθε ζευγάρι από τα γειτονικά του. Να προσέξετε το διάλυμα να μην στάζει πλευρικά της στήλης, αφού αυτό μπορεί να προκαλέσει βραχυκύκλωμα ανάμεσα στα στοιχεία της στήλης. Σημειώστε ότι η σειρά των στοιχείων είναι η ακόλουθη: Cu, Zn, ηλεκτρολύτης, Cu, Zn, ηλεκτρολύτης, κ.ο.κ.

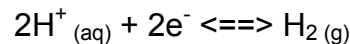
Όταν στηθεί κατάλληλα η διάταξη με βάση αυτά που αναφέρονται, μετρήστε την τάση ανάμεσα στο στοιχείο του Cu που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης και το στοιχείο του Zn που βρίσκεται στην κορυφή της στήλης. Πρέπει να δείτε 6.6 volt ή 1.1 volt για κάθε ζευγάρι στοιχείων. Η τάση που παράγεται εξαρτάται και από τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε

και την συγκέντρωσή του. Όπως μπορεί να έχετε κάνει με την μπαταρία λεμονιού, προσπαθήστε να θέσετε σε εφαρμογή ένα μικρό ηλεκτρονικό μηχανισμό LCD, όπως ένα ρολόι, ένα ηλεκτρονικό θερμόμετρο ή ακόμα και ένα κομπιουτεράκι.



### Μέτρηση δυναμικού οξειδοαναγωγής

Μία άλλη μέθοδος που εξηγεί τη λειτουργία μιας μπαταρίας βασίζεται στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στα ηλεκτρόδια. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό στοιχείο σε ένα άλλο. Η τάση ενός στοιχείου να παίρνει ή να δίνει ηλεκτρόνια μετριέται ως ηλεκτρικό δυναμικό, συγκρινόμενο με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο θεωρείται με σύμβαση ότι έχει ηλεκτρικό δυναμικό μηδέν στους 25°C. Σε αυτό το ηλεκτρόδιο, συμβαίνει η ακόλουθη αντίδραση:



Για να γίνουν αυτές οι μετρήσεις, γίνεται χρήση ενός στοιχείου που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου και ένα ηλεκτρόδιο από το υλικό που πρόκειται να μετρηθεί. Η τάση που παράγεται δείχνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υλικού σε όρους θετικών ή αρνητικών volt σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Χημικά στοιχεία που έχουν θετικό δυναμικό αναγωγής τείνουν να ανάγονται, δηλαδή να παίρνουν ηλεκτρόνια, ενώ στοιχεία με αρνητικό δυναμικό τείνουν να οξειδώνονται, δηλαδή να χάνουν ηλεκτρόνια.

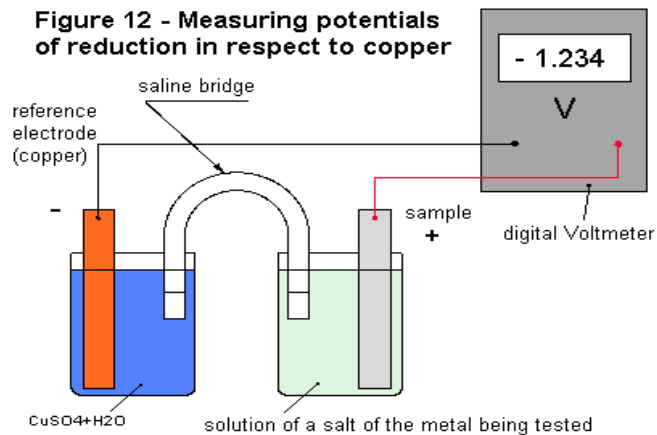
Σε αυτό το σημείο, η τάση που παράγεται από μπαταρία μπορεί να μετρηθεί βρίσκοντας την διαφορά ανάμεσα στα δυναμικά οξειδοαναγωγής των δύο ημιστοιχείων:  $\Delta E = E_1 - E_2$  όπως φαίνεται παρακάτω.

	ημιαντίδραση	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (V)
$E_1$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.342
$E_2$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.762

Σε αυτήν την περίπτωση, η τάση που παράγεται θα είναι:

$$\Delta E = +0,342 - (-0.762) = +1.104 \text{ V.}$$

**Figure 12 - Measuring potentials of reduction in respect to copper**



### Υλικά – ΧΡΕΙΑΖΟΣΑΣΤΕ:

- μία λωρίδα χαλκού
- διάφορα υλικά που δοκιμάζονται ως ηλεκτρόδια
- δύο γυάλινα κύπελλα ή κατάλληλα δοχεία
- πλαστικό σωλήνα
- βαμβάκι
- 50 g θειικού χαλκού ( $\text{CuSO}_4$ )
- 50 g θειικού άλατος του ίδιου μεταλλικού στοιχείου με το ηλεκτρόδιο που θέλετε να δοκιμάσετε
- 5g νιτρικού καλίου ( $\text{KNO}_3$ )
- 5g γλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ) ως εναλλακτική επιλογή για το νιτρικό κάλιο
- 1/2 λίτρο αποσταγμένο νερό
- ένα βολτόμετρο (είναι καλύτερο να χρησιμοποιήσετε ψηφιακό μοντέλο επειδή η υψηλή εσωτερική αντίσταση δεν θα επηρεάσει την τάση όσο ένα ανάλογο μοντέλο χαμηλής εσωτερικής αντίστασης.
- ένα καλώδιο με οδοντωτά πιαστράκια (clips)
- γυαλόχαρτο

Γεμίστε το δοχείο που περιέχει τον χάλκινο αγωγό με διάλυμα θειικού χαλκού συγκέντρωσης 1M. Γεμίστε το άλλο δοχείο με το κατάλληλο διάλυμα επίσης συγκέντρωσης 1M. Συνδέστε τον αρνητικό πόλο του βολτομέτρου με το ηλεκτρόδιο του χαλκού και τον θετικό πόλο στο ηλεκτρόδιο του υπό εξέταση υλικού και μετρήστε την τάση.

Για να πάρετε έγκυρες μετρήσεις στις δοκιμές, είναι απαραίτητο να έχετε καθαρά ηλεκτρόδια. Χρησιμοποιήστε το γυαλόχαρτο για να καθαρίσετε τυχόν οξειδία ή άλλες επικαλύψεις ή ακαθαρσίες, έτσι ώστε οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων να είναι καθαρές και λαμπερές. Κάποια μέταλλα οξειδώνονται πολύ εύκολα, όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείτε ένα μέταλλο που οξειδώνεται γρήγορα, καθαρίστε το ηλεκτρόδιο με γυαλόχαρτο ακριβώς πριν να το τοποθετήσετε στον ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια του πειράματος, περιμένετε λίγα λεπτά για τη χημική αντίδραση για να απομακρυνθεί η μικρή ποσότητα οξειδίου που σχηματίστηκε ενώ το καθαρίζετε. Θα δείτε ότι η τάση θα ανέρχεται με αργό ρυθμό σε μία μέγιστη τιμή. Σημειώστε αυτή την τιμή, αφού δείχνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υλικού που εξετάζεται σε σχέση με τον χαλκό. Αν η τάση ξεκινά κατευθείαν να πέφτει, χρησιμοποιήστε την υψηλότερη παρατηρούμενη ένδειξη ως τη μέγιστη τιμή.

Τα δυναμικά που καταγράφετε έχουν σχέση με τον χαλκό. Για να πάρετε την τιμή σε σχέση με το υδρογόνο, που είναι η κανονική τιμή, θα υπολογίζατε την κανονική τιμή του χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ). Για παράδειγμα, αν μετρήσετε το δυναμικό ανάμεσα στον ψευδάργυρο και τον



χαλκό με αυτόν τον τρόπο, θα δείτε την απόδοση  $-1.10$  volt. Προσθέτοντας  $-1.10$  και  $+0.34$  (η κανονική τιμή για τον χαλκό) βρίσκετε  $-0.76$  volt, το οποίο είναι ακριβώς το δυναμικό οξειδοαναγωγής για τον ψευδάργυρο ( $Zn^{2+}/Zn$ ) σε σχέση με το υδρογόνο.

## Ερωτήσεις για τα μπρούτζινα μνημεία που ο καθηγητής μπορεί να επιθυμεί να ρωτήσει

1. Το άγαλμα του Μάρκου Αυρήλιου ήταν στην κορυφή του Καπιτωλίου στην Ρώμη για 2000 χρόνια. Είναι το μοναδικό από πολυάριθμα αγάλματα έφιππων ιπποτών που υπάρχουν στις μέρες μας. Κάποια καταστράφηκαν από τους πρώτους Χριστιανούς. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 μεταφέρθηκε στο εργαστήριο. Πολλές μπρούντζινες λεπτομέρειες του μνημείου είχαν καταστραφεί και έμοιαζε με κόσκινο με πολλές τρύπες. Η αρχαία επικάλυψη χρυσού υπήρχε μόνο με τη μορφή μικρών μπαλωμάτων. Τι πιστεύετε, εκτός από τον χρόνο, προκάλεσε την καταστροφή του μπρούντζου;
2. Γιατί ο σύγχρονος μπρούντζος που περιέχει Zn είναι λιγότερο σταθερός σε σχέση με τον αρχαίο μπρούτζο που περιείχε Sn; Γιατί η επιφάνεια των αγαλμάτων που κατασκευάστηκαν από μπρούντζο με πολύ μικρό ποσοστό Sn είναι καλυμμένη με λευκές κουκίδες;
3. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το άγαλμα του Κολοσσού της Ρόδου ήταν κατασκευασμένο από φύλλα μπρούντζου (τα οποία ήταν δεμένα πάνω σε ανθεκτική σιδερένια κατασκευή), ποιος πιστεύετε ήταν ο λόγος της καταστροφής του Κολοσσού της Ρόδου;
4. Κάποιες φορές για να προστατεύσουν τα μπρούντζινα γλυπτά, τα καλύπτουν με ειδικά φιλμ που αποτελούνται από οξείδια και άλατα με νερό του χαλκού. Γιατί τα θειικά και νιτρικά αλλά όχι υδρογονοανθρακικά άλατα του χαλκού (I) και (II) σχηματίζονται σε πόλεις με ιδιαίτερα ανεπτυγμένη βιομηχανία για την παραγωγή φιλμ προστασίας;

## Πατίνες

Η επιφάνεια κάθε μνημείου που κατασκευάζεται από μέταλλο έχει φυσικό ή διακοσμητικό κάλυμμα προστασίας που εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση του μετάλλου. Αυτά ονομάζονται **πατίνες**. Η πατίνα είναι ένα σταθερό ή λιγότερο σταθερό χρωματιστό φιλμ, που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα πολύπλοκων αντιδράσεων με πολλά στάδια, της ανώτερης στιβάδας του υλικού του μνημείου με οξέα, άλατα και αέρια της ατμόσφαιρας.

Τα μη-φυσικά καλύμματα είναι συνήθως συνδυασμοί μη-φυσικής πατίνας και οργανικών ενώσεων, όπως οι συνθέσεις από φυσικό και συνθετικό κερί, φυσικό και συνθετικό οργανικό λάδι, πολυβουτυλομεθακρυλικό βερνίκι και άλλα. Είναι γνωστό ότι μερικά μνημεία είχαν βαφτεί με οργανικά λάδια και είχαν καλυφτεί με μαύρη χρωστική (πιγμέντο). Φυσικά σε αυτές

τις περιπτώσεις η επιφάνεια του μνημείου χάνει τη χαρακτηριστική λάμψη του μπρούντζου και αποκτά μορφή λούστρου.

Κάποιοι τύποι πατίνας χρησιμοποιούνται για την αναστήλωση μνημείων ανά τον κόσμο και κατασκευάζονται από τις ακόλουθες χημικές συνθέσεις: (α) βασικά οξείδια του χαλκού (I) και (II) και (β) βασικά θειικά άλατα του χαλκού (I) και (II), Sb(II), Bi(III) (γ) βασικά άλατα του χαλκού (ανθρακικά, θειικά, νιτρικά, χλωριούχα).





Τα φιλμ οξειδίου στην επιφάνεια των μικρών μπρούντζινων αντικειμένων παρατηρούνται με θέρμανση σε φλόγα που οδηγεί στον σχηματισμό μαύρου οξειδίου του χαλκού με οξείδωση από την ατμόσφαιρα. Τα μεγαλύτερα αντικείμενα θερμαίνονται σε ειδικούς φούρνους. Η παρασκευή πατίνας είναι συνηθισμένη εργασία, που πραγματοποιείται αφού τα γλυπτά έχουν χυθεί στο μέταλλο. Τα φιλμ που παρασκευάζονται από θείο είναι σταθερά μόνο σε συνθήκες χαμηλής ατμοσφαιρικής υγρασίας. Οι μη φυσικές πατίνες που παρασκευάζονται με βάση τα βασικά άλατα είναι παρόμοιες με τις φυσικές πατίνες, αλλά είναι λιγότερο σταθερές μηχανικά. Ωστόσο η ποιότητα των φιλμ που επηρεάζονται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, καλύτερεύει με τον χρόνο, αν η σύνθεση της πατίνας και ο τρόπος παρασκευής της έχουν επιλεχθεί με προσοχή. Δεν προτείνεται η χρήση μη-φυσικών πατινών που περιέχουν ανθρακικά ιόντα σε πόλεις που βρίσκονται δίπλα σε ακτές θαλασσών και βιομηχανικά κέντρα, επειδή τα ανθρακικά ιόντα μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν με θειικά ιόντα (που περιέχονται στον αέρα). Σε αυτές τις περιπτώσεις, θα ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν φιλμ που περιέχουν βασικά θειικά ή νιτρικά άλατα του χαλκού (ισχυρά όξινα άλατα).

Για να προστατευτούν τα μνημεία σε παράκτιες περιοχές, εισάγονται ιόντα χλωρίου στην σύνθεση της πατίνας. Επειδή τα ιόντα χλωρίου μπορεί να είναι παράγοντες διάβρωσης, παρουσία φιλμ νερού (στην επιφάνεια του μπρούντζου), ο χαλκός με την παρουσία ιόντων χλωρίου οξειδώνεται στον αέρα και σχηματίζει ένα λεπτό και πολύ σταθερό ανοιχτό πράσινο φιλμ που προστατεύει τις εσωτερικές μπρούντζινες στιβάδες από περαιτέρω οξείδωση. Αυτό το φιλμ ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) λέγεται ατακαμίτης.

Το αέριο διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί μετατροπή του ατακαμίτη στον πράσινο μαλαχίτη  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Η πράσινη πατίνα έχει την τάση να δείχνει τη μεγάλη ηλικία του μνημείου. Αν στον αέρα βρίσκονται πολλές ενώσεις του θείου, αυτό μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό του πράσινου φιλμ που περιέχει  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ . Οι κλιματικές συνθήκες επηρεάζουν αρκετά τις φυσικοχημικές διαδικασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια των γλυπτών. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες είναι ενώσεις που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα και η υγρασία.

## Επιπλέον πιθανά θέματα

1. Τα μπρούτζινα αγάλματα κατασκευάστηκαν σε αρχαίες εποχές. Τον 19<sup>ο</sup> αιώνα παρουσιάστηκε ο χυτοσίδηρος για την παρασκευή γλυπτών. Στον 20<sup>ο</sup> αιώνα άρχισαν να χρησιμοποιούνται για τα γλυπτά χάλυβας και τιτάνιο. Ποιο μέταλλο είναι λιγότερο πιθανό να διαβρωθεί;
2. Το διάσημο μνημείο του μπρούντζινου ιππότη στην Αγία Πετρούπολη είναι κατασκευασμένο πάνω σε σιδερένιο τόξο σαν πέταλο, το οποίο συνδέεται με το μπρούντζινο γλυπτό με την βοήθεια μπρούντζινων στύλων. Κατά την διάρκεια της αναστήλωσης το 1978, ένας ασάλινος σκελετός δεν ήταν μόνο πολύ προσεκτικά καθαρισμένος από την σκόνη και την σκουριά αλλά είχε βαφτεί με κόκκινο μόλυβδο. Ήταν πολύ δύσκολη η εργασία μέσα στο γλυπτό. Υπέρυθρες λάμπες χρησιμοποιήθηκαν για να επιταχύνουν την διαδικασία ξήρανσης της μπογιάς. Ωστόσο αυτοί που έκαναν την αναστήλωση έβαψαν το εσωτερικό του γλυπτού πολλές φορές.  
Γιατί έγινε αυτό;  
*Απάντηση:* είναι απαραίτητο να απομονωθεί ο σιδερένιος σκελετός από το μπρούντζινο υλικό του μνημείου.
3. Συνήθως τα μπρούντζινα γλυπτά έχουν λεπτά τοιχώματα (1,5 mm ως διάφορα χιλιοστάμετρα σε πάχος). Συνήθως τοποθετούνται στο βάθρο του μνημείου, με τη βοήθεια ειδικού σιδερένιου ή ασάλινου σκελετού. Δυστυχώς, εξαιτίας της επιρροής του συσσωρευμένου νερού γύρω από το γλυπτό, ο μπρούτζος καταστρέφεται. Πώς μπορείτε να εξηγήσετε ότι στο



γλυπτό του αλόγου η πιο αξιοπρόσεκτη καταστροφή (ακόμα και τρύπες) παρατηρείται στο χαμηλότερο μέρος των ποδιών;

**Απάντηση:** Ο σιδερένιος σκελετός σκουριάζει. Αυτό γίνεται γρηγορότερα όπου υπάρχει επαφή με τον μπρούντζο. Το προϊόν της οξειδωσης (σκουριά) έχει μεγάλο όγκο σε σχέση με τον σίδηρο, γι' αυτό τα ραγίσματα εμφανίζονται στα πολύ στενά μέρη (για παράδειγμα στα χαμηλότερα μέρη των ποδιών).

4. Τα ραγίσματα στα μπρούντζινα γλυπτά κλείνουν συχνά με κράμα μολύβδου και κασσιτέρου. Τι ιδιότητες αυτών των υλικών τα καθιστούν κατάλληλα για αυτή τη διαδικασία; Γιατί η χρήση αυτών δεν είναι ο πιο βολικός τρόπος για την αναστήλωση των μπρούντζινων γλυπτών;

**Απάντηση:** Ο μολύβδος και τα κράματά του είναι υλικά που τήκονται εύκολα και έτσι είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν για την επιδιόρθωση των ραγισμάτων στα μπρούντζινα γλυπτά. Ωστόσο χρησιμοποιώντας τα, παραβιάζουμε την αρχή τού να μην χρησιμοποιούμε διαφορετικά μέταλλα σε επαφή και αυτό οδηγεί σε ηλεκτροχημική διάβρωση.

### **Το άγαλμα του Μάρκου Αυρήλιου**

Κατά το πέρασμα του χρόνου μικρά ραγίσματα εμφανίστηκαν στην επιχρύσωση. Νερό συσσωρεύτηκε στα ραγίσματα. Αυτό το νερό μαζί με τις ουσίες του αέρα σχημάτισαν αγωγίμο μέσο και επέτρεψαν να συμβεί ηλεκτροχημική δράση ανάμεσα στον χρυσό και τον μπρούντζο. Ως συνέπεια, το άγαλμα μετατράπηκε σε τεράστια μπαταρία. Το μέταλλο διαβρώθηκε και μικρές τρύπες έκαναν την εμφάνισή τους.

### **Τι είναι ο μπρούντζος;**

Ο μπρούντζος παρασκευάζεται από την μείξη χαλκού και κασσιτέρου (ή χαλκού και ψευδαργύρου όπως προτιμάται στις μέρες μας) σε ένα φούρνο, τήκοντας μαζί (*συντήκοντας*) τα μέταλλα. Κατά την ψύξη του μείγματος σχηματίζονται φύλλα ενός αρκετά μαλακού μεταλλικού υλικού (*κράματος*) που μπορεί να σφυρηλατηθεί και να πάρει μορφές ή να χαραχτεί με αιχμηρό αντικείμενο.

Στην επιφάνεια έχει σκούρο καφέ/μαύρο χρώμα αλλά με το σκάλισμα αποκαλύπτεται ένα ανοιχτό πορτοκαλί/καφέ χρώμα παρόμοιο με του χαλκού. Ο μπρούντζος είναι τυπικά 80% χαλκός.

Η δραστηριότητα των μετάλλων εκφράζεται σε πίνακα όπου τα πιο δραστικά μέταλλα είναι πρώτα. Ένας τέτοιος πίνακας δίνεται παρακάτω:

Ca Mg Al Zn Fe Sn Pb (H) Cu Ag Au

(Τα μέταλλα K και N έχουν παραλειφθεί λόγω του ότι η δραστηριότητά τους είναι πολύ μεγάλη για να ληφθεί υπόψη για τα γλυπτά.)



Αν και δεν είναι μέταλλο, το υδρογόνο περιλαμβάνεται χάριν συγκρίσεως. Με αυτό, ο ίδιος πίνακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτροχημική σειρά, όπου τα μέταλλα πάνω από το Η δίνουν αρνητικό δυναμικό (δυναμικό οξειδοαναγωγής) σε σχέση με το υδρογόνο και αυτά κάτω από το Η, θετικό δυναμικό.