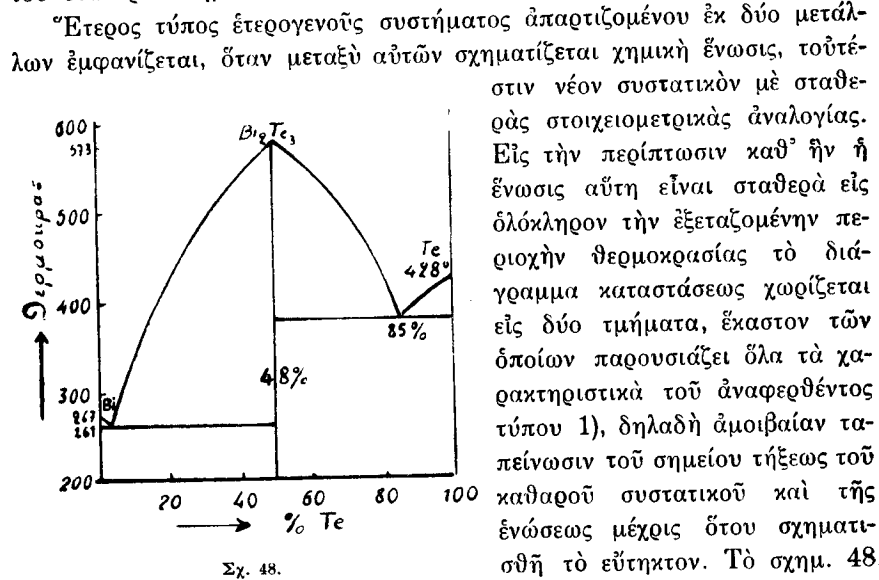


ὅπερ εἶναι καὶ κοινὸν σημεῖον τῆς καμπύλης τῆς ὑγρᾶς καὶ στερεᾶς φάσεως. Σχ. 47 παριστᾷ τὸ διάγραμμα τήξεως κραμάτων χαλκοῦ καὶ χρυσοῦ. Εἶναι ἄνευ ἄλλης ἐξηγήσεως προφανές, ὅτι ἡ περίπτωσις αὕτη ἔχει ὁμοιότητα μὲ τὸ σύστημα $CS_2 - CH_3COCH_3$, ὅπερ σχηματίζει σταθερῶς ζέον μίγμα. Κατ' ἀναλογίαν κράμα Cu καὶ Au , περιέχον 80% Au ἔχει σταθερὸν σημεῖον τήξεως, δηλαδὴ ἀπὸ τῆς στιγμῆς ὅπου ἀρχίζει ἡ κρυστάλλωσις μέχρι τελείας στερεοποιήσεως αὐτοῦ ἡ θερμοκρασία τοῦ συστήματος παραμένει σταθερά. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὕτην ἡ κλασματικὴ κρυστάλλωσις φέρει οὐχὶ πρὸς τὰ καθαρὰ συστατικά A καὶ B , ἀλλὰ πρὸς τὸ κράμα τοῦ σταθεροῦ σημείου τήξεως, ὅπερ ἔχει τὸν χαρακτήρα ἑνὸς εὐτήκτου.

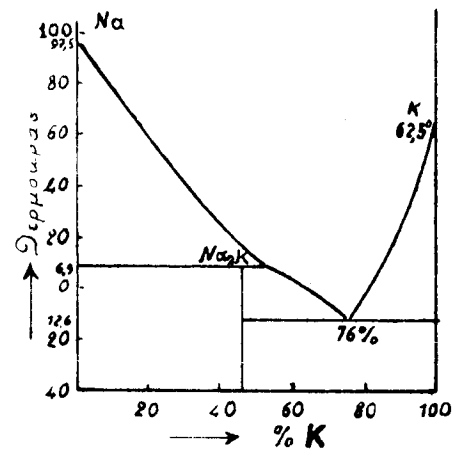


Ἐκαστον ἐξ αὐτῶν παριστᾷ ὅμως τὴν χαμηλοτέραν δυνατὴν θερμοκρασίαν, ἥτις δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ δι' ἀναμίξεως τῶν συστατικῶν $Bi - Te_3Bi_2$ καὶ $Te_3Bi_2 - Te$.

Ὅταν ἡ σχηματιζομένη ἔνωσις εἶναι ἀσταθῆς καὶ ὑπάρχει μόνον εἰς περιορισμένην περιοχὴν θερμοκρασίας, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ζεύγους $K - Na$, τότε ἐμφανίζεται ἓν μόνον εὐτήκτον ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἑνώσεως Na_2K καὶ τοῦ καλίου. Εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῶν 6,9° παρουσιάζεται ἀπότομος μεταβολὴ τῆς πορείας τῆς καμπύλης, ἐνδεικτικὸν τῆς ἀποσυνθέσεως τῆς ἑνώσεως Na_2K εἰς τὰ συστατικά αὐτῆς (βλέπε σχῆμα 49).

Τὰ ἀναφερθέντα διαγράμματα πραγματεύονται τὰς κυριώτερας καὶ ἀπλουστεράς περιπτώσεις μεταλλικῶν κραμάτων ἢ συμπεριφορὰ τῶν ὁποίων δύναται νὰ εἶναι λίαν πολύπλοκος, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ συστήματος $Fe - C$.

Ἡ γνώσις τοῦ διαγράμματος καταστάσεως $Fe - C$ εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν κατανόησιν καὶ παρακολούθησιν τῶν φαινομένων τῆς ὑψηκαμίνου καὶ ἐν γένει τῆς παρασκευῆς καὶ κατεργασίας τοῦ σιδήρου. Ἡ περιγραφή ὅμως αὐτοῦ εἰς τὸ παρὸν βιβλίον δὲν θὰ εἶχε πρακτικὸν τινα σκοπὸν (τοῦλάχιστον μέχρι σήμερον) διὰ τὸν ἐν Ἑλλάδι χημικόν. Θὰ ἀρκεσθῶμεν εἰς τὸ νὰ ἀναφέρωμεν, ὅτι ἡ πολύπλοκος κατασκευὴ τοῦ καταστατικῶν διαγράμματος $Fe - C$ προέρχεται ἀπ' ἑνὸς μὲν ἐκ



τῶν χημικῶν ἑνώσεων μεταξὺ ἄνθρακος καὶ σιδήρου, ἀπ' ἑτέρου δὲ ἐκ τῶν πολλῶν ἀλλοτροπικῶν μεταβολῶν αἱ ὑφίστανται αἱ στερεαὶ φάσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ'.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Αἱ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως. Ἠλεκτρολύται.

Ἐνῶ αἱ περισσότεροι τῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν, ὡς τὸ καλαμοζάχαρον, ἢ γλυκερίνη κτλ., διαλυόμεναι εἰς διαλύτας ὑπακούουν εἰς τοὺς ἀναπτυχθέντας νόμους τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, συμπεριφερόμεναι ὡς ἰδανικὰ ἀέρια τὰ ὁποῖα κατέχουσι τὸν ὑπὸ τοῦ διαλύτου ὀριζόμενον ὄγκον, διά τινος κατηγορίας ἑνώσεων, ἀνηκουσῶν κυρίως εἰς τὴν «ἀνόργανον χημείαν» παρετηρήθησαν σοβαραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τοὺς νόμους αὐτούς. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις διαλυμάτων τῶν ἑνώσεων αὐτῶν εἶναι κατὰ πολὺν μεγαλυτέρα τῆς πίεσεως τὴν ὁποῖαν θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνη τις ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ στοιχειομετρικοῦ τῶν μοριακοῦ βάρους. Κατ' ἀναλογίαν αἱ ἀνυψώσεις

των σημείων ζέσεως, ἃς ὑφίστανται δι' αὐτῶν οἱ διαλύται εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀναμενομένων καὶ τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ ὅλας τὰς λοιπὰς φυσικὰς ἐκδηλώσεις τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως, ὡς εἶναι ἡ τάσις ἀτμῶν, τὸ σημεῖον τήξεως κ.τ.λ. Ἡ ταξινόμησις τῶν οὐσιῶν αὐτῶν κατέδειξεν ὅτι αὐταὶ ἀνήκουσι πάντοτε εἰς τὴν τάξιν τῶν ἀλάτων, τῶν ὀξέων καὶ τῶν βάσεων. Αἱ ὠσμωτικαὶ πίεσεις ἀλάτων, ἀποτελουμένων ἐκ δύο μονοσθενῶν στοιχείων, ὡς τὸ NaCl, KBr, LiF κ.τ.λ. εὐρέθησαν σχεδὸν διπλάσιαι, ἐνώσεων ἀποτελουμένων ἐκ δύο μονοσθενῶν καὶ ἐνὸς δισθενοῦς στοιχείου, ὡς τὸ BaCl₂, σχεδὸν τριπλάσιαι, ἐνῶ ἀλάτων ἀποτελουμένων ἐκ δύο δισθενῶν στοιχείων πάλιν διπλάσιαι τῶν ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὠσμωτικῶν νόμων καὶ τοῦ στοιχειομετρικοῦ μοριακοῦ αὐτῶν βάρους ὑπολογιζομένων.

Παράλληλως πρὸς τὸ φαινόμενον τοῦτο παρατηρήθη, ὅτι ἅπασαι αἱ οὐσίαι αὐταὶ διαλυόμεναι εἰς διαλύτας μεγάλης διελεκτρικῆς σταθεραῖς, ὡς εἶναι τὸ ὕδωρ, ἡ ἀλκοόλη, ἐπιτρέπουν τὴν διόδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος τὸ ὁποῖον ἀποσυνθέτει αὐτὰς εἰς τὰ συστατικά των. Αἱ ἐνώσεις αὐταὶ ὀνομάσθησαν ἠλεκτρολύται.

Τὰ φαινόμενα ταῦτα κατῳρίωσε νὰ συνοψίσῃ ὁ Arrhenius εἰς μίαν ἐνιαίαν θεωρίαν διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι οἱ ἠλεκτρολύται, δηλ. τὰ ἄλατα, τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις, ἐν διαλύσει εὐρισκόμενα ἔχουσι ὑποστῆ διάσπασιν εἰς δύο ἢ περισσότερα συστατικά, φέροντα ἠλεκτρικὸν φορτίον. Τὰ ἄτομα ἢ αἱ ὁμάδες ἀτόμων μὲ ἠλεκτρικὸν φορτίον ὀνομάσθησαν ἰόντα καὶ δὴ κατιόντα τὰ θετικῶς φορτισμένα, ὡς ὀδεύοντα κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν πρὸς τὴν κάθοδον καὶ ἀνιόντα τὰ ἀρνητικῶς φορτισμένα ὡς ὀδεύοντα πρὸς τὴν ἄνοδον.

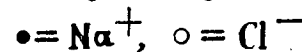
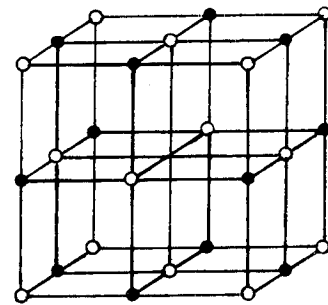
Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ S. Arrhenius ἔτυχεν ἀρχικῶς μεγάλης ἀντιδράσεως, διότι κατὰ τὴν ἀντίληψιν τῶν τότε χημικῶν ἀντιτίθετο εἰς ὠρισμένα χημικὰ δεδομένα. Τὸ NaCl ἔπρεπε, διασπώμενον εἰς τὰ συστατικά του Na καὶ Cl, νὰ ἀντιδράσῃ πάραυτα μετὰ τοῦ ὕδατος, διότι καὶ τὸ Na καὶ τὸ Cl ἔχουσι μεγάλην χημικὴν συγγένειαν πρὸς αὐτό. Ἐναντι αὐτοῦ ὅμως πρέπει νὰ ἀντιταχθῇ, ὅτι τὰ ἐν διαστάσει σωματῖα δὲν εἶναι μεταλλικὸν νάτριον καὶ ἀτομικὸν χλώριον, ἅτινα προφανῶς θὰ ἀντιέδρων μετὰ τοῦ ὕδατος, ἀλλὰ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα ἄτομα τὰ ὁποῖα, ὡς σήμερον θέλομεν εἶπει, ἔχουσι κορέσει ἤδη τὴν χημικὴν αὐτῶν συγγένειαν.

Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως, γενικῶς πλέον γενομένη ἀποδεκτὴ, βασίζεται ἐπὶ τῶν ἐξῆς γεγονότων :

1. Ὅλαι αἱ ἀναλυτικαὶ ἀντιδράσεις τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς διαλύματα δεικνύουσι, ὅτι τὰ δύο στοιχεῖα ἐξ ὧν οὗτοι ἀπαρτίζονται, τὸ μέταλλον καὶ τὸ ἀλογονοῦχον, εἶναι τελείως ἀνεξάρτητα ἀλλήλων. Οὕτω αἱ ἀντιδράσεις τοῦ χλωρίου ἐν διαλύσει εἶναι πάντοτε αἱ αὐταὶ μὲ ὀτιδήποτε

μέταλλον καὶ ἐὰν τὸ χλώριον εἶναι συνδεδεμένον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς βάσεις καὶ τὰ ὀξέα διὰ τὰ ὁποῖα κοινὸν χαρακτηριστικὸν εἶναι ἀφ' ἐνὸς μὲν ἢ OH ὁμάς, ἀφ' ἑτέρου δὲ τὸ H εἰς τὰ ὁποῖα ἀποδίδομεν τὰς ἀλκαλικὰς καὶ ὀξίνους ιδιότητας αὐτῶν. Πρέπει λοιπὸν νὰ παραδεχθῶμεν ὅτι τὰ ὀξέα καὶ αἱ βάσεις ἔχουσι ἐν διαλύσει ὡς σταθερὸν συστατικὸν τὸ H⁺ καὶ τὸ OH⁻ εἰς κατάστασιν τελείως ἀνεξάρτητον ἀπὸ τὸ ὑπόλοιπον μόριον.

2. Ἡ κρυσταλλογραφικὴ ἔρευνα ἀλάτων ὡς τοῦ KCl, Na₂SO₄ κ.τ.λ. διὰ τῶν ἀκτίνων Röntgen ἀπέδειξε, ὅτι τὰ κέντρα τῆς περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων εἶναι ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα σωματῖα. Τὰ σωματῖα ταῦτα δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ τὰ ἰόντα τὰ ὁποῖα ἀπαντῶμεν εἰς διαλύματα. Συνεπῶς πρέπει νὰ φαντασθῶμεν ὅτι οἱ κρυσταλλοὶ ἀποτελοῦνται ἐκ δύο συνδυασμένων πλεγμάτων, τὸ τοῦ κατιόντος καὶ τοῦ ἀνιόντος ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 49β διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ NaCl.



Σχ. 49β.

Κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἑτεροπολικοῦ αὐτοῦ πλέγματος τὰ μόρια τοῦ διαλύτου περιεβάλλονται μεταξὺ τῶν ἰόντων καὶ ἀποχωρίζουσιν αὐτά. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ποσὸν ἐνεργείας καλύπτεται μερικῶς ἐκ τοῦ ποσοῦ τῆς θερμότητος, ὅπερ ἀπελευθεροῦται διὰ τοῦ προσανατολισμοῦ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἅτινα συνήθως εἶναι δίπολα, εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίον τὸ περιβάλλον τὰ ἰόντα καὶ μερικῶς ἐκ τῆς θερμότητος ἥτις ἐλευθεροῦται διὰ τῆς προσκολλήσεως αὐτῶν ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόντων. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται ἐφυδάτωσις καὶ ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὴν κατανόησιν τῆς καταστάσεως τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐν διαλύσει ὡς καὶ τῶν λυοφίλων κolloειδῶν. Ἡ θερμότης διαλύσεως στερεοῦ τινος ἠλεκτρολύτου θέλει εἶναι θετικὴ μὲν ἐὰν ἡ θερμότης ἐφυδατώσεως εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐνεργείας τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος (βλέπε σελ. 11), ἀρνητικὴ δὲ ἐὰν ἡ ἐνεργεῖα πρὸς ἀποχωρισμὸν τῶν ἰόντων ὑπερβάλῃ τὴν τῆς ἐφυδατώσεως.

Ἐν πάσῃ περιπτώσει τὰ τελικῶς ἐμφανιζόμενα ἢ ἐξαφανιζόμενα ποσὰ ἐνεργείας εἶναι πολὺ μικρότερα ἐκείνων τὰ ὁποῖα θὰ ἀνέμενέ τις, ἐὰν κατὰ τὴν διάλυσιν τοῦ ἄλατος ἐπήρχετο σχηματισμὸς τῶν ἰόντων ἐκ τῶν οὐδετέρων ἀτόμων. Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι τὰ ἰόντα πρέπει νὰ προϋπάρχωσι εἰς τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα καὶ τοῦτο εὐρίσκεται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς κρυσταλλογραφικῆς ἐρεῦνης.

3. Πλείστοι φυσικαί σταθεραὶ τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐν διαλύσει, ὡς ὁ δείκτης διαθλάσεως, τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως (χρῶμα τῶν ἰόντων) εἶναι ὑπολογίσιμοι ἀθροιστικῶς ἐκ δύο τιμῶν, τῆς τοῦ κατιόντος καὶ τῆς τοῦ ἀνιόντος. Τὸ χρῶμα τοῦ CrO_4^{2-} π. χ. εἶναι πάντοτε τὸ αὐτό, ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ κατιόντος μετὰ τοῦ ὁποίου συνυπάρχει ἐν διαλύσει. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὴν ταχύτητα διαχύσεως τῶν ἰόντων. Εὐρίσκομεν π. χ. τὴν αὐτὴν ταχύτητα ἐξαπλώσεως τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου, εἴτε τοῦτο εὐρίσκεται εἰς τὸ διάλυμα ὡς χλωριούχον κάλιον, εἴτε ὡς χλωριούχον νάτριον, εἴτε ἐν γένει ὡς χλωρίδιον οἰουδήποτε ἄλλου μετάλλου.

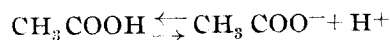
§ 2. Ἡ ἠλεκτρικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald.

Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως ἔλαβεν ἰσχυρὰν προώθησιν διὰ τῶν ἐργασιῶν τοῦ W. Ostwald, ὅστις ἐφήρμωσε εἰς αὐτὴν τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.

Παρατηρήθη, ὅτι οἱ ἠλεκτρολύται κατατάσσονται εἰς δύο κατηγορίας συμφώνως πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν αὐτῶν συμπεριφορὰν. Εἰς τὴν μίαν κατηγορίαν ἀνήκουσιν οἱ ὀνομαζόμενοι ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται, τοῦτέστι τὰ ἅλατα καὶ τὰ περισσότερα τῶν ἀνοργάνων ὀξέων καὶ βάσεων, εἰς δὲ τὴν δευτέραν οἱ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται, δηλαδὴ τὰ περισσότερα ὀργανικὰ ὀξέα καὶ αἱ ὀργανικαὶ βάσεις.

Οἱ ἰσχυροὶ ἠλεκτρολύται δεικνύουσι ὠσμωτικὰς πιέσεις καὶ τὰς ἐξ αὐτῶν προκυπούσας ἀλλοιώσεις τῶν σταθερῶν τοῦ διαλύτου εἰς βαθμὸν προδίδοντα, ὅτι ἡ διάσπασις αὐτῶν εἰς τὰ ἰόντα εἶναι σχεδὸν τελεία. Ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις κανονικοῦ διαλύματος NaCl εἶναι σχεδὸν ἴση πρὸς τὸ διπλάσιον τῆς ὑπολογιζομένης ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ μοριακοῦ αὐτοῦ βάρους, ἐνδεικτικὸν μιᾶς σχεδὸν τελείας διασπάσεως τοῦ NaCl εἰς Na^+ καὶ Cl^- . Τὸ μοριακὸν βᾶρος τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐλάχιστα μεταβάλλεται μετὰ τὴν ἀραίωσιν. Οἱ ἀσθενεῖς ἠλεκτρολύται τοῖναντίον παρουσιάζουσι μοριακὰ βάρη, ἅτινα ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν, εἰς τὴν ὁποίαν ταῦτα εὐρίσκονται. Προϊούσης τῆς ἀραιώσεως τὸ μοριακὸν βᾶρος ἐλαττοῦται καὶ τείνει ἀσυμπτότως πρὸς τὸ μοριακὸν βᾶρος, ὅπερ θὰ εἶχε ἡ οὐσία ἐὰν εὐρίσκετο ἐν τελείᾳ διαστάσει.

Ὁ W. Ostwald ἠρμήνευσε τὴν συμπεριφορὰν αὐτὴν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι εἰς ἐκάστην συγκέντρωσιν ὑπάρχει μία κατάστασις ἰσορροπίας μεταξὺ ἀδιαστάτων μορίων καὶ ἰόντων, τὴν ὁποίαν θὰ χαρακτηρίσωμεν διὰ τοῦ παραδείγματος τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος ὡς ἑξῆς:



Διὰ προσθήκης ὕδατος αὐξάνει ἡ ποσότης τῶν ὀξικῶν ἀνιόντων καὶ τῶν ἰόντων τοῦ ὕδρογόνου, αὐξανόμενον τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως α (βλέπε ὄρισμὸν σελ. 29). Ἐφαρμόζοντες εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν αὐτὴν ἰσορροπία τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ἐπιτυγχάνομεν τὴν συσχέτισιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως μετὰ τὴν σταθερὰν τῆς διαστάσεως K , ἥτις ὀνομάσθη ὑπὸ τοῦ Ostwald, διὰ τὴν περίπτωσιν ὀξέων καὶ βάσεων, σταθερὰ χημικῆς συγγενείας, διότι ἐκφράζει, ὡς θέλομεν εἶδει, τὴν ἰσχὺν αὐτῶν.

Ἐὰν χαρακτηρίσωμεν μετὰ α τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως, ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς ἰσορροπίας θὰ εἶναι $\frac{1-\alpha}{v}$, δεδομένου ὅτι διελύσαμεν 1 γραμμομόριον εἰς τὸν ὄγκον v . Ἡ συγκέντρωσις τῶν ὀξικῶν ἀνιόντων θὰ εἶναι $\frac{\alpha}{v}$ τῶν δὲ ἰόντων ὕδρογόνου ἐπίσης $\frac{\alpha}{v}$. Ἄρα ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν θὰ ἔχη τὴν μορφήν:

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}} = K$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ

$$\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = K \quad (143)$$

Ἡ ἐξίσωσις (143) παριστᾷ τὸν νόμον ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald.

Ἡ διερεύνησις αὐτοῦ, ὡς καὶ ὁ πειραματικὸς του ἔλεγχος, δεικνύει, ὅτι ὁ μὲν βαθμὸς διαστάσεως μεταβάλλεται αὐξανόμενης τῆς ἀραιώσεως καὶ τείνει δι' ἀπειρον ἀραίωσιν πρὸς τὴν μονάδα, ἡ δὲ σταθερὰ K ἔχει τὴν αὐτὴν τιμὴν δι' ὅλας τὰς ἀραιώσεις. Ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας μεταβάλλεται μόνον μετὰ τὴν θερμοκρασίαν.

Ὁ κάτωθι πίναξ περιέχει τὰς τιμὰς τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας K τοῦ ὀξικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους ἀραιώσεις. Αἱ μικραὶ διακυμάνσεις εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν λαθῶν τῆς παρατηρήσεως, ὥστε τὸ K νὰ δύναται νὰ θεωρηθῇ ἀνεξάρτητον τῆς συγκεντρώσεως.

Έλεγχος της σταθερότητας του K του όξιμου όξέος εις διαφόρους θερμοκρασίας.

Συγκέντρωσις	Τιμή του K
1,0	$1,40 \cdot 10^{-5}$
0,1	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,01	$1,70 \cdot 10^{-5}$
0,001	$1,50 \cdot 10^{-5}$
0,0001	$1,35 \cdot 10^{-5}$
0,0	—

Γεννάται νυν τὸ ἐρώτημα πῶς ὑπελογίσθη ἢ ἐμετρήθη ὁ βαθμὸς τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως α. Ὁ Kohlrausch ἔδειξε ὅτι, ἐκτὸς τῆς γνωστῆς μεθόδου μετρήσεως τοῦ α ἐκ τῶν ἀποκλίσεων ἀπὸ τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων (βλέπε σελ. 29) διὰ τῶν ὠσμωτικῶν μεθόδων, ἢ μέτρησις του εἰς τὴν περίπτωσιν ἠλεκτρολυτῶν εἶναι δυνατὴ διὰ συγκρίσεως τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὴν θεωρουμένην συγκέντρωσιν μὲ τὴν ἀγωγιμότητα αὐτοῦ ἐν ἀπείρῳ ἀραιώσει.

§ 3. Μοριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν. Ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch.

Ἡ ἀντίστασις ἀγωγοῦ τινος εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ μήκος αὐτοῦ l καὶ ὅσον μικροτέρα ἢ διατομὴ q. Ἄρα ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς ἀντιστάσεως w τοῦ ἀγωγοῦ καὶ τῶν διαστάσεών του θὰ εἶναι:

$$w = \sigma \frac{l}{q}$$

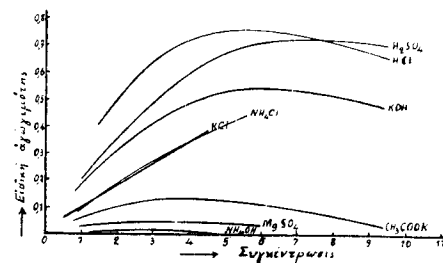
ἐνθα σ παριστᾷ τὸν συντελεστὴν τῆς ἀναλογίας, ἐξαρτώμενον μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀγωγοῦ. Τὸ σ ἔχει τὴν σημασίαν τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως ἐνὸς κύβου ἐκ τοῦ ἀγωγοῦ αὐτοῦ τοῦ ὁποίου ἡ πλευρὰ ἰσοῦται μὲ ἐν ἑκατοστόν. Θὰ ὀνομάσωμεν αὐτὸν εἰδικὴν ἀντίστασιν τοῦ ἀγωγοῦ.

Τὸ ἀντίστροφον τῆς εἰδικῆς ἀντιστάσεως, ἦτοι:

$$\kappa = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{qw} \quad (144)$$

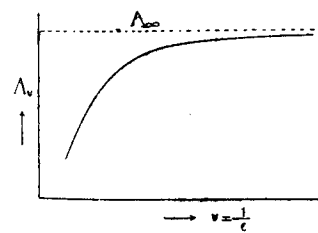
χαρκτηρίζει τὴν ἀγωγιμότητα τοῦ ὕλικου καὶ ὀνομάζεται κατ' ἀναλογίαν εἰδικὴ ἀγωγιμότης αὐτοῦ.

Ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολυτῶν, τοῦτέστιν ἡ ἀντίστροφος τιμὴ τῆς ἀντιστάσεως τὴν ὁποίαν παρουσιάζει κύβος ἐνὸς κυβικοῦ ἑκατοστοῦ περιέχοντος τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου, ἐξαρτᾶται, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν, κυρίως ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται τὸ διάλυμα. Τὸ σχ. 50 δεικνύει τὴν πορείαν τῆς ἐξαρτήσεως αὐτῆς διὰ διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Αὐξανομένης τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος ἡ εἰδικὴ ἀγωγιμότης αὐξάνει, φθάνει μέχρι μεγίστης τινὸς τιμῆς καὶ πίπτει πάλιν. Ἡ θέσις τοῦ μεγίστου εἶναι διάφορος διὰ τοὺς διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Τὸ ὅτι εἰς τινὰς ἠλεκτρολύτας δὲν παρατηρεῖται μέγιστον ὀφείλεται εἰς τὸν κορεσμὸν τοῦ διαλύματος διὰ τοῦ ἄλατος.



Σχ. 50.

Εἶναι προφανές, ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς ἀγωγιμότητος, μεταβαλλομένης τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς ἠλεκτρολύτην, ὀφείλεται εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ κατὰ κύβικὸν ἑκατοστὸν ὑπάρχοντος ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων, λόγῳ μεταβολῆς τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως αὐτοῦ. Ἴνα τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐμφανισθῇ καθαρότερον, εἶναι ἀνάγκη νὰ συσχετίσωμεν τὴν ἀγωγιμότητα τοῦ διαλύματος μὲ τὴν μοριακὴν αὐτοῦ συγκέντρωσιν. Ὁ Kohlrausch ὥρισεν ὡς μοριακὴν ἀγωγιμότητα εἰς ὠρισμένην τινὰ ἀραιώσιν ν, ἐκείνην



Σχ. 51.

τὴν ἀγωγιμότητα τὴν ὁποίαν θὰ παρατήρει τις ἐὰν ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν ἀραιώσιν περιλαμβάνετο μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων καταλλήλου μεγέθους, εὑρισκομένων εἰς ἀπόστασιν ἐνὸς ἑκατοστοῦ ἀπ' ἀλλήλων. Τὸ μέγεθος τῶν ἠλεκτροδίων πρέπει κατὰ συνέπειαν νὰ εἶναι τοιοῦτον, ὥστε ἡ ἐπιφάνεια αὐτῶν νὰ περιλαμβάνη εἰς τὴν ὀρισθεῖσαν ἀπόστασιν τοῦ ἐνὸς ἑκατοστοῦ τόσον διάλυμα, ὅσον περιέχει ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἐφ' ὅσον λοιπὸν φροντίζομεν νὰ λαμβάνη μέρος εἰς τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἐν γραμμομόριον τοῦ ἠλεκτρολύτου ἀνεξαρτήτως τῆς ἀραιώσεώς του, πρέπει ἡ παρατηρουμένη ἐξάρτησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν (σχ. 51) νὰ ὀφείλεται εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων, δηλαδὴ εἰς τὴν μεταβολὴν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως μεταβαλλομένης τῆς συγ-

κεντρώσεως. Εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν πρέπει ἡ διάστασις νὰ εἶναι τελεία καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως ἴσος πρὸς τὴν μονάδα.

Ἐξ αὐτοῦ προκύπτει ἡ σχέση τοῦ Kohlrausch, ὅτι δηλαδή ὁ λόγος τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος Λ_v εἰς τινὰ ἀραιώσιν v πρὸς τὴν μοριακὴν ἀγωγιμότητα εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν Λ_∞ πρέπει νὰ ἐκφράζη τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως, ἥτοι:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = a. \quad (145)$$

Ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, ἡ σχέση (145) προκύπτει ἐκ τῆς ἀναγωγῆς τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς τὴν ἐδνησιαία τῶν ἰόντων.

Ἐστω, ὅτι ὁ ἠλεκτρολύτης, τοῦ ὁποῖου πρόκειται νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μοριακὴν ἀγωγιμότητα, εὐρίσκεται μεταξὺ δύο ἠλεκτροδίων εἰς ἀπόστασιν s ἀπ' ἀλλήλων. Ὁ ὄγκος τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὸν ὁποῖον περιλαμβάνουν τὰ ἠλεκτρόδια, θὰ εἶναι ἴσος πρὸς $s \cdot q$, ἐνθα q παριστᾷ τὸ μέγεθος τῆς ἐπιφανείας ἐνὸς ἐξ αὐτῶν. Ἐὰν ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμομορίων, ὅστις περιέχεται εἰς τὸν ὄγκον αὐτὸν εἶναι n , τότε ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν θὰ ἰσοῦται πρὸς $\frac{N \cdot n}{s \cdot q}$

Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος, τὸ ὁποῖον διέρχεται διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου, θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερα ἢ διατομὴ q τὴν ὁποίαν θεωροῦμεν καὶ ὅσον μεγαλύτερα ἢ ταχύτης μεθ' ἧς ὀδεύουν τὰ ἰόντα πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια. Ἡ ταχύτης c θὰ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἥτοι πρὸς τὸν λόγον τῆς μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων ὑφισταμένης διαφορᾶς δυναμικοῦ E διὰ τῆς ἀποστάσεως αὐτῶν s , ἥτοι:

$$\frac{E}{s}$$

Ὁ συντελεστὴς τῆς ἀναλογίας τ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἰόντος, χαρακτηρίζεται αὐτὸ διὰ τῆς τιμῆς του καὶ ὀνομάζεται ἐδνησιαία τοῦ ἰόντος. Ἐδνησιαία εἶναι λοιπὸν ἐκείνη ἢ ταχύτης μεθ' ἧς θὰ ἐκινεῖτο τὸ ἰόν, ἐὰν ἡ ἔντασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἦτο ἴση πρὸς τὴν μονάδα.

Κατ' ἀκολουθίαν τὰ δύο ἰόντα ἔχουν τὴν ταχύτητα:

$$c_+ + c_- = \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-)$$

Ὁ ἀριθμὸς τῶν ἰόντων, ἅτινα φθάνουν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι:

$$\frac{N \cdot n}{s \cdot q} \cdot \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-) q$$

Ταῦτα πολλαπλασιαζόμενα μετὰ τὸ στοιχειῶδες ἠλεκτρικὸν φορτίον e , ὅπερ φέρει ἐν ἑκάστον ἐξ αὐτῶν, ἀποτελοῦσι τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος εἰς Ampère, ἥτοι:

$$J = \frac{N \cdot e \cdot n}{s \cdot q} \cdot \frac{E}{s} (\tau_+ + \tau_-) q$$

καὶ δι' ἀπλοποιήσεως:

$$J = \frac{N \cdot e \cdot n}{s^2} E (\tau_+ + \tau_-) \quad (146)$$

Ἐπειδὴ ὅμως διὰ τὴν ἠλεκτρολυτικὴν ἀγωγιμότητα ἰσχύει, ὅπως διὰ τὴν μεταλλικὴν ἀγωγιμότητα, ὁ νόμος τοῦ Ohm, δηλ. $J = \frac{E}{W}$, ἐνθα W εἶναι ἡ ἀντίστασις τοῦ ἀγωγοῦ, ἡ σχέση (146) λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$\frac{1}{W} = \frac{N \cdot e \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-). \quad (147)$$

Ἄλλὰ τὸ γινόμενον τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt N ἐπὶ τὸ στοιχειῶδες ἠλεκτρικὸν φορτίον e παριστᾷ τὸ ἠλεκτροχημικὸν ἰσοδύναμον, τοὔτέστιν τὸν ἀριθμὸν τοῦ Faraday F (βλέπε σελ. 91).

Ἄρα ἡ ἐξίσωσις (147) δύναται νὰ γραφῆ καὶ ὡς ἐξῆς:

$$\frac{1}{W} = \frac{F \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-)$$

Ἴνα συσχετίσωμεν τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν μετὰ τὴν εἰδικὴν ἀγωγιμότητα κ , πολλαπλασιάζομεν καὶ τὰ δύο μέλη αὐτῆς μετὰ $\frac{s}{q}$ (βλέπε τύπον 144) ἐξ οὗ προκύπτει:

$$\kappa = \frac{s}{w \cdot q} = \frac{F \cdot n}{s^2} (\tau_+ + \tau_-) \frac{s}{q}$$

$$\kappa = \frac{F n}{s q} (\tau_+ + \tau_-)$$

καὶ ἐπειδὴ $s \cdot q = v$

$$\kappa = \frac{F n}{v} (\tau_+ + \tau_-)$$

ἐξ οὗ διὰ τὴν μοριακὴν¹⁾ ἀγωγιμότητα:

$$\Lambda_v = \frac{\kappa \cdot v}{n} = F (\tau_+ + \tau_-) \quad (148)$$

Ἡ ἐξίσωσις (148), γνωστὴ ὡς ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch, λέγει, ὅτι

¹⁾ Ὅταν ἀναφερόμεθα εἰς τὸ γραμμοῖσοδύναμον καὶ οὐχὶ εἰς τὸ γραμμομόριον ἢ ἀγωγιμότης ὀνομάζεται ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης. Διὰ μονοθενῆ ἰόντα ἢ μοριακὴ καὶ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης συμπίπτουν.

ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης ἠλεκτρολύτου τινος ἰσοῦται μὲ τὸ ἄθροισμα τῶν εὐκινησιῶν τῶν ἰόντων αὐτοῦ ἐπὶ τὸ Faraday F.

Ἡ ἰσχὺς τοῦ νόμου τούτου ὁμῶς ἄρχεται κυρίως εἰς ἀραιώσεις, ἔνθα ἡ ἀπόστασις τῶν δύο ἰόντων εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε ἡ εὐκινησία αὐτῶν νὰ εἶναι ἀνεξάρτητος ἀλλήλων. Ἡ προϋπόθεσις αὕτη, ἥτις εἶναι ἡ βᾶσις τῆς παραγωγῆς τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kohlrausch πληροῦται μόνον εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν. Ὁ νόμος τοῦ Kohlrausch γράφεται κατ' ἀκολουθίαν ὡς ἑξῆς :

$$\Lambda_{\infty} = F (\tau_{+} + \tau_{-}). \quad (149)$$

Διὰ συγκεντρώσεως, ἔνθα ἡ εὐκινησία τῶν ἰόντων δὲν εἶναι πλέον ἀνεξάρτητος ἀλλήλων, πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ ἀμοιβαία παρεμπόδισις τῆς κινήσεως αὐτῶν λόγω τῆς ἠλεκτροστατικῆς τῶν ἕλξεως καὶ τοῦτο τελεῖται διὰ συντελεστοῦ τινος ἐκφραζόντος φαινομενολογικῶς τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰόντων διὰ σχηματισμοῦ ἀδιαστάτων μορίων. Ὁ συντελεστὴς αὐτὸς δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰμὴ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως α. Ἄρα διὰ ἀραιώσιν τινὰ v θὰ ἰσχύη :

$$\Lambda_v = \alpha \cdot F (\tau_{+} + \tau_{-}) \quad (150)$$

Διὰ διαιρέσεως τῶν ἐξισώσεων (149) καὶ (150) κατὰ μέλη προκύπτει ἡ σχέσις :

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}} = \alpha.$$

Ἀντικαθιστώντες εἰς τὴν ἐξίσωσιν (143) τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως α διὰ τοῦ ἴσου πηλίκου $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}$, καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἔκφρασιν τοῦ νόμου ἀραιώσεως τοῦ Ostwald :

$$\frac{\Lambda_v^2}{v \Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda_v)} = K \quad (151)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπαιτεῖται συνεπῶς μόνον ἡ μέτρησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς τινὰ ἀραιώσιν καὶ ἡ γνῶσις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος, τὴν ὁποίαν θὰ παρουσίαζε ὁ ἠλεκτρολύτης ἐὰν εὕρισκετο εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν (Λ_{∞}). Τὸ Λ_{∞} ὑπολογίζομεν εἴτε ἐκ τῆς εὐκινησίας τῶν ἰόντων συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Kohlrausch (149) εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς διαφόρους ἀραιώσεις καὶ προεκβολῆς εἰς τὴν τιμὴν τῆς ἀπείρου ἀραιώσεως.

Διὰ τοιούτων συστηματικῶν μετρήσεων ἐξηκριβώθη, ὅτι ἡ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας δξέων καὶ βάσεων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν ομάδων, αἵτινες εἶναι προσηρημέναι εἰς τὴν καρβοξυλικὴν ομάδα ἢ

εἰς τὴν ομάδα τὴν φέρουσιν τὸ OH διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν βάσεων. Δυνάμεθα νὰ καταχωρίσωμεν αὐτὰς εἰς δύο κατηγορίας τὰς θετικὰς καὶ τὰς ἀρνητικὰς. Αἱ θετικαὶ ομάδες, εἰς τὰς ὁποίας καταλέγονται τὸ CH₃, C₂H₅, C₃H₇,... τὸ ὑδρογόνον καὶ ἡ ἀμινομάς προκαλοῦσι ἐλάττωσιν τῆς σταθερᾶς K, δηλαδὴ ἐλάττωσιν τῆς ἰσχύος καὶ συνεπῶς τοῦ δεξικοῦ χαρακτηῆρος τοῦ δξέος. Ἀντιθέτως δι' εἰσαγωγῆς ἀρνητικῶν ομάδων ὡς εἶναι τὸ C₆H₅-, OH, COOH, Cl, S... κ. τ. λ. ἐπέρχεται αὔξησις τῆς ἰσχύος τοῦ δξέος, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος 16.

Πίναξ 16.

Ἰσχὺς ὀργανικῶν δξέων παρισταμένη διὰ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας K.

Ὁξέα	Σταθερὰ K
CH ₃ COOH	1,86 · 10 ⁻⁵
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	5,56 · 10 ⁻⁵
CH ₂ OH COOH	15,2 · 10 ⁻⁵
CH ₂ Cl COOH	155 · 10 ⁻⁵
Cl ₃ COOH	20000 · 10 ⁻⁵
CH ₂ < COOH COOH	158 · 10 ⁻⁵
CH ₂ (CN) COOH	378 · 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ COOH	1,34 · 10 ⁻⁵
NH ₂ CH ₂ COOH	<0,01 · 10 ⁻⁵

Ἐννοεῖται, ὅτι αἱ θετικαὶ καὶ ἀρνητικαὶ ομάδες ἔχουσιν ἀντίθετον δρᾶσιν εἰσαγόμεναι εἰς τινὰ βᾶσιν. Αἱ μὲν θετικαὶ αὐξάνουν, αἱ δὲ ἀρνητικαὶ ἐλαττώνουν τὴν ἰσχύν, τουτέστι τὸν βασικὸν τῶν χαρακτηῆρα, ὡς δεῖκνυει ὁ πίναξ 17.

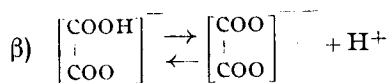
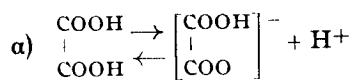
Πίναξ 17.

Ἰσχὺς βάσεων παρισταμένη διὰ τῆς σταθερᾶς K.

Βᾶσις	Σταθερὰ
NH ₄ OH	1,87 · 10 ⁻⁵
CH ₃ NH ₂ OH	50 · 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₃ NH OH	74 · 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₄ NOH	10000 · 10 ⁻⁵
C ₆ H ₅ NH ₂ OH	4,6 · 10 ⁻¹⁰

Λίαν ενδιαφέρουσα είναι ή συμπεριφορά τών πολυβασικῶν ὀξέων καί πολυοξικῶν βάσεων ἀπό ἀπόψεως ἰσχύος τών καρβοξυλικῶν ἢ τών OH ὁμάδων αὐτῶν. Προσδιορίζοντες τήν σταθεράν τῆς χημικῆς συγγενείας κατὰ τὸν ἀνωτέρω ἀναπτυχθέντα τρόπον εὐρίσκομεν, ὅτι αὕτη παραμένει σταθερὰ δι' ὠρισμένας μόνον ἀραιώσεις. Αὐξανομένης τῆς ἀραιώσεως, ἡ τιμὴ αὐτῆς μεταβάλλεται μέχρις ὅτου φθάσῃ νέαν τιμήν, ἣτις πάλιν παραμένει σταθερὰ διὰ ὠρισμένην περιοχὴν ἀραιώσεως. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται προοιούσης τῆς ἀραιώσεως, κατὰ μᾶλλον ἢ ἥττον ἐκπεφρασμένον τρόπον, τόσας φορὰς ὅσας καρβοξυλικὰς ὁμάδας ἔχει τὸ ὀξύ ἢ ὅσας OH-ὁμάδας ἔχει ἡ βάση.

Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι ἡ διάστασις τών καρβοξυλικῶν ὁμάδων δὲν γίνεται ταυτοχρόνως, ἀλλὰ διαδοχικῶς κατὰ τὸ ἐξῆς πρότυπον:

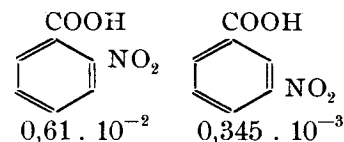


Τὸ ὅτι αἱ σταθεραὶ τών δύο διαστάσεων α καὶ β δὲν συμπίπτουν, ἀλλὰ ἡ δευτέρα διάστασις εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα τῆς πρώτης, ὀφείλεται κατὰ τὸν Ostwald εἰς τὴν ἠλεκτροστατικὴν ἔλξιν, τὴν ὁποίαν ἐξασκεῖ τὸ ἀρνητικὸν ἰὸν $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COO}^- \end{array}$ ἐπὶ τοῦ ἀποχωριζομένου H^+ , δυσχεραίνουσαν τὸν ἀποχωρισμὸν αὐτοῦ. Διὰ τὸ θετικὸν ὀξύ παρατηροῦνται ἐπίσης δύο σταθεραὶ διαστάσεις, ἡ πρώτη (εἰς μικρὰς ἀραιώσεις) ἔχει τὴν τιμὴν $1,7 \cdot 10^{-2}$ ἐνῶ ἡ δευτέρα (εἰς μεγάλας ἀραιώσεις) τὴν τιμὴν $5 \cdot 10^{-6}$.

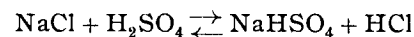
Ὅτι πράγματι πρόκειται περὶ μιᾶς παρεμποδίσεως τῆς διαστάσεως δι' ἠλεκτροστατικῆς ἔλξεως ἀποδεικνύεται δι' ἀλλαγῆς τῆς ἀποστάσεως τών καρβοξυλικῶν ἢ τών βασικῶν ὁμάδων. Ὅσον μεγαλύτερα γίνεται ἡ ἀπόστασις αὐτῶν εἰς τὸ μόριον, τόσον μικροτέρα ἡ ἀμοιβαία των ἐπίδρασις, τόσον μικρότεραι αἱ διαφοραὶ τών διαδοχικῶν σταθερῶν διαστάσεως.

Τοῦ γεγονότος τούτου γίνεται εὐρυτάτη χρῆσις πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ συντακτικοῦ τύπου πολυβασικῶν ὀξέων ἢ πολυοξικῶν ὀργανικῶν βάσεων. Ἡ δευτέρα σταθερὰ τῆς διαστάσεως τοῦ φουμαρικοῦ ὀξέος δηλ. τοῦ trans-δικαρβοξυλοαιθυλενίου π. χ. εἶναι μεγαλύτερα τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως τοῦ ἰσομεροῦς cis-ὀξέος καὶ τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν μικροτέραν ἀπόστασιν τών COOH-ὁμάδων εἰς τὸ cis-μόριον. Ἐπίσης ἐκ τῆς τιμῆς τῆς σταθερᾶς τών νιτροβενζοϊκῶν ὀξέων δυνάμεθα νὰ καθορίσωμεν

ἐὰν πρόκειται περὶ τοῦ ὄρθο-πάρτα-ἢ μετὰ-ἰσομεροῦς. Διότι ὅσον πλησιέστερα πρὸς τὴν COOH-ὁμάδα κεῖται ἡ ἀρνητικὴ νιτρο-ὁμάς τόσον μεγαλύτερα ἡ ὀξύτης τῆς COOH ὁμάδος, ὡς δεικνύουν αἱ κάτωθι τιμαί:



Ὅταν ὀμιλῶμεν περὶ τῆς ἰσχύος ὀξέος ἢ βάσεώς τινος ἐννοοῦμεν τὴν ἱκανότητα αὐτοῦ νὰ παράγῃ εἰς διαλύματα ἰόντα ὑδρογόνου ἢ ὑδροξυλιόντα. Εἶναι προφανές, ὅτι ὀρίζοντες τὴν ἰσχὺν αὐτῶν κατὰ τοιοῦτον τρόπον δὲν πρέπει νὰ χαρακτηρίσωμεν ὀξύ τι ὡς ἰσχυρότερον τοῦ ἄλλου, ὅταν τοῦτο ἐκτοπίσῃ αὐτὸ ἀπὸ τὰς ἐνώσεις του, ὡς ἐσυνήθιζον οἱ παλαιότεροι χημικοί. Διότι ἡ ἐκτόπισις αὕτη, ἣτις συνήθως γίνεται εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν, τελεῖται ὑπὸ διαταραχὴν τῆς ἰσορροπίας, ἣτις ἀποκαθίσταται κατὰ τὸν ἀνταγωνισμὸν τών δύο ὀξέων πρὸς ἐξουδετέρωσιν τῆς βάσεως. Ἡ διαταραχὴ ὀφείλεται δυνατὸν εἰς τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ ἐνὸς τών ὀξέων ἐκ τῆς ἰσορροπίας, ὅταν τοῦτο εἶναι πτητικώτερον τοῦ ἄλλου. Τὸ θετικὸν ὀξύ π. χ. εἶναι ἱκανὸν νὰ μετατρέψῃ τελείως τὸ NaCl εἰς Na₂SO₄ ἐκτοπίζον τὸ HCl, καίτοι τὸ HCl εἶναι ἰσχυρότερον τοῦ H₂SO₄, δηλαδή ἔχει μεγαλύτεραν σταθεράν χημικῆς συγγενείας. Ἡ τελεία ἐκτόπισις ὀφείλεται εἰς τὴν διαταραχὴν τῆς ἰσορροπίας:

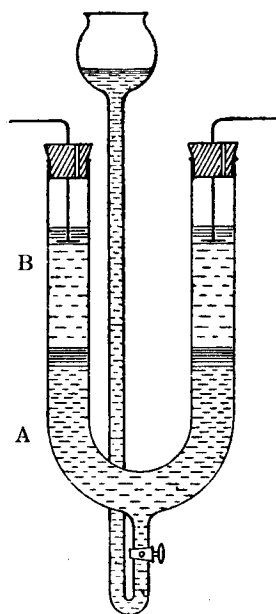


διὰ τῆς ἀπομακρύνσεως τοῦ πτητικοῦ HCl. Οὕτω ἡ ἀντίδρασις βαίνει μέχρι τέλους ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ.

Ἄφου διὰ καθορισμοῦ τῆς ἐννοίας τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπηλλάγημεν ἀπὸ αὐθαιρέτους συντελεστὰς κατὰ τὴν σύγκρισιν τῆς ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτῶν καὶ ἀνηγάγομεν τὸ μέγεθος αὐτῆς εἰς τὴν εὐκινήσιαν τών ἰόντων, θέλομεν τώρα εἶδει πῶς εἶναι δυνατὸν νὰ μετρηθῇ ἡ σταθερὰ αὕτη ἐκάστου τών ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου. Διότι διὰ μετρήσεως τῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσεις προσδιορίζομεν, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἐξισώσεως (149) τοῦ Kohlrausch, τὸ ἄθροισμα τών εὐκινήσιων τοῦ κατιόντος καὶ τοῦ ἀνιόντος. Πρὸς εὑρεσιν τῆς εὐκινήσιος ἐκάστου τών ἰόντων ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῆς εὐκινήσιος τοῦλάχιστον ἐνὸς ἰόντος, ὅπουθεν διὰ συγκρίσεως τών τιμῶν Λ_∞ , καταλλήλως ἐλεγχομένων ζευγῶν ἰόντων, θὰ ἠδυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν ὀλόκληρον πίνακα τών τιμῶν αὐτῶν.

Πρὸς τοῦτο μετροῦμεν ἀπ' εὐθείας τὴν ταχύτητα μεθ' ἧς ἐγχρωμον ἰόν, ὡς π. χ. τὸ MnO₄' ἢ CrO₄' ὀδεύει εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου κατὰ

την ηλεκτρόλυσιν. Τὸ δοχεῖον τῆς ηλεκτρολύσεως ἔχει τὸ σχῆμα τῆς εικό-
νος 52. Ἡ κάτω στοιβάς Α ἀποτελεῖται ἐκ διαλύματος τοῦ ηλεκτρολύτου
τοῦ ὁποίου ἡ εὐκίνησις πρόκειται νὰ μετρηθῇ π. χ. KMnO_4 , ἡ δὲ ἄνω
στοιβὰς Β ἔξ ἑνὸς ἀχρόου ηλεκτρολύτου, ὅστις
χρησιμεύει ὡς ηλεκτρολυτικὸς σύνδεσμος τοῦ
 KMnO_4 μετὰ τῶν ηλεκτροδίων. Μετὰ τὴν σύν-
δεσιν αὐτῶν μετὰ ηλεκτρικῆς πηγῆς σταθερᾶς τά-
σεως, παρατηροῦμεν τὴν μετατόπισιν τὴν ὁποίαν
ὕφίσταται ἡ διαχωριστικὴ γραμμὴ τῶν δύο στοι-
βάδων εἰς ὠρισμένα χρονικὰ διαστήματα. Ἡ
πορεία τοῦ ὄριου τῶν δύο ηλεκτρολυτικῶν δια-
λυμάτων προέρχεται ἐκ τῆς ὀδεύσεως τοῦ ἀνιόν-
τος πρὸς τὸν θετικὸν πόλον.



Σχ. 52.

Ἀφαιροῦντες νῦν τὴν οὕτω προσδιορισθεῖ-
σαν εὐκίνησιαν τοῦ MnO_4' ἀπὸ τὴν τιμὴν $\frac{\Lambda_{\infty}}{F}$
τοῦ KMnO_4 , εὐρίσκομεν συμφώνως πρὸς τὴν
σχέσιν (149) τὴν εὐκίνησιαν τοῦ K^+ . Κατ' ἀνά-
λογον τρόπον ἐκ τῆς τιμῆς αὐτῆς τοῦ ἰόντος τοῦ
καλίου καὶ τοῦ $\frac{\Lambda_{\infty}}{F}$ τοῦ KCl προσδιορίζομεν τὴν
εὐκίνησιαν τοῦ ἰόντος τοῦ χλωρίου καὶ οὕτω
καθ' ἑξῆς.

Ὁ πίναξ 18 περιέχει τὰς εὐκινήσεις σειρᾶς ἰόντων εἰς ὕδατικά δια-
λύματα.

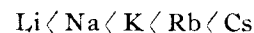
Πίναξ 18.

Εὐκίνησις ἰόντων εἰς 18°

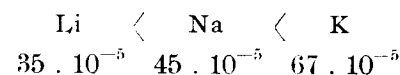
Ἰόν	Εὐκίνησις εἰς $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec. Volt}}$	Ἰόν	Εὐκίνησις εἰς $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec. Volt}}$
H^+	$330 \cdot 10^{-5}$	Zn^{++}	$96 \cdot 10^{-5}$
Li^+	$35 \cdot 10^{-5}$	Fe^{++}	$96 \cdot 10^{-5}$
Na^+	$46 \cdot 10^{-5}$	MnO_4''	$56 \cdot 10^{-5}$
K^+	$67 \cdot 10^{-5}$	SO_4''	$142 \cdot 10^{-5}$
Ag^+	$57 \cdot 10^{-5}$	$(\text{COO})_2''$	$132 \cdot 10^{-5}$
NH_4^+	$67 \cdot 10^{-5}$		

Συγκρίνοντας τὰς τιμὰς τῆς εὐκίνησις τῶν ἰόντων μετὰ τὸ μέγεθος
αὐτῶν, ὅπερ εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς κρυσταλλογραφικῆς ἀναλύσεως διὰ τῶν

ἀκτίνων Röntgen, παρατηροῦμεν, εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μονοθενῶν
ἀλκαλίων μετάλλων, ὅτι ἡ εὐκίνησις τοῦ ἰόντος ἀντὶ νὰ εἶναι, ὡς θὰ
ἀνεμένετο, μεγαλύτερα ὅσον μικρότερον τὸ ἰὸν τοῦναντίον ἐλαττοῦται
ἐλαττομένης τῆς διαμέτρου αὐτοῦ. Οὕτω τὸ μὲν μέγεθος τῶν ἰόντων
ἀκολουθεῖ τὴν ἀνισότητα :



ἡ δὲ εὐκίνησις αὐτῶν εἰς ὕδατικά διαλύματα τὴν σειρὰν :



ἀντὶ τῆς ἀντιθέτου, ἀφοῦ θὰ ἀνεμένε τις νὰ κινῶνται ταχύτερον τὰ μι-
κρότερα ἰόντα.

Τὸ παράδοξον τοῦτο ἐξηγεῖται διὰ τοῦ φαινομένου τῆς ἐφυδατώ-
σεως δηλ. τῆς προσκόλλησεως μορίων ὕδατος ἐπὶ τῶν ἰόντων. Ἡ προσ-
κόλλησις αὕτη γίνεται, διότι τὸ μὲν ἰὸν περιβάλλεται, λόγῳ τοῦ φορτίου
του, ὑπὸ ηλεκτροστατικῶν πεδίου, τὰ δὲ μόρια τοῦ ὕδατος ἔχουσι ἀσύμ-
μετρον ηλεκτρικὴν κατασκευὴν λόγῳ τῆς διπολικῆς τῶν ὀπῆς (βλέπε
σελ. 2). Μεταξὺ αὐτῶν ὑφίστανται συνεπῶς ἐλκτικαὶ δυνάμεις, αἵτινες
ἐπιφέρουσι τὴν ἐπικάθησιν μορίων ὕδατος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόν-
των. Εἶναι δὲ προφανές, ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν προσρητημένων μορίων ὕδα-
τος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν τοῦ ηλεκτρικοῦ πεδίου περὶ τὸ ἰὸν καὶ
αὕτη θὰ εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μικρότερον τὸ ἰὸν, ὅταν βεβαίως
συγκρίνωμεν ἰόντα τοῦ αὐτοῦ σθένους. Ἄρα τὸ ἰὸν τοῦ λιθίου παρου-
σιάζει μεγαλύτερον βαθμὸν ἐφυδατώσεως ἀπὸ τὸ Na^+ καὶ κατὰ συνέ-
πειαν ὁ ὄγκος αὐτοῦ εἰς ὕδατικά διαλύματα εἶναι μεγαλύτερος τοῦ
ὄγκου τοῦ νατρίου. Διὰ τοῦτο πρέπει τὸ Li^+ νὰ ὀδεύη μετὰ μικροτέρας
ταχύτητος κατὰ τὴν ηλεκτρόλυσιν. Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἐφυδάτωσις ἐπέ-
φερον ἀναστροφὴν εἰς τὴν φυσικὴν σειρὰν τοῦ μεγέθους τῶν ἰόντων.

Καὶ ἄλλαι παρατηρήσεις πείθουν, ὅτι τὰ ἰόντα ἐν διαλύσει περιβάλ-
λονται ὑπὸ σταθερῶν στρωμάτων ὕδατος. Ὁ θερμικὸς συντελεστὴς τῆς
μοριακῆς ἀγωγιμότητος, δηλ. τὸ $\frac{d\Lambda_v}{dT}$ τοῦ ηλεκτρολύτου ἔχει τὴν αὐτὴν

τιμὴν μετὰ τὸν θερμικὸν συντελεστὴν τοῦ ἰξώδους τοῦ διαλύτου, ἦτοι τοῦ
 $d\eta$. Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν ὅτι ἡ αὔξησις τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκ-
τ

τρολύτου μετὰ τὴν θερμοκρασίαν προέρχεται ἐκ τῆς ἐλαττώσεως τῆς τριβῆς
τὴν ὁποίαν ὑφίστανται τὰ ἰόντα ἐπὶ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου κατὰ τὴν
πορείαν αὐτῶν πρὸς τὰ ηλεκτρόδια. Ἴνα δὲ συμφωνῶσι οἱ δύο συντελε-
σταὶ εἰς τὴν ἀριθμητικὴν τῶν τιμῶν σημαίνει, ὅτι ἡ τριβὴ λαμβάνει χῶ-

ραν οὐχὶ μεταξὺ τῶν ἰόντων καὶ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ἀλλὰ μεταξὺ αὐτῶν καὶ τῶν ἐφυδατωμένων ἰόντων, δηλ. τοῦ ὕδατικοῦ αὐτῶν περιβλήματος.

Ἐτερον ἐνδεικτικὸν τοῦ γεγονότος, ὅτι τὰ ἰόντα ἠλεκτρολύτου περιβάλλονται ὑπὸ μορίων τοῦ διαλυτικοῦ μέσου ἀποτελοῦσι ἢ ἔρευνα τοῦ P. Walden, ὅστις εὔρεν, ὅτι ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης τοῦ $(C_2H_5)_4NJ$ εἰς 30 διαφόρους διαλύτας βαίνει ἀντιπαράλληλως πρὸς τὸ ἰξῶδες τοῦ διαλύτου.

Ἡ σύγκρισις τῶν εὐκίνησιων πολυσθενῶν ἰόντων δίδει νέας βάσεις εἰς τὴν ὑπόθεσιν τῆς ἐφυδατώσεως τῶν ἰόντων ἐν διαλύσει.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ εὐκίνησις ταῦ δισθενῶς ἰόντος τοῦ σιδήρου Fe^{++} εἶναι περίπου ἢ αὐτὴ μὲ τὴν εὐκίνησιαν τοῦ τρισθενῶς Fe^{+++} , καίτοι θὰ ἀνέμενέ τις, ὅτι τὸ τρισθενὲς ἰὸν θὰ ἦτο ταχύτερον, ὡς ἐλκόμενον ὑπὸ τοῦ ἠλεκτροδίου μετὰ τριπλασίας δυνάμεως. Ἡ φαινομενικὴ αὐτὴ ἀνωμαλία ἐξηγεῖται ὅμως, ὅταν σκεφθῶμεν, ὅτι ὁ ὄγκος τοῦ τρισθενῶς εἶναι μεγαλύτερος τοῦ δισθενῶς, λόγῳ τοῦ μεγαλύτερου βαθμοῦ τῆς ἐφυδατώσεως.

Ὁ Hefvesy ἀνεῦρε ἐμπειρικὸν κανόνα περιγράφοντα πλήρως τὴν συμπεριφορὰν τῶν ἰόντων ἀπὸ τῆς ἀπόψεως τῆς ἐφυδατώσεως. Κατὰ τοῦτον ὁ λόγος τοῦ ἠλεκτροχημικοῦ σθένους τοῦ ἰόντος $n \cdot e$ πρὸς τὴν διάμετρον αὐτοῦ r εἰς τὴν κατάστασιν ἐφυδατώσεως εἶναι μία σταθερά, ἦτοι:

$$\frac{n \cdot e}{r} = \text{σταθερόν.} \quad (151a)$$

Ὅτι πράγματι τὰ ἰόντα εἰς τὸ ὕδωρ καὶ ἐν γένει εἰς διαλύτας διπολικοῦ χαρακτήρος ὑφίστανται ἐφυδάτωσιν, προκύπτει καὶ ἐκ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτροσυστολῆς, ὅπως θὰ ὀνομάσωμεν τὴν ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τὴν ὁποίαν ὑφίστανται οἱ διαλύται διὰ διαλύσεως ἀλάτων. Ἐκ παραλλήλου ἀποδεικνύεται, ὅτι ἡ ἠλεκτροσυστολὴ εἶναι τόσο μεγαλύτερα, ὅσον μεγαλύτερον τὸ φορτίον τοῦ ἰόντος.

Ἐπειδὴ τὰ μόρια τοῦ ὕδατος συγκρατῶνται ὑπὸ τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτῶν μετὰ δυνάμεως ἀναλόγου πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ περιβάλλοντος αὐτὰ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, τὸ διαλυτικὸν μέσον συμπεριφέρεται, παρουσίᾳ ἠλεκτρολύτου, ὡς ἐὰν εὑρίσκετο ὑπὸ μεγάλῃ πίεσιν. Τὴν πίεσιν αὐτὴν θὰ ὀνομάσωμεν πίεσιν ἐφυδατώσεως.

Ὁ θερμοκρῆς συντελεστὴς διαστολῆς π. χ. διαλύματος χλωριούχου νατρίου εἶναι ὁ αὐτὸς μὲ τὸν θερμοκρῆς συντελεστὴν τοῦ καθαροῦ ὕδατος ὑπὸ μεγάλῃ ἐξωτερικῇ πίεσιν. Ὡς γνωστὸν τὸ ὕδωρ παρουσιάζει εἰς θερμοκρασίαν 4° μέγιστον τῆς πυκνότητος. Τὸ μέγιστον τοῦτο ἐξαφανίζεται, ὅταν τὸ ὕδωρ εὑρίσκειται ὑπὸ πίεσιν, ὅποτε ἡ πυκνότης ἐλαττοῦται κανονικῶς ἀξαναμένῃ τῆς θερμοκρασίας. Τὸ αὐτὸ ὅμως ἐπιτυγχάνεται

διὰ διαλύσεως ἀλατός τινος εἰς ὕδωρ. Ἡ εἰδικὴ θερμότης διαλυμάτων εἶναι μικροτέρα τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ὕδατος. Ἀλλὰ καὶ δι' ἀξήσεως τῆς πίεσεως ἐλαττοῦται ἡ εἰδικὴ θερμότης. Συνεπῶς πρέπει νὰ ἀποδώσωμεν τὴν μικρὰν πίεσιν διαλυμάτων εἰς τὸ φαινόμενον τῆς συνθλίψεως τῶν μορίων ὕδατος διὰ τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων τῶν ἐν αὐτῷ διαλελυμένων μορίων.

Ἐκ τῶν παραλληλισμῶν αὐτῶν κατορθώθη νὰ ὑπολογισθῇ τὸ μέγεθος τῆς ἐξ ἐφυδατώσεως πίεσεως ὑπὸ τὴν ὁποίαν εὑρίσκονται τὰ μόρια τοῦ διαλύτου εἰς διαφόρους ἠλεκτρολύτας. Ὁ πίναξ 19 ἀναφέρεται εἰς κανονικὰ διαλύματα ἠλεκτρολυτῶν.

Πίναξ 19.

Πίεσις ἐφυδατώσεως ἠλεκτρολυτῶν.

ἠλεκτρολύτης	Πίεσις τῆς ἀτμοσφαιρας
NH_4Cl	314
HCl	300
$NaCl$	601
$CaCl_2$	622
$BaCl_2$	980
$KHPO_4$	666
K_2HPO_4	1009
K_3PO_4	1675

Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι ἡ πίεσις εἶναι τόσο μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερον τὸ σθένος τῶν ἰόντων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ K_3PO_4 π. χ. ἡ πίεσις ἐφυδατώσεως ὑπερβαίνει τὴν τιμὴν τῶν 1500 ἀτμοσφαιρῶν. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι τὰ μόρια τοῦ ὕδατος εἰς διάλυμα K_3PO_4 εὑρίσκονται εἰς τὴν αὐτὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν θὰ εὑρίσκοντο, ἐὰν ἡ ἐξωτερικὴ αὐτῶν πίεσις ἦτο 1675 ἀτμοσφαιρας.

Ἴσως γεννηθῇ τὸ ἐρώτημα πῶς εἶναι δυνατόν νὰ ὀμιλῶμεν περὶ σταθερῆς τινος τιμῆς τῆς εὐκίνησιος, δηλαδή περὶ ἰσοταχοῦς κινήσεως, ἀφοῦ τὰ ἰόντα, ὡς εὑρισκόμενα συνεχῶς ὑπὸ τὴν ἐπήρειαν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, ἔπρεπε νὰ ἐπιταχύνωνται συνεχῶς, ὅπως τὰ εἰς τὸ πεδίου τῆς βαρύτητος πίπτοντα σώματα. Πράγματι ἡ κίνησις τῶν ἰόντων εἰς τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίου εἶναι ἀρχικῶς ὀμαλῶς ἐπιταχυνομένη, ἀλλὰ μετὰ πάροδον συντόμου χρονικοῦ διαστήματος, ταῦτα προσλαμβάνουσι, λόγῳ τῆς τριβῆς των μετὰ τῶν μορίων τοῦ διαλύτου, ὀριακὴν τιμὴν, τὴν ὁποίαν διατηροῦσι σταθεράν, ἀκριβῶς ὅπως ὑλικά σώματα, πίπτοντα ἀπὸ μεγάλου ὕψους τῆς ἀτμοσφαιρας, ἀποκτῶσι λόγῳ τῆς τριβῆς ὀμαλὴν ἰσοταχοῦ κίνησιν.

§ 4. Οι αριθμοὶ μεταφορᾶς τοῦ Hittorf.

Αἱ ποσοτικαὶ σχέσεις μεταξὺ ὕλης καὶ ἠλεκτρικῆς καθωρίσθησαν τὸ πρῶτον σαφῶς ὑπὸ τοῦ Faraday (1833) διὰ τῆς ἐρεῦνης τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ συνοψίζονται εἰς τὸν ἀκόλουθον νόμον, ὅστις φέρεται τὸ ὄνομα αὐτοῦ:

Τὸ ποσὸν τῆς ὕλης, τὸ ὁποῖον κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἀποτίθεται ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς, ὅπερ διήλθε διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου. Διὰ τὴν ἀποσύνθεσιν ἐνὸς γραμμοῖσοδυνάμου οἰουδήποτε ἠλεκτρολύτου ἀπαιτοῦνται 96500 Coulomb. Τὸ ποσὸν τοῦτο, ὅπερ εἶναι οὕτως εἰπεῖν σταθερῶς συνδεδεμένον μὲ ἓν γραμμομόριον μονοσθενοῦς ἰόντος ἢ μὲ τὸ ἥμισυ τοῦ γραμμομορίου δισθενοῦς ἰόντος, κ.ο.κ. ὠνομάσθη ἓν Faraday (1F). Ἐν Faraday διερχόμενον διὰ διαλύματος AgNO_3 , ἀποθέτει εἰς τὴν κάθodon ἓν γραμμοῖσοδύναμον, ἦτοι 107,88 gr. ἀργύρου, διὰ διαλύματος CuSO_4 $\frac{63,5}{2}$ ἦτοι 31,7 gr. χαλκοῦ, καὶ ἀναλόγως διὰ τὰ ἄλλα ἰόντα.

Ὁ νόμος τοῦ Faraday ἀπετέλεσεν ὄχι μόνον τὴν βάσιν διὰ τὴν κατανόησιν τῶν φαινομένων τῆς ἠλεκτρολύσεως, ἀλλὰ καὶ τὴν ἀφετηρίαν διὰ τὴν ἀτομιστικὴν ἀντίληψιν τῆς ἠλεκτρικῆς. Διότι ἐφ' ὅσον παρατηροῦμεν, ὅτι οὐδέποτε τὸ ποσὸν τῶν 96500 Coulomb δύναται νὰ ὑποδιαιρεθῆ, ἀλλ' ὅτι ἐμφανίζεται πάντοτε ὡς ἀκέραιον πολλαπλάσιον τῆς μονάδος, πρέπει νὰ ἐξηγηθῶμεν αὐτό, ὅτι ὅπως ἡ ὕλη οὕτω καὶ ἡ ἠλεκτρικὴ δὲν δύναται νὰ διαιρεθῆ ἐπ' ἀπειρον, ἀλλὰ μέχρις ἐνὸς ἐλαχίστου ποσοῦ τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ εὐρίσκεται διὰ διαιρέσεως τοῦ F διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τοῦ Loschmidt N. Διότι, ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt παριστᾷ τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀτόμων, ἅτινα ἐμπεριέχονται εἰς ἓν γραμμομόριον, τὸ δὲ F εὐρίσκεται πάντοτε συνδεδεμένον μετ' αὐτοῦ, σημαίνει, ὅτι τὸ ἐλάχιστον φορτίον μεθ' οὗ εἶναι συνδεδεμένον ἕκαστον τῶν ἀτόμων θὰ εἶναι $\frac{F}{N}$.

Τὸ ἔτος 1848 ὁ Hittorf ἀπέδειξε διὰ πειραμάτων, ὅτι κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἠλεκτρολύτου τινός, ὅταν τὸ ὑγρὸν δὲν ἀναταράσσεται, παρατηροῦνται ἀλλοιώσεις τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες ὁμως, ἐν τῇ γενικωτέρᾳ περιπτώσει, δὲν εἶναι αἱ αὐταὶ διὰ τὴν ἀνοδον καὶ κάθodon. Ὁ Hittorf συνεχῆτισε τὸ φαινόμενον τοῦτο μὲ τὴν διάφορον εὐκίνησιον ἀνιόντος καὶ κατιόντος τῶν ἠλεκτρολυτῶν καὶ ἔδειξε, ὅτι αὐταὶ εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῶσι ἐκ τῶν παρατηρουμένων ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια.

Διὰ τῶν σχημ. 53α, β, γ, δ, ε θέλομεν δεῖξει, ὅτι πράγματι, ἐφ' ὅσον αἱ

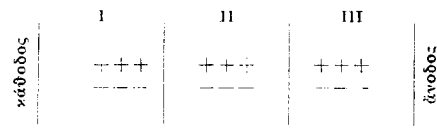
ταχύτητες μεθ' ὧν ἀνιὸν καὶ κατιὸν ὁδεύουν πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια εἶναι διάφοροι, αἱ δὲ ταχύτητες μεθ' ὧν ταῦτα ἀποθέτουν τὰ φορτία αὐτῶν ἀναγκαστικῶς ἴσαι, προκαλοῦνται μεταβολαὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς τὸν χώρον περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες εἶναι διάφοροι εἰς τὴν ἀνοδον καὶ κάθodon. Φαντασθῶμεν, ὅτι ὁ χώρος μεταξὺ τῶν ἠλεκτροδίων τοῦ ἠλεκτρολυτικοῦ κυττάρου εἶναι διηρημένος εἰς τρία τμήματα, τὸ τμήμα I περὶ τὴν κάθodon, τὸ τμήμα III περὶ τὴν ἀνοδον καὶ τὸ διάμεσον τμήμα II. Ἐκαστον τῶν τμημάτων αὐτῶν περιέχει 3 ζεύγη ἰόντων παριστῶντα τὴν ὁμοίομορφον κατανομὴν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς ὅλα τὰ μέρη τοῦ διαλύματος πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως.

Ἐὰν ἀνιὸν καὶ κατιὸν ἔχωσι τὴν αὐτὴν εὐκίνησιον, τότε κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν μετὰ πάροδον χρονικῆς τινος στιγμῆς καθ' ἣν ἐκινήθη ἓν κατιὸν πρὸς τὴν κάθodon καὶ ἓν ἀνιὸν πρὸς τὴν ἀνοδον θὰ ἔχωμεν, πρὶν ἀκόμη ἐξουδετερωθῶσι τὰ ἰόντα εἰς τὰ ἠλεκτρόδια, τὰς εἰς τὸ σχῆμα 53β παρισταμένας συγκεντρώσεις, αἵτινες προφανῶς δὲν δύναται νὰ

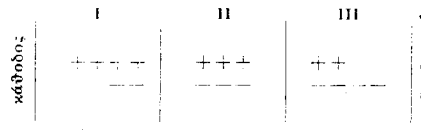
διατηρηθῶσι, εἰμὴ μόνον δι' ἀπειροελάχιστον χρονικὸν διάστημα, διότι τὰ ἐλεύθερα θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ φορτία ἀποτίθενται ἐπὶ τῶν ἀντιθέτως φορτισμένων ἠλεκτροδίων, ἔνθα καὶ ἐξουδετεροῦνται. Ἡ ταχύτης τῆς ἐξουδετερώσεως πρέπει νὰ εἶναι πάντοτε ἡ αὐτὴ δι' οἰονδήποτε ἀνιὸν καὶ κατιὸν διὰ λόγους ἠλεκτροστατικῆς ἑλξεως. Διότι ἐὰν π. χ. τὸ θετικὸν ἰὸν ἐξουδετεροῦτο ταχύτερον τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος, θὰ παρέμενε τὸ διάλυμα ἀρνητικῶς φορτισμένον καὶ δὴ μὲ τὸ ποσὸν τῶν 96500 Coulomb κατὰ γραμμοῖσοδύναμον. Ὡς ἐκ τούτου θὰ ἐπήρχετο

πάραυτα ἄπωσις τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος πρὸς τὴν ἀνοδον καὶ ἐξουδετέρωσις τοῦ διαλύματος.

Γενομένης λοιπὸν τῆς ἀποθέσεως τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρικῶν φορτίων ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος, παρέμειναν εἰς τοὺς χώρους I καὶ III δύο ζεύγη ἰόντων ἀντὶ τῶν ἀρχικῶν τριῶν, ἐνῶ ὁ χώρος II διετήρησε τὰ ἀρχικὰ αὐτοῦ ζεύγη. Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως ἐπῆλθεν οὕτω πτώχευσις τοῦ διαλύματος εἰς ἠλεκτρολύτην, ἀλλ' ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὸν περὶ τὴν ἀνοδον χώρον III εἶναι ἴση μὲ τὴν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως περὶ



Σχ. 53α.



Σχ. 53β.



Σχ. 53γ.

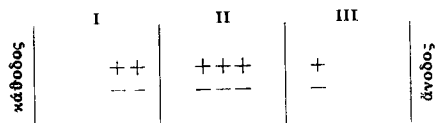
τὸν χώρον I καὶ τοῦτο, ὡς θέλομεν εἶδει ἀμέσως, διότι ἡ εὐκίνησις τῶν δύο ἰόντων ἦτο ἡ αὐτή. Αἱ μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν συγκεντρώσεις παριστῶνται διὰ τοῦ σχήματος 53γ.

Ἐὰν ὅμως ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος εἶναι διπλασία τῆς εὐκινήσεως τοῦ ἀνιόντος τότε ἐμφανίζονται εἰς τὰ περιτὰ ἠλεκτρόδια χώρους I καὶ III τρία ἐλεύθερα ἰόντα, ἅτινα ἐξουδετεροῦμενα ταυτοχρόνως ἐγκαταλείπουν περὶ τὴν ἄνοδον καὶ κάθοδον διαφόρους συγκεντρώσεις. Τὸ σχῆμα 53δ δεικνύει τὴν μετὰ τὴν μετακίνησιν τῆς στήλης

τῶν θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν ἰόντων κατανομὴν τῶν φορτίων (κατάστασις ἀσταθῆς) καὶ τὸ σχῆμα 53ε τὴν κατανομὴν τῶν συγκεντρώσεων μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν δηλ. μετὰ τὸ τέλος τῆς ἠλεκτρολύσεως. Ὁ μὲν περὶ τὴν κάθοδον χώρος I περιέχει δύο ζεύγη ἰόντων, ἐνῶ ὁ περὶ τὴν ἄνοδον III

μόνον ἓν. Ἡ διαφορὰ αὕτη προῆλθε ἐκ τοῦ ὅτι ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος ὑπετέθη διπλασία τῆς εὐκινήσεως τοῦ ἀνιόντος.

Τὸ συμπέρασμα τῶν συλλογισμῶν αὐτῶν εἶναι, ὅτι δυνάμεθα



Σχ. 53ε.

διὰ μετρήσεως τῶν ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια, αἵτινες δημιουργοῦνται κατὰ τὴν δίοδον ἠλεκτρικοῦ ρεύματος νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς εὐκινήσεις τῶν ἰόντων. Διότι ἐὰν ὑποθέσωμεν, ὅτι διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου διήλθε τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς ἐνὸς Faraday, ἡ μεταφορὰ αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ ἐνὸς ἠλεκτροδίου εἰς τὸ ἄλλο κατανέμεται ἕξ ἴσου μεταξὺ τῶν δύο ἰόντων, ὅταν ἡ εὐκίνησις αὐτῶν εἶναι ἡ αὐτή. Τὸ μὲν ἄνιον μεταφέρει τὸ ποσὸν $\frac{1}{2}$ F, ἐνῶ τὸ κατιὸν τὸ ἕτερον ἡμισὶν $\frac{1}{2}$ F

Ἐὰν ἡ εὐκίνησις τοῦ κατιόντος εἶναι διπλασία τῆς τοῦ ἀνιόντος, τότε τοῦτο μεταφέρει τὰ $\frac{2}{3}$ τοῦ ὅλου φορτίου, ἐνῶ τὸ ἄνιον μόνον τὸ $\frac{1}{3}$ καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς. Τὸ κλάσμα, ὅπερ παριστᾷ τὴν συμβολὴν ἐκάστου τῶν ἰόντων εἰς τὴν ὀλικὴν μεταφορὰν τοῦ ρεύματος εὐρίσκεται, ἐὰν ἀριθμήσωμεν τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰόντων τοῦ εἴδους αὐτοῦ, ἅτινα κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος διέρχονται διὰ φανταστικῆς τινος τομῆς τοῦ ἠλεκτρολύτου καθέτου πρὸς τὴν γραμμὴν τὴν συνδέουσαν τὰ δύο ἠλεκτρόδια, καὶ διαιρέσωμεν αὐτὸν διὰ τοῦ ὀλικοῦ ἀριθμοῦ τῶν διερχομένων ἰόντων. Οὕτω εὐρίσκομεν, ὅτι τὸ δι' ἕκαστον ἰὸν χαρακτηριστικὸν τοῦτο κλάσμα ἰσοῦται μὲ τὸν λόγον τῆς εὐκινήσεως αὐτοῦ πρὸς τὸ ἄθροισμα

τῶν εὐκινήσεων τῶν δύο ἰόντων, ἦτοι $\frac{\tau^+}{\tau^+ + \tau^-}$ καὶ $\frac{\tau^-}{\tau^+ + \tau^-}$.

Ὁ Hittorf ὠνόμασε τὸ κλάσμα τοῦτο ἀριθμὸν μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος καὶ ἐχαρακτήρισεν αὐτὸ διὰ τοῦ n_+ καὶ n_- . Ὅθεν ἔχομεν διὰ τοὺς ἀριθμοὺς μεταφορᾶς ἐκάστου τῶν ἰόντων:

$$n_+ = \frac{\tau^+}{\tau^+ + \tau^-} \text{ καὶ } n_- = \frac{\tau^-}{\tau^+ + \tau^-} \quad (151\beta)$$

Ἀριθμοῦντες τὰ ζεύγη τῶν ἰόντων πρὸ τῆς ἠλεκτρολύσεως καὶ μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν εἰς τοὺς περιτὰ ἠλεκτρόδια χώρους, παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ἀλλοιώσεις τῶν συγκεντρώσεων εἶναι ἀνάλογοι πρὸς τὰς εὐκινήσεις τῶν ὁμωνύμων πρὸς ἕκαστον ἠλεκτρόδιον ἰόντων, ἦτοι:

$$\frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} = \frac{\tau^-}{\tau^+} \quad (152)$$

ἐνθα Δc^- καὶ Δc^+ σημαίνουναι καὶ ἀλλοιώσεις τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὴν κάθοδον καὶ ἄνοδον. Προσθέτοντες τὴν μονάδα εἰς τὰ δύο μέλη τῆς ἐξισώσεως συσχετίζομεν αὐτὴν μὲ τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς n , ἦτοι:

$$1 + \frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} = \frac{\tau^-}{\tau^+} + 1 = \frac{\tau^- + \tau^+}{\tau^+}$$

$$n_+ = \frac{\tau^+}{\tau^- + \tau^+} = \frac{1}{\left(\frac{\Delta c^-}{\Delta c^+} + 1\right)} \quad (153)$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ,

Τῇ βοηθείᾳ τῆς ἐξισώσεως (153) εὐρίσκομεν διὰ μετρήσεως τῶν ἀλλοιώσεων τῶν συγκεντρώσεων περὶ τὰ ἠλεκτρόδια τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς ἐνὸς τῶν ἰόντων. Ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ἑτέρου ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως:

$$n_+ + n_- = 1 \quad (154)$$

Ἡ ἀναπτυχθεῖσα μέθοδος ἀποτελεῖ ταυτοχρόνως δεύτερον τρόπον εὐρέσεως τῆς εὐκινήσεως τῶν ἰόντων. Διότι διὰ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Kohlrausch (149) μετὰ τῆς ἐξισώσεως (151) ἔχομεν:

$$\tau^+ = n_+ (\tau^+ + \tau^-) = n_+ \frac{\Lambda_\infty}{F} \quad (155)$$

καὶ κατ' ἀνάλογον τρόπον,

$$\tau^- = n_- (\tau^+ + \tau^-) = n_- \frac{\Lambda_\infty}{F} \quad (156)$$

Ὡστε ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τῆς εὐκινήσεως ἰόντος τινὸς ὑπολογίζεται διὰ

μετρήσεως τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς αὐτοῦ καὶ τῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἠλεκτρολύτου εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν.

Ἐν τούτοις αἱ οὕτω προσδιοριζόμενα εὐκίνησιαι περιέχουν συστηματικόν τι σφάλμα, προερχόμενον ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς, αἵτινες προκύπτουσι ἐσφαλμένοι, ὅταν τὰ ἰόντα ἔχουσι μέγαν βαθμὸν ἐφυδατώσεως. Τὰ ἐφυδατωμένα ἰόντα ὀδεύοντα πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια ἀποβάλλουσι, ἅμα τῇ ἐκφορτίσει, τὸ ὑδάτινον περιβλήμα τῶν. Οὕτω μεταφέρουσι ὕδωρ πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια καὶ ἐλαττώνουσι ἐκεῖ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Αἱ μεταβολαὶ λοιπὸν τῶν συγκεντρώσεων, τὰς ὁποίας μετρῶμεν, δὲν προέρχονται μόνον ἀπὸ τὴν διάφορον εὐκίνησιαν τῶν ἰόντων, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὴν μεταφορὰν ὕδατος. Πρὸς μέτρησιν τοῦ πραγματικοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς τῶν ἰόντων πρέπει νὰ ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ τὴν παρατηρουμένην ἀραιώσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου τὴν ἐν τῆς μεταφορᾶς τοῦ ὕδατος προερχομένην.

Τοῦτο γίνεται εἴτε δι' ὑπολογισμοῦ, ὅταν ὁ βαθμὸς τῆς ἐφυδατώσεως τῶν ἰόντων εἶναι γνωστὸς ἐξ ἄλλων δεδομένων, εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς ἀραιώσεως, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται κατὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν προστεθεὶς μὴ ἠλεκτρολύτης εἰς τὸν περὶ τὰ ἠλεκτρόδια χῶρον. Ἐπειδὴ ὁ μὴ ἠλεκτρολύτης, π. χ. γλυκερίνη ἢ καλαμοσάκχαρον, δὲν ὀδεύει κατὰ τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἢ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεώς του προέρχεται ἐκ τῶν ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας τῶν ἰόντων ἀπελευθερουμένων μορίων ὕδατος.

Ἡ μέτρησις τῆς ἀγωγιμότητος ἠλεκτρολυτικοῦ τινος διαλύματος γίνεται διὰ προσδιορισμοῦ τῆς ἀντιστάσεως τὴν ὁποίαν τοῦτο παρεμβάλλει εἰς τὴν δίοδον ἐναλλασσομένου ἠλεκτρικοῦ ρεύματος. Ἡ χρησιμοποίησις ἐναλλασσομένου ρεύματος εἶναι ἀναγκαία κατόπιν τῶν ὄσων ἐλέχθησαν περὶ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως. Διότι κατὰ τὴν δίοδον συνεχοῦς ρεύματος ἐπέρχονται ἀλλοιώσεις τοῦ ἠλεκτρολύτου διὰ τῆς ἀποθέσεως καὶ ἐξουδετερώσεως τῶν ἰόντων εἰς τὰ ἠλεκτρόδια, τὰ ὁποία, ὡς θέλομεν λεπτομερῶς εἶδει εἰς τὴν παράγραφον περὶ δυναμικῶν, προκαλοῦσι ἠλεκτροεγερτικὰς δυνάμεις, αἵτινες εἶναι ἀντίρροποι πρὸς τὴν διαφορὰν δυναμικοῦ, ἣτις προκαλεῖ τὴν δίοδον τοῦ ρεύματος. Τὰ δημιουργούμενα δυναμικὰ πολώσεως, ὅπως ὠνομάσθησαν ταῦτα, ἐπιφέρουσι ἐλάττωσιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος πρὸς τὴν ἀρχικὴν κατεύθυνσιν καὶ προκαλοῦσιν οὕτω φαινομενικὴν αὔξιν τῆς ἀντιστάσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς δυσχερείας αὐτῆς χρησιμοποιοῦμεν ἐναλλασσόμενον ρεῦμα, τοῦτέστιν ρεῦμα τοῦ ὁποίου ἡ φορὰ ἀντιστρέφεται ὀρισμένης φορᾶς κατὰ δευτερόλεπτον (συνήθως ἐφαρμόζονται συχνότητες 10^5) ὥστε τὰ δυναμικὰ πολώσεως ἐξουδετεροῦσιν ἄλληλα.

Πειραματικῶς ἡ μέτρησις τῆς ἀντιστάσεως γίνεται διὰ τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone, σχῆμα 54.

Τὸ κύκλωμα τροφοδοτεῖται δι' ἐναλλασσομένου ρεύματος προερχομένου ἐκ τοῦ δευτερογενοῦς κυκλώματος ἐνὸς πηγίου Ruhmkorff. Εἰς τοὺς τέσσαρας βραχίονας τοῦ κυκλώματος παρεμβάλλομεν τὰς ἀντιστάσεις R_1 , R_2 , R_3 , τῶν ὁποίων αἱ τιμαὶ δύνανται κατὰ βούλησιν νὰ μεταβληθῶσι, καὶ τὸ δοχεῖον μὲ τὸ διάλυμα τοῦ ἠλεκτρολύτου W τοῦ ὁποίου ἡ ἀντίστασις πρόκειται νὰ μετρηθῇ. Πρὸς ἐξακριβώσιν τῆς ἀντιστάσεως αὐτῆς μεταβάλλομεν τὰς ἀντιστάσεις R_1 , R_2 καὶ R_3 , μέχρις ὅτου τὸ δυναμικὸν τῶν σημείων A καὶ B γίνῃ τὸ αὐτό. Τοῦτο προδίδεται διὰ τοῦ τηλεφώνου T . Ὄταν τὰ δυναμικὰ εἰς τὰ σημεία A καὶ B εἶναι διάφορα, τότε διέρχεται διὰ τοῦ τηλεφώνου ἠλεκτρικὸν ρεῦμα καὶ ἀκούεται ὁ βόμβος τοῦ διακόπτου τοῦ πηγίου Ruhmkorff. Τοῦναντίον τὸ τηλεφώνον σιγᾷ, ὅταν δὲν διαρρέεται ὑπὸ ρεύματος. Τότε ἰσχύει ἡ σχέση:

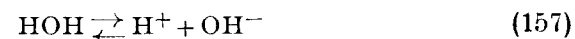
$$\frac{R_3}{W} = \frac{R_1}{R_2}$$

ἣτις παράγεται δι' ἀπλῆς ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τοῦ Ohm εἰς τὸ σύστημα τῆς διακλαδώσεως τῆς γεφύρας τοῦ Wheatstone καὶ ἐκ τῆς ὁποίας ὑπολογίζεται τὸ ἄγνωστον W .

§ 5. Ἡ αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος. Περὶ τοῦ P_H .

Εἰς τὸ ἐρώτημα, ἐὰν τὸ καθαρὸν ὕδωρ εἶναι ἀγωγὸς τῆς ἠλεκτρικῆς, ἔδωκεν ἀπάντησιν ὁ Kohlrausch, κατόπιν συστηματικῶν ἐρευνῶν. Ὑπέβαλλε τὸ ὕδωρ εἰς συστηματικὰς ἀποστάξεις ὑπὸ τέλειον ἀποκλεισμὸν τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος, μέχρις ὅτου ἡ ἀντίστασις τὴν ὁποίαν ἐπιρροῦσαζε εἰς τὴν δίοδον τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος δὲν μετεβάλλετο. Ἡ σταθερότης αὕτη ἐθεωρήθη ὡς ἐνδεικτικόν, ὅτι ἡ παραμένουσα μικρὰ ἀγωγιμότης ἀνήκει πραγματικῶς εἰς τὸ ὕδωρ καὶ δὲν ὀφείλεται εἰς τυχαίας ἀκαθαρσίας. Ἡ τιμὴ τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ὕδατος εὐρέθῃ οὕτω ἴση πρὸς $3,8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ εἰς 18° .

Πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι ἡ ἀγωγιμότης αὕτη ὀφείλεται εἰς αὐτοδιάστασιν τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντα, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Ἐκ τῆς τιμῆς τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος ὑπολογίζομεν τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως ἐφαρμόζοντες τὸν τύπον τοῦ Kohlrausch:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \alpha$$

Δέν είναι όμως δυνατόν νά προσδιορίσωμεν ἀπ' εὐθείας τήν τιμήν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν Λ_∞ , διότι ἡ προσθήκη ὕδατος δέν ἐπιφέρει ἀραιώσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντων καθ' ὅσον δέν προστίθενται μόνον μόρια ὕδατος, ἀλλά καί ἰόντα ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντα, εἰς ἀναλογίας ἄστινας ὁρίζει ἡ σταθερά τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[HOH]} \quad (158)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν λοιπὸν τοῦ Λ_∞ ἀκολουθοῦμεν τήν ἔμμεσον ὁδὸν τοῦ ὑπολογισμοῦ ἐκ τῶν εὐκινήσιων τῶν δύο ἰόντων, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:

$$\Lambda_\infty = F(\tau_+ + \tau_-).$$

Ἡ εὐκινήσια τοῦ ἰόντος ὑδρογόνου ἐπὶ τὸ F ἀνέρχεται εἰς 314,5 τοῦ δὲ ὑδροξυλιόντος εἰς 174, ἄρα ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης τήν ὁποίαν θὰ ἐδείκνυε τὸ ὕδωρ εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν ἀνέρχεται εἰς $488,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης Λ_v εἰς συνήθη ἀραιώσιν ὑπολογίζεται διὰ διαιρέσεως τῆς εἰδικῆς ἀγωγιμότητος διὰ τῆς μοριακῆς συγκεντρώσεως, ἦτοι:

$$\Lambda_v = \frac{\kappa}{0,055} = \frac{3,8 \cdot 10^{-8}}{0,055} = 6,84 \cdot 10^{-7}$$

ὅπου ὁ ἀριθμὸς 0,055 εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμορίων ὕδατος, ἅτινα περιέχει ἓν κυβικὸν ἑκατοστὸν, ἦτοι $\frac{n}{v}$.

Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν δεδομένων ὑπολογίζομεν τὸν βαθμὸν τῆς διαστάσεως:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{6,84 \cdot 10^{-7}}{488,5} = 1,40 \cdot 10^{-9}$$

Ὁ ἀριθμὸς αὐτὸς δεικνύει πόσον μικρὰ εἶναι ἡ αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος ὑπὸ συνήθεις συνθήκας. Ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ προβαίνομεν εἰς τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς τῆς διαστάσεως, συσχετίζοντες τὸν νόμον τῆς ἀραιώσεως τοῦ W. Ostwald μὲ τὸν τύπον (145):

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[HOH]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \cdot c = \frac{(1,4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,5}{1} = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

ἔνθα τὸ α εἰς τὸν παρονομαστὴν παρημελήθη ἔναντι τῆς μονάδος.

Δυνάμεθα ὁμῶς νά ἐκφράσωμεν τὰς σχέσεις αὐτὰς καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ἀδιαστάτων μορίων

[HOH] δύναται νά θεωρηθῆ ὡς σταθερά, καθ' ὅσον ταῦτα εὐρίσκονται ἐν πολὺ μεγάλῃ περισσειᾷ, ἐν συγκρίσει μὲ τὰ ἰόντα ὑδρογόνου καί ὑδροξυλιόντα. Αἱ αὐξομειώσεις τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων αὐτῶν, γενόμεναι εἰς βάρος τῶν μορίων τοῦ ὕδατος, δέν ἐπηρεάζουν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀδιαστάτων μορίων. Συνεπῶς θεωροῦντες αὐτὴν σταθερὰν μεταφέρομεν τὴν τιμήν τῆς εἰς τὴν δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξίσωσως 158 καὶ καταλήγομεν οὕτω εἰς νέαν σταθερὰν P,

$$P = [H^+] \cdot [OH^-] = K [HOH] \quad (159)$$

ἦτις παριστᾷ τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου καὶ τῶν ὑδροξυλιόντων τοῦ καθαροῦ ὕδατος ἦτοι:

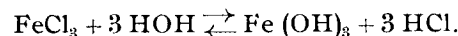
$$P = K \cdot 55,5 = 1,1 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 0,6 \cdot 10^{-14} \text{ εἰς } 18^\circ.$$

Ὡς πάραυτα θέλομεν εἶδει, ἡ ἐξίσωσις (159) ἔχει μεγάλην σημασίαν διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς δξύτητος ἢ ἀλκαλικότητος διαλυμάτων.

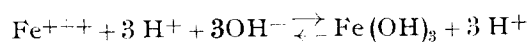
Τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος παραμένει σταθερὸν, τὸ ὁποῖον σημαίνει, ὅτι, ἐὰν αὐξήσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου διὰ προσθήκης ξένων ἰόντων, ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλιόντων θέλει ἐλαττωθῆ αὐτομάτως, οὕτως ὥστε ἡ τιμὴ τοῦ γινομένου αὐτῶν νά παραμείνῃ σταθερά. Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς θέλει συμβῆ, ἐὰν διὰ προσθήκης ξένων ἰόντων αὐξήσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλιόντων.

Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι δέν εἶναι δυνατόν διὰ προσθήκης ὅσον-δήποτε μεγάλου ποσοῦ ὑδροξυλιόντων νά ἐξαφανίσωμεν τελείως τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ἢ καὶ ἀντιθέτως. Συμφώνως πρὸς τὸν τύπον (159) ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἑνὸς τῶν δύο ἰόντων μηδενίζεται τότε μόνον, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἑτέρου γίνῃ ἄπειρος.

Ἡ τιμὴ τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὴν σταθερὰν P, ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν. Αὐξανόμενης τῆς θερμοκρασίας αὐξάνει ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς, διότι ἡ θέσις τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως 157 μετατοπίζεται ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ. Ὅτι πράγματι ἡ διάστασις τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα εὐνοεῖται δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας, ἀποδεικνύεται διὰ τῆς αὐξήσεως τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἀλάτων ἐν διαλύσει κατὰ τὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας. Ὁ τριχλωριοῦχος σίδηρος π.χ. ὑφίσταται ἐν διαλύσει ὑδρολυτικὴν διάσπασιν συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Ἐὰν ἀναγράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν αὐτὴν εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφῆν, δηλαδὴ παραλείψωμεν τὰ ἰόντα, ἅτινα ἐμφανίζονται εἰς τὴν ἀριστερὰν καὶ δεξιὰν πλευρὰν τῆς ἐξίσωσως, καταλήγομεν εἰς τὸν τύπον:

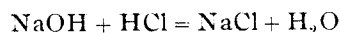


Δι' αὔξησεως τῆς θερμοκρασίας παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος καθίσταται ἐντονώτερον καὶ τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑδροξειδίου τοῦ σιδήρου, τὸ ὁποῖον, παραμένον ἐν κolloειδῇ καταστάσει, προσδίδει εἰς τὸ διάλυμα τὸ φαιὸν χρῶμα. Ἡ μετατόπισις τῆς ἰσορροπίας πρὸς τὴν δεξιὰν πλευρὰν ὀφείλεται εἰς τὴν αὔξησιν τῶν ὑδροξυλιόντων, ἐπελθούσης δι' αὔξησεως τῆς αὐτοδιαστάσεως τοῦ ὕδατος.

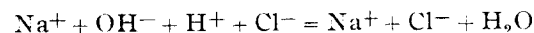
Διὰ παρακολουθήσεως τῆς μεταβολῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ὕδατος, μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας, δηλαδὴ διὰ προσδιορισμοῦ τοῦ θερμοκινῶν συντελεστοῦ τῆς ἀγωγιμότητος ἐξηκριβώθη τὸ μέγεθος τῆς μεταβολῆς τῆς σταθερᾶς K μὲ τὴν θερμοκρασίαν. Ἐκ τῆς μεταβολῆς αὐτῆς καὶ δι' ἐφαρμογῆς τοῦ τύπου τῶν ἰσοχῶρων ἀντιδράσεων (44):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

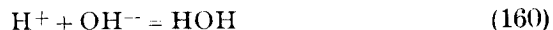
προσδιορίσθη ὁ τόνος τῆς αὐτοδιαστάσεως, τοῦτέστιν τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος, ὅπερ ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τοῦ ὕδατος εἰς ἰόντα ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντα καὶ εὑρέθη ἴση πρὸς 12,2 μεγάλας θερμοῦδας κατὰ γραμμόριον. Ἡ θερμοῦτης αὕτη εἶναι ἀκριβῶς ἴση μὲ τὴν θερμοῦτητα ἐξουδετερώσεως ἰσχυρῶν ὀξέων δι' ἰσχυρῶν βάσεων μὲ ἀντίστροφον σημεῖον. Πράγματι ἐὰν καταγράψωμεν τὴν ἐξίσωσιν τῆς ἐξουδετερώσεως:



εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφῆν:



καὶ ἔξ αὐτοῦ:



παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ ἐξουδετέρωσις δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ ἔνωσις ἰόντων ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντων πρὸς σχηματισμὸν ἀδιαστάτων μορίων ὕδατος, τοῦτέστιν τὸ ἀντίστροφον τῆς πραγματευθείσης αὐτοδιαστάσεως τοῦ ὕδατος (157).

Ἡ συμφωνία τῶν ἀριθμῶν ἀποτελεῖ νέον ἐπιχείρημα ὑπὲρ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διαστάσεως τοῦ Arrhenius.

Ἡ σταθερὰ τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος ἀποτελεῖ βᾶσιν πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐννοίας τῆς πραγματικῆς ὀξύτητος ἑνὸς διαλύματος. Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ καθαρὸν ὕδωρ, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ μίαν ἰδανικῶς οὐδέτεραν ἔνωσιν, ἔχει ἀκριβῶς ἴσας συγκεντρώσεις ἰόντων ὑδρογόνου καὶ ὑδροξυλιόντων. Δυνάμεθα λοιπὸν, ἀκολουθοῦντες πρότασιν τοῦ Sørensen νὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν ἀπόλυτον οὐδέτερότητα διαλύμα-

τός τινος λέγοντες, ὅτι ἡ συγκέντρωσις ἰόντων ὑδρογόνου αὐτοῦ ἰσοῦται μὲ 10^{-7} εἰς 25°. Καὶ τοῦτο διότι ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ἔχει τὴν τιμὴν αὐτὴν ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδροξυλιόντων ἔχει ἀκριβῶς τὴν αὐτὴν τιμὴν ὥστε τὸ διάλυμα νὰ εἶναι οὐδέτερον, ἀφοῦ

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \text{ καὶ } [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}, [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ εἰς } 25^\circ$$

Ἐὰν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ὑπερβαίνει τὴν τῶν ὑδροξυλιόντων τὸ διάλυμα εἶναι ὀξινον, ἐὰν εἶναι μικρότερα τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικόν. Πρὸς εὐχερέστερον χαρακτηρισμὸν τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος χρησιμοποιοῦμεν ἀντὶ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου τὸν ἀρνητικὸν λογάριθμον αὐτῆς, ὅπερ ὀνομάζομεν ΡΗ. Ἀντὶ π. χ. νὰ εἴπωμεν, ὅτι τὸ οὐδέτερον διάλυμα ἔχει μίαν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου ἴσην πρὸς 10^{-7} λέγομεν, ὅτι τὸ ΡΗ αὐτοῦ εἶναι 7. Κατ' ἀκολουθίαν, ὅταν τὸ ΡΗ διαλύματος εἶναι μικρότερον τοῦ 7 (ὁπότε ἡ συγκέντρωσις ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι μεγαλύτερα τοῦ 10^{-7}) τότε τὸ διάλυμα εἶναι ὀξινον. Ὅταν τὸ ΡΗ εἶναι μεγαλύτερον τοῦ 7 τὸ διάλυμα εἶναι ἀλκαλικόν.

Ὁ κάτωθι πίναξ δίδει τὴν ἀριθμητικὴν ἀντιστοιχίαν μεταξὺ τῶν συγκεντρώσεων ἰόντων ὑδρογόνου καὶ τοῦ ΡΗ.

Πίναξ 20.

Συγκέντρωσις H^+	ΡΗ
10^{-2}	2
ὀξινον πεδῖον 10^{-4}	4
10^{-6}	6
οὐδέτερον σημείον 10^{-7}	7
10^{-8}	8
ἀλκαλικὸν πεδῖον 10^{-9}	9

Ἐκτὸς τῆς ὑπὸ τοῦ ΡΗ ἐκφραζομένης πραγματικῆς ὀξύτητος διαλύματός τινος ὑπάρχει καὶ μία ὀξύτης τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν στοιχειομετρικὴν ὀξύτητα τοῦ διαλύματος, διότι ἐν αὐτῇ περιλαμβάνονται οὐχὶ μόνον τὰ ἐλεύθερα ἰόντα ὑδρογόνου (πραγματικὴ ὀξύτης) ἀλλὰ καὶ τὰ ἰόντα ὑδρογόνου, ἅτινα δύνανται, ἀπομακρυνομένων τῶν ὑπαρχόντων, νὰ ἐμφανισθῶσι ἔξ ἀδιαστάτων μορίων. Διάλυμα ὀξικοῦ ὀξέος π. χ. ἡ οἶου-δῆποτε ἄλλου ἀσθενοῦς ὀξέος δύναται νὰ χρησιμεύσῃ ὡς παράδειγμα διὰ τὴν διαστολὴν τῶν δύο αὐτῶν ἐννοιῶν. Ἐπειδὴ ἐν διαλύσει ὑφίσταται κατάστασις ἰσορροπίας μεταξὺ ἀδιαστάτων μορίων καὶ ἰόντων συμφώνως πρὸς τὴν ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:

χρησιμοποιούμεν τὰ ὀνομαζόμενα ῥυθμιστικὰ διαλύματα. Τὰ διαλύματα ταῦτα εἶναι μίγματα ἀσθενῶν ὀξέων ἢ ἀσθενῶν βάσεων μετὰ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων τῶν ὀξέων ἢ βάσεων ὡς π. χ. μίγματα CH_3COOH καὶ CH_3COONa ἢ Na_2HPO_4 καὶ H_3PO_4 , καὶ ἔχουσι τὴν ἰδιότητα νὰ παρουσιάζωσιν ὄρισμένον pH , τὸ ὁποῖον εἶναι ἀνεξάρτητον ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν τοῦ διαλύματος. Ὁ λόγος τῆς ἀνεξαρτησίας αὐτῆς θέλει γίνῃ πρόδηλος, ὅταν θὰ ἀναπτύξωμεν τὰ τῶν ἠλεκτροχημικῶν ἰσορροπιῶν ἀλάτων ἐν ὑδρολύσει. Ἡ μεγάλη πρακτικὴ σπουδαιότης τῶν ῥυθμιστικῶν διαλυμάτων ἔγκειται εἰς τὴν ἰκανότητα αὐτῶν νὰ ἀντισταθμίζουσι μικρὰς ἐκ τῶν ἔξωθι ἐπιχειρουμένας ἀλλοιώσεις τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου. Δι' ἐπαφῆς π. χ. διαλύματός τινος μικρᾶς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου μετὰ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρος ἐπέρχεται ἀλλαγὴ τοῦ pH αὐτοῦ, λόγῳ τῆς διαλύσεως τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ CO_2 . Ἐὰν ὅμως τὸ διάλυμα ἔχει ῥυθμιστικὰς ἰκανότητας τὸ pH αὐτοῦ θέλει μείνῃ σταθερόν, τοῦ ἀνθρακικοῦ ὀξέος δεσμευμένου καταλλήλως. Τὸ αὐτὸ θὰ συνέβαινεν ἐὰν ἐπεχειρεῖ τις διὰ προσθήκης μικρᾶς ποσότητος ὑδροξυλίωντων νὰ καταστήσῃ τὸ διάλυμα ἀλκαλικώτερον. Τὰ ὑδροξυλίωντα θὰ καταναλίσκοντο ὑπὸ τοῦ ῥυθμιστικοῦ διαλύματος κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὸ pH αὐτοῦ νὰ παραμείνῃ σταθερόν.

Τὰ ῥυθμιστικὰ διαλύματα ἔχουν μεγίστην σημασίαν εἰς τὴν φυσιολογίαν τῶν ὕγρων, διότι παριστῶσι ἀμυντικὰ μέσα ἐναντίον ἐξωτερικῶν ἐπιθέσεων κατὰ τῆς σταθερᾶς ἀντιδράσεως αὐτῶν.

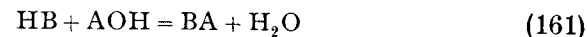
Ἐπανερχόμεθα νῦν εἰς τὴν περιγραφὴν τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ pH διαλύματός τινος. Παρασκευάζομεν σειρὰν τοιοῦτων ῥυθμιστικῶν διαλυμάτων τῶν ὁποίων τὸ pH μεταβάλλεται κανονικῶς ἀπὸ τῆς τιμῆς 6–7 ἢ 8–9 ἢ 3–4 δηλαδὴ τῶν ὁποίων τὸ pH τοῦ πρώτου καὶ τελευταίου κατὰ σειρὰν διαφέρουσι κατὰ μίαν μονάδα καὶ προσθέτομεν εἰς ἕκαστον αὐτῶν ἀνὰ δύο ἕως τρεῖς σταγόνας τοῦ δείκτου τοῦ ὁποίου τὴν ἐναλλαγὴν τοῦ χρώματος ἐξηκριβώσαμεν εἰς τὸ προαναφερθὲν πείραμα. Διὰ συγκρίσεως τῆς ἐντάσεως τῆς χροιάς τῶν διαλυμάτων αὐτῶν μετὰ τὸ ὑπὸ ἔξετασιν ὕγρον εὐρίσκομεν τὸ ἄγνωστον pH τοῦ διαλύματος μετὰ ἀκριβείαν δύο μονάδων εἰς τὸ δεῦτερον δεκαδικὸν ψηφίον, ἤτοι + 0,02.

Ποίους ὅμως ὄρους πρέπει νὰ πληρῇ οὐσία τις, ἵνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ὡς δείκτης, θέλομεν ἐννοήσῃ κατωτέρω, ἀφοῦ περιγράψωμεν τὴν θεωρίαν τῶν δεικτῶν τοῦ W. Ostwald.

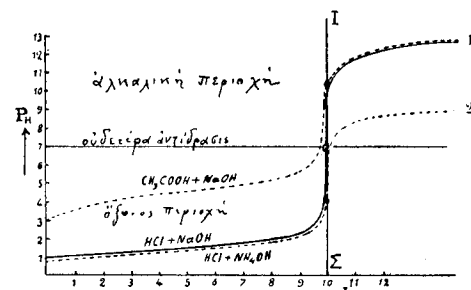
§ 6. Θεωρία ὀγκομετρήσεως. Περὶ δεικτῶν.

Ὁ ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς ὀξέος τινὸς διὰ μιᾶς βάσεως (καὶ ἀντιστρόφως) διὰ βαθμιαίας προσθήκης διαλύματος τῆς βάσεως γνωστῆς

περιεκτικότητος βασιζέται εἰς τὴν εὐρεσίαν τοῦ στοιχειομετρικῶς ἰσοδυναμου σημείου ὀξέος καὶ βάσεως διὰ χρησιμοποίησεως οὐσίας τινὸς καλουμένης δείκτου. Ἐκ τούτου συμπεραίνομεν, ὅτι ὁ δείκτης δὲν ὀφείλει νὰ δεικνύῃ τὸ ἀπὸ ἀπόψεως ἀντιδράσεως οὐδέτερον σημεῖον τοῦ διαλύματος, ἀλλὰ πρέπει νὰ δεικνύῃ τὸ σημεῖον ἔνθα τοῦτο περιέχει ἰσοδυναμούς ποσότητας ὀξέος καὶ βάσεως, συμφώνως πρὸς τὸν τύπον:



Οἱ ἀκόλουθοι συλλογισμοὶ δεικνύουν, ὅτι τὸ στοιχειομετρικῶς ἰσοδυναμον σημεῖον δὲν συμπίπτει ἀναγκαστικῶς δι' ὄλα τὰ ὀξέα καὶ ὄλας τὰς βάσεις μετὰ τοῦ οὐδέτερου σημείου. Πρὸς τοῦτο θεωρήσωμεν τὴν μεταβολὴν τοῦ pH διαλύματος ἰσχυροῦ τινος ὀξέος (HCl) κατὰ τὴν ὀγκομετρικὴν ἐξουδετέρωσιν αὐτοῦ ὑπὸ ἰσχυροῦ ἀλκάλους (NaOH). Εἰς τὸ σχῆμα 55 εἶναι ἀναγεγραμμένα εἰς μὲν τὴν τεταγμένην τὰ pH τοῦ ὀγκομετρούμενου διαλύματος εἰς δὲ τὴν τετμημένην τὰ κυβικὰ ἑκατοστὰ τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλους. Ἡ καμπύλη 1 δεικνύει τὴν ἀλλαγὴν τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος προϊούσης τῆς ἐξουδετερώσεως αὐτοῦ.



Σχ. 55.

Ἡ καμπύλη τοῦ pH τοῦ διαλύματος ἀνέρχεται ἀρχικῶς μὲν βραδέως κατόπιν ὅμως, ὅταν πλησιάσωμεν εἰς τὸ σημεῖον στοιχειομετρικῆς ἀναλογίας ὀξέος καὶ βάσεως, ἀλλάζουσα αἰφνιδίως κλίσιν διέρχεται διὰ τοῦ οὐδέτερου σημείου 7 ἵνα εἰσέλθῃ εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν. Πρὸς μεταβολὴν τοῦ pH ἀπὸ 4 μέχρι 8 δηλαδὴ διὰ μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως ὑδρογόνου κατὰ 10000, ἀρκοῦν ὀλίγα δέκατα τοῦ κυβικοῦ ἑκατοστοῦ τοῦ ἀλκάλους. Ἐκ τῆς καμπύλης ἀναγνωρίζομεν, ὅτι εἰς τὴν περιπτώσιν ὀγκομετρήσεως ἰσχυροῦ ὀξέος μετὰ ἰσχυρὰν βᾶσιν τὸ σημεῖον τῆς στοιχειομετρικῆς ἀντιστοιχίας συμπίπτει μετὰ τὸ οὐδέτερον σημεῖον τῆς ἀντιδράσεως τοῦ διαλύματος, διότι ἡ εὐθεῖα τοῦ ἰσοδυναμου σημείου $\text{I}\Sigma$ τέμνει τὴν καμπύλην τοῦ pH ἀκριβῶς εἰς τὸ οὐδέτερον σημεῖον 7.

Τελείως διάφορος ἀπὸ τῆς ἀπόψεως αὐτῆς εἶναι ἡ καμπύλη 2, ἥτις παριστᾷ τὴν πορείαν τῆς ἀλλαγῆς τοῦ pH διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος ἐξουδετερούμενον μετὰ ἀσθενῆ βᾶσιν π. χ. τὴν ἀμμωνίαν. Κατ' ἀρχὰς καὶ ἐδῶ ἡ ὀξύτης τοῦ διαλύματος ἐλαττοῦται βραδέως, εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ση-

μείου της στοιχειομετρικής ισοδυναμίας όμως αυτή μεταβάλλεται δραματικά και η καμπύλη εισέρχεται εις την αλκαλικήν περιοχήν. Ἀλλά ἡ εὐθεία τοῦ ισοδυνάμου ΙΣ δὲν τέμνει τὴν καμπύλην 2 εἰς τὸ οὐδέτερον σημεῖον 7, ἀλλὰ εἰς ὄξυνον περιοχὴν ἀντιστοιχοῦσαν εἰς $\text{pH} = 4$.

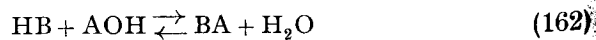
Κατ' ἀκολουθίαν τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ισοδυνάμου δὲν συμπίπτει μετὰ τοῦ σημείου τῆς οὐδετερότητος, ἀλλὰ κεῖται εἰς τὴν ὄξυνον περιοχὴν, ἐφ' ὅσον ὀγκομετροῦμεν ~~ὄξυνον~~ ^{ὄξυνον} ὄξυν μετὰ ~~ισχυρὰν~~ ^{ισχυρὰν} βάσιν.

Ἡ καμπύλη 3 παριστᾷ κατ' ἀνάλογον τρόπον τὴν ἀλλοίωσιν τοῦ pH διαλύματος τοῦ ἀσθενοῦς ὀξέος κατὰ τὴν ὀγκομέτρησίν του μετὰ μίαν ἰσχυρὰν βάσιν (NaOH). Ἀφοῦ διέλθωμεν δι' ἐνὸς πεδίου, ὅπου ἡ καμπύλη ἔχει μικρὰν κλίσιν εἰσερχόμεθα λίαν ἀποτόμως, περὶ τὸ σημεῖον τοῦ στοιχειομετρικοῦ ισοδυνάμου, εἰς τὴν αλκαλικήν περιοχὴν. Ἡ στοιχειομετρικὴ ἀναλογία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μετὰ αλκαλικήν ἀντίδρασιν ($\text{pH} = 10$) τοῦ ὀγκομετρούμενου διαλύματος.

Ἡ καμπύλη ἡ παριστᾷσα τὴν πορείαν τῆς μεταβολῆς τοῦ pH διαλύματος ἀσθενοῦς ὀξέος κατὰ τὴν ὀγκομέτρησίν του μετὰ μίαν ἀσθενῆ βάσιν (ἢ καὶ ἀντιστρόφως) στερεῖται τμημάτων ἀποτόμου ἀλλαγῆς τοῦ pH . Συνεπῶς δὲν εἶναι δυνατόν νὰ καθορίσωμεν μετ' ἀκριβείας, ὁποιοδήποτε δείκτην καὶ ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν, τὸ σημεῖον τῆς στοιχειομετρικῆς ἐξουδετερώσεως αὐτῶν. Ἐξ αὐτῶν προκύπτει καὶ ὁ γνωστός ἀναλυτικὸς κανὼν, ὅτι δὲν εἶναι δυνατόν νὰ ὀγκομετρήσωμεν ἀσθενῆ βάσιν μετὰ ἀσθενὲς ὄξυν καὶ τάνάπαλιν.

Εἶναι προφανές, ὅτι πρὸς ἀκριβῆ προσδιορισμὸν τοῦ ἐνδιαφέροντος ἡμᾶς σημείου τοῦ ισοδυνάμου ἡ ἐκλογή τοῦ δείκτην πρέπει νὰ εἶναι τοιαύτη, ὥστε τὸ σημεῖον τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματός του νὰ εἶναι ταυτοχρόνως καὶ τὸ σημεῖον ἐνθα ἡ καμπύλη τέμνει τὴν εὐθείαν τοῦ ισοδυνάμου. Οὕτω κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἰσχυροῦ ὀξέος μετὰ ἰσχυρὰν βάσιν ὁ κατάλληλος δείκτης εἶναι ἐκεῖνος τοῦ ὁποίου τὸ χρῶμα ἀλλάζει εἰς τὴν οὐδέτεραν περιοχὴν, ἢτοι εἰς τὸ $\text{pH} = 7$. Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ~~ισχυροῦ~~ ^{ισχυροῦ} ~~ὀξέος~~ ^{ὀξέος} μετὰ ~~ισχυρὰν~~ ^{ισχυρὰν} βάσιν μετὰ ~~ισχυρὰν~~ ^{ισχυρὰν} ὄξυν πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν δείκτην τοῦ ὁποίου ἡ ἀλλαγὴ χρώματος γίνεται εἰς τὸ ὄξυνον πεδίου, ἢτοι περίπου $\text{pH} = 3$ ἕως 4. Τοιοῦτος δείκτης εἶναι π.χ. τὸ ἐρυθρὸν τοῦ μεθυλίου. Ἀντιθέτως κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ἀσθενοῦς ὀξέος μετὰ ἰσχυρὰν βάσιν ὁ δείκτης ὀφείλει νὰ ἀλλάξῃ τὸ χρῶμα του εἰς τὴν αλκαλικήν περιοχὴν, ἢτοι περίπου εἰς ἓνα $\text{pH} = 8$ ἕως 9. Πρὸς τοῦτο κατάλληλος δείκτης εἶναι ἡ φαινολφθαλεΐνη ἢ οἷοςδήποτε ἄλλος, ὅστις ἀλλάζει χρῶμα εἰς ἓνα $\text{pH} = 8$ ἕως 9.

Καταγράφοντες τὸν τύπον τῆς ἐξουδετερώσεως ἀσθενῶν ὀξέων μετὰ ἰσχυρὰν βάσιν (ἢ καὶ ἀντιθέτως) ὡς ἀμφίδρομον ἀντίδρασιν:

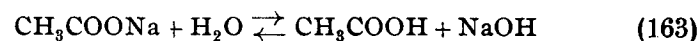


ἀναγνωρίζομεν, ὅτι ἡ ἀλκαλικότης ἡ ὀξύτης τοῦ ἐξουδετερωθέντος διαλύματος προέρχεται ἐκ τῆς ὑδρολύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἄλατος. Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἐκφράσωμεν τὰ περὶ τῆς ἐκλογῆς τοῦ καταλλήλου δείκτην ἀνωτέρω λεχθέντα συντομώτερον καὶ ἀκριβέστερον ὡς ἑξῆς:

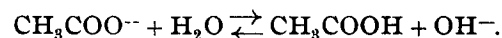
Κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν ὀξέος ἡ βάσεώς τινος πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν δείκτην τοῦ ὁποίου τὸ χρῶμα ἀλλάζει εἰς τὸ pH τοῦ διαλύματος τοῦ κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν σχηματιζομένου ἄλατος.

Ἡ σύμπτωση τοῦ σημείου τοῦ στοιχειομετρικοῦ ισοδυνάμου μετὰ τὸ οὐδέτερον σημεῖον τῆς ἀντιδράσεως εἰς τὴν περίπτωσιν ἰσχυρῶν βάσεων καὶ ἰσχυρῶν ὀξέων ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ ἄλατα αὐτῶν δὲν ὑπόκεινται εἰς ὑδρόλυσιν. Ἐν ἐκ τῶν κυριωτέρων συνεπῶς προβλημάτων τῆς ὀγκομετρήσεως εἶναι καὶ ἡ ἀκριβῆς γνώσις τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἁλάτων ἀσθενῶν ὀξέων μετὰ ἰσχυρὰς βάσεις ἢ ἰσχυρῶν βάσεων μετὰ ἀσθενῆ ὀξέα.

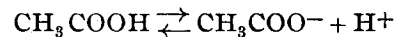
Ἐὰν στραφῶμεν πρὸς τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως ἁλάτος τινὸς ἀσθενοῦς ὀξέος μετὰ ἰσχυρὰν βάσιν ὅπως εἶναι π.χ. τὰ αλκαλικά ἄλατα τῶν ὀργανικῶν ὀξέων. Ὁ τύπος (163) παριστᾷ τὴν ὑδρολυτικὴν ἰσορροπίαν τοῦ ὀξέος τοῦ νατρίου:



ἢ καταγράφοντες αὐτὴν εἰς τὴν ἰοντικὴν τῆς μορφῆς, ἔχομεν:



Ἐκτὸς ὅμως αὐτῆς τῆς ἰσορροπίας ἔχομεν ἐν διαλύσει καὶ τὴν ἰσορροπίαν τῆς ἠλεκτρολυτικῆς διασπάσεως τοῦ ὀξέος, δηλ.:



ἀκολουθοῦσαν τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K \quad (164)$$

καὶ τὴν ἰσορροπίαν τῆς αὐτοδιασπάσεως τοῦ ὕδατος, τοῦτέστιν τὸ σταθερὸν γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, δηλαδή:

$$[\text{H}^+][\text{OH}]^- = P \quad \text{ἢ} \quad [\text{H}^+] = \frac{P}{[\text{OH}]^-}$$

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν ἐξισώσεων αὐτῶν ἔχομεν:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}]^-} = \frac{K}{P} \quad (165)$$

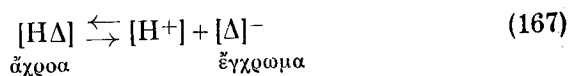
Ἡ ἐξίσωσις (165) παριστᾷ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ἐφηροσμένον ἐπὶ τῆς ὑδρολυτικῆς ἰσορροπίας (163). Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν, ὅτι $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, ἀφοῦ τὸ NaOH ὡς ἰσχυρὸς ἠλεκτρολύτης εὐρίσκεται ἐν τελείᾳ διαστάσει, καταλήγομεν εἰς τὸν τύπον:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{P \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-}{K}} \quad (166)$$

ὅστις παριστᾷ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑδροξυλιόντων τοῦ διαλύματος τοῦ ἁλατος, (τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὡς μέτρον τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως αὐτοῦ) ὡς συνάρτησιν τῆς περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος εἰς ὀξικά ἀνίοντα, τοῦ σταθεροῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ ὀξέος. Ἡ διερεύνησις τοῦ τύπου (166) δεικνύει, ὅτι ἡ ὑδρολυτικὴ διάσπασις ἁλατός τινος εἶναι τόσον μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερον τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος (δηλ. ὅσον ὑψηλοτέρα ἢ θερμοκρασία τοῦ ὕδατος, βλέπε σελὶς 203) καὶ ὅσον μικροτέρα ἢ σταθερὰ τῆς χημικῆς συγγενείας τοῦ ὀξέος δηλ. ὅσον ἀσθενέστερον τὸ ὀξύ. Εἰσάγοντες εἰς τὸν τύπον τὰς τιμὰς διὰ τὸ P καὶ K, εὐρίσκομεν τὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν τοῦ βαθμοῦ τῆς ὑδρολύσεως.

Θὰ ἐξετάσωμεν νῦν ποίας ιδιότητος πρέπει νὰ ἔχη οὐσία τις, ἵνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς δείκτης κατὰ τὴν ὀγκομέτρησιν βάσεων ἢ ὀξέων.

Ὁ W. Ostwald ἔδωκεν τὸν ἐξῆς ὄρισμόν διὰ τοὺς δείκτας. Δείκται εἶναι ἀσθενεῖς βάσεις ἢ ἀσθενῆ ὀξέα τῶν ὁποίων τὰ ἀδιάστατα μόρια ἔχουσιν διάφορον χρῶμα τῶν ἰόντων. Ἐκ τοῦ ὀρισμοῦ αὐτοῦ προκύπτει καὶ ὁ μηχανισμὸς τῆς ἐξακριβώσεως τοῦ οὐδέτερου σημείου διὰ τοῦ δείκτου. Ὑποθετήτω, ὅτι ὁ δείκτης εἶναι ὀσθενές τι ὀξύ. Τὸ διάλυμα αὐτοῦ θὰ παρουσιάσῃ τὴν ἐξῆς ἰσορροπίαν:



Ὑποθέτοντες, ὅτι τὰ ἀνίοντα Δ^- εἶναι ἐρυθρὰ τὰ δὲ ἀδιάστατα μόρια ἄνευ χρώματος, παρατηροῦμεν, ὅτι δυνάμεθα νὰ μεταβάλλωμεν τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος π. χ. ἀπὸ ἐρυθρὸν εἰς ἄχρουν διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου. Διότι ἡ προσθήκη ἰόντων ὑδρογόνου μετατοπίζει τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας τῆς ἀμφιδρόμου ἀντιδράσεως (167) ἐκ δεξιῶν πρὸς τ' ἀριστερά, δηλαδὴ ἐλαττώνει τὸ ποσὸν τῶν ἐρυθρῶν ἀνιόντων πρὸς ὄφελος τῶν ἀχρῶν ἀδιαστάτων μορίων. Ἀντιθέτως διὰ προσθήκης ὑδροξυλιόντων, δηλαδὴ δι' ἀπομακρύνσεως ἢ ἐξουδετερώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου μετατοπίζομεν τὴν ἰσορροπίαν ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιά, δηλαδὴ ἀυξάνομεν τὴν περιεκτικότητα τοῦ διαλύματος εἰς ἐρυθρὰ ἀνίοντα. Ἡ

ἐλάττωσις τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως τοῦ δείκτου διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου εἶναι ἀναγκαία συνέπεια τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Διότι, ὅταν εἰς τὴν ἐξίσωσιν:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \quad (168)$$

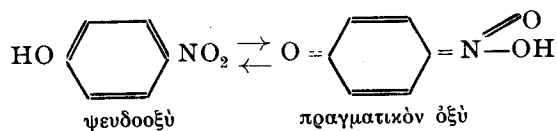
ἀυξηθῆ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου ἢ τιμὴ τοῦ ἀριθμητοῦ ἀυξάνεται καὶ κατὰ συνέπειαν πρέπει ἡ ἰσορροπία νὰ μεταβληθῆ κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε καὶ ἡ τιμὴ τοῦ παρονομαστοῦ νὰ ἀυξηθῆ, ἵνα ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων, δηλ. τὸ K παραμείνῃ σταθερὸς. Ἀυξήσις ὅμως τῶν συγκεντρώσεων τοῦ παρονομαστοῦ εἶναι μόνον δυνατὴ ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐν διαστάσει μορίων ἐλαττωθῆ διὰ συμπτύξεως αὐτῶν μετὰ τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου πρὸς σχηματισμὸν τῶν ἀδιαστάτων μορίων $[\text{H}\Delta]$.

Ἀκριβῶς τὸ ἀντίθετον θέλει συμβῆ ὅταν ἀφαιρέσωμεν ἀπὸ τὴν ἰσορροπίαν ἰόντα τοῦ ὑδρογόνου. Ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως τοῦ δείκτου ἀυξάνει καὶ τοῦτο διότι ἡ διάταραχθεῖσα ἰσορροπία ἀποκαθίσταται διὰ νέας διασπάσεως ἀδιαστάτων μορίων ὁπότε ἡ ἐλάττωσις τοῦ ἀριθμητοῦ ἀνισταθμίζεται πλήρως δι' ἐλαττώσεως τοῦ παρονομαστοῦ καὶ ἡ σταθερὰ τῆς ἰσορροπίας παραμείνῃ ἀμετάβλητος.

Ἐξ αὐτοῦ ἐμφαίνεται, ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος τοῦ δείκτου εἶναι μία συνάρτησις τοῦ PH τοῦ διαλύματος.

Δὲν ἀρκεῖ ὅμως ὅπως ὁ δείκτης εἰς τὴν κατάστασιν διαστάσεως ἔχει διάφορον χρῶμα τῶν ἀδιαστάτων μορίων. Ἴνα δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ μετ' ἀκριβείας πρέπει πρωτίστως νὰ ἔχη αὐστηρὸν σημεῖον ἀλλαγῆς χρώματος, δηλαδὴ νὰ εἶναι εὐπαθὴς ὡς πρὸς μικρὰς μεταβολὰς εἰς τὸ PH. Διὰ προσθήκης ἢ ἀφαιρέσεως μικρᾶς μόνον ποσότητος ἰόντων ὑδρογόνου πρέπει νὰ ἀλλάξῃ χρῶμα. Τὴν ἀπαιτήσιν αὐτὴν πληροῦν τόσον ἀκριβέστερον οἱ δείκται ὅσον ἀσθενέστεροι ἠλεκτρολύται οὗτοι εἶναι, δηλαδὴ ὅσον μικροτέρα ἢ σταθερὰ τῆς διαστάσεως αὐτῶν κατὰ τὸν τύπον (168).

Προκειμένου περὶ τῆς ἐξηγήσεως τῆς ἀλλαγῆς τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου κατὰ τὴν διάστασιν, ἐξεφράσθησαν πολλαὶ θεωρίαι, μετὰ τῶν ὁποίων κατέχει ἐξέχουσαν θέσιν ἡ θεωρία τοῦ Hantzsch. Κατὰ τὸν Hantzsch πρέπει νὰ παραδεχθῶμεν, ὅτι κατὰ τὴν διάσπασιν τοῦ δείκτου εἰς ἰόντα λαμβάνει χώραν ἐνδομοριακὴ ἀνασυγκρότησις τῶν ἀτόμων αὐτοῦ κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ σχηματισθῶσι νέοι χρωμοφόροι δεσμοί. Εἰς τὴν παρανιτροφαινόλην π. χ. ἡ ἐνδομοριακὴ αὕτη διασφύθμισις ἔχει ὡς ἐξῆς: Εἰς οὐδέτερον διάλυμα ὑφίσταται ἡ ἐξῆς ἰσορροπία μετὰ μίᾳς ὀξυμορφῆς (πραγματικὸν ὀξύ) καὶ μίᾳς ψευδομορφῆς τοῦ ἀσθενοῦς αὐτοῦ ὀξέος:



Καὶ τὸ μὲν ψευδοοξύ εἶναι ἄχρουν ἢ δὲ δέξυμορφῆ ἔχει λόγῳ τῶν κινουοειδῶν δεσμῶν κίτρινον χρῶμα. Διὰ προσθήκης ἀλκάλειος δηλαδὴ διὰ μεταβολῆς τοῦ ΡΗ τοῦ διαλύματος μετατοπίζεται ἡ ἰσορροπία πρὸς ὄφελος τῆς μορφῆς τοῦ πραγματικοῦ ὄξεος, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον ἐπιφέρει αὐξήσιν τοῦ χρώματος τοῦ διαλύματος. Τὸ ἀντίστροφον θέλει συμβῆ διὰ προσθήκης ἰόντων ὑδρογόνου. Ἡ φαινολική μορφή (ψευδοοξύ) ἣτις δὲν περιέχει χρωμοφόρους ὁμάδας διὰ τὸ ὄρατον πεδῖον, αὐξάνει εἰς περιεκτικότητα, λόγῳ μετατοπίσεως τῆς ἰσορροπίας ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερὰ καὶ τὸ διάλυμα καθίσταται ἄχρουν.

§ 7. Περὶ ἠλεκτρολυτικῶν δυναμικῶν. Ἡ θεωρία τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ Nernst.

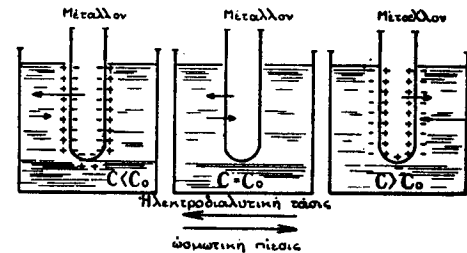
Ἵνα ἐννοήσωμεν τὴν λειτουργίαν τῶν γαλβανικῶν στοιχείων τοῦτέστι τῶν συσκευῶν, αἵτινες μετατρέπουσιν χημικὴν ἐνέργειαν εἰς ἠλεκτρικὴν, θὰ ἀσχοληθῶμεν ἀπ' εὐθείας μετὰ τῆς θεωρίας τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ Nernst, ἣτις ἀπέτελεσε τὴν βάσιν διὰ τὴν κατανόησιν πολλῶν ἠλεκτροχημικῶν φαινομένων.

Κατὰ τὸν Nernst πρέπει νὰ ἀποδώσωμεν εἰς ὅλα τὰ μέταλλα τὴν ἰκανότητα, ὅπως ἐξαποστέλλωσι εἰς διαλύματα ἰόντα μετὰ ὀρισμένης τινὸς τάσεως, ἣτις χαρακτηρίζει τὸ μέταλλον τοῦτο καὶ τὴν ὁποίαν ὀνομάζομεν ἠλεκτροδιαλυτικὴν τάσιν. Ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις δύναται νὰ συγκριθῆ ἀπολύτως μετὰ τῆς τάσεως τὴν ὁποίαν δεικνύουν ὅλα τὰ σώματα πρὸς ἐξάτμισιν, μὲ τὴν διαφορὰν ὅμως ὅτι τὰ ἐξατμιζόμενα σωματῖα δὲν εἶναι οὐδέτερα ἄτομα ἀλλὰ ἰόντα δηλαδὴ ἠλεκτρικῶς πεφορτισμένα ἄτομα ἢ ὁμάδες ἀτόμων.

Συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν αὐτὴν ἔλασμα ἀργύρου π.χ. ἐμβαπτιζόμενον εἰς διάλυμα περιέχον ἰόντα ἀργύρου, π.χ. εἰς διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου, ἐξαποστέλλει εἰς αὐτὸ ἰόντα ἀργύρου, αἵτινα ἐγκαταλείπουσι κατὰ συνέπειαν τὸ ἔλασμα μὲ ἀρνητικὴν ἠλεκτρικὴν φορτίζοντα τὸ διάλυμα θετικῶς. Μεταξὺ διαλύματος καὶ μεταλλικοῦ ἐλάσματος δημιουργεῖται διαφορὰ δυναμικοῦ. Τὸ ποσὸν τῶν ἐξατμιζομένων ἰόντων ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου. Ὄταν ἡ συγκέντρωσις εἶναι μεγάλη, δηλαδὴ τὸ διάλυμα ἔχει μεγάλην ὀσμωτικὴν πίεσιν ἢ ἐξάτμισις τῶν ἰόντων ἀναχαιτίζεται τελείως ἢ καὶ ἀντ' αὐτῆς λαμβάνει χώραν ἐπικαθήσιν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ μετάλλου

ὁπότε τὸ μὲν μέταλλον φορτίζεται θετικῶς τὸ δὲ διάλυμα ἀρνητικῶς. Τὸ σημεῖον τῆς διαφορᾶς τοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ διαλύματος ἐξαρτᾶται λοιπὸν ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ διαλύματος καὶ δύναται νὰ εἶναι θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν. Κατὰ συνέπειαν ὑπάρχει καὶ συγκέντρωσις τῆς τοῦ διαλύματος ὅπου δὲν συμβαίνει οὔτε ἐξάτμισις οὔτε καθίζησις ἰόντων καὶ τὸ δυναμικὸν ἄλλα εἶναι μηδέν. Ἡ συγκέντρωσις αὕτη ἀντισταθμίζει ἀκριβῶς τὴν ἠλεκτροδιαλυτικὴν τάσιν τοῦ μετάλλου ἢ ὁποῖα δύναται νὰ μετρηθῆ κατὰ τὸν τρόπον αὐτόν.

Τὰς σχέσεις ταύτας θέλομεν ἐννοήσῃ πληρέστερον ἐὰν παρακολουθήσωμεν τὴν γραφικὴν παράστασιν τοῦ σχήματος 56. Ἡ ἀριστερὰ εἰκὼν παριστᾷ δοχεῖον περιέχον διάλυμα ἠλεκτρολύτου, ἔστω AgNO_3 ὀρισμένης συγκεντρώσεως C εἰς τὸ ὁποῖον ἐμβαπτιζεται τὸ μέταλλον τοῦ ἠλεκτρολύτου τούτου, τοῦτέστι ἀργύρος. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου σχηματίζεται διπλῆ στοιβὰς ἠλεκτρικῶν φορτίων κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε τὸ μὲν διάλυμα νὰ φορτίζεται θετικῶς, τὸ δὲ μέταλλον ἀρνητικῶς. Τοῦτο συμβαίνει, διότι ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος C εἶναι μικροτέρα τῆς συγκεντρώσεως ἐκείνης, ἣτις θὰ ἦτο ἰκανὴ νὰ ἀναχαιτίσῃ τὴν λόγω τῆς ἠλεκτροδιαλυτικῆς τάσεως τοῦ μετάλλου γενομένην ἐξάτμισιν μεταλλικῶν ἰόντων καὶ τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν. Τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν συμβολίζομεν διὰ τοῦ C_0 . Μὲ ἄλλους λόγους ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις εἶναι εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μεγαλυτέρα τῆς ὀσμωτικῆς πίεσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ τὸ μέταλλον φορτίζεται ἀρνητικῶς.



Σχ. 56.

Εἰς τὸ μεσαῖον δοχεῖον ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος C εἶναι ἀκριβῶς ἴση μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μετάλλου C_0 τὸ μέταλλον καὶ τὸ διάλυμα δὲν φέρουσιν ἠλεκτρικὰ φορτία. Κατ' ἀναλογίαν εἰς τὸ τρίτον δοχεῖον, ἐνθα ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι μεγαλυτέρα τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 τὸ μέταλλον φορτίζεται θετικῶς, διότι θετικὰ ἰόντα τοῦ διαλύματος ἐπικαθίζονται ἐπ' αὐτοῦ, ἐγκαταλείποντα οὕτω τὸ διάλυμα ἀρνητικῶς φορτισμένον.

Πρέπει ὅμως νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ καθίζησις ἢ ἐξάτμισις τῶν ἰόντων αὐτῶν εἶναι, ἀπὸ ἀπόψεως ποσότητος, λίαν μικρά. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐξάτμισεως οὐδετέρων ἀτόμων ἐκ τῆς ἐπιφανείας ὑγροῦ τινος ἢ ἐξάτμισις ἐξακολουθεῖ μέχρις ὅτου ἡ τάσις τῶν ἀτμῶν ὑπεράνω τῆς ἐπιφανείας τοῦ

ύγρου γίνεται ίση προς την χαρακτηριστική τάσιν του ύγρου εις την θεωρουμένην θερμοκρασίαν. Το αυτό θα άνέμενε τις να συμβῆ και εις το μέταλλον, το όποιον θα έπρεπε να εξαποστέλλη εις το διάλυμα ίοντα μέχρις ότου ή συγκέντρωσις του φθάση την τιμήν της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως C_0 , ένθα θα έπήρχετο ίσορροπία. Έπίσης το διάλυμα του ηλεκτρολύτου θα έπρεπε να στέλλη, εις περίπτωσιν καθ' ήν $C > C_0$ εις την επιφάνειαν του μετάλλου ίοντα μέχρις ότου ή συγκέντρωσις αυτού έλαττωθῆ μέχρι της τιμῆς της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως. Έν τούτοις όμως το ποσόν των εξατιζομένων ή προσροφωμένων ίόντων είναι τόσον μικρόν, ώστε ή συγκέντρωσις του περιβάλλοντος το μέταλλον διαλύματος να παραμένη αναλλοίωτος. Το φαινόμενον τουτο έρμηνεύεται εκ του γεγονότος, ότι τα εξατιζόμενα σωμάτια είναι ηλεκτρικώς φορτισμένα. Αί δημιουργούμεναι διπλαί στοιβάδες έμποδίζουν, λόγω ηλεκτροστατικής έλξεως, την περαιτέρω έξατμισιν νέων ίόντων. Πριν λοιπόν φθάσωμεν εις την πραγματικήν ίσορροπία της εξισώσεως της ηλεκτροδιαλυτικής τάσεως του μετάλλου και της όσμωτικής πίεσεως του διαλύματος αποκαθίσταται μεταξύ αυτών άλλη, ηλεκτροστατική ίσορροπία, διάφορος της ηλεκτροδιαλυτικής.

Θα ονομάσωμεν το σύστημα μέταλλον-ηλεκτρολύτης γαλβανικόν ήμιστοιχείον. Γεννάται νύν το έρώτημα εάν είναι δυνατόν να μετρησωμεν απ' ευθείας το δυναμικόν ήμιστοιχείου τινός, το όποιον θα ονομάσωμεν απόλυτον δυναμικόν του μετάλλου, δηλαδή την διαφοράν δυναμικοῦ μεταξύ μετάλλου και περιβρέχοντος αυτό διαλύματος. Άμέσως αναγνωρίζομεν, ότι ο προσδιορισμός του απόλυτου δυναμικοῦ είναι λίαν δυσχερής, διότι κατά την σύνδεσιν του ήμιστοιχείου αυτού μεθ' ενός οίουδήποτε ηλεκτρομέτρου θα ήρχετο αναγκαστικώς έτερον μέταλλον εις επαφή μετὰ του ηλεκτρολύτου, ώστε εκείνο το όποιον θα προσδιορίζετο θα ήτο ή διαφορά των δύο απόλυτων δυναμικῶν των δύο μετάλλων εν επαφή μετὰ του αυτού ηλεκτρολύτου.

Ο Nernst έδειξεν, ότι είναι δυνατόν να υπολογίσωμεν την τιμήν του δυναμικοῦ αυτού κατά τον εξῆς τρόπον. Φαντασθῶμεν, ότι το διάλυμα της συγκεντρώσεως C , μεγαλύτερας της χαρακτηριστικής συγκεντρώσεως C_0 μεταπίπτει από της τιμῆς C εις την τιμήν C_0 κατά τρόπον ίσοθερμον και αντιστρεπτόν. Το έργον το όποιον κερδίζομεν κατά την μεταβολήν αυτήν ίσοῦται, ως γνωστόν, μέ:

$$A = RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (169)$$

Άλλά, είναι δυνατόν να μεταφέρωμεν το διάλυμα από της συγκεντρώσεως C εις την συγκέντρωσιν C_0 και κατ' άλλον, ηλεκτροχημικόν τρόπον,

δηλαδή να διοχετεύσωμεν δι' αυτού ηλεκτρικόν ρεύμα, μέχρις ότου διά της αποθέσεως των ίόντων του άργύρου επί του ηλεκτροδίου του άργύρου πτωχέυση το διάλυμα και φθάση την συγκέντρωσιν C_0 . Η ενέργεια την οποίαν θα καταναλώσωμεν προς τουτο είναι ίση προς τον αριθμόν των ηλεκτρικῶν φορτίων, άτινα διεβιβάσθησαν διά του ηλεκτρολύτου, nF επί την ζητουμένην διαφοράν του δυναμικοῦ E μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτου, εναντίον της οποίας ειργάσθη το ηλεκτρικόν ρεύμα. Συνεπῶς τα δύο μεγέθη πρέπει να είναι ίσα. Έξ αυτού κερδίζομεν την εξίσωσιν:

$$A = EnF = RT \ln \frac{C}{C_0},$$

ήτις επιλυομένη ως προς το E λαμβάνει την μορφήν:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_0} \quad (170)$$

Έπί τη βάσει της εξισώσεως αυτής θα ήτο δυνατόν να υπολογίσωμεν το απόλυτον δυναμικόν E μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτου, εάν έγνωρίζομεν την χαρακτηριστικήν συγκέντρωσιν C_0 , δηλαδή την όσμωτικήν πίεσιν, ήτις απαιτείται προς άντιστάθμισιν της ηλεκτροδιαλυτικής τάσεως του μετάλλου. Ως κατωτέρω θέλομεν εΐδει, ο προσδιορισμός μιᾶς τοιαύτης συγκεντρώσεως κατωρθώθη μέχρι σήμερον μόνον εις την περίπτωση του δυναμικοῦ του ύδραργύρου, εναντι διαλύματος νιτρικοῦ ύδραργύρου.

Δυνάμεθα όμως να απαλείψωμεν την άγνωστον αυτήν συγκέντρωσιν C_0 , όταν συνδυάσωμεν δύο ήμιστοιχεία του αυτού μετάλλου, άτινα έμβαπτίζονται εις διαλύματα του αυτού μεν ηλεκτρολύτου, άλλα διαφόρου συγκεντρώσεως. Συνδέομεν τα δύο ήμιστοιχεία διά ηλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου, διά τον όποιον θα παραδεχθῶμεν προς στιγμήν, ότι δέν δημιουργεῖ νέα δυναμικά. Τα δύο έλάσματα θα παρουσιάσωσι διαφοράν δυναμικοῦ, διότι εν εκαστον εξ αυτῶν είναι διαφοροτρόπως φορτισμένον, εναντι του διαλύματος, λόγω της διαφορᾶς των συγκεντρώσεων. Η διαφορά δυναμικοῦ του όλου στοιχείου υπολογίζεται δι' άλλης αφαιρέσεως των απόλυτων δυναμικῶν ενός εκάστου ήμιστοιχείου, δηλαδή:

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_0}$$

και δι' άπλοποιήσεως:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (171)$$

Η διερεύνησις της θεμελιώδους αυτής εξισώσεως του Nernst λέγει, ότι ή ηλεκτρογενετική δύναμις γαλβανικοῦ στοιχείου εκ διαφορᾶς

συγκεντρώσεων, ὡς θέλομεν ὀνομάσει τὰ στοιχεῖα τοῦ εἴδους αὐτοῦ, ἔξαρτάται, ἐκτὸς ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν καὶ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρολύτου μόνον ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ οὐχὶ πλέον ἀπὸ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μετάλλου C_0 . Ἐξ αὐτοῦ συμπεραίνομεν, ὅτι ὅλα τὰ μέταλλα, ἐφ' ὅσον ταῦτα ἔχουσι τὸ αὐτὸ σθένος, πρέπει νὰ παρουσιάζωσι τὴν αὐτὴν διαφορὰν δυναμικοῦ εἰς στοιχεῖα ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων, ὅταν ὁ λόγος τῶν συγκεντρώσεων εἶναι ὁ αὐτός. Ἡ ἀπαίτησις αὕτη τῆς θεωρίας τοῦ Nernst ἐπιβεβαιοῦται ὑπὸ τοῦ πειράματος. Ὁ πίναξ 22 δίδει τιμὰς τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ εἰς διαφόρους λόγους τῶν συγκεντρώσεων C_2 καὶ C_1 .

Πίναξ 22.

Στοιχεῖον				Λόγος $\frac{C_1}{C_2}$	Δυναμικὸν εἰς 18°
Ag	AgNO ₃	AgNO ₃	Ag	10	0,05814 Volt
	c_2	c_1			
	»	»		100	0,1163 »
	»	»		1000	0,1744 »
Pt, H ₂	HCl	HCl	Pt, H ₂	10	0,05813 »
	c_2	c_1			
	»	»		100	0,1163 »
	»	»		1000	0,1744 »

Εἰς τὴν ἀνωτέρω παραγωγὴν δὲν ἐλάβομεν ὑπ' ὄψιν τὰ δυναμικὰ ἐκεῖνα, ἅτινα ἐμφανίζονται εἰς τὰς διαχωριστικὰς ἐπιφανείας τὰς ἀποτελούσας τὰ ὄρια τῶν ἠλεκτρολυτῶν διαφόρων συγκεντρώσεων. Ἐπειδὴ αἱ εὐκίνησιαι τοῦ ἀνιόντος καὶ κατιόντος ἠλεκτρολύτου τινὸς συνήθως δὲν συμπύπτουν, διὰ τοῦτο εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν ἠλεκτρολυτῶν τῆς διαφόρου συγκεντρώσεως ἐμφανίζεται διαφορὰ δυναμικοῦ, ἣτις προέρχεται ἐκ τῆς διαχύσεως τοῦ πυκνοτέρου ἠλεκτρολύτου πρὸς τὸ ἀραιότερον.

Ἐὰν π. χ. τὸ κατιὸν κινεῖται μετὰ μεγαλυτέρας ταχύτητος ἀπὸ τὸ ἀνιόν, προπορευόμενον φορτίζει τὸ ἀραιὸν διάλυμα θετικῶς, ἐγκαταλείπον τὸ πυκνὸν μὲ ἀρνητικὸν φορτίον. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν δύο ἠλεκτρολυτῶν ἐπέρχεται δηλαδὴ σχετικὸς ἀποχωρισμὸς τοῦ ἀνιόντος ἀπὸ τοῦ κατιόντος, ὀφειλόμενος εἰς τὴν διάφορον εὐκίνησιαν αὐτῶν (βλέπε σχῆμα 57).

Τὸ δημιουργούμενον παράσιτον δυναμικὸν δύναται ὅμως νὰ ὑπολογισθῇ κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον. Λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν, ὅτι τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς τὸ ὁποῖον μεταφέρει ἕκαστον τῶν ἰόντων κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν ἢ ἐν γένει κατὰ τὴν πορείαν τῶν ἰόντων αὐτοῦ διὰ διαχύσεως ἀνέρχεται εἰς

$$\frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} F \text{ καὶ } \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} F, \text{ τὸ ποσοστὸν τοῦ ἔργου τὸ ὁποῖον παράγει}$$

$$\text{ἕκαστον τῶν ἰόντων κατὰ τὴν διάχυσίν του πρὸς τὴν μίαν κατεύθυνσιν θὰ ἰσοῦται πρὸς } \frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{c_2}{c_1} \text{ καὶ } \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{c_2}{c_1}, \text{ οὕτως ὥστε τὸ}$$

ὄλικὸν ἔργον τὸ παραγόμενον κατὰ τὸν σχετικὸν ἀποχωρισμὸν τῶν ἰόντων περὶ τὴν διαχωριστικὴν ἐπιφάνειαν τῶν δύο ἠλεκτρολυτῶν θὰ ἀνέρχεται εἰς:

$$E n F = \frac{\tau_+}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{c_2}{c_1} - \frac{\tau_-}{\tau_+ + \tau_-} RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

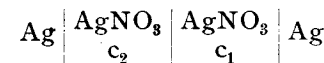
ἐνθα c_1 καὶ c_2 εἶναι αἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο διαλυμάτων.

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς, ἣτις διασκευαζομένη λαμβάνει τὴν μορφήν:

$$E = \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (172)$$

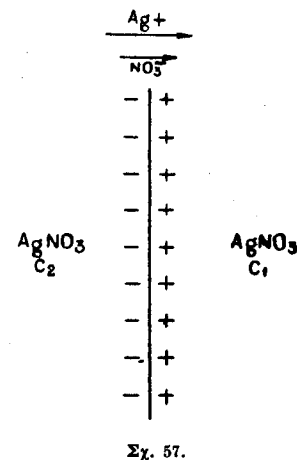
προκύπτει, ὅτι τὸ παράσιτον δυναμικὸν ἔξαρτάται, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων τῶν δύο ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀπὸ τὴν διαφορὰν τῶν εὐκίνησιων τῶν ἰόντων ὡς πρὸς τὴν ὄλικὴν αὐτῶν εὐκίνησιαν, κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε, ὅταν ἡ εὐκίνησιαι τῶν ἰόντων εἶναι ἢ αὐτῇ, ὀλόκληρον τὸ δυναμικὸν νὰ μηδενίζεται. Διὰ διαφορᾶς εὐκίνησιων ὡς ὑφίστανται μετὰ ἰόντων ἀργύρου καὶ νιτρικοῦ ἀνιόντος τὸ παράσιτον δυναμικὸν ἀνέρχεται εἰς 0,004 Volt, ὅταν τὸ ἐν διάλυμα εἶναι δέκα φορὰς πυκνότερον τοῦ ἄλλου.

Ἡ διατύπωσις τῆς ὄλικῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων, λαμβανομένου ὑπ' ὄψιν καὶ τοῦ παρασίτου δυναμικοῦ ἐκ διαχύσεως, ἔχει συνεπῶς ὡς ἑξῆς:



ἐνθα ἐκάστη διαχωριστικὴ γραμμὴ παριστᾷ ἄλμα δυναμικοῦ.

Ὁ ὑπολογισμὸς ἐκάστου τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ ἄλματος φέρει εἰς τὴν ἐξίσωσιν:



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_0} + \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_0}$$

ἥτις μετατρεπομένη, λαμβάνει τὴν μορφήν :

$$E = \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{\tau_+ - \tau_-}{\tau_+ + \tau_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1}$$

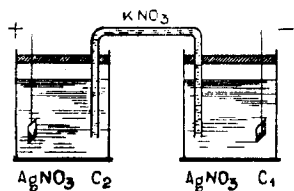
καὶ ἔξ αὐτῆς :

$$E = \frac{RT}{nF} \left(\frac{2 \tau_+}{\tau_+ + \tau_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (173)$$

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς ἐξισώσεως 173 βλέπομεν, ὅτι ὅταν αἱ εὐκίνησιαι τῶν δύο ἰόντων εἶναι ἴσαι, τότε τὸ ὀλικὸν δυναμικὸν ἐξισοῦται μὲ τὸν τύπον (171), καθ' ὅσον τὸ κλάσμα $\frac{2 \tau_+}{\tau_+ + \tau_-}$ γίνεται ἴσον πρὸς τὴν μονάδα.

Ἐκτὸς ὅμως αὐτοῦ τοῦ θεωρητικοῦ τρόπου πρὸς ἀποφυγὴν τοῦ δυναμικοῦ διαχύσεως ὑπάρχουν καὶ πειραματικαὶ μέθοδοι πρὸς τελείαν ἀπάλειψιν αὐτοῦ.

Πρὸς τοῦτο εἶναι μόνον ἀναγκαῖον νὰ συνδέσωμεν τοὺς δύο ἠλεκτρολύτας οὐχὶ δι' ἀπ' εὐθείας ἐπαφῆς, ἀλλὰ δι' ἠλεκτρολυτικοῦ συνδέσμου συνισταμένου ἐκ διαλύματος ἠλεκτρολύτου, τοῦ ὁποίου τὰ δύο ἰόντα κινούνται μετὰ τῆς αὐτῆς ταχύτητος. Τοιοῦτου εἶδους ἰόντα εἶναι τὸ κάλιον, τὸ ἀμμώνιον καὶ τὸ νιτρικὸν ἀνιόν. Καὶ ναὶ μὲν δημιουργεῖται παράσιτον δυναμικὸν διὰ διαχύσεως τοῦ νιτρικοῦ ἀργύρου εἰς τὸ διάλυμα τοῦ νιτρικοῦ καλίου, ἀλλὰ εἰς τὴν ἄλ-



Σχ. 58.

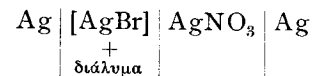
λην πλευρὰν τὸ δεύτερον διάλυμα διαχέεται ἔξ ἴσου εἰς τὸν ἠλεκτρολυτικὸν σύνδεσμον, οὕτως ὥστε τὰ δύο παράσιτα δυναμικά, αἵτινα εἶναι ἴσα καὶ ἀντίροπα ἐξουδετεροῦσιν ἀλλήλα. Τὸ σχῆμα 58 δίδει παραστάσιν τῆς διατάξεως πρὸς ἀποφυγὴν τῶν δυναμικῶν διαχύσεως.

Μία ἀμεσος πρακτικὴ ἐφαρμογὴ τῆς ἐξισώσεως τοῦ Nernst εἶναι καὶ ὁ προσδιορισμὸς ἀγνώστου συγκεντρώσεως ἠλεκτρολύτου τινός. Πρὸς τοῦτο σχηματίζομεν γαλβανικὸν στοιχεῖον, συνιστάμενον ἐξ ἑνὸς ἡμιστοιχείου τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ γνωστῆς συγκεντρώσεως καὶ ἑνὸς ἡμιστοιχείου ἀποτελουμένου ἐκ τοῦ ἠλεκτρολύτου τῆς ζητουμένης συγκεντρώσεως καὶ τοῦ μετάλλου τοῦ ἠλεκτρολύτου αὐτοῦ ὡς ἠλεκτροδίου. Ἡ μετρομένη ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου, ὅταν ληφθῆ φροντὶς διὰ τὴν ἐξάλειψιν τοῦ παράσιτου δυναμικοῦ ἐκ διαχύσεως, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν λόγον τῶν συγκεντρώσεων αὐτῶν, συμφώνως μὲ τὸν τύπον (171). Ἐπὶ τῇ βάρ-

σει αὐτοῦ ὑπολογίζομεν τὴν ἀγνώστον συγκεντρώσιν τοῦ ἠλεκτρολύτου. Τῆς μεθόδου αὐτῆς γίνεται εὐρυτάτη χρῆσις πρὸς προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου, δηλαδὴ πρὸς ἐξακριβῶσιν τοῦ PH διαλύματός τινος. Ὡς ἠλεκτροδίου χρησιμοποιεῖται εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἔλασμα λευκοχρῶσου περιβαλλόμενον ὑπὸ ἀτμοσφαιρας ὑδρογόνου. Ἐκ σειρᾶς φυσικοχημικῶν φαινομένων γνωρίζομεν, ὅτι τὸ ἀέριον ὑδρογόνον διαλυόμενον εἰς μεταλλικὸν λευκόχρυσον διασπᾶται εἰς τὰ ἄτομα αὐτοῦ, αἵτινα πάλιν ἀποβάλλουν τὰ ἠλεκτρόνια αὐτῶν καὶ περιφέρονται ἐλευθέρως εἰς τὸ μεταλλικὸν πλέγμα. Κατὰ συνέπειαν τὸ διάλυμα τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸν λευκόχρυσον εἶναι ἀπολύτως συγκρίσιμον μὲ μεταλλικὸν τι κράμα. Περὶ αὐτοῦ πείθει καὶ ἡ μεταβολὴ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ λευκοχρῶσου διὰ τῆς ἀπορροφήσεως ἀερίου - ὑδρογόνου.

Εἰς τὴν δευτέραν φάσιν τοῦ φαινομένου τὸ μέταλλον λευκόχρυσος - ὑδρογόνον ἐξαποστέλλει εἰς τὸ διάλυμα, ἢ προσροφᾷ ἐκ τοῦ διαλύματος, ἰόντα ὑδρογόνου συμφώνως πρὸς τὴν συγκεντρώσιν αὐτοῦ καὶ τίθεται εἰς ἠλεκτροδιαλυτικὴν ἰσορροπίαν μετὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου, προσλαμβάνον ὀρισμένον δυναμικόν. Συγκρίνοντες τὸ δυναμικὸν αὐτὸ μὲ τὸ δυναμικὸν ἐνὸς δευτέρου ἡμιστοιχείου ἐκ μεταλλικοῦ ὑδρογόνου, ἐμβαπτίζομένου ὅμως εἰς διάλυμα γνωστῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου, προσδιορίζομεν ἐκ τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως τοῦ στοιχείου τὴν ἀγνώστον συγκεντρώσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τὸ πρῶτον διάλυμα, ἐφαρμόζοντες τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Nernst.

Ἡ μέθοδος μετρήσεως συγκεντρώσεων διὰ γαλβανικῶν στοιχείων ἔτυχεν ἐπίσης εὐρυτέρας ἐφαρμογῆς εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος δυσδιαλύτων ἀλάτων ὡς εἶναι τὸ BaSO₄, AgCl, AgBr, Ag₂S κ.τ.λ. τὰ ὅποια, λόγῳ τῆς μικρᾶς συγκεντρώσεως τῶν κεκορεσμένων αὐτῶν διαλυμάτων, δὲν δύνανται κἄν νὰ μετρηθῶσιν δι' ἄλλης ἀναλυτικῆς μεθόδου. Πρὸς προσδιορισμὸν π. χ. τῆς διαλυτότητος τοῦ AgBr, σχηματίζομεν γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου τὸ ἐν ἡμιστοιχείον ἀποτελεῖται ἐξ ἐλάσματος ἀργύρου ἐμβαπτίζομένου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου (διάλυμα + ἕζημα), τὸ δὲ ἕτερον ἡμιστοιχεῖον ἐξ ἐλάσματος ἀργύρου ἐμβαπτίζομένου ἐντὸς διαλύματος AgNO₃ γνωστῆς περιεκτικότητος, ὡς δεικνύει τὸ κάτωθι σχῆμα :



Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου αὐτοῦ εἶναι συνάρτησις τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ἀργύρου εἰς τὸ κεκορεσμένον διάλυμα, συνεπῶς εἶναι συνάρτησις τῆς διαλυτότητος αὐτοῦ. Κατὰ τὰ ἄλλα ἐφαρμόζεται, ὅπως εἰς τὰς ἄλλας περιπτώσεις, ὁ τύπος τοῦ Nernst.

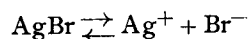
Διὰ τοιούτων μετρήσεων κατορθώθη ὁ προσδιορισμὸς τῆς διαλυτότητος δυσδιαλύτων ἀλάτων, τῶν ὁποίων τὰς τιμὰς ἀναγινώσκομεν εἰς τὸν πίνακα 24.

Πίναξ 24.

Διαλυτότητες ἀλάτων προσδιορισθεῖσαι ἠλεκτρομετρικῶς εἰς 18°.

* Α λ α ς	Διαλυτότης εἰς γραμμόμορια κατὰ λίτρον	Γινόμενον διαλυτότητος
AgCl	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ S	10^{-17}	$1 \cdot 10^{-34}$
BaSO ₄	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
RaSO ₄	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-15}$
ZnS	10^{-12}	10^{-24}
CuS	10^{-20}	10^{-40}
HgS	10^{-27}	10^{-54}

Ἡ μέτρησις τῆς διαλυτότητος τῶν ἀλάτων τούτων ἀπετέλεσεν μίαν τῶν ὠραιότερων ἀποδείξεων τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου π.χ. ὑφίσταται ἡ ἑξῆς ἠλεκτρολυτικὴ ἰσορροπία:



ἣτις δύναται νὰ γραφῆ ὑπὸ μορφὴν τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν ὡς ἑξῆς:

$$K = \frac{(\text{Ag}^+) \cdot (\text{Br}^-)}{(\text{AgBr})}$$

Παρατηροῦμεν ὅμως, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἀδιαστάτου βρωμιούχου ἀργύρου δύναται νὰ θεωρηθῆ σταθερά, διότι οὗτος εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία μετὰ τοῦ ἰζήματος καὶ συνεπῶς οἰαδήποτε ἀλλοιώσεις καὶ ἂν ἤθελον συμβῆ εἰς τὴν συγκέντρωσιν αὐτοῦ αὐταὶ ἀντισταθμίζονται ἀμέσως ὑπὸ τοῦ ἰζήματος. Κατὰ συνέπειαν δυνάμεθα, ὅπως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων τοῦ ὕδατος, (αὐτοδιάστασις τοῦ ὕδατος βλέπε σελὶς 203) νὰ συμπεριλάβωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀδιαστάτων μορίων εἰς τὴν σταθερὰν τῆς ἰσορροπίας K. Οὕτω καταλήγομεν εἰς τὴν ἔκφρασιν:

$$(\text{Ag}^+) \cdot (\text{Br}^-) = K'$$

ἣτις λέγει, ὅτι τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀνιόντος καὶ κατιόντος δυσδιαλύτων ἀλάτων εἶναι σταθερόν. Τὸ K' ὠνομάσθη καὶ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ ἀλατος. Ἐκ τῆς σταθερότητος τοῦ γινομένου τῶν ἰόντων, συμπεραίνομεν, ὅτι ἡ διαλυτότης ἀλατός τινος θὰ ἐξαοτηθῆ καὶ ἐκ τῆς παρουσίας ὁμοειδῶν ἰόντων, ἀνηκόντων εἰς ξένον ἠλεκτρολύτην, συνυπάρχοντα εἰς τὸ διάλυμα. Διὰ προσθήκης π.χ. βρωμιούχου καλίου εἰς κεκορεσμένον διάλυμα βρωμιούχου ἀργύρου, εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ἀργύρου καὶ κατὰ συνέπειαν τὴν διαλυτότητα τοῦ βρωμιούχου ἀργύρου. Διότι, ἀξαναομένης τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ βρωμίου, πρέπει ἀναγκαστικῶς νὰ ἐλαττωθῆ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ἀργύρου, ἵνα τὸ γινόμενον αὐτῶν παραμείνῃ σταθερόν. Οὕτω ἐρμηνεύεται τὸ γνωστὸν ἀναλυτικὸν τέχνασμα, ἐφαρμοζόμενον εἰς τὰς πλύσεις δυσδιαλύτων ἀλάτων, αἱ ὁποῖαι δὲν γίνονται μὲ καθαρὸν ὕδωρ, ἀλλὰ μὲ ἄλατα περιέχοντα τὸ ἕτερον τῶν ἰόντων τοῦ ἀλατος. Ἐπίσης αἱ κατακρημνίσεις γίνονται παρουσία περισσεύσεως ἑνὸς τῶν δύο ἰόντων, ἀποσκοπούσης τὴν ἐλάττωσιν τῆς διαλυτότητος τοῦ ἰζήματος. Ἡ κατακρημνίσις π.χ. ἀλάτων βαρίου δὲν γίνεται διὰ στοιχειομετρικῆς ποσότητος θεϊκῶν ἀνιόντων, ἀλλὰ διὰ περισσεύσεως αὐτῶν.

Νῦν θὰ ἀσχοληθῶμεν μὲ τὴν λειτουργίαν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων κατὰ τὴν βραχυκύκλωσίν του.

Ἐπειδὴ τὰ δύο μεταλλικὰ ἐλάσματα φέρουσι διάφορον δυναμικόν, διὰ συνδέσεως αὐτῶν διὰ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει ρεῦμα ἀπὸ τοῦ ἐλάσματος ὑψηλοῦ δυναμικοῦ εἰς τὸ ἔλασμα χαμηλωτέρου δυναμικοῦ, διὰ τοῦ ὁποίου ἐξισοῦνται τὰ δυναμικὰ αὐτά. Ἐπειδὴ ὅμως τὸ ἀρνητικὸν ἔλασμα εὐρίσκεται ἐν ἐπαφῇ μετὰ τοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου, τὸ δυναμικὸν αὐτοῦ ἀποκαθίσταται ἐκ νέου δι' ἐξατμίσεως ἰόντων. Ἐκ παραλλήλου, εἰς τὸ θετικὸν ἔλασμα ἀποκαθίσταται τὸ ἐκμηδενισθὲν δυναμικὸν ἐκ νέου διὰ καθιζήσεως ἰόντων ἐκ τοῦ διαλύματος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ. Ὡς ἀποτέλεσμα τῶν μετατοπίσεων αὐτῶν ἔχομεν ἀραιώσιν μὲν τοῦ πυκνοῦ διαλύματος τοῦ ἠλεκτρολύτου, συμπύκνωσιν δὲ τοῦ ἀραιοῦ. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται μέχρις ὅτου αἱ δύο συγκεντρώσεις ἐξισωθῶσι τελείως ἐνῶ διὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ ἠλεκτρικοῦ ἀγωγοῦ ῥέει ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ἀπὸ τοῦ ἑνὸς πόλου εἰς τὸν ἕτερον. Ἄρα διὰ τῆς βραχυκύκλωσεως ἐπέρχεται ἐξίσωσις τῆς διαφορᾶς τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἠλεκτρολυτῶν.

Παρατηροῦμεν, ὅτι τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν εἶναι ἄλλο τι εἰμὴ ἡ ἀναστροφὴ τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως διαλύματος νιτρικοῦ ἀργύρου μετὰ τὴν ἠλεκτρολύσιν ἀρχικῶς τὸ μὲν διάλυμα εἶναι ὁμογενές, δηλαδὴ τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως εἰς ὅλα τὰ

σημεία του τὰ δὲ δύο ἐλάσματα ἀργύρου τοῦ αὐτοῦ δυναμικοῦ (διαφορὰ δυναμικοῦ 0). Διὰ παροχῆς ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ὁδεύει κατὰ τὴν ἠλεκτροδύναμιν ὁ μὲν ἄργυρος πρὸς τὴν κάθοδον, ὅπου καὶ ἀποτίθεται, τὸ δὲ νιτρικὸν ἀνιὸν πρὸς τὴν ἀνοδον, ὅπου ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ ἐλάσματος τοῦ ἀργύρου καὶ σχηματίζει μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσίν του νιτρικὸν ἄργυρον, ὅστις διαλυόμενος παραμένει εἰς τὸν περὶ τὴν ἀνοδον χώρον. Διὰ τῆς ἠλεκτρολύσεως λοιπὸν ὁ μὲν περὶ τὴν κάθοδον χώρος ἐπιώχρυσεν, ὁ δὲ περὶ τὴν ἀνοδον ἐνεπλουτίσθη εἰς νιτρικὸν ἄργυρον. Διοχετεύσαντες λοιπὸν διὰ τοῦ διαλύματος ἠλεκτρικὸν ῥεῦμα ἐδημιουργήσαμεν διαφορὰς συγκεντρώσεων. Ἀκριβῶς αὐτὰς ἐξεμεταλλεύθημεν εἰς τὴν προηγουμένην περίπτωσιν τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορῶν συγκεντρώσεων πρὸς παραγωγὴν ἠλεκτρικοῦ ῥεύματος.

Δυνάμεθα συνεπῶς νὰ ἀντιληφθῶμεν τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεων ὡς σύστημα διεξάγον τὴν ἐξίσωσιν δύο διαφορῶν πιέσεων κατὰ τρόπον ἰσόθερμον καὶ ἀντιστρεπτόν. Ἡ ἐξίσωσις τῶν πιέσεων τελεῖται ὅταν τὸ σύστημα παράγῃ ἔργον, ἐνῶ ὅταν ἔξωθεν προσφέρεται ἔργον δημιουργοῦνται διαφοραὶ συγκεντρώσεων.

Τὸ αὐτὸ συμβαίνει μὲ ὅλα τὰ λοιπὰ γαλβανικὰ στοιχεῖα, ἅτινα ἀποτελοῦνται ἐκ διαφορῶν μετάλλων. Τὸ ἐλατήριον τῆς λειτουργίας τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου εἶναι ἡ χημικὴ ἀντίδρασις, ἥτις διεξάγεται, ὡς ἀνεπιτύχθη εἰς τὴν σελίδα 30 κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Παρέχοντες εἰς τὸ στοιχεῖον ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν, ἀναστρέφομεν τὴν φορὰν τῆς ἀντιδράσεως, ἐπανερχόμενοι εἰς τὴν ἀρχικὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος.

Τὸ γεγονός τοῦτο ἔχει ὑψίστην σημασίαν διὰ τὴν ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως ἐκμετάλλωσιν τῆς χημικῆς ἐνεργείας, τὴν ὁποίαν περικλείουν τὰ συστήματα. Διότι ἡ ἀντιστρεπτὴ μεταφορὰ συστήματός τινος ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην παρέχει τὸ μέγιστον δυνατὸν μηχανικὸν ἔργον, ὡς εἶδομεν εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς θερμοδυναμικῆς. Ἐὰν π. χ. ἦτο δυνατὸν νὰ διεξαγάγωμεν τὴν καῦσιν τοῦ ἀνθρακος οὐχὶ ἀπ' εὐθείας, ὁπότε ὀλόκληρος ἡ χημικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος μετατρέπεται εἰς θερμότητα, ἀλλὰ κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν δι' ἐνὸς γαλβανικοῦ στοιχείου, τὸ ὁποῖον θὰ εἰργάζετο ἀκριβῶς ἐπὶ τῇ βάσει τῆς πύσεως τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας κατὰ τὴν ἔνωσιν τοῦ ἀνθρακος μὲ τὸ ὀξυγόνον, θὰ ἐκερδίσαμεν μεγάλο ποσὸν μηχανικῆς ἐνεργείας, διότι θὰ παρεκάμπτομεν τὴν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δευτέρου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος προβλεπομένην μερικὴν μετατροπὴν θερμότητος εἰς μηχανικὸν ἔργον, ἥτοι τὸ κλάσμα $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ (βλέπ. σελ. 46).

Τοιοῦτου εἶδους στοιχεῖα καύσεως ἔχουσι πράγματι κατασκευασθῆ, ἀλλὰ τὸ ποσὸν τῆς ἠλεκτρικῆς τῆς ὁποῖον δύναται νὰ ἀποσπᾷ τις ἔξ

αὐτῶν εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου εἶναι σχετικῶς μικρὸν καὶ οἰκονομικῶς ἀσύμφορον. Δηλαδή ἡ ταχύτης τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας λειτουργεῖ τὸ στοιχεῖον, εἶναι μικρά. Ἐὰν κατορθοῦτο δι' ἐνὸς καταλλήλου καταλύτου νὰ ἐπιταχυνθῆ ἡ ἀντίδρασις αὕτη, θὰ ἔλυετο ἀπὸ οἰκονομικῆς ἀπόψεως σπουδαιότατον πρόβλημα.

§ 8. Περὶ κανονικῶν δυναμικῶν. Τὸ ἀπόλυτον δυναμικόν.

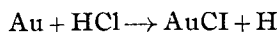
Ἐνωτέρω ἀνεφέραμεν τὰς δυσχερείας τὰς ὁποίας συναντᾷ τις κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀπολύτου τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου. Δυνάμεθα ὅμως νὰ θέσωμεν τὸ δυναμικὸν ἐνὸς οἰοδήποτε μετάλλου, ἐν ἐπαφῇ μετ' ἐνὸς ἠλεκτρολύτου του, αὐθαιρέτως ἴσον πρὸς τὸ μηδὲν καὶ νὰ συγκρίνωμεν μὲ αὐτὸ τὰ δυναμικὰ τῶν ἄλλων μετάλλων, κατασκευάζοντες γαλβανικὰ στοιχεῖα ἐκ τῶν δύο αὐτῶν ἡμιστοιχείων. Ὡς τοιοῦτον μέταλλον συγκρίσεως ἐξελέγη τὸ ὕδρογόνον.

Ὅταν ἔλασμα λευκοχρύσου περιβαλλόμενον ὑπὸ ἀτμοσφαιράς ὕδρογόνου, ἐμβαπτισθῆ εἰς διάλυμα δεξέος, δηλαδή εἰς διάλυμα περιέχον ἰόντα ὕδρογόνου, παρατηρεῖται, ὅτι τὸ ὕδρογόνον συμπεριφέρεται ὡς μέταλλον, τιθέμενον εἰς ἠλεκτροδιαλυτικὴν ἰσορροπίαν μετὰ τῶν ἰόντων τοῦ ὕδρογόνου τοῦ διαλύματος. Τοιοῦτον ἡμιστοιχεῖον ἀνεγνωρίσθη κατὰ συνθήκην ὡς ἡμιστοιχεῖον συγκρίσεως, τοῦ ὁποῖου τὸ δυναμικὸν ἐτέθη αὐθαιρέτως ἴσον πρὸς τὸ μηδέν, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἶναι κανονικὴ, δηλαδή ὅταν τὸ διάλυμα περιέχῃ ἐν γραμμομόριον κατὰ λίτρον. Συνδυάζοντες ἡμιστοιχεῖα ἄλλων μετάλλων, ἐμβαπτισμένων ἐπίσης εἰς κανονικὰ διαλύματα τῶν ἠλεκτρολυτῶν των, καταλήγομεν εἰς τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν τῶν μετάλλων αὐτῶν, ἅτινα ὠνομάσθησαν κανονικὰ δυναμικὰ.

Ὁ πίναξ 25 περιέχει σειρὰν τοιούτων κανονικῶν δυναμικῶν συγκριθέντων μετὰ τοῦ ὕδρογόνου.

Ἐξ αὐτοῦ βλέπομεν, ὅτι τὰ δυναμικὰ τῶν στοιχείων δύνανται νὰ εἶναι εἴτε θετικά, εἴτε ἀρνητικά ἐναντι τοῦ ὕδρογόνου. Ὅσον εὐγενέστερον εἶναι τὸ μέταλλον, τόσον θετικώτερον τὸ δυναμικόν του. Δραστικά στοιχεῖα ὡς ὁ σίδηρος καὶ τὰ ἀλκαλικά μέταλλα ἔχουσι ἀρνητικὸν δυναμικόν. Πράγματι ἡ σειρὰ τῶν δυναμικῶν αὐτῶν, ὀνομασθεῖσα καὶ ἠλεκτροχημικὴ σειρὰ τάσεων τῶν στοιχείων, εἶναι μέτρον τῆς χημικῆς δραστηκότητος τῶν στοιχείων. Ὅσον μεγαλειτέρα εἶναι ἡ ἀπόστασις τοῦ μετάλλου ἀπὸ τὸ ὕδρογόνον πρὸς τὴν ἀρνητικὴν πλευρὰν (πρὸς τὰ ἄνω τοῦ πίνακος) τόσον εὐκολώτερον ἐκτοπίζει τὸ μέταλλον τοῦτο τὰ κάτωθεν αὐτοῦ στοιχεῖα καὶ τὸ ὕδρογόνον ἀπὸ τὰς ἐνώσεις των. Τὸ λίθιον π. χ. ἐκτοπίζει τὸν σίδηρον ἀπὸ τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ, ὁ σίδηρος

πάλιν έκτοπίζει τὸν χαλκόν. Τοῦναντίον δὲν εἶναι δυνατόν νὰ έκτοπίσωμεν τὸ ὑδρογόνο δια χροσού δηλαδὴ νὰ παραγάγωμεν ἀέριον ὑδρογόνο δια τῆς ἀντιδράσεως:



διότι ὁ χροσός εἶναι κατὰ πολὺ ἠλεκτροθετικώτερος, δηλαδὴ εὐγενέστερος τοῦ ὑδρογόνου.

Πίναξ 25.

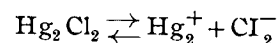
Κανονικὰ δυναμικὰ τῶν στοιχείων εἰς 20°.

Κατιόντα	Δυναμικὰ εἰς Volt	ἠλεκτροδιαλυτικὴ πίεσις εἰς ἀτμ.	Κατιόντα	Δυναμικὰ εἰς Volt	ἠλεκτροδιαλυτικὴ πίεσις εἰς ἀτμ.
Li Li+	-3,02	10 ⁵³	H ₂ 2H+	+0,00	24
K K+	-2,92	10 ⁵¹	Cu Cu++	+0,34	10 ⁻¹⁰
Na Na+	-2,71	10 ⁴⁷	Ag Ag+	+0,80	10 ⁻¹²
Mg Mg++	-1,55	10 ⁴⁴	Hg Hg++	+0,86	10 ⁻¹⁸
Zn Zn++	-0,76	10 ²⁷	Au Au+++	+1,30	—
Fe Fe++	-0,43	10 ¹⁶	Au Au+	+1,50	10 ⁻²⁴
Cd Cd++	-0,40	10 ¹⁵	Ἀνιόντα		
Tl Tl+	-0,33	10 ⁷	S ⁻ S	-0,55	10 ⁻³⁰
Co Co++	-0,29	10 ¹¹	4OH ⁻ O ₂ + 2HO ₂	+0,41	—
Ni Ni++	-0,22	10 ⁹	2J ⁻ J ₂	+0,54	10 ⁺¹⁰
Pb Pb++	-0,12	10 ^{5,5}	2Br ⁻ Br ₂	+1,08	10 ⁺¹⁷
Sn Sn++	-0,10	10 ^{4,8}	2Cl ⁻ Cl ₂	+1,36	10 ⁺²²
Fe Fe+++	-0,04	10 ^{3,5}	2F ⁻ F ₂	+1,0	10 ⁺³¹

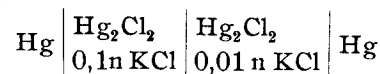
Παραπλεύρως τῶν τιμῶν τῶν δυναμικῶν εἶναι ἀναγεγραμμένα αἱ τιμαὶ τῶν ἠλεκτροδιαλυτικῶν τάσεων τῶν μετάλλων εἰς ἀτμοσφαῖρας ὡς ὑπελογίσθησαν ἐκ τῆς χαρακτηριστικῆς των συγκεντρώσεως Co, ἀφοῦ ἐτέθη ὡς βᾶσις ἡ παραδοχὴ, ὅτι ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ ὑδρογόνου εἶναι 24 ἀτμόσφαιραι δηλ. ἴση πρὸς τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν τοῦ κανονικοῦ διαλύματος ἰόντων ὑδρογόνου, ἐναντι τοῦ ὁποίου τὸ ὑδρογόνο ἔχει κατὰ συνθήκην τὸ δυναμικὸν μηδέν. Παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ διαφοραὶ εἰς τὰς ἠλεκτροδιαλυτικὰς τάσεις μεταξὺ τῶν διαφόρων μετάλλων εἶναι κολοσσιαῖαι. Ἡ ἠλεκτροδιαλυτικὴ τάσις τοῦ λιθίου π.χ. εἶναι 10⁵³ ἀτμόσφαιραι. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι διὰ νὰ παρεμποδίσωμεν τὴν έκτόπισιν τοῦ ὑδρογόνου ἀπὸ τὰς ἐνώσεις αὐτοῦ διὰ μεταλλικοῦ λιθίου, θὰ ἔπρεπε

ἡ ὠσμωτικὴ πίεσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου νὰ ἦτο 10⁵³ φορές μεγαλύτερα τῆς ὠσμωτικῆς πίεσεως τοῦ λιθίου, δηλαδὴ ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου εἰς τι διάλυμα θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι 10⁵³ φορές μεγαλύτερα τῆς συγκεντρώσεως τοῦ λιθίου.

Ἐκτὸς τῶν ἀναφερθέντων γαλβανικῶν στοιχείων ἐκ συγκεντρώσεως καὶ γαλβανικῶν στοιχείων διὰ συνδυασμοῦ ἡμιστοιχείων διαφόρων μετάλλων, δυνάμεθα νὰ παρασκευάσωμεν στοιχεῖα λειτουργοῦντα ἐπὶ τῇ βᾶσει διαφορᾶς συγκεντρώσεως τῶν ἀνιόντων, ἅτινα ὀνομάζομεν γαλβανικὰ στοιχεῖα δευτέρου εἴδους. Τοιοῦτου εἴδους στοιχεῖα κατασκευάζονται, ὅταν μέταλλον τι εὑρίσκειται ἐν ἠλεκτροχημικῇ ἰσορροπία μετὰ δυσδιαλύτου τινὸς ἄλατος αὐτοῦ, ὡς π.χ. ὑδραργυρος μετὰ χλωριούχου ὑφυδραργυρου. Εἰς τὴν διαχωριστικὴν αὐτῶν ἐπιφάνειαν δημιουργεῖται διπλῆ στοιβάς ἐξ ἠλεκτρικῶν φορτίων τὸ δυναμικὸν τῆς ὁποίας ὅμως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Δυνάμεθα διὰ προσθήκης ἰόντων χλωρίου π.χ. διὰ προσθήκης διαλύματος χλωριούχου καλίου νὰ ἐλαττώσωμεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου κατὰ βούλησιν, διότι εἰς τὴν ἠλεκτρολυτικὴν διάσπασιν:



ἡ προσθήκη ξένων ἀνιόντων ἐπιφέρει μετατόπισιν τῆς ἰσορροπίας ἐκ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά, τοῦτέστιν ἐλάττωσιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Διὰ συνδυασμοῦ δύο τοιούτων ἡμιστοιχείων, περιεχόντων διάφορον πόσότητα χλωριούχου καλίου, δημιουργοῦμεν γαλβανικὸν στοιχεῖον τοῦ ὁποίου ἡ λειτουργία ὀφείλεται βεβαίως εἰς τὴν διαφορὰν τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου. Καταγράφοντες ὅμως τὰς ἐξισώσεις τῶν ἐμφανιζομένων δυναμικῶν ἀλμάτων παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων τοῦ ὑδραργύρου ἐξαφανίζεται τελικῶς ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν, ἔνθα παραμένουσι μόνον αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἀνιόντων. Ἡ διάταξις τοῦ στοιχείου ἔχει ὡς ἑξῆς:



Δυνάμεθα λοιπὸν νὰ ἀντιληφθῶμεν τὰ στοιχεῖα ταῦτα καὶ ὡς στοιχεῖα, ἔνθα ἠλεκτροαρνητικὰ σώματα ὅπως τὸ χλώριον, τὸ βρώμιον κ.τ.λ. εὑρίσκονται ἐν ἠλεκτροδιαλυτικῇ ἰσορροπία μετὰ τῶν ἰόντων αὐτῶν. Ὁ πίναξ 25 περιέχει τὰς τιμὰς τῶν δυναμικῶν τῶν ἀνιόντων.

Ἄλλα καὶ ἀπ' εὐθείας εἶναι δυνατόν νὰ κερδίσωμεν τὰ δυναμικὰ τῶν ἀνιόντων. Ὅπως τὸ ἀέριον ὑδρογόνο, διαλυόμενον εἰς ἔλασμα λευκοχρόσου, δύναται νὰ ἐξαποστείλῃ ἰόντα ὑδρογόνου εἰς διαλύματα περιέχοντα

δξύ, ούτω και τὸ ἀέριον χλώριον, περιβάλλον ἔλασμα λευκοχρόσου, δύναται νὰ ἰσορροπήσῃ ἰόντα χλωρίου εἰς διάλυμα χλωριούχου καλίου καὶ νὰ φορτισθῇ θετικῶς ἢ ἀρνητικῶς ἀναλόγως πρὸς τὸ μέγεθος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ χλωριούχου καλίου.

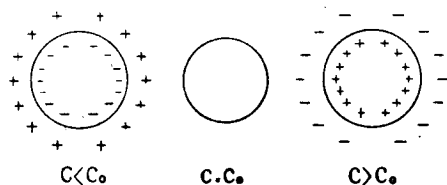
Τοιοῦτου εἴδους στοιχεῖα, ἀποτελούμενα μόνον ἐξ ἀερίων, εἶναι π.χ. τὸ στοιχεῖον



τοῦ ὁποίου ἡ λειτουργία βασίζεται ἐπὶ τῆς ἰσοθέριου καὶ ἀντιστρεπτικῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς σχηματισμὸν ὑδροχλωρίου.

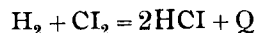
Πράγματι, ὅταν βραχυκυκλώσωμεν τὸ σύστημα τοῦτο, παρατηροῦμεν ἐλάττωσιν τῆς ποσότητος τῶν ἀερίων ὑπεράνω τῶν ἠλεκτροδίων (ἀφ' ἑνὸς μὲν ὑδρογόνου, ἀφ' ἑτέρου δὲ χλωρίου) καὶ αὔξησιν τῆς συγκεντρώσεως

τοῦ ὑδροχλωρίου εἰς τὰ διαλύματα. Ἀντιστρόφως, διοχετεύοντες ῥεῦμα διὰ διαλύματος ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος, κερδίζομεν ὑδρογόνον καὶ χλώριον εἰς τὴν στοιχειώδη αὐτῶν κατάστασιν. Τοῦτο ἀποδεικνύει τὸ ἀντιστρεπτὸν τῆς διεξαγωγῆς τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου



Σχ. 59.

μετὰ τοῦ χλωρίου πρὸς ὑδροχλώριον, διὰ τῆς μεθόδου τῶν γαλβανικῶν στοιχείων, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ἀπ' εὐθείας ἔνωσιν αὐτῶν ὑπὸ ἔκλυσιν θερμοτήτος κατὰ τὸν τύπον

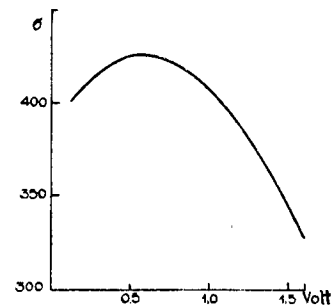


ἣτις δὲν εἶναι ἀντιστρεπτή.

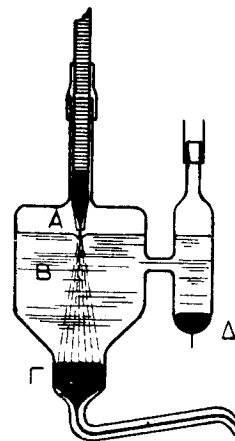
Προκειμένου περὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τοῦ ἀπολύτου δυναμικοῦ μεταξὺ μετάλλου καὶ ἠλεκτρολύτου, εὑρέθη ὑπὸ τοῦ Helmholtz μέθοδος ἐπιτρέπουσα τὸν ὑπολογισμὸν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως τοῦ ὑδραργύρου C_0 . Ἡ μέθοδος βασίζεται εἰς τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑδραργύρου ἀπὸ τὴν φόρτισιν τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ. Σταγὼν τις ὑδραργύρου (σχῆμα 59) εὐρισκομένη ἐν ἐπαφῇ μετὰ ἠλεκτρολύτου περιέχοντος ἰόντα ὑδραργύρου εἰς συγκέντρωσιν μεγαλύτεραν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως τοῦ C_0 , φορτίζεται ἐπιφανειακῶς μὲ θετικὰ φορτία διὰ προσροφήσεως ἰόντων ὑδραργύρου. Διὰ τῆς φορτίσεως ὅμως αὐτῆς δημιουργεῖται, λόγῳ τῶν ἀπώσεων τῶν φορτίων, δύναμις, ἀντιδρῶσα πρὸς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν τοῦ ὑδραργύρου. Συνεπῶς τὸ μέγεθος τῆς σταγόνος αὐξάνει, ἀφοῦ ἠλαττώθη ἡ ἐπιφανειακὴ αὐτῆς τάσις. Τὸ αὐτὸ ἀκριβῶς θὰ συνέβαινεν, ἐὰν ἡ σταγὼν ἐφορτίζετο ἀρνη-

τικῶς διὰ ἐξαμίσεως ἰόντων ὑδραργύρου ἀπὸ τῆς ἐπιφανείας, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τοῦ διαλύματος εἶναι μικροτέρα τῆς συγκεντρώσεως C_0 . Κατὰ συνέπειαν πρέπει νὰ ἀναμεινόμεν ἐμφάνισιν ἑνὸς μεγίστου εἰς τὴν ἐπιφανειακὴν τάσιν, ὅταν ἡ σταγὼν εὐρίσκειται εἰς διάλυμα τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν συγκέντρωσιν C_0 . Τὸ μέγεθος τῆς σταγόνος θὰ ἦτο τότε τὸ ἐλάχιστον δυνατόν.

Αἱ σχέσεις αὗται καθίστανται εὐκρινέστεραι διὰ τῆς λήψεως τῆς ἠλεκτροτροχοειδοῦς καμπύλης τοῦ ὑδραργύρου, τοῦτέστιν τῆς καμπύλης τῆς παριστώσεως τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως αὐτοῦ ἀπὸ τὴν φόρτισιν τῆς ἐπιφανείας του. Ἡ φόρτισις τῆς ἐπιφανείας ἐπιτυγχάνεται δι' ἐπιθέσεως δυναμικοῦ τινος. Ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 60 ἡ καμπύλη ἀνέρχεται, ἀξανομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν Volt, μέχρις ἑνὸς μεγίστου ἵνα πάλιν προσλάβῃ μικροτέρας τιμὰς διὰ περαιτέρω αὔξησιν τοῦ δυναμικοῦ. Κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἀναπτυχθέντα τὸ δυναμικόν, ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ μέγιστον τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως, εἶναι τὸ δυναμικόν τῆς μεταλλικῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑδραργύρου εὐρισκομένης ἐν ἠλεκτροδιαλυτικῇ ἰσορροπῇ μετὰ διαλύματος ἰόντων ὑδραργύρου τῆς συγκεντρώσεως C_0 καὶ ἔχει ἀπολύτως τὴν τιμὴν μηδέν.



Σχ. 60.



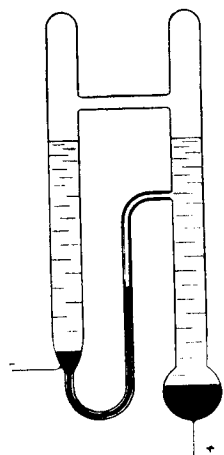
Σχ. 61.

Ἡ ἐξακριβώσις τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ δύναται ὅμως νὰ γίνῃ καὶ κατ' ἄλλον τρόπον, διὰ χρησιμοποίησεως τοῦτέστιν τοῦ λεγομένου σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου. Τὸ σχῆμα 61 παριστᾷ συσκευὴν πρὸς μέτρησιν τῆς χαρακτηριστικῆς συγκεντρώσεως C_0 . Ἀπὸ τοῦ τριχοειδοῦς σωλήνος A ῥεεῖ ὑδραργύρος διὰ τοῦ διαλύματος B, ὅπερ περιέχει ἰόντα ὑδραργύρου εἰς μίαν πολὺ μικρὰν συγκέντρωσιν, ἥτοι περίπου 10^{-14} γραμμομόρια κατὰ λίτρον. Ὁ ὑδραργύρος διερχόμενος διὰ τοῦ διαλύματος σκεδάζεται καὶ φθάνει εἰς τὸ δοχεῖον Γ ὑπὸ μορφὴν βροχῆς, ἐμφανίζων οὔτω μεγάλην ἐπιφάνειαν ἔναντι τοῦ διαλύματος. Κατὰ τὴν δίοδον αὐτὴν ἐπέρχεται κορεσμὸς τῆς ἐπιφανείας αὐτοῦ δι' ἰόντων ὑδραργύρου, ὡς ἐκ τούτου τὸ διάλυμα πτωχεύει συνεχῶς εἰς ἰόντα ὑδραργύρου καὶ φθάνει τελικῶς τὴν συγκέντρωσιν C_0 , ὅπου παύει ἡ καθίζησις τῶν ἰόντων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὑδραργύρου. Ἐπειδὴ τὸ δοχεῖον εἶναι διασκευασμένον

ὡς γαλβανικὸν στοιχεῖον, τοῦ ὁποῖου τὸ ἐν ἠλεκτροδίου ἀποτελεῖται ἀπὸ τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον, τὸ δὲ ἕτερον ἀπὸ οἰονδήποτε συγκριτικὸν ἠλεκτρόδιον, τὸ σημεῖον τοῦ κορεσμοῦ προδίδεται διὰ τῆς σταθερότητος τοῦ δυναμικοῦ τοῦ σταγονικοῦ ἠλεκτροδίου.

Τὸ μέγεθος τοῦ δυναμικοῦ αὐτοῦ εὐρέθῃ ἴσον πρὸς $-0,22$ Volt ἔναντι τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ὑδρογόνου. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι κατωρθώθη νὰ μετρηθῇ τὸ ἀπόλυτον δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου τοῦ ὑδρογόνου, εὐρεθὲν ἴσον πρὸς $-0,22$, ἀφοῦ ἡ τιμὴ αὕτη ἐμετρήθη ἔναντι ἑνὸς μεταλλοῦ εὐρισκομένου ἐν ἰσορροπία μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν αὐτοῦ συγκέντρωσιν C_0 .

Μία ἄμεσος ἐφαρμογὴ τῆς ἠλεκτροχημειδοῦς καμπύλης τοῦ ὑδραργύρου συναντᾶται εἰς τὸ τριχοειδὲς ἠλεκτρόμετρον τοῦ Lippmann. Τοῦτο συνίσταται, ὡς δεικνύει ἡ εἰκὼν 62, ἐκ δύο ἠλεκτροδίων ὑδραργύρου συνδεομένων δι' ἀραιοῦ διαλύματος θειϊκοῦ ὀξέος. Τὸ ἐν τῶν δύο ἠλεκτροδίων καταλήγει εἰς τριχοειδὲς, τοῦ ὁποῖου ἡ κατακόρυφος θέσις ἐπιτρέπει ἀναγνώσεις τοῦ ἐπιπέδου τῆς ἐν αὐτῷ εὐρισκομένης ὑδραργυρικῆς στήλης.



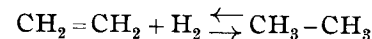
Σχ. 62.

Τὸ ἠλεκτρόμετρον χρησιμοποιεῖται πρὸς ἀνίχνευσιν ὑπαρχούσης διαφορᾶς δυναμικοῦ εἰς τὰ ἄκρα τῶν δύο ἠλεκτροδίων. Ὄταν τὰ ἠλεκτρόδια ἔχουσι διάφορον δυναμικόν, τότε λαμβάνει χώραν ἠλεκτρῶσεις διὰ μέσου τοῦ ἠλεκτρομέτρου, ἧτις ἐπιφέρει μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδραργύρου περὶ τὴν ὑδραργυρικὴν ἐπιφάνειαν εἰς τὸ τριχοειδὲς στέλεχος. Ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως

αὐτῆς συνεπάγεται μεταβολὴν τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως τοῦ ὑδραργύρου καὶ αὕτη πάλιν ἀκολουθεῖται ὑπὸ μεταβολῆς τῆς θέσεως τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸν τριχοειδῆ σωλήνα. Ὄταν ἡ διαφορὰ τοῦ δυναμικοῦ τῶν δύο ἠλεκτροδίων εἶναι ἀντίθετος, τότε τὸ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα ῥεεῖ εἰς τὴν ἀντίθετον φορὰν καὶ ἡ ἐπιφάνεια τοῦ ὑδραργύρου πτωχεύει εἰς ἰόντα. Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐπιφανειακῆς τάσεως λαμβάνει χώραν εἰς τὴν ἀντίθετον φορὰν καὶ κατὰ συνέπειαν καὶ αἱ μετατοπίσεις τῆς στάθμης αὐτοῦ. Κατ' ἀκολουθίαν, ὅταν τὸ ὄργανον τοποθετηθῇ ἐντὸς ἀγωγοῦ μὴ διαρροεμένου ὑπὸ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἢ στάθμη τοῦ ὑδραργύρου εἰς τὸ τριχοειδὲς παραμένει οἷα καὶ εἰς τὴν κατάστασιν βραχυκυκλώσεως τοῦ ὀργάνου. Τὸ τριχοειδὲς ἠλεκτρόμετρον χρησιμοποιεῖται συνεπῶς ὡς μηδενικὸν γαλβανόμετρον.

§ 9. Δυναμικὰ ὀξειδοαναγωγῆς. Ἠλεκτρόδια δευτέρου εἴδους. Ὁ ἐκ μαλύδου συσσωρευτής.

Θεωρήσωμεν τὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀναγωγῆς τοῦ αἰθυλενίου εἰς αἰθάνιον δι' ὑδρογόνου εἰς συνήθη θερμοκρασίαν:



Ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἀμφίδρομος, δηλαδή εἰς τινα θερμοκρασίαν ἀποκαθίσταται χημικὴ ἰσορροπία μεταξὺ ὠρισμένων ποσοτήτων αἰθανίου, αἰθυλενίου καὶ ὑδρογόνου, ἧτις ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν θεωρουμένην θερμοκρασίαν καὶ πίεσιν. Ὅποιαδήποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ ἀφετηρία μας, δηλαδή εἴτε ἔχομεν καθαρὸν αἰθάνιον, εἴτε μίγμα αἰθυλενίου καὶ ὑδρογόνου, πάντοτε ἅμα τῇ ἀποκαταστάσει τῆς ἰσορροπίας, ἡ ἀναλογία τῶν συστατικῶν αὐτῶν θὰ εἶναι ἡ ὑπὸ τῆς σταθερᾶς τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καθοριζομένη:

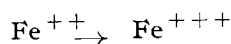
$$\frac{(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) \cdot (\text{H}_2)}{(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3)} = K.$$

Ἄναχωροῦντες λοιπὸν ἐξ ἑνὸς μίγματος αἰθυλενίου καὶ αἰθανίου πρέπει νὰ ἀναμείνωμεν παραγωγὴν ὑδρογόνου.

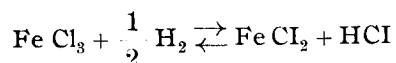
Τὸ γεγονός τοῦτο θὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς μέτρησιν τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς τοῦ αἰθυλενίου εἰς αἰθάνιον κατὰ τὸν ἐξῆς τρόπον. Λαμβάνομεν ἔλασμα λευκοχρῦσου καὶ περιβάλλομεν αὐτὸ μὲ μίγμα ἐξ ἰσομοριακῶν ποσοτήτων αἰθυλενίου καὶ αἰθανίου καὶ ἐμβαπτίζομεν αὐτὸ εἰς διάλυμα περιέχον ὠρισμένην συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου. Ἐπειδὴ, ὡς ἀνωτέρω ἀνεπτύχθη, ἐκ τοῦ μίγματος τῶν αερίων ὑδρογονανθράκων γεννᾶται ὑδρογόνον, (ἀδιαφόρως ἂν ἡ ποσότης αὐτοῦ εἶναι λίαν μικρὰ) τὸ ἔλασμα τοῦ λευκοχρῦσου προσλαμβάνει ὠρισμένον δυναμικὸν ἔναντι τοῦ διαλύματος, τοῦ ὁποῖου ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πίεσιν εἰς τὴν ὁποίαν ὑπάρχει τὸ ὑδρογόνον εἰς κατάστασιν ἰσορροπίας. Συγκρίνοντες νῦν τὸ δυναμικὸν τοῦ ἐλάσματος τοῦ λευκοχρῦσου μὲ τὸ δυναμικὸν ἑνὸς κανονικοῦ ἠλεκτροδίου ἐξ ὑδρογόνου, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ πίεσις τοῦ ὑδρογόνου ἐξελέγη κατὰ συνθήκην ἴση πρὸς μίαν ἀτμόσφαιραν, ὑπολογίζομεν ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ἑξισώσεως τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου ἐκ διαφορῶν συγκεντρώσεων τὴν ἄγνωστον πίεσιν τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὸ μίγμα αἰθάνιον-αἰθυλενίου. Τὸ εἰς τὴν πίεσιν αὐτὴν ἀντιστοιχοῦν δυναμικὸν ὀνομάζομεν δυναμικὸν ἀναγωγῆς ἢ ὀξειδώσεως.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ἀπὸ ἠλεκτροχημικῆς ἀπόψεως δὲν εἶναι κἂν ἀναγκαῖον νὰ λάβῃ μέρος εἰς ὀξείδωσιν τινα ὀξυγόνον ἢ εἰς ἀναγωγὴν ὑδρογόνον. Διὰ τοῦτο ὀνομάζομεν ὀξειδωσιν τὴν αὔξησιν τῶν θετικῶν ἢ ἐλάττωσιν τῶν ἀρνητικῶν φορτίων ὀξειδουμένου στοιχείου ἢ ὀξειδουμένης

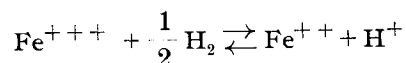
ένωσης, άναγωγήν δέ τήν αύξησιν τών άρνητικών ή έλάττωσιν τών θετικών φορτίων αύτης. Προκειμένου π. χ. περι τής μετατροπής δισθενούς σιδήρου εις τρισθενή, δηλαδή προκειμένου περι τής οξειδώσεως του δισθενούς ιόντος του σιδήρου εις τρισθενή ιόντα, παρατηρούμεν, ότι αύτη δύναται να διεξαχθῆ και άνευ μεσολαβήσεως οξυγόνου, π. χ. δια επιδράσεως χλωρίου ή δι' άνοδικής οξειδώσεως. Ηλεκτροχημικώς γράφομεν τήν οξειδωσιν υπό μορφήν αύξήσεως τών θετικών φορτίων του μετάλλου κατά τόν εξής τρόπον:



Εάν θεωρήσωμεν τήν άναγωγήν του τριχλωριούχου σιδήρου δι' ύδρογόνου:

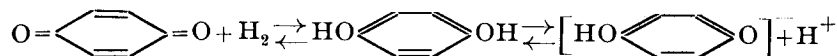


ώς άμφίδρομον ιοντικήν αντίδρασιν άγουσιν εις τήν ισορροπίαν:



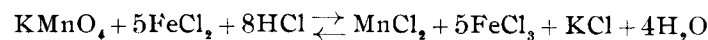
διαπιστοῦμεν, ότι μίγμα ιόντων σιδήρου εις τήν δισθενή αύτου βαθμίδα μετά ιόντων τρισθενούς σιδήρου παρουσία H_2 θέλει αυτόματως δημιουργήσει συγκέντρωσιν τινα ιόντων ύδρογόνου, ήτις δύναται άπ' εύθείας να συγκριθῆ μεθ' ήμιστοιχείου κανονικής συγκεντρώσεως ιόντων ύδρογόνου. Προς τοῦτο έμβαπτίζομεν εις διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου έλασμα εκ λευκοχρόσου περιβαλλόμενον υπό άερίου ύδρογόνου και συγκρίνομεν τὸ δυναμικὸν του κατασκευασθέντος ήμιστοιχείου και μετά του κανονικοῦ στοιχείου εξ ύδρογόνου. Τὸ μετροῦμενον δυναμικὸν είναι τὸ δυναμικὸν οξειδοαναγωγῆς τών χρησιμοποιηθέντων ιόντων και παριστῶσι τήν τάσιν αυτών, όπως υπό τὰς εξεταζόμενας συνθήκας μεταπέσωσιν από τήν μίαν οξειδωτικήν βαθμίδα εις τήν άλλην. Καθ' όμοιον τρόπον ύπολογίζομεν τὰ δυναμικά οξειδοαναγωγῆς οίωνδήποτε χημικῶν αντιδράσεων άρκεί να φέρωμεν εις ηλεκτροδιαλυτικήν ισορροπίαν διαλύματα εξ ισομοριακών ποσοτήτων τών άρχικῶν και τελικῶν προϊόντων τῆς αντιδράσεως μετ' ελάσματος εκ λευκοχρόσου.

Αντι να χρησιμοποιήσωμεν ηλεκτρόδιον εξ ύδρογόνου προς μέτρησιν τών δυναμικῶν, χρησιμοποιοῦμεν συνήθως και τὸ όνομαζόμενον ηλεκτρόδιον κινυδρόνης, τὸ όποιον είναι ηλεκτρόδιον οξειδοαναγωγῆς. Τὸ ήμιστοιχείον κινυδρόνη συνίσταται εξ ένός μίγματος ύδρόνης και κίνης υπό ώρισμένην συγκέντρωσιν ιόντων ύδρογόνου εν ηλεκτροδιαλυτικῆ ισορροπία μετά ηλεκτροδίου εκ λευκοχρόσου. Επειδὴ μεταξύ κίνης και ύδρόνης άποκαθίσταται ισορροπία συμφώνως προς τήν αντίδρασιν οξειδοαναγωγῆς:

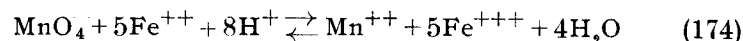


πρέπει άναγκαστικῶς να έμφανισθῆ και ποσότης τις μοριακοῦ ύδρογόνου, ή όποία, ως άνωτέρω άνεπτύχθη, διαλυομένη εις τὸν λευκοχρόσον τίθεται εις ηλεκτροδιαλυτικήν ισορροπίαν μετά τών ιόντων ύδρογόνου. Αί τιμαί του δυναμικοῦ του ηλεκτροδίου τῆς κινυδρόνης είναι λίαν άναπαραγωγίσιμοι, διότι ή τάσις του εκλυομένου ύδρογόνου είναι τελείως καθωρισμένη δια τών άνωτέρω ισορροπιῶν. Η τιμὴ αυτῆς, καιτοι μικρά, ύφίσταται έλαχίστας διακυμάνσεις.

Δια του τρόπου αυτου δυνάμεθα να μετρήσωμεν τήν οξειδωτικήν ή άναγωγικήν ικανότητα αντιδραστηρίων, άτινα δρῶσιν εις όσονδήποτε πολυπλόκους αντιδράσεις. Η άναγωγή του ύπερμαγκανικοῦ καλίου δια δισθενούς σιδήρου εις οξινον αντίδρασιν ακολουθεῖ τὸν τύπον:



ή εις τήν ιοντικήν γραφήν:



Η οξειδωτική ικανότης του MnO_4^- δια τήν εν λόγω αντίδρασιν μετράται και εκφράζεται δια του δυναμικοῦ, όπερ δεικνύει έλασμα λευκοχρόσου έμβαπτισμένον εις διάλυμα περιέχον τὰ άνωτέρω ιόντα εις κανονικὰς συγκεντρώσεις, δια συγκρίσεως με οίωνδήποτε πρότυπον ήμιστοιχείον (ύδρογόνου, κινυδρόνης, καλομέλανος κτλ.).

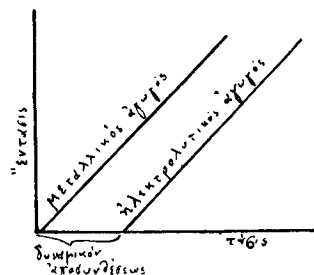
Τὰ στοιχεῖα οξειδοαναγωγῆς δύναται τις ν' αντιληφθῆ και ως στοιχεῖα τών δύο άερίων ύδρογόνου και οξυγόνου του προαναφερθέντος τύπου ύδρογόνου και χλωρίου, καιτοι αί ποσότητες του ύδρογόνου και οξυγόνου, αίτινες εμφανίζονται κατά τήν αντίδρασιν, είναι λίαν μικραί υπό τὰς θεωρουμένας συνθήκας αντιδράσεως. Ο κάτωθι πίναξ περιέχει σειράν τοιούτων δυναμικῶν οξειδώσεως και άναγωγῆς.

Πίναξ 26.

Δυναμικά οξειδώσεως και άναγωγῆς.

$\text{Pb}^{++} \text{Pb}^{++++}$	+ 1,8	Volt
$\text{Co}^{++} \text{Co}^{+++}$	+ 1,8	»
$\text{Tl}^+ \text{Tl}^{+++}$	+ 1,24	»
$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \text{NO}_3 + 4\text{H}^+$	+ 0,95	»
$\text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	+ 1,35	»
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+ 1,9	»

Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τοῦ φαινομένου τῆς ἠλεκτρολύσεως ἀναφέραμεν, ὅτι τὰ εἰς τὰ ἠλεκτρόδια ἀποτιθέμενα στοιχεῖα γίνονται ἀφορμὴ δημιουργίας ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως, ἥτις εἶναι ἀντίρροπος πρὸς τὴν φορὰν τοῦ δυναμικοῦ τοῦ προκαλοῦντος τὴν ἠλεκτρολύσιν. Ἐὰν λοιπὸν εἰς δοχεῖον ἠλεκτρολύτου μετὰ δύο ἠλεκτροδίων ἐπιθέσωμεν διαφορὰν δυναμικοῦ μικροτέραν τοῦ δυναμικοῦ πολώσεως, ὡς θὰ ὀνομάσωμεν τὴν δημιουργουμένην ἀντίρροπον ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν, θὰ παρατηρήσωμεν, ὅτι διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου δὲν διέρχεται κἄν ρεῦμα. Ἡ δίοδος τοῦ ρεύματος ἄρχεται ἀφ' ἧς στιγμῆς τὸ ἐπὶ τῶν ἠλεκτροδίων τιθέμενον δυναμικὸν ὑπερβάλλει τὴν τιμὴν τοῦ δυναμικοῦ πολώσεως, ὅπερ διὰ τὸν λόγον τοῦτον ὀνομάζεται καὶ δυναμικὸν ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη εἶναι λίαν χαρακτηριστικὴ διὰ τοὺς ἠλεκτρολύτας, δηλ. δι' ὅλους τοὺς ἀγωγοὺς δευτέρου εἴδους ὅπου ἡ ἠλεκτρικὴ μεταφέρεται ὑπὸ τῆς ὕλης, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τοὺς μεταλλικοὺς ἀγωγοὺς ἢ ἀγωγοὺς πρώτου εἴδους, ὅπου ἡ ἠλεκτρικὴ εἶναι ἐλευθέρω ὕλικῆς μεταφορᾶς. Τὸ σχῆμα 63



Σχ. 63.

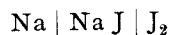
δεικνύει τὴν ἐξάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος ἀπὸ τὴν διαφορὰν τοῦ δυναμικοῦ δι' ἀγωγοὺς πρώτου καὶ δευτέρου εἴδους. Ἡ ἐξάρτησις εἶναι εὐθύγραμμος, ὡς ἀπαιτεῖ ὁ νόμος τοῦ Ohm, ἥτοι :

$$E = J \cdot W$$

ἐνθα J σημαίνει τὴν ἔντασιν, E τὴν τάσιν καὶ W τὴν ἀντίστασιν ἀγωγοῦ.

Ἡ διαφορὰ ὅμως μετὰξὺ τῆς πρώτης καμπύλης, ἥτις ἀναφέρεται εἰς τοὺς μεταλλικοὺς ἀγωγοὺς, καὶ τῆς δευτέρας, ἥτις περιγράφει τοὺς ἠλεκτρολυτικούς ἀγωγοὺς, εἶναι, ὅτι ἡ πρώτη καμπύλη ἄρχεται ἀπὸ τοῦ σημείου τοῦ μηδενός, ὅπερ σημαίνει ὅτι μία ἀπειροελαχίστη τάσις εἰς τὰ ἄκρα τοῦ μεταλλικοῦ ἀγωγοῦ ἐπιφέρει ῥοὴν ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἐνῶ ἡ δευτέρα ἄρχεται ἀπὸ ὀρισμένης τινὸς τιμῆς τοῦ δυναμικοῦ ἢ ὁποῖα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Ἀλλὰ καὶ ἡ δευτέρα καμπύλη εἶναι εὐθύγραμμος δηλοῦσα, ὅτι καὶ διὰ τοὺς ἠλεκτρολύτας ἰσχύει ὁ νόμος τοῦ Ohm εὐθύς ὡς ὑπερβληθῆ τὸ δυναμικὸν πολώσεως.

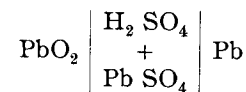
Διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δυνάμιν, ἥτις θὰ ἀπεκαθίστατο εἰς γαλβανικὸν στοιχεῖον ἀποτελούμενον ἐκ τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου ἐν ἰσορροπίᾳ μετὰ τῶν στοιχείων αὐτῶν π. χ. τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου :



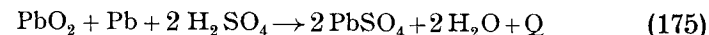
ὅπερ θὰ εἰργάζετο ἐπὶ τῇ βάσει τῆς χημικῆς ἐνώσεως τοῦ νατρίου μετὰ τοῦ ἰωδίου. Τὸ δυναμικὸν τοῦτο δὲν εἶναι ἄλλο τι, εἰ μὴ τὸ δυναμικὸν ἀποσυνθέσεως διαλύματος ἰωδιούχου νατρίου.

Θὰ ἀσχοληθῶμεν νῦν μὲ τὴν λειτουργίαν συσκευῆς τινος, ἥτις ἔχει τὴν ἰκανότητα νὰ ἀποθηκεύῃ ὑπὸ μορφὴν χημικῆς ἀντιδράσεως, μεγάλη ποσὰ ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας δυνάμενης κατὰ βούλησιν νὰ μετατραπῆ εἰς ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Αἱ συσκευαὶ αὗται ὀνομάζονται συσσωρευταί, μεταξὺ δὲ αὐτῶν κατέχει ἐξέχουσαν θέσιν ὁ ἐκ μολύβδου συσσωρευτῆς.

Ὁ ἐκ μολύβδου συσσωρευτῆς συνίσταται ἐκ δύο πλακῶν (δύο ἠλεκτροδίων) ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν μία εἶναι καθαρὸς μολύβδος ἢ δὲ ἄλλη ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου. Τὰ ἠλεκτρόδια ταῦτα ἐμβαπτίζονται ἐντὸς διαλύματος θειικοῦ ὀξέος ὀρισμένης συγκεντρώσεως κεκορημένου μὲ PbSO_4 . Τὸ σύστημα εὐρισκόμενον εἰς τὴν περιγραφείσαν κατάστασιν, ἥτοι :



παριστᾷ γαλβανικὸν στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς ὀξειδωτικῶν βαθμίδων τοῦ Pb ἐκ τοῦ ὁποίου δυνάμεθα διὰ βραχυκυκλώσεως τῶν πόλων νὰ κερδίσωμεν ἠλεκτρικὴν ἐνέργειαν. Καὶ τὸ μὲν ἐξ ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου συνιστάμενον ἠλεκτρόδιον παριστᾷ τὸν θετικὸν πόλον, τὸ δὲ ἐκ καθαρῶν μολύβδου τὸν ἀρνητικόν. Κατὰ τὴν παροχὴν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, δηλαδή κατὰ τὴν ἐκφόρτωσιν τοῦ συσσωρευτοῦ, αἱ ὀξειδωτικαὶ βαθμίδες τῶν δύο πόλων ἐξισοῦνται, μετατρεπομένων εἰς θειικὸν μολύβδον κατὰ τὸν τύπον



ἐνθα ἐκτὸς τῆς ἀποσπασθείσης ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας ἐμφανίζεται καὶ ποσὸν τι θερμότητος Q. Ἀντιστρόφως κατὰ τὴν φόρτισιν τοῦ συσσωρευτοῦ αἱ δύο ὅμοιαι πλάκες τοῦ θειικοῦ μολύβδου μετατρέπονται εἰς ὑπεροξειδίου τοῦ μολύβδου ἀφ' ἑνὸς καὶ καθαρὸν μολύβδον ἀφ' ἑτέρου, μεταβαλλομένης ταῦτοχρόνως καὶ τῆς πυκνότητος τοῦ διαλύματος. Διότι ὡς δεικνύει ὁ τύπος (175), κατὰ τὴν φόρτισιν ἐξαφανίζεται ὕδωρ ἐμφανιζόμενον ἀντ' αὐτοῦ θειικοῦ ὀξέος.

Εἶναι προφανές, ὅτι ἔχομεν πρὸ ἡμῶν σύστημα δυνάμενον νὰ μετατρέψῃ χημικὴν ἐνέργειαν εἰς ἠλεκτρικὴν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Ἴνα δὲ ἡ μετατροπὴ γίνῃ ὅσον τὸ δυνατόν οἰκονομικώτερα πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν τὴν ἐμφάνισιν ἐνεργείας ὑπὸ μορφὴν θερμότητος, ὅπερ ἐπιτυγχάνεται διὰ μικρᾶς ταχύτητος φορτίσεως καὶ ἐκφορτίσεως, ἀκριβῶς ὅπως εἰς τὸ παράδειγμα τῆς ἐκτονώσεως ἰδανικοῦ ἀερίου (βλέπε σελ. 30), ἐνθα ἡ μετατροπὴ θερμότητος εἰς ἔργον εἶναι τότε τελεία, ὅταν ἡ ἐκτόνωσις

γίνη κατά τρόπον ισόθερμον και αντίστρεπτόν, δηλαδή απείρως βραδέως.

Παρατηρούμεν όμως, ότι κατά την φόρτισιν του συσσωρευτού, δηλ. κατά την ηλεκτρόλυσιν διαλύματος θειϊκού οξέος παρουσία κατιόντων μολύβδου, αντί να λάβη χώραν απόθεσις ιόντων υδρογόνου εις την κάθοδον, καθ' όσον τούτο είναι ευγενέστερον του μολύβδου (βλέπε πίνακα) αποτίθεται αντί αυτού μολύβδος. Ίνα κατά την φόρτισιν του εκ μολύβδου συσσωρευτού παρατηρήσωμεν έκλυσιν υδρογόνου, πρέπει το δυναμικόν της φορτίσεως να υπερβῆ την τιμήν του 1,8 Volt κατά 0,36 Volt. Το φαινόμενον τούτο ονομάζομεν φαινόμενον υπεργάσεως του υδρογόνου, η δὲ ἐξήγησίς του δὲν ἔχει δοθῆ μέχρι σήμερα. Συναφὲς πρὸς τὸ φαινόμενον τούτο είναι και τὸ γεγονός, ὅτι ποσότης μολύβδου ἕπιτομένη εις διάλυμα θειϊκού οξέος δὲν ἐκλύει υδρογόνον, ὡς πράγματι ὄφειλε, ἀφοῦ ὁ μολύβδος εις τὴν ηλεκτροχημικὴν σειρὰν τῶν στοιχείων κατέχει θέσιν ὑπεράνω του υδρογόνου. Ἡ ἔκλυσις ὅμως του υδρογόνου γίνεται εὐθύς ὡς μετὰ του μεταλλικοῦ μολύβδου ἔλθη εις ἐπαφὴν ἔλασμα ἐκ λευκοχρύσου.

Τὰ εις τὴν σελίδα 227 περιγραφέντα ^{εξωτερικά} ηλεκτροδία δευτέρου εἴδους διακρίνονται διὰ τὴν μεγάλην σταθερότητα τῆς ηλεκτρολυτικῆς δυνάμεώς των, ἢ ὁποία ὀφείλεται εις τὸ ὅτι ἡ συγκέντρωσις τῶν ιόντων, καίτοι μικρά, δὲν ὑπόκειται εις ἀλλοιώσεις διὰ ἐξωτερικῶν ἐπεμβάσεων, ἐπειδὴ τὸ διάλυμα εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπία μετὰ του ἰζήματος, τὸ ὁποῖον ἀναπληροῖ τυχούσας ἐκ προσροφήσεως ἢ ἄλλως πως ἐπερχομένης μεταβολῆς. Τὰ στοιχεῖα αὐτὰ δὲν δύνανται ὅμως νὰ χρησιμοποιηθῶσιν ὡς πηγαὶ ηλεκτρικῆς, διότι ἡ ηλεκτροχωρητικότης των είναι πολὺ μικρά. Διὰ τούτο χρησιμοποιοῦνται ὡς συγκριτικὰ στοιχεῖα πρὸς μέτρησιν ξένων δυναμικῶν, πάντοτε ὅμως ἐν ἀντισταθμίσει, δηλαδή κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ ἐξωτερικὴ ηλεκτρεγερτικὴ δύναμις νὰ εἶναι ἴση και ἀντίρροπος πρὸς τὴν ηλεκτρεγερτικὴν δυνάμιν του θεωρουμένου στοιχείου ἐξ ηλεκτροδίων δευτέρου εἴδους.

Τοιοῦτον στοιχεῖον δευτέρου εἴδους εἶναι και τὸ πρότυπον στοιχεῖον του Weston, ἀποτελούμενον ἐκ τῆς ἐξῆς σειρᾶς δυναμικῶν:



Τὸ στοιχεῖον Weston ἔχει λίαν σταθερὰν ηλεκτρεγερτικὴν δυνάμιν ἀνερχομένην εις 1,0183 Volt εις 20°, ἥτις ἐλάχιστα μεταβάλλεται μεταβαλλομένης τῆς θερμοκρασίας και χρησιμοποιεῖται ὡς κανονικὸν στοιχεῖον πρὸς μέτρησιν ηλεκτρεγερτικῶν δυνάμεων, ἥτις γίνεται συνήθως διὰ τῆς μεθόδου ἀντισταθμίσεως του Poggendorf.

§ 10. Περὶ ἰσχυρῶν ηλεκτρολυτῶν. Ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος.

Ὡς ἐλέχθη εἰσαγωγικῶς οἱ ηλεκτρολύται κατατάσσονται εις δύο κατηγορίας, τοὺς ἰσχυροὺς και τοὺς ἀσθενεῖς ηλεκτρολύτας. Οἱ ἀσθενεῖς ηλεκτρολύται χαρακτηρίζονται διὰ τῆς ιδιότητος νὰ ὑπακούουν εις τὸν νόμον τῆς ἀραιώσεως του W. Ostwald. Τούτο σημαίνει, ὅτι εις διάλυμα ἀσθενοῦς ηλεκτρολύτου εἶναι ἐφαρμόσιμος ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, ὅτι δηλαδή ὑφίσταται κατάστασις ἰσορροπίας μετὰ τῶν ἀρχικῶν και τῶν τελικῶν προϊόντων ἀμφιδρόμου τινὸς ἀντιδράσεως. Ἐν ἀντιθέσει πρὸς αὐτοὺς οἱ ἰσχυροὶ ηλεκτρολύται δεικνύουν σοβαρὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, αἵτινες συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν του Bjerrum δύνανται μόνον νὰ ἐρμηνευθῶσι διὰ τῆς παραδοχῆς, ὅτι ἡ ηλεκτρολυτικὴ διάστασις εἶναι τελεία, δηλαδή, ὅτι εις διαλύματα ἰσχυρῶν ηλεκτρολυτῶν, ὅπως εἶναι τὰ διαλύματα ὄλων τῶν ἀλάτων δὲν ὑφίστανται ἀδιάστατα μόρια.

Ἐν τοιαύτῃ ὅμως περιπτώσει θὰ ἔπρεπε νὰ ἀναμείνη τις, ὅπως τὰ ὁσμωτικὰ δεδομένα τῶν ἰσχυρῶν ηλεκτρολυτῶν, δηλαδή ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις, ἢ τὰσις τῶν ἀτμῶν του διαλύματος, τὸ σημεῖον τῆς τήξεως κλπ. ἐμφανισθῶσιν εις τιμὰς ἀνταποκρινομένης εις ἀποσύνθεσιν εις δύο συγκεκριμένα σωματῖα. Ἡ ὁσμωτικὴ πίεσις θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ἀκριβῶς διπλάσια τῆς ὑπολογιζομένης ἐπὶ τῇ βάσει του μοριακοῦ βάρους. Ἐπίσης και τὸ σημεῖον τήξεως ἔπρεπε νὰ εἶναι κατὰ τὸ διπλάσιον χαμηλότερον του ἐπὶ τῇ βάσει τῶν νόμων τῶν ἰδανικῶν ἀερίων ὑπολογιζομένου. Ἄντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι αἱ ὁσμωτικαὶ τιμαὶ εἶναι κατὰ τι μικρότεροι του διπλασίου. Τούτο δὲν δυνάμεθα νὰ ἐρμηνεύσωμεν διὰ τῆς παραδοχῆς ἰσορροπίας μετ' ἀδιαστάτων μοριῶν, διότι δὲν ἰσχύει ὁ νόμος τῆς δράσεως τῶν μαζῶν.

Πολὺ ἐνωρὶς ἐξεφράσθη ἡ ὑπόνοια, ὅτι αἱ ἀποκλίσεις αὗται ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν τῆς τελείας διαστάσεως τῶν ἰσχυρῶν ηλεκτρολυτῶν ὀφείλονται εις τὰς ηλεκτροστατικὰς ἑλξεις μετὰ τῶν ἀνιόντων και κατιόντων, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦσι τρόπον τινὰ δυνάμιν ἀντίρροπον πρὸς τὴν ὁσμωτικὴν πίεσιν τῶν σωματίων. Τὰ ἰόντα, προσκρούοντα ἐπὶ τῶν παρειῶν του δοχείου, δὲν ἐξασκοῦν ἀκριβῶς ἐκείνην τὴν πίεσιν, τὴν ὁποῖαν θὰ ἐξήσκουν ἐὰν δὲν ἦσαν ηλεκτρικῶς φορτισμένα.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἐρμηνεύονται αἱ ἀποκλίσεις τῶν τιμῶν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὰς ἰδανικὰς τιμὰς, δηλαδή τὸ φαινόμενον τῆς ἐξαρτήσεως τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἰσχυρῶν ηλεκτρολυτῶν ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν. Διότι, συμφώνως πρὸς τὴν ὑπόθεσιν τῆς τελείας διαστάσεως του ηλεκτρολύτου, θὰ ἐπερίμενέ τις ὅπως ἡ μοριακὴ ἀγωγιμότης ἔχη εις ὅλας τὰς ἀραιώσεις τὴν αὐτὴν τιμὴν και ἐπὶ πλέον ἴσην πρὸς τὴν

τιμήν τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν. Ἄντ' αὐτοῦ ὅμως παρατηροῦμεν, ὅτι καὶ εἰς τοὺς ἰσχυροὺς ἠλεκτρολύτας ὑφίσταται ἐξάρτησις τῆς μοριακῆς ἀγωγιμότητος ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν, ἢ ὅποια ὅμως δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἢ αὐτὴ μὲ τὴν ἐξάρτησιν τῶν ἀσθενῶν ἠλεκτρολυτῶν. Καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν μᾶς βοηθεῖ πρὸς ἐξήγησιν ἢ παραδοχὴ τῆς, λόγῳ τῶν ἠλεκτροστατικῶν ἔλξεων, παρεμποδίσεως τῶν ἰόντων εἰς τὴν πορείαν αὐτῶν. Μὲ ἄλλους λόγους ἢ εὐκίνησις τῶν ἰόντων ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσίν των. Δὲν εἶναι τὸ αὐτὸ ἐὰν κινούμενόν τι ἀνιὸν περιβάλλεται ὑπὸ τεσσάρων ἢ ὑπὸ τεσσαράκοντα ἀντιθέτως πεφορτισμένων ἰόντων, ἅτινα κινοῦνται πρὸς τὴν ἀντίθετον φορᾶν.

Δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν τὰς ἀποκλίσεις τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν ἀπὸ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν, δηλαδὴ ἀπὸ τοὺς νόμους τῶν ἰδανικῶν ἀερίων, καθαρῶς φαινομενολογικῶς διὰ συντελεστοῦ τινος τὸν ὅποιον θὰ ὀνομάσωμεν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις πολλαπλασιαζόμενος ἐπὶ τὰς στοιχειωμετρικὰς συγκεντρώσεις τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου φέρει αὐτοὺς εἰς πλήρη συμφωνίαν μὲ τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Δηλαδὴ ἐπειδὴ τὰ φορτισμένα σωματῖα λόγῳ τῆς ἐξασθενήσεως τῶν κρούσεῶν των ἐπὶ τῶν παρεῶν διὰ τῆς ἠλεκτροστατικῆς των ἔλξεως, συμπεριφέρονται ὡς ἐὰν ἦσαν ὀλιγώτερα τῶν ὄσων ἡμεῖς διελεύσαμεν, πολλαπλασιαζόντες τὴν πραγματικὴν, δηλαδὴ τὴν στοιχειωμετρικὴν αὐτῶν συγκέντρωσιν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος, ὅστις εἶναι πάντοτε μικρότερος τῆς μονάδος, μετατρέπομεν τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἠλεκτρολυτῶν εἰς ἄλλην μικροτέραν, ἣτις ὅμως εὐρίσκειται ἐν πλήρει συμφωνίᾳ μετὰ τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν. Κατὰ συνέπειαν τὸ γινόμενον τῆς διαλυτότητος, τοῦτέστιν τὸ γινόμενον τῶν ἰόντων οὐσίας τινός, εὐρίσκομένης ἐν ἰσορροπία μεθ' ἰζήματος, θὰ ἐλάμβανε τὴν μορφήν:

$$f_1[A^+] \cdot f_2[B^-], = P$$

ἐνθα τὰ σύμβολα f_1 καὶ f_2 παριστῶσι τὸν ὀρισθέντα συντελεστὴν ἐνεργότητος.

Εἶναι προφανές, ὅτι ὁ συντελεστὴς τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ ἀπόψεως ἐννοίας ὁμοιάζει μετὰ τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως, καίτοι διαφέρει τούτου κατὰ πολὺ ὡς πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν του τιμήν. Ὁ συντελεστὴς ἐνεργότητος μεταβάλλεται μὲ τὴν ἀραιώσιν καὶ δὴ αὐξάνει αὐξανομένης τῆς ἀραιώσεως τείνων πρὸς τὴν τιμήν τῆς μονάδος δι' ἄπειρον ἀραιώσιν. Μὲ ἄλλους λόγους εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν ὅλα τὰ διαλύματα τῶν ἰσχυρῶν ἠλεκτρολυτῶν συμπεριφέρονται ὡς ἰδανικὰ διαλύματα, ἀφοῦ αἱ στοιχειωμετρικαὶ των συγκεντρώσεις συμπίπτουν μετὰ τῶν συγκεντρώσεων τῶν ἐκ τῶν ὠσμωτικῶν δεδομένων ὑπολογιζομένων. Τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συν-

τελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν δυνάμεθα ἐπίσης νὰ παρομοιάσωμεν μὲ τὴν ἐξάρτησιν τοῦ βαθμοῦ τῆς διαστάσεως ἀπὸ τὴν ἀραιώσιν. Καὶ ὁ βαθμὸς τῆς διαστάσεως προσλαμβάνει εἰς ἄπειρον ἀραιώσιν τὴν μεγίστην δυνατὴν τιμήν τῆς μονάδος.

Οἱ Debye καὶ Hückel κατώρθωσαν νὰ ἀναπτύξωσι ποσοτικὴν θεωρίαν, ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ὄσων ἐλέχθησαν, περιγράφουσαν τὴν ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὸ ἠλεκτροστατικὸν πεδίον, ὅπερ περιβάλλει τὰ ἰόντα εἰς ὀρισμένην συγκέντρωσιν. Ἡ ἀπαρχὴ τῆς ὑποθέσεως αὐτῆς εἶναι ἢ εἰκῶν, ὅτι θετικόν τι ἰὸν εἰς οἰανδήποτε χρονικὴν στιγμήν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων ἀρνητικῶν παρὰ ὑπὸ θετικῶν ἰόντων. Καὶ ἀντιστρόφως ἀρνητικόν τι ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ περισσοτέρων θετικῶν. Φανταζόμεθα λοιπόν, ὅτι ἕκαστον ἰὸν περιβάλλεται ὑπὸ μιᾶς ἀντιθέτως φορτισμένης ἀτμοσφαίρας ἰόντων, ἢ ὅποια προκαλεῖ ὅλα τὰ φαινόμενα τῆς παρεμποδίσεως τῶν ὠσμωτικῶν ἐκδηλώσεων καὶ τῆς εὐκηνείας τῶν ἰόντων. Παρακολουθοῦντες τὰς σκέψεις ταύτας καταλήγομεν εἰς τὴν κάτωθι ἐξάρτησιν τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν:

$$1 - f = 0,270 \cdot \sigma \cdot \sqrt{n \cdot c} \quad (176)$$

ἣτις εἶναι γνωστὴ ὡς ὁ ὀριακὸς νόμος τοῦ Debye ἐνθα σ σημαίνει συντελεστὴν τινὰ ἐξαρτώμενον ἀπὸ τὸ σθένος τῶν ἰόντων καὶ $n \cdot c$ τὴν ὀλικὴν ἰοντικὴν συγκέντρωσιν, δηλαδὴ τὸ ἄθροισμα τῶν συγκεντρώσεων ὄλων τῶν ἐν τῷ διαλύματι ὑπαρχόντων ἰόντων, θετικῶν καὶ ἀρνητικῶν. Οὕτω ἐρμηνεύεται καὶ ἡ παρατηρουμένη ἐξάρτησις τοῦ συντελεστοῦ τῆς ἐνεργότητος ἀπὸ τὴν παρουσίαν ξένων ἀλάτων. Τὸ πείραμα ἐπιβεβαιοῖ τὰς ἀπαιτήσεις τῆς θεωρίας εἰς τὴν περιοχὴν μεγάλων ἀραιώσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ε΄.

Η ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΙΣ

§ 1. Γενικὸς χαρακτηρισμὸς τῶν κολλοειδῶν.

Τὸ ἔτος 1861 ὁ ἄγγλος χημικὸς Graham παρατήρησεν, ὅτι διαλύματα κόλλας, ζελατίνης καὶ Agar-Agar παρουσιάζουν ἐξαιρετικῶς μικρὰν ταχύτητα διαχύσεως ἐν συγκρίσει πρὸς ὕδατικά διαλύματα ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων ἀλάτων ἢ ζαχάρους κλπ. Ἡ παρατήρησις αὕτη ἐγένετο ἀφορμὴ πρὸς περαιτέρω σπουδὴν τῶν ἰδιοτήτων τοιούτων διαλυμάτων, ἅτινα