

ψευδαργύρου ή όποία βυθίζεται έν μέρει εις διάλυμα περιέχον ίόντα ψευδαργύρου. Τό τελευταίον τοῦτο διάλυμα εύρίσκεται έν έπαφή πρὸς έτερον διάλυμα περιέχον ίόντα άργύρου, εις τό όποϊον βυθίζεται έν μέρει μεταλλικός άργυρος εύρισκόμενος έν έπαφή με την άκραιάν πρὸς τά δεξιά φάσιν άποτελουμένην εκ χαλκοῦ, δηλαδή τοῦ αὐτοῦ μετάλλου με την άκραιάν πρὸς τά άριστερά φάσιν. Αί δύο μεταλλικαί φάσεις αί εύρισκόμεναι εις έπαφήν πρὸς τά αντίστοιχα διαλύματα τῶν ίόντων των ονομάζονται *ήλεκτροόδια* τοῦ κυττάρου. Εις την προκειμένην περίπτωσιν ο ψευδάργυρος και ο άργυρος άποτελοῦν τά ήλεκτροόδια τοῦ γαλβανικοῦ κυττάρου. Τό γαλβανικόν κύτταρον (1) άποτελεῖται άπό έξ φάσεις, τās όποιās συμβολίζομεν κατά σειράν, έξ άριστερῶν πρὸς τά δεξιά, ὡς ( ' ), Zn, I, II, Ag, ( '' ).

Δεχόμενοι ότι υφίσταται ίσορροπία μεταξὺ τῶν ατόμων, τῶν μεταλλικῶν ίόντων και τῶν ήλεκτρονίων εις τās μεταλλικās φάσεις, έχομεν τās συνθήκας τās εκφραζόμενας δια τῶν εξισώσεων :

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

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

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

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

Αί συνθήκαι ίσορροπιῶν έπαφής (εξισώσεις 13.2.14) είναι :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ὑποθέσωμεν ὅτι ἐν τουλάχιστον τῶν ἀνιόντων ἀμφοτέρων τῶν διαλυμάτων εἶναι τὸ νιτρικόν,  $\text{NO}_3^-$ . Ὡς ἐκ τούτου θὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις :

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

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

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

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

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

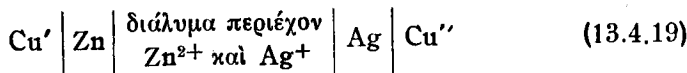
Λόγῳ τῆς ἀναποφεύκτου αὐθαιρεσίας, τῆς συνυφασμένης μὲ τὸν διαχωρισμὸν τῆς ἠλεκτρογενετικῆς δυνάμεως εἰς δυναμικὰ ἠλεκτροδίων καὶ δυναμικὸν ὑγροῦ συνδέσμου, θὰ προσπαθῆσωμεν ν' ἀποφύγωμεν, κατὰ τὸ δυνατόν, τὸν διαχωρισμὸν αὐτόν. Τοῦτο ἄλλωστε εἶναι ἐπικτόν, δεδομένου ὅτι, ὡς κατωτέρω θὰ δειχθῇ, θὰ δυνηθῶμεν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

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

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

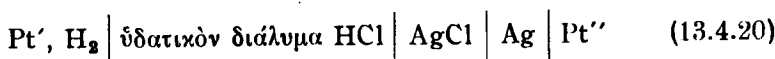
μετὰ τὴν ἀπαλοιφὴν τῶν ὁμοίων ὄρων καὶ τὴν ἀπόρριψιν τῶν δεικτῶν I καὶ

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



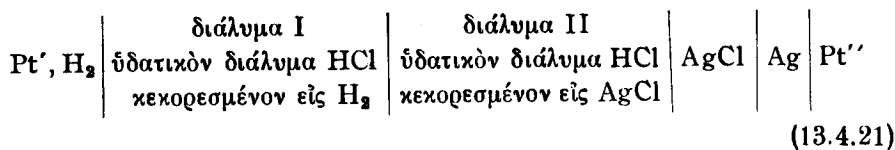
Πρέπει πάντως νὰ λαμβάνεται πρόνοια, ὥστε νὰ μὴ ἔρχονται εἰς ἐπαφὴν τὰ ἰόντα  $\text{Ag}^+$  πρὸς τὸν ψευδάργυρον, διὰ νὰ ἀποφευχθῆ ἢ μὴ ἀντιστρεπτὴ διάλυσις τοῦ ψευδαργύρου καὶ ἢ ἀπόθεσις ἀργύρου.

Ἔτερον ἐνδιαφέρον παράδειγμα ἀναλόγου κυττάρου εἶναι τό :



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

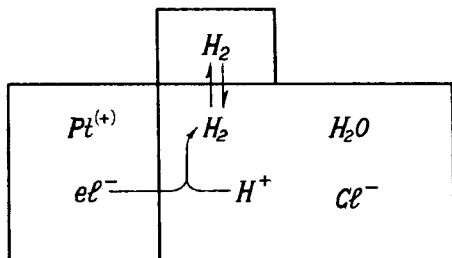
Αἱ συγκεντρώσεις ὅμως, τόσον τοῦ ὑδρογόνου ὅσον καὶ τοῦ  $\text{AgCl}$ , εἶναι ἀμελητέαι, συγκρινόμεναι πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τοῦ  $\text{HCl}$ . Ἐφ' ὅσον πάντως ὑδρογόνου ἔλθῃ εἰς ἐπαφὴν πρὸς χλωριούχον ἀργυρον, ἀντιδρᾷ πρὸς ἀργυρον καὶ  $\text{HCl}$ . Ἡ τοιαύτη διεργασία εἶναι ἐν τούτοις, λόγω τῆς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



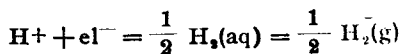
Αἱ συνθῆκαι ἰσορροπιῶν ἐπαφῆς τοῦ κυττάρου τούτου εἶναι :

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

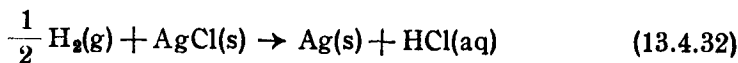
$$\mu^A_{AgCl} = \bar{\mu}^A_{Ag^+} + \bar{\mu}^A_{Cl^-} \quad (13.4.26)$$

Τέλος δια τò ήλεκτρόδιον λευκοχρύσου (Pt, H<sub>2</sub>), ώς προκύπτει έκ του σχήματος (1), έχομεν την εξίσωσιν :

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



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

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

που τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει συμπεριληφθῆ ὡς  $e^-$ .

Αἱ ἐπιβεβλημένοι συνθήκαι εἶναι :

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

$$(13.4.36)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

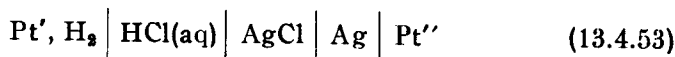
συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, τῆς πίεσεως καὶ τοῦ διαλύτου.

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

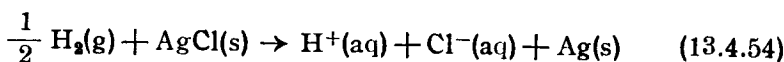
Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις κυττάρου ὀρίζεται συμβατικῶς ὡς ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξὺ τῆς δεξιᾶ ἀκραίας (") φάσεως τοῦ κυττάρου καὶ τῆς ἀριστερᾶ ἀκραίας (') φάσεως αὐτοῦ, τῶν φάσεων τούτων ἀποτελουμένων ἐκ τοῦ αὐτοῦ μετάλλου. Ἀπεικονίζοντες συμβολικῶς τὸ κύτταρον κατὰ τρόπον ὥστε ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις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

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

Ἔστω ὡς παράδειγμα τὸ γαλβανικὸν κύτταρον:



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



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

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

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

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

### § 13.5. Σχέσεις μεταξύ ΗΕΔ καὶ Ιδιοτήτων χημικῆς ἀντίδρασεως

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Παραγωγίζοντες τὴν ἑξίσωσιν (5) ὡς πρὸς  $T$  ἔχομεν :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ὅπου  $\Delta G_r$ ,  $\Delta S_r$  καὶ  $\Delta H_r$  αἱ ἀντίστοιχοι ὀλοκληρωτικαὶ ιδιότητες ἀντιδράσεως (ἐξίσωσις 11.1.10).

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

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

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

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

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

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

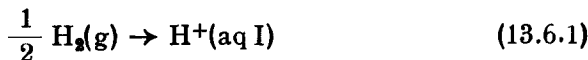
γῆς τῆς ἐξισώσεως (11). Εἶναι βεβαίως δυνατόν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ  $\Delta S_r$  ἐκ μετρήσεως τῆς ἠλεκτρεγερτικῆς δυνάμεως εἰς μίαν μόνον θερμοκρασίαν καὶ δι' ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως  $\Delta H_r = \Delta G_r - T\Delta S_r$ . Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως αὐτὴν, δεδομένου ὅτι ἡ τιμὴ τῆς  $\Delta S_r$  εἶναι συνήθως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

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

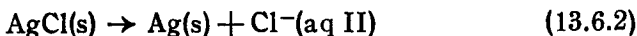
### § 13.6. Γαλβανικά κύτταρα ἄνευ μεταφορᾶς

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

α) ἀριστερὰ κείμενον ἠλεκτρόδιον:



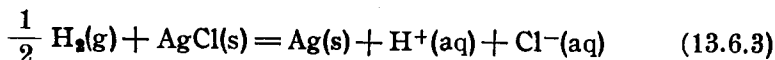
β) δεξιὰ κείμενον ἠλεκτρόδιον:



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

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

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



διὰ τὴν ὁποίαν :

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

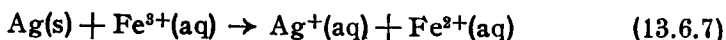
Ἐκ συνδυασμοῦ τῆς ἐξισώσεως (4) καὶ τῆς (13.5.2) λαμβάνομεν διὰ τὴν ἠλεκτρογενετικὴν δύναμιν τοῦ κυττάρου, εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χώραν ἡ ἀντίδρασις (13.6.3), τὴν ἐξίσωσιν :

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

Ὡς δεύτερον παράδειγμα ἔστω τὸ κύτταρον :



εἰς τὸ ὁποῖον ἀμφότερα τὰ διαλύματα περιέχουν μεγάλην περίσσειαν ἐτέρου διαλύτου (π. χ.  $\text{KNO}_3$ ) ὥστε νὰ θεωροῦνται, κατὰ τὰ λεχθέντα, τῆς αὐτῆς συνθέσεως. Ἡ ἀντίδρασις τοῦ κυττάρου, ἀνὰ γραμμομόριον μεταφερομένου φεικτοῦ φορτίου ἐξ ἀριστερῶν πρὸς τὰ δεξιὰ διὰ μέσου τοῦ κυττάρου, εἶναι :

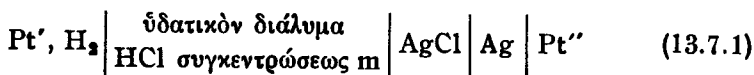


Ἡ ἠλεκτρογενετικὴ δύναμις τοῦ κυττάρου δίδεται διὰ τῆς ἐξισώσεως :

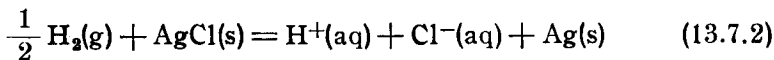
$$\mathcal{F} E = -G_r = -\mu_{\text{Ag}^+} - \mu_{\text{Fe}^{3+}} + \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + \mu_{\text{Fe}^{2+}} \quad (13.6.8)$$

### § 13.7. Μέτρησις τῆς προτύπου ΗΕΔ κυττάρου

Ἐστω τὸ ἄνευ μεταφορᾶς γαλβανικὸν κύτταρον :



εἰς τὸ ὁποῖον λαμβάνει χῶρον ἡ ἀντίδρασις :



Διὰ τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν ἔχομεν :

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

Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐξίσωσις (13.4.50) γράφεται :

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

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

Προκειμένου περὶ ἀερίων ἡ πρότυπος ΗΕΔ  $E^*$  (ἐξίσωσις 13.4.51) ἀναφέρεται εἰς  $P = 1 \text{ atm}$ , ἡ δὲ σχετικὴ μετατροπὴ τῶν ὑπὸ τυχοῦσαν πίεσιν λαμβανομένων τιμῶν εἶναι ἀπλῆ. Οὕτως ἐὰν  $E_P$  εἶναι ἡ ΗΕΔ ὑπὸ μερικῆν πίεσιν ὑδρογόνου  $P_{\text{H}_2}$ , ἔχομεν :

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

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

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

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

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

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