

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XII

### ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

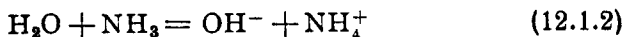
#### § 12.1. Γενικά χαρακτηριστικά ηλεκτρολυτών

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 NH<sub>3</sub>, ὑδρολύονται κατὰ τὰς ἐξισώσεις :





είναι δὲ ἐξ ὁρισμοῦ ἀσθενεῖς ηλεκτρολύται.

Διὰ τὰς οὐσίας αὐτὰς οἱ ὄροι *ηλεκτρικῶς οὐδέτερα* *ὀξεῖα* καὶ *ηλεκτρικῶς οὐδέτεροι 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:

$\text{Na}^+$	$z = 1$	$\text{Cl}^-$	$z = -1$
$\text{Ba}^{2+}$	$z = 2$	$\text{SO}_4^{2-}$	$z = -2$
$\text{La}^{3+}$	$z = 3$	$\text{PO}_4^{3-}$	$z = -3$

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: Ἐστω 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  $\text{Na}^+$  καὶ  $\text{Cl}^-$  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  $\mu_1$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου καὶ  $\mu_2$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ NaCl.

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

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

ὅπου  $\mu_1$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου,  $\mu_u$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ NaCl καὶ  $\mu_+$  καὶ  $\mu_-$  τὸ χημικὸν δυναμικὸν τῶν ἰόντων νατρίου καὶ χλωρίου ἀντιστοίχως. Οἱ ἀριθμοὶ γραμμομορίων  $n_u$ ,  $n_+$  καὶ  $n_-$  δὲν δύνανται νὰ μεταβάλλωνται ἀνεξαρτήτως, λόγῳ τῆς ἐξίσωσως (5). Οὕτως ἐὰν χρησιμοποιοῦμεν τὴν μεταβλητὴν προόδου  $\xi$  ἢ ἀπλούστερον εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν τὸν βαθμὸν διαστάσεως  $\alpha$ , 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  $\mu_u$  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  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_j}$  ηλεκτροχημικόν δυναμικόν  $\bar{\mu}_i$  του ιόντος  $i$ . Αν και ο διαχωρισμός του ηλεκτροχημικού δυναμικού εις δύο τμήματα, δηλαδή εις χημικόν τμήμα  $\mu_i$  και ηλεκτρικόν τμήμα  $z_i \mathcal{F}\psi$ , όπου  $\psi$  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 ηλεκτροουδετερότητας, 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 ηλεκτροουδετερότητας (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  $\gamma_i$ , 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 ἐνεργότητα  $a_i$  ἰόντος  $i$  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  $\phi$ , 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 ἀραιώσιν, 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 ἰόντων καὶ ἐπομένως παρέχοντα  $\nu_+$  κατιόντα καὶ  $\nu_-$  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  $m_{\pm}$ ,  $\alpha_{\pm}$  καὶ  $\gamma_{\pm}$ , ἡ μέση συγκέντρωσις, ἡ μέση ἐνεργότης καὶ ὁ μέσος συντελεστῆς ἐνεργότητος τοῦ ηλεκτρολύτου.

Εἰσάγοντες τὴν ἐξίσωσιν (4), γραφομένην διὰ τὴν περίπτωσιν δύο ἰόντων ( $\mu_{+}$  καὶ  $\mu_{-}$ ), 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  $\mu_2$  τοῦ ηλεκτρολύτου, ἀπὸ τὰς συγκεντρώσεις καὶ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος τῶν ἰόντων αὐτοῦ.

Ὡς πρὸς τὴν ἐξάρτησιν ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος  $\gamma_i$  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  $\gamma_{\pm}$  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 ὁριακὴ 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  $\alpha$  καὶ  $\beta$ . 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  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  καὶ  $\lambda_3$  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 :

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

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

Διαιροῦντες τὴν εξίσωσιν (15) διὰ T και ἀκολουθῶς παραγωγίζοντες ὡς πρὸς T λαμβάνομεν, διὰ τὴν εξάρτησιν τῆς K(P, T) ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, τὴν εξίσωσιν :

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

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  $\mu_i$  ἰόντος, λόγω τῆς ἀδυναμίας μετρήσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ τμήματος τοῦ ἠλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ  $\bar{\mu}_i$  (εξίσωσις 12.2.1), δὲν δύναται θερμοδυναμικῶς νὰ ὀρισθῇ μονοσημάντως. Τὸ αὐτὸ βεβαίως ἰσχύει και διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος  $\gamma_i$  ἐνὸς ἰόντος, ἂν και ὁ τελευταῖος, ὡς θὰ ἴδωμεν εἰς τὴν παράγραφον (7), ὑπολογίζεται θεωρητικῶς διὰ τὴν ὀριακὴν περίπτωσιν 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 εἰδείχθη εἰς τὴν εξίσωσιν (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 εξισώσεως (12.2.16), εἶναι ποσότητες πειραματικῶς προσδιορίσιμοι.

Ὡς παράδειγμα ἔστω διάλυμα ὑδατικὸν τῶν ἠλεκτρολυτῶν NaCl και KNO<sub>3</sub>, περιέχον ἐπομένως τὰ ἰόντα Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> και NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. 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  $\mu_R$  καὶ  $\mu_X$  ἀναφέρονται εἰς τὸ διάλυμα, τὰ δὲ  $\mu_R^S$  καὶ  $\mu_X^S$  εἰς τὴν στερεὰν φάσιν. Τὰ  $\mu_R^S$  καὶ  $\mu_X^S$  εἶναι βεβαίως συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς πίεσεως μόνον. Χρησιμοποιοῦντες διὰ τὰ  $\mu_R$  καὶ  $\mu_X$  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  $\nu_1'$  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  $i$ ,  $\phi$  ὁ πρακτικὸς ὠσμωτικὸς συντελεστής εἰς τὴν θερμοκρασίαν πήξεως τοῦ διαλύματος καὶ  $\Delta h_{1f}$  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,  $\phi$  ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστής εἰς τὴν θερμοκρασίαν ζέσεως τοῦ διαλύματος καὶ  $\Delta h_{1c}$  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 $\phi$ και $\gamma_i$

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 ὀρισμοῦ 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,  $\gamma_{\pm}$  ἢ  $\phi$ , ἐφ’ ὅσον ἡ ἑτέρα εἶναι γνωστὴ ὡς συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως διὰ τὴν περιοχὴν 0 ἕως  $m$ . Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι :

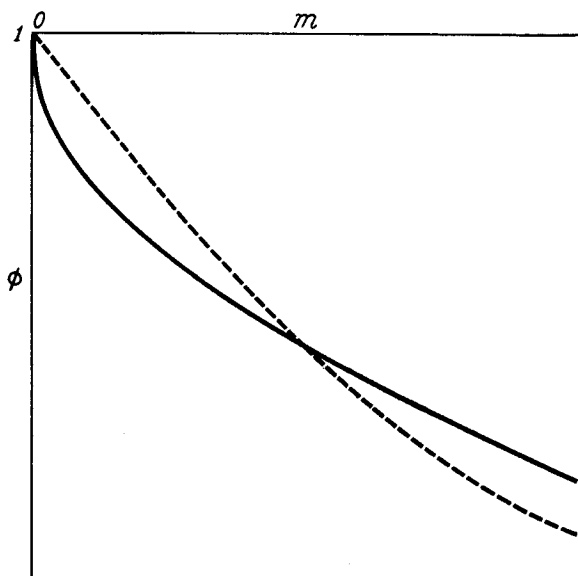
$$1 - \phi = am^r \quad \alpha, r = \text{σταθ.} \quad (12.6.9)$$

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  $\phi$  ἔναντι τῆς συγκεντρώσεως  $m$ .

— ηλεκτρολύτης, ,  
 ..... μὴ ηλεκτρολύτης

(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 :

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

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

ἢ ὑπὸ τὴν μορφήν ὀριακῆς κλίσεως :

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

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

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' ἠλεκτρολύτας τοῦ αὐτοῦ τύπου φορτίου, ἐπρότεινε δὲ  $r = \frac{1}{2}$  δι' ἠλεκτρολύτας 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-

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

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

Ἡ κίνησις τῶν ἰόντων δὲν εἶναι ἀπολύτως τυχαία, δοθέντος ὅτι μεταξὺ ὄλων 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, ὀριζομένη ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$D = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \quad (12.7.1a)$$

ὅπου  $\epsilon_0$  ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ κενοῦ εἰς τὸ ὀρθολογισμένον σύστημα (SI) καὶ  $\epsilon_r$  ἡ σχετικὴ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μέσου.

Ἡ παρουσία ἰόντος εἰς δεδομένον σημεῖον ἐπηρεάζει τὴν εἰς τὸν γῶρον κατανομὴν τῶν εἰς τὸ ἄμεσον περιβάλλον του εὕρισκομένων ἰόντων. Ἐκαστον θετικὸν ἰόν περιβάλλεται κατὰ χρονικῶς μέσον ὄρον ἀπὸ «ἀτμόσφαιραν» περιέχουσαν περισσότερα ἀρνητικὰ ἀπὸ θετικὰ φορτία· τὸ ἀντίθετον ἰσχύει δι' ἀρνητικὸν ἰόν.

Ἐὰν ὁ ἠλεκτρολύτης εὕρισκεται, ὡς ὑπετέθη, ἐν ἰσορροπίᾳ καὶ δὲν ἐπιδρῶν 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 θερμοκῆς 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 ὀρισθεῖσαι συγκεντρώσεις δὲν πρέπει νὰ συγγέωνται πρὸς τὰς συγκεντρώσεις  $N_1, \dots, N_c$  ὀριζομένας ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν τῷ συνόλῳ του. Ἡ συγκέντρωσις  $N_{ij}$  ἀποτελεῖ τοπικὴν συγκέντρωσιν ὀριζομένην ἐπὶ στοιχείου ὄγκου  $dV$  κειμένου εἰς δεδομένην ἀπόστασιν  $r$  ἀπὸ δοθέντος ἰόντος  $i$ , ἀποτελεῖ δέ, ὡς ἐλέχθη, μέσην, χρονικῶς, τιμὴν. Θὰ δεχθῶμεν ὅτι τὰ ἰόντα εἶναι σημειακὰ φορτία. Ἴδον φορτίου  $e_i$  εἰς μέσον διηλεκτρικῆς σταθερᾶς  $D$  δημιουργεῖ εἰς ἀπόστασιν  $r$  δυναμικὸν  $\psi_i$  διδόμενον ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

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

Περαιτέρω θὰ δεχθῶμεν, ὡς βασικὴν προϋπόθεσιν, τὴν γραμμικὴν ὑπέρθε-



σιν 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 σχέσης μεταξὺ πυκνότητος φορτίου  $\rho$  καὶ δυναμικοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως Poisson :

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi\rho}{D} \quad (12.7.2)$$

ὅπου :

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

Δοθέντος ὅτι ἡ ἰοντική ἀτμόσφαιρα εἶναι σφαιρικῆς συμμετρίας, εἶναι ἀπλούστερον νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (2) εἰς σφαιρικὰς συντεταγμένας, ἦτοι ὑπὸ τὴν μορφήν :

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

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

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

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

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

$$N_{ij} = N_j e^{-\psi_i \cdot e_j / kT} \quad (12.7.5)$$

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

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

Ἡ βασική παραδοχή τοῦ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν πεδίων προϋποθέτει ὅτι :

$$\psi_i = K e_i \quad (12.7.7)$$

δηλαδή ἀναλογίαν μεταξὺ  $\psi_i$  καὶ  $e_i$ . Ἐν τούτοις ἡ ἐξίσωσις (6) δὲν πληροῖ τὴν ἀπαιτήσιν αὐτήν, δεδομένου ὅτι ὁ ὅρος τῆς ἀριστερᾶς πλευρᾶς τῆς ἐξίσωσις εἶναι, ἐξ ὑποθέσεως, γραμμικὸς ὡς πρὸς τὸ  $e_i$ , ἐνῶ ὁ ὅρος τῆς δεξιᾶς πλευρᾶς δὲν εἶναι.

Ἡ ἀντίφασις αὕτη αἴρεται διὰ τῆς προσεγγίσεως :

$$\exp\left(-\frac{\psi_i e_j}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\psi_i e_j}{kT} \quad (12.7.8)$$

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

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

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

$$\frac{4\pi}{D} \sum_{j=1}^c e_j N_j = 0 \quad (12.7.10)$$

Ἐὰν  $e^2_j = z^2_j e^2$ , ὅπου  $z_j$  ὁ ἀριθμὸς φορτίου τοῦ ἰόντος  $j$  καὶ  $e$  τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου, ὀρίσωμεν δὲ τὴν ποσότητα  $\kappa$  διὰ τῆς ἐξίσωσις :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \sum_{j=1}^c N_j z^2_j \quad (12.7.11)$$

ἡ ἐξίσωσις (9) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi_i}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_i(r) \quad (12.7.12)$$

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

$$\psi_i = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} + \frac{A'e^{\kappa r}}{r} \quad (12.7.13)$$

όπου  $A$  και  $A'$  σταθεραὶ ὁλοκληρώσεως. Τὸ δυναμικὸν ὅμως  $\psi_i$  πρέπει νὰ μηδενίζεται διὰ  $r \rightarrow \infty$ . Ἐπομένως ἡ σταθερὰ  $A'$  ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν (ὑπενθυμίζεται ὅτι  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{e^x}{x} \rightarrow \infty$ ).

Οὕτως ἡ ἔξισωσις (13) γράφεται :

$$\psi_i = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} \quad (12.7.14)$$

ἀνάγεται δὲ διὰ μικρὰς τιμὰς  $\kappa r$  εἰς τήν :

$$\psi_i = \frac{A}{r} - A\kappa \quad (12.7.15)$$

Περαιτέρω, δεδομένου ὅτι ὁ ὅρος  $A\kappa$  εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς  $\kappa$ , ἡ δὲ  $\kappa$  συμφώνως πρὸς τὴν (11) μηδενίζεται εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν, τὸ δυναμικὸν ἔγγυς τοῦ ἰόντος  $i$ , εἰς λίαν ἀραιὸν διάλυμα, ἀποκλειστικῶς εἰς τὸ ἰόν τοῦτο, θεωρούμενον ὡς σημειακὸν φορτίον. Συνεπῶς ὁ ὅρος  $\frac{A}{r}$  πρέπει

νὰ ἰσοῦται, συμφώνως πρὸς τὴν ἔξισωσιν (1), πρὸς  $\frac{e_i}{Dr}$ , ἥτοι :

$$A = \frac{e_i}{D} = \frac{z_i \epsilon}{D} \quad (12.7.16)$$

καὶ οὕτως ἡ ἔξισωσις (15) γράφεται :

$$\psi_i(r) = \frac{z_i \epsilon}{Dr} - \frac{z_i \epsilon \kappa}{D} \quad (12.7.17)$$

Ὁ δεύτερος ὅρος τοῦ δεξιοῦ μέλους τῆς ἔξισώσεως αὐτῆς, ἀνεξάρτητος τῆς  $r$ , παριστᾷ τὸ δυναμικὸν  $\psi_i^*$ , εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἰόντος  $i$  ( $r=0$ ), τὸ *δφειλόμενον εἰς τὴν ἰοντικὴν τοῦ ἀτμόσφαιραν*. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\psi_i^* = - \frac{z_i \epsilon \kappa}{D} \quad (12.7.18)$$

Εἶναι προφανές ὅτι τὸ  $\frac{1}{\kappa}$  εἰς τὴν ἔξισωσιν (18), ὡς καὶ εἰς τὸν δεύτερον

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

$$c_j = \frac{1000 N_j}{L} \quad (12.7.19)$$

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

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 L}{1000 D k T} \sum_{j=1}^c z_j^2 c_j \quad (12.7.20)$$

Ἐὰν ὡς μεταβλητὴν συνθέσεως χρησιμοποιήσωμεν τὴν  $m_j$  ἀντὶ τῆς  $c_j$  καὶ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἰσχύει  $c_j \simeq \rho_1 m_j$  (§ 7.10), ἡ ἐξίσωσις (20) δύναται νὰ γραφῇ :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 L \rho_1}{1000 D k T} \sum_{j=1}^c z_j^2 m_j \quad (12.7.21)$$

ὅπου  $\rho_1$  ἡ πυκνότης τοῦ διαλύτου.

Ὄριζομεν πρὸς τούτους τὴν ἰοντικὴν ἰσχὺν  $I$  διαλύματος ἠλεκτρολύτου, διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^c z_j^2 m_j \quad (12.7.22)$$

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

$$\kappa = \left( \frac{8\pi e^2 L \rho_1}{1000 D k T} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad (12.7.23)$$

Τὰ μέχρι τοῦδε ληφθέντα ἀποτελέσματα εἶναι δυνατὸν νὰ συνδεθοῦν, ὡς κατωτέρω ἐκτίθεται, μὲ τὰς θερμοδυναμικὰς ιδιότητες 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 τοῦ ἐπὶ τὸ δυναμικὸν του. Ἐπομένως τὸ ἠλεκτρικὸν ἔργον φορτίσεως ἰόντος  $i$  μέχρι τῆς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ὀφειλομένου εἰς τὴν ἰοντικὴν του ἀτμόσφαιραν ἰσοῦται, ἐκ τῆς ἐξίσωσως (18), πρὸς  $-\frac{(z_i \epsilon)^2 \kappa}{2D}$ . Ἄρα δι' ἓν γραμμομόριον ἰόντων ἔχομεν :

$$w_{\eta\lambda} = -\frac{L(z_i \epsilon)^2 \kappa}{2D} \quad (12.7.24)$$

Τὸ ἔργον τοῦτο δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς διαφορὰ τοῦ ἔργου φορτίσεως ἑνὸς γραμμομορίου ἰόντων παρουσίᾳ τῶν ἰοντικῶν τῶν ἀτμοσφαιρῶν (ὑπολογιζομένου ἐκ τοῦ δυναμικοῦ  $\psi_i$ ) καὶ τοῦ ἔργου φορτίσεως τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ ἰόντων εὐρισκομένων εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν καὶ συνεπῶς ἀπουσίᾳ τῶν ἰοντικῶν ἀτμοσφαιρῶν. Τὸ ἔργον φορτίσεως ἰόντος ἀπουσία τῆς ἰοντικῆς ἀτμοσφαίρας ὑπολογίζεται ἐκ τοῦ δυναμικοῦ τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς τὸν πρῶτον ὄρον τοῦ δευτέρου μέλους τῆς ἐξίσωσως (17). Ἐὰν ἡ διεργασία θεωρηθῆ 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 ἐλευθέρως ἐνθαλπίας τοῦ ἰόντος  $i$  εἰς δεδομένην συγκέντρωσιν —ἐπαρκῶς μικρὰν διὰ νὰ ἰσχύουν αἱ προϋποθέσεις αἱ συνυφασμέναί μὲ τὴν ἐξίσωσιν (24)— καὶ τῆς μερικῆς γραμμομοριακῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας διὰ διάλυμα δυνάμενον νὰ θεωρηθῆ ὡς ἰδανικόν, δηλαδὴ διὰ  $\sum_1^c m_i \rightarrow 0$ . Ἐπομένως δυνάμεθα νὰ γράψωμεν :

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^{id} = -\frac{L(z_i \epsilon)^2 \kappa}{2D} \quad (12.7.25)$$

$$\text{* Ἀλλά: } \mu_i - \mu_i^{id} = \mu_i - (\mu_{i(m)}^* + RT \ln m_i) = RT \ln \gamma_i \quad (12.7.26)$$

καὶ οὕτως ἡ ἐξίσωσις (25) γράφεται :

$$-\ln \gamma_i = \frac{z_i^2 \epsilon^2 \kappa}{2DkT} \quad (12.7.27)$$

Εισάγοντες εις την τελευταίαν εξίσωσιν την (23) λαμβάνομεν :

$$-\ln \gamma_i = Az_i^2 I^{1/2} \quad (12.7.28)$$

όπου :

$$A = \frac{\epsilon^2}{2DkT} \left( \frac{8\pi\epsilon^2 L \rho_1}{1000 DkT} \right)^{1/2} \quad (12.7.29)$$

\*Η Α είναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ διαλύτου.

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

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

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

$$-\ln \gamma_{\pm} = Az_+ |z_-| I^{1/2} \quad (12.7.31)$$

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

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

Δι' ἠλεκτρολύτην ἀποτελούμενον ἀπὸ  $\nu_+$  κατιόντα ἀριθμοῦ φορτίου  $z_+$  καὶ  $\nu_-$  ἀνιόντα ἀριθμοῦ φορτίου  $z_-$ , ἡ τελευταία εξίσωσις ἀνάγεται εἰς τὴν :

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

ἢ ὁποία, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς συνθήκης ἠλεκτροουδετερότητος, γράφεται ὑπὸ τὴν μορφήν :

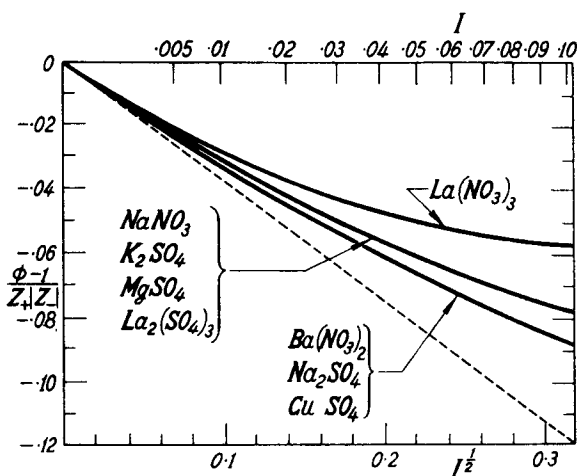
$$1 - \phi = \frac{1}{3} Az_+ |z_-| I^{1/2} \quad (12.7.34)$$

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

Ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος  $\gamma_i$  ἰόντος  $i$ , ἂν καὶ θεωρητικῶς ὀρίζεται, ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (28), ἐν τούτοις ὡς μὴ θερμοδυναμικῶς ὀριζόμενος δὲν δύναται πειραματικῶς νὰ μετρηθῇ.

Ἡ 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  $\frac{\phi - 1}{z_+ |z_-|}$  ἔναντι τῆς



Σχῆμα 12.7.1. Ὡσμωτικοὶ συντελεσταὶ ἠλεκτρολυτῶν εἰς 0°C.

ρίξης τῆς ἰοντικῆς ἰσχύος, δι' ἠλεκτρολύτας διαφόρων τύπων φορτίου, προσδιορισθεῖς ἐκ μετρήσεως σημείων πήξεως. Ἡ διακεκομμένη γραμμὴ δεικνύει τὴν θεωρητικὴν κλίσιν,  $1/3 A$ , εὐρισκομένην 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 ὄριακὴ κλίσις ἰσοῦται πρὸς τὴν σταθερὰν  $A$ .

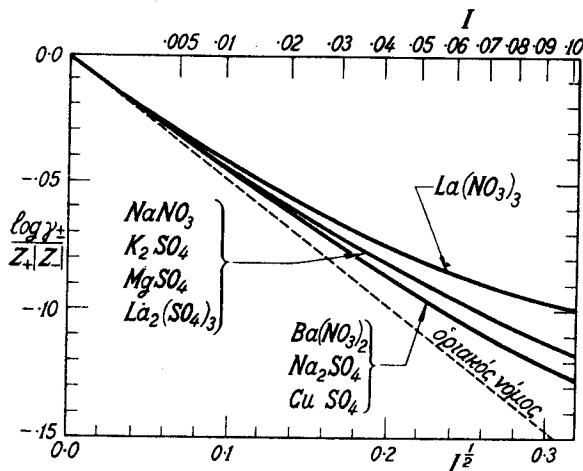
Ἐξ ἀμφοτέρων τῶν διαγραμμάτων ἀποδεικνύεται ἡ ἰσχὺς τοῦ ὄριακοῦ νόμου. Πάντως ἡ ἰσχὺς αὐτοῦ δὲν ἐπεκτείνεται καὶ δι' ἀπλᾶς ἀκόμη περιπτώσεις εἰς συγκεντρώσεις μεγαλυτέρας τῆς 0.001 m.

Μία τῶν, κατὰ τὴν παραγωγὴν τοῦ ὄριακοῦ νόμου, γενομένων παραδοχῶν ἦτο ἡ θεώρησις τῶν ἰόντων ὡς σημειακῶν φορτίων. Εἰς μίαν καλυτέρας προσεγγίσεως ἐπεξεργασίαν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ ὀνομαζομένη *ιοντικὴ διάμετρος*, δηλαδὴ ἡ μέση ἀπόστασις τῆς ἐγγυτέρας προσεγγίσεως μεταξὺ ζευγῶν

ιόντων. Είς τήν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (31) τροποποιεῖται εἰς τήν :

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

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



Σχῆμα 12.7.2. Συντελεσταὶ ἐνεργότητος ἠλεκτρολυτῶν εἰς 0° C.

ιοντικῆς ἀτμοσφαίρας. Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (23), ἡ  $\kappa$  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 :

$$\kappa = bI^{1/2} \quad (12.7.36)$$

ὅπου  $b = \left( \frac{8\pi\epsilon^2 L Q_1}{1000 D \kappa T} \right)^{1/2}$  καὶ εἰσάγοντες τὴν (36) εἰς τὴν (35) λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν :

$$-\ln \gamma_{\pm} = Az_{+}|z_{-}| \frac{I^{1/2}}{1 + b d_i I^{1/2}} \quad (12.7.37)$$

Εἰς ὕδατικά διαλύματα ἡ  $b$  ἔχει τὴν τιμὴν  $0.329 \text{ \AA}^{-1}$  εἰς 25 °C.

Ἡ ἐξίσωσις (37) περιέχει μίαν μόνον χαρακτηριστικὴν παράμετρον τοῦ



ηλεκτρολύτου, την  $d_i$ . Διὰ καταλλήλου προσαρμογῆς τῆς τιμῆς τῆς παραμέτρου αὐτῆς εἶναι δυνατόν ἡ ἑξίσωσις (37), προκειμένου περὶ διαλύματος περιέχοντος ἓνα μόνον ηλεκτρολύτην, νὰ χρησιμοποιηθῆ ἱκανοποιητικῶς μέχρις ἰοντικῆς ἰσχύος 0.1.

Ἐκ τῆς ἐν λόγω ἑξισώσεως προβλέπεται, εἰς διαλύματα περισσοτέρων ηλεκτρολυτῶν, ἡ αὐτὴ τιμὴ  $\gamma_{\pm}$  δι' ἡλεκτρολύτας τοῦ αὐτοῦ τύπου φορτίου. Ἐν τούτοις τούτο δὲν ἐπιβεβαιοῦται πειραματικῶς. Εἶναι ἐπομένως ἀπαραίτητος ἡ χρησιμοποίησις περισσοτέρων τῆς μιᾶς παραμέτρων. Αἱ παράμετροι αὐταὶ πρέπει ν' ἀναφέρονται εἰς εἰδικὰς ἀλληλεπιδράσεις μεταξὺ τῶν ἰόντων, ὀφειλομένας εἰς διαφορὰς ὡς πρὸς τὸ μέγεθος, τὸ σχῆμα, τὸ πολώσιμον κλπ. Πειραματικῶς ἀποδεικνύεται ὅτι δι' ἡλεκτρολύτας τύπου φορτίου  $\pm 1$  (RX) μία μόνον παράμετρος  $B_{R,X}$  εἶναι ἀπαραίτητος δι' ἕκαστον συνδυασμὸν ἑνὸς κατιόντος R καὶ ἑνὸς ἀνιόντος X, δηλαδὴ δι' ἕκαστον ἡλεκτρολύτην.

Ἡ διαπίστωσις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν ὑπὸ τοῦ Brønsted διατυπωθεῖσαν ἀρχὴν τῆς εἰδικῆς ἀλληλεπιδράσεως τῶν ἰόντων. Συμφωνῶς πρὸς τὴν ἀρχὴν αὐτὴν ἡ προσέγγισις δύο ὁμωνύμως φορτισμένων ἰόντων εἶναι τόσον σπανία εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, ὥστε ἡ ἀλληλεπίδρασις των νὰ προσδιορίζεται ἀποκλειστικῶς ἐκ τοῦ φορτίου των. Ἡ συχνότης ὅμως προσεγγίσεως ἀντιθέτως φορτισμένων ἰόντων εἶναι πολὺ μεγαλύτερα καὶ ἐπομένως 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 Brønsted γενομένη στατιστικὴ ἐπεξεργασία καταλήγει, εἰς τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐξ ἑνὸς μόνου ηλεκτρολύτου τύπου  $\pm 1$ , διὰ τὸν μέσον συντελεστὴν ἐνεργότητος  $\gamma_{R,X}$  ( $\gamma_{\pm}$ ) εἰς τὴν ἑξίσωσιν :

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

Ἡ ἑξίσωσις (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 ἑξίσωσις :

$$\ln \gamma_{R_i} = -A \frac{z_{R_i}^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum_{x_i} B_{R_i, x_i} m_{x_i} \quad (12.7.39)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν γινομένων τῶν παραμέτρων τοῦ κατιόντος, τῶν προκυπτουσῶν ἐκ συνδυασμοῦ αὐτοῦ μεθ' ἑκάστου τῶν εἰς τὸ

διάλυμα υπαρχόντων ανιόντων  $X_i$ , επί την συγκέντρωσιν εκάστου τῶν ανιόντων. Διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος ανιόντος ἰσχύει κατ' ἀναλογίαν ἡ ἐξίσωσις:

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

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

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{R, X} = & -Az_+ |z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{v_+}{v_+ + v_-} \sum_{X_i} B_{R_i, X_i} m_{X_i} \\ & + \frac{v_-}{v_+ + v_-} \sum_{R_i} B_{R_i, X_i} m_{R_i} \end{aligned} \quad (12.7.41)$$

ἡ ὁποία διὰ τὴν περίπτωσιν ἑνὸς μόνου ἠλεκτρολύτου τύπου φορτίου  $\pm 1$  ἀνάγεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν (38).

Ὡς προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (41) ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος ἠλεκτρολύτου τύπου φορτίου  $\pm 1$ , 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  $\pm 1$  καὶ διὰ θερμοκρασίαν 25 °C.

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

HCl	HBr	HJ	HClO <sub>4</sub>	LiCl	NaF	NaCl	NaJ
0.53	0.67	0.71	0.60	0.44	0.14	0.30	0.41
NaClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>	NaBrO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	RbCl	CsCl	TlNO <sub>3</sub>	
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. Χημικαί αντίδρασεις εἰς διαλύματα ηλεκτρολυτῶν

Ἐστω ἡ χημικὴ ἀντίδρασις μεταξὺ ἐν διαλύσει συστατικῶν :

$$\sum_2^r \nu_i X_i = 0 \quad (12.8.1)$$

εἰς τὴν ὁποίαν μερικὰ ἢ ὅλα τὰ χημικὰ εἶδη  $X_i$  εἶναι ἰόντα. Λόγω τῆς διατηρήσεως τοῦ ηλεκτρικοῦ φορτίου προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) ὅτι :

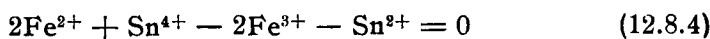
$$\sum_2^r \nu_i z_i = 0 \quad (12.8.2)$$

Τὰ μὴ ἰοντικὰ εἶδη ὑποθέτομεν ὡς ἰοντικὰ μὲ ἀριθμὸν φορτίου  $z = 0$  καὶ ἐπομένως 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 ἢ σταθερὰ ἰσορροπίας ἐκφράζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως (11.7.5), δηλαδὴ τῆς ἐξισώσεως :

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

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

Ἐστω ὡς παράδειγμα ἡ ἀντίδρασις :



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

$$K_m = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}^2 m_{\text{Sn}^{4+}} \gamma_{\text{Fe}^{2+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{4+}}}{m_{\text{Fe}^{3+}}^2 m_{\text{Sn}^{2+}} \gamma_{\text{Fe}^{3+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (12.8.5)$$

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 :

$$\frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{4+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{2+}}} = \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{4+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^8}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}^2 \gamma_{\text{Sn}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^8} = \frac{\gamma_{\text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^-}^6 \gamma_{\text{Sn}^{4+}, \text{Cl}^-}^5}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-}^8 \gamma_{\text{Sn}^{2+}, \text{Cl}^-}^3} \quad (12.8.6)$$

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

$$\frac{\partial \ln K_m}{\partial T} = \frac{h_r^*}{RT^2} \quad (12.8.7)$$

όπου  $h_r^* = \sum_2^r \nu_i h_i^*$  ή ένθαλπία αντίδρασεως εις άπειρον άραιώσιν.

Θά εξετάσωμεν πρὸς τούτοις τήν περίπτωσιν, κατά τήν ὁποίαν ὁ διαλύτης μετέχει εις τήν χημικήν αντίδρασιν. Αἱ ἀντιδράσεις αὗται εἶναι γνωσταί ὡς ἀντιδράσεις *διαλυτολύσεως*, ἢ εἰδικώτερον, εις τήν περίπτωσιν κατά τήν ὁποίαν ὁ διαλύτης εἶναι τὸ ὕδωρ, ὡς ἀντιδράσεις *ὑδρολύσεως*.

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

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

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

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

Διὰ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου ὡς κατάστασις ἀναφορᾶς θὰ χρησιμοποιηθῆ ἢ τοῦ καθαρῶ διαλύτου. Δεδομένου ὅτι διὰ τὸν διαλύτην δὲν εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ ἢ κλιμαξ συνθέσεως  $\mu_i$  (αὕτη ὁρίζεται ὡς πρὸς συστατικὸν ἀναφορᾶς τὸν διαλύτην), θὰ χρησιμοποιηθῆ ἢ ἐξίσωσις (12.2.9), δηλαδὴ ἡ:

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

Εἰσάγοντες τὰς ἐξισώσεις (9) καὶ (10) εις τήν (8) καὶ ὁρίζοντες τήν σταθερὰν ἰσορροπίας κατά τὸν συνήθη τρόπον ἔχομεν:

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

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

Εἰς τήν ἐξίσωσιν (12) ὁ ἐκθετικὸς παράγων ἀναφέρεται εις τὸν διαλύτην. Ὁ παράγων αὐτὸς εις τήν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων ἰσοῦται πρὸς τήν μονάδα περιπτου καὶ δύναται νὰ ἀπαλειφθῆ. Πράγματι εις διάλυμα ἡλε-

κτρολύτου τύπου φορτίου  $z_+ = |z_-| = 1$  όλικής συγκεντρώσεως  $\sum_2^r m_i = 0.1$  και έπομένως όσμοτικού συντελεστού εις  $25^\circ \text{C}$   $\phi = 0.916$  (όπολογιζομένου εκ τής έξιώσεως 12.7.34), έχομεν δια  $\nu_1 = 1$ :

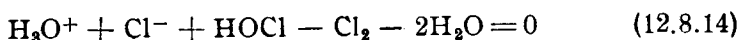
$$\exp\left(-\frac{M_1}{1000} 0.916 \times 0.1\right) = \exp(-1.60 \cdot 10^{-3}) \approx 1 - 1.60 \cdot 10^{-3} \approx 0.998 \approx 1$$

Εις την περιοχην έπομένως τών άραιών διαλυμάτων, η έξιωσις (12) δύναται να γραφη:

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

παρλειπομένου του παράγοντος του άναφερομένου εις τον διαλύτην.

Δια την αντίδρασιν ύδρολύσεως του χλωρίου:



η  $K'_m$  γράφεται:

$$\left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O}^+} m_{\text{Cl}^-} m_{\text{HOCl}}}{m_{\text{Cl}_2}}\right) \left(\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{HOCl}}}{\gamma_{\text{Cl}_2}}\right) = K'_m \quad (12.8.15)$$

όπου ο μέσος συντελεστής ενεργότητος του ύδροχλωρικού όξέος:

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}^+, \text{Cl}^-} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$$

## § 12.9. Όξέα και βάσεις

Έκ τών πλέον ένδιαφερουσών χημικών διεργασιών μεταξυ ίόντων (η ίόντων και μορίων) εις διαλύματα, είναι αι γνωσται ώς αντιδράσεις ίοντισμού η διαστάσεως, ύδρολύσεως και έξουδετερώσεως. Χαρακτηριστικόν τών διεργασιών τούτων είναι η μεταφορά ένός πρωτονίου έξ ένός ίόντος η μορίου εις έτερον (ιον η μόριον). Η μελέτη τών άναφερθεισών διεργασιών διευκολύνεται δια μιās διευρύνσεως του όρισμού τών όξέων και βάσεων, γενομένης συγχρόνως και άνεξαρτήτως ύπό τών J.N.Brønsted και T.M.Lowry (1923).

Κατά τους Brønsted και Lowry οιονδήποτε ίον η μόριον, ίκανόν να αποδώση πρωτόνιον, ονομάζεται όξύ, οιονδήποτε δέ ίον η μόριον, ίκανόν να προσλάβη πρωτόνιον, ονομάζεται βάση. Όξύ και βάση διαφέροντα μεταξυ των κατά έν πρωτόνιον άποτελουν συζυγές ζεύγος. Έκαστον όξύ έχει την συζυγη του βάση και άντιστρόφως έκαστη βάση έχει τó συζυγές της όξύ.

Ούτω τὰ χημικά είδη  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{HCl}$  είναι δξέα με συζυγείς βάσεις τὰς  $\text{NH}_3$  και  $\text{Cl}^-$  αντίστοιχως. Είς τόν Πίνακα (1) αναγράφονται παραδείγματα εκ τών πλέον γνωστών συζυγών ζευγών δξέων και βάσεων.

Πίναξ 12.9.1. Συζυγή ζεύγη δξέων και βάσεων.

Όξυ	Βάσις
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$
$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
$\text{H}_2\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-$
$\text{H}_2\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-$	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-$

Προφανώς ό αριθμός ηλεκτρικού φορτίου δξέος ύπερτερεί εκείνου τής συζυγούς του βάσεως κατά μονάδα.

Έκ τών παραδειγμάτων τών αναφερομένων εις τόν Πίνακα (1) προκύπτει ότι έν δξυ ή μία βάσις δύναται να είναι ίόν ή μόριον, όπωσδήποτε όμως έν εκ τών μελών του συζυγούς ζεύγους πρέπει να είναι ίόν, τό αυτό δέ χημικόν είδος δύναται να μετέχη εις έν συζυγές ζεύγος ως δξυ και εις έτερον ως βάσις.

Έάν ως Α και Β συμβολίσωμεν αντίστοιχως έν δξυ και τήν συζυγή του βάσις και ως Α' και Β' έτερον συζυγές ζεύγος, ή αντίδρασις:



άποτελεί μίαν γενικήν εκφρασις δξεοβασικών αντιδράσεων.

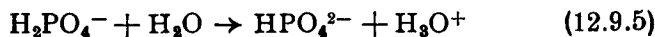
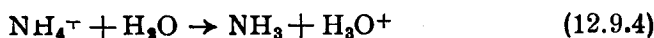
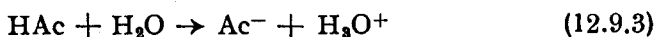
Η συνθήκη ισορροπίας τής αντιδράσεως (1), εκφραζομένη δια τής σταθεράς ισορροπίας, είναι:

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

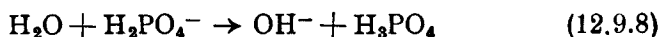
τής σταθεράς ισορροπίας εξαρτωμένης, όχι μόνον εκ τής θερμοκρασίας και τής πίεσεως αλλά και εκ του διαλύτου.

Τό ύδωρ, υπό τόν δοθέντα όρισμόν τών δξέων και βάσεων, είναι συγ-

χρόνος και δξὺ και βάσις και ἐπομένως δύναται ν' ἀντιδράση τόσον με δξέα, ὅσον και με βάσεις. Οὕτως εις τὰς ἀντιδράσεις :



τὸ ὕδωρ, ὡς βάσις, ἀντιδρᾷ με τὰ ἀντίστοιχα δξέσ, εις δὲ τὰς ἀντιδράσεις :



τὸ ὕδωρ, ὡς δξὺ, ἀντιδρᾷ με τὰς ἀντιστοίχους βάσεις ( $\text{Ac}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Ἄπασαι αἱ ἀντιδράσεις (3-8) ἀποτελοῦν ἀντιδράσεις ὑδρολύσεως, συμφώνως πρὸς τὸν εις τὴν προηγουμένην παράγραφον δοθέντα διὰ τὰς τελευταίας ὀρισμὸν.

Ἐκ τῆς τυπικῆς ἀντιδράσεως (1) προκύπτει ὅτι ἡ ἔκτασις τοῦ ἰοντισμοῦ δξέος A πρέπει νὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἰσχύος τῆς βάσεως B', δηλαδὴ τῆς ἰκανότητός της νὰ προσλαμβάνη πρωτόνια και ἐπομένως τῆς ἰσχύος τοῦ συζυγοῦς πρὸς αὐτὴν δξέος A'. Με ἄλλας λέξεις ὁ ἰοντισμὸς τοῦ δξέος A εἶναι τόσον μεγαλύτερος, ὅσον μεγαλύτερα ἢ τάσις τούτου ν' ἀποδώσῃ πρωτόνια, συγκρινομένη πρὸς ἐκείνην τοῦ δξέος A'. Ἐὰν τὸ συζυγὲς ζεύγος A', B' ἀποτελῇ ὁ διαλύτης, εἶναι δὲ οὗτος ὡς βάσις B' ἰσχυρὰ και ἐπομένως ὡς δξὺ A' ἀσθενές, ἢ θέσις τῆς ἰσορροπίας διαστάσεως (ἰοντισμοῦ) τοῦ δξέος A θὰ εἶναι ἐπαρκῶς μετατοπισμένη πρὸς τὴν δεξιὰν πλευράν.

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

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



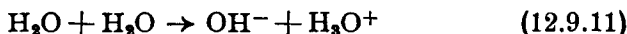
Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας τῆς ἀντιδράσεως αὐτῆς, ὀνομαζομένη *σταθερὰ δξύτητος* ὡς πρὸς τὸ ὕδωρ, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως :

$$\frac{m_B m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_A} = \frac{\gamma_B \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_A} = K_a \quad (12.9.10)$$

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

ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἰσχύος τοῦ ὀξέος A ἐν σχέσει πρὸς τὸ ὕδωρ. Τὸ ἀντίστροφον αὐτῆς δύναται, κατ' ἀναλογίαν, νὰ θεωρηθῆ ὡς μέτρον τῆς ἰσχύος τῆς συζυγοῦς βάσεως B.

Τὸ ὕδωρ συμπεριφέρεται καὶ ὡς δξὺν καὶ ὡς βάση καὶ ἐπομένως δύο μόρια τούτου δύνανται νὰ μετάσχουν εἰς τὴν ἀντίδρασιν:



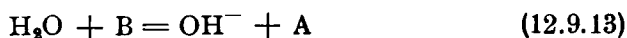
τῆς ὁποίας ἡ ἰσορροπία καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

$$m_{\text{H}_3\text{O}^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}} + \gamma_{\text{OH}^-} = K_w \quad (12.9.12)$$

Ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας  $K_w$  ὀνομάζεται *γινόμενον ἰόντων ὕδατος*. Αἱ τιμαὶ αὐτῆς εἰς διαφόρους θερμοκρασίας εἶναι:

$$0^\circ\text{C}:K_w = 0.115 \times 10^{-14}, 20^\circ\text{C}:K_w = 0.68 \times 10^{-14}, 25^\circ\text{C}:K_w = 1.01 \times 10^{-14}$$

Αἱ σταθεραὶ ἰσορροπίας ἀντιδράσεων τοῦ τύπου (ἀντιδράσεις 6-8):



δύνανται νὰ ἐκφρασθοῦν ὡς συναρτήσεις μιᾶς σταθερᾶς δξύτητος καὶ τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος. Οὕτω διὰ τὴν ἀντίδρασιν (6) ἔχομεν:

$$\frac{m_{\text{HAc}} m_{\text{OH}^-}}{m_{\text{Ac}^-}} \frac{\gamma_{\text{HAc}} \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{Ac}^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{HAc}}} \quad (12.9.14)$$

ὅπου  $K_{\text{HAc}}$  ἡ σταθερὰ δξύτητος τοῦ ὀξέος HAc (ἀντίδρασις 3).

Διὰ τὴν σταθερὰν δξύτητος τοῦ ὀξέος  $\text{H}_3\text{O}^+$  ἔχομεν, συμφώνως πρὸς τὴν ἀντίδρασιν (9):

$$K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{H}_3\text{O}^+}} \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \simeq m_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 55.5 \quad (12.9.15)$$

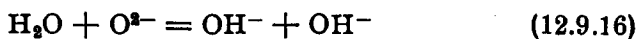
Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (15) προκύπτει ὅτι μόρια ἢ ἰόντα, τὰ ὁποῖα εἶναι πολὺ ἰσχυρότερα τοῦ ὀξέος  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ὡς π.χ. τὸ HCl, δὲν δύνανται νὰ ὑπάρχουν εἰς σημαντικὴν ποσότητα εἰς τὸ ὕδωρ.

Ὅμοιως βάσεις πολὺ ἰσχυρότεροι τῆς  $\text{OH}^-$  δὲν δύνανται νὰ ὑπάρξουν εἰς σημαντικὴν ποσότητα εἰς τὸ ὕδωρ, δεδομένου ὅτι θὰ ὑδρολύοντο πρὸς  $\text{OH}^-$  καὶ τὸ συζυγές των δξύ.

Παραδείγματα βάσεων ἰδιαίτερος ἰσχυρῶν, ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ



υπάρξουν εις τὸ ὕδωρ, εἶναι αἱ  $O^{2-}$  καὶ  $NH_2^-$ , ὑδρολυόμενα, ὡς π.χ. ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν, κατὰ τὴν ἀντίδρασιν :



Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ὅταν μία ἰσχυρῶς ἀλκαλικὴ οὐσία, ὡς τὸ  $NaOH$ , διαλύεται εἰς τὸ ὕδωρ, ἢ εἰς τὸ διάλυμα ὑπάρχουσα βάσις εἶναι τὸ  $OH^-$ , ἐσφαλμένως δὲ τὸ  $NaOH$  χαρακτηρίζεται ὡς βάσις.

Παρόμοιαι σχέσεις ὑφίστανται εἰς ἄλλους διαλύτες, οἱ ὅποιοι δύνανται ν' ἀντιδρῶν τόσον ὡς δεξιά ὅσον καὶ ὡς βάσεις (ὡς π.χ. ἀλκοόλη κλπ.).