

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Εάν εις ηλεκτρολυτικόν διάλυμα εφαρμοσθῆ ἡλεκτρικόν πεδίου, τότε τὰ ἰόντα ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ σταθεροῦ ἡλεκτρικοῦ πεδίου ἐπιταχύνονται. Ταυτοχρόνως τὰ ἰόντα, κατὰ τὴν κίνησιν των διὰ μέσου τοῦ διαλύτου, ὑφίστανται τριβὴν ἥτις, εἰάν δεχθῶμεν ὅτι ὁ νόμος τοῦ STOKES ἰσχύει καὶ διὰ σφαιρᾶς ἀτομικῆς διαμέτρου, εἶναι ἀνάλογος τῆς ταχύτητος u . Συνεπῶς ἡ ἐξίσωσις τῆς κινήσεως εἶναι :

$$m \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) = F - F_s$$

ἔνθα m = ἡ μᾶζα τοῦ ἰόντος, F = ἡ σταθερὰ δύναμις ($F = E q_2$) E = ἔντασις τοῦ πεδίου, καὶ q_2 = τὸ φορτίον) καὶ $F_s = P_f u$ ἔνθα P_f = ἡ σταθερὰ τριβῆς. Τελικῶς ἀποκαθίσταται μόνιμος κατάστασις (steady state) καὶ ἡ ἐπιτάχυνσις μηδενίζεται

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) = 0.$$

Ἦτοι τὰ ἰόντα ἀποκτοῦν ὀριστὴν τιμὴν $u_\infty = \frac{F}{P_f}$

Ἡ κατευθυνομένη κίνησις τῶν ἰόντων, λόγῳ τοῦ πεδίου, ὑπερέχει τῆς χαλδούς κινήσεως BRAUN. Συνεπῶς ἡ καθαρὰ μεταφορά τῶν ἰόντων ὀφείλεται μόνον εἰς τὸ ἐφαρμοζόμενον πεδίου.

Ἐκ τῆς σχέσεως $F = E q_1$ ἔχομεν $F = Z_1 e \cdot E$ ἔνθα $Z_1 =$ τὸ σθένος. ~~Ἐάν τοῦ E ἐκφρασθῆ εἰς volt τότε~~

$$u_\infty = \frac{Z_1 e_0 E}{300 P_f} = \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \left(\frac{\text{ΗΜ-φορτιν} \cdot \text{Volt}}{\text{dym} \cdot \text{cm}} \right) = \frac{\text{ΗΜ-φορτ} \times \text{ΗΜ-ἰσχύς}}{300 \cdot \text{dym} \cdot \text{sec}} = \frac{e_2 g}{300 \cdot \text{dym} \cdot \text{sec}} \cdot \frac{\text{dym}}{300 \cdot \text{dym}}$$

Διὰ τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ ἔντασις τοῦ πεδίου εἶναι $1 \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$ τότε ἡ ἀπόλυτος ἰοντικὴ ἀγωγιμότης ἡ εὐκίνησις (absolute ionic mobility) τῶν ἰόντων εἶναι

$$\mu_i = \frac{u_\infty}{E} = \frac{Z \cdot e_0}{300 P_f} \frac{\text{cm/sec}}{\text{volt/cm}}$$

Ἡ ἀπόλυτος ἰοντικὴ ἀγωγιμότης μ_i εἶναι ἰδιότης χαρακτηριστικῆ τοῦ εἴδους τῶν ἰόντων καὶ ἡ ἀριθμητικὴ τῆς τιμὴ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἐξωτερικῶν συνθηκῶν ὡς π.χ. θερμοκρασίας, πίεσεως, διαλύτου καὶ συγκεντρώσεως. Ἡ σχέσηις μεταξύ τῆς εὐκίνησεως καὶ τῆς ἀπ' εὐθείας μετρομένης ἀγωγιμότητος ἐνός ἡλεκτρολύτου προκύπτει ὡς ἑξῆς:

Θεωρήσωμεν ηλεκτρολύτην διϊστάμενον εις δύο τύπους ιόντων π.χ. v_+ κατιόντων των σθένους Z_+ και v_- ανιόντων σθένους Z_- . Συνεπώς κατά την άρχην της ηλεκτρουδέτεροτης έχομεν $v_+ Z_+ = v_- Z_- = n$.

Έστω ότι διάλυμα ηλεκτρολύτου συγκεντρώσεως $C \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ περιέχεται εις σωλήνα διατομής S και μήκους l , κλειδόμενον εις τὰ δύο άκρα διά δύο ηλεκτροδίων και ότι εφαρμόζεται όμογενές πεδόν δυναμικόν v .

Η έντασις του πεδίου είναι $E = \frac{v}{l} \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$. Έστω ότι υπάρχουν N_+ κατιόντα και N_- ανιόντα κατά CC διαλύματος. Συνεπώς $N_+ v_+ S$ κατιόντα και $N_- v_- S$ ανιόντα διέρχονται διά της διατομής κατ' αντιθέτους διευθύνσεις κατά δευτερόλεπτον. Άρα όλικώς έχομεν :

$$I_{ολ} = e_0 S (N_+ v_+ Z_+ + N_- v_- Z_-)$$

Η σχέση εις αυτή παριστά τό ρεύμα ($\text{amp} = \frac{cb}{\text{sec}}$) τό διερχόμενον διά του ηλεκτρολύτου. Εισάγοντες την άπόλυτον ιοντικήν άγωγιμότητα λαμβάνομεν την σχέσηιν

$$I_{ολ} = e_0 S E (N_+ Z_+ v_+ + N_- Z_- v_-)$$

Έν συνδιασμῷ δέ με τὰς γνωστάς σχέσεις $R = \rho \frac{l}{S}$ και

$$I = \frac{v}{R} = \frac{E l}{R} \text{ προϋπτει}$$

$$R = \frac{l}{e_0 (N_+ Z_+ v_+ + N_- Z_- v_-)} \cdot \frac{1}{S} = \rho \frac{l}{S}$$

Άρα διά την ειδικήν άγωγιμότητα $K = \frac{1}{\rho}$ έχομεν

$$K = e_0 (N_+ Z_+ v_+ + N_- Z_- v_-)$$

Η ειδική άγωγιμότης συνεπώς έξαρτάται έν της συγκεντρώσεως του σθένους και της εύκινησεως των ιόντων.

Υποθέτοντες πλήρη διάστασιν του ηλεκτρολύτου εις ιόντα έχομεν :

$$N_+ = \frac{V_+ C N_L}{1000} \text{ και } N_- = \frac{V_- C N_L}{1000}$$

Έφ' όσον $N_L \cdot e_0 = F$ (σταθερά του FARADAY) προϋπτει :

$$K = \frac{c n F}{1000} (v_+ Z_+ + v_- Z_-)$$

6x1

Ἐάν κλάσμα μόνον τοῦ ἠλεκτρολύτου διζωσταται εἰς ἰόντα τότε ἔχομεν

$$K = \frac{C \cdot n \cdot \alpha \cdot F}{1000} \quad (n_+ + n_-)$$

Θέτοντες κατὰ τὸν Kohlrausch $Fk_i = l_i \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1}$ ἔνθα

l_i = ἰοντική ἀγωγιμότης (ionic mobility) τότε ἡ ἰσοδύναμος ἀγωγιμότης εἶναι:

$$\Lambda = \frac{K \cdot 1000}{cn} \quad \text{καὶ} \quad \Lambda = \alpha (l_+ + l_-)$$

Εἰς μηδενικὴν συγκέντρωσιν (ἄπειρον ἀραιώσιν) ἔχομεν

$$\Lambda_0 = (l_+)_0 + (l_-)_0.$$

Αἱ ἄνωτέρω σχέσεις ἐκφράζουν τὸν νόμον τῆς ἀνεξαρτήτου ὀδούσεως τῶν ἰόντων. Ἐκ τούτων προκύπτει ὅτι μετρήσεις ἀγωγιμότητος δίδουν τὸ ἄθροισμα τῶν ἰοντικῶν ἀγωγιμοτήτων τοῦ ἠλεκτρολύτου καὶ ὄχι τὰς ἐπὶ μέρους τιμὰς τῶν ἰοντικῶν ἀγωγιμοτήτων τῶν κατιόντων καὶ ἀνιόντων.

Κατὰ τὴν ἠλεκτρόλυσιν διαλύματος ἀπλοῦ ἠλεκτρολύτου $(N_+ Z_+ = N_- Z_-)$

ἔχομεν : $I_+ = e_0 S E N_+ Z_+ n_+$ καὶ $I_- = e_0 S E N_- Z_- n_-$

καὶ συνεπῶς τὸ ὀλικὸν ρεῦμα ($\text{amp} = \frac{cb}{\text{sec}}$) εἶναι

$$I_{\text{ολ}} = I_+ + I_- = e_0 S E N_+ Z_+ (n_+ + n_-)$$

Τὸ κλάσμα τοῦ ὀλικοῦ ρεύματος τὸ μεταφερόμενον ὑπὸ τῶν κατιόντων, t_+ , εἶναι :

$$t_+ = \frac{I_+}{I_{\text{ολ}}} = \frac{e_0 S E N_+ Z_+ n_+}{e_0 S E N_+ Z_+ (n_+ + n_-)} = \frac{n_+}{n_+ + n_-}$$

καὶ τὸ κλάσμα τοῦ ρεύματος τὸ μεταφερόμενον ὑπὸ τῶν ἀνιόντων, t_- , εἶναι

$$t_- = \frac{I_-}{I_{\text{ολ}}} = \frac{e_0 S E N_- Z_- n_-}{e_0 S E N_+ Z_+ (n_+ + n_-)} = \frac{n_-}{n_+ + n_-}$$

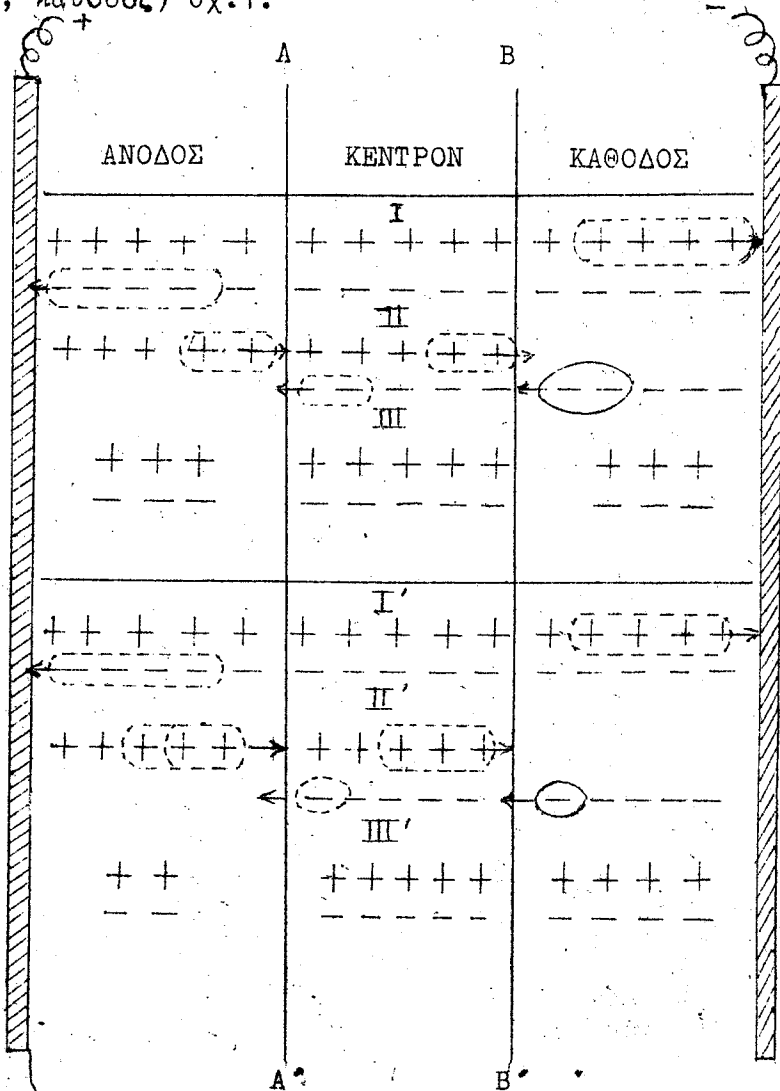
Συνεπῶς $t_+ + t_- = 1$, καλοῦνται δὲ τὰ t_+ καὶ t_- ἀριθμοὶ μεταφορᾶς τοῦ κατιόντος καὶ ἀνιόντος ἀντιστοίχως.

Ἐν τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων προκύπτει ὅτι :

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\kappa_+}{\kappa_-}$$

Οι αριθμοί μεταφορᾶς ἐξαρτῶνται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ἀντιθέτου ἰόντος τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Ἡ διάφορος μεταβολὴ τῶν συγκεντρώσεων εἰς τοὺς περὶ τὰ ἠλεκτρόδια χώρους κατὰ ἠλεκτρόλυσιν διαλυμάτων ὀφείλεται εἰς τὴν διάφορον ταχύτητα τῶν ἰόντων. Θεωρήσωμεν π. χ. τὴν ἠλεκτρόλυσιν ὑδατικοῦ διαλύματος HCl εἰς δοχεῖον χωριζόμενον διὰ διαφράγματος εἰς τρεῖς χώρους (ἄνοδος, κέντρον, καθόδος) σχ.1.



καὶ ἔστω ὅτι ἕκαστος χῶρος περιέχει πέντε ἰσοδύναμα θετικῶν ἰόντων καὶ πέντε ἀρνητικῶν τοιούτων (I). Ἐὰς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ ταχύτης τῶν δύο ἰόντων εἶναι ἡ αὐτή. Ἐάν διὰ τῆς κυπέλης διέλθῃ ποσότης ἡλεκτρισμοῦ $4F$, θὰ ἀποτεθοῦν 4 ἰσοδύναμα θετικῶν ἰόντων εἰς τὴν κάθοδον καὶ 4 ἰσοδύναμα ἀρνητικῶν εἰς τὴν ἀνοδον (II).

Ἄλλ' ἐνῶ εἰς τὰ ἡλεκτρόδια λαμβάνουν χώραν αἱ μεταβολαὶ αὗται ταυτοχρόνως τὰ ἰόντα κινεῖνται διὰ μέσου τοῦ διαλύματος καὶ ἐφ' ὅσον κινεῖνται μὲ τὴν αὐτὴν ταχύτητα μεταφέρουσι φέρει ἕκαστον εἶδος τὸ ἥμισυ τοῦ ρεύματος. Δηλαδή τὰ κατιόντα μεταφέρουν ποσότητα ἡλεκτρικῆς $2F$ ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ καὶ τὰ ἀνιόντα ἕτερα $2F$ ἐξ δεξιῶν πρὸς τὰ ἀριστερά. Συνεπῶς δύο ἰσοδύναμα ἰόντων θὰ κινήθωσιν ἐκ τοῦ χώρου τῆς ἀνόδου πρὸς τὸ κέντρον καὶ ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς ἰσοδυναμῶν ἐκ τοῦ κέντρου πρὸς τὸν χῶρον τῆς καθόδου: Ταυτοχρόνως δύο ἰσοδύναμα ἀρνητικῶν ἰόντων θὰ κινήθωσιν ἐκ τοῦ χώρου τῆς καθόδου πρὸς τὸ κέντρον καὶ ἐπίσης δύο ἰσοδύναμα ἐκ τοῦ κέντρου πρὸς τὴν ἀνοδον. Ἄρα τελικῶς ἔχομεν τὴν ἐξῆς εἰκόνα. III. Ἡ συγκεντρωσις εἰς τὸν κεντρικὸν χῶρον δέν μετεβλήθη διὰ τῆς διόδου τοῦ ρεύματος. Αἱ συγκεντρώσεις εἰς τοὺς χῶρους τῆς ἀνόδου καὶ τῆς καθόδου ἡλαττώθησαν ἀλλὰ ἡ ἐλάττωσις ἦτο ἡ αὐτὴ καὶ διὰ τοὺς δύο χῶρους.

Ἐάν ἡ ταχύτης τοῦ κατιόντος εἶναι διάφορος τῆς ταχύτητος τοῦ ἀνιόντος, π.χ. τρεῖς φορές μεγαλύτερα, διέλθῃ δέ ἡ αὐτὴ ποσότης ἡλεκτρισμοῦ ὡς καὶ προηγουμένως, ἦτοι $4F$, τότε θὰ ἔχωμεν τὰς ἐξῆς μεταβολάς: Ἄνὰ τέσσαρα ἰσοδύναμα ἀνιόντων καὶ κατιόντων θὰ ἀποτεθοῦν εἰς τὰ ἡλεκτρόδια (I'). Ἐφ' ὅσον ἡ ταχύτης τῶν κατιόντων εἶναι τρεῖς φορές μεγαλύτερα θὰ μεταφέρῃ φορτίον τρεῖς φορές περισσότερον ἀπὸ τὰ ἀνιόντα. Συνεπῶς τρεῖς ἰσοδύναμα θετικῶν ἰόντων θὰ κινήθωσιν ἀπὸ τὸν χῶρον τῆς ἀνόδου πρὸς τὸ κέντρον καὶ τρεῖς ἰσοδύναμα ἐκ τοῦ κέντρου πρὸς τὴν κάθοδον. Ταυτοχρόνως ἕν ἰσοδύναμον ἀρνητικῶν ἰόντων θὰ κινήθῃ ἐκ τοῦ χώρου τῆς καθόδου πρὸς τὸ κέντρον καὶ ἕν ἐκ τοῦ κέντρου πρὸς τὴν ἀνοδον (II'). Ἐπομένως ἔχομεν τὴν εἰκόνα (III'). Παρατηροῦμεν δηλαδή ὅτι εἰς τὸν κεντρικὸν χῶρον δέν ἔχομεν μεταβολὴν συγκεντρώσεως. Εἰς τοὺς περὶ τὰ ἡλεκτρόδια χῶρους ἔχομεν ὡς καὶ προηγουμένως μεταβολὴν συγκεντρώσεως ἀλλὰ ἡ μεταβολὴ δέν εἶναι ἡ αὐτὴ καὶ εἰς τοὺς δύο χωροὺς. Ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως εἰς τὴν ἀνοδον εἶναι, τρεῖς φορές μεγαλύτερα τῆς μεταβολῆς εἰς τὴν κάθοδον.

Μὲ ἄλλους λόγους εἰς τὴν περιπτῶσιν ἴσων ταχυτήτων ἡ ἐλάττωσις εἰς τὴν συγκεντρωσιν τῶν κατιόντων λόγω μετα-

φορᾶς ἐν τοῦ χώρου τῆς ἀνόδου εἶναι ἴση μὲ τὴν ἐλάττωσιν εἰς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀνιόντων λόγῳ μεταφορᾶς ἐν τοῦ χώρου τῆς καθόδου.

Ἐάν ἡ σχέσις ταχυτήτων εἶναι $3:1$, $\frac{n_+}{n_-} = \frac{3}{1}$, ἢ

ἐλάττωσις τῆς συγκέντρωσεως τῶν κατιόντων εἰς τὸν χώρον τῆς ἀνόδου, λόγῳ μεταφορᾶς, εἶναι τρεῖς φορές μεγαλύτερα τῆς ἐλάττωσεως τῆς συγκέντρωσεως τῶν ἀνιόντων εἰς τὸν χώρον τῆς καθόδου. Ἦτοι :

Ἐλάττωσις κατιόντων εἰς τὴν ἀνοδὸν εἰς

γραμμοῖσοδύναμα

$$= \frac{n_+}{n_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

Ἐλάττωσις ἀνιόντων εἰς τὴν καθόδον εἰς

γραμμοῖσοδύναμα

Ἡ σχέσις αὕτη ἀποτελεῖ τὸν κανόνα τοῦ HITTORF.

Ἐφ' ὅσον δὲ $t_+ + t_- = 1$ θὰ ἔχωμεν :

Ἐλάττωσις ἀνιόντων εἰς τὴν καθόδον εἰς

γραμμοῖσοδύναμα

$$= \frac{t_+}{1} = t_+$$

ἀποτεθέντα εἰς κουλόμετρον

Ἐλάττωσις ἀνιόντων εἰς τὴν καθόδον εἰς

γραμμοῖσοδύναμα

$$= \frac{t_-}{1} = t_-$$

ἀποτεθέντα εἰς κουλόμετρον

Γενικῶς δι' ἓν ἠλεκτρολύτην MA, ἀποτελούμενον ἐν τῶν ἰόντων M⁺ καὶ A⁻ καὶ μὲ ἀριθμοὺς μεταφορᾶς t₊ καὶ t₋ ἀντιστοιχῶς θὰ ἔχωμεν, κατὰ πῆν διόδον ἑνὸς FARADAY, τὰς κάτωθι μεταβολάς:

<u>Χῶρος ἀνόδου</u>	<u>Μέσος χῶρος</u>	<u>Χῶρος καθόδου</u>
1 γραμμοῖσοδύναμον A ⁻ ἀποτίθεται	t ₊ γραμμοῖσοδύναμα M ⁺ εἰσέρχονται	1 γραμμοῖσοδύναμον M ⁺ ἀποτίθεται
t ₊ γραμμοῖσοδύναμα M ⁺ ἀπομακρύνονται ἐν τῆς ἀνόδου	t ₊ γραμμοῖσοδύναμα M ⁺ ἀπομακρύνονται	t ₋ γραμμοῖσοδύναμα A ⁻ ἀπομακρύνονται ἐν τῆς καθόδου.
t ₋ γραμμοῖσοδύναμα A ⁻ εἰσέρχονται εἰς τὴν ἀνοδὸν	t ₋ γραμμοῖσοδύναμα A ⁻ εἰσέρχονται	t ₊ γραμμοῖσοδύναμα M ⁺ εἰσέρχονται εἰς τὴν καθόδον.
	t ₋ γραμμοῖσοδύναμα A ⁻ ἀπομακρύνονται	

Αποτέλεσμα

Απώλεια $1-t_+ = t_+$

γραμμοϊσοδύναμων A^-

Απώλεια t_+ γραμμοϊσοδυνάμων M^+

ήτοι καθαρά απώλεια t_+ γραμμοϊσοδυνάμων MA

καμμία αλλαγή

Απώλεια $1-t_+ = t_-$ γραμμοϊσοδυνάμων M^+

Απώλεια t_- γραμμοϊσοδυνάμων A^-

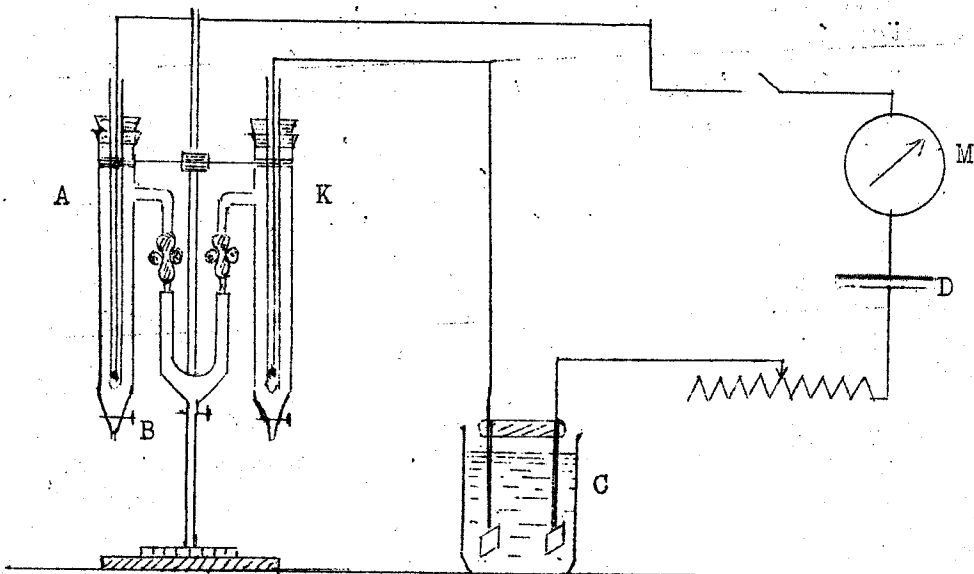
ήτοι καθαρά απώλεια t_- γραμμοϊσοδυνάμων.

Άρα Ελάττωσις συγκεντρώσεως χώρου άνοδου $= \frac{t_+}{t_-} = \frac{n_+}{n_-}$

Ελάττωσις συγκεντρώσεως χώρου καθόδου $= \frac{t_-}{t_+} = \frac{n_-}{n_+}$

Εάν ή ήλεκτρολυτική κυψέλη κατασκευασθῆ ὥστε νά μή ὑπάρχη διάχυσις μεταξύ άνοδου καὶ καθόδου, τότε αἱ μεταβολαὶ τῶν συγκεντρώσεων τοῦ ήλεκτρολύτου εἰς τοὺς περὶ τὰ ήλεκτρόδια χώρους δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν διά τόν προσδιορισμόν τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς.

(Μέθοδος HITTORF). Τό σχ. 2 παριστᾷ συσκευήν προσδιορισμοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς κατὰ τήν μέθοδον HITTORF.



Ἡ συσκευή συνίσταται ἐκ τῶν τριῶν χώρων (άνοδος A, κέντρον B, κάθοδος K) καὶ τίθεται ἐν σειρᾷ μέ κουλόμετρον (C)

πρός μέτρησιν τῆς ποσότητος τοῦ ἠλεκτρισμοῦ. Ἀμφότερα συνδέονται μέ τήν συνεχή πηγὴν D διὰ μέσου μεταβλητῆς ἀντιστάσεως R καὶ μιλιαμπερομέτρου M διὰ τὴν ρυθμισὶν τῆς πυκνότητος τοῦ ρεύματος εἰς δεδομένην τιμὴν. Ἡ συσκευὴ πληροῦται διὰ τοῦ ἠλεκτρολύτου, κλείεται τὸ κύκλωμα καὶ ἠλεκτρολύεται τὸ διάλυμα ἐπ' ἀριετόν ὥστε νὰ ἔχωμεν ἐμφανῆ μεταβολὴν συγκεντρώσεως περὶ τὰ ἠλεκτροδία. Ἐν τῆς μεταβολῆς τῶν συγκεντρώσεων εἰς τοὺς δύο χώρους καὶ ἐκ τῆς αὐξήσεως τῆς μάζης τῆς καθόδου τοῦ κουλομέτρου εὐρίσκουμεν τοὺς ἀριθμούς μεταφορᾶς. Ἡ μέθοδος μολονδεῖ ἀπλῆ δὲν εἶναι κατάλληλος διὰ μετρήσεις μικρῶν μεταβολῶν τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς μέ τὴν συκέντρωσιν. Πλέον ἀκριβῆς εἶναι ἡ μέθοδος τῆς κινουμένης ὀριανῆς διαχωριστικῆς ἐπιφανείας ἣτις βασίζεται εἰς τὴν μέτρησιν τῶν ἰοντικῶν ταχυτήτων ἢ εὐκίνησι-
 ῶν διὰ παρατηρήσεως τῆς μετακινήσεως τῆς διαχωριστικῆς ἐπιφανείας μεταξύ δύο διαφόρων ἠλεκτρολυτῶν κατὰ τὴν ὁδοδὸν τοῦ ρεύματος. Ἐφ' ὅσον ἔχομεν :

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{καὶ} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

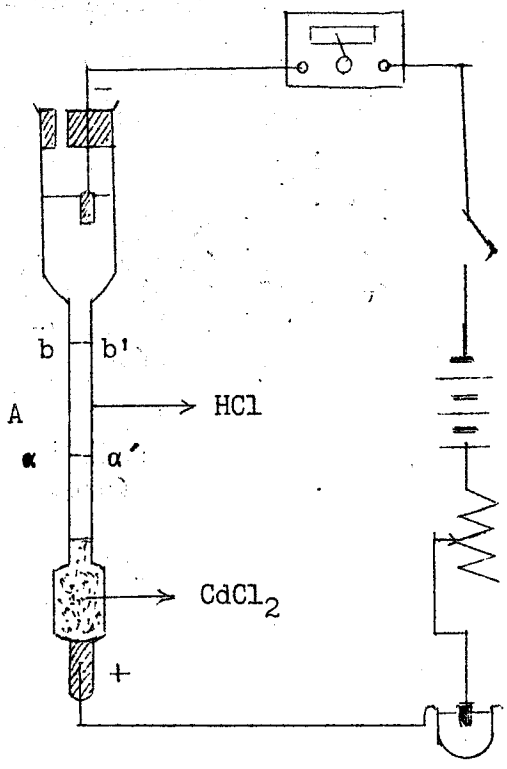
αἱ σχέσεις αὗται δύναται νὰ ἐφαρμοσθοῦν εἰς τὴν μέθοδον ταύτην προσδιορισμοῦ τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς. Μία συσκευὴ προσδιορισμοῦ τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς βασιζομένης ἐπὶ τῆς μετακινήσεως τῆς ὀριανῆς διαχωριστικῆς στιβάδος παρίσταται εἰς τὸ σχ. 3. Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ κυψέλη συνίσταται ἐκ τοῦ καθε-
 του δοχείου A ὅπερ πληροῦται διὰ δύο ὑγρῶν κατὰ τρόπον ὥστε νὰ ὑπάρχη μεταξύ των σαφῆς διαχωριστικὴ ἐπιφάνεια. Τὸ πυκνότερον τίθεται εἰς τὸν πυθμένα π.χ. CdCl_2 καὶ τὸ ἀραιότερον π.χ. HCl τίθεται ἐπ' αὐτοῦ.

Ἡ κάθοδος ἀποτελεῖται ἐκ σύρματος Pt, ἡ δὲ ἄνοδος ἐκ ράβδου Cd. Κλείοντες τὸ κύκλωμα ἔχομεν διάλυσιν Cd εἰς τὴν ἄνοδον καὶ ἐκλύσιν ὑδρογόνου εἰς τὴν κάθοδον,

Ἐφ' ὅσον οἱ δύο ἠλεκτρολύται ἔχουν κοινὸν ἀνιόν ἔ-
 πεται ὅτι μετακινήσεις τῆς στιβάδος μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτρο-
 λυτῶν CdCl_2 καὶ HCl θὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν σχετικῶν ταχυ-
 τήτων ὁδεύσεως τῶν κατιόντων.

Διὰ μετρήσεως τῆς μετατοπίσεως τῆς στιβάδος διὰ
 δεδομένην ποσότητα ἠλεκτρισμοῦ ἣτις διῆλθεν διὰ τοῦ δια-
 λύματος δυνάμεθα νὰ εὐρωμεν τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς τοῦ H.

Ἐστὼ ὅτι διῆλθεν Q FARADAYS καὶ ὅτι ἡ στιβάς αα' μετακινήθη εἰς bb'. Ἐστὼ δὲ ὅτι ὁ ὄγκος αα' bb' εἶναι Vcc.



Εάν C είναι η στιγμάντρωσις του HCl εις γραμμοϊσοδύναμα κατά λίτρον τότε ο αριθμός τῶν μεταφερθέντων πρὸς τὴν κάθοδον ἰσοδυνάμων H

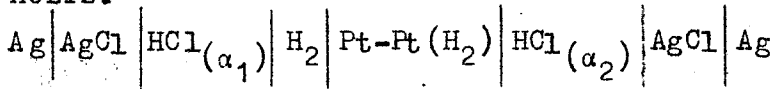
εἶναι $\frac{V \cdot C}{1000}$. Καὶ διὰ Q FARADAYS ἔχομεν $t_+ = \frac{V \cdot C}{1000Q}$

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς μετακινήσεως τῆς στιβάδος ὑπάρχουν διάφοροι μέθοδοι, π.χ. τὸ ἐν ἴσῳ εἶναι κεχρωσμένον, ὁ δευτεῖος διαθλάσεως μεταβάλλεται ἀποτόμως εἰς τὴν στιβάδα κλπ.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἀπαιτεῖ ἀρκετὴν πεῖραν καὶ εἶναι ἀπαραίτητον νὰ γίνωνται ὀρισμένα διορθώσεις ὡς πρὸς τὴν μεταβολὴν τοῦ ὄγκου λόγω ἀποθέσεως ἢ διαλύσεως εἰς τὰ ἠλεκτρόδια.

Ἡ τρίτη μέθοδος προσδιορισμοῦ τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς βασίζεται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως γαλβανικῶν στοιχείων ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως μετὰ μεταφορᾶν καὶ ἄνευ μεταφορᾶς.

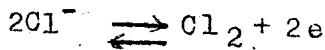
Θεωρήσωμεν γαλβανικὸν στοιχεῖον ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως ἄνευ μεταφορᾶς, τὸ καλούμενον διπλοῦν στοιχεῖον HELMHOLTZ.



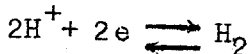
ἔνθα $\alpha_1, \alpha_2 = \alpha_i$ μέσαι ἐνεργότητες τῶν ἰόντων τοῦ ἠλεκτρολύτου.

Τὸ διπλοῦν στοιχεῖον HELMHOLTZ συνίσταται ἐκ δύο ὁμοῶν στοιχείων, συνδεδεμένων ἀντιθέτως καὶ ἡ ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις τοῦ στοιχείου θὰ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν ἐνεργοτήτων α_1, α_2 .

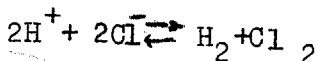
Τὸ ἠλεκτρόδιον $Ag | AgCl | HCl$ εἶναι ἀντιστρεπτόν ὡς πρὸς τὰ ἀνιόντια καὶ ἡ ἀντίδρασις τοῦ ἠλεκτρολύτου εἶναι :



Τό ηλεκτροδίου. H / H₂ είναι αντίστροπτον ως προς τά κατιόν-
τα και ή αντίδρασις τούτου είναι



Ο συνδυασμός τών δύο τούτων αντιδράσεων τών ηλεκτρο-
δίων δίδει :



ήτοι ή αντίδρασις παριστᾷ τόν σχηματισμόν Ιόντων τοῦ ὑδρο-
χλωρίου ἐκ τών στοιχείων του.

Τό δυναμικόν τοῦ ήμιστοιχείου Ag | AgCl | HCl είναι

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Cl^-}$$

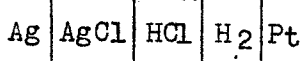
ἔνθα α_{Cl^-} είναι ή ἐνεργότης τών Ιόντων χλωρίου εἰς τόν ήλεκ-
τρολύτην.

Τό δυναμικόν τοῦ ήμιστοιχείου Pt | H₂ | HCl

$$\text{είναι } E_2 = \frac{RT}{F} \ln \alpha_{H^+}$$

ἔνθα α_{H^+} = ή ἐνεργότης τών H⁺ εἰς τόν ήλεκτρολύτην.

*Αρα τό δυναμικόν τοῦ στοιχείου



$$\text{είναι } E = E_1 - E_2 = E_0 - \frac{RT}{F} \ln (\alpha_{H^+} \times \alpha_{Cl^-})$$

$$= E_0 - \frac{2RT}{F} \ln \alpha_{HCl}$$

Κατά ταῦτα ή ήλεκτρεγερτική δύναμις τοῦ διπλοῦ στοιχείου
HELMHOLTZ είναι

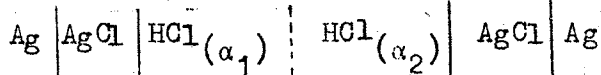
$$E_h = E_0 - \frac{2RT}{F} \ln \alpha_1 - (E_0 - \frac{2RT}{F} \ln \alpha_2)$$

$$= \frac{2RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

26x1

καὶ συνεπῶς ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τῆς ἐνεργότητος τῶν ἠλεκτρολυτῶν.

Ἐάν τὰ ἠλεκτροδία ὑδρογόνου ἀφαιρεθοῦν ἀπὸ τὸ διπλοῦν στοιχεῖον HELMHOLTZ ἔχομεν τὸ ἑξῆς στοιχεῖον.



Εἰς τὸ στοιχεῖον τοῦτο ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις ἐξαρτᾶται ὄχι μόνον ἐκ τῶν ἐνεργοτήτων τῶν δύο ἠλεκτρολυτῶν ἀλλὰ καὶ ἐκ τῆς διαφορᾶς δυναμικοῦ εἰς τὴν μεσεπιφάνειαν τῶν δύο διαλυμάτων (δυναμικὸν διαχύσεως). Ἐάν $\alpha_1 > \alpha_2$ τότε τὸ ἄρισπερόν ἠλεκτροδίων $\text{Ag} \left| \text{AgCl} \right.$ ἔχει ἀρνητικώτερον δυναμικὸν καὶ ἀποτελεῖ τὴν ἀνοδον.

Κατὰ τὴν ὁδὸν διὰ τοῦ στοιχείου ποσότητος ἠλεκτρισμοῦ $1F$, 1 γραμμοῖσοδύναμον Cl^- ἀποφορτίζεται εἰς τὴν ἀνοδον t_- γραμμοῖδοντα Cl^- μεταφέρονται ἐκ τοῦ χώρου τῆς καθόδου πρὸς τὴν ἀνοδον καὶ t_+ γραμμοῖδοντα H^+ μεταφέρονται ἐκ τῆς ἀνόδου εἰς τὸν χώρον τῆς καθόδου.

Συνεπῶς εἰς τὸν ἀνοδικὸν χώρον ἔχομεν ἐλάττωσιν t_+ γραμμοῖδοντων HCl , καὶ εἰς τὸν καθοδικὸν χώρον αὔξησιν t_+ γραμμοῖδοντων HCl . Ἦτοι ἐνῶ εἰς τὸ διπλοῦν στοιχεῖον HELMHOLTZ ἔχομεν κατὰ τὴν ὁδὸν $1F$ ἀπομάκρυνσιν ἢ σχηματισμὸν 1 γραμμομορίου HCl , εἰς τὸ προηγούμενον στοιχεῖον ἔχομεν μεταφορὰν μόνον t_+ γραμμομορίων HCl κατὰ FARADAY.

Συνεπῶς ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις τοῦτου εἶναι

$$E = \frac{2t_+RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη εἶναι γενική διὰ γαλβανικά στοιχεῖα ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως μὲ μεταφορὰν καὶ ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς ὅστις ἐμφανίζεται εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην εἶναι τοῦ ἰόντος τοῦ μὴ εὐρισκομένου εἰς ἀντιστρεπτήν ἰσορροπίαν μὲ τὸ ἠλεκτροδίων. Συνεπῶς δύναται ἢ ὡς ἄνω ἐξίσωσις νὰ γραφῆ

$$E = \frac{2t_+RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Ἐνθα t_+ εἶναι ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος πρὸς τὸ ὁποῖον τὸ ἠλεκτροδίων δέν εἶναι ἀντιστρεπτόν. Πρέπει νὰ σημειωθῆ ὅτι τοῦτο ἰσχύει ἐφ' ὅσον αἱ διαφοραὶ α_1 - α_2 εἶναι μικραὶ καθ' ὅσον οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς ἐξαρτῶνται ἐκ τῆς συγ-

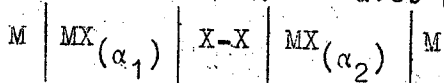
κεντρώσεως. Καλύτερον θά ἡδύνατο ἢ ὡς ἄνω ἐξέλωσις νά γραφῆ :

$$E = \frac{2RT}{F} \int_{\alpha_2}^{\alpha_1} t_+ \, d \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Κατά ταῦτα διά τόν προσδιορισμόν τοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς τοῦ ἀνιδόντος ἀπαιτοῦνται στοιχεῖα ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως ἀντιστρεπτῶν ὡς πρὸς τὰ κατιόντα ἤτοι :

$$E_{\kappa} = \frac{2t_+ - RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

τὸ ἀντίστοιχον γαλβανικόν στοιχεῖον ἄνευ μεταφορᾶς εἶναι



καὶ ἡ ἠλεκτρογενετική δύναμις τοῦ στοιχείου τούτου εἶναι :

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Ἐκ τῶν προηγουμένων ἐξισώσεων παρατηροῦμεν ὅτι αἱ ἠλεκτρογενετικαὶ δυνάμεις γαλβανικῶν στοιχείων ἐκ διαφορᾶς συγκεντρώσεως μὲ μεταφορὰν ὡς πρὸς τὰς ἀντιστοίχους τοιαύτας στοιχείων ἄνευ μεταφορᾶς διαφέρουν κατὰ τὸν παράγοντα t_+ ἢ t_- . Ἄρα ὁ λόγος τούτων δίδει τὸν ἀριθμὸν μεταφορᾶς τοῦ ἰόντος τὸ ὁποῖον δέν εἶναι ἀντιστρεπτὸν ὡς πρὸς τὸ ἠλεκτροδίων τοῦ στοιχείου μὲ μεταφορὰν.

Οἱ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς μεταβάλλονται μετὰ τῆς συγκεντρώσεως καὶ ὡς ἐκ τούτου θά πρέπει πάντοτε νά γίνωνται σχετικαὶ διορθώσεις.

Οἱ προσδιοριζόμενοι ἀριθμοὶ μεταφορᾶς παροσιάζουν ἓν μικρότερον ἢ μεγαλύτερον σφᾶσμα ὅπερ προκαλεῖται ἐκ τῆς ἐφυδατώσεως τῶν ἰόντων. Τὰ κινούμενα ἰόντα φέρουν μαζὺ τῶν μόρια ὕδατος τὸ ὁποῖον συμβάλλει εἰς τὴν μεταβολὴν τῶν συγκεντρώσεων εἰς τοὺς περὶ τὰ ἠλεκτροδία χώρους. Οἱ διορθωμένοι ἀριθμοὶ μεταφορᾶς ὀνομάζονται πραγματικοὶ ἀριθμοὶ μεταφορᾶς $(t_+)_w$, $(t_-)_w$ καὶ θύναται νά ὑπολογισθοῦν ὅταν

είναι γνωστός ο αριθμός τῶν μεταφερομένων μορίων ὕδατος.

Ἐάν K εἶναι ὁ ἀριθμός τῶν μορίων τοῦ ὕδατος τῶν συνδεδεμένων μέ 1 κατιόν καὶ A ὁ ἀριθμός τῶν μορίων ὕδατος τῶν συνδεδεμένων μέ 1 Ἄνιον τότε, ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι διέρχεται ποσότης ἡλεκτρισμοῦ $1F$, θά ἔχωμεν μεταφορὰν $K(t_+)_{\text{W}}$ καὶ $A(t_-)_{\text{W}}$ μορίων ὕδατος πρὸς τὴν κάθοδον καὶ ἀνοδον.

Ἡ μεταβολὴ τῶν μορίων ὕδατος εἰς τὸν καθοδικὸν χῶρον θά εἶναι :

$$\chi_K = K(t_+)_{\text{W}} - A(t_-)_{\text{W}}$$

καὶ ἡ μεταβολὴ τῶν μορίων ὕδατος εἰς τὸν ἀνοδικὸν χῶρον.

$$\chi_A = A(t_-)_{\text{W}} - K(t_+)_{\text{W}}$$

θά εἶναι δὲ $\chi_A + \chi_K = 0$ διότι ἡ αὔξησης τοῦ ὕδατος εἰς τὸ ἓν ἡλεκτροδίου ἀντισταθμίζεται ἀπὸ τὴν ἐλάττωσιν εἰς τὸ ἕτερον.

Ἡ τιμὴ χ δύναται πειραματικῶς νὰ προσδιορισθῇ ἐάν εἰς τὸν ἡλεκτρολύτην προστεθῇ ποσότης μὴ ἡλεκτρολύτου (π.χ. ζάχαρις, οὐρία) καὶ ἡτις προσδιορίζεται πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἡλεκτρόλυσιν. Ἐάν τὸ κατιὸν μεταφέρει περισσότερον ὕδωρ ἀπὸ τὸ ἄνιον τότε ὁ καθοδικὸς χῶρος ἀραιοῦται περισσότερον καὶ ἡ ἐλάττωσις τῆς συγκεντρώσεως ἐξ ἧς ὑπολογίζεται ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς φαίνεται μεγαλυτέρα.

Μεταξὺ τῶν δύο ἀριθμῶν μεταφορᾶς ὑπάρχει ἡ σχέση

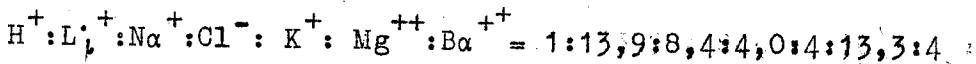
$$t_-(t_-)_{\text{W}} = \frac{n_{e1}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \chi_K$$

ἐνθα n_{e1} = ὁ ἀριθμὸς τῶν γραμμοϊσοδυνάμων τοῦ ἡλεκτρολύτου ὅστις ἀντιστοιχεῖ εἰς $n_{\text{H}_2\text{O}}$ γραμμομόρια πρὸ τῆς ἡλεκτρολύσεως. Δηλαδή, ἐφ' ὅσον ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως εἰς τοὺς περὶ τὰ ἡλεκτροδία χῶρους δέν προέρχεται μόνον ἀπὸ τὴν μεταφορὰν τῶν ἰόντων ἀλλὰ καὶ ἀπὸ μεταφορὰν ὕδατος ἔπεται, ὅτι πρὸς μέτρησιν τοῦ πραγματικοῦ ἀριθμοῦ μεταφορᾶς πρέπει νὰ ἀφαιρέσωμεν τὴν διαφορὰν συγκεντρώσεως τὴν προκαλουμένην ἀπὸ μεταφορὰν ὕδατος. Τοῦτο ἀκριβῶς γίνεται διὰ προσθήκης τοῦ μὴ ἡλεκτρολύτου (δείκτης). Ἐπειδὴ ὁ μὴ ἡλεκτρολύτης δέν ὀδεύει λόγῳ τοῦ πεδίου ἐπεται ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ μὴ ἡλεκτρολύτου εἰς τοὺς περὶ τὰ ἡλεκτροδία χῶρος θά ὀφείλεται εἰς τὴν μεταφορὰν ὕδατος λόγῳ ἐφύδατωσης. Ὁ κατωτέρω πίναξ δίδει τὰς σχετικὰς τιμὰς ἀριθμῶν μεταφορᾶς διὰ μερικῶν ἡλεκτρολύτων, συγκεντρώσεως $\approx 1,3 \text{ N}$ εἰς θερμοκρασίαν 25°C .

Ηλεκτρολύτης	HCl	KCl	NaCl
t_+	0,82	0,482	0,366
$(t_+)_w$	0,844	0,495	0,383
χ_K	0,24	0,60	0,76

Εν τούτων πίνυκος προκύπτει ότι η έφουδάτωσις αυξάνει κατά την σειράν $H < K < Na$

Κατά τους WASHBURN κλπ. εύρέθησαν αι έξης προσεγγιστιναί σχέσεις έφουδατώσεως τών ίδοντων.



621
 Η μεταβολή τών αριθμών μεταφοράς μετά τής συγκεντρώσεως δέν είναι μεγάλη. Γενικώς εάν οι αριθμοί μεταφοράς είναι μεγάλοι εις άραιά διαλύματα αυξάνονται περαιτέρω εις πυκνότερα διαλύματα και αντίστροφως. Έν τούτοις υπάρχουν πολλά έξαιρέσεις. Οι αριθμοί μεταφοράς τών ίδοντων υδατικων διαλυμάτων κείνται περί τό 0,5 και μόνον δια τά όξέα και βάσεις έχομεν μεγάλας τιμάς, λόγω του ειδικου μηχανισμού μεταφοράς τών υδρογονιδόντων και υδροξυλιδόντων. Δι' αύξήσεως τής θερμοκρασίας όλαι αι τιμαί τών αριθμών μεταφοράς τείνουν πρός 0,5. Είς ώρισμένα συστήματα παρατηρείται σοβαρά έξάρτησις τών τιμών τών αριθμών μεταφοράς έν τής συγκεντρώσεως. Τοϋτο δεικνύει τόν σχηματισμόν συμπλοκων εις τόν ήλεκτρολύτην. Είς στερεούς ήλεκτρολύτας είναι δυνατόν έν ιοντικόν είδος (κατιόν ή άνιόν) να μεταφέρη όλον τό φορτίον. Είς τήν περίπτωσιν ταύτην ό αριθμός μεταφοράς του ίδοντος είναι 1. Τοϋτο έξηγεΐται έν του ότι (ώς συμβαίνει π.χ. εις κρυστάλλους Ag_2S , AgJ ,) τά μικρά ίδοντα του μετάλλου είναι τσόν εύκίνητα, άκίνη και εις συνήθη θερμοκρασίαν, εν σχέσει πρός τά άνιόντα ώστε ταϋτα εύρσκονται εις πλήρη άτακτον κίνησιν ένω τά άνιόντα παραμένουν καθηλωμένα εις τό πλέγμα. Τοϋτο δύναται να θεωρηθῆ ως "τῆξις" του κατιοντικου πλέγματος έντός του όλου πλέγματος και τά εύκίνητα κατιόντα μεταφέρουν όλον τό φορτίον. Τό αντίθετον φαινόμενον λαμβάνει χώραν όταν ό ήλεκτρολύτης συνίσταται έν μεγάλων κατιόντων και μικρών άνιόντων π.χ. $PbCl_2$, $PbBr_2$, $BaCl_2$ κλπ. Είς τήν περίπτωσιν αύτην ό αριθμός μεταφοράς του άνιόντος είναι 1.

Εἰς τῶν ὀριακῶν τούτων περιπτώσεων ἔχομεν καὶ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν εἰς ὠρισμένην θερμοκρασίαν τὰ δύο εἶδη ἰόντων ἐμφανίζουσι τὴν αὐτὴν εὐκίνησιν π.χ. εἰς τὸ NaCl , KCl , PbJ_2 κλπ. ἐνῶ εἰς χαμηλότεραν θερμοκρασίαν κινεῖται μόνον τὸ ἓν εἶδος ἰόντος. Ἡ τιμὴ 1 διὰ τοὺς ἀριθμοὺς μεταφορᾶς εἰς τετηγμένα ἅλατα δὲν ἀποτελεῖ ἀναγκαστικῶς ἀπόδειξιν ὅτι ἡ ἀγωγιμότης τοῦ τήγματος εἶναι ἀποκλειστικῶς ἠλεκτρολυτικῆ. Οὕτω εἰς τὸν $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ἔχομεν ἀριθμὸν μεταφορᾶς τοῦ κατιόντος $t_+ = 1$, ἀλλὰ ἐξ ἄλλων πειραμάτων (ὡς π.χ. διάχυσις ξένων ἰόντων εἰς τοῦτον) δεικνύεται ὅτι τὰ Ag^+ συνεισφέρουσι ἐλάχιστα εἰς τὴν ἀγωγιμότητα καὶ ἡ μεγάλη ἀγωγιμότης τοῦ $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς ἠλεκτρονικὴν ἀγωγιμότητα. Τὸ ὅτι οἱ νόμοι τοῦ FARADAY ἐφαρμόζονται εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὁφείλεται εἰς δευτερευούσας διαχύσεις αἱ ὁποῖαι λαμβάνουσι χώραν μετὰ τὴν αὐτὴν περίπου ταχύτητα ὡς ἠλεκτρολυτικῆ μεταφορᾶ.

Ἐξ ἄλλου εἰς μεταλλικὰ κράματα ἐν στερεᾷ κατάστασει καὶ καλύτερον ἐν ὑγρῷ, εἶναι δυνατόν νὰ ἐμφανισθῇ καὶ ἠλεκτρολυτικὴ ἀγωγιμότης ὡς π.χ. εἰς ἀμάλγαμα νατρίου, μετὰ ἀριθμοὺς μεταφορᾶς τάξεως μεγέθους 10^{-6} .

Εἰς τὰς περιπτώσεις καθ' ἃς ἔχομεν περισσότερα τῶν δύο εἰδῶν ἰόντα ὡς π.χ. διάλυμα θειϊκοῦ ὀξέος ὅπερ περιέχει H^+ , SO_4^- , HSO_4^- , ἢ μίγμα δύο ἀπλῶν ἁλάτων, ἕκαστον ἰόν θά λαβῆ μέρος εἰς τὴν μεταφορὰν τοῦ ρεύματος. Ἡ ποσότης ἠλεκτρισμοῦ $I_1 \left(\frac{cb}{sec} \right)$ ἢ μεταφερομένη ὑπὸ ἐκάστου εἴδους ἰόντος θά εἶναι ἀνάλογος τῆς ἰσοδυναμίου συγκεντρώσεως C_1 τοῦ ἰόντος τούτου καὶ τῆς εὐκίνησός αὐτοῦ

$$\text{ἦτοι } I_1 = K (C_1 u_1)$$

Ἡ ὀλικὴ ποσότης ἠλεκτρισμοῦ $I_{ολ}$ ἢ μεταφερομένη ὑφ' ὀλῶν τῶν ἰόντων θά εἶναι ἀνάλογος τοῦ ἀθροίσματος τῶν ἐπιμέρους ὄρων C_i δι' ὅλα τὰ ἰόντα, θετικὰ ἢ ἀρνητικὰ ἦτοι :

$$I_{ολ} = K(C_1 u_1 + C_2 u_2 + C_3 u_3 + \dots) = K \sum C_i$$

ἄρα ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς t_+ ἑνὸς ἰόντος θά εἶναι :

$$t_+ = \frac{1}{I_{ολ}} \frac{I_1}{C_1 u_1} = \frac{C_1 u_1}{\sum C_i}$$

$$\text{καί} \quad t = \frac{I^2}{I_{ολ}} = \frac{C_2 n_2}{C_1 n_1 + C_2 n_2 + C_3 n_3} = \frac{C_2 n_2}{\sum C_i n_i}$$

Ἐφ' ὅσον C_i γενικῶς παριστᾷ τὴν ποσότητα τοῦ ἠλεκτρισμοῦ τὴν μεταφερομένην ὑπὸ ἐκάστου ἰόντος ἔπεται ὅτι ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς ἐκάστου ἰόντος εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰσοδυνάμων τοῦ ἰόντος τούτου, τῶν ἀπομακρυνομένων ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου χώρου διηρημένου διὰ τοῦ ὀλιγοῦ ἀριθμοῦ τῶν ἰσοδυνάμων τοῦ μετάλλου τῶν ἀποτιθεμένων εἰς τὸ κουλόμετρον. Κατὰ ταῦτα εἰς μίγματα ἠλεκτρολύτων ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς ἐνὸς ἰόντος (π.χ. κατιόντων) δύναται νὰ καταστῇ μηδέν ἐφ' ὅσον τὸ ἕτερον συνυπάρχον κατιόν μεταφέρει τὸ ὅλον ρεῦμα. Ἐάν δηλαδὴ ἔχωμεν διάλυμα CuSO_4 καὶ H_2SO_4 εἰς ὕδωρ ὁ ἀριθμὸς μεταφορᾶς τοῦ Cu^{++} ἐλάττωται πρακτικῶς εἰς τὸ μηδέν καθ' ὅσον τὴν μεταφορὰν διεξάγουν μόνον τὰ H^+ . Ἡ κίνησης τῶν Cu^{++} γίνεται ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει μόνον διὰ διαχυσεως. Πρακτικῶς ἡ προσθήκη περισσεύας ἐκ τοῦ ἐνὸς ἠλεκτρολύτου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς τοῦ ἑτέρου ἠλεκτρολύτου. Ἐφαρμογὴν τούτου ἔχομεν εἰς τὴν πολαρογραφίαν, καθ' ἣν ὁ προστιθέμενος ἀδιάφορος ἠλεκτρολύτης μεταφέρει ὅλον τὸ ρεῦμα ὥστε ἡ κίνησης τῶν ἀναγομένων ἰόντων πρὸς τὰ ἠλεκτρόδια νὰ γίνεται μόνον διὰ διαχυσεως.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Πλύνεται καλῶς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ ἀλιοβλησ τὸ ἠλεκτρόδιον χαλκοῦ τοῦ κουλομέτρου, στεγνώνεται καὶ κατόπιν ζυγίζεται μέχρι σταθεροῦ βάρους με ἀκρίβειαν δεκάκις χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου.

Συναρμολογεῖται ἡ συσκευή HITTORF, με ἀνοικτὸν τὸν φιακίδιπην, ὥστε νὰ μὴ διαρρέεται ὑπὸ ρεύματος. Πληροῦται τὸ κουλόμετρον με διάλυμα CuSO_4 . Κατόπιν πληροῦται ἡ συσκευή 1) διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὅποισιν θὰ χρησιμοποιθοῦν ἠλεκτρόδια Ag διὰ διαλύματος $\text{N}/20\text{AgNO}_3$, 2) διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὅποισιν θὰ χρησιμοποιηθοῦν ἠλεκτρόδια Cu διὰ διαλύματος $\text{N}/10\text{CuSO}_4$ καὶ 3) διὰ διαλύματος $\text{N}/10 \text{KCl}$ καὶ κενωροεσμένου διαλύματος CuSO_4 διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὅποισιν θὰ χρησιμοποιηθῇ εἰς τὴν ἀνοδὸν ἠλεκτροδίων ἀμαλγάματος Cd καὶ εἰς τὴν κάθοδον ἠλεκτροδίων Cu .

Διὰ τὴν περίπτωσιν 3 ἡ πλήρωσις τῆς συσκευῆς γίνεται ὡς ἐξῆς : εἰς τὸ διαμέρισμα τῆς καθόδου, εἰς τὸ ὁποῖον θὰ

ηχηράται η δυνάμειν με διάλυμα N/10 KCl. Οι δύο διαφρίξεις της καθόδου εις λύματα θα κρεμασθή. Οι εφόδετοι βιβλιώτη ηηίσαν διάλυμα καυσού, όπως αδειάσει 308. Εξοπλισμού έχουσι. Η ρυθμίσι των καθόδων διαστάσεων δια βραδείας ξίρσις ελέγεται το ηλεκτρόδιον Cu προστίθεται ποσότης κενωρε-
οποθετήθη το ηλεκτρόδιον Cu προστίθεται ποσότης κενωρε-
αμένου διαλύματος $CuSO_4$, τεταύτη ώστε να καλύπη τελείως Cu

το ηλεκτρόδιον του Cu. Άνωθεν τούτου προστίθεται μετά προσοχής διά σιφωνίου διάλυμα N/10 KCl, εις τρόπον ώστε τούτο να αποτελέση χωριστήν στιβάδα. Μετά ταύτα πληρούται και η υπόλοιπος συσκευή διά διαλύματος N/10 KCl.

Κατά την πλήρωσιν της συσκευής απαιτείται προσοχή, ούτως ώστε να μη παραμείνουν φυσαλίδες και παρεμποδίσουν την επαφήν του διαλύματος μεταξύ των διαμερισμάτων.

Μετά την πλήρωσιν της συσκευής κλείεται τό κύκλωμα, αφού προηγουμένως ελεγχθῆ ἡ συνδεσμολογία, και σημειούται ακριβῶς ὁ χρόνος ἐνάρξεως. Ἡ διάρκεια τοῦ πειράματος εἶναι δύο ὥρες.

Παρακολουθεῖται συνεχῶς τό ἀμπερόμετρον και κρατεῖται σταθερά ἡ ἀρχικὴ ἐνδειξις καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος, τῆ βοηθεῖα τῆς ρυθμιστικῆς ἀντιστάσεως. Τό ἀπαιτούμενον ρεύμα εἶναι 0,01-0,02 A. Μόνον ἡ σταθερά τιμὴ τοῦ ρεύματος και ὁ ἀκριβῆς χρόνος ἐπιτρέπουν τὸν ἔλεγχον τῶν ἀποτελεσμάτων.

Εἰς τό τέλος τοῦ πειράματος, συγχρόνως με τὴν διακοπὴν τοῦ ρεύματος, βιδώνονται καλῶς οἱ δύο συσφιγτῆρες, οὕτως ὥστε να μὴν ἐπέρχεται πλέον ἐπικοινωνία τοῦ διαλύματος τῶν διαφόρων διαμερισμάτων διά τὰ ἀποφευχθῆ ἡ διάχυσις τῶν ἰόντων.

Ἐξάγονται τὰ ηλεκτρόδια τῆς συσκευῆς καθῶς και ἡ κάθοδος τοῦ κουλόμετρον. Αὕτη πλύνεται καλῶς δι' ὕδατος και ἀλιοδλης και αφού στεγνώση ζυγίζεται με ἀκριβείαν δεκάκις χιλιοστοῦ τοῦ γραμμαρίου.

Εἰς τὴν φιάλην με τό ἐσμυρισμένον πῶμα, ἡ ὅποια προηγουμένως ἔχει ζυγισθῆ ξηρά και κενή, λαμβάνεται διά τῆς στρόφιγγος τό διάλυμα τῆς ἀνόδου και ἐπαναζυγίζεται.

Εἰς τὴν δευτέραν κωνικὴν φιάλην, στεγνὴν και αὐτήν, λαμβάνεται τό διάλυμα τοῦ ἐνδιαμέσου διαμερισματος διά τῆς μεσαίας στρόφιγγος, αφού βεβαίως ἀνοιχθῆ ὁ συσφιγτῆρ, ὁ ὅποιος ἐχώριζε τὰ διαμερίσματα ἀνόδου και ἀνδιαμέσου. Μετά τὴν παραλαβὴν τῶν δύο διαλυμάτων τὰ ηλεκτρόδια και ἡ συσκευή πλένονται καλῶς δι' ἀφθόδου ὕδατος και τέλος και δι' ἀπεσταγμένου.

Τὰ διαλύματα ἀνόδου και ἐνδιαμέσου διαμερισματος, καθῶς και τό ἀρχικόν διάλυμα τοῦ ηλεκτρολύτου, ὀγκομετροῦνται ὡς κατωτέρω :

Πρώτη περίπτωση

Ηλεκτρόδιον Ag, διάλυμα N/20 AgNO₃. Είς 10 κ.έκ. διαλύματος άνδδου προστίθενται 5 κ.έκ. 6N HNO₃, 50 κ.έκ. άνπε σταγμένου ύδατος καί 1 κ.έκ. διαλύματος δείκτου ferric ammonium sulfate.

Διά τήν τιτλοδοτήσιν χρησιμοποιεΐται N/10 KSCN.

Κατά τόν αὐτόν τρόπον τιτλοδοτεΐται καί τό διάλυμα τοῦ ένδιαμέσου διαμερίσματος, καθώς καί τό άρχικόν. Έναστον δείγμα τιτλοδοτεΐται δύο ή τρεΐς φορές πρός λήψιν σταθερών άποτελεσμάτων.

Δευτέρα περίπτωση

Ηλεκτρόδιον Cu, διάλυμα N/10 CuSO₄. Είς 10 κ.έκ. διαλύματος άνδδου προστίθενται 5 κ.έκ. διαλύματος 30% KJ, 50 κ.έκ. ύδατος καί 1 κ.έκ. 1% διαλύματος άμύλου. Η τιτλοδοτήσιν γίνεται διά διάλυματος N/10 Na₂S₂O₃.

Τό αὐτό έπαναλαμβάνεται καί διά τό διάλυμα τοῦ ένδιαμέσου διαμερίσματος, καθώς καί διά τό άρχικόν διάλυμα. Αί τιτλοδοτήσεις έπαναλαμβάνονται διά δευτέραν καί τρίτην φοράν.

Τρίτη Περίπτωση

Ηλεκτρόδια, άμάλγαμα Cd, ώς άνοδος, ήλεκτρόδιον Cu ώς κάθοδος.

Διαλύματα: κεικορεσμένον διάλυμα CuSO₄ διά τήν κάθοδον, έπί τοῦ όποίου προστίθεται διάλυμα N/10 KCl, διάλυμα N/10 KCl, διά τά ύπόλοιπα διαμερίσματα τής συσκευής.

Τά παραλαμβανόμενα διαλύματα έν τής άνδδου, τοῦ ένδιαμέσου διαμερίσματος, ώς καί τό άρχικόν τιτλοδοτοῦνται ώς έξής : λαμβάνονται 10 κ.έκ. διαλύματος, προστίθενται 50 κ.έκ. άνπεσταγμένου ύδατος καί τρεΐς σταγόνες δείκτου K₂C₂O₄ (κεικορεσμένον) καί όγκομετροῦνται μέ διάλυμα N/10 AgNO₃. Αί τιτλοδοτήσεις έπαναλαμβάνονται διά δευτέραν καί τρίτην φοράν.

Έν τοῦ άποτεθέντος Cu είς τό κουλόμετρον εύρίσσιονται τά διεληθόντα διά τής συσκευής φορτία.

Υπολογισμοί αριθμών μεταφοράς.Δευτέρα περιπτώσεις.

Υπολογίζονται βάσει τοῦ τύπου :

310.

$$t_+ = 1 - \frac{m}{1000} \cdot \frac{31,78 (v_2 - v_1) \cdot C}{5 C_u}$$

ένθα m = τό βάρος τοῦ διαλύματος τῆς ἀνόδου.

C_u = τό βάρος τοῦ χαλμοῦ τοῦ ἀποτεθέντος εἰς τό κουλόμετρον (εἰς gr^*)

C = ἡ συγκέντρωσις τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλύματος διά τήν τιτλοδοτήσιν καί

v_1, v_2 = τά καταναλισκόμενα κ.ἐκ. διαλύματος χρησιμοποιουμένου διά τήν τιτλοδοτήσιν 10 κ.ἐκ. διαλύματος ἀνόδου, πρὸ καί μετὰ τήν ἤλεκτροδύσιν.

1η καί 3η περίπτωσις :

Βάσει τοῦ τύπου : $t_- = \frac{m}{1000} \cdot \frac{31,78 (v_2 - v_1) \cdot C}{C_u}$

ένθα m = τό βάρος τοῦ διαλύματος τῆς ἀνόδου.

C_u = τό βάρος τοῦ χαλμοῦ τοῦ ἀποτεθέντος εἰς τό κουλόμετρον (εἰς gr^*).

C = ἡ συγκέντρωσις τοῦ χρησιμοποιουμένου διαλύματος διά τήν τιτλοδοτήσιν καί

v_1, v_2 = τά καταναλισκόμενα κ.ἐκ. διαλύματος χρησιμοποιουμένου διά τήν τιτλοδοτήσιν 10 κ.ἐκ. διαλύματος ἀνόδου πρὸ καί μετὰ τήν ἤλεκτροδύσιν καί ἀνηγμένα εἰς 1 κ.ἐκ. διαλύματος.

ἀποδείξις καί λύσις. $t_- = \frac{m}{1000} \cdot \frac{(v_2 - v_1) \cdot C}{5 \cdot C_u}$

ω ὁρισθέντος $t^- = \frac{Y^-}{Y_{\text{ολ}}}$

$$Y^- = \frac{m \cdot F}{31,78 \cdot t}$$

$$Y_{\text{ολ}} = \frac{m \cdot F}{31,78 \cdot t}$$

Ἡ μεταβολή $v_2 - v_1$ αὐτῶν ὀφείλεται εἰς 10 αὐτῶν διαφόρων. Ἡ μεταβολή ὀφείλεται εἰς 2 πλάτος ἀντιδραστῶν 1 αὐτῶν ὀφείλεται εἰς 2 πλάτος ἀντιδραστῶν, ὅτι εἰς τήν μεταβολήν διαφέρει 10 αὐτῶν διαφέρει εἰς 2 $(v_2 - v_1)$

ὅπου $2 (v_2 - v_1) \alphaὐτῶν$ ἀντιδραστῶν εἰς 10 αὐτῶν αὐτῶν m (ἀπὸ V) $x = \frac{m (v_2 - v_1)}{5}$

ὅπου ὅτι 1000 αὐτῶν ἡ μεταβολή $C \cdot 31,78 \cdot 92$
 " $\frac{m (v_2 - v_1)}{5}$ " " $x = \frac{C \cdot 31,78 \cdot m (v_2 - v_1)}{5 \cdot 1000}$