

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIII

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

§ 13.1. Ἡλεκτρικῶς φορτισμένοι φάσεις

Εἰς τὸ προηγούμενον Κεφάλαιον ἐξητάσθησαν ὁμοιογενῆ συστήματα (διαλύματα) περιέχοντα μοριακὰ εἶδη, ἐκ τῶν ὁποίων μερικὰ τουλάχιστον ἦσαν φορτισμένα (ἰόντα). Αἱ φάσεις αὗται, μακροσκοπικῶς θεωρούμεναι, ἦσαν ἠλεκτρικῶς οὐδέτεραι. Ἐτέθη ἐπομένως ὁ περιορισμὸς τῆς ἠλεκτροουδετερότητος τῆς φάσεως ἐκφραζόμενος διὰ τῆς συνθήκης :

$$\sum_i v_i z_i = 0 \quad (13.1.1)$$

Εἰς τὸ παρὸν Κεφάλαιον ὁ περιορισμὸς τῆς ἠλεκτροουδετερότητος θὰ ἀρθῆ, θὰ ἐξετασθοῦν δὲ ἕτερογενῆ συστήματα ἀποτελούμενα ἐξ ἠλεκτρικῶς ἀγωγίμων φάσεων, μεταξὺ τῶν ὁποίων εἶναι δυνατὴ μεταφορὰ μεμονωμένου ἰόντος, καθιστῶσα οὕτω τὰς ἐν ἐπαφῇ φάσεις ἠλεκτρικῶς φορτισμένας. Τοιαῦτα συστήματα ὀνομάζονται *ἠλεκτροχημικὰ συστήματα*, χαρακτηριστικὸν δὲ τούτων παράδειγμα εἶναι τὰ γαλβανικὰ κύτταρα ἢ στοιχεῖα.

Ἡ μεταφορὰ φορτισμένων εἰδῶν (ἰόντων ἢ ἠλεκτρονίων), ἐκ μιᾶς φάσεως εἰς ἄλλην προκαλεῖ μεταβολὴν εἰς τὴν χημικὴν σύνθεσιν τῶν ἐν ἐπαφῇ φάσεων. Τὸ μέγεθος τῆς μεταβολῆς εἰς τὴν σύνθεσιν, τῆς προκαλουμένης ἐκ τῆς ἄρσεως τῆς ἠλεκτροουδετερότητος, εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῆ διὰ τοῦ ἐν τοῖς ἐπομένοις ἐκτιθεμένου ὑπολογισμοῦ.

Θεωρήσωμεν μίαν φάσιν περιβαλλομένην ἀπὸ κενόν, ἄρα ἠλεκτρικῶς μονωμένην. Ἐστω ὅτι ἡ φάσις, μὴ ὑποκειμένη εἰς τὸν περιορισμὸν τῆς ἠλεκτροουδετερότητος, περιέχει περίσσειαν n γραμμομορίων ἰοντικοῦ εἴδους ἀριθμοῦ φορτίου $+1$. Ἐὰν ἡ φάσις εἶναι ἀγώγιμος, τὸ πλεῖστον τοῦ φορτίου, ἂν ὄχι τὸ σύνολον, θὰ συσσωρευθῆ ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῆς φάσεως. Ὑποθέσωμεν, χάριν ἀπλότητος, ὅτι ἡ φάσις ἔχει σχῆμα σφαιρας ἀκτῖνος ἑνὸς ἑκατο-

στομέτρου. Τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν ψ τῆς σφαίρας εἰς κενὸν προσδιορίζεται ἔκ τῆς σχέσεως :

$$\psi = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (13.1.2)$$

εἰς τὴν ὁποίαν e τὸ ἐπὶ τῆς σφαίρας φορτίον, r ἡ ἀκτίς τῆς σφαίρας καὶ ϵ_0 ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ κενοῦ εἰς τὸ ὀρθολογισμένον σύστημα. Τὸ φορτίον e ἑνὸς πρωτονίου εἶναι :

$$e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} \quad (13.1.3)$$

Ἐπομένως τὸ ἀνὰ γραμμομόριον ἰοντικῶν εἰδῶν ἀριθμοῦ φορτίου $+1$ ἠλεκτρικὸν φορτίον, δηλαδὴ ἡ σταθερὰ *Faraday* \mathcal{F} , εἶναι :

$$\mathcal{F} = L_e = 0.96487 \times 10^5 \text{ C mole}^{-1} \quad (13.1.4)$$

ὅπου L ὁ ἀριθμὸς Avogadro. Ἐπίσης ἔχομεν $4\pi\epsilon_0 = 1.11 \times 10^{-10} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$. Ἀντικατάστασις τῶν ὡς ἄνω τιμῶν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (2) δίδει διὰ τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν ψ , δοθέντος ὅτι $e = nL_e$:

$$\psi = \frac{n 0.96487 \times 10^5}{1.11 \times 10^{-10} \times 10^{-2}} \text{ V} \simeq 0.86 \times 10^{17} n \text{ V} \quad (13.1.5)$$

Ὡς ἔκ τούτου, φάσις περιέχουσα περίσσειαν 10^{-10} γραμμομορίων ἰοντικῶν εἰδῶν ἀριθμοῦ φορτίου 1, ποσότητος μακροσκοπικῶς ἀνεπαισθήτου, μὴ δυναμένης νὰ προσδιορισθῇ διὰ χημικῶν μέσων, προκαλεῖ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν τῆς τάξεως τῶν 10^7 V , τιμῆς δηλαδὴ ὑψηλῆς καὶ δι'εἰδικευμένα ἐργαστήρια ὑψηλῶν τάσεων. Ἐὰν π.χ. δύο σφαίραι, ἐξ ἀκριβῶς ἑνὸς γραμμαρίου χαλκοῦ ἑκάστη, διαφέρουν εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν κατὰ 200 V , ἡ δὲ διαφορὰ θεωρηθῇ ὡς ὀφειλομένη εἰς περίσσειαν ἰόντων Cu^{2+} , ἀνάλογος ὑπολογισμὸς ἔκ τῆς ἐξισώσεως (5), δίδει περίσσειαν 3.5×10^{-16} γραμμομορίων ἢ 2×10^{-14} γραμμαρίων. Ἡ περίσσεια αὕτη εἶναι ἔντελῶς ἀμελητέα πέραν τοῦ ἠλεκτρικοῦ τῆς ἀποτελέσματος. Ἐπομένως δὲν ἐνδιαφέρει ἂν αὕτη ὀφείλεται εἰς περίσσειαν ἰόντων χαλκοῦ ἢ ἰσοδύναμον ἔλλειμμα ἠλεκτρονίων, ἢ εἰς ἕτερα ἰόντα ὑπὸ μορφὴν προσμίξεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην, ὡς καὶ εἰς ἀναλόγους, ὀμιλοῦμεν περὶ δύο φάσεων τοῦ αὐτοῦ χημικοῦ περιεχομένου, διαφορουσῶν ὁμως εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικόν.

§ 13.2. Συνθήκη ἠλεκτροχημικῆς ἰσορροπίας

Πρὸς ἐπέκτασιν τῆς θερμοδυναμικῆς θεωρίας καὶ ἐπὶ ἠλεκτροχημικῶν συστημάτων ἀπαιτεῖται διεύρυνσις τῆς θεμελιώδους ἐξισώσεως μιᾶς ἀνοικτῆς

φάσεως, εις τρόπον ὅστε νὰ περιλαμβάνη αὕτη καὶ τὴν περίπτωσιν ἠλεκτρικῶς φορτισμένων φάσεων.

Πρὸς τοῦτο θὰ θεωρήσωμεν τυπικῶς (ἂν καὶ ὡς θὰ δειχθῇ περαιτέρω εἷς τοιοῦτος διαχωρισμὸς εἶναι θερμοδυναμικῶς ἄνευ ἐννοίας, ὡς μὴ δυνάμενος νὰ διαπιστωθῇ πειραματικῶς) τὴν ἀπειροστήν μεταβολὴν dU τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας ἠλεκτροχημικῆς φάσεως διαχωριζομένην εἰς δύο τμήματα, ἦτοι :

$$d\bar{U} = dU + dU_e \quad (13.2.1)$$

ὅπου ὁ ὅρος dU_e ἀναφέρεται εἰς τὴν διαφορικὴν μεταβολὴν τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἐνεργείας τῆς φάσεως, λόγῳ μεταβολῆς τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου αὐτῆς. Ὁ ὅρος dU , ἀφορῶν εἰς μεταβολὴν συνήθους ἠλεκτρικῶς οὐδετέρας φάσεως, δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (7.1.21) :

$$dU = TdS - PdV + \sum_1^c \mu_i dn_i \quad (13.2.2)$$

Ὁ ὅρος dU_e , ὡς συνάρτησις τῆς διαφορικῆς μεταβολῆς τοῦ φορτίου, γράφεται :

$$dU_e = \psi de \quad (13.2.3)$$

ὅπου ψ τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν τῆς φάσεως. Τὸ ὀλικὸν φορτίον e μιᾶς φάσεως ἐκ c ἰοντικῶν εἰδῶν (περιλαμβανομένων καὶ ἠλεκτρονίων) δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$e = \mathcal{F} \sum_1^c z_i n_i \quad (13.2.4)$$

ὅπου \mathcal{F} ἡ σταθερὰ Faraday. Οὕτως ἡ ἐξίσωσις (3) γράφεται :

$$dU_e = \psi \mathcal{F} \sum_1^c z_i dn_i \quad (13.2.5)$$

Εἰσαγωγὴ τῶν ἐξισώσεων (2) καὶ (5) εἰς τὴν (1) δίδει :

$$d\bar{U} = TdS - PdV + \sum_1^c (\mu_i + z_i \mathcal{F} \psi) dn_i \quad (13.2.6)$$

$$\text{εἴτε:} \quad d\bar{U} = TdS - PdV + \sum_1^c \bar{\mu}_i dn_i \quad (13.2.7)$$

ὅπου ἐτέθη :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \psi \quad (13.2.8)$$

τὸ δὲ $\bar{\mu}_i$ ἀποτελεῖ τὸ ἠλεκτροχημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἰοντικοῦ εἴδους i (περιλαμβανομένου καὶ τοῦ ἠλεκτρονίου). Ὁ ὅρος αὐτὸς ὀφείλεται εἰς τὸν Guggenheim. Ἐκ τῆς ἐξίσωσως (7) προκύπτει ὅτι τὸ ἠλεκτροχημικὸν δυναμικὸν δύναται νὰ ἐκφρασθῇ, κατ' ἀνάλογον πρὸς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τρόπον, ὡς παράγωγος τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας \bar{U} τῆς φάσεως, ὡς πρὸς τὸν ἀριθμὸν γραμμομορίων n_i τοῦ ἰοντικοῦ εἴδους i , δηλαδή :

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial n_i} \right)_{s, v, n_j \neq n_i} = \bar{\mu}_i \quad (13.2.9)$$

Δι' ἠλεκτρικῶς οὐδέτερα μοριακὰ εἶδη, διὰ τὰ ὅποια ἰσχύει $z = 0$, ἔχομεν :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i \quad (13.2.10)$$

Ἐπίσης διὰ φάσεις ὑποκειμένης εἰς τὸν περιορισμὸν τῆς συνθήκης ἠλεκτροουδετερότητας (12.1.3), ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξίσωσως (8) :

$$\sum_1^c \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_1^c \nu_i \mu_i \quad (13.2.11)$$

Θεωρήσωμεν κλειστὸν ἑτερογενὲς σύστημα ἐκ c μοριακῶν εἰδῶν, μὴ ἀντιδρώντων χημικῶς, καὶ p φάσεων. Ὑποθέσωμεν ὅτι μία τουλάχιστον τῶν φάσεων εἶναι διάλυμα ἠλεκτρολύτου, εὐρισκομένη εἰς ἄμεσον ἐπαφήν μὲ μίαν τουλάχιστον ἠλεκτρικῶς ἀγώγιμον φάσιν. Αἱ φάσεις θεωροῦνται ἀνοικταί, εἰς τρόπον ὅστε νὰ ἐπιτρέπεται κατανομή μεταξὺ τούτων τῆς ἐντροπίας, τοῦ ὄγκου καὶ τοῦ ἀριθμοῦ γραμμομορίων τῶν c συστατικῶν. Βεβαίως δὲν τίθεται ὁ περιορισμὸς τῆς ἠλεκτροουδετερότητας τῶν φάσεων.

Ἡ συνθήκη ἰσορροπίας (7.2.5) διὰ τὸ σύστημα γράφεται εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν :

$$\sum_a^p dU^\gamma = 0 \quad (\gamma = \alpha, \dots, p) \quad (13.2.12)$$

ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας :

$$\sum_a^p dS^\gamma = 0, \quad \sum_a^p dV^\gamma = 0, \quad \sum_a^p dn_i^\gamma = 0 \quad (i = 1, \dots, c) \quad (13.2.13)$$

Εἰσάγοντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12) τὴν (7) καὶ χρησιμοποιοῦντες τὴν μέθοδον τῶν ἀπροσδιορίστων πολλαπλασιαστικῶν, ὡς αὕτη ἐφαρμοσθῆ εἰς τὴν ἀνάλογον περίπτωσιν τῆς παραγράφου (7.6), λαμβάνομεν ἐκ τῶν ἐξίσωσως (12-13) τὰς συνθήκας :

$$\left. \begin{aligned} P^{\alpha} &= P^{\beta} = \dots = P^{\rho} \\ T^{\alpha} &= T^{\beta} = \dots = T^{\rho} \\ \bar{\mu}_i^{\alpha} &= \bar{\mu}_i^{\beta} = \dots = \bar{\mu}_i^{\rho} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \end{aligned} \right\} \quad (13.2.14)$$

Ούτως εκ τῶν ἐξισώσεων (14) προκύπτει ὅτι εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ηλεκτροχημικοῦ ἑτερογενοῦς συστήματος, τὸ ηλεκτροχημικὸν δυναμικὸν $\bar{\mu}_i$ φορτισμένου εἴδους i πρέπει νὰ ἔχη τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς ἀπάσας τὰς φάσεις, εἰς τὰς ὁποίας εὐρίσκεται τὸ ἐν λόγω εἶδος.

Ἐφαρμόζοντες τὰς ἐξισώσεις (14) διὰ τὸ ηλεκτροχημικὸν δυναμικὸν εἰς δύο φάσεις α καὶ β τῆς αὐτῆς συνθέσεως, ἐπομένως διὰ $\bar{\mu}_i^{\alpha} = \bar{\mu}_i^{\beta}$, ἔχομεν λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἐξισώσεως (8):

$$\bar{\mu}_i^{\beta} - \bar{\mu}_i^{\alpha} = z_i \mathcal{F} (\psi^{\beta} - \psi^{\alpha}) \quad (13.2.15)$$

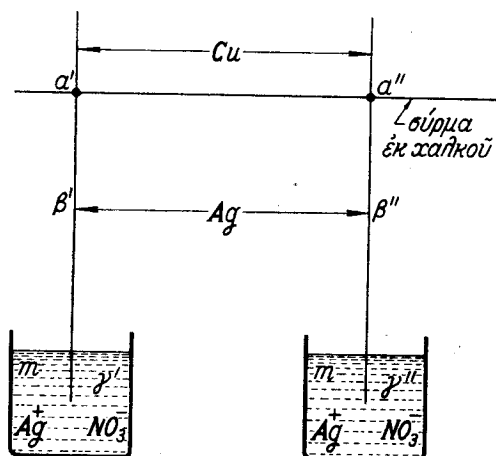
Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ὁ θερμοδυναμικὸς ὀρισμὸς τῆς διαφορᾶς ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ δύο φάσεων τῆς αὐτῆς χημικῆς συνθέσεως.

Ὁ τυπικὸς διαχωρισμὸς εἰς τὴν ἐξίσωσιν (8) τοῦ ηλεκτροχημικοῦ δυναμικοῦ εἰς χημικὸν καὶ ηλεκτρικὸν τμήμα, ἀπόρροια τοῦ ἀναλόγου διαχωρισμοῦ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1), εἶναι αὐθαίρετος καὶ χωρὶς φυσικὴν σημασίαν. Τὸ γεγονός τοῦτο ἐπεσήμανεν ἤδη τὸ ἔτος 1899 ὁ Gibbs, ὁ ὁποῖος, ἀναφερόμενος εἰς τὴν διαφορὰν ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ ηλεκτροδίου καὶ ηλεκτρολύτου, ἐχαρακτήρισεν αὐτὴν ὡς ποσότητα μὴ ὑποκειμένην εἰς φυσικὴν μέτρησιν. Μόνον ἡ διαφορὰ ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τεμαχίων τοῦ αὐτοῦ μετάλλου προσηρτημένων εἰς τὰ ηλεκτρόδια εἶναι ποσότης δυναμένη νὰ μετρηθῆ καὶ πράγματι μετρούμενη. Μετὰ μίαν τριακονταετίαν περίπου (1929) ὁ Guggenheim, ἐπανεξετάσας τὴν ἐν τῷ μεταξὺ ἀγνοηθεῖσαν διαπίστωσιν τοῦ Gibbs, ἔγραψεν:

«Ἡ διαφορὰ ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ δύο σημείων εἰς διάφορα μέσα οὐδέποτε δύναται νὰ μετρηθῆ καὶ δὲν ἔχει εἰσέτι ὀρισθῆ ἐπὶ τῇ βάσει φυσικῶν μεγεθῶν. Εἶναι ἐπομένως ἔννοια ἄνευ φυσικῆς σημασίας. Ἡ διαφορὰ ηλεκτροστατικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ δύο σημείων ὀρίζεται ὁμολογουμένως εἰς τὴν ηλεκτροστατικὴν, τὴν μαθηματικὴν θεωρίαν ἐνὸς ὑποθετικοῦ ηλεκτρικοῦ ρευστοῦ, τοῦ ὁποίου ἡ ἰσορροπία ἢ ἡ κίνησις καθορίζεται πλήρως ὑπὸ τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου. Ἡλεκτρισμὸς αὐτοῦ τοῦ εἴδους δὲν ὑπάρχει. Μόνον τὰ ηλεκτρόνια καὶ τὰ ἰόντα εἶναι φυσικαὶ ὀντότητες, διαφέρουν ὁμως βασικῶς τοῦ ὑποθετικοῦ ηλεκτρικοῦ ρευστοῦ κατὰ τὸ ὅτι ἡ ἰσορροπία των εἶναι φύσεως θερμοδυναμικῆς καὶ ὄχι ηλεκτροστατικῆς».

Αἱ διαπιστώσεις τῶν Gibbs καὶ Guggenheim καθίστανται σαφέστεραι διὰ τοῦ ἀκολούθου παραδείγματος.

Θεωρήσωμεν δύο σημεία α' και α'' κείμενα ἐπὶ χαλκίνου σύρματος πο-
τενσιομέτρου (σχ. 1), μεταξύ τῶν ὁποίων ὑπάρχει διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυνα-



Σχῆμα 13.2.1. Ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ
μεταξὺ δύο σημείων κειμένων εἰς διάφο-
ρα μέσα δὲν ὀρίζεται.

$\psi'' - \psi' = 2V$. Ἐν τούτοις ἡ διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν
συρμάτων α' και β' , ὡς και τῶν α'' και β'' δὲν ὀρίζεται. Τὰ σημεία α' , β'
και α'' , β'' εὐρίσκονται ἐν ἰσορροπία ὡς πρὸς τὰ ἠλεκτρόνια, τὸ φορτισμέ-
νον εἶδος τὸ δυνάμενον νὰ κατανεμηθῇ μεταξύ τῶν δύο φάσεων. Ἐπομένως
ἔχομεν :

$$\bar{\mu}_{e_1}^{\alpha'} = \bar{\mu}_{e_1}^{\beta'}, \quad \bar{\mu}_{e_1}^{\alpha''} = \bar{\mu}_{e_1}^{\beta''} \quad (13.2.16)$$

Ἡ κατάσταση ὀρίζεται πλήρως διὰ μιᾶς ἐκ τῶν ἐξισώσεων (16), ὁμοῦ με
τὴν προκύπτουσαν ἐξ ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (15), δηλαδὴ τῆς :

$$\bar{\mu}_{e_1}^{\alpha''} - \bar{\mu}_{e_1}^{\alpha'} = \bar{\mu}_{e_1}^{\beta''} - \bar{\mu}_{e_1}^{\beta'} = z \mathcal{F} (\psi'' - \psi') \quad (13.2.17)$$

ὅπου z ἀριθμὸς φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου (-1). Ἐν τούτοις οὐδὲν δύναται
νὰ προκύψῃ, ὡς πρὸς τὴν διαφορὰν ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξύ τῶν α' και
 β' ἢ τῶν α'' και β'' .

Ἐποθέσωμεν ἐν συνεχείᾳ, ὅτι τὰ δύο σύρματα ἀργύρου βυθίζονται ἀντι-
στοιχῶς εἰς δύο ἠλεκτρικῶς μονωμένα δοχεῖα γ' και γ'' περιέχοντα διά-
λυμα ἁλατος ἀργύρου τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως m . Μεταξὺ ἐκάστου τῶν
συρμάτων ἀργύρου και τοῦ ἐν ἐπαφῇ πρὸς αὐτὰ διαλύματος ἀποκαθίσταται
ἰσορροπία ὡς πρὸς τὰ Ag^+ . Ἐχομεν ἐπομένως τὰς ἐξισώσεις ἰσορροπίας :

$$\bar{\mu}'_{Ag+} = \bar{\mu}^{\beta'}_{Ag+}, \quad \bar{\mu}''_{Ag+} = \bar{\mu}^{\beta''}_{Ag+} \quad (13.2.18)$$

Συγγρόνως ισχύει ή ανάλογος τής (17) εξίσωσις :

$$\bar{\mu}''_{Ag+} - \bar{\mu}'_{Ag+} = \bar{\mu}^{\beta''}_{Ag+} - \bar{\mu}^{\beta'}_{Ag+} = z_{Ag+} \mathcal{F}(\psi'' - \psi') = 2\mathcal{F}V \quad (13.2.19)$$

Η διαφορά όμως ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ σύρματος άργύρου και διαλύματος δέν όρίζεται.

Εάν τά τεμάχια άργύρου άνασυνρθούν, ληφθῆ δέ πρόνοια ώστε τά διαλύματα νά μή έλλθουν εις έπαφήν πρός σωμα άγώγιμον ή φορτισμένον, ή εξίσωσις (19) θά εξακολουθήση ισχύουσα. Παύει βεβαίως ισχύουσα, έφ' όσον τοῦ ένός τών διαλυμάτων καθ' οίονδήποτε τρόπον διαταραχθῆ ή ηλεκτρική κατάστασις. Καθίσταται οὔτω σαφές, ότι τó ηλεκτροχημικόν δυναμικόν $\bar{\mu}_{Ag+}$ εις τó διάλυμα έξαρτάται όχι μόνον εκ τής συνθέσεως, αλλά και εκ τής συνήθως συμπτωματικῆς ηλεκτρικῆς καταστάσεως τοῦ διαλύματος.

Εάν ως άνιόντα εις τά διαλύματα είναι τά NO_3^- , τής αὔτης συνθέσεως εις άμφότερα, θά ισχύση δι' αυτά ή εξίσωσις :

$$\bar{\mu}''_{NO_3-} - \bar{\mu}'_{NO_3-} = z_{NO_3-} \mathcal{F}(\psi'' - \psi') = -2\mathcal{F}V \quad (13.2.20)$$

Δέν ύφίστανται βεβαίως εις τήν περίπτωσιν αὔτην άνάλογοι πρός τās (18) σχέσεις, δεδομένου ότι εις τās φάσεις β' και β' δέν παρίσταται NO_3^- .

Προσθέτοντες κατά μέλη τās εξισώσεις (19) και (20) λαμβάνομεν :

$$\mu'_{Ag+} + \mu'_{N_3O-} = \mu''_{Ag+} + \mu''_{NO_3-} \quad (13.2.21)$$

καθότι οί περιέχοντες τó ηλεκτρικόν δυναμικόν υροι άπαλείφονται. Τó τελευταίον τοῦτο ύποδηλοῖ ότι ή εξίσωσις (21) είναι ανεξάρτητος τής εις τά σημεία α' και α' ύπαρχούσης διαφοράς δυναμικού. Δυνάμεθα έπομένως νά όμιλώμεν περι χημικῶ μὲν δυναμικῶ προκειμένου περι άλατος, αλλά περι ηλεκτροχημικῶ τοιούτου προκειμένου περι ίόντος.

Ός γενικόν συμπέρασμα προκύπτει ότι ή διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων κειμένων εις διάφορα μέσα δέν όρίζεται και δέν μετρεῖται. Θα δείξωμεν κατωτέρω ότι εις μίαν ειδικήν περίπτωσιν ή διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού άν και δέν δύναται πειραματικῶς νά μετρηθῆ, δύναται έν τούτοις νά ύπολογισθῆ και έπομένως όρίζεται. Αν ή τιμή τοῦ χημικῶ δυναμικῶ εις τήν εξίσωσιν (8) δοθῆ ως συνάρτησις τής συγκεντρώσεως, λαμβάνεται ή εξίσωσις :

$$\bar{\mu}_i = z_i \mathcal{F} \psi + \mu_i^* + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (13.2.22)$$

όπου τó μ_i^* είναι ανεξάρτητον τής ηλεκτρικῆς καταστάσεως τής φάσεως.

Ἐφαρμόζοντας τὴν ἔξισωσιν (22) διὰ τὸ αὐτὸ συστατικὸν εἰς δύο φάσεις α καὶ β λαμβάνομεν, δι' ἀφαιρέσεως κατὰ μέλη :

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = z_i \mathcal{F}(\psi^\beta - \psi^\alpha) + \mu_i^{\beta*} - \mu_i^{\alpha*} + RT \ln \frac{m_i^\beta}{m_i^\alpha} + RT \ln \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \quad (13.2.23)$$

Εἰς περίπτωσιν βεβαίως, καθ' ἣν αἱ δύο φάσεις ἔχουν τὴν αὐτὴν σύνθεσιν, καὶ τὸν αὐτὸν διαλύτην δεδομένου ὅτι: $\mu_i^{\alpha*} = \mu_i^{\beta*}$, $m_i^\alpha = m_i^\beta$ καὶ $\gamma_i^\alpha = \gamma_i^\beta$, ἡ διαφορὰ $\psi^\beta - \psi^\alpha$ ὁρίζεται ἐκ τῆς διαφορᾶς $\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha$.

Ἐὰν οἱ διαλύται εἶναι διάφοροι, ἔχομεν $\mu_i^{\alpha*} \neq \mu_i^{\beta*}$ καὶ ἐπειδὴ δὲν εἶναι δυνατὴ διάκρισις μεταξὺ τῶν ὄρων $\mu_i^{\beta*} - \mu_i^{\alpha*}$ καὶ $\psi^\beta - \psi^\alpha$, ἡ τελευταία αὕτη διαφορὰ δυναμικοῦ δὲν δύναται νὰ ὀρισθῇ. Αἱ ἔξετασθεῖσαι περιπτώσεις ἀπλῶς ἐπικυρώνουν τὰ ἥδη λεχθέντα.

Ὡς ἐνδιάμεσον περίπτωσιν θὰ ἐξετάσωμεν ἐκείνην, κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ διαλύτης μὲν εἶναι ὁ αὐτὸς εἰς ἀμφοτέρας τὰς φάσεις, αἱ συγκεντρώσεις ὅμως διάφοροι ($m_i^\alpha \neq m_i^\beta$). Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔχομεν $\mu_i^{\alpha*} = \mu_i^{\beta*}$ καὶ οὕτως ἡ ἔξισωσις (23) γράφεται :

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = z_i \mathcal{F}(\psi^\beta - \psi^\alpha) + RT \ln \frac{m_i^\beta}{m_i^\alpha} + RT \ln \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \quad (13.2.24)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ διαφορὰ $\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha$ ὁρίζεται, αἱ δὲ συγκεντρώσεις m_i^α καὶ m_i^β δύναται νὰ μετρηθοῦν, τὸ πρόβλημα ἀνάγεται εἰς τὴν δυνατότητα ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος.

Ἐὰν τὰ διαλύματα εἶναι ἀρκούντως ἀραιά, ὥστε νὰ κεῖνται εἰς περιοχὴν εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἔξισωσις (12.7.28), ἢ ἡ δι' ἰόντα ἀντίστοιχος τῆς ἔξισώσεως (12.7.37), ἔχουν ἰσχύν, καὶ συνεπῶς οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος ὑπολογίζονται ἐξ αὐτῶν, ἡ διαφορὰ $\psi^\beta - \psi^\alpha$ ὁρίζεται πλήρως. Ἐὰν ἔστω καὶ τὸ ἐν τῶν διαλυμάτων ἔξη συγκεντρώσιν μεγαλύτεραν, ὥστε αὕτη νὰ κεῖται ἐκτὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῶν ἀναφερθεισῶν ἔξισώσεων, ὁ προηγηθεὶς ὑπολογισμὸς δὲν εἶναι ἐφικτὸς καὶ δεδομένου ὅτι οἱ συντελεσταὶ οὗτοι δὲν δύναται νὰ μετρηθοῦν πειραματικῶς, ἡ διαφορὰ $\psi^\beta - \psi^\alpha$ δὲν ὁρίζεται.

§ 13.3. Ἴσορροπία μεμβρανῶν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν

Ἐποθέσωμεν ὅτι δύο διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν, εἰς τὸν αὐτὸν διαλύτην, χωρίζονται, διὰ σταθερῶν καὶ ἡμιπερατῶν εἰς μερικὰ μόνον ἐκ τῶν ἰοντικῶν εἰδῶν διαχωρισμάτων, εἰς δύο φάσεις α καὶ β (π.χ. εἰς τὴν μίαν φάσιν εὐρίσκου-

ται πολυηλεκτρολύτης, τοῦ ὁποίου τὸ ἀνιὸν δὲν διέρχεται διὰ τῆς μεμβράνης).

Εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, συμφώνως πρὸς τὰς ἐξισώσεις (13.2.14), ἔχομεν :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (13.3.1)$$

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \bar{\mu}_i^{\beta} \quad (13.3.2)$$

ὅπου $\bar{\mu}_i$ τὸ ηλεκτροχημικὸν δυναμικὸν τῶν διὰ τῆς μεμβράνης διερχομένων εἰδῶν. Ἐὰν εἶναι δυνατὴ ἢ ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξίς διαφορᾶς πίεσεως μεταξὺ τῶν φάσεων α καὶ β, τοῦτο θὰ ἐξαρτηθῆ ἀπλῶς ἀπὸ τήν, ὑπὸ τὰς ὑπαρχούσας συνθήκας, δυνατότητα ἰκανοποιήσεως τῆς συνθήκης (2).

Θὰ διακρίνωμεν δύο περιπτώσεις ἰσορροπίας μεμβρανῶν: α) τὴν *μὴ ὠσμωτικὴν*, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ διαλύτης δὲν διέρχεται διὰ τῆς μεμβράνης, καὶ β) τὴν *ὠσμωτικὴν ἰσορροπίαν ἢ ἰσορροπίαν Donnan*, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ διαλύτης διέρχεται διὰ τῆς μεμβράνης.

α) Μὴ ὠσμωτικὴ ἰσορροπία μεμβρανῶν. Δεδομένου ὅτι ἐξ ὑποθέσεως ὁ διαλύτης δὲν διέρχεται διὰ τῆς μεμβράνης, δὲν εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξίς διαφορᾶς πίεσεως διὰ τὴν ἰκανοποίησιν τῆς συνθήκης (2). Εἰς τὴν περιπτώσιν αὐτὴν ἡ (2) γράφεται :

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \bar{\mu}_i^{\beta} \quad (i = 2, \dots, c) \quad P, T = \text{σταθ.} \quad (13.3.3)$$

ὅπου $\bar{\mu}_i$ τὸ ηλεκτροχημικὸν δυναμικὸν ἐκάστου τῶν διερχομένων ἰόντων. Ἐστὼ ὅτι τὸ μόνον διερχόμενον ἰὸν εἶναι τὸ Ag^+ . Τότε ἡ ἐξίσωσις (3) γράφεται :

$$\bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\alpha} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\beta} \quad (13.3.4)$$

Ἐὰν εἰς ἐκάστην τῶν φάσεων βυθίσωμεν ἀνὰ ἓν σύρμα ἀργύρου, δεδομένου ὅτι ἕκαστον τῶν συρμάτων θὰ ἀποκαταστήσῃ ἰσορροπίαν ὡς πρὸς τὰ ἰόντα ἀργύρου τοῦ διαλύματος εἰς τὸ ὁποῖον ἔχει βυθισθῆ, τὸ ηλεκτροχημικὸν δυναμικὸν τῶν συρμάτων, λόγῳ τῆς ἐξισώσεως (4), θὰ λάβῃ τὴν αὐτὴν τιμὴν. Ἐπειδὴ δὲ πρόκειται περὶ φάσεων τῆς αὐτῆς συνθέσεως, ἡ διαφορὰ ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν συρμάτων θὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδέν, ὡς τοῦτο προκύπτει ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13.2.15) καὶ ὡς πειραματικῶς δύναται νὰ ἐπαληθευθῆ. Ὡς πρὸς τὴν διαφορὰν τοῦ ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν δύο διαλυμάτων, διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (13.2.22) καὶ (4), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν, καθόσον $z_{\text{Ag}^+} = 1$, ὁ δὲ διαλύτης εἰς ἀμφοτέρω τὰ διαλύματα εἶναι ὁ αὐτός :

$$\mathcal{F}(\psi^{\beta} - \psi^{\alpha}) + RT \ln \frac{m_{\text{Ag}^+}^{\beta}}{m_{\text{Ag}^+}^{\alpha}} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Ag}^+}^{\beta}}{\gamma_{\text{Ag}^+}^{\alpha}} = 0 \quad (13.3.5)$$

Οὕτως ὁ προσδιορισμὸς τῆς διαφορᾶς ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ ἀνάγεται εἰς τὴν δυνατότητα προσδιορισμοῦ τῶν τιμῶν γ_{Ag+} . Ἰσχύουν ἄρα καὶ ἐνταῦθα τὰ λεχθέντα κατὰ τὴν διερεύνησιν τῆς ἑξισώσεως (13.2.24).

Ἐὰν ἀμφότερα τὰ ἰόντα ἠλεκτρολύτου, ἀποτελουμένου ἐκ ν_+ κατιόντων ἀριθμοῦ φορτίου z_+ καὶ ν_- ἀνιόντων φορτίου z_- , διέρχωνται διὰ τῆς μεμβράνης, διὰ προσθέσεως τῶν δι' ἕκαστον τῶν ἰόντων ἐξ ἐφαρμογῆς τῆς ἑξισώσεως (5) προκυπτουσῶν ἑξισώσεων, λαμβάνομεν :

$$(m_+^a)^{\nu_+} + (m_-^a)^{\nu_-} - (\gamma_{\pm}^a)^{\nu_+ + \nu_-} = (m_+^b)^{\nu_+} + (m_-^b)^{\nu_-} - (\gamma_{\pm}^b)^{\nu_+ + \nu_-} \quad (13.3.6)$$

Ἡ ἑξίσωσις (6) δεικνύει ὅτι, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν μὴ περατότητος τῆς μεμβράνης ὑπὸ τοῦ διαλύτου, ἡ ἀποκατάστασις ἰσορροπίας εἶναι δυνατή, παρὰ τὸ γεγονός ὅτι αἱ πιέσεις ἐπὶ τῶν φάσεων α καὶ β εἶναι ἴσαι. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὀμιλοῦμεν περὶ μὴ ὠσμωτικῆς ἰσορροπίας μεμβρανῶν. Δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν ἑξίσωσιν (6) πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ μέσου συντελεστοῦ ἐνεργότητος εἰς τὴν μίαν τῶν φάσεων, ἐὰν ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος εἰς τὴν ἑτέραν φάσιν εἶναι γνωστός, μετρηθῶν δὲ αἱ συγκεντρώσεις εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας.

Τὸ ἀπλούστερον καὶ σημαντικώτερον παράδειγμα μὴ ὠσμωτικῆς ἰσορροπίας εἶναι δύο ἐν ἐπαφῇ φάσεων μὲ ἐν κοινὸν ἰόν. Ἡ ἐπιφάνεια διαχωρισμοῦ τῶν δύο φάσεων ὑποκαθιστᾶ, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, τὴν ἡμιπερατὴν μεμβράνην, ὡς ἐπιτρέπουσα τὴν δίοδον μόνον τοῦ κοινοῦ ἰόντος. Ἡ ἰσορροπία αὕτη καλεῖται καὶ ἰσορροπία ἐπαφῆς. Π. χ. μεταξὺ δύο τεμαχίων μετάλλων ἐν ἐπαφῇ ἀποκαθίσταται ἰσορροπία ἐπαφῆς ὡς πρὸς τὰ ἠλεκτρόνια, ὅχι ὅμως ὡς πρὸς τὰ ἰόντα τῶν μετάλλων. Οὕτω μεταξὺ δύο μετάλλων M_1 καὶ M_2 ἡ ἰσορροπία ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως :

$$\bar{\mu}_{el}^{M_1} = \bar{\mu}_{el}^{M_2} \quad (13.3.7)$$

Ἀνάλογος εἶναι ἡ περίπτωσις ἰσορροπίας μεταξὺ μιᾶς μεταλλικῆς φάσεως καὶ διαλύματος περιέχοντος ἰόντα τοῦ μετάλλου. Οὕτω μεταξὺ τεμαχίου χαλκοῦ, εὐρισκομένου ἐν ἐπαφῇ πρὸς διάλυμα περιέχον ἰόντα χαλκοῦ, ἡ ἰσορροπία ἐπαφῆς περιγράφεται πλήρως ὑπὸ τῆς ἑξισώσεως :

$$\bar{\mu}_{Cu^{2+}}^M = \bar{\mu}_{Cu^{2+}}^A \quad (13.3.8)$$

ὅπου $\bar{\mu}_{Cu^{2+}}^M$ τὸ ἠλεκτροχημικὸν δυναμικὸν τῶν ἰόντων χαλκοῦ εἰς τὴν μεταλλικὴν φάσιν καὶ $\bar{\mu}_{Cu^{2+}}^A$ εἰς τὸ διάλυμα. Πάντως εἰς οὐδεμίαν τῶν περιπτώσεων αὐτῶν ἡ διαφορὰ τοῦ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ ὀρίζεται θερμοδυναμικῶς.

β) Ὄσμωτικὴ ἰσορροπία μεμβρανῶν. Εἰς τὸ προηγουμένως ἑξετασθὲν σύστημα θὰ θεωρήσωμεν τὴν μεμβράνην περατὴν καὶ ὡς πρὸς τὸν διαλύτην.

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ ἰσχύσουν, διὰ τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, αἱ ἐξισώσεις :

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta} \quad (13.3.9)$$

$$\bar{\mu}_i^{\alpha} = \bar{\mu}_i^{\beta} \quad (i = 2, \dots, c) \quad (13.3.10)$$

ἐκ τῶν ὁποίων ἡ πρώτη ἀναφέρεται εἰς τὸν διαλύτην, ἡ δὲ δευτέρα εἰς ἕκαστον τῶν διὰ τῆς μεμβράνης διερχομένων ἰόντων.

Γενικῶς εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας πρέπει νὰ ἰσχύη :

$$P^{\alpha} \neq P^{\beta} \quad (13.3.11)$$

Τοῦτο δύναται νὰ ἐρμηνευθῆ ὡς ἀκολούθως: Ὑποθέσωμεν ὅτι ἀρχικῶς ἡ φάσις α ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸν καθαρὸν διαλύτην, ἡ δὲ φάσις β περιέχει ἰόντα, τινὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ διέλθουν διὰ τῆς μεμβράνης. Τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ διαλύτου εἰς τὴν φάσιν α (καθαρὸς διαλύτης) εἶναι ἀρχικῶς μεγαλύτερον τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ εἰς τὴν φάσιν β. Ἡ συνθήκη (9) διὰ τὸν διαλύτην δύναται νὰ ἰκανοποιηθῆ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν κατὰ δύο τρόπους: πρῶτον δι' αὐξήσεως τῆς πίεσεως ἐπὶ τοῦ διαλύματος, συμφώνως πρὸς τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὴν παράγραφον (10.23), καὶ δεύτερον διὰ μεταφορᾶς τῶν διερχομένων διὰ τῆς μεμβράνης ἰόντων ἐκ τῆς φάσεως β εἰς τὴν φάσιν α. Ἡ μεταφορὰ ἰόντων ὀδηγεῖ εἰς μείωσιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύτου εἰς τὴν φάσιν α, ἄρα καὶ εἰς μείωσιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ διαλύτου, συμφώνως πρὸς τὴν συνθήκην εὐσταθείας (7.6.32). Ἐὰν ἡ συγκέντρωσις τῶν δυναμένων νὰ διέλθουν τὴν μεμβράνην ἰόντων εἶναι μικρά, ἀντιθέτως δὲ τῶν μὴ διερχομένων μεγάλη, ἡ ἐκ τῆς μεταφορᾶς ἰόντων προκαλουμένη μείωσις τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ διαλύτου εἰς τὴν φάσιν α θὰ εἶναι προφανῶς μικρά, μὴ ἐπαρκούσα νὰ ἰκανοποιήσῃ τὴν συνθήκην (9). Ἐπομένως εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, διὰ τὴν πλήρωσιν τῆς συνθήκης (9), ἀπαιτεῖται συγχρόνως καὶ αὐξήσις τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς φάσεως β. Ἡ κατὰ τὸν τρόπον αὐτὸν ἐπιτυγχανομένη ἰσορροπία καλεῖται *ὠσμωτικὴ ἰσορροπία μεμβρανῶν*.

Διὰ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ τοῦ διαλύτου ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἐν διαλύσει εἰδῶν, ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (10.8.10) :

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) - RT\phi \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i \quad (13.3.12)$$

ὅπου $\mu_1^0(P, T)$ τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ καθαρῶν διαλύτου καὶ ϕ ὁ ὠσμωτικὸς συντελεστής. Τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐφ' ὄλων τῶν διερχομένων διὰ τῆς μεμβράνης ἰόντων.

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (9.7.11), θεωρουμένου τοῦ διαλύτου ὡς ἀσυμπιέστου, ἔχομεν :

$$\mu_1^0(P, T) = \mu_1^+(0, T) + P v_1^0 \quad (13.3.13)$$

Εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (13) εἰς τὴν (12), δίδει διὰ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ χημικοῦ δυναμικοῦ ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν καὶ πίεσιν, τὴν ἐξίσωσιν :

$$\mu_1 = \mu_1^+(0, T) + P v_1^0 - RT \phi \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i \quad (13.3.14)$$

Ὅμοίως ἡ εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (9.7.11) εἰς τὴν (13.2.22) δίδει διὰ τὸ ἰόν i :

$$\mu_i = \mu_i^*(0, T) + P v_i + z_i \mathcal{F} \psi + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (13.3.15)$$

Ἐκ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (9) καὶ (14) λαμβάνομεν διὰ τὴν διαφορὰν $P^\beta - P^\alpha = \Pi$ τὴν σχέσιν :

$$\Pi = \frac{RT M_1}{v_1^0 1000} (\phi^\beta \sum_i m_i^\beta - \phi^\alpha \sum_i m_i^\alpha) \quad (13.3.16)$$

Ἐκ δὲ τοῦ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων (10) καὶ (15) τὴν :

$$-\Pi = \frac{RT}{v_i} \ln \frac{m_i^\beta \gamma_i^\beta}{m_i^\alpha \gamma_i^\alpha} + \frac{z_i \mathcal{F}}{v_i} (\psi^\beta - \psi^\alpha) \quad (13.3.17)$$

Ἀπαλείφοντες τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν Π μεταξὺ τῶν ἐξισώσεων (16) καὶ (17) λαμβάνομεν :

$$\ln \frac{m_i^\beta \gamma_i^\beta}{m_i^\alpha \gamma_i^\alpha} + \frac{z_i \mathcal{F}}{RT} (\psi^\beta - \psi^\alpha) = \frac{M_1}{1000} \frac{v_i}{v_1^0} (\phi^\alpha \sum_i m_i^\alpha - \phi^\beta \sum_i m_i^\beta) \quad (13.3.18)$$

Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις ἔχει φυσικὴν σημασίαν εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ διαλύματα εἶναι ἐπαρκῶς ἀραιά, ὥστε νὰ εἶναι δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος τοῦ ἰόντος i ἐκ τοῦ ὀριακοῦ νόμου τῶν Debye-Hückel (12.7.28). Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ μόνον θὰ ἦτο δυνατὸς ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ $\psi^\beta - \psi^\alpha$, δεδομένου ὅτι αἱ ὑπόλοιποι εἰς τὴν ἐξίσωσιν (18) ποσότητες εἶναι πειραματικῶς μετρήσιμοι.

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ διερχόμενα τὴν μεμβράνην

Ίόντα ἀποτελοῦν συνδυασμὸν πληροῦντα τὴν συνθήκηην ἠλεκτροουδετερότητος (12.2.2), ὁ ὅρος τῆς ἐξίσωσως (18), ὁ περιέχων τὴν διαφορὰν $\psi^\beta - \psi^\alpha$, ἀπαλείφεται. Οὕτως, ἐὰν ὁ διερχόμενος ἠλεκτρολύτης ἀποτελεῖται ἀπὸ ν_+ κατιόντα καὶ ν_- ἀνιόντα, ἔχομεν ἀντὶ τῆς (10) τὴν ἐξίσωσιν :

$$\nu_+ \mu_+^\alpha + \nu_- \mu_-^\alpha = \nu_+ \mu_+^\beta + \nu_- \mu_-^\beta \quad (13.3.19)$$

Λαμβάνομεν συνεπῶς, ἀντὶ τῆς (17), τὴν ἐξίσωσιν :

$$-\Pi = \frac{RT}{\nu_+ \nu_+ + \nu_- \nu_-} \ln \frac{(m_+^\beta)^\nu + (m_-^\beta)^\nu - (\gamma_+^\beta)^\nu + +^\nu -}{(m_+^\alpha)^\nu + (m_-^\alpha)^\nu - (\gamma_+^\alpha)^\nu + +^\nu -} \quad (13.3.20)$$

ἢ ὁποία συνδυαζομένη πρὸς τὴν (16) δίδει, ἀντὶ τῆς (18), τὴν ἐξίσωσιν :

$$\begin{aligned} & \frac{(m_+^\beta)^\nu + (m_-^\beta)^\nu - (\gamma_+^\beta)^\nu + +^\nu -}{(m_+^\alpha)^\nu + (m_-^\alpha)^\nu - (\gamma_+^\alpha)^\nu + +^\nu -} \\ & = \exp \left[\frac{M_1}{1000} \frac{(\nu_+ \nu_+ + \nu_- \nu_-)}{\nu_1^0} (\phi^\alpha \sum_i m_i^\alpha - \phi^\beta \sum_i m_i^\beta) \right] \quad (13.3.21) \end{aligned}$$

Διὰ πολὺ ἀραιὰ διαλύματα ἔχομεν $\sum m_i \ll 1$, ὥστε ἡ δεξιὰ πλευρὰ τῆς ἐξίσωσως (21) δύναται νὰ τεθῆ ἴση πρὸς τὴν μονάδα. Οὕτως ἔχομεν :

$$(m_+^\beta)^\nu + (m_-^\beta)^\nu - (\gamma_+^\beta)^\nu + +^\nu - = (m_+^\alpha)^\nu + (m_-^\alpha)^\nu - (\gamma_+^\alpha)^\nu + +^\nu - \quad (13.3.22)$$

δηλαδὴ τὴν ἐξίσωσιν (6), ἰσχύουσαν διὰ μὴ ὠσμωτικὴν ἰσορροπίαν. Τοῦτο ἐρμηνεύεται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι, ἐφ' ὅσον εἰς τὴν φάσιν β' ὄχι μόνον τὰ διερχόμενα ἰόντα ἀλλὰ καὶ τὰ μὴ διερχόμενα εὗρισκονται εἰς πολὺ μικρὰν συγκέντρωσιν, ἢ συνθήκη (9) ἱκανοποιεῖται ἐκ τῆς μειώσεως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύτου εἰς τὴν φάσιν α, λόγω μεταφορᾶς εἰς αὐτὴν τῶν διὰ τῆς μεμβράνης διερχομένων ἰόντων, χωρὶς ν' ἀπαιτηθῆ αὐξήσις τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς φάσεως β. Οὕτως ἡ ἰσορροπία καθίσταται μὴ ὠσμωτικὴ.

Ἡ ὠσμωτικὴ ἰσορροπία μεμβρανῶν, ὡς μελετηθεῖσα τὸ πρῶτον ὑπὸ τοῦ Donnan, καλεῖται καὶ ἰσορροπία Donnan.

§ 13.4. Συνθήκαι ἰσορροπίας γαλβανικῶν κυττάρων

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἐξητάσθησαν αἱ συνθήκαι ἰσορροπίας ἀπλῶν ἠλεκτροχημικῶν διφασικῶν συστημάτων, ὡς πρὸς τὰ ἰοντικὰ ἐκεῖνα εἶδη τὰ ὁποῖα ἠδύναντο νὰ κατανεμηθοῦν μεταξὺ τῶν δύο ἐν ἐπαφῇ φάσεων.

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον θὰ ἐξετασθοῦν περισσότερον σύνθετα, ἀλλὰ καὶ περισσότερον ἐνδιαφέροντα ἠλεκτροχημικά συστήματα, τὰ γαλβανικά κύτταρα ἢ στοιχεῖα. Εἶναι δὲ ταῦτα κλειστά ἑτερογενῆ συστήματα χαρακτηριζόμενα διὰ τῶν ἀκολουθῶν ἰδιοτήτων :

α) Ὅλοι αἱ φάσεις τούτων εἶναι ἠλεκτρικοὶ ἀγωγοί.

β) Ἐὰν αἱ φάσεις τοῦ συστήματος ἀριθμηθοῦν ἀπὸ 1 ἕως p , αἱ φάσεις 2 ἕως $p - 1$ εὐρίσκονται ἐν ἐπαφῇ μὲ δύο ἑτέρας φάσεις, π.χ. ἡ φάσις 3 μὲ τὴν 2 καὶ 4. Ἡ φάσις 1 εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μὲ τὴν φάσιν 2 μόνον, ἢ δὲ φάσις p μὲ τὴν φάσιν $p - 1$.

γ) Αἱ ἀκραῖαι φάσεις, 1 καὶ p , ἀποτελοῦνται ἐκ τοῦ αὐτοῦ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ.

δ) Μία τουλάχιστον ἐκ τῶν φάσεων 2, . . . , $(p - 1)$ εἶναι ἰοντικὸς ἀγωγός, π.χ. διάλυμα ἠλεκτρολυτῶν.

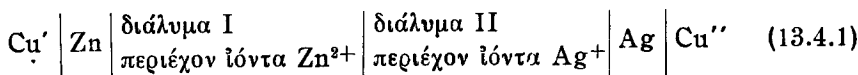
ε) Ἐκάστη τῶν φάσεων περιέχει ἐν τουλάχιστον ἰοντικὸν εἶδος (ἰὸν ἢ ἠλεκτρόνιον), τὸ ὁποῖον δύναται νὰ διέλθῃ διὰ τῆς ἐπιφανείας διαχωρισμοῦ δύο φάσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται νὰ κατανεμηθῇ μεταξὺ αὐτῶν.

Τὸ ἐν λόγῳ ἠλεκτροχημικὸν σύστημα ἀποτελεῖ ἐν τῷ συνόλῳ ἠλεκτρικὸν ἀγωγόν, ὁ ὁποῖος, ἐὰν αἱ δύο ἀκραῖαι φάσεις ἔλθουν εἰς ἐπαφήν, διαφρέεται ἀπὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Δεδομένου ὅτι τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα εἰς ὠρισμένας τῶν φάσεων διέρχεται διὰ τῶν ἰόντων (εἰς τὰς ἰοντικὰς φάσεις τοῦ συστήματος) εἰς ἄλλας δὲ διὰ τῶν ἠλεκτρονίων (μεταλλικὰς φάσεις), ἡ λειτουργία τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν ἐξέλιξιν μιᾶς ἢ περισσότερων χημικῶν ἀντιδράσεων εἰς τὸ σύστημα.

Θὰ ἐξετάσωμεν ἀρχικῶς ὑπὸ μορφήν ἀπλῶν παραδειγμάτων, τὴν συνθήκην ἰσορροπίας τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου, ἀναλύοντες αὐτὴν εἰς τὰς ἐπὶ μέρους (τοπικὰς) ἠλεκτροχημικὰς συνθήκας ἰσορροπίας ἐντὸς ἐκάστης τῶν φάσεων καὶ τὰς ἠλεκτροχημικὰς συνθήκας ἰσορροπιῶν ἐπαφῆς μεταξὺ δύο φάσεων. Ἀκολουθῶς ἡ συνθήκη ἰσορροπίας κυττάρου θὰ συνδεθῇ, κατὰ τρόπον γενικόν, πρὸς τὴν συνθήκην ἰσορροπίας τῆς ἐν τῷ κυττάρῳ λαμβανούσης χώραν χημικῆς ἀντιδράσεως.

Συμβολικῶς ἀπεικονίζομεν τὸ γαλβανικὸν κύτταρον γράφοντες ἐν σειρᾷ τὰς φάσεις, ἐκ τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται τοῦτο καὶ χαρακτηρίζοντες διὰ καθέτων γραμμῶν τὰς μεταξὺ τῶν φάσεων ἐπιφανείας ἐπαφῆς. Θὰ συμβολίσωμεν τὰς δύο ἀκραίας ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου φάσεις διὰ τῶν συμβόλων (') καὶ (") καὶ μάλιστα ὡς (') τὴν ἀριστερὰ ἀκραίαν φάσιν.

Οὕτως ἡ ἀπεικόνισις :



ὑποδηλοῖ ὅτι ἡ ἀκραία ἐκ χαλκοῦ φάσις εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ πρὸς φάσιν ἐκ

ψευδαργύρου ή όποία βυθίζεται έν μέρει εις διάλυμα περιέχον ίόντα ψευδαργύρου. Τό τελευταίον τούτο διάλυμα εύρίσκεται έν έπαφή προς έτερον διάλυμα περιέχον ίόντα άργύρου, εις τό όποϊον βυθίζεται έν μέρει μεταλλικός άργυρος εύρισκόμενος έν έπαφή με την άκραιάν προς τά δεξιά φάσιν άποτελουμένην εκ χαλκού, δηλαδή τοϋ αϋτοϋ μετάλλου με την άκραιάν προς τά άριστερά φάσιν. Αί δύο μεταλλικαί φάσεις αί εύρισκόμεναι εις έπαφήν προς τά αντίστοιχα διαλύματα τών ίόντων των ονομάζονται *ήλεκτροόδια* τοϋ κυττάρου. Εις την προκειμένην περίπτωσιν ό ψευδάργυρος και ό άργυρος άποτελοϋν τά ήλεκτροόδια τοϋ γαλβανικοϋ κυττάρου. Τό γαλβανικόν κύτταρον (1) άποτελείται από έξ φάσεις, τας όποιας συμβολίζομεν κατά σειράν, έξ άριστερών προς τά δεξιά, ως ('), Zn, I, II, Ag, (").

Δεχόμενοι ότι ύφίσταται ίσορροπία μεταξύ τών ατόμων, τών μεταλλικών ίόντων και τών ήλεκτρονίων εις τας μεταλλικάς φάσεις, έχομεν τας συνθήκας τας έκφραζόμενας δια τών εξισώσεων :

$$\frac{1}{2} \mu'_{\text{Cu}^{2+}} + \mu'_{\text{e}^{-}} = \frac{1}{2} \mu''_{\text{Cu}^{2+}} + \mu''_{\text{e}^{-}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} \quad (13.4.2)$$

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}} + \mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Zn}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} \quad (13.4.3)$$

$$\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} \quad (13.4.4)$$

(Ο άνω δείκτης αναφέρεται εις την φάσιν, ό δέ κάτω δείκτης εις τό μοριακόν είδος. Δια τά φορτισμένα είδη αναγράφεται τό ήλεκτροχημικόν δυναμικόν, δια δέ τά ουδέτερα τό χημικόν δυναμικόν).

Αί συνθήκαι ίσορροπιών έπαφής (εξισώσεις 13.2.14) είναι :

$$\mu'_{\text{e}^{-}} = \mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Zn}} \quad (13.4.5)$$

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{I}} \quad (13.4.6)$$

$$\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\text{II}} = \mu_{\text{Ag}^{+}}^{\text{Ag}} \quad (13.4.7)$$

$$\mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Ag}} = \mu''_{\text{e}^{-}} \quad (13.4.8)$$

Εκ τών εξισώσεων (5) και (8) προκύπτει ή εξίσωσις :

$$\mu''_{\text{e}^{-}} - \mu'_{\text{e}^{-}} = \mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{e}^{-}}^{\text{Zn}} \quad (13.4.9)$$

ή όποία δια χρησιμοποίησεως τών εξισώσεων (3) και (4) γράφεται :

$$\bar{\mu}''_{\text{el}^-} - \bar{\mu}'_{\text{el}^-} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}^+} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}} \quad (13.4.10)$$

Τέλος δι' εισαγωγῆς εἰς τὴν (10) τῶν ἐξισώσεων (6) καὶ (7) λαμβάνομεν :

$$\bar{\mu}''_{\text{el}^-} - \bar{\mu}'_{\text{el}^-} = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{I}} \quad (13.4.11)$$

Δοθέντος ὅτι αἱ δύο ἀκραῖαι φάσεις τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου εἶναι φάσεις τῆς αὐτῆς συνθέσεως (ἐκ χαλκοῦ), ἔχουσαι ἄρα τὴν αὐτὴν τιμὴν χημικοῦ δυναμικοῦ, ἔχομεν δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως (13.2.15) :

$$\bar{\mu}''_{\text{el}^-} - \bar{\mu}'_{\text{el}^-} = -\mathcal{F}(\psi'' - \psi') \quad (13.4.12)$$

ὅπου $\psi'' - \psi'$ εἶναι ἡ διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν ἐκ χαλκοῦ ἀκραίων φάσεων ($z_{\text{el}^-} = -1$). Εἶναι προφανὲς ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5) καὶ (8) ὅτι ἡ διαφορὰ $\psi'' - \psi'$ εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς φύσεως τῶν ἀκραίων φάσεων, ἐφ' ὅσον βεβαίως αὐταὶ εἶναι τῆς αὐτῆς συνθέσεως. Ἄρα ἡ τιμὴ $\psi'' - \psi'$ καθορίζεται ἐκ τῆς φύσεως τῶν δύο ἠλεκτροδίων (Ag καὶ Zn) καὶ τῶν δύο διαλυμάτων (ἐξίσωσις 11).

Ἡ διαφορὰ ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ $\psi'' - \psi'$ ὀνομάζεται *ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις* (HEΔ) τοῦ στοιχείου καὶ συμβολίζεται ὡς E. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα ν' ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἐξίσωσιν (12) διὰ τῆς :

$$\bar{\mu}''_{\text{el}^-} - \bar{\mu}'_{\text{el}^-} = -\mathcal{F} E \quad (13.4.13)$$

καὶ νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (11) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$-\mathcal{F} E = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{I}} \quad (13.4.14)$$

Ὑποθέσωμεν ὅτι ἐν τουλάχιστον τῶν ἀνιόντων ἀμφοτέρων τῶν διαλυμάτων εἶναι τὸ νιτρικόν, NO_3^- . Ὡς ἐκ τούτου θὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις :

$$\frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{I}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{\text{NO}_3^-}^{\text{I}} \quad (13.4.15)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{II}} = \mu_{\text{AgNO}_3}^{\text{II}} - \bar{\mu}_{\text{NO}_3^-}^{\text{II}} \quad (13.4.16)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὰς ἐξισώσεις (15) καὶ (16) γράφομεν τὴν (14) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} E = & \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}^{\text{I}} + \text{RTln } m_{\text{NO}_3}^{\text{I}} - \right] \\ & + \left[\bar{\mu}_{\text{NO}_3}^{\text{I}} - \bar{\mu}_{\text{NO}_3}^{\text{II}} + \text{RTln} (m_{\text{NO}_3}^{\text{II}} / m_{\text{NO}_3}^{\text{I}}) \right] \\ & - \left[\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{AgNO}_3}^{\text{II}} + \text{RTln } m_{\text{NO}_3}^{\text{II}} - \right] \end{aligned} \quad (13.4.17)$$

Ἐκ τῶν τριῶν ἄθροισμάτων τῆς ἐξίσωσης (17) τὸ μὲν πρῶτον ἀναφέρεται εἰς τὸ ἠλεκτροδίου τοῦ ψευδαργύρου καὶ τὸ περιβάλλον αὐτὸ διάλυμα I, τὸ δὲ τελευταῖον εἰς τὸ ἠλεκτροδίου τοῦ ἀργύρου καὶ τὸ περιβάλλον αὐτὸ διάλυμα II. Τὸ μεσαῖον ἄθροισμα εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς φύσεως τῶν ἠλεκτροδίων καὶ ἀναφέρεται εἰς ἀνιὸν εὐρισκόμενον εἰς ἀμφοτέρω τὰ διαλύματα. Ὀνομάζομεν, συνήθως, τὸ πρῶτον καὶ τὸ τελευταῖον ἄθροισμα *δυναμικὸν ἠλεκτροδίου* (ψευδαργύρου καὶ ἀργύρου ἀντιστοίχως εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν), τὸ δὲ μεσαῖον ἄθροισμα *δυναμικὸν ὑγροῦ συνδέσμου*. Ὁ διαχωρισμὸς αὐτὸς τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἶναι βεβαίως δυνατός. Πρέπει ὅμως νὰ τονισθῇ ὅτι ὁ ὡς ἄνω διαχωρισμὸς ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν αὐθαίρετον ἐκλογὴν τοῦ ἀνιόντος, καθ' ὅσον εἶναι ἐξ ἴσου δυνατὴ ἡ ἐκλογὴ ἐτέρου ἀνιόντος. Οἰαδήποτε ἐκλογὴ καὶ ἐπομένως ὁ ἐξ αὐτῆς ἐπηρεαζόμενος διαχωρισμὸς τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, δὲν εἶναι περισσότερον θεμελιώδης τῆς ὡς ἄνω γενομένης.

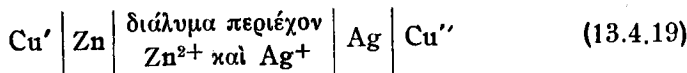
Λόγῳ τῆς ἀναποφεύκτου αὐθαιρεσίας, τῆς συνυφασμένης μὲ τὸν διαχωρισμὸν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἰς δυναμικὰ ἠλεκτροδίων καὶ δυναμικὸν ὑγροῦ συνδέσμου, θὰ προσπαθήσωμεν ν' ἀποφύγωμεν, κατὰ τὸ δυνατόν, τὸν διαχωρισμὸν αὐτόν. Τοῦτο ἄλλωστε εἶναι ἐπικτόν, δεδομένου ὅτι, ὡς κατωτέρω θὰ δειχθῇ, θὰ δυνηθῶμεν νὰ συνδέσωμεν τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν οἰουδήποτε κυττάρου πρὸς τὴν εἰς αὐτὸ λαμβάνουσαν χώραν χημικὴν ἀντίδρασιν κατὰ τρόπον ἄρα ἀνεξάρτητον τῶν ἠλεκτροχημικῶν ἰσορροπιῶν.

Εἰς τὸ περιγραφὴν παράδειγμα τοῦ κυττάρου (1) ὁ διαχωρισμὸς εἰς δυναμικὸν δύο ἠλεκτροδίων καὶ δυναμικὸν ὑγροῦ συνδέσμου παύει ὑπὸ εἰδικῆς συνθήκας ὑφιστάμενος. Οὕτως ἐὰν εἰς τὸ κύτταρον τοῦτο αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων Zn^{2+} καὶ Ag^+ εἰς τὰ δύο διαλύματα εἶναι ἐξόχως μικραὶ, συγκρινόμεναι πρὸς τὰς συγκεντρώσεις ἐτέρων ἰόντων ὑπαρχόντων εἰς τὰ διαλύματα, αἱ δὲ συγκεντρώσεις τῶν δύο διαλυμάτων εἶναι αἱ αὐταί, πέραν τοῦ περιεχομένου των εἰς Ag^+ καὶ Zn^{2+} , ἡ ἐξίσωσις (17) ἀνάγεται εἰς τὴν:

$$\mathcal{F} E = \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2} \right] - \left[\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{AgNO}_3} \right] \quad (13.4.18)$$

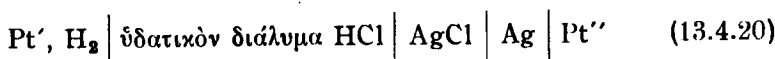
μετὰ τὴν ἀπαλοιφὴν τῶν ὁμοίων ὄρων καὶ τὴν ἀπόρριψιν τῶν δεικτῶν I καὶ

II εἰς τοὺς ὄρους τοὺς ἀναφερομένους εἰς τὰ διαλύματα, καθ' ὅσον τὰ διαλύματα, ὡς ἐλέχθη, εἶναι τῆς αὐτῆς συνδέσεως. Ἡ ἐξίσωσις (18), εἰς τὴν εἰδικὴν αὐτὴν περίπτωσιν, δὲν περιέχει τὸ ἄθροισμα τὸ χαρακτηρισθὲν ὡς δυναμικὸν ὑδροῦ συνδέσμου. Δυνάμεθα ἄρα, εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, νὰ ἀπεικονίσωμεν τὸ γαλβανικὸν κύτταρον (1) ὡς :



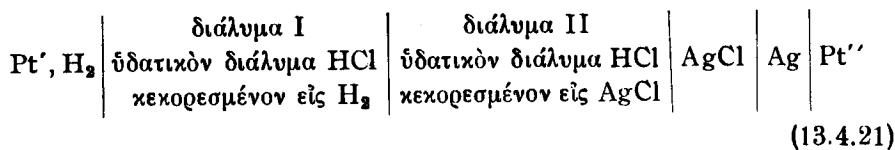
Πρέπει πάντως νὰ λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε νὰ μὴ ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν τὰ ἰόντα Ag^+ πρὸς τὸν ψευδάργυρον, διὰ νὰ ἀποφευχθῆ ἢ μὴ ἀντιστρεπτὴ διάλυσις τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἢ ἀπόθεσις ἀργύρου.

Ἔτερον ἐνδιαφέρον παράδειγμα ἀναλόγου κυττάρου εἶναι τό :



Ἡ ἀπεικόνισις αὐτῆ παριστᾶ κύτταρον, ἀποτελούμενον ἐξ ἠλεκτροδίου λευκοχρύσου, ἐν ἐπαφῇ πρὸς αἲριον ὑδρογόνου καὶ ἠλεκτροδίου ἐκ μίγματος AgCl καὶ Ag , βυθιζομένων εἰς τὸ αὐτὸ διάλυμα, πρακτικῶς ἀποτελούμενον ἐξ ὑδατικοῦ διαλύματος HCl . Δὲν πρέπει, ἐν τούτοις, νὰ παραβλέπεται ἢ ἔστω καὶ μικρὰ διαφορὰ μεταξὺ τῶν περὶ τὰ ἠλεκτρόδια διαλυμάτων. Εἰς τὴν πραγματικότητα τὸ ἠλεκτρόδιον λευκοχρύσου βυθίζεται εἰς διάλυμα κεκορεσμένον εἰς ὑδρογόνου, μὴ περιέχον AgCl , τὸ δὲ ἠλεκτρόδιον ἀργύρου εἰς διάλυμα κεκορεσμένον εἰς AgCl , μὴ περιέχον ὑδρογόνου.

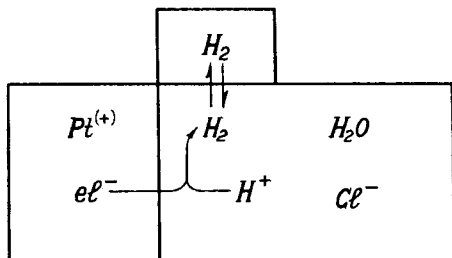
Αἱ συγκεντρώσεις ὅμως, τόσον τοῦ ὑδρογόνου ὅσον καὶ τοῦ AgCl , εἶναι ἀμελητέαι, συγκρινόμεναι πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ HCl . Ἐφ' ὅσον πάντως ὑδρογόνου ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν πρὸς χλωριούχον ἀργυρον, ἀντιδρᾷ πρὸς ἀργυρον καὶ HCl . Ἡ τοιαύτη διεργασία εἶναι ἐν τούτοις, λόγῳ τῆς μικρᾶς διαλυτότητος τοῦ χλωριούχου ἀργύρου καὶ τοῦ ὑδρογόνου, πολὺ βραδεῖα διὰ νὰ ἐπηρεάσῃ τὴν ἀκρίβειαν τῶν μετρήσεων. Ὑπὸ τὰς γενομένας παρατηρήσεις τὸ κύτταρον (20) περιγράφεται ἀκριβέστερον διὰ τῆς συμβολικῆς ἀπεικόνισεως :



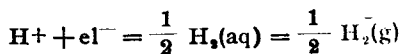
Αἱ συνθῆκαι ἰσορροπιῶν ἐπαφῆς τοῦ κυττάρου τούτου εἶναι :

$$\bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{Ag}} = \bar{\mu}''_{\text{Cl}^-} \quad (13.4.22)$$

$$\bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{AgCl}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{II}} \quad (13.4.23)$$



Σχήμα 13.4.1. 'Αντίδρασις ήλεκτροδίου λευκοχρύσου, έν έπαφή προς κεκορεσμένον εις ύδρογόνον διάλυμα οξέος :



$$\bar{\mu}'_{e^-} + \bar{\mu}^I_{H^+} = \frac{1}{2} \mu^I_{H_2} = \frac{1}{2} \mu^G_{H_2} \quad (13.4.27)$$

Δια τας δύο άκραίας φάσεις τής αυτης συνθέσεως (έκ λευκοχρύσου) έχομεν :

$$\bar{\mu}''_{e^-} - \bar{\mu}'_{e^-} = - \mathcal{F} (\psi'' - \psi') \quad (13.4.28)$$

Έκ των εξισώσεων (22), (23), (25) και (26) λαμβάνομεν :

$$\bar{\mu}''_{e^-} = \mu^A_{Ag} - \mu^A_{AgCl} + \bar{\mu}^I_{Cl^-} \quad (13.4.29)$$

Εισάγοντες τας (29) και (27) εις την εξίσωσιν (28) και λαμβανομένης ύπ' όψιν τής (24) έχομεν :

$$\mathcal{F} (\psi'' - \psi') = \mathcal{F} E = \frac{1}{2} \mu^G_{H_2} - \bar{\mu}^I_{H^+} + \mu^A_{AgCl} - \mu^A_{Ag} - \bar{\mu}^I_{Cl^-} \quad (13.4.30)$$

Τα δύο διαλύματα είναι τής αυτης συνθέσεως ώς προς τò HCl και ώς έκ τούτου έχομεν :

$$\bar{\mu}^I_{H^+} = \bar{\mu}^{II}_{H^+} = \bar{\mu}_{H^+}, \quad \bar{\mu}^I_{Cl^-} = \bar{\mu}^{II}_{Cl^-} = \bar{\mu}_{Cl^-} \quad \text{και} \quad \bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_{Cl^-} = \mu_{HCl}$$

Ούτω δυνάμεθα νά γράψωμεν την εξίσωσιν (30) ύπό την μορφήν :

$$\mathcal{F} E = \frac{1}{2} \mu^G_{H_2} + \mu^A_{AgCl} - \mu^A_{Ag} - \mu_{HCl} \quad (13.4.31)$$

Εις την δια τών μέχρι τουδε παραδειγμάτων έκτεθεισαν μέθοδον, ή ήλεκτρογεργτική δύναμις τών γαλβανικών κυττάρων προέκυψεν έκ του συνδυα-

$$\bar{\mu}^A_{AgCl} = \bar{\mu}^{II}_{Cl^-} \quad (13.4.24)$$

Αί δέ συνθήκαι Ισορροπίας εις τας φάσεις Ag και AgCl εκφράζονται δια τών εξισώσεων :

$$\mu^A_{Ag} = \bar{\mu}^A_{Ag^+} + \bar{\mu}^A_{Cl^-} \quad (13.4.25)$$

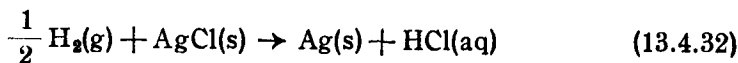
$$\mu^A_{AgCl} = \bar{\mu}^A_{Ag^+} + \bar{\mu}^A_{Cl^-} \quad (13.4.26)$$

Τέλος δια τò ήλεκτρόδιον λευκοχρύσου (Pt, H₂), ώς προκύπτει έκ του σχήματος (1), έχομεν την εξίσωσιν :

σμοῦ τῶν τοπικῶν ἰσορροπιῶν ἐπαφῆς καὶ τῶν ἰσορροπιῶν ἐντὸς τῶν ὁμοιογενῶν φάσεων. Θὰ περιγράψωμεν ἐν συνεχείᾳ μέθοδον γενικωτέραν συνδέουσαν τὴν ἠλεκτρεγερτικὴν δύναμιν πρὸς τὴν λαμβάνουσαν χώραν εἰς τὰ γαλβανικὰ κύτταρα χημικὴν διεργασίαν, δυναμένην ἄρα νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς ὅλα τὰ γαλβανικὰ κύτταρα.

Τὸ οὐσιῶδες χαρακτηριστικὸν τῶν γαλβανικῶν στοιχείων εἶναι ὅτι ἡ εἰς αὐτὰ λαμβάνουσα χώραν διεργασία, ὡς περιλαμβάνουσα καὶ ἰόντα, διεξάγεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἀναγκαιῶς νὰ συνοδεύεται αὕτη ἀπὸ μεταφορὰν ἠλεκτρικοῦ φορτίου ἐκ τῆς μιᾶς ἀκραίας φάσεως εἰς τὴν ἄλλην, ἄνευ συσσωρεύσεως ἠλεκτρικοῦ φορτίου εἰς οἰανδήποτε ἐνδιάμεσον φάσιν τοῦ κυττάρου. Πρὸς τούτοις τὸ μεταφερόμενον φορτίον εἶναι ἀνάλογον τῆς μεταβολῆς τῆς μεταβλητῆς προόδου ξ τῆς διεργασίας τῆς λαμβανούσης χώραν εἰς τὸ κύτταρον.

Ἐστω τὸ κύτταρον (20), εἰς τὸ ὁποῖον ἡ λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις ἀνά γραμμομόριον διερχομένου θετικοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ εἶναι :



Εἰς τὰ μέχρι τοῦδε παραδείγματα τὰ γαλβανικὰ κύτταρα ἐθεωρήθησαν ὡς ἀνοικτά, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι αἱ ἀκραῖαι φάσεις αὐτῶν δὲν εὐρίσκονται εἰς ἐπαφὴν, εἴτε ἀμέσως, εἴτε μέσῳ ἐτέρου ἠλεκτρικοῦ ἀγωγοῦ. Κατὰ συνέπειαν ροὴ ρεύματος δὲν ἦτο δυνατὴ, ἄρα καὶ ἡ χημικὴ ἀντίδρασις ἡ συνοδεύουσα τὴν ροὴν ἦτο ἀδύνατος. Τὸ σύστημα εὐρίσκετο ἐν ἰσορροπίᾳ, ὑπὸ τὴν ἔννοιαν ὅτι ἡ χημικὴ ἀντίδρασις εἶχεν ἀνασταλῆ.

Ἐὰν αἱ ἀκραῖαι φάσεις τοῦ κυττάρου ἔλθουν εἰς ἠλεκτρικὴν ἐπαφὴν, ἐὰν δηλαδὴ τὸ κύτταρον βραχυκυκλωθῇ, ἡ συνοδεύουσα τὴν ροὴν ρεύματος διεργασία θὰ λάβῃ χώραν κατὰ τρόπον μὴ ἀντιστρεπτόν, μέχρις ἀποκαταστάσεως ἰσορροπίας.

Ἐποθέσωμεν ὅτι τὰς ἀκραίας φάσεις τοῦ κυττάρου φέρομεν εἰς ἐπαφὴν πρὸς δύο σημεῖα γεφύρας ποτενσιομέτρου, ἐπιλεγόμενα εἰς τρόπον ὥστε τὸ δυναμικὸν τῆς δεξιᾶς ἐπαφῆς νὰ ὑπερβαίῃ ἐκεῖνο τῆς ἀριστερᾶς ἐπαφῆς κατὰ ποσὸν E' . Γενικῶς ἠλεκτρικὸν ρεῦμα θὰ διέλθῃ διὰ τοῦ κυττάρου, ὡς καὶ διὰ τοῦ τμήματος τῆς γεφύρας τοῦ ποτενσιομέτρου μεταξὺ τῶν δύο σημείων ἐπαφῆς. Ἐὰν ἡ μία τῶν ἐπαφῶν κινηθῇ κατὰ μῆκος τῆς γεφύρας, τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα θὰ αὐξηθῇ ἢ θὰ μειωθῇ, θὰ ἀλλάξῃ δὲ διεύθυνσιν ὅταν ἡ E' λάβῃ ὠρισμένην τιμὴν E . Ἐὰν ἡ E' εἶναι ὀλίγον μικρότερα τῆς E , ρεῦμα θὰ διέλθῃ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ τοῦ κυττάρου καὶ ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ διὰ τῆς γεφύρας τοῦ ποτενσιομέτρου. Ἡ ροὴ τοῦ ρεύμα-

τος συνοδεύεται από πλήρως καθωρισμένην χημικήν αντίδρασιν εις τὸ κύτταρον. Ἐὰν ἡ E' γίνῃ ἐλαφρῶς μεγαλύτερα τῆς E , ἡ ροὴ τοῦ ρεύματος, ὡς καὶ ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, θὰ ἀντιστραφοῦν. Ἐὰν τέλος ἡ τιμὴ τῆς E' ἐξισωθῆ πρὸς ἐκείνην τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως E , τόσον ἡ ροὴ τοῦ ρεύματος ὅσον καὶ ἡ χημικὴ ἀντίδρασις θὰ ἀνασταλοῦν πλήρως. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ χημικὴ ἀντίδρασις δι' ἀπειροστικῆς μεταβολῆς τῆς E' δύναται νὰ λάβῃ χώραν ἀντιστρεπτικῶς κατ' ἀμφοτέρας τὰς διευθύνσεις.

Ἡ περιγραφεῖσα ἀνωτέρω περίπτωσις δύναται νὰ παραλληλισθῆ, μερικῶς τουλάχιστον, πρὸς ἐκείνην ἀερίου εὐρισκομένου εἰς κύλινδρον, ἡ μία τῶν πλευρῶν τοῦ ὁποίου δύναται νὰ καταστῆ κινητή. Ἐφ' ὅσον ἡ τελευταία αὕτη εἶναι ἀκίνητος, ἐπικρατεῖ ἰσορροπία εἰς τὸ δοχεῖον, δὲν δυνάμεθα ὁμῶς νὰ γνωρίζωμεν τὴν τιμὴν τῆς εἰς τὸ δοχεῖον ἐπικρατούσης πίεσεως. Δυνάμεθα νὰ καταστήσωμεν κινητὴν τὴν πλευρᾶν, ἀσκοῦντες συγχρόνως ἐπ' αὐτῆς ἐξωτερικὴν πίεσιν τοιαύτην, ὥστε νὰ μὴ σημειωθῆ μετακίνησις τῆς πλευρᾶς. Οὕτως ἐκ τῆς τιμῆς τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως μετρεῖται ἡ εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου ἐπικρατοῦσα πίεσις. Δι' ἀπειροστικῆς μεταβολῆς τῆς ἐξωτερικῆς πίεσεως, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι δὲν ὑπάρχουν τριβαί, δύναται τὸ τοίχωμα νὰ κινηθῆ ἀντιστρεπτικῶς κατ' ἀμφοτέρας τὰς διευθύνσεις.

Δεδομένου ὅτι ἡ εἰς τὸ γαλβανικὸν κύτταρον λαμβάνουσα χώραν ἀντίδρασις εἶναι ἀναγκαίως συνυφασμένη μὲ τὴν διὰ τούτου δίοδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἡ συνθήκη τῆς θερμοδυναμικῆς ἰσορροπίας τοῦ κυττάρου πρέπει ν' ἀναφέρεται τόσον εἰς τὴν εἰς αὐτὸ λαμβάνουσαν χώραν ἀντίδρασιν, ὅσον καὶ εἰς τὴν ἠλεκτρογενετικὴν τοῦ δυνάμιν.

Γενικῶς ἐν γαλβανικὸν κύτταρον δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἐν σύστημα κλειστὸν ἐκ p φάσεων καὶ $r+1$ συστατικῶν, ἐκ τῶν ὁποίων τὰ $r(1, \dots, r)$ εἶναι οὐδέτερα χημικὰ εἶδη, τὸ δὲ $r+1$ ἰοντικὸν (ἠλεκτρόνιον). Μία τοιαύτη ἐκλογή τῶν συστατικῶν εἶναι πάντοτε δυνατὴ, ἐφ' ὅσον χρησιμοποιηθοῦν καὶ ἀρνητικαὶ μᾶζαι. Σύστημα λ.χ. περιέχον ἐν γραμμομόριον ἰόντων Ag^+ δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς προκύψαν ἐξ ἑνὸς γραμμομορίου ἀτόμων ἀργύρου καὶ ἑνὸς ἀρνητικοῦ γραμμομορίου ἠλεκτρονίων, ἦτοι:



Ὁὕτως ἡ συνθήκη ἰσορροπίας γαλβανικοῦ κυττάρου (ἐξίσωσις 7.6.19) δύναται νὰ γραφῆ:

$$\sum_a^p T^r dS^r - \sum_a^p P^r dV^r + \sum_a^p \left[\sum_1^r \mu_1^r dn_1^r + \bar{\mu}_{e^-} - dn_{e^-} \right] = 0 \quad (13.4.34)$$

που τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει συμπεριληφθῆ ὡς e^- .

Αἱ ἐπιβεβλημένοι συνθήκαι εἶναι :

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha}^p dS^{\gamma} &= 0 \\ \sum_{\alpha}^p dV^{\gamma} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\gamma = \alpha, \dots, p) \quad (13.4.35)$$

$$\sum_{\alpha}^p dV^{\gamma} = 0 \quad (13.4.36)$$

$$dn_i^{\gamma} = v_i^{\gamma} d\xi \quad (i = 1, \dots, r, \gamma = \alpha, \dots, p) \quad (13.4.37)$$

$$dn_{e1}^{\alpha} = v_{e1} d\xi = - dn_{e1}^p \quad (13.4.38)$$

$$dn_{e1}^{\gamma} = 0 \quad (\gamma = \beta, \dots, p-1) \quad (13.4.39)$$

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἐπιβεβλημένων συνθηκῶν, ἡ ὅλική ἐντροπία καὶ ὁ ὄγκος τοῦ συστήματος παραμένουν σταθερά, δύναται δὲ νὰ λάβῃ χώραν ἀπειροστικὴ δυνατὴ μετακίνησις ἐκ τῆς ἰσορροπίας ὀδηγοῦσα εἰς ἑτερογενῆ ἀντίδρασιν μεταξὺ τῶν r οὐδετέρων συστατικῶν, μεταβαλλομένης τῆς μεταβλητῆς προόδου αὐτῆς κατὰ $d\xi$, ὑπὸ σύγχρονον μεταφορὰν $v_{e1} d\xi$ γραμμομορίων ἠλεκτρονίων ἐκ τῆς φάσεως p εἰς τὴν φάσιν α .

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (34), (35) καὶ (36) προκύπτει ὅτι :

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^p \quad (13.4.40)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^p \quad (13.4.41)$$

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (37), (38) καὶ (39) ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὰς (40-41), ἡ ἐξίσωσις (34) γράφεται :

$$\left[\sum_{\alpha}^p \sum_1^r v_i^{\gamma} \mu_i^{\gamma} + v_{e1} (\bar{\mu}_{e1}^{\alpha} - \bar{\mu}_{e1}^p) \right] d\xi = 0 \quad (13.4.42)$$

Προφανῶς ἡ ἐξίσωσις (42) πρέπει νὰ ἰσχύῃ γενικῶς, ἄρα καὶ διὰ $d\xi \neq 0$. Οὕτως ἔχομεν ὡς ἀναγκαίαν ἠλεκτροχημικὴν συνθήκην ἰσορροπίας γαλβανικοῦ κυττάρου τὴν ἐκφραζομένην διὰ τῆς ἐξισώσεως :

$$\sum_{\alpha}^p \sum_1^r v_i^{\gamma} \mu_i^{\gamma} + v_{e1} (\bar{\mu}_{e1}^{\alpha} - \bar{\mu}_{e1}^p) = 0 \quad (13.4.43)$$

Ἐὰν αἱ ἀκραῖαι φάσεις εἶναι τῆς αὐτῆς συνθέσεως (ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου) ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (13.2.15) :

$$\bar{\mu}'_{e1} - \bar{\mu}''_{e1} = - \mathcal{F} (\psi' - \psi'') \quad (13.4.44)$$

δεδομένου ὅτι $z_{e1} = -1$ (εἰς τὴν ἐξίσωσιν (44) ἀντὶ τοῦ συμβολισμοῦ τῶν

ἀκραίων φάσεων διὰ τῶν γραμμάτων α καὶ ρ , δεδομένου ὅτι πρόκειται περὶ φάσεων τῆς αὐτῆς συνθέσεως, ἐχρησιμοποιήθησαν, ὡς μέχρι τοῦδε, τὰ σύμβολα (') καὶ (") ἀντιστοίχως). Εἰσαγωγή τῆς ἐξίσωσως (44) εἰς τὴν (43) δίδει τὴν :

$$v_{el-} \mathcal{F} (\psi' - \psi'') = \sum_{\alpha}^{\rho} \sum_1^r v_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \quad (13.4.45)$$

Χρησιμοποιοῦντες τὴν ἠλεκτρεγερτικὴν δύναμιν τοῦ κυττάρου E , δηλαδὴ θέτοντες $\psi'' - \psi' = E$, γράφομεν τὴν ἐξίσωσιν (45) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$- v_{el-} \mathcal{F} E = \sum_{\alpha}^{\rho} \sum_1^r v_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \quad (13.4.46)$$

διὰ γαλβανικὸν κύτταρον εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ ἑτερογενὴς ἀντίδρασις :

$$\sum_{\alpha}^{\rho} \sum_1^r v_i^{\alpha} X_i^{\alpha} = 0 \quad (13.4.47)$$

Ἐάν, ὡς συνήθως συμβαίνει, ἕκαστον τῶν συστατικῶν τῆς ἀντιδράσεως εὐρίσκεται εἰς μίαν μόνον φάσιν, ἢ ἄλλως ἔαν ὁ στοιχειομετρικὸς συντελεστής v_i^{α} συστατικοῦ X_i^{α} εἶναι διάφορος τοῦ μηδενὸς εἰς μίαν κατ' ἀνώτατον ὄριον φάσιν, ἡ ἐξίσωσις (47) γράφεται :

$$\sum_1^r v_i X_i = 0 \quad (13.4.48)$$

καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐξίσωσις (46) ἀνάγεται εἰς τὴν :

$$- v_{el-} \mathcal{F} E = \sum_1^r v_i \mu_i = G_r \quad (13.4.49)$$

Ὑπενθυμίζομεν ὅτι ὁ στοιχειομετρικὸς συντελεστής v_{el-} , ὡς ὀρίζεται ἐκ τῆς ἐξίσωσως (38), εἶναι ἀδιάστατος ποσότης.

Αἱ ἐξίσωσις (46) καὶ (49) ἀποτελοῦν θεμελιώδεις ἐξίσωσις διὰ τὴν θερμοδυναμικὴν μελέτην τῶν γαλβανικῶν κυττάρων. Προϋπόθεσις ἐφαρμογῆς των εἶναι ἄφ' ἑνὸς μὲν ἡ γνῶσις τῆς λαμβανούσης χώραν εἰς τὸ κύτταρον χημικῆς ἀντιδράσεως, ἄφ' ἑτέρου δὲ ἡ δυνατότης μετρήσεως τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως. Τὸ τελευταῖον προϋποθέτει πρῶτον ὅτι ἡ μέτρησις θὰ διεξαχθῆ ὑπὸ συνθήκας τοιαύτας, ὥστε τὸ γαλβανικὸν κύτταρον νὰ μὴ διαρρέεται ἀπὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα, δηλαδὴ εἰς τὴν θέσιν ἀντισταθμίσεως μέσῳ ἐξωτερικῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ $E' = E$, καὶ δεύτερον ὅτι ἡ θέσις ἀντιστα-

θμίσεως εἶναι θέσις ἠλεκτροχημικῆς ἰσορροπίας. Ἡ συνθήκη αὕτη ἰσοδυναμεῖ πρὸς ἀπαιτήσιν ὑπάρξεως ἠλεκτροχημικῆς ἰσορροπίας τόσον ἐντὸς τῶν ὁμοιογενῶν φάσεων τοῦ κυττάρου, ὅσον καὶ εἰς τὰς μεσεπιφανείας ἐπαφῆς (ἠλεκτροχημικὴ ἰσορροπία ἐπαφῆς), ὡς πρὸς τὸ συστατικὸν τὸ δυνάμενον νὰ διέλθῃ διὰ τῶν μεσεπιφανειῶν τούτων. Ἡ ἐπιβολὴ συνθηκῶν πλήρους ἀντισταθμίσεως εἶναι προφανῶς πρόβλημα πειραματικὸν καὶ ἰσοδυναμεῖ πρὸς ἀπαιτήσιν βραδυτάτης διεξαγωγῆς τῆς διεργασίας (ψευδοστατικῶς). Ἡ δυνατότης ὅμως ἀποκαταστάσεως ἠλεκτροχημικῆς ἰσορροπίας εἶναι συνυφασμένη μὲ τὴν φύσιν τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου, ἰσοδυναμεῖ δὲ πρὸς τὴν ὑπαρξίν ἢ μὴ τριβῶν εἰς τὴν δι' ἐμβόλου ἐκτόνωσιν ἐνὸς ἀερίου. Μὲ ἄλλας λέξεις ἢ ἐξίσωσις (49) ἔχει ἐφαρμογὴν μόνον ἐφ' ὅσον τὸ γαλβανικὸν κύτταρον δύναται νὰ λειτουργήσῃ ὑπὸ συνθήκας ἀντιστρεπτάς. Γαλβανικὰ κύτταρα πληροῦνται τὴν τελευταίαν συνθήκην, τὰ ὅποια καὶ μόνον ὑπόκεινται εἰς θερμοδυναμικὴν μελέτην, ὀνομάζονται *ἀντιστρεπτὰ γαλβανικὰ κύτταρα*.

Ἐὰν εἰς τὴν ἑτερογενῆ ἀντίδρασιν (47) ὕλαι αἱ φάσεις, πλὴν μιᾶς, ἀποτελοῦσης τὸ διάλυμα, εἶναι φάσεις καθαρῶν συστατικῶν, δυνάμεθα, χρησιμοποιοῦντες διὰ τὰ συστατικὰ τοῦ διαλύματος τὰς ἐξισώσεις (12.2.4), νὰ γράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν (49) (βλέπε ἀνάλογον περίπτωσιν εἰς § 11.8) ὑπὸ τὴν μορφήν :

$$E = E^* - \frac{RT}{v_{el}} \mathcal{F} \ln \left[\prod_1^r m_i^{v_i} \cdot \prod_1^r \gamma_i^{v_i} \right] \quad (13.4.50)$$

ὅπου E^* ἡ *πρότυπος ἢ κανονικὴ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις* τοῦ κυττάρου, ὀριζομένη ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$v_{el} \cdot \mathcal{F} E^* = - G_r^* = RT \ln K \quad (13.4.51)$$

$$\text{ὅπου :} \quad G_r^* = \sum_1^r v_i \mu_i^* \quad (13.4.52)$$

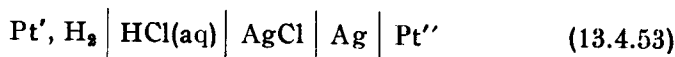
συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως καὶ τοῦ διαλύτου.

Τὸ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (50) γινόμενον ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν r' συστατικῶν τῆς μεταβλητῆς συνθέσεως φάσεως, ἐνῶ τὸ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (52) ἄθροισμα ἐφ' ὅλων τῶν r συστατικῶν τῆς ἀντιδράσεως.

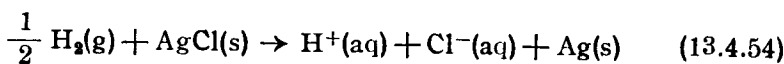
Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις κυττάρου ὀρίζεται συμβατικῶς ὡς ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τῆς δεξιᾶ ἀκραίας (") φάσεως τοῦ κυττάρου καὶ τῆς ἀριστερᾶ ἀκραίας (') φάσεως αὐτοῦ, τῶν φάσεων τούτων ἀποτελουμένων ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου. Ἀπεικονίζοντες συμβολικῶς τὸ κύτταρον κατὰ τρόπον ὥστε ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις αὐτοῦ νὰ εἶναι θετικὴ, δηλαδὴ νὰ ἰσχύη $\psi'' > \psi'$, ἔχομεν κατ' αὐθόρμητον λειτουργίαν αὐτοῦ (ὅταν δηλαδὴ αἱ ἀκραιῖαι φάσεις ἔλθουν εἰς ἐπαφήν) ροὴν θετικοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν

πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ μέσου τοῦ κυττάρου, ἢ θετικοῦ φορτίου ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ διὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ κυκλώματος. Ἐπομένως θετικὴ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις ὑποδηλοῖ ὅτι εἰς τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον δύναται νὰ λάβῃ χώραν αὐθόρμητως χημικὴ ἀντίδρασις πρὸς τὴν κατεύθυνσιν ἐκείνην, ἢ ὁποία συνεπάγεται ροὴν θετικοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ μέσου τοῦ κυττάρου, ὡς τοῦτο ἔχει συμβολικῶς ἀπεικονισθῆ, ὑπὸ τὰς ἐπικρατούσας συνθήκας (θερμοκρασίας, πίεσεως καὶ συγκεντρώσεων).

Ἔστω ὡς παράδειγμα τὸ γαλβανικὸν κύτταρον:



Ἐὰν $E = \psi' - \psi'' > 0$, ἡ ἀντίδρασις εἰς τὸ κύτταρον λαμβάνει χώραν κατὰ τὴν κατεύθυνσιν:



$$\text{ἄρα:} \quad G_r = \mu_{\text{HCl}} + \mu_{\text{Ag}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^G - \mu_{\text{AgCl}} < 0 \quad (13.4.55)$$

Ἐὰν συμβατικῶς ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις ὠρίζετο ὡς $E = \psi' - \psi''$, ἡ ἐξίσωσις (49) θὰ ἐγράφετο:

$$v_{\text{Cl}^-} \mathcal{F} E = G_r \quad (13.4.56)$$

Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει διὰ τὴν αὐθόρμητον ἀντίδρασιν τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου (53), τὴν συνυφασμένην μὲ ροὴν θετικοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ μέσου τοῦ κυττάρου, θὰ ἴσχυε: $E < 0$. Ἀμφότεραι αἱ συμβατικαὶ παραδοχαὶ χρησιμοποιοῦνται, θὰ υἰοθετηθῆ δὲ ἐνταῦθα ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν, ὡς ὑποδεικνυομένη ὑπὸ τῆς International Union of Pure and Applied Chemistry (UPAC).

§ 13.5. Σχέσεις μεταξύ ΗΕΔ καὶ Ιδιοτήτων χημικῆς ἀντιδράσεως

Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις γαλβανικοῦ κυττάρου συνδέεται μετὰ τῆς ἐλευθέρως ἐνθαλπίας ἀντιδράσεως G_r διὰ τῆς ἐξισώσεως (13.4.49):

$$- v_{\text{Cl}^-} \mathcal{F} E = \sum_1^r v_i \mu_i = G_r \quad (13.5.1)$$

Δυνάμεθα νὰ ἐκλέξωμεν ἐν σύνολον στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς τὸν τρόπον ὥστε $v_{\text{Cl}^-} = 1$. Τοῦτο εἶναι πάντοτε δυνα-

τὸν δοθέντος ὅτι διὰ δεδομένον σύνολον στοιχειομετρικῶν συντελεστῶν χημικῆς ἀντιδράσεως ἰσχύει $\nu_{e1-} = k\nu_i$, ὅπου ν_i ὁ στοιχειομετρικὸς συντελεστής συστατικοῦ i τῆς εἰς τὸ γαλβανικὸν κύτταρον λαμβανούσης χώραν χημικῆς ἀντιδράσεως καὶ k συντελεστής ἀναλογίας (ρητὸς ἀριθμὸς).

Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν αὐτὴν, δηλαδὴ διὰ $\nu_{e1-} = 1$, ἡ (1) γράφεται :

$$- \mathcal{F} E = \sum_1^r \nu_i \mu_i = G_r \quad (13.5.2)$$

Διὰ παραγωγίσεως τῆς (2) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν ὑπὸ σταθερὰν πίεσιν καὶ —προκειμένου διὰ συστατικὰ φάσεως μεταβλητῆς συνθέσεως— ὑπὸ σταθερὰν σύνθεσιν, ἔχομεν τὴν ἔξισωσιν :

$$\mathcal{F} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \left(\frac{\partial G_r}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (13.5.3)$$

ἢ ὅποια, λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς ἔξισώσεως (11.4.4), γράφεται :

$$\mathcal{F} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = s_r \quad (13.5.4)$$

Εἰσάγοντες τὰς ἔξισώσεις (2) καὶ (4) εἰς τὴν (11.4.7) λαμβάνομεν :

$$\mathcal{F} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right] = -h_r \quad (13.5.5)$$

Παραγωγίζοντες τὴν ἔξισωσιν (5) ὡς πρὸς T ἔχομεν :

$$\Delta_{CP} = \left(\frac{\partial h_r}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \mathcal{F} T \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_{P, x_i} \quad (13.5.6)$$

Τέλος διὰ τὴν ἐσωτερικὴν ἐνέργειαν ἀντιδράσεως u_r προκύπτει ἐκ τῶν ἔξισώσεων (11.3.9) καὶ (5) :

$$u_r = - \mathcal{F} E + \mathcal{F} T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} - P \sum_G \nu_i \nu_i \quad (13.5.7)$$

ὅπου τὸ ἄθροισμα ἐκτείνεται ἐπὶ τῶν ἀερίων μόνον συστατικῶν τῆς ἀντιδράσεως.

Αἱ μέχρι τοῦδε ἔξισώσεις συνδέουν προφανῶς ἐντατικὰς ποσότητας τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου. Εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἐκάστη τῶν φάσεων τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου συνίσταται ἐκ μιᾶς μόνον οὐσίας, ἢ εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ μεταβλητῆς συνθέσεως φάσις δὲν ἄλ-

λάσσει ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν διὰ μεταβολὴν $\Delta\xi=1$, δηλαδὴ διὰ μεταφορὰν ποσότητος ἠλεκτρικοῦ φορτίου διὰ τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου ἴσου πρὸς 1 Faraday, (ὡς π.χ. ἐὰν ὑποθέσωμεν τὰς μεταβλητῆς συνθέσεως φάσεις ἐχούσας ἄπειρον ἔκτασιν), δυνάμεθα νὰ γράψωμεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (11.1.15):

$$\Delta G_r = G_r \xi^+ \quad (\xi^+ = 1) \quad (13.5.8)$$

Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς αἱ ἐξισώσεις (2), (3), (4) καὶ (5) γράφονται:

$$-\xi^+ \mathcal{F} E = \Delta G_r \quad (13.5.9)$$

$$-\xi^+ \mathcal{F} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \left(\frac{\partial (\Delta G_r)}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (13.5.10)$$

$$\xi^+ \mathcal{F} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \Delta S_r \quad (13.5.11)$$

$$\xi^+ \mathcal{F} \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right] = - \Delta H_r \quad (13.5.12)$$

ὅπου ΔG_r , ΔS_r καὶ ΔH_r αἱ ἀντίστοιχοι ὀλοκληρωτικαὶ ιδιότητες ἀντιδράσεως (ἐξίσωσις 11.1.10).

Αἱ ἐξισώσεις (8 - 12) ἰσχύουν ἐφ' ὅσον ἡ ἀρχικὴ καὶ τελικὴ κατάστασις τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου, εἰς τὰς ὁποίας αὐταὶ ἀναφέρονται, εἶναι καταστάσεις ἰσορροπίας. Ἐάν, πρὸς τούτοις, ἡ διεργασία διεξαχθῆ καὶ ἀντιστρεπῶς (ὑπὸ P, T καὶ σύνθεσιν σταθεράν), ἔχομεν ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.4.20):

$$-\Delta G_r = w_{\eta\lambda} = \xi^+ \mathcal{F} E \quad (13.5.13)$$

(δοθέντος ὅτι $w_x = w_{\eta\lambda}$), ἐκ δὲ τῶν ἐξισώσεων (5.4.13) καὶ (11):

$$q = T\Delta S_r = \xi^+ \mathcal{F} T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (13.5.14)$$

Ἐάν τὸ γαλβανικὸν κύτταρον, εὐρισκόμενον εἰς ἀποθήκην θερμότητος θερμοκρασίας T καὶ ὑπὸ ἐξωτερικὴν πίεσιν P σταθεράν, βραχυκυκλωθῆ, τὸ μὲν ἠλεκτρικὸν ἔργον ἰσοῦται πρὸς μηδέν, ἡ δὲ ἀπορροφουμένη θερμότης πρὸς ΔH_r (ἐξίσωσις 3.6.6).

Τὰ δυνάμενα νὰ λειτουργήσουν ἀντιστρεπῶς γαλβανικὰ κύτταρα προσφέρουν μέθοδον ἐλέγχου τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst, καθ' ὅσον διὰ τούτων δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντροπίας ἀντιδράσεως, ἐκ μετρήσεων ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἰς σειρὰν θερμοκρασιῶν καὶ δι' ἐφαρμο-

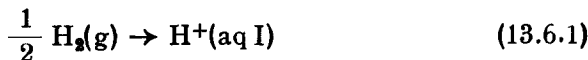
γῆς τῆς ἐξισώσεως (11). Εἶναι βεβαίως δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ΔS_r ἐκ μετρήσεως τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἰς μίαν μόνον θερμοκρασίαν καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως $\Delta H_r = \Delta G_r - T\Delta S_r$. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμως αὐτὴν, δεδομένου ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ΔS_r εἶναι συνήθως μικρά, συγκρινομένη πρὸς ἐκείνας τῶν ΔG_r καὶ ΔH_r , τὸ σχετικὸν σφάλμα εἰς τὸν ὑπολογισμόν τῆς ΔS_r ἐνδέχεται νὰ εἶναι σημαντικόν. Ἀντιθέτως αἱ μετρήσεις τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἶναι συνήθως μεγάλης ἀκριβείας.

Ἐξ ἄλλου ἡ ἐντροπία ἀντιδράσεως δύναται νὰ μετρηθῇ ἐμμέσως δι' ἐφαρμογῆς τοῦ θεωρήματος τοῦ Nernst (§ 11.10). Οὕτω παρέχεται ἡ δυνατότης ἐπαληθεύσεως τῆς συνθήκης τῆς ἐκφραζομένης ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως (8.1.3).

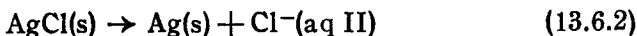
§ 13.6. Γαλβανικά κύτταρα ἄνευ μεταφορᾶς

Ἐφ' ὅσον τὸ γαλβανικὸν κύτταρον περιέχῃ δύο μόνον διαλύματα, ἐν περὶ ἕκαστον ἠλεκτρόδιον, τὰ δὲ διαλύματα αὐτὰ εἶναι σχεδὸν ὅμοια ὡς πρὸς τὴν σύνθεσιν ὥστε νὰ θεωροῦνται ὡς ἓν διάλυμα (ἂν καὶ διαφέρουν ὡς πρὸς τὰς ἀντιδράσεις μετὰ τῶν ἠλεκτροδίων), ὀνομάζεται *γαλβανικὸν κύτταρον ἄνευ μεταφορᾶς*. Εἶναι ἀληθὲς ὅτι ὅταν ρεῦμα διέρχεται διὰ τοῦ κυττάρου, λαμβάνει ἀναγκαίως χώραν μεταφορὰ ἠλεκτρολύτου ἐκ τοῦ ἑνὸς ἠλεκτροδίου πρὸς τὸ ἕτερον. Ἐφ' ὅσον ὁμως τὰ δύο διαλύματα, ὡς πρὸς τὸν μεταφερόμενον ἠλεκτρολύτην, παραμένουν πρακτικῶς τῆς αὐτῆς συνθέσεως, ἡ μεταφορὰ αὕτη προφανῶς δὲν συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν εἰς τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ἐπομένως οὐδεμίαν σχεδὸν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως τοῦ κυττάρου. Παράδειγμα κυττάρου ἄνευ μεταφορᾶς ἀποτελεῖ τὸ κύτταρον (13.4.21). Αἱ ἀντιδράσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν εἰς τὰ ἠλεκτρόδια τούτου, ἀνὰ ἓν Faraday διερχομένου φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ, εἶναι:

α) ἀριστερὰ κείμενον ἠλεκτρόδιον:



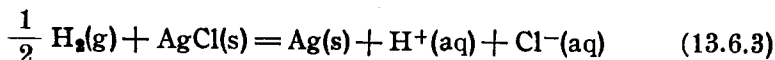
β) δεξιὰ κείμενον ἠλεκτρόδιον:



γ) μεταφορὰ ποσότητος ἰόντων H^+ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ ποσότητος ἰόντων Cl^- ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, κατὰ τὸν τρόπον ὥστε νὰ διατηρῆται ἡ ἠλεκτροουδετερότης εἰς ἀμφοτέρω τὰ διαλύματα. Ἐὰν παραμεληθῇ ἡ ἐκ τῆς παρουσίας μικρᾶς ποσότητος ὑδρογόνου ἢ AgCl ἐπίδρασις

ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ HCl , ἡ διεργασία (γ) δὲν δύναται νὰ ἔχη ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως τοῦ κυττάρου καὶ θὰ ἀγνοηθῇ (τὰ διαλύματα θὰ θεωρηθοῦν ὡς ὅμοια).

Ἐκ τῶν ἐξισώσεων (1) καὶ (2) ἔχομεν διὰ τὴν εἰς τὸ γαλβανικὸν κύτταρον λαμβάνουσαν χώραν ἀντίδρασιν :



διὰ τὴν ὁποίαν :

$$G_r = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\text{G}} - \mu_{\text{AgCl}}^{\text{AgCl}} \quad (13.6.4)$$

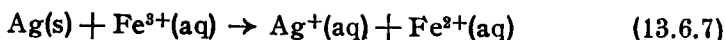
Ἐκ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως (4) καὶ τῆς (13.5.2) λαμβάνομεν διὰ τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν τοῦ κυττάρου, εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις (13.6.3), τὴν ἐξίσωσιν :

$$\mathcal{F} E = -G_r = -\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\text{G}} + \mu_{\text{AgCl}}^{\text{AgCl}} \quad (13.6.5)$$

Ὡς δεύτερον παράδειγμα ἔστω τὸ κύτταρον :



εἰς τὸ ὁποῖον ἀμφότερα τὰ διαλύματα περιέχουν μεγάλην περίσσειαν ἐτέρου διαλύτου (π. χ. KNO_3) ὥστε νὰ θεωροῦνται, κατὰ τὰ λεχθέντα, τῆς αὐτῆς συνθέσεως. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ κυττάρου, ἀνὰ γραμμομόριον μεταφερομένου φεικτοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ μέσου τοῦ κυττάρου, εἶναι :

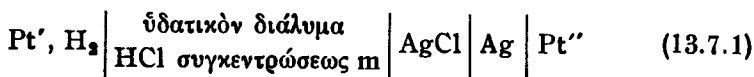


Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δυνάμις τοῦ κυττάρου δίδεται διὰ τῆς ἐξισώσεως :

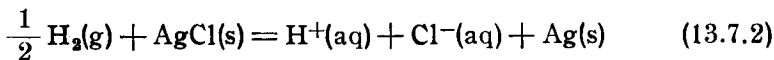
$$\mathcal{F} E = -G_r = -\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Fe}^{3+}} + \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{Fe}^{2+}} \quad (13.6.8)$$

§ 13.7. Μέτρησις τῆς προτύπου ΗΕΔ κυττάρου

Ἐστω τὸ ἄνευ μεταφορᾶς γαλβανικὸν κύτταρον :



εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χῶρον ἡ ἀντίδρασις :



Διὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν ἔχομεν :

$$G_r = \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} - \mu_{\text{AgCl}}^{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\text{G}} \quad (13.7.3)$$

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (13.4.50) γράφεται :

$$E_P = E^* - \frac{RT}{\mathcal{F}} \left[\ln(m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+, \text{Cl}^-}^2) - \frac{1}{2} \ln P_{\text{H}_2} \right] \quad (13.7.4)$$

ὅπου $m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m$ καὶ $\gamma_{\text{H}^+, \text{Cl}^-}^2 = \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$ καὶ E_P ἡ ΗΕΔ διὰ πίεσιν ὑδρογόνου P .

Προκειμένου περὶ ἀερίων ἡ πρότυπος ΗΕΔ E^* (ἐξίσωσις 13.4.51) ἀναφέρεται εἰς $P = 1 \text{ atm}$, ἡ δὲ σχετικὴ μετατροπὴ τῶν ὑπὸ τυχοῦσαν πίεσιν λαμβανομένων τιμῶν εἶναι ἀπλῆ. Οὕτως ἐὰν E_P εἶναι ἡ ΗΕΔ ὑπὸ μερικὴν πίεσιν ὑδρογόνου P_{H_2} , ἔχομεν :

$$E_P = E(P = 1 \text{ atm}) + \frac{1}{2} \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln P_{\text{H}_2}$$

$$\text{εἴτε : } E(P = 1 \text{ atm}) = E = E_P - \frac{1}{2} \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln P_{\text{H}_2} \quad (13.7.5)$$

διὰ γαλβανικὸν κύτταρον, εἰς τὸ ὁποῖον μεταβάλλεται μόνον ἡ πίεσις. Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (4) δύναται νὰ γραφῆ :

$$E = E_P - \frac{1}{2} \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln P_{\text{H}_2} = E^* - \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln m - \frac{2RT}{\mathcal{F}} \ln \gamma_{\text{H}^+, \text{Cl}^-} \quad (13.7.6)$$

Ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ ὑδρογόνου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ὀλικῆς πίεσεως καὶ τῆς τάσεως ἀτμῶν τοῦ διαλύτου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος. Ἡ τάσις ἀτμῶν τοῦ διαλύτου ὑπεράνω τοῦ διαλύματος, εἰς τὴν περιοχὴν τῶν ἀραιῶν διαλυμάτων, δύναται νὰ θεωρηθῆ ἴση πρὸς τὴν τάσιν ἀτμῶν τοῦ καθαροῦ διαλύτου εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ πειράματος, δοθέντος ὅτι διαφορὰ ἐνὸς mmHg εἰς τὴν τάσιν ἀτμῶν ἀνταποκρίνεται εἰς μεταβολὴν τῆς ΗΕΔ κατὰ 0.03 mV περίπου.

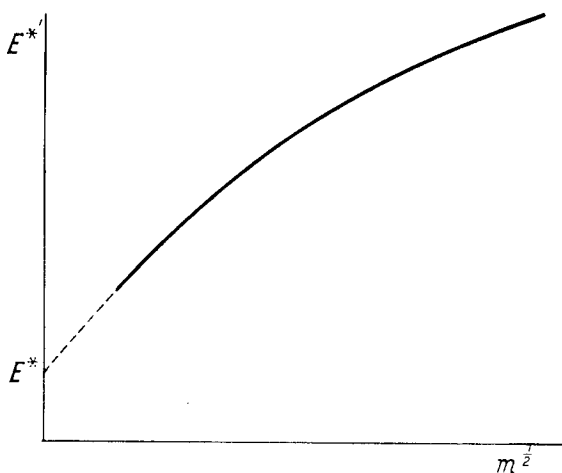
Ἡ πρότυπος ΗΕΔ E^* δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ μετρήσεων τῆς ἡλε-

κτρεγερτικής δυνάμεως εις διαφόρους συγκεντρώσεις ως άκολουθως: 'Η εξίσωσις (6) δύναται νά γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν:

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

εις 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 νά ὑπολογισθῆ ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος τοῦ ὕδροχλωρικοῦ 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 :

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

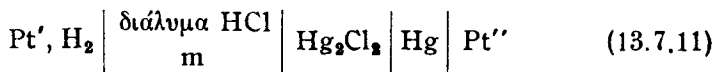
ὅπου :

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

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

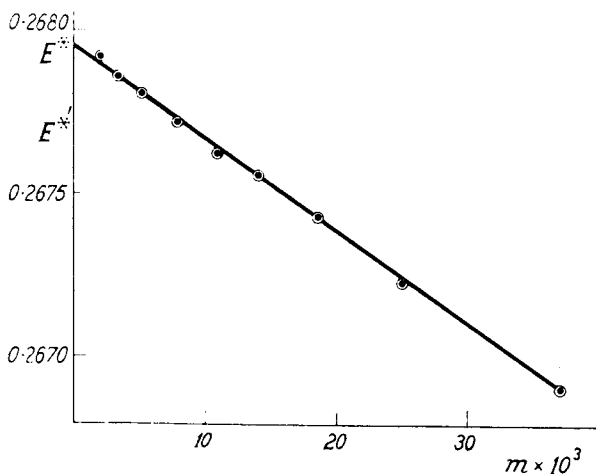
Ἐὰν ἐπομένως εἰς διάγραμμα παρασταθῆ ἡ $E^{*'}$ ἔναντι τῆς m , προκύπτει, ἐντὸς τῆς περιοχῆς ἰσχύος τῆς ἔξισώσεως (8), εὐθεῖα, ἐκ τῆς προεκβολῆς τῆς ὁποίας προσδιορίζεται ἡ E^{*} .

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 $m = 0.08$ τόσον ἀκριβῆς ὅσον καὶ αἱ πειραματικαὶ μετρήσεις.

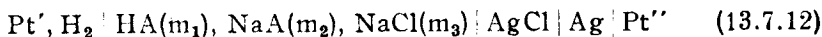


Σχῆμα 13.7.2. Προσδιορισμὸς τῆς E^{*} διὰ τὸ κύτταρον (11) εἰς 25°C, διὰ χρησιμοποίησεως ὡς ἔξισώσεως προεκβολῆς τῆς ἔξισώσεως (8).

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 δξέων καὶ τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἀσθενοῦς δξέος 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 δξέος 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_{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 δξέος, 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) :

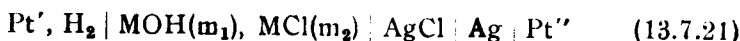
$$E^* = E - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_a + f(m) \quad (13.7.19)$$

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 :

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

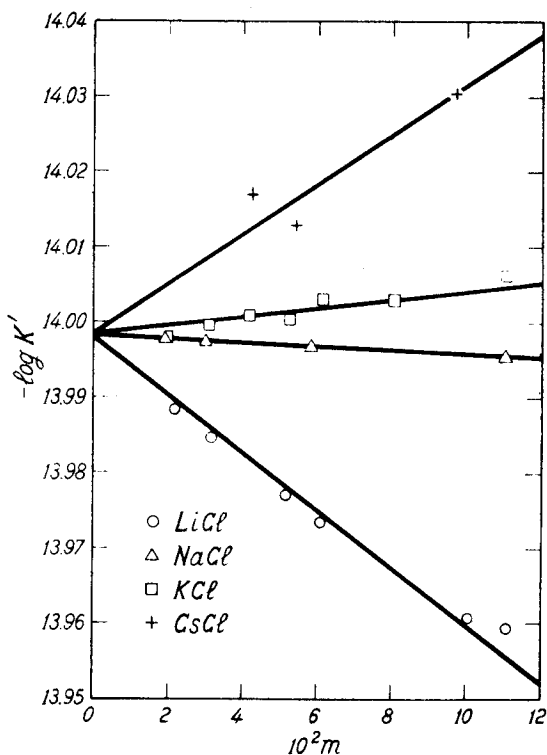
Ἡ εἰσαγωγή τῆς ἐξισώσεως (12.7.40) διὰ τοὺς συντελεστὰς ἐνεργότητος Cl^- καὶ OH^- δίδει :

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

ὅπου :

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

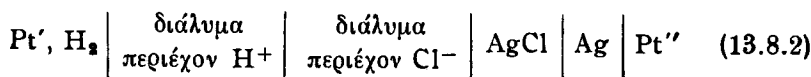
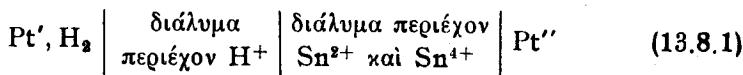
Ἐπομένως παριστῶντες εἰς διάγραμμα τὴν ποσότητα $-\log K'$ ἔναντι τῆς m ($m = m_1 + m_2$) λαμβάνομεν, εἰς τὴν περιοχὴν ἰσχύος τῆς ἐξισώσεως (24), εὐθεῖαν γραμμὴν, ἔκ τῆς προεκβολῆς τῆς ὁποίας ὑπολογίζομεν τὴν K_w (σχ. 3).

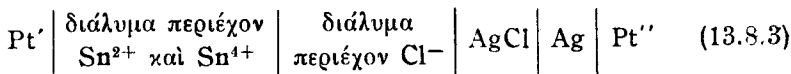


Σχῆμα 13.7.3. Προσδιορισμὸς τοῦ γινομένου ἰόντων ὕδατος διὰ χρησιμοποίησεως τῆς ἐξισώσεως (12.7.40) ὡς ἐξισώσεως προεκβολῆς.

§ 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 ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις τούτων εἶναι ἀντιστοιχῶς:

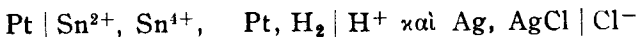
$$\mathcal{F} E_1^* = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^+ - \mu_{\text{H}}^* + \frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{4+}}^* - \frac{1}{2} \mu_{\text{Sn}^{2+}}^* \quad (13.8.4)$$

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

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

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ 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:



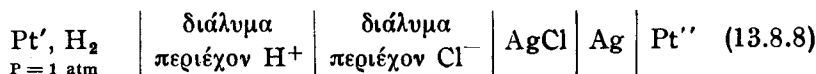
Γενικώτερον ἐξ n διαφορῶν ἠλεκτροδίων προκύπτουν διὰ συνδυασμοῦ ἀνὰ δύο $\frac{1}{2} n(n-1)$ κύτταρα, ἐκ τῶν ὁποίων ὅμως $n-1$ εἶναι ἀνεξάρτητα, τὰ δὲ ὑπόλοιπα προκύπτουν ἐκ γραμμικοῦ συνδυασμοῦ τῶν $n-1$ κυττάρων. Ἐὰν π.χ. γνωρίζωμεν τὰς τιμὰς E^* ὄλων τῶν κυττάρων, εἰς τὰ ὁποῖα τὸ ἐν τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι τὸ ἠλεκτρόδιον Pt, H_2 (ἠλεκτρόδιον ὑδρογόνου), αἱ τιμαὶ E^* ὄλων 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 (Pt, H_2) διὰ $P = 1 \text{ atm}$ ὀνομάζεται *πρότυπος ἢ κανονικὴ ἠλεκτρεγερτικὴ 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 ἠλεκτρεγερτικὴν δύναμιν τῶν ἡμικυττάρων.

Λέγοντες ὅτι τὸ δεξιὸν ἡμικύτταρον:



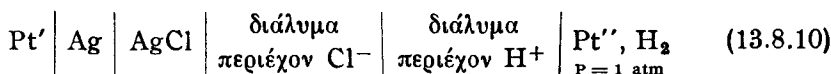
Έχει πρότυπον ηλεκτρεγερτικήν δύναμιν $E_{\delta}^* = 222.5 \text{ mV}$ εις 25°C , έννοοῦμεν ὅτι τὸ κύτταρον :



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°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°C καὶ πίεσιν 1 atm (εἰς V).

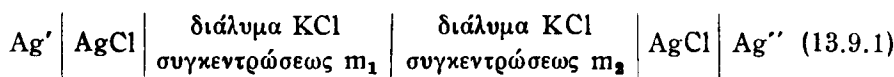
Ἑλεκτρόδιον	E^*	Ἑλεκτρόδιον	E^*
Li/Li ⁺	-3.045	Sn/Sn ²⁺	-0.136
K/K ⁺	-2.925	Pb/Pb ²⁺	-0.126
Ba/Ba ²⁺	-2.906	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Ca/Ca ²⁺	-2.866	Pt, H ₂ H ⁺	0.000
Na/Na ⁺	-2.714	Ag AgBr Br ⁻	+0.071
La/La ³⁺	-2.520	Pt Cu ⁺ , Cu ²⁺	+0.153
Mg/Mg ²⁺	-2.363	Ag AgCl Cl ⁻	+0.223
Al/Al ³⁺	-1.662	Pt Hg Hg ₂ Cl ₂ Cl ⁻	+0.268
Ti/Ti ²⁺	-1.630	Cu/Cu ²⁺	+0.337
Mn/Mn ²⁺	-1.180	Cu/Cu ⁺	+0.521
Zn/Zn ²⁺	-0.763	Pt/I ₂ /I ⁻	+0.536
Cr/Cr ³⁺	-0.744	Pt/Fe ²⁺ , Fe ³⁺	+0.771
Fe/Fe ²⁺	-0.440	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0.789
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Ag/Ag ⁺	+0.799
Pt/Ti ²⁺ , Ti ³⁺	-0.369	Hg/Hg ²⁺	+0.854
Co/Co ²⁺	-0.280	Pt, Cl ₂ /Cl ⁻	+1.360
Ni/Ni ²⁺	-0.250	Au/Au ³⁺	+1.500
Ag/AgI/l	-0.152	Pt, F ₂ /F ⁻	+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 ἡλεκτρόδιον, σχηματιζομένου ἀντιστοίχως ἑνὸς γραμμομορίου AgCl, ἐνῶ συγχρόνως τὸ αὐτὸ ποσὸν ἰόντων ἀργύρου ἀποτίθεται εἰς τὸ δεξιὸν ἡλεκτρόδιον, 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 ἡλεκτρόδια, 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 :

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

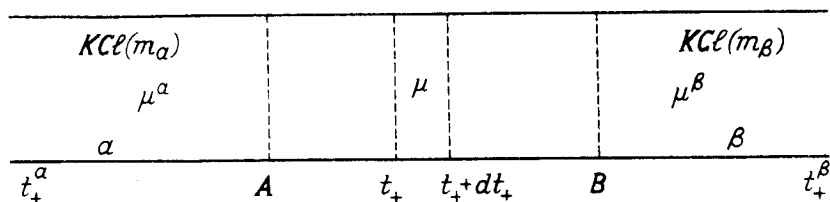
Ἐπομένως ἡ ἡλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου εἶναι :

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

Τὸ ἐξετασθὲν κύτταρον (1) ὑπετέθη, ὅτι λειτουργεῖ, κατὰ τὴν δίοδον ἡλεκτρικοῦ 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 ἡλεκτρολύτου 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_α καὶ ἐκείνης τοῦ διαλύματος συγκεντρώσεως m_β . Αἱ συγκεντρώσεις ἀριστερὰ τῆς τομῆς A καὶ δεξιὰ τῆς τομῆς B τηροῦνται σταθεραὶ καὶ ἴσαι πρὸς m_α καὶ m_β ἀντιστοίχως. Εἰς αὐτὰς οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς ἔστωσαν t_+^α καὶ t_+^β . 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_+^α γραμ-

μομόρια, τὸ δὲ εἰσερχόμενον εἰς τὴν περιοχὴν δεξιὰ τοῦ B εἶναι t_+^β γραμμομόρια, τῆς διαφορᾶς λαμβανομένης (ἢ ἀποδιδομένης) ἐκ τῆς παρεμβλλομένης περιοχῆς μεταβλητῆς συνθέσεως. Εἰς τὴν περιοχὴν δεξιὰ τοῦ B ἡ ἔλευθέρων 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 ἐλευθέρων ἐνθαλπίας εἰς τὴν περιοχὴν μεταξὺ A καὶ B ἂς θεωρήσωμεν ἀπειροστὴν περιοχὴν, κειμένην μεταξὺ A καὶ B, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς μεταβάλλεται μεταξὺ t_+ καὶ $t_+ + dt_+$, ἔστω δὲ μ 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 ἐλευθέρων 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 γ_\pm εἶναι ὁ μέσος συντελεστῆς ἐνεργότητος τοῦ ἄλατος, ἡ ἐξίσωσις (8), λαμβανομένης ὑπ' ὅψιν 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 ἐξίσωσις (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 ἐξίσωσιν (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 ἐξίσωσεως Gibbs - Duhem διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, εἶναι δὲ γνωστοὶ οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς δι' ὀλόκληρον τὴν περιοχὴν συγκεντρώσεων, δυνάμεθα ἐκ τῆς ἐξίσωσεως (10) νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ΗΕΔ τοῦ μετὰ μεταφορᾶς κυττάρου. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ γραφικῆς ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξίσωσεως (10), δηλαδὴ ἐκ τοῦ ἔμβαστοῦ τοῦ ὀριζομένου ἐκ τῆς καμπύλης $t_+ = f(\ln m\gamma_{\pm})$ καὶ τοῦ ἄξονος τετημένων.

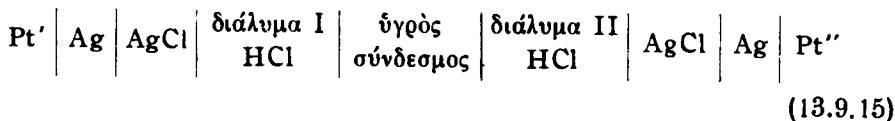
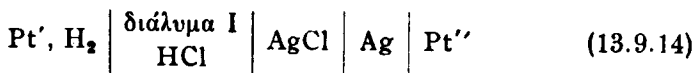
Ἀντιστρόφως, ἐὰν μετρηθῇ ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις κυττάρων ἐκ μεταφορᾶς, εἶναι δὲ γνωστὴ ἡ ἐξάρτησις τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς ἀπὸ τὴν σύνθεσιν, ἡ ἐξίσωσις (10) δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν συντελεστῶν ἐνεργότητος τῇ βοήθειᾳ μεθόδων διαδοχικῶν προσεγγίσεων.

Αἱ εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον δοθεῖσαι ἐξίσωσεις ἀφοροῦν εἰς κύτταρα ἐκ μεταφορᾶς μὲ ὅμοια ἠλεκτρόδια, λειτουργοῦντα λόγῳ διαφορᾶς συγκεντρώσεως ἑνὸς 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 ἄνομοίων 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 K^+ καὶ Cl^- ἔχουν τὴν αὐτὴν περιῶπου τιμὴν.

§ 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 ἐλέγχθη, οἱ συντελεσταὶ ἐνεργότητος τῶν ἰόντων δὲν ὀρίζονται θερμοδυναμικῶς καὶ ἐπομένως δὲν δύνανται νὰ μετρηθοῦν πειραματικῶς.

Ἡ ἀκριβὴς ὁμῶς 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.

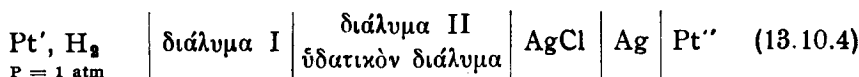
15° C	20° C	25° C	30° C	40° C
4.00	4.00	4.01	4.01	4.03

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:

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

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 ἠλεκτροδίων ἀντιστρεπτὸν ὡς πρὸς ἰόντα ὑδρογόνου (κινυδρόνης, ὑάλου κλπ.), ἀντὶ δὲ τοῦ ἠλεκτροδίου AgCl οἰονδήποτε ἄλλο ἀντιστρεπτὸν ὡς πρὸς χλωρίοντα (καλομέλανος κλπ.). Ἐκ μετρήσεων τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως E_s , ὅταν ὡς διάλυμα (I) χρησιμοποιηθῆ τὸ πρότυπον, καὶ E_x , ὅταν χρησιμοποιηθῆ τὸ ὑπὸ μέτρησιν διάλυμα, τὸ pH_(x) 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 ἢ ἀσάφεια εἰς τὴν μέτρησιν δύναται νὰ μειωθῇ σημαντικῶς. (Διὰ λεπτομερείας παραπέμπομεν εἰς τὸν R. Bates, *Electrometric pH Determinations*, Wiley, N.Y., 1954).