

Εἰς ὀλίγας γνωστὰς περιπτώσεις ἢ οὕτως ὑπολογισθεῖσα ἔντροπία, καλουμένη καὶ *θερμομετρικὴ ἔντροπία*, διαφέρει τῆς φασματοσκοπικῶς μετρηθείσης κατὰ $R \ln 2$ ἢ $R \ln \frac{3}{2}$. Αἱ πλέον συνήθεις ἐνώσεις, εἰς τὰς ὁποίας διεπιστώθη ἡ διαφορὰ αὕτη, εἶναι αἱ: CO , N_2O , NO καὶ H_2O , ὀφείλεται δὲ τοῦτο εἰς τὴν ὑπαρξίν ἐσωτερικῆς μετασταθείας, διατηρουμένης εἰς $T = 0$ (βλέπε τρίτον νόμον). Ἐπομένως εἰς ὑπολογισμούς, εἰς τοὺς ὁποίους ὑπείσ-
 ἔρχονται αἱ ἀνεφερθεῖσαι ἐνώσεις, πρέπει εἰς τὴν θερμομετρικὴν ἔντρο-
 πίαν νὰ προστίθεται ἡ τιμὴ $R \ln 2$ διὰ τὰς CO , N_2O , NO καὶ ἡ τιμὴ $R \ln \frac{3}{2}$
 διὰ τὸ H_2O . Παράλειψις τῆς προσθήκης τοῦ ὡς ἄνω ὄρου συνεπάγεται σφάλμα εἰς τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας κατὰ τὸν παράγοντα 2 περίπου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XII

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

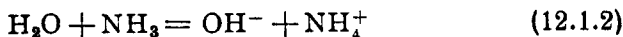
§ 12.1. Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτρολυτών

Αἱ ιδιότητες ὠρισμένων ἐν διαλύσει εὐρισκομένων οὐσιῶν, ὡς π.χ. ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης, ἀποδεικνύουν ὅτι αἱ οὐσίαι αὐταὶ δίστανται, τουλάχιστον μερικῶς, εἰς φορτισμένα μοριακὰ εἶδη, τὰ *ίοντα*. Αἱ οὐσίαι αὐταὶ ὀνομάζονται *ἠλεκτρολύται*.

Ἡ μελέτη τῶν ὀπτικῶν ιδιοτήτων μιᾶς κατηγορίας διαλυμάτων τῶν οὐσιῶν τούτων, ὡς π.χ. τοῦ χλωριούχου νατρίου εἰς ὕδωρ, ὠδήγησε τὸν Bjerrum (1909) εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι, τουλάχιστον εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, τὰ τυχὸν ὑπάρχοντα μὴ φορτισμένα μόρια πρέπει νὰ εἶναι ἐλάχιστα. Εἰς τὰς περιπτώσεις αὐτὰς αἱ ιδιότητες τῶν διαλυμάτων δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν μετ' ἀκριβείας, μὲ τὴν παραδοχὴν ὅτι εἰς τὸ διάλυμα δὲν ὑφίστανται μόρια μὴ ἐν διαστάσει. Τὰς ἐν διαλύσει οὐσίας τῆς κατηγορίας αὐτῆς, δηλαδὴ τὰς εὐρισκομένας ἐν πλήρει διαστάσει, ὀνομάζομεν *ισχυροὺς ἠλεκτρολύτας*. Ἡ ἀκρίβεια τῆς ὑπὸ τοῦ Bjerrum παραδοχῆς εἶναι βεβαίως συζητήσιμος. Ἡ παραδοχὴ ὅμως αὕτη ἀποδεικνύεται ὡς ἡ σχετικῶς καλυτέρα, ἀν συγκριθῆ πρὸς οἰανδήποτε ἄλλην τῆς αὐτῆς ἀπλότητος. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον αἱ ιδιότητες οἰουδήποτε πραγματικοῦ διαλύματος ἠλεκτρολυτῶν δύνανται νὰ συγκριθοῦν πρὸς ἰδανικὸν διάλυμα περιέχον ὡς ἀνεξάρτητα μοριακὰ εἶδη ἰόντα.

Ἡλεκτρικῶς οὐδέτερα μόρια, καθ' ἑαυτὰ μὴ ἠλεκτρολύται, μετατρέπομενα ὅμως δι' ὑδρολύσεως ἢ ἄλλων ἀντιδράσεων μερικῶς εἰς ἰόντα, ὀνομάζονται *ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται*. Οὕτως ἠλεκτρικῶς οὐδέτερον δξύ, ὡς τὸ HAc, ἢ ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα βάσις, ὡς ἡ NH₃, ὑδρολύονται κατὰ τὰς ἐξισώσεις :





είναι δὲ ἐξ ὁρισμοῦ ἀσθενεῖς ηλεκτρολύται.

Διὰ τὰς οὐσίας αὐτὰς οἱ ὄροι *ηλεκτρικῶς οὐδέτερα* *ὀξεῖα* καὶ *ηλεκτρικῶς οὐδέτερα* *βάσεις* ἐνδείκνυνται ἴσως περισσότερον.

Ἡ περιγραφή τῶν ἰδιοτήτων τῶν διαλυμάτων τῶν ηλεκτρολυτῶν δὲν ἀφίσταται τῆς γενομένης εἰς τὸ προηγούμενον Κεφάλαιον διὰ τὴν περιπτώσιν διαλυμάτων μὴ ηλεκτρολυτῶν. Ἐφ' ὅσον ὅμως εἰς τὴν περιγραφὴν τῶν διαλυμάτων ηλεκτρολυτῶν ὡς συστατικά τοῦ διαλύματος θεωροῦνται καὶ τὰ φορτισμένα μοριακὰ εἶδη, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι ἡ σύνθεσις ὄλων τῶν εἰδῶν τούτων, τῶν ἰόντων, δὲν δύναται νὰ μεταβάλλεται ἀνεξαρτήτως, δεομένου ὅτι τὸ διάλυμα, ἐν τῷ συνόλῳ του, εἶναι ηλεκτρικῶς οὐδέτερον.

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ σύμβολον z διὰ τὸν χαρακτηρισμὸν τοῦ φορτίου ἑνὸς ἰόντος, μετρομένου ὡς πρὸς μονάδα τὸ φορτίον ἑνὸς πρωτονίου. Οὕτως ἔχομεν διὰ τὰ ἰόντα:

Na^+	$z = 1$	Cl^-	$z = -1$
Ba^{2+}	$z = 2$	SO_4^{2-}	$z = -2$
La^{3+}	$z = 3$	PO_4^{3-}	$z = -3$

Ὁ ἀριθμὸς z_i ὀνομάζεται *ἀριθμὸς φορτίου* τοῦ ἰόντος i .

Ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ ἀριθμοῦ φορτίων z_i ἡ *συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας* τοῦ διαλύματος δύναται νὰ γραφῇ:

$$\sum_i z_i n_i = \sum_i z_i x_i = \sum_i z_i m_i = \sum_i z_i c_i = 0 \quad (12.1.3)$$

ὅπου n_i , x_i , m_i καὶ c_i ὁ ἀριθμὸς γραμμομορίων, τὸ γραμμομοριακὸν κλάσμα, ἡ κατὰ βάρους καὶ κατ' ὄγκον γραμμομοριακὴ συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος i ἀντιστοίχως.

Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν διὰ τοῦ δείκτου $+$ τὰ θετικῶς φορτισμένα ἰόντα ἢ κατιόντα καὶ διὰ τοῦ $-$ τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα ἰόντα ἢ ἀνιόντα, ἡ συνθήκη (3) δύναται νὰ γραφῇ:

$$\sum_+ z_+ m_+ = \sum_- |z_-| m_- \quad (12.1.4)$$

ὅπου $|z_-| = -z_-$ ἀκέραιος θετικός. Ὑπὸ ἀνάλογον μορφήν δύναται νὰ γραφοῦν καὶ αἱ ὑπόλοιποι ἐξισώσεις αἱ ἐκφράζουσαι τὴν συνθήκην (3).

Λόγῳ τῆς συνθήκης ηλεκτροουδετερότητας (3) ἢ (4), διάλυμα περιέχον, πέραν τοῦ διαλύτου, c ἰοντικά εἶδη ἔχει $c + 1$ ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, διὰ τὴν περιγραφὴν τῶν ἰδιοτήτων διαλύματος ηλεκτρολύτου θὰ θεωρηθῆ ὅτι τοῦτο ἀποτελεῖται, ἐκτὸς τοῦ διαλύτου, ἐξ ἰοντικῶν εἰδῶν, εἰς περίπτωσιν δὲ ἀσθενοῦς ηλεκτρολύτου καὶ ἐξ ἀδιαστάτων μορίων, θὰ ληφθῆ ὅμως ὑπ' ὄψιν ἡ συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας, καὶ δι' ἀσθενῆ ηλεκτρολύτην, ἡ συνθήκη χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν ἀδιαστάτων μορίων καὶ τῶν ἐξ αὐτῶν προερχομένων ἰοντικῶν εἰδῶν. Ἐν τούτοις, κατ' ἀρχὴν, εἶναι δυνατὸν νὰ περιγραφοῦν αἱ ἰδιότητες τοῦ διαλύματος, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τοῦ διαλύτου καὶ τῶν ἐν διαλύσει συστατικῶν, ἀγνοουμένης τῆς παρουσίας ἰοντικῶν εἰδῶν καὶ ὡς ἐκ τούτου τῆς συνθήκης ηλεκτροουδετερότητος ἢ τῆς συνθήκης τῆς ἐκφραζούσης τὴν χημικὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ ὠρισμένων ἐκ τῶν ἐν διαλύσει μοριακῶν εἰδῶν.

Αἱ μεταξὺ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων, τῶν ὀριζομένων κατὰ τοὺς δύο ὡς ἄνω τρόπους περιγραφῆς τοῦ διαλύματος, ὑπάρχουσαι σχέσεις δύνανται νὰ προκύψουν ὡς ἀκολούθως: Ἔστω ὡς παράδειγμα διάλυμα ἀποτελεσθὲν ἐκ διαλύτου 1 καὶ ἐν διαλύσει οὐσίας 2, π. χ. χλωριούχου νατρίου, διὰ τὸ ὁποῖον ἄς δεχθῶμεν τὴν ὑπαρξιν ἰσορροπίας μεταξὺ ἀδιαστάτων μορίων NaCl καὶ ἰόντων Na^+ καὶ Cl^- κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Ἐὰν ἀγνοήσωμεν τὴν παρουσίαν τῶν ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα καὶ ἀποδώσωμεν μίαν τῶν ἐκτατικῶν ἰδιοτήτων τοῦ διαλύματος, ἔστω τὴν ἐλευθέραν ἐνθαλπίαν G, διὰ τῶν μερικῶν γραμμομοριακῶν ἰδιοτήτων τῶν συστατικῶν 1 (διαλύτου) καὶ 2 (χλωριούχου νατρίου), ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξίσωσως (7.9.9):

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \quad (12.1.6)$$

ὅπου μ_1 τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου καὶ μ_2 τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ NaCl.

Ἐὰν ἀφ' ἑτέρου θεωρήσωμεν ὡς συστατικὰ τοῦ διαλύματος, ἐκτὸς τοῦ διαλύτου, τὰ ἀδιάστατα μόρια τοῦ χλωριούχου νατρίου n_+ καὶ τὰ κατιόντα $+$ καὶ τὰ ἀνιόντα $-$, ἡ ἐξίσωσις (7.9.9) γράφεται:

$$G = n_1\mu_1 + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- \quad (12.1.7)$$

ὅπου μ_1 τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου, μ_+ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ NaCl καὶ μ_+ καὶ μ_- τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν ἰόντων νατρίου καὶ χλωρίου ἀντιστοίχως. Οἱ ἀριθμοὶ γραμμομορίων n_+ , n_+ καὶ n_- δὲν δύνανται νὰ μεταβάλλωνται ἀνεξαρτήτως, λόγῳ τῆς ἐξίσωσως (5). Οὕτως ἐὰν χρησιμοποιοῦμεν τὴν μεταβλητὴν προόδου ξ ἢ ἀπλούστερον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸν βαθμὸν διαστάσεως α , ὡς οὗτος ὠρίσθη διὰ τῆς ἐξίσωσως (7.7.9), ἔχομεν:

$$n_u = (1 - \alpha)n_2, \quad n_+ = \alpha n_2, \quad n_- = \alpha n_2 \quad (12.1.8)$$

Πρὸς τούτοις ἡ χημικὴ ἰσορροπία (ἐξίσωσις 7.7.20) ἐπιβάλλει τὴν συνθήκην :

$$|1| \mu_u = 1\mu_+ + 1\mu_- \quad (12.1.9)$$

Ἡ εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (8) καὶ (9) εἰς τὴν (7) δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$G = n_1\mu_1 + n_2(\mu_+ + \mu_-) \quad (12.1.10)$$

Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῆς τελευταίας ταύτης ἐξισώσεως πρὸς τὴν (6) προκύπτει ἡ ἐξίσωσις :

$$\mu_2 = \mu_+ + \mu_- \quad (12.1.11)$$

Ἐὰν δεχθῶμεν, ὡς εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας, πλήρη διάστασιν καὶ ἐπομένως $\alpha = 1$, τὸ χημικὸν δυναμικὸν μ_u τῶν ἀδιαστάτων μορίων δὲν ὑπεισέρχεται εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας τοῦ διαλύματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν αἱ ἐξισώσεις (8) γράφονται :

$$n_u = 0, \quad n_+ = n_2, \quad n_- = n_2 \quad (\alpha = 1) \quad (12.1.12)$$

Εἰσαγωγή τῶν ἐξισώσεων (12) εἰς τὴν (7) καὶ σύγκρισις τῆς προκυπτούσης πρὸς τὴν (6) δίδει ἐπίσης τὴν ἐξίσωσιν (11).

Εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν εἰς τὴν ἐκ τῆς διαστάσεως προκύπτουν v_+ κατιόντα καὶ v_- ἀνιόντα κατὰ διστάμενον μόριον, ἡ ἐξίσωσις (11) γράφεται :

$$\mu_2 = v_+\mu_+ + v_-\mu_- \quad (12.1.13)$$

Ἡ ἐξίσωσις (11) ἢ ἡ γενικωτέρα (13) δὲν ὑποδηλοῦν ὑπαρξιν χημικῆς ἰσορροπίας μεταξὺ τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τῶν ἰοντικῶν συστατικῶν του, ἀλλ' ἀπλῶς ἐκφράζουν τὴν ἰσοδυναμίαν μεταξὺ τῶν δύο τρόπων ὑπολογισμοῦ τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἠλεκτρολύτου, δηλαδὴ χωρὶς νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ διάστασις ἀφ' ἑνὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου ἂν αὕτη ληφθῇ ὑπ' ὄψιν.

§ 12.2. Συντελεσται ενεργότητος ιόντων

Ἡ μερικὴ παράγωγος τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n_i ἠλεκτρικῶς φορτισμένου συστατικοῦ i , ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἀπὸ τὴν πίεσιν, τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὴν σύνθεσιν μιᾶς φάσεως, ἀλλὰ

και από την ηλεκτρική κατάσταση της φάσεως. Διά τον λόγον τούτον ονομάζομεν την παράγωγον $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i}$ ηλεκτροχημικόν δυναμικόν $\bar{\mu}_i$ του ιόντος i . Αν και ο διαχωρισμός του ηλεκτροχημικού δυναμικού εις δύο τμήματα, δηλαδή εις χημικόν τμήμα μ_i και ηλεκτρικόν τμήμα $z_i \mathcal{F} \psi$, όπου ψ τὸ ηλεκτρικόν δυναμικόν τῆς φάσεως και \mathcal{F} ἡ σταθερὰ Faraday, εἶναι τελείως ἀσφαίρετος και χωρίς φυσικήν σημασίαν (ὡς εις τὸ ἐπόμενον Κεφάλαιον θὰ δειχθῆ), ἐν τούτοις τυπικῶς δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \psi \quad (12.2.1)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως κατὰ τὴν ὁποίαν, ὡς εις τὸ παρὸν Κεφάλαιον, ἐπιβάλλομεν τὴν συνθήκην ηλεκτροουδετερότητος, ὡς αὕτη ἐκφράζεται διὰ τῶν ἐξισώσεων (12.1.3) ἢ τῆς ἰσοδυνάμου:

$$\sum_i \nu_i z_i = 0 \quad (12.2.2)$$

δεχόμεθα ὅτι μόνον γραμμικοὶ συνδυασμοὶ $\sum \nu_i \mu_i$ ἱκανοποιοῦντες τὴν συνθήκην ηλεκτροουδετερότητος (2) εἶναι δυνατοὶ και ἐπομένως ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) και (2) ἔχομεν:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i + \mathcal{F} \psi \sum_i \nu_i z_i = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (12.2.3)$$

Μὲ τὴν ὡς ἄνω διευκρίνισιν δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ χημικόν μόνον τμήμα τοῦ ηλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ ἐνὸς ἰόντος.

Διὰ τὴν περιγραφὴν τῆς συνθέσεως διαλυμάτων ηλεκτρολυτῶν θὰ χρησιμοποιήσωμεν, σχεδὸν ἀποκλειστικῶς, τὴν γραμμομοριακὴν συγκέντρωσιν κατὰ βάρος m_i , ὡς αὕτη ὠρίσθη εἰς τὴν παράγραφον (7.10), τοὺς δὲ πρὸς αὐτὴν ἀντιστοιχοῦντας πρακτικοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος θὰ συμβολίσωμεν μὲ γ_i , ἄνευ προσθέτου ἐνδείξεως (ὡς ἐγένετο π.χ. εἰς τὰ διαλύματα μὴ ηλεκτρολυτῶν $\gamma_i^{(m)}$).

Χρησιμοποιοῦντες ὡς κατάστασιν ἀναφορᾶς τὴν ἰδανικὴν ἀραιὰν κατάστασιν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὰς ἐξισώσεις (10.7.20) και (10.7.23), διὰ τὸ χημικόν δυναμικόν ἰόντος i (τὸ χημικόν μόνον τμήμα τοῦ ηλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ):

$$\mu_i = \mu_i^\dagger(P, T) + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (i = 2, \dots, c) \quad (12.2.4)$$

$$\text{και} \quad \mu_i^\dagger(P, T) = \lim_{x_i \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln m_i) \quad (12.2.5)$$

Εισάγοντες, κατ' αναλογίαν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10.7.4), τὴν ενεργότητα a_i ιόντος i εἰς τὴν κλίμακα τῆς συγκεντρώσεως m_i διὰ τῶν ἐξισώσεων:

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (12.2.6)$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} m_i a_i = m_i \quad (12.2.7)$$

γράφομεν τὴν ἐξίσωσιν (4) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln a_i \quad (12.2.8)$$

Διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου (συστατικὸν 1) χρησιμοποιοῦντες τὸν ὠσμωτικὸν συντελεστὴν τούτου ϕ , δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, εἰς πλήρη ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (10.8.10):

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - \phi RT \frac{M_1}{1000} \sum_2^c m_i \quad (12.2.9)$$

καὶ
$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \phi = 1 \quad (12.2.10)$$

Θὰ ἡδυνάμεθα νὰ ὀρίσωμεν ὡς ἰδανικὸν ἀραιὸν διάλυμα ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν, διάλυμα ὑπακοῦον εἰς τὰς ἐξισώσεις:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln m_i \quad (i = 2, \dots, c) \quad (12.2.11)$$

Ἐν τούτοις εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ εἰς τὴν μεγίστην δυνατὴν ἀραίωσιν, εἰς τὴν ὁποίαν εἶναι δυνατόν νὰ διεξαχθοῦν ἀκριβεῖς μετρήσεις, ἡ ἐξίσωσις (11) δὲν φαίνεται ἰσχύουσα καὶ πρέπει αὕτη νὰ θεωρηθῆται ὡς ἀνταποκρινομένη εἰς ὀριακὴν συμπεριφορὰν.

Θεωρήσωμεν ἰσχυρὸν ἠλεκτρολύτην 2 διστάμενον πλήρως εἰς δύο εἶδη ιόντων καὶ ἐπομένως παρέχοντα ν_+ κατιόντα καὶ ν_- ἀνιόντα. Ἐὰν m_2 ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ m_+ καὶ m_- αἱ συγκεντρώσεις τῶν κατιόντων καὶ ἀνιόντων ἀντιστοίχως, ἔχομεν:

$$m_+ = \nu_+ m_2, \quad m_- = \nu_- m_2 \quad (12.2.12)$$

Εἰς περίπτωσιν μίγματος s ἠλεκτρολυτῶν ($i = 1, \dots, s$), μὲ πιθανῶς κοινὰ ἰόντα, διὰ τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν m_k τοῦ ἰόντος k ἰσχύει:

$$m_k = \sum_1^s \nu_k^i m_i = \sum_1^s m_k^i \quad (12.2.13)$$

όπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐφ' ὅλων τῶν ηλεκτρολυτῶν i , m_i ἢ συγκέντρωσις τοῦ ηλεκτρολύτου i καὶ m_k^i ἢ συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος k ἢ ἀναφερομένη εἰς τὸν ηλεκτρολύτην i .

Δι' ηλεκτρολύτην παρέχοντα δύο εἶδη ἰόντων εἶναι χρήσιμον νὰ ὁρισθοῦν αἱ ἀκόλουθοι μέσαι ποσότητες:

$$m_{\pm}^v = m_{+}^{v+} m_{-}^{v-}, \quad m_{\pm} = (m_{+}^{v+} m_{-}^{v-})^{1/v} = m_2 (v_{+}^{v+} v_{-}^{v-})^{1/v} \quad (12.2.14)$$

$$\alpha_{\pm}^v = \alpha_{+}^{v+} \alpha_{-}^{v-}, \quad \alpha_{\pm} = (\alpha_{+}^{v+} \alpha_{-}^{v-})^{1/v} \quad (12.2.15)$$

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_{+}^{v+} \gamma_{-}^{v-}, \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v+} \gamma_{-}^{v-})^{1/v} = \frac{\alpha_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (12.2.16)$$

όπου $v = v_{+} + v_{-}$ καὶ m_{\pm} , α_{\pm} καὶ γ_{\pm} , ἡ μέση συγκέντρωσις, ἡ μέση ἐνεργότης καὶ ὁ μέσος συντελεστῆς ἐνεργότητος τοῦ ηλεκτρολύτου.

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (4), γραφομένην διὰ τὴν περίπτωσιν δύο ἰόντων (μ_{+} καὶ μ_{-}), εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.1.13) καὶ κάμνοντες χρῆσιν τῶν ὡς ἄνω ὁρισθεῖσῶν μέσῶν τιμῶν λαμβάνομεν:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= v_{+}\mu_{+} + v_{-}\mu_{-} = \mu_2^*(P, T) + RT \ln m_{+}^{v+} m_{-}^{v-} + RT \ln \gamma_{+}^{v+} \gamma_{-}^{v-} \\ &= \mu_2^*(P, T) + vRT \ln m_{\pm} + vRT \ln \gamma_{\pm} = \mu_2^*(P, T) + vRT \ln \alpha_{\pm} \end{aligned} \quad (12.2.17)$$

$$\text{όπου:} \quad \mu_2^*(P, T) = v_{+}\mu_{+}^* + v_{-}\mu_{-}^* \quad (12.2.18)$$

Αἱ ἐξισώσεις (17) παρέχουν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ μ_2 τοῦ ηλεκτρολύτου, ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις καὶ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων αὐτοῦ.

Ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος γ_i ἰόντος i ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (4) διὰ διαιρέσεως διὰ T καὶ ἀκολουθῶς παραγωγίσεως ὡς πρὸς T :

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = - \frac{h_i - h_i^*}{RT^2} \quad (12.2.19)$$

Διὰ τὸν μέσον συντελεστὴν ἐνεργότητος γ_{\pm} λαμβάνομεν κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐκ τῆς ἐξισώσεως (17):

$$\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} = - \frac{(h_{\pm} - h_{\pm}^*)}{vRT^2} \quad (12.2.20)$$

όπου $h_{\pm} = v_{+}h_{+} + v_{-}h_{-}$ καὶ h_{\pm}^* ἡ ὀριακὴ τιμὴ τῆς h_{\pm} διὰ $\sum_i m_i \rightarrow 0$.

Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν τῶν ὡς ἄνω εἰσαχθεισῶν ποσοτήτων θὰ ἐξετάσωμεν ἰσορροπίας ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν, εἰς τὰς ὁποίας ὁ ἠλεκτρολύτης παρέχει δύο εἶδη ἰόντων.

§ 12.3. Κατανομή ἠλεκτρολύτου μεταξύ δύο διαλυτῶν

Θεωρήσωμεν ἰσχυρὸν ἠλεκτρολύτην κατανεμημένον μεταξύ δύο μὴ μιγνυομένων διαλυτῶν α καὶ β . Ἡ ἰσορροπία θὰ ἐξετασθῆ ἀπὸ πλευρᾶς ποσοτήτων ἀποκλειστικῶς ἀναφερομένων εἰς τὰ φορτισμένα μοριακὰ εἶδη τοῦ ἠλεκτρολύτου, δηλαδὴ τὰ ἰόντα, τὰ ὁποῖα, ἐκτὸς τῶν διαλυτῶν, εἶναι καὶ τὰ μόνα τὰ ὁποῖα δεχόμεθα ὅτι πρακτικῶς ὑπάρχουν εἰς τὰς δύο φάσεις.

Τὸ ἐκ δύο φάσεων σύστημα, ἐν τῷ συνόλῳ του κλειστόν, θεωροῦμεν εὐρισκόμενον ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν P καὶ θερμοκρασίαν T . Ἡ θέσις ἰσορροπίας εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν χαρακτηρίζεται ὡς ἐλάχιστον τῆς συναρτήσεως ἐλευθέρου ἐνθαλπίας G καὶ κατ' ἀκολουθίαν ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (6.6.19):

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = 0 \quad (12.3.1)$$

Συνεπῶς διὰ δυνατὰς μετακινήσεις, λόγῳ μεταβολῆς τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῶν ἰόντων, ἰσχύει:

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_+^\alpha} dn_+^\alpha + \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_-^\alpha} dn_-^\alpha + \frac{\partial G^\beta}{\partial n_+^\beta} dn_+^\beta + \frac{\partial G^\beta}{\partial n_-^\beta} dn_-^\beta = 0$$

$$\text{εἴτε:} \quad \mu_+^\alpha dn_+^\alpha + \mu_-^\alpha dn_-^\alpha + \mu_+^\beta dn_+^\beta + \mu_-^\beta dn_-^\beta = 0 \quad (12.3.2)$$

Αἱ ἐπιβεβλημένοι συνθῆκαι λόγῳ κλειστότητος τοῦ συστήματος εἶναι:

$$dn_+^\alpha + dn_+^\beta = 0 \quad (12.3.3)$$

$$dn_-^\alpha + dn_-^\beta = 0 \quad (12.3.4)$$

αἱ δὲ ἐπιβεβλημένοι συνθῆκαι λόγῳ ἠλεκτροουδετερότητος ἐκάστης τῶν φάσεων εἶναι (πρώτη τῶν ἐξισώσεων 12.1.3) αἱ:

$$z_+ dn_+^\alpha + z_- dn_-^\alpha = 0$$

$$z_+ dn_+^\beta + z_- dn_-^\beta = 0$$

Ἄλλ' ἢ μία ἐκ τῶν δύο συνθηκῶν ἠλεκτροουδετερότητος δὲν εἶναι ἀνεξάρ-

τητος. Προκύπτει εκ τῆς ἐτέρας καὶ τῶν ἐξισώσεων (3) καὶ (4). Ἐστω ὅτι ὡς ἀνεξάρτητος θεωρεῖται ἡ πρώτη, δηλαδὴ ἡ:

$$z_+ dn_+^a + z_- dn_-^a = 0 \quad (12.3.5)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον Lagrange, δηλαδὴ πολλαπλασιάζοντες τὰς ἐξισώσεις (3), (4) καὶ (5) ἐπὶ τοὺς πολλαπλασιαστὰς λ_1 , λ_2 καὶ λ_3 ἀντιστοίχως καὶ ἀκολουθῶς προσθέτοντες τὰς ἐξισώσεις αὐτὰς εἰς τὴν (2), ἔχομεν:

$$\begin{aligned} (\mu_+^a + \lambda_1 + z_+ \lambda_3) dn_+^a + (\mu_-^a + \lambda_2 + z_- \lambda_3) dn_-^a \\ + (\mu_+^b + \lambda_1) dn_+^b + (\mu_-^b + \lambda_2) dn_-^b = 0 \end{aligned} \quad (12.3.6)$$

Ἐπομένως διὰ νὰ ἰσχύη γενικῶς ἡ ἐξίσωσις (6), πρέπει ὡς πρὸς τοὺς συντελεστὰς νὰ ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις:

$$\mu_+^a + \lambda_1 + z_+ \lambda_3 = 0 \quad (12.3.7)$$

$$\mu_-^a + \lambda_2 + z_- \lambda_3 = 0 \quad (12.3.8)$$

$$\mu_+^b + \lambda_1 = 0 \quad (12.3.9)$$

$$\mu_-^b + \lambda_2 = 0 \quad (12.3.10)$$

Πολλαπλασιάζοντες τὰς ἐξισώσεις (7) καὶ (8) ἐπὶ v_+ καὶ v_- ἀντιστοίχως καὶ προσθέτοντες τὰς προκύπτουσας ἔχομεν, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (12.2.2):

$$v_+ \mu_+^a + v_- \mu_-^a + v_+ \lambda_1 + v_- \lambda_2 = 0 \quad (12.3.11)$$

Ὅμοίως πολλαπλασιάζοντες τὰς ἐξισώσεις (9) καὶ (10) ἐπὶ v_+ καὶ v_- ἀντιστοίχως καὶ προσθέτοντες τὸ ἀποτέλεσμα, ἔχομεν:

$$v_+ \mu_+^b + v_- \mu_-^b + v_+ \lambda_1 + v_- \lambda_2 = 0 \quad (12.3.12)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (11) καὶ (12) προκύπτει τέλος, διὰ τὴν ἰσορροπίαν κατανομῆς, ἡ ἐξίσωσις:

$$v_+ \mu_+^a + v_- \mu_-^a = v_+ \mu_+^b + v_- \mu_-^b \quad (12.3.13)$$

Ἡ ἐξίσωσις (13) εἶναι δυνατὸν νὰ προκύψῃ ἐκ τῆς ἰσορροπίας κατανομῆς τοῦ ηλεκτρολύτου, ἄνευ ἀναφορᾶς εἰς τὴν διάστασιν τούτου εἰς ἰόντα. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν προφανῶς ἔχομεν τὴν ἐξίσωσιν $\mu_2^a = \mu_2^b$, εἰς τὴν ὁποίαν εἰσάγοντες τὴν (12.1.13) λαμβάνομεν τὴν (13).

Εισάγοντες την εξίσωσιν (12.2.17) διὰ τὰς φάσεις α και β εἰς τὴν (13) λαμβάνομεν :

$$\frac{(m_+^v + m_-^v - \gamma_+^v + \gamma_-^v)^\beta}{(m_+^v + m_-^v - \gamma_+^v + \gamma_-^v)^\alpha} = \frac{(m_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v)^\beta}{(m_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v)^\alpha} = K(T, P) \quad (12.3.14)$$

$$\delta\text{που: } -RT \ln K(P, T) = (v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^*)^\beta - (v_+ \mu_+^* + v_- \mu_-^*)^\alpha \quad (12.3.15)$$

Διαιρούντες τὴν ἐξίσωσιν (15) διὰ T και ἀκολουθῶς παραγωγίζοντες ὡς πρὸς T λαμβάνομεν, διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς K(P, T) ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, τὴν ἐξίσωσιν :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{(h_{\pm}^*)^\beta - (h_{\pm}^*)^\alpha}{RT^2} \quad (12.3.16)$$

ὅπου $(h_{\pm}^*) = (v_+ h_+^* + v_- h_-^*)$ εἰς τὰς φάσεις α και β. Τὸ συμπέρασμα τῆς διερευνηθείσης ἰσορροπίας, ὡς και πάσης ἄλλης εἰς τὴν ὁποίαν δὲν ὑφίσταται ἠλεκτροχημικὴ ροὴ φορτίων, εἶναι ὅτι μόνον γραμμικὸς συνδυασμὸς τοῦ τύπου $\sum_i \nu_i \mu_i$ ἢ γινόμενα τοῦ τύπου $\prod_i \gamma_i^{\nu_i}$, εὐρισκόμενα ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν συνθήκην ἠλεκτροουδετερότητας $\sum_i \nu_i z_i = 0$, ὑπεισέρχονται εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς ἰσορροπίας. Τὸ χημικὸν δυναμικὸν μ_i ἰόντος, λόγω τῆς ἀδυναμίας μετρήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ τμήματος τοῦ ἠλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ $\bar{\mu}_i$ (ἐξίσωσις 12.2.1), δὲν δύναται θερμοδυναμικῶς νὰ ὀρισθῇ μονοσημάντως. Τὸ αὐτὸ βεβαίως ἰσχύει και διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος γ_i ἐνὸς ἰόντος, ἂν και ὁ τελευταῖος, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὴν παράγραφον (7), ὑπολογίζεται θεωρητικῶς διὰ τὴν ὀριακὴν περιπτώσιν ἐξόχως ἀραιῶν διαλυμάτων. Εἰς συνδυασμοὺς ὅμως τοῦ τύπου $\sum_i \nu_i \mu_i$, εἰς τοὺς ὁποίους ἰσχύει ἡ συνθήκη $\sum_i \nu_i z_i = 0$, τὸ ἠλεκτρικὸν τμῆμα τοῦ ἠλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ ἀπαλείφεται, ὡς ἐδείχθη εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.2.3). Ἐπομένως συνδυασμοὶ τοῦ τύπου αὐτοῦ ὀρίζονται θερμοδυναμικῶς. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει βεβαίως και διὰ τὰ γινόμενα $\prod_i \gamma_i^{\nu_i}$, ἂν και οἱ ἐπὶ μέρος συντελεσταί, ὡς ἐλέχθη, δὲν ὀρίζονται. Ἐπομένως και οἱ μέσοι συντελεσταί ἐνεργότητος ἐνὸς ἠλεκτρολύτου, ὡς ὀρίζονται διὰ τῆς ἐξισώσεως (12.2.16), εἶναι ποσότητες πειραματικῶς προσδιορίσιμοι.

Ὡς παράδειγμα ἔστω διάλυμα ὕδατικὸν τῶν ἠλεκτρολυτῶν NaCl και KNO₃, περιέχον ἐπομένως τὰ ἰόντα Na⁺, K⁺, Cl⁻ και NO₃⁻. Εἰς τοὺς τέσσαρας συνδυασμοὺς, τοὺς εὐρισκομένους ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν συνθήκην ἠλεκτροουδετερότητας, ἔχομεν τοὺς ἀκολουθοῦς συντελεστὰς ἐνεργότητος :

$$\gamma_{\text{Na, Cl}}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (12.3.17)$$

$$\gamma_{\text{K, Cl}}^2 = \gamma_{\text{K}} + \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (12.3.18)$$

$$\gamma_{\text{Na, NO}_3}^2 = \gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-} \quad (12.3.19)$$

$$\gamma_{\text{K, NO}_3}^2 = \gamma_{\text{K}} + \gamma_{\text{NO}_3^-} \quad (12.3.20)$$

Εἰς δεδομένον διάλυμα αἱ ποσότητες, αἱ εὐρισκόμεναι εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν τῶν ἑξισώσεων (17) ἕως (20), ὀρίζονται πλήρως, ἐνῶ οἱ ἐπὶ μέρους παράγοντες εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν δὲν ὀρίζονται. Αἱ τέσσαρες ὁμως ἑξισώσεις ὀδηγοῦν εἰς τὴν ἑξίσωσιν :

$$\frac{\gamma_{\text{Na, Cl}}}{\gamma_{\text{K, Cl}}} = \frac{\gamma_{\text{Na, NO}_3}}{\gamma_{\text{K, NO}_3}} \quad (12.3.21)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ἅπαντα τὰ ὑπηρερχόμενα μεγέθη εἶναι πειραματικῶς μετρήσιμα, ἔχοντα ἄρα φυσικὴν σημασίαν.

§ 12.4. Γινόμενον διαλυτότητος ἠλεκτρολύτου

Θεωρήσωμεν τὴν ἰσορροπίαν μεταξὺ στερεοῦ ἠλεκτρολύτου περιέχοντος τὰ ἰόντα R, X καὶ διαλύτου περιέχοντος τὰ ἰόντα R καὶ X, πιθανῶς δὲ καὶ ἄλλους ἠλεκτρολύτας. Κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν περίπτωσιν κατανομῆς τὴν ἔξετασθεῖσαν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἔχομεν τὴν ἑξίσωσιν :

$$v_+ \mu_R + v_- \mu_X = v_+ \mu_R^S + v_- \mu_X^S \quad (12.4.1)$$

εἰς τὴν ὁποίαν τὰ μ_R καὶ μ_X ἀναφέρονται εἰς τὸ διάλυμα, τὰ δὲ μ_R^S καὶ μ_X^S εἰς τὴν στερεὰν φάσιν. Τὰ μ_R^S καὶ μ_X^S εἶναι βεβαίως συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως μόνον. Χρησιμοποιοῦντες διὰ τὰ μ_R καὶ μ_X τὴν ἑξίσωσιν (12.2.17) καὶ εἰσάγοντες τὰς προκυπτούσας εἰς τὴν (1) λαμβάνομεν τὴν ἑξίσωσιν :

$$m_R^v + m_X^v - \gamma_{R, X}^v = K_S(P, T) \quad (12.4.2)$$

$$\delta\text{που } -RT \ln K_S = (v_+ \mu_R^* + v_- \mu_X^*) - (v_+ \mu_R^S + v_- \mu_X^S) = f(P, T) \quad (12.4.3)$$

καὶ $v = v_+ + v_-$. Ἡ σταθερὰ K_S ὀνομάζεται γινόμενον διαλυτότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἢ δὲ $K_S \frac{1}{v_+ + v_-}$ μέση διαλυτότης αὐτοῦ.

Ἡ ἐξάρτησις τῆς K_S ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δίδεται ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως :

$$\left(\frac{\partial \ln K_S}{\partial T} \right)_P = \frac{h_{R, X}^* - h_{R, X}^S}{RT^2} \quad (12.4.4)$$

ὅπου $h_{R, X}^* = \nu_+ h_R^* + \nu_- h_X^*$ καὶ $h_{R, X}^S = \nu_+ h_R^S + \nu_- h_X^S$ καὶ ἐπομένως ἡ διαφορὰ $h_{R, X}^* - h_{R, X}^S$ παριστᾷ τὴν ὀριακὴν τιμὴν, διὰ $\sum m_i \rightarrow 0$, τῆς ἐνθαλπίας διαλύσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς δεδομένον διαλύτην.

§ 12.5. Ώσμωτικὴ πίεσις, σημείον πήξεως καὶ σημείον ζέσεως

Διὰ τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν διαλύματος ἠλεκτρολυτῶν ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξίσωσως (10.23.24) καὶ ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις ἰσχύος αὐτῆς :

$$\frac{\Pi \nu_1'}{RT} = \phi \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i \quad (12.5.1)$$

ὅπου ν_1' ὁ μερικὸς γραμμομοριακὸς ὄγκος τοῦ διαλύτου ὑπὸ τὴν πίεσιν τὴν ἐπικρατοῦσαν ἐπὶ τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν συγκεντρώσεων m_i ὄλων τῶν ἰόντων τοῦ διαλύματος.

Ἡ σχέσις μεταξὺ τοῦ σημείου πήξεως T τοῦ διαλύματος ἠλεκτρολυτῶν καὶ τοῦ σημείου πήξεως T_1^0 τοῦ καθαροῦ διαλύτου δίδεται ἐκ τῆς ἐξίσωσως (10.21.8) :

$$\phi \frac{M_1}{1000} \sum m_i = \frac{\Delta h_{1f}}{R} \frac{T_1^0 - T}{T_1^0 T} \quad (12.5.2)$$

$$\text{εἴτε: } \phi \frac{M_1}{1000} \sum m_i = \frac{\Delta h_{1f}}{R} \frac{T_1^0 - T}{(T_1^0)^2}, \text{ διὰ } T_1^0 - T \ll T_1^0 \quad (12.5.3)$$

ὅπου m_i ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἰόντος i , ϕ ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστής εἰς τὴν θερμοκρασίαν πήξεως τοῦ διαλύματος καὶ Δh_{1f} ἡ ἐνθαλπία τήξεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου.

Τέλος, διὰ τὸ σημείον ζέσεως διαλύματος, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξίσωσως (10.18.41) :

$$\phi \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i = \frac{\Delta h_{1c}}{R} \frac{T - T_1^0}{T T_1^0} \quad (12.5.4)$$

ὅπου T τὸ σημείον ζέσεως τοῦ διαλύματος, T_1^0 τὸ σημείον ζέσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου, ϕ ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστής εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως τοῦ διαλύματος καὶ Δh_{1c} ἡ ἐνθαλπία ἐξατμίσεως τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Ἡ ἐξίσωσις (4) δύναται, ὑπὸ ἀναλόγους συνθήκας, νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν τῆς ἐξίσωσως (3).

§ 12.6. Σχέσεις μεταξύ συντελεστών ϕ και γ_i

Ἡ ἔξισωσις Gibbs - Duhem (7.5.14), ὑπὸ P, T σταθερά, διαιρουμένη διὰ n_1 γράφεται :

$$d\mu_1 + \sum_i \frac{n_i}{n_1} d\mu_i = 0 \quad (12.6.1)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἀναφέρεται ἐπὶ τῶν ἰονικῶν εἰδῶν τοῦ διαλύματος.

* Ἀλλὰ $\frac{n_i}{n_1} = \frac{M_1}{1000} m_i$ καὶ συνεπῶς ἡ (1) γράφεται :

$$d\mu_1 + \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i d\mu_i = 0 \quad (12.6.2)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἔξισωσιν (2) τὴν (12.2.9) διὰ τὸ συστατικὸν 1 (διαλύτην) καὶ τὰς (10.7.20) διὰ τὰ ἰονικὰ συστατικά (εἰς τὴν τελευταίαν περιπτώσιν, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ἰσχύος τῆς συνθήκης ηλεκτροουδετερότητας καὶ ἐπομένως τῆς ἔξισώσεως 12.1.3), λαμβάνομεν τὴν σχέσιν :

$$d(\phi \sum_i m_i) = \sum_i m_i d \ln(m_i \gamma_i) \quad (12.6.3)$$

ἢ ὁποῖα δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$d[(\phi - 1) \sum_i m_i] = \sum_i m_i d \ln \gamma_i \quad (12.6.4)$$

ὁμοίαν πρὸς τὴν (10.9.14).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἑνὸς ηλεκτρολύτου ἔχοντος v_+ κατιόντα καὶ v_- ἀνιόντα ἡ ἔξισωσις (4) γράφεται :

$$d[(\phi - 1)(m_+ + m_-)] = m_+ d \ln \gamma_+ + m_- d \ln \gamma_- \quad (12.6.5)$$

* Ἀλλὰ $m_+ = v_+ m$ καὶ $m_- = v_- m$ (m ἡ συγκέντρωσις τοῦ ηλεκτρολύτου) καὶ συνεπῶς ἡ ἔξισωσις (5) γράφεται :

$$(v_+ + v_-) \frac{\partial[(1 - \phi)m]}{\partial m} = -v_+ m \frac{\partial \ln \gamma_+}{\partial m} - v_- m \frac{\partial \ln \gamma_-}{\partial m} \quad (12.6.6)$$

Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ μέσου συντελεστοῦ ἐνεργότητος (ἔξισωσις 12.2.16) ἔχομεν $\gamma_{\pm}^{v_+ + v_-} = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$ ἢ $(v_+ + v_-) \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-$ καὶ ἐντεῦθεν ἡ ἔξισωσις (6) γράφεται :

$$-\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = \frac{1}{m} \frac{\partial[(1 - \phi)m]}{\partial m} \quad (12.6.7)$$

“Ολοκληρώνοντας την εξίσωσιν (12.6.7) από 0 έως m και έχοντας υπ’ όψιν ότι $\gamma_{\pm} = 1$ διά $m \rightarrow 0$ λαμβάνομεν :

$$-\ln \gamma_{\pm} = \int_0^m \frac{\partial[(1-\phi)m]}{\partial m} \frac{dm}{m} \quad (12.6.8)$$

“Όπως και προκειμένου περι διαλυμάτων μη ηλεκτρολυτών, η εξίσωσις (8) παρέχει την δυνατότητα υπολογισμού, εις την περίπτωσιν διαλύματος εξ ενός μόνον ηλεκτρολύτου, τῆς μιᾶς ἐκ τῶν ποσοτήτων, γ_{\pm} ἢ ϕ , ἐφ’ ὅσον ἡ ἑτέρα εἶναι γνωστὴ ὡς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως διὰ τὴν περιοχὴν 0 ἕως m . Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι :

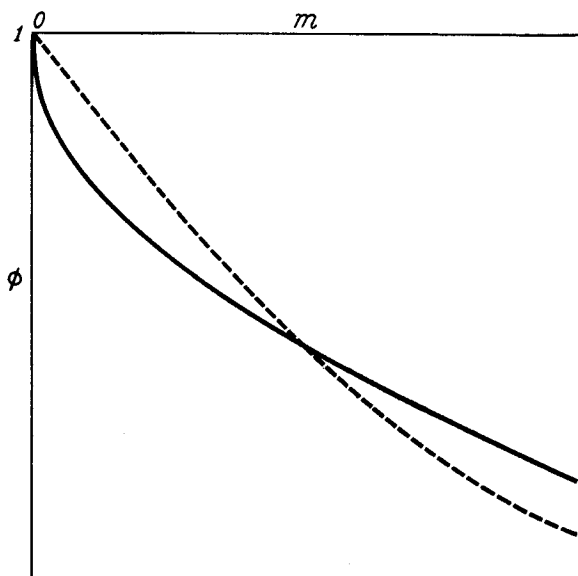
$$1 - \phi = am^r \quad \alpha, r = \text{σταθ.} \quad (12.6.9)$$

λαμβάνομεν ἐκ τῆς εξίσωσεως (8) τὴν :

$$-\ln \gamma_{\pm} = (1 + r^{-1}) am^r = (1 + r^{-1})(1 - \phi) \quad (12.6.10)$$

εξίσωσιν ὁμοίαν πρὸς τὴν (10.9.11).

Ἐνδιαφέρουσα εἶναι ἡ διαφορὰ ὡς πρὸς τὴν ὀριακὴν συμπεριφορὰν



Σχῆμα 10.6.1. Γραφικὴ ἀπόδοσις τοῦ ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ ϕ ἔναντι τῆς συγκεντρώσεως m .

— ἠλεκτρολύτης, ,
 μὴ ἠλεκτρολύτης

(διὰ $m \rightarrow 0$) μεταξύ διαλυμάτων ηλεκτρολυτών και μη ηλεκτρολυτών, ὀφειλομένη εἰς τὰς μακρᾶς ἐμβελείας ηλεκτροστατικᾶς δυνάμεις μεταξύ τῶν ἰόντων.

Ἡ διάκρισις, εἰς τὴν περίπτωσιν ἑνὸς μόνου ἐν διαλύσει συστατικοῦ, δύνανται νὰ ἐκφρασθῇ ὡς ἀκολούθως :

$$1 - \phi = am \quad \text{διὰ } m \rightarrow 0 \quad (\text{μὴ ηλεκτρολύτης}) \quad (12.6.11)$$

$$1 - \phi = am^r \quad \text{διὰ } m \rightarrow 0 \quad r < 1 \quad (\text{ἡλεκτρολύτης}) \quad (12.6.12)$$

ἢ ὑπὸ τὴν μορφήν ὀριακῆς κλίσεως :

$$\frac{d(1 - \phi)}{dm} \rightarrow \text{πεπερασμένον ὄριον διὰ } m \rightarrow 0 \quad (\text{μὴ ηλεκτρολύτης}) \quad (12.6.13)$$

$$\frac{d(1 - \phi)}{dm} \rightarrow \infty \quad \text{διὰ } m \rightarrow 0 \quad (\text{ἡλεκτρολύτης}) \quad (12.6.14)$$

Ἡ διαφορὰ εἰς τὴν συμπεριφορὰν ἀποδίδεται γραφικῶς ὑπὸ τοῦ σχήματος (1).

§ 12.7. Ὁ ὀριακὸς νόμος τῶν Debye και Hückel

Ὁ Milner (1912) ἔδειξε, βάσει στατιστικῶν μεθόδων, ὅτι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς r εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.6.12) κεῖται ἐγγὺς τοῦ $1/2$. Μεταγενεστέρως ὁ Bjerrum ἀπέδειξεν ὅτι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς r , ὡς ἐπίσης καὶ τῆς σταθερᾶς ἀναλογίας a εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.6.12), πρέπει νὰ εἶναι αἱ αὐταὶ δι' ἡλεκτρολύτας τοῦ αὐτοῦ τύπου φορτίου, ἐπρότεινε δὲ $r = \frac{1}{2}$ δι' ἡλεκτρολύτας τύπου φορτίου $z_+ = 1$, $z_- = -1$.

Οἱ Debye και Hückel (Phys. Z. **24**, 185, 1923) διετύπωσαν τὸν ἰσχύοντα νόμον διὰ $m \rightarrow 0$, γνωστὸν ὡς ὀριακὸν νόμον τῶν Debye και Hückel. Ἐκ τοῦ νόμου τούτου ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς r ἰσοῦται πρὸς $1/2$, ἀφ' ἑτέρου δὲ προσδιορίζεται θεωρητικῶς ἡ σταθερὰ ἀναλογίας εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.6.12). Κατωτέρω ἐκτίθεται, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, ἡ παραγωγή τοῦ ὀριακοῦ νόμου.

Εἰς τὴν θεωρίαν τῶν ἰοντικῶν διαλυμάτων ὑπαισέρχονται δύο, ἐξ ἴσου σημαντικοί, παράγοντες. Ὁ πρῶτος τούτων ἀφορᾷ εἰς τὴν κατανομὴν τῶν ἰόντων περὶ δεδομένον ἰόν, ὃ δὲ δεύτερος εἰς τὰς δυνάμεις τὰς ἀσκουμένας ἐπὶ τῶν ἰόντων, ὀφειλομένας εἴτε εἰς τὴν παρουσίαν αὐτῶν τούτων τῶν ἰόντων, εἴτε εἰς ἐξωτερικὰ πεδία. Οἱ παράγοντες αὗτοι εἶναι ἀμοιβαίως ἐξηρη-