μένοι, δεδομένου ὅτι αἱ ἀσκούμεναι δυνάμεις ἐπηρεάζουν τὴν κατανομὴν τῶν ἰόντων, ἡ δὲ κατανομὴ τῶν ἰόντων προσδιορίζει τὰς δυνάμεις.

Θὰ θεωρήσωμεν διαλύματα εὑρισκόμενα ἐν θερμοδυναμικῇ ἰσορροπίᾳ ἀπουσίᾳ ἐξωτερικῶν πεδίων. Ἔστω ὅτι ὁ ἠλεκτρολύτης συνίσταται ἀπὸ c ἰοντικὰ εἴδη, 1, . . . , c, μὲ φορτία ἀντιστοίχως $e_1, \ldots, e_c$. Αἱ ἀνὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων ἔστωσαν $N_1, \ldots, N_c$.

Ἡ κίνησις τῶν ἰόντων δὲν εἶναι ἀπολύτως τυχαία, δοθέντος ὅτι μεταξὺ ὅλων τῶν ἰοντικῶν ζευγῶν i, j ἀσκοῦνται δυνάμεις Coulomb, $\frac{e_i e_j}{Dr^2}$, ὅπου r ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν ἰόντων καὶ D ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου εἰς τὸ μὴ ὀρθολογισμένον σύστημα, ὁριζομένη ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$D = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \qquad (12.7.1\alpha)$$

ὅπου ε_0 ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ κενοῦ εἰς τὸ ὀρθολογισμένον σύστημα (SI) καὶ ε_r ἡ σχετικὴ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου.

Ἡ παρουσία ἰόντος εἰς δεδομένον σημεῖον ἐπηρεάζει τὴν εἰς τὸν χῶρον κατανομὴν τῶν εἰς τὸ ἄμεσον περιβάλλον του εὑρισκομένων ἰόντων. Ἕκαστον θετικὸν ἰὸν περιβάλλεται κατὰ χρονικῶς μέσον ὅρον ἀπὸ «ἀτμόσφαιραν» περιέχουσαν περισσότερα ἀρνητικὰ ἀπὸ θετικὰ φορτία· τὸ ἀντίθετον ἰσχύει δι᾿ ἀρνητικὸν ἰόν.

Ἐὰν ὁ ἠλεκτρολύτης εὑρίσκεται, ὡς ὑπετέθη, ἐν ἰσορροπίᾳ καὶ δὲν ἐπιδροῦν ἐπ᾿ αὐτοῦ ἐξωτερικαὶ δυνάμεις, αἱ ἰοντικαὶ ἀτμόσφαιραι ἔχουν σφαιρικὴν συμμετρίαν καὶ αἱ συναρτήσεις κατανομῆς καθίστανται συναρτήσεις τῆς ἀποστάσεως μόνον.

Θὰ ἐξετάσωμεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν δυνάμεων Coulomb καὶ τῆς θερμικῆς κινήσεως τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς συναρτήσεως κατανομῆς καὶ τῶν δυναμικῶν των. Θὰ συμβολίσωμεν ὡς N_{ij} τὴν χρονικῶς μέσην τιμὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων j εἰς τὴν γειτονίαν δοθέντος ἰόντος i. Αἱ οὕτως ὁρισθεῖσαι συγκεντρώσεις δὲν πρέπει νὰ συγχέωνται πρὸς τὰς συγκεντρώσεις $N_1, \ldots, N_c$ ὁριζομένας ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν τῷ συνόλῳ του. Ἡ συγκέντρωσις N_{ij} ἀποτελεῖ τοπικὴν συγκέντρωσιν ὁριζομένην ἐπὶ στοιχείου ὄγκου dV κειμένου εἰς δεδομένην ἀπόστασιν r ἀπὸ δοθέντος ἰόντος i, ἀποτελεῖ δέ, ὡς ἐλέχθη, μέσην, χρονικῶς, τιμήν. Θὰ δεχθῶμεν ὅτι τὰ ἰόντα εἶναι σημειακὰ φορτία. Ἰὸν φορτίου e_i εἰς μέσον διηλεκτρικῆς σταθερᾶς D δημιουργεῖ εἰς ἀπόστασιν r δυναμικὸν ψ_i διδόμενον ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\psi_i(r) = \frac{e_i}{Dr} \qquad (12.7.1)$$

Περαιτέρω θὰ δεχθῶμεν, ὡς βασικὴν προϋπόθεσιν, τὴν γραμμικὴν ὑπέρθεσιν τῶν πεδίων τῶν ὀφειλομένων εἰς τὰ ἰόντα καὶ τὰς ἀτμοσφαίρας των.

Εἰς μέσον περιέχον ἠλεκτρικὰ φορτία (ἢ ἄλλας πηγὰς πεδίων) ὑποκείμενα εἰς δυνάμεις μεταβαλλομένας ἀντιστρόφως ἀναλόγως τοῦ τετραγώνου τῆς ἀποστάσεως, ἡ σχέσις μεταξὺ πυκνότητος φορτίου ϱ καὶ δυναμικοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως Poisson :

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi\varrho}{D} \tag{12.7.2}$$

ὅπου :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ἰοντικὴ ἀτμόσφαιρα εἶναι σφαιρικῆς συμμετρίας, εἶναι ἁπλούστερον νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (2) εἰς σφαιρικὰς συντεταγμένας, ἤτοι ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi(r)}{dr}\right) = -\frac{4\pi\varrho}{D} \tag{12.7.3}$$

Εἰς διάλυμα ἠλεκτρολύτου ἡ πυκνότης φορτίου (φορτίον ἀνὰ cm^3) εἰς ἀπόστασιν r ἀπὸ τὸ ἰὸν i εἶναι $\sum\limits_{j=1}^{c} N_{ij}\, e_j$, τοῦ ἀθροίσματος ἐκτεινομένου ἐφ' ὅλων τῶν ἰοντικῶν εἰδῶν εἰς τὸ διάλυμα.

Τὸ δυναμικὸν εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο, ὀφειλόμενον εἰς τὸ ἰὸν i καὶ τὴν ἀτμόσφαιράν του, εἶναι ἐκ τῆς ἐξισώσεως (3) :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i(r)}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{D}\sum_{j=1}^{c} N_{ij}\, e_j \tag{12.7.4}$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν θερμικὴν κίνησιν τῶν ἰόντων, δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἡ συγκέντρωσις ἑνὸς ἰόντος εἰς τὸ περιβάλλον ἑτέρου ἰόντος καθορίζεται ὑπὸ τοῦ νόμου κατανομῆς τοῦ Boltzmann καὶ ἑπομένως νὰ γράψωμεν :

$$N_{ij} = N_j\, e^{-\psi_i e_j / kT} \tag{12.7.5}$$

ὅπου kT ἡ μέση θερμικὴ ἐνέργεια ἑνὸς ἰόντος καὶ k ἡ σταθερὰ Boltzmann. Εἰσαγωγὴ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (4) δίδει :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{D}\sum_{j=1}^{c} N_j\, e_j \exp\left(-\frac{\psi_i e_j}{kT}\right) \tag{12.7.6}$$

Ἡ βασικὴ παραδοχὴ τοῦ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν πεδίων προϋποθέτει ὅτι:

$$\psi_i = K e_i \tag{12.7.7}$$

δηλαδὴ ἀναλογίαν μεταξὺ ψ_i καὶ e_i. Ἐν τούτοις ἡ ἐξίσωσις (6) δὲν πληροῖ τὴν ἀπαίτησιν αὐτήν, δεδομένου ὅτι ὁ ὅρος τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξισώσεως εἶναι, ἐξ ὑποθέσεως, γραμμικὸς ὡς πρὸς τὸ e_i, ἐνῶ ὁ ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς δὲν εἶναι.

Ἡ ἀντίφασις αὕτη αἴρεται διὰ τῆς προσεγγίσεως:

$$\exp\left(-\frac{\psi_i\, e_j}{kT}\right) \simeq 1 - \frac{\psi_i\, e_j}{kT} \tag{12.7.8}$$

Ἡ γενομένη προσέγγισις εἶναι δικαιολογημένη διὰ $\psi_i\, e_j$ πολὺ μικρὸν ἢ ψ_i πολὺ μικρόν, συνθήκην πληρουμένην διὰ πολὺ μικρὰς συγκεντρώσεις. Ἡ προσέγγισις τῆς ἐξισώσεως (8) εἰσαγομένη εἰς τὴν (6) δίδει:

$$\frac{1}{r^2}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{d\psi_i}{dr}\right) = \frac{4\pi}{DkT}\sum_{j=1}^{c} N_j\, e_j^2\, \psi_i \tag{12.7.9}$$

διότι ἡ ἠλεκτροουδετερότης τοῦ διαλύματος, ἐν τῷ συνόλῳ του, ἐπιβάλλει τὴν συνθήκην:

$$\frac{4\pi}{D}\sum_{j=1}^{c} e_j\, N_j = 0 \tag{12.7.10}$$

Ἐὰν $e^2_j = z^2_j\, \varepsilon^2$, ὅπου z_j ὁ ἀριθμὸς φορτίου τοῦ ἰόντος j καὶ ε τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου, ὁρίσωμεν δὲ τὴν ποσότητα κ διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_{j=1}^{c} N_j\, z^2_j \tag{12.7.11}$$

ἡ ἐξίσωσις (9) ἀνάγεται εἰς τήν:

$$\frac{1}{r^2}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{d\psi_i}{dr}\right) = \varkappa^2 \psi_i\,(r) \tag{12.7.12}$$

Ὁλοκλήρωσις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς θὰ δώσῃ τὸ δυναμικὸν ψ_i ὡς συνάρτησιν τῶν r καὶ κ, ἡ δὲ κ εἶναι συνάρτησις τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς τοῦ μέσου, τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἡ γενικὴ λύσις τῆς ἐξισώσεως (12) εἶναι:

$$\psi_i = \frac{Ae^{-\varkappa r}}{r} + \frac{A'e^{\varkappa r}}{r} \tag{12.7.13}$$

ὅπου A καὶ A′ σταθεραὶ ὁλοκληρώσεως. Τὸ δυναμικὸν ὅμως ψ_i πρέπει νὰ μηδενίζεται διὰ $r \to \infty$. Ἐπομένως ἡ σταθερὰ A′ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν (ὑπενθυμίζεται ὅτι $\lim\limits_{x\to\infty} \frac{e^x}{x} \to \infty$).

Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (13) γράφεται:

$$\psi_i = \frac{Ae^{-\varkappa r}}{r} \tag{12.7.14}$$

ἀνάγεται δὲ διὰ μικρὰς τιμάς $\varkappa r$ εἰς τήν:

$$\psi_i = \frac{A}{r} - A\varkappa \tag{12.7.15}$$

Περαιτέρω, δεδομένου ὅτι ὁ ὅρος $A\varkappa$ εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς $\varkappa$, ἡ δὲ $\varkappa$ συμφώνως πρὸς τὴν (11) μηδενίζεται εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν, τὸ δυναμικὸν ἐγγὺς τοῦ ἰόντος i, εἰς λίαν ἀραιὸν διάλυμα, ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς τὸ ἰόν τοῦτο, θεωρούμενον ὡς σημειακὸν φορτίον. Συνεπῶς ὁ ὅρος $\frac{A}{r}$ πρέπει νὰ ἰσοῦται, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (1), πρὸς $\frac{e_i}{Dr}$, ἤτοι:

$$A = \frac{e_i}{D} = \frac{z_i\, \varepsilon}{D} \tag{12.7.16}$$

καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (15) γράφεται:

$$\psi_i\,(r) = \frac{z_i\, \varepsilon}{Dr} - \frac{z_i\, \varepsilon\varkappa}{D} \tag{12.7.17}$$

Ὁ δεύτερος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, ἀνεξάρτητος τῆς r, παριστᾶ τὸ δυναμικὸν ψ_i^*, εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἰόντος i ($r = 0$), *τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὴν ἰοντικήν του ἀτμόσφαιραν*. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\psi_i^* = -\frac{z_i\, \varepsilon\varkappa}{D} \tag{12.7.18}$$

Εἶναι προφανὲς ὅτι τὸ $\frac{1}{\varkappa}$ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (18), ὡς καὶ εἰς τὸν δεύτερον ὅρον τῆς (17), ἀποτελεῖ τὸ ἀνάλογον τῆς ἀποστάσεως r εἰς τὸν πρῶτον ὅρον τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως (17). Βάσει τῆς ἐξισώσεως (18) εἶναι δυνατὸν νὰ προσδώσωμεν φυσικὴν σημασίαν εἰς τὸ $\frac{1}{\varkappa}$. Οὕτως ἐὰν τὸ σύνολον τοῦ φορτίου $-z_i\varepsilon$ τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας, ἴσον καὶ ἀντίθετον πρὸς τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος i τοῦ δημιουργοῦντος τὴν ἀτμόσφαιραν, ἐτοποθετεῖτο εἰς ἀπόστασιν $\frac{1}{\varkappa}$ ἀπὸ τοῦ ἰόντος i, τὸ ἐκ τοῦ φορτίου τούτου δυναμικὸν εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἰόντος i θὰ ἦτο ἴσον πρὸς $-\frac{z_i\,\varepsilon\varkappa}{D}$. Ἄρα τὸ $\frac{1}{\varkappa}$ δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς ἡ μέση ἀκτὶς τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας, χαρακτηριστικὸν τὸ ὁποῖον καθιστᾶ τὴν ποσότητα κ ἐξόχως ἐνδιαφέρουσαν εἰς τὴν θεωρίαν τῶν ἠλεκτρολυτῶν. Αἱ διαστάσεις τοῦ $\frac{1}{\varkappa}$ εἶναι βεβαίως διαστάσεις μήκους.

Ἡ συγκέντρωσις c_j ἰόντος j εἰς γραμμομόρια ἀνὰ λίτρον διαλύματος συνδέεται πρὸς τὴν συγκέντρωσιν N_j (ἰόντα ἀνὰ κυβικὸν ἑκατοστόν) διὰ τῆς σχέσεως:

$$c_j = \frac{1000\,N_j}{L} \tag{12.7.19}$$

ὅπου L ὁ ἀριθμὸς Avogadro. Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις (11) γράφεται:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2 L}{1000\,DkT}\sum_{j=1}^{c} z_j^2\, c_j \tag{12.7.20}$$

Ἐὰν ὡς μεταβλητὴν συνθέσεως χρησιμοποιήσωμεν τὴν m_j ἀντὶ τῆς c_j καὶ λάβωμεν ὑπ᾿ ὄψιν ὅτι εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἰσχύει $c_j \simeq \varrho_1 m_j$ (§ 7.10), ἡ ἐξίσωσις (20) δύναται νὰ γραφῇ:

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2 L\varrho_1}{1000\,DkT}\sum_{j=1}^{c} z_j^2\, m_j \tag{12.7.21}$$

ὅπου ϱ_1 ἡ πυκνότης τοῦ διαλύτου.

Ὁρίζομεν πρὸς τούτοις τὴν *ἰοντικὴν ἰσχὺν* I διαλύματος ἠλεκτρολύτου, διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{c} z_j^2\, m_j \tag{12.7.22}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (22), ἡ (21) γράφεται:

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi\varepsilon^2 L\varrho_1}{1000\ DkT}\right)^{1/2} I^{1/2} \tag{12.7.23}$$

Τὰ μέχρι τοῦδε ληφθέντα ἀποτελέσματα εἶναι δυνατὸν νὰ συνδεθοῦν, ὡς κατωτέρω ἐκτίθεται, μὲ τὰς θερμοδυναμικὰς ἰδιότητας τῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ συγκεκριμένως μὲ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος αὐτῶν.

Τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον τὸ δαπανώμενον κατὰ τὴν διεργασίαν φορτίσεως ἑνὸς σώματος ἰσοῦται πρὸς τὸ ἥμισυ τοῦ γινομένου τοῦ φορτίου του ἐπὶ τὸ δυναμικόν του. Ἐπομένως τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον φορτίσεως ἰόντος i μέχρι τῆς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ὀφειλομένου εἰς τὴν ἰοντικήν του ἀτμόσφαιραν ἰσοῦται, ἐκ τῆς ἐξισώσεως (18), πρὸς $-\frac{(z_i\ \varepsilon)^2\varkappa}{2D}$. Ἄρα δι' ἓν γραμμομόριον ἰόντων ἔχομεν:

$$w_{\eta\lambda} = -\frac{L(z_i\ \varepsilon)^2\varkappa}{2D} \tag{12.7.24}$$

Τὸ ἔργον τοῦτο δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς διαφορὰ τοῦ ἔργου φορτίσεως ἑνὸς γραμμομορίου ἰόντων παρουσίᾳ τῶν ἰοντικῶν των ἀτμοσφαιρῶν (ὑπολογιζομένου ἐκ τοῦ δυναμικοῦ ψ_i) καὶ τοῦ ἔργου φορτίσεως τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ ἰόντων εὑρισκομένων εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν καὶ συνεπῶς ἀπουσίᾳ τῶν ἰοντικῶν ἀτμοσφαιρῶν. Τὸ ἔργον φορτίσεως ἰόντος ἀπουσίᾳ τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὸν πρῶτον ὅρον τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἐξισώσεως (17). Ἐὰν ἡ διεργασία θεωρηθῇ ὡς γενομένη ἀντιστρεπτῶς καὶ ὑπὸ σταθερὰν θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν, τὸ ἔργον $w_{\eta\lambda}$, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (5.4.20), ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν μεταξὺ τῆς μερικῆς γραμμομοριακῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας τοῦ ἰόντος i εἰς δεδομένην συγκέντρωσιν —ἐπαρκῶς μικρὰν διὰ νὰ ἰσχύουν αἱ προϋποθέσεις αἱ συνυφασμέναι μὲ τὴν ἐξίσωσιν (24)— καὶ τῆς μερικῆς γραμμομοριακῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας διὰ διάλυμα δυνάμενον νὰ θεωρηθῇ ὡς ἰδανικόν, δηλαδὴ διὰ $\sum_{1}^{c} m_i \to 0$. Ἐπομένως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{\iota\delta} = -\frac{L\,(z_i\ \varepsilon)^2\varkappa}{2\,D} \tag{12.7.25}$$

Ἀλλά: $$\mu_i - \mu_i^{\iota\delta} = \mu_i - (\mu^*_{i(m)} + RT\ln m_i) = RT\ln\gamma_i \tag{12.7.26}$$

καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (25) γράφεται:

$$-\ln\gamma_i = \frac{z_i^2\ \varepsilon^2\varkappa}{2DkT} \tag{12.7.27}$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν τελευταίαν ἐξίσωσιν τὴν (23) λαμβάνομεν:

$$-\ln \gamma_i = A z_i^2 \, I^{1/2} \tag{12.7.28}$$

ὅπου:

$$A = \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \left(\frac{8\pi\varepsilon^2 L \varrho_1}{1000\, DkT} \right)^{1/2} \tag{12.7.29}$$

Ἡ A εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ διαλύτου.

Εἰς τὴν ἁπλῆν περίπτωσιν διαλύματος ἐξ ἠλεκτρολύτου ἀποτελουμένου ἀπὸ ν_+ κατιόντα ἀριθμοῦ φορτίου z_+ καὶ ν_- ἀνιόντα ἀριθμοῦ φορτίου z_-, λαμβάνομεν ἐκ τῆς (28) διὰ τὸν μέσον συντελεστὴν ἐνεργότητος $\gamma_\pm$ τὴν ἐξίσωσιν:

$$-\ln \gamma_\pm = A \left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} \right) I^{1/2} \tag{12.7.30}$$

ἡ ὁποία, δεδομένου ὅτι $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$ (συνθήκη ἠλεκτροουδετερότητος), ἀνάγεται εἰς τήν:

$$-\ln \gamma_\pm = A z_+ \, |z_-| \, I^{1/2} \tag{12.7.31}$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12.6.4) τὴν (28) καὶ ὁλοκληρώνοντες, λαμβάνοντες δὲ ὑπ᾽ ὄψιν ὅτι $\phi = 1$ διὰ $\sum_1^c m_i = 0$, ἔχομεν διὰ τὸν ὠσμωτικὸν συντελεστὴν τὴν ἐξίσωσιν:

$$1 - \phi = \frac{1}{3} A \frac{\sum_1^c m_i z_i^2}{\sum_1^c m_i} I^{1/2} \tag{12.7.32}$$

Δι᾽ ἠλεκτρολύτην ἀποτελούμενον ἀπὸ ν_+ κατιόντα ἀριθμοῦ φορτίου z_+ καὶ ν_- ἀνιόντα ἀριθμοῦ φορτίου z_-, ἡ τελευταία ἐξίσωσις ἀνάγεται εἰς τήν:

$$1 - \phi = \frac{1}{3} A \frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} I^{1/2} \tag{12.7.33}$$

ἡ ὁποία, λαμβανομένης ὑπ᾽ ὄψιν τῆς συνθήκης ἠλεκτροουδετερότητος, γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν:

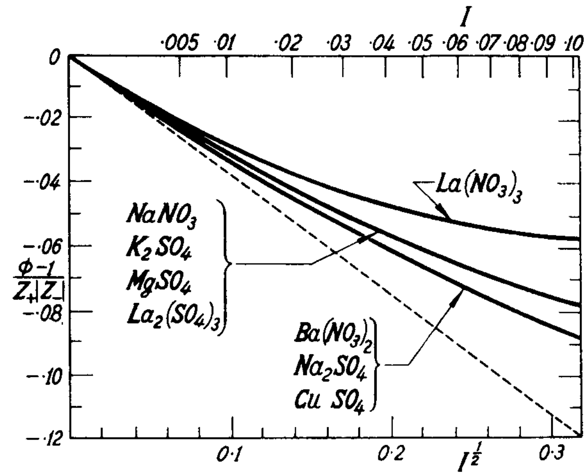
$$1 - \phi = \frac{1}{3} A z_+ \, |z_-| \, I^{1/2} \tag{12.7.34}$$

Αἱ ἐξισώσεις (28, 31, 32), καὶ (34) ἀποτελοῦν ἐκφράσεις τοῦ *ὁριακοῦ νόμου Debye καὶ Hückel.*

῾Ο συντελεστὴς ἐνεργότητος γ_i ἰόντος i, ἂν καὶ θεωρητικῶς ὁρίζεται, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (28), ἐν τούτοις ὡς μὴ θερμοδυναμικῶς ὁριζόμενος δὲν δύναται πειραματικῶς νὰ μετρηθῆ.

῾Η παράμετρος A, ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ διαλύτου, ἔχει τιμὰς διὰ τὸ ὕδωρ: 1.123 εἰς 0°C καὶ 1.171 εἰς 25°C.

Εἰς τὸ σχῆμα (1) παρίσταται γραφικῶς ὁ παράγων $\dfrac{\phi - 1}{z_+ |z_-|}$ ἔναντι τῆς



Σχῆμα 12.7.1. ᾿Ωσμωτικοὶ συντελεσταὶ ἠλεκτρολυτῶν εἰς 0°C.

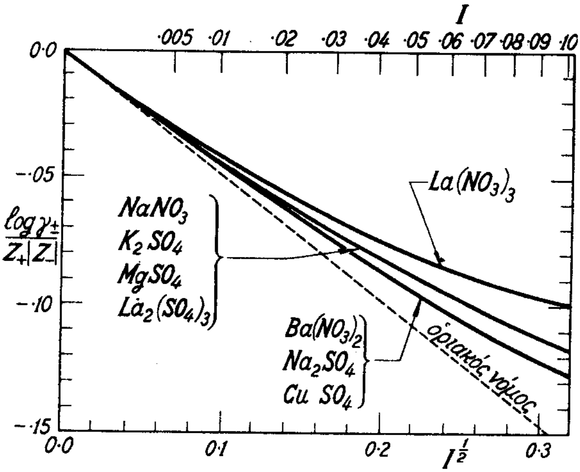
ρίζης τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, δι᾿ ἠλεκτρολύτας διαφόρων τύπων φορτίου, προσδιορισθεὶς ἐκ μετρήσεως σημείων πήξεως. ῾Η διακεκομμένη γραμμὴ δεικνύει τὴν θεωρητικὴν κλίσιν, 1/3 A, εὑρισκομένην ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (34). Εἰς τὸ σχῆμα (2) παρίστανται αἱ τιμαὶ τῶν μέσων συντελεστῶν ἐνεργότητος τῶν αὐτῶν ἠλεκτρολυτῶν. Εἰς τὴν τελευταίαν αὐτὴν περίπτωσιν ἡ ὁριακὴ κλίσις ἰσοῦται πρὸς τὴν σταθερὰν A.

᾿Εξ ἀμφοτέρων τῶν διαγραμμάτων ἀποδεικνύεται ἡ ἰσχὺς τοῦ ὁριακοῦ νόμου. Πάντως ἡ ἰσχὺς αὐτοῦ δὲν ἐπεκτείνεται καὶ δι᾿ ἁπλᾶς ἀκόμη περιπτώσεις εἰς συγκεντρώσεις μεγαλυτέρας τῆς 0.001 m.

Μία τῶν, κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὁριακοῦ νόμου, γενομένων παραδοχῶν ἦτο ἡ θεώρησις τῶν ἰόντων ὡς σημειακῶν φορτίων. Εἰς μίαν καλυτέρας προσεγγίσεως ἐπεξεργασίαν λαμβάνεται ὑπ᾿ ὄψιν ἡ ὀνομαζομένη *ἰοντικὴ διάμετρος*, δηλαδὴ ἡ μέση ἀπόστασις τῆς ἐγγυτέρας προσεγγίσεως μεταξὺ ζευγῶν ἰόντων. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (31) τροποποιεῖται εἰς τήν:

$$-\ln\gamma_{\pm} = Az_{+}\,|z_{-}|\,\frac{I^{1/2}}{1+\varkappa d_i} \qquad (12.7.35)$$

ὅπου d_i ἡ ἰοντικὴ διάμετρος. Δεδομένου ὅτι $\frac{1}{\varkappa}$ ἰσοῦται πρὸς τὴν κατὰ μέσον ὅρον, χρονικῶς, ἀκτῖνα τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας, ὁ παράγων $\varkappa d_i$ παριστᾶ τὴν ἰοντικὴν διάμετρον, μετρουμένην ἐν σχέσει πρὸς τὴν μέσην ἀκτῖνα τῆς



Σχῆμα 12.7.2. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἠλεκτρολυτῶν εἰς 0° C.

ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας. Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (23), ἡ $\varkappa$ εἶναι ἀνάλογος τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, ἡ δὲ σταθερὰ ἀναλογίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ διαλύτου. Γράφοντες τὴν ἐξίσωσιν (23) ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$\varkappa = bI^{1/2} \qquad (12.7.36)$$

ὅπου $b = \left(\frac{8\pi\varepsilon^2 L\varrho_1}{1000\,DkT}\right)^{1/2}$ καὶ εἰσάγοντες τὴν (36) εἰς τὴν (35) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν:

$$-\ln\gamma_{\pm} = Az_{+}\,|z_{-}|\,\frac{I^{1/2}}{1+bd_i\,I^{1/2}} \qquad (12.7.37)$$

Εἰς ὑδατικὰ διαλύματα ἡ b ἔχει τὴν τιμὴν 0.329 Å^{-1} εἰς 25 °C.

Ἡ ἐξίσωσις (37) περιέχει μίαν μόνον χαρακτηριστικὴν παράμετρον τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὴν d_i. Διὰ καταλλήλου προσαρμογῆς τῆς τιμῆς τῆς παραμέτρου αὐτῆς εἶναι δυνατὸν ἡ ἐξίσωσις (37), προκειμένου περὶ διαλύματος περιέχοντος ἕνα μόνον ἠλεκτρολύτην, νὰ χρησιμοποιηθῇ ἱκανοποιητικῶς μέχρις ἰοντικῆς ἰσχύος 0.1.

Ἐκ τῆς ἐν λόγῳ ἐξισώσεως προβλέπεται, εἰς διαλύματα περισσοτέρων ἠλεκτρολυτῶν, ἡ αὐτὴ τιμὴ $\gamma_\pm$ δι' ἠλεκτρολύτας τοῦ αὐτοῦ τύπου φορτίου. Ἐν τούτοις τοῦτο δὲν ἐπιβεβαιοῦται πειραματικῶς. Εἶναι ἑπομένως ἀπαραίτητος ἡ χρησιμοποίησις περισσοτέρων τῆς μιᾶς παραμέτρων. Αἱ παράμετροι αὗται πρέπει ν' ἀναφέρωνται εἰς εἰδικὰς ἀλληλεπιδράσεις μεταξὺ τῶν ἰόντων, ὀφειλομένας εἰς διαφορὰς ὡς πρὸς τὸ μέγεθος, τὸ σχῆμα, τὸ πολώσιμον κλπ. Πειραματικῶς ἀποδεικνύεται ὅτι δι' ἠλεκτρολύτας τύπου φορτίου ± 1 (RX) μία μόνον παράμετρος $B_{R,X}$ εἶναι ἀπαραίτητος δι' ἕκαστον συνδυασμὸν ἑνὸς κατιόντος R καὶ ἑνὸς ἀνιόντος X, δηλαδὴ δι' ἕκαστον ἠλεκτρολύτην.

Ἡ διαπίστωσις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν ὑπὸ τοῦ Brönsted διατυπωθεῖσαν *ἀρχὴν τῆς εἰδικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰόντων*. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτὴν ἡ προσέγγισις δύο ὁμωνύμως φορτισμένων ἰόντων εἶναι τόσον σπανία εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, ὥστε ἡ ἀλληλεπίδρασίς των νὰ προσδιορίζεται ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ φορτίου των. Ἡ συχνότης ὅμως προσεγγίσεως ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα καὶ ἑπομένως διὰ τὴν περιγραφὴν τῆς ἀλληλεπιδράσεώς των, ἐκτὸς τοῦ φορτίου των, πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ εἰδικαὶ ἀλληλεπιδράσεις ὀφειλόμεναι εἰς τὸ μέγεθος, τὸ σχῆμα, τὸ πολώσιμον κλπ. Ὡς ἐκ τούτου αἱ χρησιμοποιηθησόμεναι παράμετροι πρέπει νὰ εἶναι τοῦ τύπου $B_{R,X}$ καὶ ὄχι τύπου $B_{R,R'}$ ἢ $B_{X,X'}$. Ἡ ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἀρχῆς τοῦ Brönsted γενομένη στατιστικὴ ἐπεξεργασία καταλήγει, εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐξ ἑνὸς μόνον ἠλεκτρολύτου τύπου ± 1, διὰ τὸν μέσον συντελεστὴν ἐνεργότητος $\gamma_{R,X}$ ($\gamma_\pm$) εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$\ln \gamma_{R,X} = -Az_+|z_-|\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{R,X}\,m \qquad (12.7.38)$$

Ἡ ἐξίσωσις (38) συμφωνεῖ λίαν ἱκανοποιητικῶς πρὸς πειραματικὰ δεδομένα μέχρις $I = 0.1$.

Διὰ τὴν αὐτὴν περιοχὴν ἰοντικῆς ἰσχύος προκύπτει, διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος κατιόντος R_i, ἡ ἐξίσωσις:

$$\ln \gamma_{R_i} = -A\frac{z^2_{R_i}\, I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + \sum_{X_i} B_{R_i, X_i}\, m_{X_i} \qquad (12.7.39)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν γινομένων τῶν παραμέτρων τοῦ κατιόντος, τῶν προκυπτουσῶν ἐκ συνδυασμοῦ αὐτοῦ μεθ' ἑκάστου τῶν εἰς τὸ διάλυμα ὑπαρχόντων ἀνιόντων X_i, ἐπὶ τὴν συγκέντρωσιν ἑκάστου τῶν ἀνιόντων. Διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος ἀνιόντος ἰσχύει κατ' ἀναλογίαν ἡ ἐξίσωσις:

$$\ln \gamma_{X_i} = -A \frac{z^2_{X_i} I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum_{R_i} B_{R_i, X_i} m_{R_i} \qquad (12.7.40)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (39) καὶ (40) προκύπτει, διὰ τὸν μέσον συντελεστὴν ἐνεργότητος εἰς μῖγμα ἠλεκτρολυτῶν, ἡ ἐξίσωσις:

$$\ln \gamma_{R,X} = -Az_+ |z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{X_i} B_{R_i, X_i} m_{X_i}$$

$$+ \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \sum_{R_i} B_{R_i, X_i} m_{R_i} \qquad (12.7.41)$$

ἡ ὁποία διὰ τὴν περίπτωσιν ἑνὸς μόνον ἠλεκτρολύτου τύπου φορτίου ± 1 ἀνάγεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν (38).

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (41) ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος ἠλεκτρολύτου τύπου φορτίου ± 1, π.χ. NaCl, εὑρισκομένου εἰς ἴχνη εἰς διάλυμα ἑτέρου ἠλεκτρολύτου τοῦ αὐτοῦ τύπου φορτίου, π. χ. HCl, συγκεντρώσεως $m = 0.1$, ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν πρὸς ἐκείνην τοῦ HCl, εὑρισκομένου εἰς ἴχνη εἰς διάλυμα NaCl συγκεντρώσεως $m = 0.1$. Συνεπῶς ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ HCl, ὁ ὁποῖος δυσκόλως μετρεῖται πειραματικῶς, ὑπολογίζεται ἐκ μετρήσεων τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος τοῦ NaCl. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται τιμαὶ τῆς παραμέτρου $B_{R,X}$ δι' ἀριθμὸν ἠλεκτρολυτῶν τύπου φορτίου ± 1 καὶ διὰ θερμοκρασίαν 25 °C.

Πίναξ 12.7.1. Παράμετροι εἰδικῆς ἀλληλεπιδράσεως ἰόντων εἰς 25°C.

HCl	HBr	HJ	$HClO_4$	LiCl	NaF	NaCl	NaJ
0.53	0.67	0.71	0.60	0.44	0.14	0.30	0.41

$NaClO_3$	$NaClO_4$	$NaBrO_3$	$NaNO_3$	RbCl	CsCl	$TlNO_3$
0.21	0.25	0.02	0 07	0.12	0.0	−0.71

(Διὰ περισσοτέρας λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τοὺς H. S. Harned καὶ B. B. Owen: «The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold, New York, 1958).

§ 12.8. Χημικαὶ ἀντιδράσεις εἰς διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν

Ἔστω ἡ χημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ ἐν διαλύσει συστατικῶν:

$$\sum_2^r \nu_i X_i = 0 \tag{12.8.1}$$

εἰς τὴν ὁποίαν μερικὰ ἢ ὅλα τὰ χημικὰ εἴδη X_i εἶναι ἰόντα. Λόγῳ τῆς διατηρήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) ὅτι:

$$\sum_2^r \nu_i z_i = 0 \tag{12.8.2}$$

Τὰ μὴ ἰοντικὰ εἴδη ὑποθέτομεν ὡς ἰοντικὰ μὲ ἀριθμὸν φορτίου $z = 0$ καὶ ἑπομένως συνδυασμοὶ τοῦ τύπου $\sum_i \nu_i \mu_i$ ἢ $\prod_i \gamma_i^{\nu_i}$ εἶναι μεγέθη πειραματικῶς μετρήσιμα, συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (12.2.3). Συνεπῶς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεων μεταξὺ ἰοντικῶν εἰδῶν ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (11.7.5), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως:

$$K_m(P, T) = \prod_2^r \gamma_i^{\nu_i} m_i^{\nu_i} \tag{12.8.3}$$

τῆς σταθερᾶς K_m ἐξαρτωμένης ἐκ τοῦ διαλύτου, τῆς θερμοκρασίας καὶ ὀλιγώτερον ἐκ τῆς πιέσεως.

Ἔστω ὡς παράδειγμα ἡ ἀντίδρασις:

$$2Fe^{2+} + Sn^{4+} - 2Fe^{3+} - Sn^{2+} = 0 \tag{12.8.4}$$

Συμφώνως πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (3), διὰ τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, ἔχομεν:

$$K_m = \frac{m^2_{Fe^{2+}}\, m_{Sn^{4+}}\, \gamma^2_{Fe^{2+}}\, \gamma_{Sn^{4+}}}{m^2_{Fe^{3+}}\, m_{Sn^{2+}}\, \gamma^2_{Fe^{3+}}\, \gamma_{Sn^{2+}}} \tag{12.8.5}$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (5) οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος δύνανται ν' ἀντικατασταθοῦν διὰ τῶν μέσων συντελεστῶν ὡς ἀκολούθως: ἐὰν τὰ ἀνιόντα εἰς τὸ διάλυμα εἶναι χλωριόντα δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\frac{\gamma^2_{Fe^{2+}}\, \gamma_{Sn^{4+}}}{\gamma^2_{Fe^{3+}}\, \gamma_{Sn^{2+}}} = \frac{\gamma^2_{Fe^{2+}}\, \gamma_{Sn^{4+}}\, \gamma^8_{Cl^-}}{\gamma^2_{Fe^{3+}}\, \gamma_{Sn^{2+}}\, \gamma^8_{Cl^-}} = \frac{\gamma^6_{Fe^{2+}, Cl^-}\, \gamma^5_{Sn^{4+}, Cl^-}}{\gamma^8_{Fe^{3+}, Cl^-}\, \gamma^3_{Sn^{2+}, Cl}} \tag{12.8.6}$$

Διὰ τὴν ἐξάρτησιν τῆς K_m ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, συμφώνως πρὸς τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον (11.7), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:

$$\frac{\partial \ln K m}{\partial T} = \frac{h_r^*}{RT^2} \qquad (12.8.7)$$

ὅπου $h_r^* = \sum_2^r \nu_i h_i^*$ ἡ ἐνθαλπία ἀντιδράσεως εἰς ἄπειρον ἀραίωσιν.

Θὰ ἐξετάσωμεν πρὸς τούτοις τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ διαλύτης μετέχει εἰς τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται εἶναι γνωσταὶ ὡς ἀντιδράσεις *διαλυτολύσεως*, ἢ εἰδικώτερον, εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ διαλύτης εἶναι τὸ ὕδωρ, ὡς ἀντιδράσεις *ὑδρολύσεως*.

Μία τοιαύτη ἀντίδρασις δύναται ν' ἀποδοθῇ διὰ τῆς ἐξισώσεως (1) εἰς τὴν ὁποίαν τὸ συστατικὸν 1 χαρακτηρίζομεν ὡς διαλύτην, τὰ δὲ 2,. . . , r ὡς ἐν διαλύσει χημικὰ εἴδη, τινὰ τῶν ὁποίων δύνανται νὰ εἶναι καὶ μὴ ἰοντικά. Εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ἔχομεν:

$$\nu_1 \mu_1 + \sum_2^r \nu_i \mu_i = 0 \qquad (12.8.8)$$

Διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν ἐν διαλύσει οὐσιῶν, χρησιμοποιοῦντες ὡς κλίμακα συνθέσεως τὴν m_i , ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (12.2.4):

$$\mu_i = \mu_i^* (P, T) + RT\ln m_i + RT\ln \gamma_i \qquad (i = 2, \ldots, r) \qquad (12.8.9)$$

Διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς θὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ τοῦ καθαροῦ διαλύτου. Δεδομένου ὅτι διὰ τὸν διαλύτην δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ κλῖμαξ συνθέσεως m_i (αὕτη ὁρίζεται ὡς πρὸς συστατικὸν ἀναφορᾶς τὸν διαλύτην), θὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ ἐξίσωσις (12.2.9), δηλαδὴ ἡ:

$$\mu_1 = \mu_1^0 - \phi RT \frac{M_1}{1000} \sum_2^r m_i \qquad (12.8.10)$$

Εἰσάγοντες τὰς ἐξισώσεις (9) καὶ (10) εἰς τὴν (8) καὶ ὁρίζοντες τὴν σταθερὰν ἰσορροπίας κατὰ τὸν συνήθη τρόπον ἔχομεν:

$$\ln K_m (P, T) = -\nu_1 \frac{M_1}{1000} \phi \sum_2^r m_i + \sum_2^r \nu_i \ln m_i + \sum_2^r \nu_i \ln \gamma_i \qquad (12.8.11)$$

εἴτε: $$K_m (P, T) = \exp\left(-\frac{\nu_1 M_1}{1000} \phi \sum_2^r m_i\right) \prod_2^r m_i^{\nu_i} \prod_2^r \gamma_i^{\nu_i} \qquad (12.8.12)$$

Εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12) ὁ ἐκθετικὸς παράγων ἀναφέρεται εἰς τὸν διαλύτην. Ὁ παράγων αὐτὸς εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων ἰσοῦται πρὸς τὴν μονάδα περίπου καὶ δύναται νὰ ἀπαλειφθῇ. Πράγματι εἰς διάλυμα ἠλεκτρολύτου τύπου φορτίου $z_+ = |z_-| = 1$ ὁλικῆς συγκεντρώσεως $\sum_2^r m_i = 0.1$ καὶ ἑπομένως ὠσμωτικοῦ συντελεστοῦ εἰς 25 °C $\phi = 0.916$ (ὑπολογιζομένου ἐκ τῆς ἐξισώσεως 12.7.34), ἔχομεν διὰ $\nu_1 = 1$:

$$\exp\left(-\frac{M_1}{1000}\, 0.916 \times 0.1\right) = \exp(-1.60 \cdot 10^{-3}) \simeq 1 - 1\ 60 \cdot 10^{-3} \simeq 0.998 \simeq 1$$

Εἰς τὴν περιοχὴν ἑπομένως τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, ἡ ἐξίσωσις (12) δύναται νὰ γραφῆ:

$$K'_m = \prod_2^r m_i^{\nu_i} \prod_2^r \gamma_i^{\nu_i} \qquad (12.8.13)$$

παραλειπομένου τοῦ παράγοντος τοῦ ἀναφερομένου εἰς τὸν διαλύτην.

Διὰ τὴν ἀντίδρασιν ὑδρολύσεως τοῦ χλωρίου:

$$H_3O^+ + Cl^- + HOCl - Cl_2 - 2H_2O = 0 \qquad (12.8.14)$$

ἡ K'_m γράφεται:

$$\left(\frac{m_{H_3O^+} m_{Cl^-}\, m_{HOCl}}{m_{Cl_2}}\right)\left(\frac{\gamma^2_{H_3O^+,\, Cl^-}\, \gamma_{HOCl}}{\gamma_{Cl_2}}\right) = K'm \qquad (12.8.15)$$

ὅπου ὁ μέσος συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος:

$$\gamma^2_{H_3O^+,\, Cl^-} = \gamma_{H_3O^+}\, \gamma_{Cl^-}.$$

§ 12.9. Ὀξέα καὶ βάσεις

Ἐκ τῶν πλέον ἐνδιαφερουσῶν χημικῶν διεργασιῶν μεταξὺ ἰόντων (ἢ ἰόντων καὶ μορίων) εἰς διαλύματα, εἶναι αἱ γνωσταὶ ὡς ἀντιδράσεις ἰοντισμοῦ ἢ διαστάσεως, ὑδρολύσεως καὶ ἐξουδετερώσεως. Χαρακτηριστικὸν τῶν διεργασιῶν τούτων εἶναι ἡ μεταφορὰ ἑνὸς πρωτονίου ἐξ ἑνὸς ἰόντος ἢ μορίου εἰς ἕτερον (ἰὸν ἢ μόριον). Ἡ μελέτη τῶν ἀναφερθεισῶν διεργασιῶν διευκολύνεται διὰ μιᾶς διευρύνσεως τοῦ ὁρισμοῦ τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, γενομένης συγχρόνως καὶ ἀνεξαρτήτως ὑπὸ τῶν J.N.Brönsted καὶ T.M.Lowry (1923).

Κατὰ τοὺς Brönsted καὶ Lowry οἱονδήποτε ἰὸν ἢ μόριον, ἱκανὸν νὰ ἀποδώσῃ πρωτόνιον, ὀνομάζεται *ὀξύ*, οἱονδήποτε δὲ ἰὸν ἢ μόριον, ἱκανὸν νὰ προσλάβῃ πρωτόνιον, ὀνομάζεται *βάσις*. Ὀξὺ καὶ βάσις διαφέροντα μεταξύ των κατὰ ἓν πρωτόνιον ἀποτελοῦν *συζυγὲς ζεῦγος*. Ἕκαστον ὀξὺ ἔχει τὴν συζυγῆ του βάσιν καὶ ἀντιστρόφως ἑκάστη βάσις ἔχει τὸ συζυγές της ὀξύ.

Οὕτω τὰ χημικὰ εἴδη NH_4^+ καὶ HCl εἶναι ὀξέα μὲ συζυγεῖς βάσεις τὰς NH_3 καὶ Cl^- ἀντιστοίχως. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται παραδείγματα ἐκ τῶν πλέον γνωστῶν συζυγῶν ζευγῶν ὀξέων καὶ βάσεων.

Πίναξ 12.9.1. Συζυγῆ ζεύγη ὀξέων καὶ βάσεων.

Ὀξὺ	Βάσις
CH_3COOH	CH_3COO^-
NH_4^+	NH_3
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$H_3N^+ \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$H_3N^+ \cdot CH_2 \cdot CO_2^-$
$H_3N^+ \cdot CH_2 \cdot CO_2^-$	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2^-$

Προφανῶς ὁ ἀριθμὸς ἠλεκτρικοῦ φορτίου ὀξέος ὑπερτερεῖ ἐκείνου τῆς συζυγοῦς του βάσεως κατὰ μονάδα.

Ἐκ τῶν παραδειγμάτων τῶν ἀναφερομένων εἰς τὸν Πίνακα (1) προκύπτει ὅτι ἓν ὀξὺ ἢ μία βάσις δύναται νὰ εἶναι ἰὸν ἢ μόριον, ὁπωσδήποτε ὅμως ἓν ἐκ τῶν μελῶν τοῦ συζυγοῦς ζεύγους πρέπει νὰ εἶναι ἰόν, τὸ αὐτὸ δὲ χημικὸν εἶδος δύναται νὰ μετέχῃ εἰς ἓν συζυγὲς ζεῦγος ὡς ὀξὺ καὶ εἰς ἕτερον ὡς βάσις.

Ἐὰν ὡς A καὶ B συμβολίσωμεν ἀντιστοίχως ἓν ὀξὺ καὶ τὴν συζυγῆ του βάσιν καὶ ὡς A′ καὶ B′ ἕτερον συζυγὲς ζεῦγος, ἡ ἀντίδρασις:

$$A + B' \rightarrow B + A' \qquad (12.9.1)$$

ἀποτελεῖ μίαν γενικὴν ἔκφρασιν ὀξεοβασικῶν ἀντιδράσεων.

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως (1), ἐκφραζομένη διὰ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας, εἶναι:

$$\frac{m_B\, m_{A'}}{m_A\, m_{B'}} \; \frac{\gamma_B\, \gamma_{A'}}{\gamma_A\, \gamma_{B'}} = K(P, T) \qquad (12.9.2)$$

τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἐξαρτωμένης, ὄχι μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πιέσεως ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ διαλύτου.

Τὸ ὕδωρ, ὑπὸ τὸν δοθέντα ὁρισμὸν τῶν ὀξέων καὶ βάσεων, εἶναι συγχρόνως και ὀξὺ καὶ βάσις καὶ ἑπομένως δύναται ν᾽ ἀντιδράση τόσον μὲ ὀξέα, ὅσον καὶ μὲ βάσεις. Οὕτως εἰς τὰς ἀντιδράσεις:

$$HAc + H_2O \rightarrow Ac^- + H_3O^+ \tag{12.9.3}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+ \tag{12.9.4}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + H_3O^+ \tag{12.9.5}$$

τὸ ὕδωρ, ὡς βάσις, ἀντιδρᾶ μὲ τὰ ἀντίστοιχα ὀξέα, εἰς δὲ τὰς ἀντιδράσεις:

$$H_2O + Ac^- \rightarrow OH^- + HAc \tag{12.9.6}$$

$$H_2O + NH_3 \rightarrow OH^- + NH_4^+ \tag{12.9.7}$$

$$H_2O + H_2PO_4^- \rightarrow OH^- + H_3PO_4 \tag{12.9.8}$$

τὸ ὕδωρ, ὡς ὀξύ, ἀντιδρᾶ μὲ τὰς ἀντιστοίχους βάσεις ($Ac^- = CH_3COO^-$). Ἅπασαι αἱ ἀντιδράσεις (3-8) ἀποτελοῦν ἀντιδράσεις ὑδρολύσεως, συμφώνως πρὸς τὸν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον δοθέντα διὰ τὰς τελευταίας ὁρισμόν.

Ἐκ τῆς τυπικῆς ἀντιδράσεως (1) προκύπτει ὅτι ἡ ἔκτασις τοῦ ἰοντισμοῦ ὀξέος A πρέπει νὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἰσχύος τῆς βάσεως B′, δηλαδὴ τῆς ἱκανότητός της νὰ προσλαμβάνη πρωτόνια καὶ ἑπομένως τῆς ἰσχύος τοῦ συζυγοῦς πρὸς αὐτὴν ὀξέος A′. Μὲ ἄλλας λέξεις ὁ ἰοντισμὸς τοῦ ὀξέος A εἶναι τόσον μεγαλύτερος, ὅσον μεγαλυτέρα ἡ τάσις τούτου ν᾽ ἀποδώση πρωτόνια, συγκρινομένη πρὸς ἐκείνην τοῦ ὀξέος A′. Ἐὰν τὸ συζυγὲς ζεῦγος A′, B′ ἀποτελῆ ὁ διαλύτης, εἶναι δὲ οὗτος ὡς βάσις B′ ἰσχυρὰ καὶ ἑπομένως ὡς ὀξὺ A′ ἀσθενές, ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας διαστάσεως (ἰοντισμοῦ) τοῦ ὀξέος A θὰ εἶναι ἐπαρκῶς μετατοπισμένη πρὸς τὴν δεξιὰν πλευράν.

Ἐκ τῆς γενομένης διερευνήσεως ἐξάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ συμπεριφορὰ ἑνὸς ὀξέος ὡς ἀσθενοῦς ἢ ἰσχυροῦ, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἰσχύος τοῦ διαλύτου ὡς βάσεως.

Αἱ ἀντιδράσεις (3-5) ἀποτελοῦν παραδείγματα τοῦ γενικοῦ τύπου:

$$A + H_2O \rightarrow B + H_3O^+ \tag{12.9.9}$$

Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, ὀνομαζομένη *σταθερὰ ὀξύτητος* ὡς πρὸς τὸ ὕδωρ, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$\frac{m_B\, m_{H_3O^+}}{m_A} \; \frac{\gamma_B\, \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_A} = K_a \tag{12.9.10}$$

ἐὰν τὸ διάλυμα εἶναι ἀραιὸν (βλέπε ἐξίσωσιν 12.8.13). Ἡ σταθερὰ ὀξύτητος