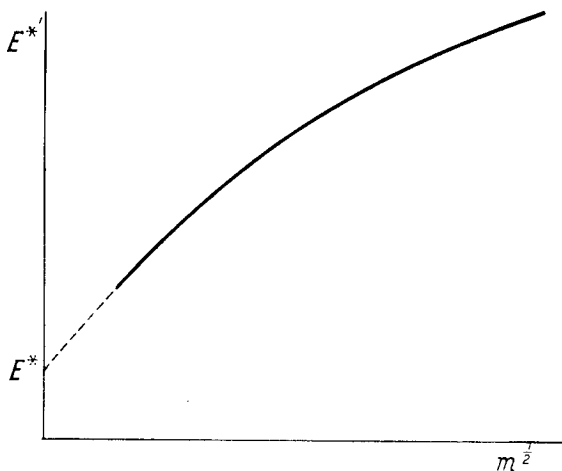


κτρεγερτικής δυνάμεως εις διαφόρους συγκεντρώσεις ως ακόλουθως: Ἡ ἐξίσωσις (6) δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

$$E^{*'} = E + \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln m = E^* - \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln \gamma_{H^+, Cl^-} \quad (13.7.7)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ἡ  $E^{*'}$  ἐκφράζεται διὰ ποσοτήτων πειραματικῶς μετρησίμων (τῶν  $E$  καὶ  $m$ ). Πρὸς τούτοις διὰ  $m \rightarrow 0$  ἰσχύει  $\ln \gamma_{H^+, Cl^-} = 0$ .

Εἰς τὴν περιοχὴν τῶν λίαν ἀραιῶν διαλυμάτων, εἰς τὴν ὁποίαν ἰσχύει ὁ ὀριακὸς νόμος Debye - Hückel (ἐξίσωσις 12.7.31), ὁ λογάριθμος τοῦ μέσου συντελεστοῦ ἐνεργότητος εἶναι ἀνάλογος τῆς ρίζης τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος τοῦ διαλύματος. Εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἔχομεν  $I^{1/2} = m^{1/2}$ . Ἐπομένως ἐὰν εἰς διάγραμμα παρασταθῆ ἡ  $E^{*'}$  ἔναντι τῆς  $m^{1/2}$ , ἡ λαμβανομένη καμπύλη τείνει ἀσυμπτωτικῶς πρὸς κλίσιν ἀνάλογον τῆς ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως



Σχῆμα 13.7.1. Ὑπολογισμὸς τῆς  $E^*$  γαλβανικοῦ κυττάρου.

(12.7.31) προβλεπομένης. Οὕτω διὰ προεκβολῆς τῆς καμπύλης (σχ. 1) ἡ  $E^*$  προσδιορίζεται ἐκ τῆς τεταγμένης ἐπὶ τὴν ἀρχήν. Ἀντιστρόφως, ἐκ τῆς οὕτω προσδιορισθείσης τιμῆς  $E^*$ , δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (7).

Ἡ περιγραφεῖσα μέθοδος προϋποθέτει ἀκριβεῖς μετρήσεις μέχρι συγκεντρώσεων λίαν χαμηλῶν πρὸς ἐξασφάλισιν ἀκριβείας εἰς τὴν προεκβολήν. Ἀκριβέστερα ἀποτελέσματα λαμβάνονται, ἐὰν διὰ τὴν προεκβολὴν χρησιμοποιηθῆ ἡ ἐξίσωσις (12.7.38), ἡ ὁποία εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν γράφεται :

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \frac{m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} + Bm \quad (13.7.8)$$

Εἰσαγωγή τῆς ἔξισώσεως (8) εἰς τὴν (7) δίδει :

$$E^{*'} = E^* - \frac{2RT}{\mathcal{F}} Bm \quad (13.7.9)$$

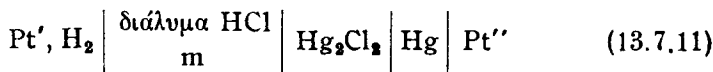
ὅπου :

$$E^{*'} = E + \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln m - \frac{2RT}{\mathcal{F}} A \frac{m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} \quad (13.7.10)$$

Καὶ ἐνταῦθα ἡ  $E^{*'}$  περιλαμβάνει ἀποκλειστικῶς ποσότητας πειραματικῶς μετρησίμους.

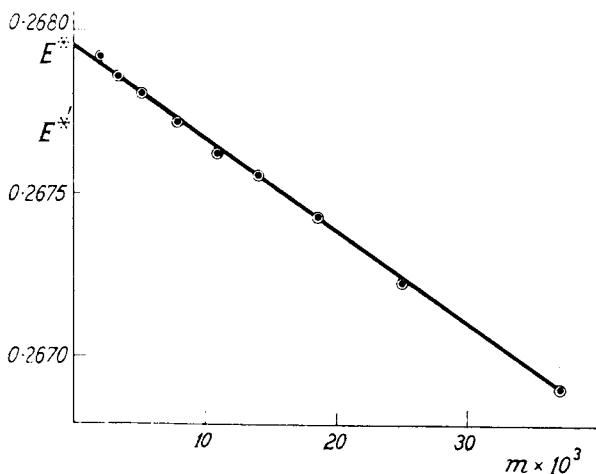
Ἐὰν ἐπομένως εἰς διάγραμμα παρασταθῆ ἡ  $E^{*'}$  ἔναντι τῆς  $m$ , προκύπτει, ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς ἔξισώσεως (8), εὐθεῖα, ἐκ τῆς προεκβολῆς τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ἡ  $E^*$ .

Εἰς τὸ σχῆμα (2) ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεων διὰ τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον :



διὰ τὸ ὁποῖον προκύπτει εἰς 25°C  $E^* = 267.96$  mV.

Ἡ ἔξισωσις (9) ἀποδεικνύεται μέχρις  $m = 0.08$  τόσο ἀκριβῆς ὅσον καὶ αἱ πειραματικαὶ μετρήσεις.

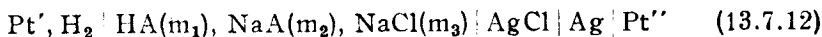


Σχῆμα 13.7.2. Προσδιορισμὸς τῆς  $E^*$  διὰ τὸ κύτταρον (11) εἰς 25°C, διὰ χρησιμοποίησεως ὡς ἔξισώσεως προεκβολῆς τῆς ἔξισώσεως (8).

Μία τῶν ἐφαρμογῶν τῶν ἄνευ μεταφορᾶς γαλβανικῶν κυττάρων εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς σταθερῶν ἰσορροπίας. Οὕτως ἐκ τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς  $E^*$  καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (13.4.51) ὑπολογίζεται ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας τῆς εἰς τὸ κύτταρον λαμβανούσης χώραν ἀντιδράσεως.

Εἰδικώτερον θὰ περιγράψωμεν μέθοδον ὑπολογισμοῦ τῆς σταθερᾶς ἰσορροπίας ἀσθενῶν ὀξέων καὶ τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἀσθενοῦς ὀξέος ΗΑ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ἄνευ μεταφορᾶς κύτταρον :



Αἱ μετρήσεις τῆς ΗΕΔ τοῦ στοιχείου διεξάγονται τηρουμένης σταθερᾶς τῆς σχέσεως τῶν συγκεντρώσεων  $m_1 : m_2 : m_3$ .

Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$E = E^* - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+}) \quad (13.7.13)$$

δεδομένου ὅτι ἡ ἀντίδρασις εἰς τὸ κύτταρον εἶναι ἡ (13.6.3), ἡ δὲ  $E$  ἀναφέρεται εἰς πίεσιν ὑδρογόνου ἴσην πρὸς τὴν μονάδα ( $P = 1 \text{atm}$ ). Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ὀξέος ΗΑ γράφεται :

$$K_a = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (13.7.14)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (13) καὶ (14) ἔχομεν :

$$E = E^* - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{m_{\text{Cl}^-} m_{\text{HA}}}{m_{\text{A}^-}} \frac{\gamma_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_a \quad (13.7.15)$$

ὅπου  $E^*$  εἶναι ἡ πρότυπος ΗΕΔ τοῦ κυττάρου (12) ἢ τοῦ κυττάρου :



Ἄλλ' εἶναι :

$$\frac{m_{\text{Cl}^-} m_{\text{HA}}}{m_{\text{A}^-}} = \frac{m_3(m_1 - m_{\text{H}^+})}{m_2 + m_{\text{H}^+}} \quad (13.7.17)$$

Ὁ ὅρος  $m_{\text{H}^+}$  (συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου) εἰς τὴν ἐξίσωσιν (17) ἀποτελεῖ πολὺ μικρὰν διόρθωσιν. Συνεπῶς δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ μιᾶς κατὰ προσέγγισιν τιμῆς  $K'_a$  τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦ ὀξέος, ἦτοι :

$$m_{\text{H}^+} = K'_a \frac{m_{\text{HA}}}{m_{\text{A}^-}} = K'_a \frac{m_1}{m_2} \quad (13.7.18)$$

Χρησιμοποιούντες διὰ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων τὴν ἐξίσωσιν (12.7.40) καὶ λαμβάνοντες τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος  $\gamma_{\text{H}_2\text{A}}$  ἴσον πρὸς τὴν μονάδα, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (15) :

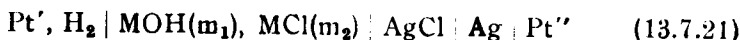
$$E^* = E - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_a + f(m) \quad (13.7.19)$$

ὅπου :

$$E^* = E + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{m_2(m_1 - m_{\text{H}^+})}{m_2 + m_{\text{H}^+}} \quad (13.7.20)$$

Ὁ τελευταῖος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἐξισώσεως (19) εἶναι διὰ τὴν περιοχὴν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (12.7.40) γραμμικός, ὡς πρὸς τὰς συγκεντρώσεις  $m_1$  ἢ  $m_2$  ἢ  $m_3$ , δεδομένου ὅτι αἱ μετρήσεις διεξάγονται ὑπὸ σταθερὰν σχέσιν μεταξὺ αὐτῶν. Οὕτω, παριστῶντες γραφικῶς τὴν  $E^*$  ἔναντι τῆς συγκεντρώσεως  $m_1$ , λαμβάνομεν διὰ μικρὰς συγκεντρώσεις εὐθεῖαν, ἐκ τῆς τομῆς δὲ αὐτῆς μετὰ τοῦ ἄξονος τῶν  $E^*$  ὑπολογίζομεν τὴν ποσότητα  $E^* - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_a$  καὶ ἐντεῦθεν τὴν  $K_a$  ἐκ τῆς γνωστῆς τιμῆς τῆς  $E^*$ .

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος  $K_w$  δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὸ ἄνευ μεταφορᾶς κύτταρον :



ὅπου M ἀλκαλιμέταλλον.

Ἡ σταθερὰ γινομένου ἰόντων ὕδατος γράφεται :

$$K_w = m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} \quad (13.7.22)$$

ὅπου ἡ ἐνεργότης τοῦ ὕδατος ἐλήφθη ἴση πρὸς τὴν μονάδα.

Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (13). Συνδυασμὸς τῆς (13) καὶ τῆς (22) δίδει τὴν ἐξίσωσιν :

$$E = E^* - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{m_2}{m_1} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_w \quad (13.7.23)$$

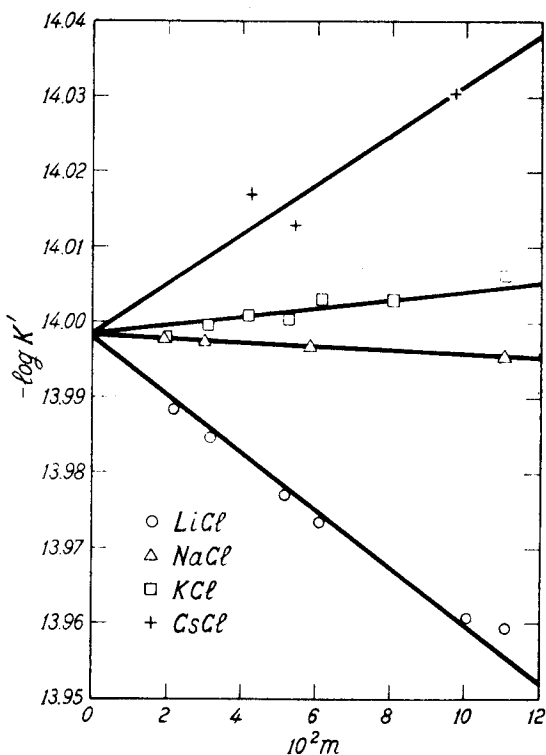
Ἡ εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (12.7.40) διὰ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος  $\text{Cl}^-$  καὶ  $\text{OH}^-$  δίδει :

$$-\log K' = -\log K_w + \frac{1}{2.3026} (B_{\text{M}^+, \text{OH}^-} - B_{\text{M}^+, \text{Cl}^-}) (m_1 + m_2) \quad (13.7.24)$$

ὅπου :

$$-\log K' = \frac{\mathcal{F}(E - E^*)}{2.3026 RT} + \log \frac{m_2}{m_1} \quad (13.7.25)$$

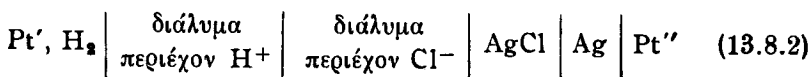
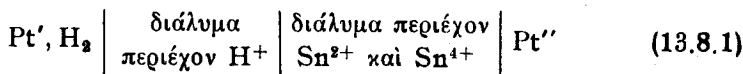
Ἐπομένως παριστῶντες εἰς διάγραμμα τὴν ποσότητα  $-\log K'$  ἔναντι τῆς  $m$  ( $m = m_1 + m_2$ ) λαμβάνομεν, εἰς τὴν περιοχὴν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (24), εὐθεῖαν γραμμὴν, ἔκ τῆς προεκβολῆς τῆς ὁποίας ὑπολογίζομεν τὴν  $K_w$  (σχ. 3).

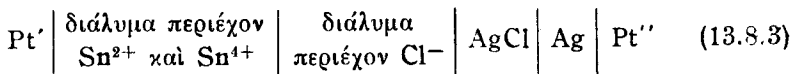


Σχῆμα 13.7.3. Προσδιορισμὸς τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἐξισώσεως (12.7.40) ὡς ἐξισώσεως προεκβολῆς.

### § 13.8. Πρότυπος ηλεκτρεγερτική δύναμις ήμικυττάρου

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἐξητάσθη ἡ μέθοδος ὑπολογισμοῦ τῆς προτύπου ἢ κανονικῆς ηλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως κυττάρου, ὡς ἡ τελευταία ὠρίσθη διὰ τῆς ἐξισώσεως (13.4.51). Ἔστωσαν τὰ κάτωθι τρία κύτταρα :





Εἰς ἕκαστον τῶν κυττάρων ὑποθέτομεν ὅτι τὰ δύο διαλύματα ἔχουν σχεδὸν τὴν αὐτὴν σύνθεσιν, δηλαδὴ ὅτι εἰς ἕκαστον τῶν διαλυμάτων τοῦ αὐτοῦ κυττάρου ὑπάρχει μεγάλη περίσσεια τοῦ αὐτοῦ ἠλεκτρολύτου ἀποτελουμένου ἐξ ἰόντων, τὰ ὁποῖα διαφέρουν ἀπὸ τὰ εἰς τὰ δύο διαλύματα σημειούμενα. Πρόκειται ἐπομένως περὶ κυττάρων χαρακτηριζομένων ὡς κυττάρων ἄνευ μεταφορᾶς. Ἡ πρότυπος ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τούτων εἶναι ἀντιστοιχῶς:

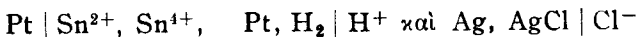
$$\mathcal{F} E_1^* = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^+ - \mu_{\text{H}}^* + \frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{4+}}^* - \frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{2+}}^* \quad (13.8.4)$$

$$\mathcal{F} E_2^* = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^+ - \mu_{\text{H}}^* + \mu_{\text{AgCl}}^{\text{S}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{S}} - \mu_{\text{Cl}}^* \quad (13.8.5)$$

$$\mathcal{F} E_3^* = -\frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{4+}}^* + \frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{2+}}^* + \mu_{\text{AgCl}}^{\text{S}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{S}} - \mu_{\text{Cl}}^* \quad (13.8.6)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις  $E_3^*$  τοῦ κυττάρου (3) ἰσοῦται πρὸς τὴν διαφορὰν τῶν τιμῶν  $E_2^*$  καὶ  $E_1^*$  τῶν δύο ἄλλων κυττάρων.

Τὰ τρία περιγραφέντα κύτταρα προκύπτουν ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τριῶν διαφορῶν ἠλεκτροδίων, τῶν:



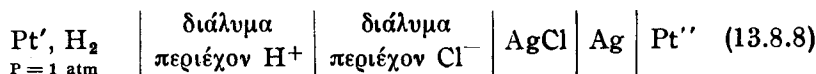
Γενικώτερον ἐξ  $n$  διαφορῶν ἠλεκτροδίων προκύπτουν διὰ συνδυασμοῦ ἀνὰ δύο  $\frac{1}{2} n(n-1)$  κύτταρα, ἐκ τῶν ὁποίων ὅμως  $n-1$  εἶναι ἀνεξάρτητα, τὰ δὲ ὑπόλοιπα προκύπτουν ἐκ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν  $n-1$  κυττάρων. Ἐὰν π.χ. γνωρίζωμεν τὰς τιμὰς  $E^*$  ὅλων τῶν κυττάρων, εἰς τὰ ὁποῖα τὸ ἐν τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι τὸ ἠλεκτρόδιον  $\text{Pt}, \text{H}_2$  (ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου), αἱ τιμαὶ  $E^*$  ὅλων τῶν ὑπολοίπων κυττάρων δύνανται νὰ προκύψουν ἐκ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ (προσθέσεως καὶ ἀφαιρέσεως) τῶν γνωστῶν τιμῶν  $E^*$ .

Ἡ τιμὴ  $E^*$  κυττάρου ἀποτελουμένου ἐξ ἠλεκτροδίου  $a$  καὶ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου ( $\text{Pt}, \text{H}_2$ ) διὰ  $P = 1 \text{ atm}$  ὀνομάζεται *πρότυπος ἢ κανονικὴ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ ἡμικυττάρου  $a$* . Ὑπενθυμίζομεν τὴν παραδοχὴν, κατὰ τὴν ὁποῖαν θετικὴ τιμὴ  $E$  ὑποδηλοῖ ὅτι τὸ ἠλεκτρόδιον εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν εἶναι θετικόν. Ἡ συμβατικὴ αὕτη παραδοχὴ δύναται νὰ ἐπεκταθῆ καὶ εἰς τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δύναμιν τῶν ἡμικυττάρων.

Λέγοντες ὅτι τὸ δεξιὸν ἡμικύτταρον:



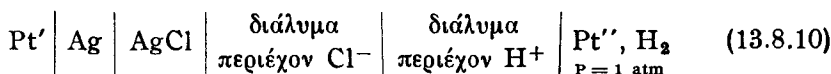
Έχει πρότυπον ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν  $E_{\delta}^* = 222.5 \text{ mV}$  εις  $25^{\circ}\text{C}$ , έννοοῦμεν ὅτι τὸ κύτταρον :



Έχει πρότυπον ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν  $E_{\delta}^* = 222.5 \text{ mV}$  με τὸ ηλεκτρόδιον πρὸς τὰ δεξιὰ θετικόν. Κατ' ἀναλογίαν λέγομεν ὅτι τὸ ἀριστερὸν ήμικύτταρον :



Έχει  $E_{\alpha}^* = -222.5 \text{ mV}$  εις  $25^{\circ}\text{C}$ , έννοοῦντες ὅτι τὸ κύτταρον :



Έχει  $E_{\alpha}^* = -222.5 \text{ mV}$  με τὸ ἀριστερὰ εὔρισκόμενον ηλεκτρόδιον ἀρνητικόν. Εἰς τὸν Πίνακα (1) ἀναγράφονται αἱ  $E^*$  τῶν ήμικυττάρων τῶν κυριω-

**Πίναξ 13.8.1. Πρότυπος ΗΕΔ ήμικυττάρων εις θερμοκρασίαν  $25^{\circ}\text{C}$  καὶ πίεσιν  $1 \text{ atm}$  (εἰς V).**

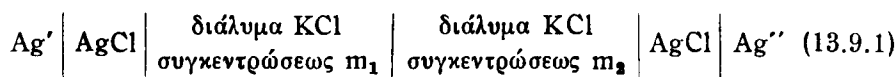
Ἑλεκτρόδιον	$E^*$	Ἑλεκτρόδιον	$E^*$
Li/Li <sup>+</sup>	-3.045	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136
K/K <sup>+</sup>	-2.925	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Ba/Ba <sup>2+</sup>	-2.906	Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.036
Ca/Ca <sup>2+</sup>	-2.866	Pt, H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	0.000
Na/Na <sup>+</sup>	-2.714	Ag   AgBr   Br <sup>-</sup>	+0.071
La/La <sup>3+</sup>	-2.520	Pt   Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	+0.153
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.363	Ag   AgCl   Cl <sup>-</sup>	+0.223
Al/Al <sup>3+</sup>	-1.662	Pt   Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	+0.268
Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.630	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.337
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.180	Cu/Cu <sup>+</sup>	+0.521
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763	Pt/I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	+0.536
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.744	Pt/Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	+0.771
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.440	Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.789
Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0.403	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.799
Pt/Ti <sup>2+</sup> , Ti <sup>3+</sup>	-0.369	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.854
Co/Co <sup>2+</sup>	-0.280	Pt, Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+1.360
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250	Au/Au <sup>3+</sup>	+1.500
Ag/AgI/l	-0.152	Pt, F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	+2.870

τέρων ἠλεκτροδίων εἰς 25°C. Θετική τιμὴ ὑποδηλοῖ ὅτι τὸ ἀντίστοιχον ἠλεκτροδίων κεῖται εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου, εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ ἠλεκτροδίων ὑδρογόνου. Ἡ ἀντίστροφος σειρὰ ἰσχύει εἰς περίπτωσιν ἀρνητικῆς τιμῆς. Ἡ πρότυπος ἠλεκτρογενετική δύναμις τοῦ ἡμικυττάρου ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου εἶναι ἕξ ὀρισμοῦ ἴση πρὸς μηδὲν εἰς οἰανδήποτε θερμοκρασίαν.

### § 13.9. Γαλβανικά κύτταρα μετὰ μεταφορᾶς

Τὰ μέχρι τοῦδε ἐξετασθέντα κύτταρα ἐχαρακτηρίσθησαν ὡς κύτταρα ἀνευ μεταφορᾶς, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ ἐκ τοῦ ἑνὸς ἠλεκτροδίου πρὸς τὸ ἕτερον μεταφορὰ τοῦ ἐν περισσεῖα ἠλεκτρολύτου δὲν ἐπηρεάζει τὰς ιδιότητες αὐτοῦ, διότι ἡ σύνθεσις τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι σχεδὸν ἡ αὐτή. Ὑποτίθεται βεβαίως ὅτι ἡ ποσότης τῶν διαλυμάτων εἶναι τοιαύτη (θεωρητικῶς ἀπειρος), ὥστε ἡ μεταφορὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐκ τοῦ ἑνὸς διαλύματος εἰς τὸ ἕτερον, ἡ συνοδεύουσα τὴν δίοδον ποσότητος φορτίου ἴσης πρὸς 1 Faraday δὲν ἀλλοιώνει τὴν σύνθεσιν τῶν διαλυμάτων.

Ἄς ἐξετάσωμεν τὸ κύτταρον:



εἰς τὸ ὁποῖον τὰ δύο διαλύματα διαφόρου συγκεντρώσεως εὐρίσκονται εἰς ἄμεσον ἐπαφήν. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν κατὰ τὴν μεταφορὰν ἠλεκτρολύτου, ἡ ὁποία ἀναγκαίως συνοδεύει τὴν δίοδον τοῦ ρεύματος, ἡ ἐλευθέρη ἐνθαλπία τοῦ KCl μεταβάλλεται, διότι τὸ χημικὸν δυναμικὸν εἶναι διάφορον εἰς τὰ δύο διαλύματα, λόγω τῆς ὑπαρχούσης διαφορᾶς συγκεντρώσεως. Ἄς ὑπολογίσωμεν τὴν διαφορὰν ἐλευθέρως ἐνθαλπίας ἀνὰ Faraday διερχομένης ποσότητος φορτίου.

Ὅρίζομεν τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς  $t_i$  τοῦ ἰόντος  $i$  διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$t_i = \frac{e_i}{\sum_1^c e_i} = \frac{I_i}{\sum_1^c I_i} \quad (13.9.2)$$

Δηλαδή ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς  $t_i$  εἶναι ὁ λόγος τοῦ ὑπὸ τοῦ ἰόντος  $i$  μεταφερομένου εἰς τινὰ χρόνον φορτίου  $e_i$ , πρὸς τὸ σύνολον τοῦ ὑφ' ὄλων τῶν ἰόντων εἰς τὸν αὐτὸν χρόνον μεταφερομένου φορτίου, ἢ ἄλλως ὁ λόγος τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος, τῆς ὀφειλομένης εἰς τὸ ἰὸν  $i$ , διὰ τῆς ὀλικῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος. Ὅς ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς ἔχομεν:



$$\sum_1^c t_i = 1 \quad (13.9.3)$$

Κατὰ τὴν δίοδον διὰ τοῦ κυττάρου (1) ποσότητος φορτίου ἴσης πρὸς ἓν Faraday διαλύεται ποσότης ἑνὸς γραμμομορίου Ag εἰς τὸ ἀριστερὸν ἥλεκτροδίου, σχηματιζομένου ἀντιστοίχως ἑνὸς γραμμομορίου AgCl, ἐνῶ συγχρόνως τὸ αὐτὸ ποσὸν ἰόντων ἀργύρου ἀποτίθεται εἰς τὸ δεξιὸν ἥλεκτροδίου, διαλυομένου ἑνὸς γραμμομορίου AgCl. Εἰς τὸ αὐτὸ χρονικὸν διάστημα  $t_{K^+}$  γραμμομόρια ἰόντων  $K^+$  διέρχονται ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ τὴν ἐπιφάνειαν διαχωρισμοῦ τῶν δύο διαλυμάτων (ἢ συμβολῆ τῶν ἰόντων ἀργύρου εἰς τὴν δίοδον τοῦ ρεύματος θεωρεῖται ἀμελητέα λόγῳ τῆς πολὺ μικρᾶς συγκεντρώσεως των), ἐνῶ  $t_{Cl^-}$  γραμμομόρια ἰόντων  $Cl^-$  διέρχονται τὴν αὐτὴν ἐπιφάνειαν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά. Ἡ ὀλικὴ μεταβολή, ἢ προκύπτουσα ἐκ τῆς μεταφορᾶς καὶ τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὰ ἥλεκτροδία, εἶναι ἡ μεταφορὰ  $t_{K^+}$  γραμμομορίων ἰόντων  $K^+$  καὶ  $t_{K^+}$  γραμμομορίων ἰόντων  $Cl^-$  ἐκ τοῦ διαλύματος συγκεντρώσεως  $m_1$  εἰς τὸ διάλυμα συγκεντρώσεως  $m_2$ .

Ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ εἰς τὴν ἐλευθέραν ἐνθαλίαν  $G_r$  εἶναι :

$$G_r = t_{K^+} \mu_{K^+}(m_2) + t_{K^+} \mu_{Cl^-}(m_2) - t_{K^+} \mu_{K^+}(m_1) - t_{K^+} \mu_{Cl^-}(m_1) \quad (13.9.4)$$

ἢ ἄλλως ἂν ληφθῆ ὑπ' ὄψιν ἡ ἐξίσωσις (12.2.4) καὶ τὸ ὅτι πρόκειται περὶ διαλυμάτων εἰς τὸν αὐτὸν διαλύτην :

$$\begin{aligned} G_r &= t_{K^+} RT \ln \frac{(m_{K^+} \gamma_{K^+})_2}{(m_{K^+} \gamma_{K^+})_1} + t_{K^+} RT \ln \frac{(m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-})_2}{(m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-})_1} \\ &= 2t_{K^+} RT \ln \frac{(m \gamma_{KCl})_2}{(m \gamma_{KCl})_1} \end{aligned} \quad (13.9.5)$$

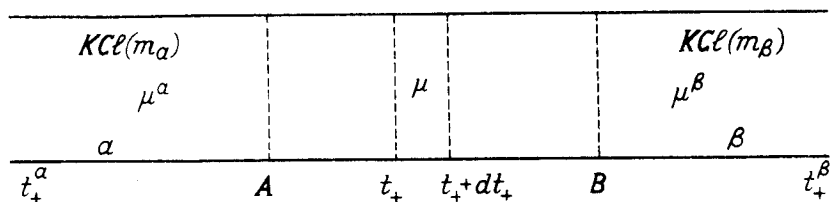
Ἐπομένως ἡ ἥλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου εἶναι :

$$E = -2t_{K^+} \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(m \gamma_{KCl})_2}{(m \gamma_{KCl})_1} \quad (13.9.6)$$

Τὸ ἐξετασθὲν κύτταρον (1) ὑπετέθη, ὅτι λειτουργεῖ, κατὰ τὴν δίοδον ἥλεκτρικοῦ ρεύματος, ἀντιστρεπῶς. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀδύνατον διὰ δύο λόγους : Πρῶτον λόγῳ τῆς διαφορᾶς συγκεντρώσεως μεταξὺ τῶν δύο ἐν ἐπαφῇ διαλυμάτων εἶναι ἀδύνατον νὰ ἀποφευχθῆ διάχυσις ἐκ τοῦ πυκνοτέρου διαλύματος πρὸς τὸ ἀραιότερον, διεργασία προφανῶς μὴ ἀντιστρεπτή. Δεύτερον ἡ συνοδεύουσα τὴν λειτουργίαν τοῦ κυττάρου μεταφορὰ ἥλεκτρολύτου ἐκ τοῦ διαλύματος συγκεντρώσεως  $m_1$  εἰς τὸ διάλυμα συγκεντρώσεως  $m_2$ , λόγῳ τῆς

ὑπαρχούσης διαφορᾶς εἰς τὴν συγκέντρωσιν, δὲν δύναται νὰ ἀντιστραφῆ, ὅσονδήποτε βραδέως καὶ ἂν διεξαχθῆ αὕτη. Εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ΗΕΔ ὑπεθέσαμεν ὅτι οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συγκεντρώσεως. Τοῦτο ὅμως δὲν εἶναι ἀληθές. Ἐπομένως ἔαν κατὰ τὴν ἐξετασθεῖσαν περίπτωσιν διήλθον ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ  $t_{K^+}$  γραμμομόρια ἰόντων  $K^+$ , κατὰ τὴν ἀναστροφὴν τῆς διευσθύνσεως τοῦ ρεύματος θὰ διέλθουν τὴν ἐπιφάνειαν ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ  $t'_{K^+}$  γραμμομόρια ἰόντων  $K^+$  ἀνὰ Faraday. Ἐπομένως δὲν ἀντεστράφη ἡ πρώτη διεργασία. Ἰδιαιτέρως ἐμφανὴς εἶναι ἡ μὴ ἀντιστρεπτότης, εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ μὲν ἐν διάλυμα ἀποτελεῖται ἐκ  $KCl$ , τὸ δὲ ἕτερον ἐκ  $NaCl$ , δηλαδὴ ὅταν τὰ διαλύματα διαφέρουν ὡς πρὸς τὰ κατιόντα. Οὕτως ἔαν κατὰ τὴν μίαν φορὰν διήρχοντο ἰόντα  $K^+$ , κατὰ τὴν ἀντίστροφον φορὰν θὰ διήρχοντο κυρίως ἰόντα  $Na^+$ .

Λόγω τῶν ἀναφερθεισῶν πηγῶν μὴ ἀντιστρεπτότητος, ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου (1) δὲν δύναται νὰ συνδεθῆ μὲ τὰς ἀντιστοίχους θερμοδυναμικὰς ποσότητας. Ἐν τούτοις αἱ ὡς ἄνω πηγαὶ μὴ ἀντιστρεπτότητος δύνανται πρακτικῶς νὰ ἀπαλειφθοῦν διὰ τῆς διατάξεως τοῦ σχήματος (1). Εἰς ταύτην μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων παρεμβάλλεται διάλυμα (εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν διάλυμα  $KCl$ ) συγκεντρώσεως μεταβαλλομένης κατὰ τρό-



Σχ. 13.9.1.

πον συνεχῆ μεταξὺ ἐκείνης τοῦ διαλύματος συγκεντρώσεως  $m_\alpha$  καὶ ἐκείνης τοῦ διαλύματος συγκεντρώσεως  $m_\beta$ . Αἱ συγκεντρώσεις ἀριστερὰ τῆς τομῆς A καὶ δεξιὰ τῆς τομῆς B τηροῦνται σταθεραὶ καὶ ἴσαι πρὸς  $m_\alpha$  καὶ  $m_\beta$  ἀντιστοίχως. Εἰς αὐτὰς οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς ἔστωσαν  $t_+^\alpha$  καὶ  $t_+^\beta$ . Ὄταν τὸ κύτταρον λειτουργῇ καὶ μικρὰ ποσότης θετικοῦ φορτίου μεταφέρεται ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ τοῦ κυττάρου, ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ εἰς τὴν ἐλευθέραν ἐνθαλπία ἀνὰ Faraday ὑπολογίζεται, ἔαν γνωρίζωμεν τὸ ποσὸν τοῦ ἄλατος τὸ προστιθέμενον ἢ ἀφαιρούμενον ἐξ ἐκάστου σημείου, ὡς καὶ τὴν τιμὴν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἰς ἕκαστον σημεῖον.

Τὸ ποσὸν τὸ ἐγκαταλείπον τὴν περιοχὴν ἀριστερὰ τοῦ A εἶναι  $t_+^\alpha$  γραμ-

μομόρια, τὸ δὲ εἰσερχόμενον εἰς τὴν περιοχὴν δεξιὰ τοῦ B εἶναι  $t_+^\beta$  γραμμομόρια, τῆς διαφορᾶς λαμβανομένης (ἢ ἀποδιδομένης) ἐκ τῆς παρεμβλλομένης περιοχῆς μεταβλητῆς συνθέσεως. Εἰς τὴν περιοχὴν δεξιὰ τοῦ B ἡ ἔλευθέρω ἐνθαλπία αὐξάνεται κατὰ  $t_+^\beta \mu^\beta$ , εἰς δὲ τὴν περιοχὴν ἀριστερὰ τοῦ A κατὰ  $-t_+^\alpha \mu^\alpha$ .

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς μεταβολῆς τῆς ἔλευθέρω ἐνθαλπίας εἰς τὴν περιοχὴν μεταξὺ A καὶ B ἄς θεωρήσωμεν ἀπειροστὴν περιοχὴν, κειμένην μεταξὺ A καὶ B, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς μεταβάλλεται μεταξὺ  $t_+$  καὶ  $t_+ + dt_+$ , ἔστω δὲ  $\mu$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἄλατος εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν.

Ἐὰν τὸ ποσὸν τοῦ ἄλατος τὸ ἐγκαταλείπον τὴν ἐν λόγῳ ἀπειροστὴν περιοχὴν εἶναι  $dt_+$ , ἡ ὀλικὴ αὐξησης εἰς τὴν ἔλευθέρω ἐνθαλπίαν εἰς τὴν ἐνδιάμεσον περιοχὴν εἶναι  $-\int_a^\beta \mu dt_+$ , ἡ δὲ ὀλικὴ μεταβολὴ  $G_r$  εἰς τὸ κύτταρον εἶναι :

$$G_r = t_+^\beta \mu^\beta - t_+^\alpha \mu^\alpha - \int_a^\beta \mu dt_+ \quad (13.9.7)$$

Δι' ὀλοκληρώσεως κατὰ παράγοντας ἡ ἐξίσωσις (7) γράφεται :

$$G_r = t_+^\beta \mu^\beta - t_+^\alpha \mu^\alpha - \left[ \mu^\beta t_+^\beta - \mu^\alpha t_+^\alpha - \int_a^\beta t_+ d\mu \right] = \int_a^\beta t_+ d\mu \quad (13.9.8)$$

Τέλος ἐὰν  $\gamma_\pm$  εἶναι ὁ μέσος συντελεστῆς ἐνεργότητος τοῦ ἄλατος, ἡ ἐξίσωσις (8), λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς (12.2.17), γράφεται :

$$G_r = 2RT \int_a^\beta t_+ d \ln(m\gamma_\pm) \quad (13.9.9)$$

ἡ δὲ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$E = -\frac{2RT}{\mathcal{F}} \int_a^\beta t_+ d \ln(m\gamma_\pm) \quad (13.9.10)$$

Ἐὰν αἱ συγκεντρώσεις  $m_a$  καὶ  $m_b$  διαφέρουν ὀλίγον, ὥστε νὰ δύναται νὰ παραμεληθῇ ἡ ἐξάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς ἀπὸ τὴν σύνθεσιν, ὀλοκληρώσις τῆς ἐξισώσεως (10) δίδει :

$$E = - \frac{2RT}{\mathcal{F}} t_+ \ln \frac{(m\gamma_{\pm})^{\beta}}{(m\gamma_{\pm})^{\alpha}} \quad (13.9.11)$$

Εἰς τὴν ἀναλυθεῖσαν περίπτωσιν ὁ ἠλεκτρολύτης ἦτο τύπου 1,1. Εἰς γενικωτέραν περίπτωσιν ἡ ἔξις (10) γράφεται :

$$E = - \frac{RT}{\mathcal{F}} \left( \frac{1}{z_+} + \frac{1}{|z_-|} \right) \int_{\alpha}^{\beta} t_+ d \ln(m\gamma_{\pm}) \quad (13.9.12)$$

ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι εἰς τὰς ἀντιδράσεις τῶν ἠλεκτροδίων παράγεται ἡ καταναλίσκεται τὸ ἀνίον. Ἐν ἐναντία περιπτώσει εἰς τὴν ἔξις (12) εἰσέρχεται ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ἀνιόντος.

Τὰ κύτταρα μετὰ μεταφορᾶς, λόγῳ τῆς παρεμβολῆς μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων τρίτου διαλύματος μεταβλητῆς συνθέσεως, ὀνομάζονται καὶ *κύτταρα μετὰ ὑγροῦ συνδέσμου*, θεωρουμένου τοῦ τρίτου τούτου διαλύματος ὡς ἀποτελοῦντος τὸν σύνδεσμον μεταξὺ τῶν διαλυμάτων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια.

Ἐὰν δίδωνται αἱ τιμαὶ τοῦ μέσου συντελεστοῦ ἐνεργότητος, εἴτε ἐκ μετρήσεων τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως κυττάρων ἄνευ μεταφορᾶς, εἴτε ἐκ μετρήσεων ταπεινώσεως τοῦ σημείου πήξεως καὶ χρησιμοποίησεως τῆς ἔξις Gibbs - Duhem διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, εἶναι δὲ γνωστοὶ οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς δι' ὀλόκληρον τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων, δυνάμεθα ἐκ τῆς ἔξις (10) νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ΗΕΔ τοῦ μετὰ μεταφορᾶς κυττάρου. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ γραφικῆς ὀλοκληρώσεως τῆς ἔξις (10), δηλαδὴ ἐκ τοῦ ἔμβαστοῦ τοῦ ὀριζομένου ἐκ τῆς καμπύλης  $t_+ = f(\ln m\gamma_{\pm})$  καὶ τοῦ ἄξονος τετημένων.

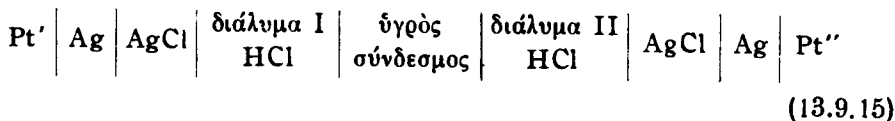
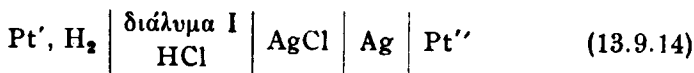
Ἀντιστρόφως, ἐὰν μετρηθῇ ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις κυττάρων ἐκ μεταφορᾶς, εἶναι δὲ γνωστὴ ἡ ἐξάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς ἀπὸ τὴν σύνθεσιν, ἡ ἔξις (10) δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν συντελεστῶν ἐνεργότητος τῇ βοήθειᾳ μεθόδων διαδοχικῶν προσεγγίσεων.

Αἱ εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον δοθεῖσαι ἔξις ἀφοροῦν εἰς κύτταρα ἐκ μεταφορᾶς μὲ ὅμοια ἠλεκτρόδια, λειτουργοῦντα λόγῳ διαφορᾶς συγκεντρώσεως ἐνὸς μοναδικοῦ ἠλεκτρολύτου. Διὰ περιπτώσεις κυττάρων, τῶν ὁποίων τὰ διαλύματα ἀποτελοῦνται ἐκ μίγματος ἠλεκτρολυτῶν, παραπέμπομεν εἰς τοὺς Guggenheim καὶ Harned - Owen (βλέπε σελίδας 43, 443 ἀντιστοίχως).

Κύτταρα μετὰ μεταφορᾶς ἐξ ἀνομοίων ἠλεκτροδίων δύνανται νὰ θεωρηθῶν ὡς προκείμενα ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ κυττάρου ἄνευ μεταφορᾶς καὶ κυττάρου μετὰ μεταφορᾶς, ἐξ ὁμοίων ὁμοῦ ἠλεκτροδίων. Οὕτω τὸ κύτταρον :



δύναται να θεωρηθῆ ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν κυττάρων :



Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις τοῦ κυττάρου (13) προκύπτει ἐκ τοῦ ἀθροίσματος τῶν κυττάρων (14) καὶ (15).

Ἡ παρεμβολὴ τῶν ὑγρῶν συνδέσμων δημιουργεῖ ἀσαφείας εἰς τὰ ἀποτελέσματα ὠρισμένων φυσικῶν μετρήσεων, διὰ τὰς ὁποίας ἀπαιτεῖται μεγάλη ἀκρίβεια, ὡς π.χ. εἰς μετρήσεις pH καὶ δυναμικῶν μεμβρανῶν. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν ἔχουν διερευνηθῆ μέθοδοι, διὰ τῶν ὁποίων ἐπιτυγχάνεται μείωσις τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ὀφειλομένου εἰς τὸν ὑγρὸν σύνδεσμον. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται αἱ ὀνομαζόμεναι *γέφυραι ἄλατος*. Αὗται περιέχουν κεκορεσμένον διάλυμα KCl καὶ παρεμβάλλονται μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων. Ἡ μείωσις τοῦ δυναμικοῦ ὑγροῦ συνδέσμου, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῆς γεφύρας ἐκ κεκορεσμένου διαλύματος KCl, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ ἰσοδύναμοι ἀγωγιμότητες τῶν ἰόντων  $\text{K}^+$  καὶ  $\text{Cl}^-$  ἔχουν τὴν αὐτὴν περιῶπου τιμῆν.

### § 13.10. Όρισμός και κλίμαξ pH

Ἡ ποσότης ἡ συμβολιζομένη ὡς pH ὠρίσθη, κατόπιν ὑποδείξεως τοῦ Sørensen (1909), ὡς :

$$\text{pH} = - \log_{\text{H}^+} \quad (13.10.1)$$

Μεταγενεστέρως, ὅταν διεπιστώθη ὅτι αἱ διεργασίαι, εἰς τὰς ὁποίας μετέχουν ἰόντα ὑδρογόνου, δὲν περιγράφονται ὑπὸ τῆς συγκεντρώσεως ἀλλὰ ὑπὸ τῆς ἐνεργότητος αὐτῶν, ὁ διὰ τῆς ἐξισώσεως (1) ὄρισμός ἐτροποποιήθη εἰς τόν :

$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+} = - \log (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}) \quad (13.10.2)$$

Ὁ τελευταῖος ὄρισμός, ἂν καὶ θεωρητικῶς ἀκριβής, δὲν παρέχει ἐν τούτοις δυνατότητα πειραματικῆς μετρήσεως τοῦ pH. Ὡς κατ' ἐπανάληψιν ἐλέχθη, οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος τῶν ἰόντων δὲν ὀρίζονται θερμοδυναμικῶς καὶ ἐπομένως δὲν δύναται νὰ μετρηθοῦν πειραματικῶς.

Ἡ ἀκριβὴς ὁμως γνώσις τῆς τιμῆς τοῦ pH ἐνὸς διαλύματος εἶναι εἰς

πλείστας περιπτώσεις ἀπαραίτητος. Ὡς γνωστόν, τὰ ἰόντα ὑδρογόνου ἀποτελοῦν ἀποφασιστικὸν παράγοντα εἰς πλείστας διεργασίας, ὡς αἱ ὀξεοβασικαί, αἱ διεργασίαι ὑδρολύσεως, σχηματισμοῦ συμπλόκων, αἱ διεργασίαι εἰς τὰ ἠλεκτροδία πολλῶν γαλβανικῶν κυττάρων κλπ. Διὰ τὸν λόγον αὐτὸν πλείσται ὑποδείξεις ἔχουν προταθῆ πρὸς καθορισμὸν μιᾶς πρακτικῆς κλίμακος pH συμφωνούσης, κατὰ τὸ δυνατόν, πρὸς τὴν ἐξίσωσιν ὀρισμοῦ (2). Εἰς μίαν τούτων, γενομένην κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἥττον διεθνῶς ἀποδεκτὴν, χρησιμοποιεῖται ὡς πρότυπον ὕδατικὸν διάλυμα ὀξίνου φθαλικοῦ καλίου, περιέχον 0.05 γραμμομόρια αὐτοῦ εἰς ἓν λίτρον ὕδατος. Αἱ τιμαὶ pH εἰς διαφόρους θερμοκρασίας, διὰ τὸ ἓν λόγῳ διάλυμα, ἀναγράφονται εἰς τὸν Πίνακα (1).

**Πίναξ 13.10.1. Τιμαὶ pH προτύπου διαλύματος ὀξίνου φθαλικοῦ καλίου c = 0.05.**

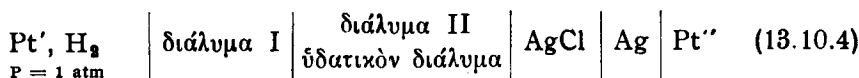
15° C	20° C	25° C	30° C	40° C
4.00	4.00	4.01	4.01	4.03

Αἱ εἰς τὸν Πίνακα ἀναγραφόμεναι τιμαί, ἂν καὶ μέχρι βαθμοῦ τινος ἀφαιρέτοι, ἐν τούτοις ἐβασίσθησαν ἐπὶ λίαν ἀκριβῶν πειραματικῶν ἐργασιῶν, ὡς καὶ τῆς ὑποθέσεως ὅτι ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ἰόντος χλωρίου δύναται, μέχρις ἰοντικῆς ἰσχύος 0.1, νὰ δοθῆ ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$-\log \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{AI^{1/2}}{2.3026(1+1.5 I^{1/2})} \quad (13.10.3)$$

ἔπου A ἡ ὀριακὴ κλίσις εἰς τὸν νόμον Debye - Hückel.

Ἡ μέτρησις τοῦ pH διεξάγεται εἰς τὸ γαλβανικὸν κύτταρον:



Ἐντὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ὑδρογόνου δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ οἰονδήποτε ἄλλο ἠλεκτροδίου ἀντιστρεπτόν ὡς πρὸς ἰόντα ὑδρογόνου (κινυδρόνης, ὑάλου κλπ.), ἀντὶ δὲ τοῦ ἠλεκτροδίου AgCl οἰονδήποτε ἄλλο ἀντιστρεπτόν ὡς πρὸς χλωρίοντα (καλομέλανος κλπ.). Ἐκ μετρήσεων τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως  $E_s$ , ὅταν ὡς διάλυμα (I) χρησιμοποιηθῆ τὸ πρότυπον, καὶ  $E_x$ , ὅταν χρησιμοποιηθῆ τὸ ὑπὸ μέτρησιν διάλυμα, τὸ pH<sub>(x)</sub> τοῦ διαλύματος τούτου ὑπολογίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\text{pH}_{(x)} = \text{pH}_{(s)} + \frac{\mathcal{F} (E_x - E_s)}{2.3026 RT} \quad (13.10.5)$$

Εἰς περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τοῦ pH τοῦ διαλύματος διαφέρει σημαντικῶς τῆς τιμῆς τοῦ περιγραφέντος προτύπου, πρὸς μείωσιν τοῦ σφάλματος χρησιμοποιοῦνται βοηθητικὰ πρότυπα, κείμενα εἰς ἄλλας περιοχὰς τῆς κλίμακος pH, παρασκευαζόμενα δὲ κατ' ἀνάλογον τρόπον.

Πρέπει νὰ ὑπομνησθῇ ὅτι εἰς τὴν διὰ γαλβανικῶν κυττάρων μετὰ μεταφορᾶς μέτρησιν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως ἐμφανίζονται πρόσθετοι δυσχέρειαι, ὀφειλόμεναι εἰς τὴν εἰς αὐτὰ λαμβάνουσαν χώραν μεταφορὰν ἠλεκτρολύτου ἐκ τοῦ ἑνὸς διαλύματος εἰς ἕτερον διαφόρου συνθέσεως (§ 9), ἢ ἄλλως εἰς τὸ οὕτως ὀνομασθὲν *δυναμικὸν ὑγροῦ συνδέσμον*. Βεβαίως διὰ χρησιμοποίησεως καταλλήλων γεφυρῶν ἡ ἀσάφεια εἰς τὴν μέτρησιν δύναται νὰ μειωθῇ σημαντικῶς. (Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὸν R. Bates, *Electrometric pH Determinations*, Wiley, N.Y., 1954).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ ΧΙΥ

### ΜΕΣΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑΙ ΦΑΣΕΙΣ

#### § 14.1. Μηχανικαὶ ιδιότητες μεσεπιφανείας

Τὰ μέχρι τοῦδε ἐξετασθέντα ἑτερογενῆ συστήματα ἐθεωρήθησαν ὡς συστήματα ἀποτελούμενα ἐκ περισσοτέρων τῆς μιᾶς ὁμοιογενῶν περιοχῶν (φάσεων) διαχωριζομένων διὰ μαθηματικῶν ἐπιφανειῶν, ἄνευ φυσικῆς σημασίας. Ἐν τούτοις τόσον ἀπὸ πλευρᾶς μοριακῆς, ὅσον καὶ ἀπὸ πειραματικὰ (μακροσκοπικὰ) δεδομένα, ἢ ὑπόθεσις αὕτη δὲν ἀληθεύει. Ἡ μεταξὺ δύο ὁμοιογενῶν φάσεων περιοχή, καλουμένη *μεσεπιφάνεια* ἢ *μεσεπιφανειακὴ φάσις*, συνίσταται εἰς τὴν πραγματικότητα ἀπὸ μίαν λεπτὴν περιοχὴν, πάχους  $10^{-6}$  cm περίπου, εἰς τὴν ὁποίαν αἱ τιμαὶ τῶν φυσικῶν ιδιοτήτων μεταβάλλονται κατὰ τρόπον συνεχῆ, μεταξὺ ἐκείνων τῶν δύο ἐκατέρωθεν ὁμοιογενῶν φάσεων.

Θὰ ἐξετάσωμεν πρῶτον τὰς μηχανικὰς ιδιότητας τῶν μεσεπιφανειῶν, ἐν συνεχείᾳ δὲ τὰς θερμοδυναμικὰς τοιαύτας.

Ἐκ συνήθων παρατηρήσεων συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ μεσεπιφάνεια μεταξὺ δύο ρευστῶν φάσεων, συμπεριφέρεται ὡς ἐὰν αἱ δύο ὁμοιογενεῖς φάσεις διαχωρίζονται διὰ μιᾶς τεταμένης ἐπιφανείας ἢ μεμβράνης ἀπειρώς λεπτῆς. Οἰαδήποτε παραμόρφωσις τῆς ἐπιφανείας αὐτῆς, μὴ συνοδευμένη μὲ μεταβολὴν τοῦ ἔμβραδου τῆς, δὲν ἀπαιτεῖ μηχανικὸν ἔργον. Ἡ παραμορφώσιμος αὕτη ἐπιφάνεια ὀνομάζεται *ἐπιφάνεια τάσεως*.

Ἄς θεωρήσωμεν τὴν ὡς ἄνω ἐπιφάνειαν διαχωριζομένην εἰς δύο τμήματα I καὶ II διὰ τῆς γραμμῆς l (σχ. 1). Κατὰ μῆκος στοιχείου dl τῆς l ἢ περιοχῆ I ἀσκει δύναμιν  $\gamma dl = df$  ἐπὶ τῆς περιοχῆς II εἰς σημεῖον Σ, ὅπου  $\gamma$  ἢ *ἐπιφανειακὴ* ἢ *μεσεπιφανειακὴ τάσις* μὲ διαστάσεις δυνάμεως ἀνὰ μονάδα μήκους. Εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο ἡ δύναμις df εἶναι ἐφαπτομενικὴ τῆς ἐπιφανείας τάσεως, κάθετος ἐπὶ τοῦ στοιχείου dl καὶ ἀνεξάρτητος τοῦ προσανατολισμοῦ τοῦ στοιχείου τούτου.

Ἡ ὑπαρξὶς τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως συνδέεται πρὸς τὴν θερμοδυναμι-