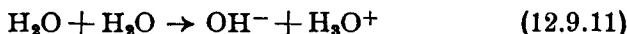


ἀποτελεῖ μέτρον τῆς ἰσχύος τοῦ ὀξέος A ἐν σχέσει πρὸς τὸ ὕδωρ. Τὸ ἀντίστροφον αὐτῆς δύναται, κατ' ἀναλογίαν, νὰ θεωρηθῆ ὡς μέτρον τῆς ἰσχύος τῆς συζυγοῦς βάσεως B.

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



τῆς ὁποίας ἡ ἰσορροπία καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως:

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

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

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

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



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

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

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

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

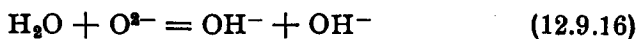
$$K_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{H}_3\text{O}^+}} \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \simeq m_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 55.5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

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

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

Παραδείγματα βάσεων ἰδιαίτερος ἰσχυρῶν, ὥστε νὰ μὴ δύνανται νὰ

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



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

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

## ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XIII

### ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

#### § 13.1. Ἡλεκτρικῶς φορτισμένοι φάσεις

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

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

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

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

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

στομέτρου. Τὸ ἠλεκτρικὸν δυναμικὸν  $\psi$  τῆς σφαίρας εἰς κενὸν προσδιορίζεται ἔκ τῆς σχέσεως :

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

εἰς τὴν ὁποίαν  $e$  τὸ ἐπὶ τῆς σφαίρας φορτίον,  $r$  ἡ ἀκτίς τῆς σφαίρας καὶ  $\epsilon_0$  ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ κενοῦ εἰς τὸ ὀρθολογισμένον σύστημα. Τὸ φορτίον  $e$  ἑνὸς πρωτονίου εἶναι :

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

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

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

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

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

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

## § 13.2. Συνθήκη ἠλεκτροχημικῆς ἰσορροπίας

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ὅπου ἐτέθη :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ὑπὸ ἐπιβεβλημένης συνθήκας :

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

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

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

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

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

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

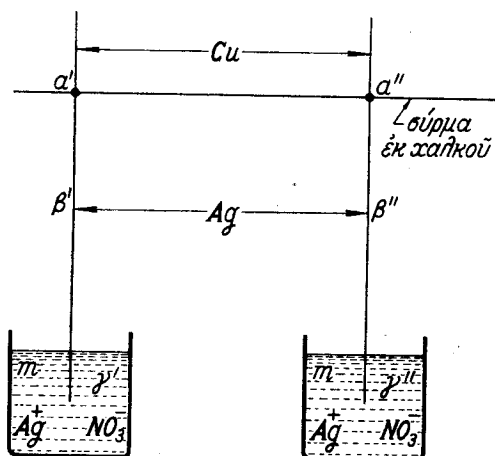
Ἡ τελευταία αὕτη ἐξίσωσις δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ὁ θερμοδυναμικὸς ὁρισμὸς τῆς διαφορᾶς ηλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ δύο φάσεων τῆς αὐτῆς χημικῆς συνθέσεως.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

ὅπου  $z$  ἀριθμὸς φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου ( $-1$ ). Ἐν τούτοις οὐδὲν δύναται  
νὰ προκύψῃ, ὡς πρὸς τὴν διαφορὰν ἠλεκτρικοῦ δυναμικοῦ μεταξὺ τῶν  $\alpha'$  καὶ  
 $\beta'$  ἢ τῶν  $\alpha''$  καὶ  $\beta''$ .

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



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

Συγχορόνως ισχύει ή ανάλογος τής (17) εξίσωσις :

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

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

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

Εάν ώς άνιοντα εις τά διαλύματα είναι τά  $NO_3^-$ , τής αϋτῆς συνθέσεως εις άμφοτέρα, θά ισχύση δι' αϋτά ή εξίσωσις :

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

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

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

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

καθότι οί περιέχοντες τó ηλεκτρικόν δυναμικόν υροι άπαλείφονται. Τó τελευταίον τοϋτο ύποδηλοῖ ότι ή εξίσωσις (21) είναι ανεξάρτητος τής εις τά σημεία α' και α' ύπαρχούσης διαφοράς δυναμικού. Δυναμέθα έπομένως νά όμιλώμεν περι χημικϋ μέν δυναμικϋ προκειμένου περι άλατος, αλλά περι ηλεκτροχημικϋ τοιούτου προκειμένου περι ίόντος.

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

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

όπου τó  $\mu_i^*$  είναι ανεξάρτητον τής ηλεκτρικῆς καταστάσεως τής φάσεως.

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 13.3. Ἴσορροπία μεμβρανῶν διαλυμάτων ἠλεκτρολυτῶν

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Γενικῶς εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας πρέπει νὰ ἰσχύη :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ἀπαλείφοντες τὴν ὠσμωτικὴν πίεσιν  $\Pi$  μεταξὺ τῶν ἐξισώσεων (16) καὶ (17) λαμβάνομεν :

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

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

Εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ διερχόμενα τὴν μεμβράνην

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### § 13.4. Συνθήκαι ἰσορροπίας γαλβανικῶν κυττάρων

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

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

α) Ὅλοι αἱ φάσεις τούτων εἶναι ἠλεκτρικοὶ ἀγωγοί.

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

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

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

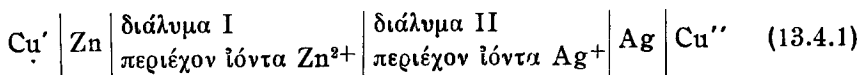
ε) Ἐκάστη τῶν φάσεων περιέχει ἐν τουλάχιστον ἰοντικὸν εἶδος (ἰὸν ἢ ἠλεκτρόνιον), τὸ ὁποῖον δύναται νὰ διέλθῃ διὰ τῆς ἐπιφανείας διαχωρισμοῦ δύο φάσεων καὶ ὡς ἐκ τούτου δύναται νὰ κατανεμηθῇ μεταξὺ αὐτῶν.

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

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

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

Οὕτως ἡ ἀπεικόνισις :



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