

Ι.Α. Μουμτζής
Δ.Π. Σαζού

Ηλεκτρο Χημεία



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

(της δεύτερης έκδοσης)

Προλογίζοντας την πρώτη έκδοση του βιβλίου **ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ**, οι συγγραφείς αναφέραμε ότι αυτό γράφτηκε για τις ανάγκες της διδασκαλίας του ομώνυμου μαθήματος με το περιεχόμενο που αυτό έχει στο πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας για το εξάμηνο, στο οποίο διδάσκεται. Με την προϋπόθεση λοιπόν ότι οι φοιτητές έχουν κιόλας ακούσει βασικά ηλεκτροχημικά θέματα –όπως η αγωγιμομετρική συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών διαλυμάτων, τα γαλβανικά συστήματα και η ιονική ισορροπία– στην πρώτη έκδοση του βιβλίου γίνεται λακωνική περιγραφή ή απλή μόνον αναφορά σε στοιχειώδεις ηλεκτροχημικές έννοιες και μεγέθη.

Στη δεύτερη έκδοση, ωστόσο, οι συγγραφείς επέλεξαν να ολοκληρώσουν το βιβλίο πρώτα-πρώτα με την παράθεση των κλασικών ηλεκτροχημικών θεμάτων που λείπουν από την προηγούμενη έκδοση για τους λόγους που αναφέρθηκαν και ύστερα με θέματα που, κατά τη γνώμη τους, δεν πρέπει να απουσιάζουν από ένα γενικό βιβλίο Ηλεκτροχημείας, ώστε αυτό να ανταποκρίνεται σ' ένα –όχι μόνο φοιτητικό– αλλά ευρύτερο αναγνωστικό κοινό με ενδιαφέρον σε ηλεκτροχημικά αντικείμενα.

Με σκοπό, εξάλλου, να παρουσιασθούν με σαφήνεια ακόμη και γνωστά κλασικά ηλεκτροχημικά θέματα οι συγγραφείς δεν έκαναν φραστική οικονομία. Έτσι, στις πεντακόσιες περίπου σελίδες του βιβλίου ο αναγνώστης θα βοηθηθεί στη κατανόηση του αντικειμένου από 153 σχήματα και διαγράμματα –που η πρωτοτυπία τους συνίσταται στην αύξηση της έντασης του σκιάσματος με την αλγεβρική αύξηση των τιμών των συντεταγμένων μεγεθών– 25 πίνακες και περισσότερες από χίλιες σχέσεις και εξισώσεις, για τις βασικότερες από τις οποίες υπάρχει η απαραίτητη μαθηματική επεξεργασία.

Το βιβλίο χωρίζεται σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος περιγράφεται η ισορροπία σε ομογενή και ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα καθώς και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και φορτίου που παρατηρούνται στα συστήματα αυτά με τη διατάραξη της ισορροπίας τους. Το μέρος αυτό αποτελείται από τρία κεφάλαια. Το πρώτο από αυτά πραγματεύεται την ισορροπία σε ομογενή ηλεκτρολυτικά διαλύματα και τις σχετικές θεωρίες που περιγράφουν τη συμπεριφορά τους. Στο ίδιο κεφάλαιο εξετάζονται με λεπτομέρειες

βασικές κατηγορίες ιονικής ισορροπίας, όπως λ.χ η υδρόλυση, τα ρυθμιστικά συστήματα, τα δυσδιάλυτα άλατα, οι αμφολύτες, οι ηλεκτρολυτικοί δείκτες, οι πολυηλεκτρολύτες, οι κolloειδείς ηλεκτρολύτες και τα μεταλλικά σύμπλοκα. Το δεύτερο κεφάλαιο ασχολείται με τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και φορτίου στην ομογενή φάση ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος και με τους νόμους που διέπουν αυτήν τη μεταφορά. Δίνονται επίσης τα ωμικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και εξετάζεται ο ρόλος της διάχυσης στη μεταφορά μάζας σε ομογενή και ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα. Το τρίτο κεφάλαιο περιγράφει τις ιδιότητες των ηλεκτροχημικών διεπιφανειών και εξετάζει την ισορροπία σε ετερογενή συστήματα ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Με αρκετή λεπτομέρεια αντιμετωπίζονται η ισορροπία μεμβρανών και τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια, ενώ σοβαρό τμήμα του κεφαλαίου αυτού καταλαμβάνει η εξέταση των ηλεκτροχημικών πηγών ενέργειας. Τέλος, έμφαση δίνεται στη δομή και τη συμπεριφορά της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας καθώς και στα οφειλόμενα στην ύπαρξη της ηλεκτροκινητικά φαινόμενα.

Το δεύτερο μέρος του βιβλίου περιλαμβάνει τις αρχές της κινητικής των ηλεκτροδιακών και γενικά των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων / ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθώς και στις σύγχρονες τεχνικές μελέτης της Ηλεκτροχημικής Κινητικής. Το μέρος αυτό αποτελείται από δύο κεφάλαια. Στο πρώτο από αυτά –και τέταρτο του βιβλίου– παρέχονται οι αρχές, οι νόμοι και οι βασικές εξισώσεις της Ηλεκτροχημικής Κινητικής. Περιγράφονται και εξετάζονται ακόμη ηλεκτροχημικές δράσεις ιδιαίτερου θεωρητικού ή τεχνολογικού ενδιαφέροντος, όπως είναι λ.χ. η ηλεκτροκρυστάλλωση, η ηλεκτροσύνθεση, η καθοδική έκλυση του υδρογόνου και η ανοδική έκλυση του οξυγόνου καθώς και η διάβρωση των μετάλλων. Στο δεύτερο κεφάλαιο του μέρους αυτού – πέμπτο του βιβλίου – παρατίθενται σε περίληψη οι σπουδαιότερες τεχνικές μελέτης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Περιγράφονται, ωστόσο, αρκετά διεξοδικά η Πολαρογραφία, η κυκλική Βολταμμετρία και η Βολταμμετρία περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων δίσκου και δίσκου-δακτυλίου που αποτελούν τις πιο γνωστές ποτενοδυναμικές τεχνικές, οι οποίες εφαρμόζονται σήμερα τόσο στην ηλεκτροκινητική μελέτη και στη διευκρίνιση του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων όσο και στην Ηλεκτροανάλυση.

Οι συγγραφείς ελπίζουν το βιβλίο αυτό να συμβάλει στη συμπλήρωση της ελληνικής ηλεκτροχημικής βιβλιογραφίας και περιμένουν –όχι χωρίς αγωνία– την καλόπιστη κριτική των επαϊόντων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α: ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΟΜΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

I	ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	3
I.1.	Γενικά για τους ηλεκτρολύτες και τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα	3
I.2.	Ενεργότητα και συντελεστής ενεργότητας ηλεκτρολυτών	6
I.3.	Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος	11
I.3.1.	Δυναμικό αλληλεπίδρασης διαλύτη-διαλύτη	11
I.3.2.	Δυναμικό αλληλεπίδρασης ιόντος-ιόντος	13
I.3.3.	Δυναμικό αλληλεπίδρασης διαλύτη-ιόντος	14
I.4.	Θεωρίες ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων	15
I.4.1.	Θεωρία του Born για τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-ιόντος	16
I.4.2.	Θεωρία των Debye-Hückel για τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος σε αραιά ηλεκτρολυτικά διαλύματα	18
I.4.2.1.	Πυκνότητα φορτίου και κατανομή των ιόντων στην ιονική ατμόσφαιρα	20
I.4.2.2.	Σχέση του δυναμικού με την απόσταση από το κεντρικό ιόν	22
I.4.2.3.	Προσδιορισμός της παραμέτρου A της σχέσης του δυναμικού με την απόσταση	23
I.4.2.4.	Κατανομή φορτίου και έκταση της ιονικής ατμόσφαιρας	25
I.4.2.5.	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω της δημιουργίας ιονικής ατμόσφαιρας	27
I.4.2.6.	Παραγωγή της εξίσωσης του συντελεστή ενεργότητας των Debye-Hückel	28
I.4.3.	Εξισώσεις του συντελεστή ενεργότητας σε σχετικά πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα	31
I.4.3.1.	Επίδραση της επιδιαλύτωσης των ιόντων στο συντελεστή ενεργότητας σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα	32

I.4.4.	Θεωρία του Bjerrum για τον εταιρισμό των ιόντων σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.....	35
I.4.4.1.	Προσδιορισμός του βαθμού εταιρισμού των ιόντων	38
I.4.4.2.	Προσδιορισμός της σταθεράς εταιρισμού των ιόντων και της σταθεράς αφεταιρισμού των ζευγών ιόντων.	39
I.4.4.3.	Επίδραση του εταιρισμού των ιόντων στο συντελεστή ενεργότητάς τους σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα.	41
I.4.5.	Ηλεκτρολυτικά τήγματα.....	42
I.5.	Ιονική ισορροπία	44
I.5.1.	Κλασική θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης.....	44
I.5.2.	Σύγχρονες απόψεις για τον ιονισμό οξέων-βάσεων	46
I.5.2.1.	Πρωτολυτική θεωρία των Brønsted-Lowry. Συζυγία οξέων-βάσεων.....	46
I.5.2.2.	Αυτοπρωτόλυση. Κατηγορίες διαλυτών σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry.....	49
I.5.2.3.	Βασικές αρχές της θεωρίας οξέων-βάσεων του Lewis.....	51
I.5.3.	Υδρόλυση αλάτων	52
I.5.4.	Ρυθμιστικά διαλύματα ή συστήματα.....	55
I.5.5.	Δυσδιάλυτα άλατα. Γινόμενο διαλυτότητας.....	59
I.5.6.	Παράγοντες που επηρεάζουν τον ιονισμό οξέων-βάσεων.....	63
I.5.6.1.	Επίδραση της θερμοκρασίας στον ιονισμό μονοπρωτικών οξέων.....	63
I.5.6.2.	Επίδραση των υποκαταστατών και του συντονισμού στον ιονισμό οξέων-βάσεων.....	64
I.5.6.3.	Επίδραση του διαλυτικού μέσου στον ιονισμό οξέων-βάσεων. Αποτέλεσμα μέσου.....	68
I.5.7.	Ιονισμός δι- και πολυ-πρωτικών οξέων.....	76
I.5.7.1.	Ιονισμός του ανθρακικού οξέος.....	78
I.5.7.2.	Διάσταση δικαρβονικών οξέων.....	79
I.5.7.	Ιονισμός Αμφολυτών. Ισηηλεκτρικό σημείο	80
I.5.8.1.	Ιονισμός και ισηηλεκτρικό σημείο αρωματικών αμινοξέων.....	83
I.5.9.	Ηλεκτρολυτικοί δείκτες.....	84
I.5.10.	Ιονισμός πολυηλεκτρολυτών	87
I.5.11.	Κολλοειδείς ηλεκτρολύτες.....	90
I.5.12.	Σχηματισμός και διάσταση μεταλλικών συμπλόκων	91
I.5.12.1.	Συμπλοκομετρία.	93
I.5.12.2.	Τιτλοδοτήσεις με Titriplex και μεταλλικούς δείκτες	95
I.5.13.	Αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου σε μέσα χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς	97
I.5.13.1.	Προσδιορισμός σταθερών ισορροπίας και θερμοδυναμικών δεδομένων αντιδράσεων μεταφοράς πρωτονίου σε μέσα χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς.	101

II	ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ	103
II.1.	Αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος - Είδη αγωγών	103
II.2.	Αγωγή του ρεύματος σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα	107
II.3.	Ροή των ιόντων κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και της διάχυσης	110
II.3.1.	Ιονική μεταφορά ή μετανάστευση ιόντων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα	113
II.3.2.	Αριθμοί μεταφοράς ιόντων	114
II.3.3.	Πειραματικός προσδιορισμός αριθμών μεταφοράς	115
II.4.	Αγωγιμότητα και ωμικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων	118
II.4.1.	Ισοδύναμη και ιονική αγωγιμότητα	118
II.4.2.	Εξάρτηση της ισοδύναμης αγωγιμότητας από τη συγκέντρωση. Εξίσωση Kohlrausch	123
II.4.3.	Επίδραση της ιονικής ατμόσφαιρας και της επιδιалύτωσης στην ευκινησία των ιόντων	124
II.4.4.	Επίδραση των χαρακτηριστικών του ηλεκτρικού πεδίου στην ευκινησία των ιόντων και στην ισοδύναμη αγωγιμότητα	125
II.4.5.	Αγωγιμομετρική εξίσωση Debye-Hückel-Onsager	127
II.4.6.	Αγωγιμότητα σε μη-υδατικά και σε μικτά με νερό διαλυτικά συστήματα	131
II.5.	Διάχυση σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα	132
II.5.1.	Γραμμική διάχυση. Νόμοι διάχυσης του Fick	132
II.5.2.	Δυναμικό διάχυσης	136
II.5.3.	Σφαιρική διάχυση	138
II.5.4.	Διάχυση με εξαναγκασμένη ροή	139
II.5.5.	Συσχέτιση αγωγιμομετρικών μεγεθών με το συντελεστή διάχυσης	141
III	ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	143
III.1.	Θερμοδυναμική γαλβανικών συστημάτων	144
III.1.1.	Ορισμός και είδη δυναμικών αγωγίων φάσεων	148
III.1.2.	Θερμοδυναμικές συναρτήσεις αγωγίων φάσεων	150
III.2.	Θερμοδυναμική ισορροπία και ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου	152
III.2.1.	Εξάρτηση της ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου από την ενεργότητα ή τη συγκέντρωση	157
III.2.2.	Εξάρτηση της ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου από την πίεση	158
III.2.3.	Εξάρτηση της ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου από τη θερμοκρασία	160
III.2.4.	Δυναμικό διάχυσης και τύποι γαλβανικών στοιχείων	161
III.3.	Ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια και δυναμικό ημιστοιχείου ή ηλεκτροδίου	163

III.3.1.	Θερμοδυναμική ισορροπία σε ημιστοιχεία ή ηλεκτροδία	166
III.3.2.	Κατηγορίες ή είδη ηλεκτροδίων	168
III.3.2.1.	Ηλεκτρόδια πρώτου είδους	168
III.3.2.2.	Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους	171
III.3.2.3.	Ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής (redox)	174
III.3.3.	Συνδυασμοί ημιστοιχείων και κατηγορίες γαλβανικών στοιχείων	177
III.3.3.1.	Γαλβανικά στοιχεία διαφοράς ηλεκτρολυτικών συγκεντρώσεων	178
III.3.3.2.	Γαλβανικά στοιχεία διαφοράς ηλεκτροδιακής συγκέντρωσης	179
III.4.	Ισορροπία και δυναμικό μεμβράνης	182
III.4.1.	Ισορροπία Donnan	183
III.4.2.	Ηλεκτρόδιο υάλου	185
III.5.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια	191
III.5.1.	Συντελεστής εκλεκτικότητας ηλεκτροδίων μεμβράνης	191
III.5.2.	Τύποι εκλεκτικών ηλεκτροδίων	192
III.5.2.1.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια υάλου	192
III.5.2.2.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια στερεής κατάστασης	193
III.5.2.3.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ετερογενούς μεμβράνης	194
III.5.2.4.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια ενζύμου-υποστρώματος	195
III.5.2.5.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια υγρής ιονανταλλακτικής μεμβράνης	195
III.5.2.6.	Εκλεκτικά ηλεκτρόδια (υγρής) μεμβράνης ουδέτερου φορέα	196
III.6.	Ποτενσιομετρία και εφαρμογές της	197
III.6.1.	Μέτρηση της ΗΕΔ γαλβανικών στοιχείων	198
III.6.2.	Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός του pH	200
III.6.3.	Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός του μέσου συντελεστή ενεργότητας	202
III.6.4.	Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός θερμοδυναμικών σταθερών διάστασης	204
III.6.5.	Ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις ή τιτλοδοτήσεις	208
III.6.6.	Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός σταθερών σταθερότητας συμπλόκων	210
III.6.7.	Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός γινομένων διαλυτότητας	212
III.7.	Ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας	213
III.7.1.	Απλά γαλβανικά στοιχεία	214
III.7.1.1.	Ξηρό στοιχείο Leclanché ή ξηρό στοιχείο	214
III.7.1.2.	Αλκαλικά στοιχεία	215
III.7.1.3.	Στοιχείο υδραργύρου	216
III.7.2.	Συσσωρευτές ή μπαταρίες	217
III.7.2.1.	Συσσωρευτές μολύβδου	218
III.7.2.2.	Συσσωρευτές νικελίου - καδμίου	223
III.7.3.	Στοιχεία καυσίμων ή καύσης	227

III.8. Δομή και Θερμοδυναμική της διαφασικής περιοχής ηλεκτροδίου - ηλεκτρολυτικού διαλύματος	232
III.8.1. Ηλεκτρική διπλοστιβάδα	232
III.8.2. Περιγραφή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος.....	233
III.8.3. Θερμοδυναμική της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.....	236
III.8.3.1. Ηλεκτροτριχοειδή φαινόμενα και εξίσωση προσρόφησης του Gibbs	237
III.8.3.2. Ηλεκτροτριχοειδής εξίσωση Gibbs - Lippman.....	241
III.8.3.3. Ηλεκτροτριχοειδείς καμπύλες.....	243
III.8.3.4. Περίσσεια επιφανειακής πυκνότητας φορτίου και χωρητικότητα της διπλοστιβάδας.....	245
III.8.3.5. Σχετική επιφανειακή περίσσεια συστατικού στη διεπιφάνεια.....	248
III.8.4. Φαινόμενα προσρόφησης στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.....	251
III.8.4.1. Ισόθερμες προσρόφησης.....	254
III.8.4.2. Προσδιορισμός του βαθμού επικάλυψης της ηλεκτροδιακής επιφάνειας	258
III.8.5. Θεωρίες και πρότυπα για τη δομή της διπλοστιβάδας	260
III.8.5.1. Πρότυπο του Helmholtz για τη δομή της διπλοστιβάδας.....	260
III.8.5.2. Πρότυπο και θεωρία της διάχυτης στιβάδας των Gouy - Chapman.....	262
III.8.5.3. Πρότυπο και θεωρία της διπλοστιβάδας του Stern.....	267
III.8.6. Μέθοδοι μελέτης της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας	271
III.8.6.1. Μέτρηση της διεπιφανειακής τάσης και προσδιορισμός του δυναμικού μηδενικού φορτίου.....	272
III.8.6.2. Μέτρηση της διαφορικής χωρητικότητας της διπλοστιβάδας.....	274
III.8.7. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα στη διεπιφάνεια ημιαγωγού - ηλεκτρολυτικού διαλύματος.....	275
III.9. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα στη διεπιφάνεια μιας σταθερής και μιας κινούμενης φάσης. Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα.....	278
III.9.1. Ηλεκτροόσμωση	279
III.9.2. Δυναμικό ροής.....	283
III.9.3. Ηλεκτροφόρηση	284
III.9.4. Δυναμικό κατακάθισης ή καθίζησης	287

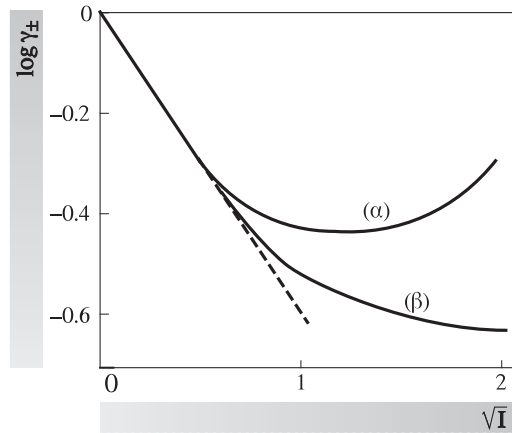
**ΜΕΡΟΣ Β: ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΕΡΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ
ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ**

IV	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	291
IV.1.	Ηλεκτροχημικές και ηλεκτροδιακές αντιδράσεις	291
IV.1.1.	Υπέρταση	295
IV.1.2.	Είδη υπέρτασης και καμπύλες πόλωσης ηλεκτροδίων.....	297
IV.1.3.	Παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική ηλεκτροχημικού συστήματος.....	299
IV.2.	Κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	300
IV.2.1.	Βασικές έννοιες Χημικής Κινητικής.....	300
IV.3.	Κινητική αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου.....	303
IV.3.1.	Κινητικό πρότυπο ηλεκτροδιακής αντίδρασης βάσει της ενέργειας ενεργοποίησης	307
IV.3.2.	Συνθήκες ισορροπίας σε ηλεκτροδιακή αντίδραση.....	309
IV.3.2.1.	Ρεύμα ανταλλαγής	313
IV.3.2.2.	Παράγοντας διέλευσης.....	314
IV.3.3.	Εξίσωση ρεύματος-υπέρτασης.....	318
IV.3.3.1.	Τάξη ηλεκτροχημικής αντίδρασης.....	324
IV.3.4.	Εξίσωση Butler-Volmer	327
IV.3.4.1.	Οριακή μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer για μικρές υπερτάσεις.....	328
IV.3.4.2.	Οριακή μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer για μεγάλες υπερτάσεις. Εξίσωση Tafel.....	328
IV.3.4.3.	Ταχείες, αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	330
IV.3.5.	Ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που συνοδεύονται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις	331
IV.4.	Επίδραση των φαινομένων προσρόφησης στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	334
IV.5.	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ιδιαίτερου ενδιαφέροντος.....	339
IV.5.1.	Ηλεκτροαπόθεση και ηλεκτροδιάλυση των μετάλλων. Ηλεκτροορυστάλλωση.....	340
IV.5.2.	Ηλεκτροχημική αντίδραση έκλυσης του υδρογόνου.....	346
IV.5.2.1.	Η αντίδραση Volmer ως rds της έκλυσης του υδρογόνου	349
IV.5.2.2.	Η αντίδραση Tafel ως rds της έκλυσης του υδρογόνου	350
IV.5.2.3.	Η αντίδραση Heyrovsky ως rds της έκλυσης του υδρογόνου.....	351
IV.5.3.	Ηλεκτροχημική αντίδραση έκλυσης του οξυγόνου	354
IV.5.4.	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οργανικών ουσιών.....	358
IV.5.4.1.	Ηλεκροσύνθεση κεκορεσμένων υδρογονανθράκων	358

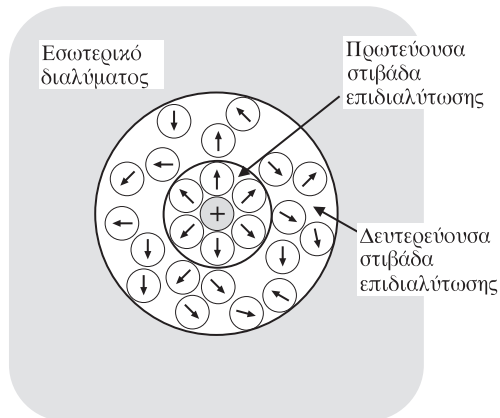
IV.5.4.2.	Ηλεκτροαναγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων	359
IV.5.4.3.	Ηλεκτροαναγωγή αρωματικών νιτροενώσεων	359
IV.5.4.4.	Ηλεκτροαναγωγή καρβονυλικών ενώσεων	361
IV.6.	Διάβρωση των μετάλλων	362
IV.6.1.	Θεωρία της ετερογενούς διάβρωσης ή θεωρία των τοπικών γαλβανικών στοιχείων	363
IV.6.2.	Θεωρία της ομογενούς διάβρωσης	365
IV.6.3.	Ρεύμα και δυναμικό διάβρωσης	366
IV.6.4.	Παθητικότητα ή παθητική κατάσταση των μετάλλων	370
IV.6.5.	Προστασία από τη διάβρωση	371
V.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	373
V.1.	Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού	376
V.1.1.	Ηλεκτρολυτική κυψέλη - Ηλεκτρόδια - Φέροντες ηλεκτρολύτες - Διαλύτες	380
V.2.	Πολαρογραφία	384
V.2.1.	Απλή πολαρογραφία δύο ηλεκτροδίων	385
V.2.2.	Εξίσωση του ρεύματος διάχυσης, του Ilkovic	389
V.2.2.1.	Εφαρμογές και συνέπειες της εξίσωσης Ilkovic	391
V.2.3.	Πολαρογραφική συμπεριφορά αντιστρεπτών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Σχέσεις δυναμικού-ρεύματος. Εξίσωση Heyrovsky-Ilkovic	396
V.2.3.1.	Ανάλυση και χαρακτηριστικά αντιστρεπτών πολαρογραφημάτων	399
V.2.4.	Πολαρογραφική συμπεριφορά μη-αντιστρεπτών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων	400
V.2.4.1.	Ανάλυση μη-αντιστρεπτών πολαρογραφημάτων βάσει των διαγραμμάτων Tafel	401
V.2.4.2.	Ανάλυση μη-αντιστρεπτών πολαρογραφημάτων με τη μέθοδο Koutecky	402
V.2.4.3.	Ανάλυση μη-αντιστρεπτών πολαρογραφημάτων με τη μέθοδο Meites-Israel	403
V.2.5.	Πολαρογραφική συμπεριφορά και ανάλυση ηλεκτροχημικών συστημάτων με πολλά ηλεκτρενεργά συστατικά	405
V.2.6.	Πολαρογραφική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων πολλαπλών σταδίων	407
V.2.7.	Επίδραση του pH στο E1/2 αντιστρεπτών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στο DME	408
V.2.8.	Επίδραση των υποκαταστατών στο E1/2 αναγωγής οργανικών αποπολωτών	411
V.2.9.	Επίδραση της συμπλοκοποίησης στο E1/2 αντιστρεπτής αναγωγής μεταλλικών ιόντων και προσδιορισμός της σταθεράς σταθερότητας μεταλλικών συμπλόκων	414
V.2.10.	Καταλυτικά κύματα αναγωγής του υδρογόνου στο DME	417

V.3.	Κυκλική Βολταμμετρία	418
V.3.1.	Αρχή της κυκλοβολταμμετρικής μεθόδου	419
V.3.2.	Κυκλοβολταμμογραφήματα επιφανειακά ροφημένων στιβάδων.....	422
V.3.3.	Κυκλοβολταμμογραφήματα ηλεκτρενεργών ουσιών.....	424
V.3.4.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά και εξισώσεις αντιστρεπτών ηλεκτροδιακών δράσεων.....	430
V.3.5.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά και εξισώσεις μη-αντιστρεπτών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων.....	433
V.3.6.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ροφημένων επιφανειακών στρωμάτων ηλεκτρενεργών ουσιών.....	436
V.3.7.	Κυκλοβολταμμετρική μελέτη μηχανισμών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.....	440
V.3.7.1.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων με πολλούς αποπολωτές ή με αποπολωτή πολλών ενεργών ομάδων.....	441
V.3.7.2.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων πολλαπλών σταδίων. EE-μηχανισμός.....	442
V.3.7.3.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν CE-μηχανισμό.....	444
V.3.7.4.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν EC-μηχανισμό.....	446
V.3.7.5.	Κυκλοβολταμμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν ECE-μηχανισμό.....	449
V.4.	Βολταμμετρία ηλεκτροδίων περιστρεφόμενου δίσκου και δίσκου-δακτυλίου. Υδροδυναμικές μέθοδοι	453
V.4.1.	Βολταμμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου.....	454
V.4.1.1.	Ανάλυση βολταμμογραφημάτων RDE αντιστρεπτών δράσεων.....	460
V.4.1.2.	Ανάλυση βολταμμογραφημάτων RDE μη-αντιστρεπτών δράσεων.....	462
V.4.2.	Βολταμμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου-δακτυλίου	465

Σχ. I.11. Εξάρτηση του $\log \gamma_{\pm}$ από την \sqrt{I} πυκνών διαλυμάτων (α) NaCl και (β) KCl.



γνωστό, τα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος δεν είναι *γυμνά* αλλά περιβάλλονται από *ατμόσφαιρα* μορίων διαλύτη –που συνήθως είναι πολικός– λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων διπόλου-ιόντος. Η ατμόσφαιρα αυτή αποτελείται από δύο στιβάδες, όπως φαίνεται στο σχήμα I.12. Η **πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης** (primary solvation layer) περιλαμβάνει ορισμένο αριθμό μορίων του διαλύτη σε άμεση γειτονία με το ιόν, τα οποία έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό που καθορίζεται από την ελάχιστη τιμή του δυναμικού αλληλεπίδρασης διπόλου-ιόντος. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος είναι τα μόρια του διαλύτη να χάνουν εντελώς την κινητικότητά τους σε σχέση με το ιόν. Έτσι, ιόν και πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης συμπεριφέρονται κινητικά ως ανεξάρτητη οντότητα μέσα στο διάλυμα.



Σχ. I.12. Στιβάδες επιδιαλύτωσης ιόντος.

Η δευτερεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης (secondary solvation layer) εκτείνεται σε απόσταση μιας ή δύο μοριακών διαμέτρων πέρα από την πρωτεύουσα στιβάδα. Στο χώρο αυτόν, οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-ιόντος έχουν αρκετά εξασθενήσει, ώστε τα μόρια του διαλύτη όχι μόνο να διατηρούν σημαντική κινητικότητα αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις να εμφανίζονται πιο κινητικά και από τα μόριά του στο bulk που εκτείνεται πέρα από τη στιβάδα αυτή. Αυτό συμβαίνει βέβαια, όταν τα ιόντα του ηλεκτρολύτη επιδιαλυτώνονται μόνο με τη δευτερεύουσα στιβάδα, όπως λ.χ. στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων θειοκυανικής γουανιδίνης $[(\text{NH}_2)_3\text{C}-\text{SCN}]$.

Η ισχυρή προσκόλληση –δέσμευση από κινητική άποψη– των μορίων του διαλύτη πάνω στο ιόν στην πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης οδηγεί στην ελάττωση της ποσότητας του διαλύτη στο διάλυμα και συνεπώς, στη φαινομενική αύξηση των στοιχειομετρικών συγκεντρώσεων των ιόντων σ' αυτό. Αυτή ακριβώς η αύξηση της συγκέντρωσης είναι μια από τις αιτίες των αποκλίσεων του σχήματος I.11.

Αν τώρα είναι n τα moles των ιόντων στο διάλυμα, n_s τα moles του διαλύτη και n_e τα moles του διαλύτη στις πρωτεύουσες στιβάδες επιδιαλύτωσης των ιόντων, τότε για τα μοριακά κλάσματα x και x_e του συνολικού αριθμού των ιόντων στο διάλυμα, πριν την επιδιαλύτωση και μετά από αυτήν αντίστοιχα, θα έχουμε

$$x = \frac{n}{n_s + n}, \quad x_e = \frac{n}{(n_s - n_e) + n}$$

Θεωρώντας ολική ποσότητα ηλεκτρολύτη ίση με ένα mole και θεωρώντας ακόμη ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων εκφράζονται σε μοριακά κλάσματα, η επιπλέον μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs λόγω επιδιαλύτωσης κατά τη δημιουργία του διαλύματος θα είναι

$$\Delta G = \mu_e - \mu = RT \ln \frac{x_e}{x} = RT \ln \frac{n_s + n}{(n_s - n_e) + n}$$

Αυτή η τιμή της ΔG πρέπει να ληφθεί επιπλέον υπόψη στην (I.92), οπότε για το $\ln \gamma_{\pm}$ τελικά προκύπτει

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \alpha B \sqrt{I}} + \ln \frac{n_s + n}{(n_s - n_e) + n} \quad (\text{I.102})$$

Στα αραιά διαλύματα ο δεύτερος όρος του δεύτερου μέρους της σχέσης αυτής απαλείφεται, διότι είναι $n_s + n \gg n_e$ και συνεπώς θα είναι $n_s + n \approx (n_s - n_e) + n$. Στα πυκνά όμως διαλύματα μπορεί ο $\ln \gamma_{\pm}$ να αυξάνεται με την $+I$, αν ο δεύτερος όρος γίνει αριθμητικά μεγαλύτερος του πρώτου στο δεξιό μέλος της σχέσης (I.102), πράγμα που συμβαίνει λ.χ. στα πυκνά υδατικά διαλύματα του NaCl.

1.4.4. Θεωρία του Bjerrum για τον εταιρισμό των ιόντων σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Σε πυκνά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών σε πολικούς διαλύτες, η πιθανότητα ένα αντίθετα φορτισμένο ιόν της ιονικής ατμόσφαιρας να πλησιάσει πολύ το κεντρικό ιόν είναι σημαντικά αυξημένη. Αν η απόσταση ανάμεσα στα δύο ιόντα γίνει ίση ή μικρότερη από μια *κρισίμη απόσταση* q , οι ηλεκτροστατικές έλξεις υπερτερούν της άτακτης θερμοικής τους κίνησης. Αυτά σχηματίζουν τότε –ακόμη και σε πολικά διαλυτικά μέσα– ένα **ζεύγος ιόντων** (ion pair) που είναι επιδιαλυτωμένο και συμπεριφέρεται διαφορετικά από τα επιδιαλυτωμένα *ελεύθερα* ιόντα. Έτσι λ.χ. τα ζεύγη ιόντων των συμμετρικού τύπου (1:1, 2:2 κ.λπ.) ηλεκτρολυτών συμπεριφέρονται ως αφόρτιστες ανεξάρτητες οντότητες μέσα στο διάλυμα τόσο από κινητική όσο και από αγωγιμομετρική άποψη, αφού δεν προσφέρουν στην αγωγιμότητά του. Τα ζεύγη ιόντων αυτά είναι δηλαδή ένα είδος επιδιαλυτωμένων *ιονικών διπόλων* (ionic dipoles).

Επιπλέον, σε διαλύτες χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς ο σχηματισμός ζευγών ιόντων παρατηρείται και σε πιο αραιά διαλύματα, ενώ μπορεί να σχηματίζονται και *τριπλά* ιόντα, $M^{Z+}A^{Z-}M^{Z+}$ ή να εμφανίζονται *πολυϊονικά* συγκροτήματα, άλλα φορτισμένα και άλλα ουδέτερα.

Γενικά λοιπόν σε πολικούς διαλύτες οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-ιόντος είναι ισχυρές και τα ιόντα προτιμούν να επιδιαλυτώνονται με πολικά μόρια διαλύτη, ενώ ζεύγη ιόντων παρατηρούνται μόνο σε πολύ πυκνά διαλύματα. Αντίθετα, σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας ή μη-πολικούς οι αλληλεπιδράσεις διαλύτη-ιόντος είναι ασθενείς ή ανύπαρκτες, ενώ τα ζεύγη ιόντων κáνουν την εμφάνισή τους και σε σχετικά αραιά διαλύματα. Ωστόσο, η έκταση του σχηματισμού ζευγών ιόντων εξαρτάται και από παράγοντες, όπως το μέγεθος και το φορτίο τους καθώς και η δομή και το μέγεθος των μορίων του διαλύτη.

Ο N. Bjerrum ονόμασε το φαινόμενο **εταιρισμό** ή **σύζευξη των ιόντων** (ion-association), δέχτηκε ότι υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στα *εταιρισμένα* και στα *ελεύθερα* ιόντα και καθόρισε τρόπο προσδιορισμού της **σταθεράς εταιρισμού** (association constant) των ιόντων σε πυκνά ηλεκτρολυτικά συστήματα.

Η θεωρία εταιρισμού των ιόντων του Bjerrum που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι φανερό ότι επεκτείνεται και στην επίδραση του φαινομένου αυτού στους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων.

Σύμφωνα λοιπόν με τις απόψεις του Bjerrum η μαθηματική πιθανότητα –που λέγεται **πιθανότητα Bjerrum**– να βρεθούν dn_i ιόντα είδους i σε σφαιρικό φλοιό, στοιχειώδους πάχους dr και όγκου $dV = 4\pi r^2 dr$, σε από-

σταση (ακτίνα) r από ένα ιόν αναφοράς j , αντίθετου φορτίου, σε μέσο διηλεκτρικής σταθεράς ϵ , δίνεται βάσει της *κατανομής Maxwell-Boltzmann* από τη σχέση

$$P(r) = \frac{dn_i}{n_i} = \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dV \quad (\text{I.103})$$

όπου n_i είναι ο αριθμός ιόντων i σε 1 cm^3 του διαλύματος.

Εξάλλου, η δυναμική ενέργεια U ενός ιόντος i σε απόσταση r από το κεντρικό ιόν j δίνεται από τη σχέση

$$U = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (\text{I.104})$$

Συνεπώς, η σχέση (I.103) γράφεται

$$P(r) = \frac{dn_i}{n_i} = 4\pi \exp\left(\frac{-z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r kT}\right) r^2 dr \quad (\text{I.105})$$

και αν θέσουμε

$$\lambda = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \quad (\text{I.106})$$

θα έχουμε

$$P(r) = \frac{dn_i}{n_i} = 4\pi \exp(-\lambda/r) r^2 dr \quad (\text{I.107})$$

Η ολοκλήρωση της σχέσης αυτής μεταξύ ορίων παρέχει την πιθανότητα να βρεθεί ένα αντίθετα φορτισμένο ιόν i της ιονικής ατμόσφαιρας σε μια απόσταση από το κεντρικό ιόν j , η οποία να βρίσκεται μέσα στα όρια της ολοκλήρωσης. Αν είναι, όπως είπαμε, q η κρίσιμη απόσταση σχηματισμού ζεύγους, τότε οποιοδήποτε αντίθετου φορτίου ιόν i βρεθεί από το κεντρικό ιόν σε απόσταση, που περιορίζεται από την ελάχιστη απόσταση προσέγγισης a και την q , θα σχηματίσει μ' αυτό ζεύγος ιόντων. Επομένως, για να βρούμε την πιθανότητα εταιρισμού των ιόντων, πρέπει να ολοκληρώσουμε τη σχέση (I.107) μεταξύ των ορίων $r = a$ και $r = q$. Η πιθανότητα αυτή θα δίνει το κλάσμα β των ιόντων που εταιρίζονται προς ζεύγη. Το κλάσμα αυτό λέγεται συνήθως **βαθμός εταιρισμού** (degree of association) των ιόντων και είναι

$$\beta = \int_a^q 4\pi n_i \exp(-\lambda/r) r^2 dr \quad (\text{I.108})$$

Η γραφική παράσταση της πιθανότητας Bjerrum ή του βαθμού εταιρι-

σμού με την απόσταση από το κεντρικό ιόν, όπως ορίζονται από το ολοκλήρωμα (I.108), δίνεται στο σχήμα I.13. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι στην αρχή (μικρές τιμές r) ο βαθμός εταιρισμού ελαττώνεται απότομα, περνάει από μια ελάχιστη τιμή για $r = q$ και στη συνέχεια αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό με την αύξηση της απόστασης r από το κεντρικό ιόν. Το εμβαδόν του σκιασμένου πεδίου δίνει το κλάσμα των εταιρισμένων ιόντων στο διάλυμα ή την πιθανότητα Bjerrum για το σχηματισμό ζευγούς ιόντων. Η συνθήκη του ελαχίστου

$$\frac{d [4\pi n_i \exp(-\lambda/r) r^2]}{dr} = 0$$

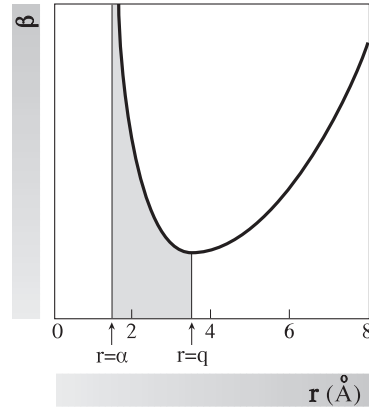
δίνει για την q τη σχέση

$$q = r = \frac{\lambda}{2} = \frac{|z_i z_j| e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon k T} \quad (\text{I.109})$$

από την οποία μπορεί να υπολογισθεί η **κρίσιμη απόσταση σχηματισμού ζευγούς ιόντων**.

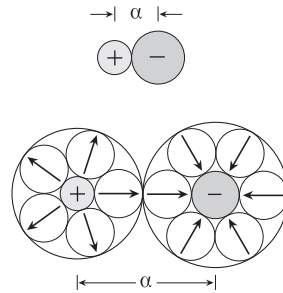
Από τα παραπάνω βγαίνει το συμπέρασμα ότι για $r < q$, η πιθανότητα εταιρισμού ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης r , επειδή αυξάνεται με αυτήν ο όγκος του φλοιού. Η αύξηση αυτή του όγκου ευνοεί τη θερμοκή κίνηση σε βάρος των ηλεκτροστατικών (κουλομπικών) έλξεων. Για τιμές $r > q$ είναι φανερό ότι το ολοκλήρωμα (I.108) γίνεται μεγαλύτερο της μονάδας. Η πιθανότητα Bjerrum όμως και ο βαθμός εταιρισμού είναι κλάσματα, μικρότερα της μονάδας. Συνεπώς, η μεταβολή της $P(r)$ και του βαθμού εταιρισμού δίνεται μόνον από το τμήμα της καμπύλης ή από το ολοκλήρωμα (σκιασμένο πεδίο) που αντιστοιχίζονται στα όρια $r = a$ και $r = q$. Σύμφωνα λοιπόν με τον Bjerrum, μόνο *στενής περιοχής* (short-range) κουλομπικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό ζευγών ιόντων, ενώ όταν δύο ιόντα αντίθετου φορτίου βρίσκονται σε απόσταση $r > q$ πρέπει να θεωρούνται *ελεύθερα* μέσα στο διάλυμα. Επομένως, σχηματισμό ζευγούς ιόντων στο διάλυμα έχουμε, όταν η δια-ιονική απόσταση r είναι $a \leq r \leq q$.

Η ελάχιστη απόσταση a όμως δεν είναι πάντα μικρότερη από την κρίσιμη απόσταση q . Αυτό συμβαίνει λ.χ. σε υδατικά διαλύματα 1:1 ηλεκτρολυτών, όπου η q —όπως υπολογίζεται από την (I.109)— είναι $3,6 \text{ \AA}$ (25°C), ενώ η a

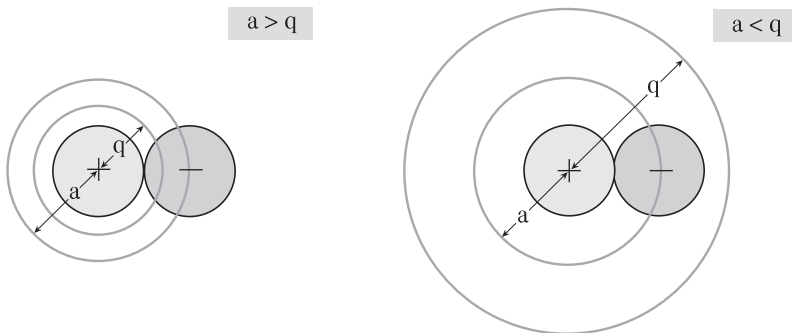


Σχ. I.13. Εξάρτηση του βαθμού εταιρισμού β από την απόσταση r .

εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη και την εφυδάτωση των ιόντων του και μπορεί να είναι μεγαλύτερη από $3,6 \text{ \AA}$. Η a μπορεί να πάρει τιμές που κυμαίνονται ανάμεσα στο άθροισμα των κρυσταλλογραφικών ακτίνων των ιόντων και στο άθροισμα των ακτίνων των εφυδατωμένων ιόντων, όπως φαίνεται στο σχήμα I.14. Συνήθως η a είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων των επιδιαλυτωμένων ιόντων, κυρίως στην περίπτωση των ανιόντων, τα οποία μπορεί να αποβάλουν όλη την πρωτεύουσα στιβάδα επιδιαλύτωσης, όταν σχηματίζουν ζεύγη ιόντων. Έτσι, η ελάχιστη απόσταση προσέγγισης είναι δυνατό να πάρει τιμές $3\text{-}5 \text{ \AA}$ και μπορεί άρα να είναι μεγαλύτερη από την q , που σε υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη 1:1 είναι $3,6 \text{ \AA}$. Τότε όμως ο σχηματισμός ζευγών ιόντων είναι αδύνατος,



Σχ. I.14. Ελάχιστη απόσταση προσέγγισης a των ιόντων με ή χωρίς επιδιαλύτωση.



Σχ. I.15. Δυνατότητα ($a < q$) και αδυναμία ($a > q$) σχηματισμού ζεύγους ιόντων.

όπως φαίνεται και στο σχήμα I.15. Στις περιπτώσεις αυτές και στα πυκνά ακόμη διαλύματα τα ιόντα είναι ελεύθερα.

I.4.4.1. Προσδιορισμός του βαθμού εταιρισμού των ιόντων. Όπως είδαμε, για να βρούμε το βαθμό εταιρισμού β των ιόντων πρέπει να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα της σχέσης (I.108) μεταξύ των ορίων a και $q = \lambda/2$, δηλαδή

$$\beta = 4 \pi n_i \int_a^{q=\lambda/2} e^{-\lambda/r} r^2 dr \tag{I.110}$$

Για να βρούμε την τιμή του ολοκληρώματος (I.110), εισάγουμε μια μεταβλητή $y = -\lambda/r$, οπότε θα είναι:

$$r^2 = \frac{\lambda^2}{y^2}, \quad dr = -\frac{\lambda}{y^2} dy \quad \text{και} \quad e^{-\lambda/r} = e^y \quad (\text{I.111})$$

Σ' ό,τι αφορά τώρα τα όρια του ολοκληρώματος, θα είναι:

$$\text{Για } r = q: \quad r = \frac{|\lambda|}{2} \quad \text{ή} \quad \frac{|\lambda|}{r} = 2, \quad \text{άρα } y = 2$$

$$\text{Για } r = a: \quad y = \frac{|\lambda|}{r} = \frac{|\lambda|}{a} \quad \text{ή} \quad y = b, \quad \text{όπου } b = \frac{|\lambda|}{a}.$$

Μετά από αυτά, η σχέση (I.110) παίρνει τη μορφή

$$\beta = 4\pi n_i \lambda^3 \int_{y=2}^{y=b} e^y y^{-4} dy \quad (\text{I.112})$$

$$\text{όπου } b = \frac{|z_i z_j| e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k T a} \quad \text{και} \quad 2 = \frac{|z_i z_j| e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k T q} \quad (\text{I.113})$$

Το ολοκλήρωμα της σχέσης (I.112) παριστάνεται με **Q(b)**, ονομάζεται **ολοκλήρωμα Bjerrum** και οι τιμές του, για τιμές του b μεταξύ 2 και 80, υπολογίστηκαν από τον Bjerrum και τους R.M. Fuoss και C.A. Kraus και δίνονται σε ηλεκτροχημικούς πίνακες. Αν τώρα αντικαταστήσουμε το λ από τη σχέση (I.106) και τον αριθμό n_i των ιόντων i ανά cm^3 με $\mathcal{N}C/1000$, όπου C η molarity τους, η σχέση (I.112) γράφεται

$$\beta = \frac{4\pi \mathcal{N}C}{1000} \left(\frac{|z_i z_j| e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^3 \mathbf{Q}(b) \quad (\text{I.114})$$

Από τη σχέση αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε θεωρητικά το βαθμό εταιρισμού των ιόντων ενός συμμετρικού ηλεκτρολύτη σε οποιοδήποτε διάλυμά του και θερμοκρασία, αν ξέρουμε τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη.

1.4.4.2. Προσδιορισμός της σταθεράς εταιρισμού των ιόντων και της σταθεράς αφεταιρισμού των ζευγών ιόντων. Η γνώση του βαθμού εταιρισμού επιτρέπει και τον προσδιορισμό της σταθεράς εταιρισμού K_A των ιόντων ενός συμμετρικού ηλεκτρολύτη.

Κατά τον Bjerrum ο εταιρισμός των ιόντων ενός συμμετρικού ηλεκτρολύτη αποδίδεται στην αμφίδρομη δράση



από τα αριστερά προς τα δεξιά. Η δράση προς την αντίθετη κατεύθυνση χαρακτηρίζεται ως **αφεταιρισμός** (dissociation) των ζευγών ιόντων και το αντίστροφο της σταθεράς εταιρισμού (K_A^{-1}) ονομάζεται **σταθερά αφεταιρισμού** (dissociation constant).

Αν λοιπόν η συνολική molarity του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι C και ο βαθμός εταιρισμού β , τότε για τις συγκεντρώσεις των συστατικών στη θέση της θερμοδυναμικής ισορροπίας θα έχουμε: $[\text{ζεύγη ιόντων}] = \beta \cdot C$, $[\text{M}^{z+}] = (1-\beta)C$ και $[\text{A}^{z-}] = (1-\beta)C$. Επομένως, η σταθερά εταιρισμού θα είναι

$$K_A = \frac{\beta C}{(1-\beta)C \alpha (1-\beta)C} = \frac{\beta}{(1-\beta)^2 C} \quad (\text{I.116})$$

Αν συμβαίνει η έκταση του εταιρισμού να είναι μικρή, τότε είναι $\beta \ll 1$ και μπορεί να παραλειφθεί στον παρονομαστή. Έτσι, η (I.116), αν αντικαταστήσουμε και το β από την (I.114), τελικά παίρνει τη μορφή

$$K_A \approx \frac{\beta}{C} = \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{|z_i z_j| e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \right)^3 Q(\mathbf{b}) \quad (\text{I.117})$$

Οι σταθερές εταιρισμού και αφεταιρισμού των ιόντων μπορούν όμως να βρεθούν πειραματικά κυρίως από αγωγιμομετρικές μετρήσεις, από τις αποκλίσεις δηλαδή των τιμών της ειδικής αγωγιμότητας των πυκνών διαλυμάτων –όπου σχηματίζονται ζεύγη ιόντων– από τις θεωρητικές της τιμές. Με τέτοιες μετρήσεις σε πυκνά, υδατικά ($\epsilon = 78,6$, 25°C) ηλεκτρολυτικά διαλύματα προσδιορίστηκαν και οι σταθερές εταιρισμού για το σχηματισμό διάφορων ζευγών ιόντων που δίνονται στον πίνακα III.

ΠΙΝΑΚΑΣ III. Τιμές του $\log K_A$ για διάφορα ζεύγη ιόντων σε υδατικά διαλύματα (25°C).

	Li^+	Na^+	K^+	Ag^+	Tl^+	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
OH^-	-0,08	-0,7	$n^{(*)}$	2,3	0,8	1,30		12,0
F^-				0,4	0,1	1,0	1,23	6,0
Cl^-	n	n	n	3,2	0,5	n	0,4	1,5
Br^-				1,4	1,0		0,0	0,60
NO_3^-	n	-0,6	-0,2	-0,2	0,3	0,28		1,0
SO_4^{2-}	0,6	0,7	1,0	1,3	1,4	2,28	2,36	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		0,6	0,9	8,8	1,9	1,95		

(*) n = αδυναμία σχηματισμού ζεύγους ιόντων

Στον πίνακα IV, εξάλλου, φαίνεται η επίδραση της διηλεκτρικής σταθεράς στη δυνατότητα σχηματισμού ζευγών ιόντων σε υδατοδιοξινικά διαλύματα NaBrO_3 με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε διοξάνιο και συνεπώς συνεχώς μειούμενη διηλεκτρική σταθερά.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Τιμές του $\log K_A$ εταιρισμού των ιόντων του NaBrO_3 σε υδατοδιοξινικά διαλύματα συνεχώς μειούμενης διηλεκτρικής σταθεράς (25°C).

Διοξάνιο % w/w	ϵ	$1/\epsilon$ (10^2)	$\log K_A$	Διοξάνιο % w/w	ϵ	$1/\epsilon$ (10^2)	$\log K_A$
0	78,48	1,27	-0,301	35	48,91	2,05	0,322
10	70,33	1,42	-0,168	40	44,54	2,25	0,436
20	61,86	1,62	-0,046	50	35,85	2,79	0,837
30	53,28	1,88	0,124	55	31,53	3,17	1,072

Από τις τιμές του πίνακα IV προκύπτει ότι στα υδατοδιοξινικά διαλύματα του NaBrO_3 : (α) ο $\log K_A$ είναι γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της διηλεκτρικής σταθεράς και (β) η σταθερά εταιρισμού αυξάνει –δηλαδή ο σχηματισμός ζευγών ιόντων ευνοείται –όσο ελαττώνεται η διηλεκτρική σταθερά και η πολικότητα του διαλυτικού μέσου.

Αντίστροφα λοιπόν, βρίσκοντας πειραματικά την K_A υπολογίζουμε βάσει της σχέσης (I.117) το ολοκλήρωμα **Q(b)**, ύστερα το βαθμό εταιρισμού β και τέλος την απόσταση ελάχιστης προσέγγισης, a , των ιόντων. Η γνώση της a επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για το μέγεθος των ακτίνων και την επιδιαλύτωση των ιόντων.

Τέλος, βελτιώσεις της σχέσης (I.117) έχουν προταθεί από πολλούς ερευνητές κυρίως από αγωγιμομετρικές μετρήσεις και δεδομένα. Οι πιο σπουδαίες είναι: η σχέση που αναφέρεται ως *προσέγγιση του Fuoss για τον εταιρισμό των ιόντων* και δύο πολύ ενδιαφέρουσες αγωγιμομετρικές εξισώσεις – των Fuoss-Onsager και των Fuoss-Onsager-Skiner– που προέκυψαν από αυτήν.

I.4.4.3. Επίδραση του εταιρισμού των ιόντων στο συντελεστή ενεργότητας τους σε πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Ο εταιρισμός των ιόντων επηρεάζει τη δρώσα συγκέντρωσή τους και το μέσο συντελεστή ενεργότητας. Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους: (α) Η στοιχειομετρική συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων λ.χ. του είδους i είναι τώρα $(1 - \beta)C$. (β) Η απόσταση ελάχιστης προσέγγισης των ελεύθερων ιόντων δεν είναι πια a αλλά q , αφού μόλις αυτά πλησιάσουν το αντίθετου φορτίου ιόν σε απόσταση $r \leq q$ δημιουργούν ζεύγος.

Έτσι, στα πυκνά ηλεκτρολυτικά διαλύματα, όπου συμβαίνει εταιρισμός των ιόντων, οι σχέσεις (I.99), (I.101) και (I.102) των μέσων συντελεστών ενεργότητας παίρνουν τις παρακάτω μορφές

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{(1-\beta)} I}{1 + q B \sqrt{(1-\beta)} I} \quad (I.118)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{(1-\beta)} I}{1 + q B \sqrt{(1-\beta)} I} + C (1-\beta) I \quad (I.119)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{(1-\beta)} I}{1 + q B \sqrt{(1-\beta)} I} + \ln \frac{n_s + n}{(n_s - n_e) + n} \quad (I.120)$$

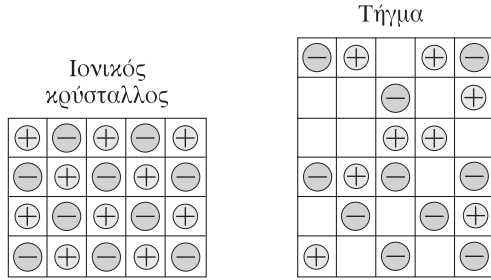
Εδώ πρέπει να τονίσουμε για άλλη μια φορά, ότι η σπουδαιότητα της γνώσης του συντελεστή ενεργότητας των συστατικών ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος κάτω από ορισμένες συνθήκες έγκειται στο ότι μπορούν στη συνέχεια να υπολογισθούν τα χημικά δυναμικά που συντελούν αποφασιστικά στη μελέτη της ισορροπίας σε πολύπλοκα ηλεκτροχημικά συστήματα.

I.4.5. Ηλεκτρολυτικά τήγματα

Η δομική εικόνα των ηλεκτρολυτικών τηγμάτων είναι εντελώς διαφορετική από αυτήν των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και χαρακτηρίζεται από σχετική απλότητα παρότι υπάρχουν ιδιαιτερότητες και προβλήματα που χρειάζονται απαντήσεις. Έτσι λ.χ., το είδος των ιόντων μέσα στο τήγμα δεν ανταποκρίνεται πάντα στην αναμενόμενη ιονική τους μορφή. Για παράδειγμα, στα τήγματα των αλογονούχων αλάτων MX_2 , εκτός από τα ιόντα M^{2+} και X^- , στην περίπτωση των μετάλλων της ΙΙα ομάδας του περιοδικού συστήματος αποδείχθηκε η ύπαρξη συζευγμάτων ιόντων $M^{++}X^-$, που συμπεριφέρονται ως ανεξάρτητες οντότητες.

Μελέτες με ακτίνες X έδειξαν ότι σε μικρή ακτίνα γύρω από κάθε ιόν τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα διατάσσονται με κάποια *πλεγματική τάξη*, ενώ η κατανομή τους είναι τυχαία σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Η τήξη εξάλλου ενός κρυσταλλικού στερεού με ιονικό πλέγμα συνοδεύεται από αύξηση 10-20% του όγκου σε σχέση με τον όγκο του στερεού. Ωστόσο, οι δια-ιονικές αποστάσεις στο τήγμα όχι μόνο δεν αυξάνονται αλλά είναι και λίγο μικρότερες από ό,τι στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού. Έτσι λ.χ. ακτινογραφήματα X έδειξαν ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα του KCl η απόσταση $K^+ - Cl^-$ είναι 3,26 Å, ενώ στο τήγμα είναι 3,10 Å, παρότι η αύξηση του όγκου είναι περίπου 17%.

Με βάση τα πειραματικά αυτά δεδομένα αναπτύχθηκε για τα ηλεκτρολυτικά τήγματα η λεγόμενη **θεωρία οπών**, με την οποία ερμηνεύεται σήμερα η αγωγιμομετρική συμπεριφορά τους. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή η δομή του τήγματος είναι γεωμετρικά ίδια με τη δομή του ιονικού πλέγματος, μόνον που τώρα υπάρχουν και κενές θέσεις (οπές) στο *πλεγματοειδές* μοντέλο του τήγματος, όπως φαίνεται στο σχήμα I.16.



Σχ. I.16. Πλεγματοειδή μοντέλα ιονικού κρυστάλλου και τήγματος.

Η ύπαρξη οπών στο πλεγματοειδές μοντέλο του τήγματος δικαιολογεί και την αύξηση του όγκου του αλλά και την αυξημένη του αγωγιμότητα. Έτσι, κάθε ιόν δονείται στην *πλεγματοειδή* θέση ισορροπίας του και μπορεί να μεταπηδήσει λόγω της θερμικής του κίνησης σε κενή πλεγματοειδή θέση κ.ο.κ. Αν αυτή η δυνατότητα μεταπήδησης καταστεί κατευθυνόμενη –όπως λ.χ. με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου– γίνεται φανερό η αυξημένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών τηγμάτων.

Σ' ό,τι αφορά την ενεργότητα των ηλεκτρολυτών στα τήγματά τους, από πολλά πειραματικά δεδομένα –όπως λ.χ. από απευθείας μετρήσεις της τάσης ατμών τέτοιων τηγμάτων– προκύπτει ότι τα συστατικά των τηγμάτων δείχνουν ιδανική συμπεριφορά για πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη μέσου διασποράς και στο ισχυρότατο ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσουν οι υψηλές συγκεντρώσεις των φορτισμένων ιονικών συστατικών του τήγματος, ενώ από την άλλη μεριά η ένταση αυτού του πεδίου πολύ λίγο μεταβάλλεται με την αύξηση της συγκεντρώσεως κάθε συστατικού. Έτσι, η ενεργότητα ενός ηλεκτρολύτη $M_{v+}A_{v-}$ σ' ένα τηγμένο μίγμα με άλλους ηλεκτρολύτες δίνεται από τη σχέση

$$\alpha_{ηλ.} = \frac{n_+}{s} \cdot v_+ \cdot \frac{n_-}{s} \cdot v_- = x_+^{v_+} \cdot x_-^{v_-} \quad (I.121)$$

$\begin{matrix} (n_j)_+ & & (n_j)_- \\ j=1 & & j=1 \end{matrix}$

όπου n_+ , n_- , x_+ , x_- είναι τα moles και τα «μοριακά κλάσματα» κατιόντων και

ανιόντων του ηλεκτρολύτη, ενώ $(n_j)_+$ και $(n_j)_-$, τα moles όλων των κατιονικών και ανιονικών ειδών αντίστοιχα που υπάρχουν στο τήγμα. Αν ο συγκροτημένος ηλεκτρολύτης βρισκόταν με άλλους ηλεκτρολύτες σε υδατικό διάλυμα, η ενεργότητά του βέβαια θα εξαρτιώταν και από το μέσο συντελεστή ενεργότητάς του, όπως προκύπτει από τη σχέση (I.26).

I.5. Ιονική ισορροπία

I.5.1. Κλασική θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης

Είναι γνωστές οι θετικές αποκλίσεις των τιμών των ωσμωτικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων σε σχέση με τα μη-ηλεκτρολυτικά διαλύματα της ίδιας στοιχειομετρικής συγκέντρωσης. Ο J.H. van't Hoff εισήγαγε το γνωστό διορθωτικό **συντελεστή van't Hoff**, i , στις σχέσεις των ωσμωτικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, ώστε αυτές να ισχύουν και για τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών. Όπως είναι γνωστό, ο συντελεστής van't Hoff ορίζεται από το λόγο $i = \Delta X_{\eta\lambda} / \Delta X_0$, το λόγο δηλαδή μιας ωσμωτικής ιδιότητας του ηλεκτρολυτικού προς την αντίστοιχη ιδιότητα μη-ηλεκτρολυτικού διαλύματος της ίδιας συγκέντρωσης.

Νωρίς όμως διαπιστώθηκε ότι και σε διαλύματα γνήσιων ηλεκτρολυτών στο νερό –όπου η διάστασή τους είναι πλήρης– οι τιμές των ωσμωτικών ιδιοτήτων δεν ανταποκρίνονται σε πλήρη διάσταση. Σε πεπερασμένες δηλαδή συγκεντρώσεις, ο i έχει τιμή μικρότερη από τον αριθμό ν των ιόντων στο μόριο του ηλεκτρολύτη, μεταβάλλεται με την αραιώση και τείνει στη θεωρητική αυτή τιμή σε πολύ μεγάλες αραιώσεις.

Αργότερα ο N. Bjerrum πρότεινε ως πιο εύχρηστο μέτρο των αποκλίσεων των ωσμωτικών ιδιοτήτων των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων το γνωστό **ωσμωτικό συντελεστή ή συντελεστή Bjerrum**, g , που είναι ο λόγος i/ν και παίρνει, όπως κι' ο βαθμός διάστασης, τιμές μεταξύ 0 και 1 ανεξάρτητα από τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Ο g τείνει στη μονάδα σε πολύ μεγάλες αραιώσεις.

Από την άποψη λοιπόν της ωσμωτικής συμπεριφοράς, ακόμη και τα διαλύματα των γνήσιων ηλεκτρολυτών εμφανίζονται να έχουν ένα *φαινόμενο βαθμό διάστασης*, σα να αποκαθίσταται δηλαδή σ' αυτά μια φαινομενική ισορροπία διάστασης. Πάνω στις παρατηρήσεις αυτές στηρίχθηκε, όπως είναι γνωστό, ο S.A. Arrhenius για να διατυπώσει τη θεωρία της **ηλεκτρολυτικής διάστασης** (electrolytic dissociation) που έχει το όνομά του, σύμφωνα με την οποία η διάλυση ενός ηλεκτρολύτη στο νερό συνεπάγεται τη *διάσπασή* του σε ιόντα, φαινόμενο που είναι εντελώς ανεξάρτητο από την

επακολουθούσα ηλεκτρολύση του διαλύματος, αν αυτό βρεθεί σε κατάλληλο ηλεκτρικό πεδίο. Ο Arrhenius δέχθηκε την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στα *αδιάστατα* μόρια και στα ιόντα του ηλεκτρολύτη και καθόρισε το **βαθμό (ηλεκτρολυτικής) διάστασης** (degree of dissociation) α , ο οποίος συνδέεται με το συντελεστή van't Hoff με τη γνωστή σχέση

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \quad (\text{I.122})$$

Σήμερα η θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius ισχύει μόνο για τους ασθενείς ηλεκτρολύτες. Στα διαλύματα των ισχυρών ηλεκτρολυτών οι αποκλίσεις από την ιδανική ωσμωτική συμπεριφορά δεν οφείλονται σε μερική διάσταση αλλά, όπως είδαμε, στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους. Εξάλλου, σήμερα γνωρίζουμε ότι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη οδηγεί σε μερική διάσταση έναν ισχυρό ηλεκτρολύτη και σε πλήρη διάσταση έναν ασθενή, λ.χ. στο νερό, ηλεκτρολύτη.

Σοβαρό υποστηρικτή στις απόψεις του ο Arrhenius βρήκε τον W. Ostwald, ο οποίος εφάρμοσε το γνωστό *νόμο της δράσης των μαζών* στην ισορροπία της ηλεκτρολυτικής διάστασης και διατύπωσε τον ομώνυμο **νόμο της αραιώσης**. Ο ίδιος ονόμασε την αντίστοιχη σταθερά της χημικής ισορροπίας, **K**, **σταθερά διάστασης ή ιονισμού** (ionization or dissociation constant). Η πολύ γνωστή σχέση του *νόμου της αραιώσης του Ostwald* (για 1:1 ηλεκτρολύτη)

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} \quad (\text{I.123})$$

που ισχύει απόλυτα και σήμερα για διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών, δείχνει ότι ο βαθμός διάστασης αυξάνεται με την αραιώση V του διαλύματος και τείνει στη μονάδα σε πολύ μεγάλες αραιώσεις.

Σύμφωνα λοιπόν με την κλασική θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius και το νόμο του Ostwald, σ' ένα διάλυμα ασθενούς 1:1 ηλεκτρολύτη αποκαθίσταται η ιονική ισορροπία $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$, της οποίας ποσοτική έκφραση είναι η σταθερά διάστασης ή ιονισμού που δίνεται από τη σχέση

$$K = \frac{\alpha_{B^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{BA}} \quad (\text{I.124})$$

όπου α_i οι ενεργότητες των συστατικών.

Η σταθερά K είναι θερμοδυναμικό μέγεθος και ως τέτοιο εξαρτάται μόνον από τη θερμοκρασία για ορισμένο διαλυτικό μέσο. Είναι εξάλλου γνωστό ότι για τα ασθενή οξέα και βάσεις στο νερό η τιμή της K είναι μια δύ-

ναμη αρνητικής τάξης. Για το λόγο αυτό, αντί της K , δίνεται συνήθως το pK που είναι το αντίθετο του δεκαδικού λογαρίθμου της K ($pK = -\log K$), οπότε η δύναμη αρνητικής τάξης μετατρέπεται σε απλό δεκαδικό αριθμό. Είναι φανερό ότι όσο μικρότερη τιμή έχει το pK λ.χ. ενός οξέος τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του, άρα και η έκταση της διάστασής του.

1.5.2. Σύγχρονες απόψεις για τον ιονισμό οξέων-βάσεων

1.5.2.1. Πρωτολυτική θεωρία των Brønsted-Lowry. Συζυγία οξέων-βάσεων. Σύμφωνα με την κλασική θεωρία της διάστασης του Arrhenius, οξέα είναι οι ηλεκτρολύτες που σε υδατικό διάλυμα ελευθερώνουν ιόντα H^+ και βάσεις οι ηλεκτρολύτες που ελευθερώνουν OH^- . Η εισαγωγή της **συζυγίας οξέων-βάσεων** (acid-base conjugation) στις λεγόμενες **πρωτολυτικές αντιδράσεις** (protolytic reactions) από τους J.N. Brønsted και T.M. Lowry οδήγησε σε νέο ορισμό των οξέων και βάσεων. Έτσι, τα οξέα κατά Brønsted-Lowry είναι δότες πρωτονίων, ενώ οι βάσεις κατά Brønsted-Lowry είναι δέκτες πρωτονίων. Με τον ορισμό αυτό διευρύνεται ο αριθμός των ηλεκτρολυτών που χαρακτηρίζονται ως οξέα και βάσεις. Φυσικά όλα τα οξέα και οι βάσεις κατά Arrhenius χαρακτηρίζονται ως τέτοια και κατά Brønsted-Lowry.

Από τον ορισμό αυτό των οξέων και των βάσεων προκύπτει ότι μετά την απόδοση πρωτονίου από ένα οξύ το τμήμα του μορίου που απομένει αποτελεί τη *συζυγή* βάση. Σύμφωνα εξάλλου με τη θεωρία της πρωτόλυσης των Brønsted και Lowry, μια και η αυτή ουσία μπορεί να δράσει ως οξύ αλλά και ως βάση. Το νερό λ.χ. στην πρωτολυτική αντίδραση

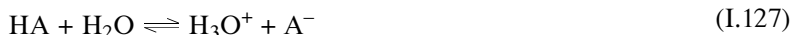


δρα ως βάση, αφού δέχεται πρωτόνιο, ενώ στην πρωτολυτική αντίδραση



δρα ως οξύ, αφού αποδίδει πρωτόνιο. Αυτό εξαρτάται από την τάση του διαλυόμενου στο νερό ηλεκτρολύτη να αποδίδει ή να προσλαμβάνει πιο εύκολα πρωτόνια από το ίδιο το νερό. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ισχύς ενός οξέος ή μιας βάσης είναι άμεση συνάρτηση της ισχύος του διαλύτη ως βάσης ή ως οξέος αντίστοιχα.

Είναι ακόμη φανερό ότι σε κάθε πρωτολυτική αντίδραση υπάρχει συνδυασμός δύο συζυγίων. Έτσι, στη γενική πρωτολυτική αντίδραση



έχουμε

1η συζυγία:	HA	A ⁻
	οξύ I	βάση I
2η συζυγία:	H ₂ O	H ₃ O ⁺
	βάση II	οξύ II

Από την πρωτόλυση αυτή προκύπτει ακόμη ότι το ιόν H⁺ δεν είναι γυμνό μέσα στο διάλυμα αλλά *επιδιαλυτωμένο* με ένα τουλάχιστο μόριο νερού, H₃O⁺, το γνωστό **υδροξόνιο** ή **υδρόνιο ιόν** (hydronium).

Η αντίδραση (I.127) είναι η πρωτολυτική μορφή της διάστασης του οξέος HA, στην οποία ο διαλύτης (το νερό) δρα ως βάση, αφού το οξύ HA έχει μεγαλύτερη τάση απόδοσης πρωτονίου από το ίδιο το νερό.

Η πρωτολυτική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (I.127) είναι

$$K_{\text{πρωτ.}} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot \delta \alpha_{H_3O^+}}{\alpha_{HA} \cdot \delta \alpha_{H_2O}} \quad (\text{I.128})$$

Για σχετικά μικρές συγκεντρώσεις του οξέος HA η ενεργότητα του νερού στο διάλυμα θεωρείται ίση με την ενεργότητά του σε καθαρή κατάσταση, δηλαδή ίση με τη μονάδα. Άρα η (I.128) γράφεται

$$K_{\alpha} = \frac{\alpha_{A^-} \cdot \delta \alpha_{H_3O^+}}{\alpha_{HA}} \quad (\text{I.129})$$

και η K_α είναι η γνωστή **θερμοδυναμική σταθερά διάστασης** ή **ιονισμού** του οξέος HA. Η σχέση αυτή γράφεται και με τις μορφές

$$K_{\alpha} = \frac{\gamma_{A^-} \cdot \delta \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{HA}} \cdot \frac{C_{A^-} \cdot \delta C_{H_3O^+}}{C_{HA}}$$

$$\text{ή} \quad K_{\alpha} = K_C \frac{\gamma_{A^-} \cdot \delta \gamma_{H_3O^+}}{\gamma_{HA}} \quad (\text{I.130})$$

όπου K_C είναι η αναφερόμενη στις στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις (molarities) **κλασική σταθερά διάστασης** ή **ιονισμού** του οξέος και γ_{A⁻}, γ_{H₃O⁺}, γ_{HA} οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων και των αδιάστατων μορίων του. Σε σχετικά αραιά διαλύματα οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται από τον *ορικό τύπο των Debye-Hückel*. Έτσι, αν λογαριθμίσουμε τη σχέση (I.130), αλλάξουμε τα σημεία και αντικαταστήσουμε τους logγ_i με βάση τη σχέση (I.97), τελικά θα έχουμε

$$pK_C = pK_{\alpha} - 2A \sqrt{I} \quad (\text{I.131})$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι το pK_C ελαττώνεται γραμμικά με την

τετραγωνική ρίζα της ιονικής ισχύος, ενώ η τεταγμένη επί την αρχή στο διάγραμμα $pK_C - \sqrt{I}$ παρέχει την τιμή του pK_α που είναι ανεξάρτητη από την ιονική ισχύ. Είναι φανερό ότι για πολύ αραιά διαλύματα ($I \rightarrow 0$) θα είναι $K_\alpha = K_C$, οπότε η μελέτη της ισορροπίας της διάστασης του οξέος περιγράφεται ικανοποιητικά με βάση την κλασική σταθερά ιονισμού του. Εδώ πρέπει όμως να σημειώσουμε ότι και για πολύ αραιά διαλύματα του οξέος η χρήση της θερμοδυναμικής σταθεράς διάστασης είναι απαραίτητη, αν στο διάλυμα υπάρχει άλλος ηλεκτρολύτης, ο οποίος αυξάνει την ιονική του ισχύ.

Εντελώς ανάλογα, για την πρωτολυτική αντίδραση διάστασης της βάσης A^- , που είναι η συζυγής του οξέος HA ,



η θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού θα είναι

$$K_\beta = \frac{\alpha_{HA} \cdot \alpha_{OH^-}}{\alpha_{A^-}} \quad (I.133)$$

Ο συνδυασμός των (I.129) και (I.133) οδηγεί στη σχέση

$$K_\alpha \cdot K_\beta = \alpha_{H_3O^+} \cdot \alpha_{OH^-} = K_w \quad (I.134)$$

Η σταθερά K_w είναι το γνωστό **γινόμενο ιόντων του νερού** που στους $25^\circ C$ έχει τιμή $1 \cdot 10^{-14}$. Η τιμή αυτή βρέθηκε αγωγιμομετρικά από τον F. Kohlrausch και επιβεβαίωσε την αυτοδιάσταση ή, πιο σωστά, την αυτοπρωτόλυση του χημικά καθαρού νερού, με βάση την οποία καθορίστηκε, ως γνωστό, η κλίμακα του pH σε υδατικά διαλύματα. Από τη σχέση (I.134) προκύπτει ότι για τα pK_α και pK_β ενός οξέος και της συζυγούς του βάσης σε υδατικά διαλύματα στους $25^\circ C$ θα ισχύει

$$pK_\alpha + pK_\beta = pK_w = 14 \quad (I.135)$$

Από τη σχέση αυτή βγαίνει το συμπέρασμα πως όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ (μικρή τιμή pK_α) τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση (μεγάλη σχετικά τιμή pK_β) και αντίστροφα.

Από θερμοδυναμική άποψη η πρωτόλυση λ.χ. ενός μονοπρωτικού οξέος αποτελείται ενεργειακά από δύο διεργασίες: (α) την απόσπαση του πρωτονίου, η οποία απαιτεί ένα ποσό ενέργειας P και (β) την εφυδάτωση των ιόντων που προκύπτουν, η οποία συνοδεύεται από *ενέργειες ή θερμοότητες εφυδάτωσης* $Q_{H_3O^+}$ και Q_{A^-} . Συνεπώς, η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πρωτόλυση του οξέος θα είναι

$$\Delta H = P + (Q_{H_3O^+} + Q_{A^-}) \quad (I.136)$$

Εξάλλου, για την κανονική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της

πρωτόλυσης ή της διάστασης του οξέος θα έχουμε

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\alpha} = 2,303 RT (-\log K_{\alpha})$$

$$\text{ή} \quad \Delta G^{\circ} = 2,303 RT \text{ p}K_{\alpha} \quad (\text{I.137})$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι το $\text{p}K_{\alpha}$ —όντας μέτρο της *χημικής συγγένειας του πρωτονίου* (proton affinity) με το τμήμα του μορίου του οξέος που απομένει μετά την αποσπασή του, δηλαδή με τη συζυγή βάση του οξέος— καθορίζει την ισχύ του οξέος. Με άλλα λόγια, όσο μικρότερο είναι το $\text{p}K_{\alpha}$ τόσο πιο μικρή είναι η χημική συγγένεια (ΔG°) του H^{+} με τη συζυγή βάση A^{-} , άρα τόσο πιο εύκολη η απόσπαση του H^{+} και πιο ισχυρό το οξύ.

I.5.2.2. Αυτοπρωτόλυση. Κατηγορίες διαλυτών σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry. Τα συμπεράσματα της θεωρίας των Brønsted και Lowry για τις όξινες και βασικές ιδιότητες των διάφορων ουσιών συνοψίζονται στις παρακάτω προτάσεις:

(α) Οι όξινες και βασικές ιδιότητες των διάφορων ουσιών εμφανίζονται εξίσου καλά σε υδατικά και σε μη-υδατικά διαλύματα.

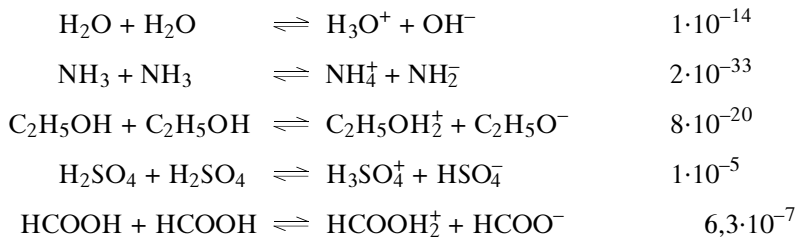
(β) Όξινες ή βασικές ιδιότητες μπορούν να εμφανίζουν και αδιάστατα μόρια αλλά και ιόντα.

(γ) Ο ιονισμός των οξέων και των βάσεων οφείλεται στην αντίδρασή τους με το διαλυτικό μέσο.

(δ) Η ίδια ουσία μπορεί να δρα ως οξύ αλλά και ως βάση ανάλογα με τη φύση του διαλύτη.

(ε) Τα ιόντα στο διάλυμα είναι επιδιαλυτωμένα με μόρια του διαλύτη.

(στ) Διαλύτες με επαμφοτερίζουσα φύση αυτοϊονίζονται ή αυτοπρωτολύονται, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις **αυτοπρωτόλυσης** (autoprotolysis), όπου δίνεται και το *γινόμενο ιόντων* τους K (25°C).



Στις δράσεις αυτές τα κατιόντα είναι επιδιαλυτωμένα πρωτόνια και ονομάζονται γενικά **λυώνια** (υδροξόνιο, αμμώνιο κ.λπ.).

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να διακρίνουμε τέσσερις κατηγορίες διαλυτικών μέσων.

(α) **Απρωτικά μέσα** (aprotic solvents). Στους διαλύτες αυτούς δεν

υπάρχει η δυνατότητα απόσπασης πρωτονίου και συνεπώς δεν είναι δυνατό να υποστούν αυτοπρωτόλυση. Τα μέσα αυτά ή δε συμμετέχουν στην πρωτολυτική δράση (C_6H_6 , CCl_4) ή εμφανίζουν βασικές ιδιότητες [$HCON(CH_3)_2$, $(CH_3)_2SO$ κ.ά.].

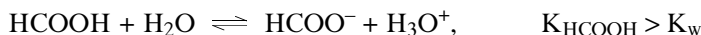
(β) **Πρωτικά (ή πρωτογεννητικά) μέσα** (protic or protogenic solvents). Οι διαλύτες αυτοί έχουν δυνατότητα αποβολής ενός ή περισσότερων πρωτονίων (H_2SO_4 , CH_3COOH , HCN).

(γ) **Πρωτονόφιλα μέσα** (protophilic solvents). Οι διαλύτες αυτοί έχουν τάση πρόσληψης πρωτονίων. Εμφανίζουν δηλαδή αυξημένη βασικότητα (υγρή αμμωνία, αμίνες).

(δ) **Αμφιπρωτικά μέσα** (amphiprotic solvents). Οι διαλύτες αυτοί εμφανίζουν και όξινες και βασικές ιδιότητες, έχοντας τη δυνατότητα και πρόσληψης και αποβολής πρωτονίων (H_2O , CH_3OH κ.ά.). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολλά πολικά πρωτικά και πρωτονόφιλα διαλυτικά μέσα. Όλα αυτά τα μέσα υφίστανται αυτοπρωτόλυση.

Οι ουσίες συνεπώς που διαλύονται στα διάφορα διαλυτικά μέσα εκδηλώνουν όξινες, βασικές ή ουδέτερες ιδιότητες, ανάλογα με τη *χημική συγγένεια του πρωτονίου* (proton affinity) στο μόριο του διαλύτη. Αν η συγγένεια του πρωτονίου είναι μεγαλύτερη στο μόριο της διαλυμένης ουσίας από ό,τι στο μόριο του διαλύτη, η ουσία αυτή θα εμφανίζει βασικές ιδιότητες, ενώ αν συμβαίνει το αντίθετο θα εκδηλώνει όξινες ιδιότητες. Στα καθαυτό αμφιπρωτικά μέσα οι όξινες και οι βασικές ιδιότητες είναι συγκρίσιμες, γι' αυτό και είναι απρόσκοπτη η αυτοπρωτόλυσή τους.

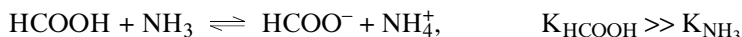
Η έκταση τώρα της αυτοπρωτόλυσης των διάφορων διαλυτικών μέσων εκφράζεται με το λεγόμενο **γινόμενο ιόντων** (ionic product) του μέσου, με το γινόμενο δηλαδή των συγκεντρώσεων των κατιόντων και των ανιόντων της αυτοπρωτόλυσής του, που για μερικούς διαλύτες δίνεται δίπλα στα παραδείγματα αυτοπρωτόλυσης που αναφέραμε. Έτσι, από τα παραδείγματα αυτά και τα αντίστοιχα γινόμενα ιόντων προκύπτει π.χ. ότι το $HCOOH$ δρα ως ασθενές οξύ στο νερό



ενώ στο θειικό οξύ δρα ως ασθενής βάση



και τέλος στην υγρή αμμωνία ως ισχυρότατο οξύ



Απ' όσα εκτέθηκαν ως τώρα είναι φανερό ότι η κλίμακα pH: 0-14 ($25^\circ C$) ισχύει μόνο για τα υδατικά διαλύματα.

Για κάθε άλλο διαλύτη μπορεί να ορισθεί μια *κλίμακα pH* και ένα *ουδέτερο σημείο* με βάση το γινόμενο ιόντων του διαλύτη αυτού. Έτσι λ.χ.

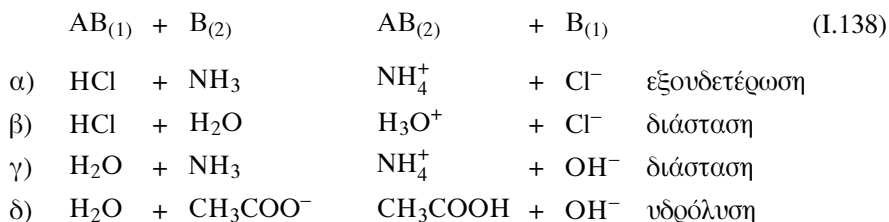
η κλίμακα pH για τα αιθανολικά διαλύματα (25°C) είναι 0-19,1, ενώ το ουδέτερο σημείο αντιστοιχεί σε pH της αιθανολικής κλίμακας ίσο με 9,55, αφού το γινόμενο ιόντων της αιθυλικής αλκοόλης είναι $7,94 \cdot 10^{-20}$ (25°C).

1.5.2.3. Βασικές αρχές της θεωρίας οξέων-βάσεων του Lewis. Η σύγχρονη άποψη ότι στη διάρκεια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης οι οξειδωτικές και οι αναγωγικές ουσίες προσλαμβάνουν και αποβάλλουν ηλεκτρόνια, ανεξάρτητα αν παρέχουν οξυγόνο ή υδρογόνο αντίστοιχα, οδήγησε τον G.N. Lewis να διατυπώσει την ομώνυμη θεωρία οξέων-βάσεων και να αποδώσει τον όξινο και το βασικό χαρακτήρα των ουσιών αυτών στην ηλεκτρονική δομή τους.

Έτσι, *οξέα κατά Lewis* είναι ουσίες-δέκτες μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων και *βάσεις κατά Lewis*, ουσίες-δότες τέτοιων ζευγών. Με τους ορισμούς αυτούς του Lewis, ο αριθμός των ουσιών που χαρακτηρίζονται βάσεις κατά Brønsted-Lowry αυξάνεται ελάχιστα με μερικές προσθήκες, όπως είναι λ.χ. τα άτομα των ευγενών αερίων. Το Ar π.χ. που δεν είναι βάση κατά Brønsted-Lowry είναι βάση κατά Lewis, αφού αντιδρά με το BF_3 που είναι οξύ κατά Lewis. Αντίθετα, ο αριθμός των οξέων κατά Lewis είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτόν των οξέων κατά Brønsted-Lowry, αφού περιλαμβάνονται σ' αυτά ουσίες, όπως AlCl_3 , SnCl_4 , SO_2 , SO_3 , O, BF_3 , Ag^+ , Be^{2+} , Cu^{2+} κ.ά. Φυσικά στα οξέα κατά Lewis περιλαμβάνονται όλα ανεξαιρέτως τα οξέα κατά Brønsted-Lowry.

Τα οξέα κατά Brønsted-Lowry αποτελούν μέσα στο σύνολο των οξέων κατά Lewis μια ξεχωριστή ομάδα πρωτονωμένων ουσιών που τυπικά θεωρούνται προϊόντα εξουδετέρωσης ενός πρωτονίου με μια βάση κατά Lewis. Το HCl λ.χ. προέρχεται από εξουδετέρωση ενός πρωτονίου H^+ με τη βάση Cl^- .

Σύμφωνα εξάλλου με τον Lewis οι κλασσικές αντιδράσεις οξέων - βάσεων είναι αντιδράσεις ανταλλαγής μιας βάσης από μια άλλη



Κατά την εξουδετέρωση (α) ο σχηματιζόμενος δεσμός είναι ομοιοπολικός ($\text{H}_3\text{N}-\text{H}^+$) και από την άποψη αυτή η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί και σχηματισμός συμπλόκου, όπως συμβαίνει λ.χ. στην αντίδραση $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{N}-\text{BCl}_3$.

Η θεωρία του Lewis κατάφερε λοιπόν να συμπεριλάβει τα οξέα μαζί με τα οξειδωτικά στην κατηγορία των ηλεκτρονιόφιλων ουσιών, ενώ τις βάσεις μαζί με τα αναγωγικά στις πυρηνόφιλες ουσίες. Απλά, οι αντιδράσεις οξέων-βάσεων μπορεί να διαφέρουν από τις οξειδοαναγωγικές μόνο σ' ό,τι αφορά τη φύση του σχηματιζόμενου δεσμού.

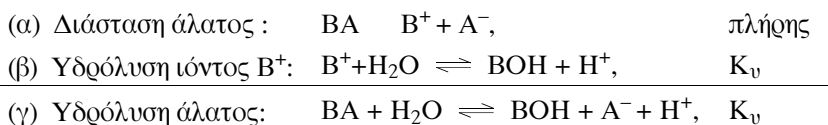
Ωστόσο, η γενίκευση αυτή δημιούργησε σύγχυση, επειδή στη γενική αντίληψη τα οξέα και οι βάσεις είναι μια μεγάλη κατηγορία ουσιών με ξεχωριστές ιδιότητες και συγκεκριμένα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά. Η σύγχυση αυτή δεν αποκαταστάθηκε κι όταν ακόμη ο Lewis αναγκάστηκε να συμπληρώσει τους βασικούς ορισμούς με προτάσεις, όπως: Βάσεις είναι ουσίες που εξουδετερώνουν ένα ιόν H^+ ή ένα άλλο οξύ· οξέα είναι ουσίες που εξουδετερώνουν ένα ιόν OH^- ή μια άλλη βάση.

Σήμερα λοιπόν, για την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των οξέων και των βάσεων γίνεται απόλυτα δεκτή η θεωρία των Brønsted-Lowry, ενώ η θεωρία Lewis έχει ιδιαίτερη σημασία στην ερμηνεία του μηχανισμού των οργανικών αντιδράσεων.

1.5.3. Υδρόλυση αλάτων

Τα άλατα είναι γνήσιοι ηλεκτρολύτες και σε υδατικά διαλύματα διίστανται πλήρως σε ιόντα. Τα άλατα όμως προέρχονται από την αλληλοεξουδετέρωση οξέων και βάσεων. Αν ο ένας από τους ηλεκτρολύτες αυτούς είναι ασθενής και ο άλλος ισχυρός, το ιόν του άλατος που προέρχεται από τον ασθενή ηλεκτρολύτη πρέπει να συνυπάρχει στο διάλυμα με τα αδιάστατα μόριά του, αφού στους ασθενείς ηλεκτρολύτες αποκαθίσταται η σχετική ισορροπία, η θέση της οποίας καθορίζεται από την τιμή της σταθεράς διάστασης για ορισμένη, σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, το ιόν του ασθενή ηλεκτρολύτη, που προέρχεται από την πλήρη διάσταση του άλατος, αντιδρά με το νερό προς αδιάστατα μόρια του ηλεκτρολύτη και H^+ ή OH^- . Το γνωστό αυτό φαινόμενο της **υδρόλυσης** (hydrolysis) οδηγεί έτσι σε διαλύματα *ουδέτερων αλάτων* (NH_4Cl , CH_3COONa , KCN) με όξινη ή αλκαλική αντίδραση αλλά και *βασικών αλάτων* ($CaOHCl$, $Bi(OH)_2NO_3$) με όξινη αντίδραση ή *όξινων αλάτων* (Na_2HPO_4 , $KOOC(CHOH)_2COOH$) με βασική αντίδραση.

α. Η υδρόλυση λ.χ. ενός άλατος BA που προέρχεται από το ισχυρό μονοπρωτικό οξύ HA και την ασθενή μονόξινη βάση BOH παριστάνεται με τις ακόλουθες απλές χημικές εξισώσεις:



Από τις αντιδράσεις αυτές είναι φανερό ότι, τελικά, υδρολύεται το ιόν της ασθενούς βάσης B^+ , ενώ από τις εξισώσεις (β) και (γ) προκύπτει ότι το διάλυμα του άλατος είναι όξινο ($pH < 7$).

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης (β) λέγεται **σταθερά υδρολύσης** (hydrolysis constant) του άλατος και δίνεται από τη σχέση

$$K_v = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[B^+][OH^-][H^+]}{[B^+]\cdot K_\beta} = \frac{K_w}{K_\beta} \quad (I.139)$$

αφού από τη διάσταση της ασθενούς βάσης είναι $[BOH] = [B^+][OH^-]/K_\beta$, όπου K_β είναι η σταθερά διάστασης της και K_w , το γινόμενο ιόντων του νερού.

Ο **βαθμός υδρολύσης** (degree of hydrolysis), β , δίνει το κλάσμα των ιόντων B^+ που υδρολύονται. Αν λοιπόν η αρχική συγκέντρωση του άλατος είναι C_s , τότε οι συγκεντρώσεις των συστατικών της αντίδρασης (β) στην ισορροπία της θα είναι: $[B^+] = (1-\beta)C_s$ και $[H^+] = [BOH] = \beta C_s$. Θέτοντας τις συγκεντρώσεις αυτές στην (I.139), παίρνουμε την εξάρτηση της σταθερής υδρολύσης από το βαθμό υδρολύσης και τη συγκέντρωση του άλατος

$$K_v = \frac{\beta^2 C_s}{1-\beta} \quad (I.140)$$

Αν τώρα η βάση BOH είναι πολύ ασθενής, ο βαθμός υδρολύσης τείνει στην μονάδα ($\beta \approx 1$). Τότε είναι

$$[H^+] = \beta C_s \approx C_s$$

$$\text{και } pH \approx -\log C_s \quad (I.141)$$

Δηλαδή, το pH του διαλύματος είναι περίπου ίσο με το pH ενός διαλύματος του ισχυρού οξέος HA, συγκέντρωσης ίσης με τη συγκέντρωση C_s του άλατος.

Αν, ωστόσο, η βάση BOH δεν είναι τόσο ασθενής και ισχύει $C_s \gg K_v$, ο βαθμός υδρολύσης είναι σαφώς μικρότερος από τη μονάδα ($\beta \leq 0,1$) και μπορεί να παραλειφθεί στον παρανομαστή της σχέσης (I.140). Αυτή παίρνει τότε τη μορφή

$$\beta = \frac{K_v}{C_s} = \frac{K_w}{K_\beta \cdot C_s} \quad (I.142)$$

σχέση, που δίνει στην περίπτωση αυτή το βαθμό υδρολύσης του άλατος ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του.

Επομένως η συγκέντρωση των H^+ θα είναι

$$[H^+] \approx \beta C_s = \frac{K_w \cdot C_s}{K_\beta} \quad (I.143)$$