

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Θέμα ασκήσεως

Προσδιορισμός κανονικού δυναμικού (E^*) ηλεκτροδίου (Εξίσωση Nernst). Αυθόρμητη αντίδραση στοιχείου. Σύνδεση δυναμικού γαλβανικού στοιχείου με θερμοδυναμικά μεγέθη (Υπολογισμός κανονικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs).

Θεωρία

Ως **ηλεκτροχημικό στοιχείο** ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγώγιμων φάσεων, σε επαφή η μία με την άλλη, από τις οποίες η μία τουλάχιστον, είναι ηλεκτρολύτης. Εάν το στοιχείο χρησιμοποιείται για την μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας, που εμφανίζει το σύστημα κατά την λειτουργία του, σε ηλεκτρική, τότε ονομάζεται **γαλβανικό στοιχείο**.

Ως **δυναμικό ηλεκτροδίου** ορίζεται η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται μεταξύ του μετάλλου του ηλεκτροδίου και του διαλύματος με το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία.

Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο πρέπει να ορισθεί η πολικότητα και να είναι γνωστή η χημική αντίδραση λειτουργίας του. Η **άνοδος** ορίζεται ο πόλος του στοιχείου που πραγματοποιείται **οξειδωση** και **κάθοδος** ο πόλος που πραγματοποιείται **αναγωγή**. Στο γαλβανικό στοιχείο η άνοδος είναι αρνητική και η κάθοδος θετική σε αντίθεση με το ηλεκτρολυτικό στοιχείο που η άνοδος είναι θετική και η κάθοδος αρνητική. Όταν ορισθεί ο αρνητικός (άνοδος) και ο θετικός (κάθοδος) πόλος του στοιχείου είναι εύκολο να γραφούν οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων και η τελική αντίδραση λειτουργίας του η οποία αποτελεί, **την αντίδραση της αυθόρμητης λειτουργίας του**. (Σημειώνεται ότι κατά την ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται «εξαναγκασμένη» και κατά την αντίθετη φορά, αντίδραση του στοιχείου.) Γενικά σε κάθε στοιχείο ισχύει:

πόλος	αποφόρτιση (γαλβανικό στοιχ.) (αυθόρμητη λειτουργία)	φόρτιση (ηλεκτρολυτικό στοιχ.) (εξαναγκασμένη λειτουργία)
θετικός	κάθοδος (αναγωγή)	άνοδος (οξειδωση)
αρνητικός	άνοδος (οξειδωση)	κάθοδος (αναγωγή)

Η αντίδραση του στοιχείου γίνεται αυθόρμητα, όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά μεταξύ τους. Το στοιχείο θα πρέπει να έχει κατασκευασθεί έτσι ώστε να εμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που συμμετέχουν. Αυτό επιτυγχάνεται εάν τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε χωριστά δοχεία και η επαφή γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο, είτε χωρίζονται από πορώδες διάφραγμα κλπ.

Κατά την μέτρηση της ΗΕΔ ενός στοιχείου πρέπει ο τρόπος μετρήσεως να μην προκαλεί σημαντική απομάκρυνση από την ισορροπία, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί η λειτουργία του αντιστρεπτή. Η χρησιμοποίηση του ποτενσιόμετρου εξασφαλίζει την προϋπόθεση αυτή. Η έννοια της αντιστρεπτότητας προϋποθέτει ότι κάθε χημική αντίδραση που καθορίζει τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να γίνει κατά τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα με τη φορά του διερχομένου ρεύματος, στο δε σημείο ισορροπίας η κινούσα δύναμη της αντιδράσεως εξισορροπείται από την αντισταθμίζουσα ΗΕΔ του ποτενσιόμετρου. Το σύστημα επομένως κατά την μέτρηση της ΗΕΔ του στοιχείου με ποτενσιόμετρο κρατείται σε μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας.

Αυτός ο τρόπος μέτρησης της ΗΕΔ, καθορίζει την αντιστρεπτή ΗΕΔ του στοιχείου (E_C). Εφ' όσον το ρεύμα περνά μέσα από το στοιχείο υπό αντιστρεπτές συνθήκες τότε και το ηλεκτρικό έργο (w_{el}) που εμφανίζεται, είναι αντιστρεπτό. Εάν μεταφέρεται μέσω του στοιχείου φορτίο ίσο με zFE Coulombs, θα ισχύει ότι

$$zFE_C = w_{el} \quad (1)$$

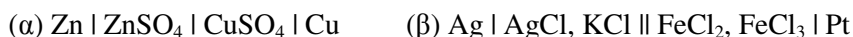
Το ηλεκτρικό αυτό έργο, ισούται με την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας η οποία αφορά

την χημική αντίδραση του στοιχείου και πρόκειται περί του μεγίστου έργου που μπορεί να αποδώσει το σύστημα.

$$\Delta G = - w_{el} \quad (2)$$

Κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος από ένα γαλβανικό στοιχείο, στα ηλεκτρόδια γίνονται συγχρόνως οι αντιδράσεις οξειδώσεως (στην άνοδο) και αναγωγής (στην κάθοδο). Η ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός στοιχείου προσδιορίζεται από τη διαφορά των δυναμικών των ηλεκτροδίων που το αποτελούν αφαιρώντας, από την τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου που είναι δεξιά την αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου που βρίσκεται αριστερά.

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία παριστάνονται, κατά παραδοχή, με καθορισμένο τρόπο γραφής, όπου τα μεταλλικά ηλεκτρόδια τοποθετούνται στα άκρα, τα δυσδιάλυτα άλατα και τα αέρια δίπλα στις μεταλλικές φάσεις και στη μέση του «διαγράμματος» γράφονται οι ευδιάλυτες φάσεις. Κάθε διαχωριστική επιφάνεια χωρίζεται από την άλλη με κάθετο όπως φαίνεται στις περιπτώσεις (α) και (β).



Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο, ακολουθείται η εξής πορεία:

- (i) Προσδιορίζεται η αριθμητική τιμή της ΗΕΔ και η πολικότητα. (Οι εργασίες αυτές γίνονται με την χρήση του ποτενσιόμετρου)
 - (ii) Παριστάνεται το στοιχείο σε ευθεία γραμμή με το θετικό πόλο δεξιά.
 - (iii) Γράφεται η αντίδραση κάθε ηλεκτροδίου έχοντας υπ' όψιν ότι στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) γίνεται οξείδωση και στο θετικό (κάθοδος) αναγωγή.
 - (iv) Ορίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου (E_C), ως η διαφορά των δυναμικών, του δεξιού ηλεκτροδίου (E_R) μείον αυτήν του αριστερού (E_L) δηλ. $E_C = E_R - E_L$.
 - (v) Γράφεται η τελική αντίδραση ως άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων.
- Σημειώνεται επίσης και άλλος τρόπος υπολογισμού της αντιδράσεως ενός στοιχείου κατά τον οποίο γράφονται και οι δύο ημιαντιδράσεις ως αντιδράσεις αναγωγής. Η τελική αντίδραση λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου προκύπτει ως η διαφορά των δύο ημιαντιδράσεων σύμφωνα με την σύμβαση της παραγράφου (iv).

Παράδειγμα I : Να σχηματισθεί και να μελετηθεί το γαλβανικό στοιχείο που αποτελείται από τα ηλεκτρόδια Ag/AgCl , Cl^- και Zn/ZnSO_4 . Η ενεργότης του διαλύματος είναι ίση με 1.

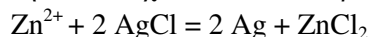
Απάντηση: Μετρείται η ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου και βρίσκεται, ότι ισούται με 0.987 V, ενώ παρατηρείται ότι αρνητικός πόλος είναι το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου. Το στοιχείο γράφεται επομένως σύμφωνα με το σχήμα



A Τρόπος

Οι ημιαντιδράσεις θα είναι οι εξής:

αριστερά (οξείδωση), $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$ δεξιά (αναγωγή), $2 \text{ AgCl} + 2e = 2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cl}^-$
οπότε η αυθόρμητη αντίδραση του στοιχείου είναι το άθροισμα των ημιαντιδράσεων:



B Τρόπος

Ακολουθώντας τον άλλο τρόπο επεξεργασίας θεωρούμε αντιδράσεις αναγωγής και για τα δύο ηλεκτρόδια και αφαιρούμε την αντίδραση του αριστερού ηλεκτροδίου από αυτήν του δεξιού. Το αποτέλεσμα θα είναι το ίδιο όπως φαίνεται και στο παράδειγμα.

Αριστερά: $\text{Zn}^{+2} + 2e = \text{Zn}$ δεξιά: $2 \text{ AgCl} + 2e = 2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cl}^-$

οπότε η αυθόρμητη αντίδραση θα είναι $\text{Zn} + 2 \text{ AgCl} = 2 \text{ Ag} + \text{ ZnCl}_2$

Παρατήρηση: Τα δυναμικά είναι όλα κανονικά εφ' όσον ισχύει η ειδική περίπτωση ότι $a = 1$ και για τούτο παριστάνονται με αστερίσκο.

Κανονικό δυναμικό ηλεκτροδίου. Είναι αυτονόητο ότι δεν υπάρχει τρόπος να μετρηθεί το δυναμικό ενός μόνο ηλεκτροδίου. Η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η χρησιμοποίηση ενός ηλεκτροδίου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, με συμβατικά προκαθορισμένη τιμή, και η μέτρηση της ΗΕΔ στοιχείων που αποτελούνται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το προς μέτρηση ηλεκτρόδιο. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει ληφθεί το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Στο ηλεκτρόδιο αυτό η ΗΕΔ εκ παραδοχής ισούται με μηδέν, επομένως η όποια αριθμητική τιμή προκύπτει στο στοιχείο που σχηματίζεται, με το προς μέτρηση ηλεκτρόδιο (με ενεργότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ίση με 1) αυτή είναι και η τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου το οποίο ονομάζεται **κανονικό δυναμικό (E^*)**.

Κατά τον σχηματισμό ενός γαλβανικού στοιχείου, για την αυθόρμητη λειτουργία του, το ηλεκτρόδιο υδρογόνου μπορεί να είναι είτε το δεξί, είτε το αριστερό ανάλογα με την αναγωγική ή οξειδωτική τάση του άλλου ηλεκτροδίου.

Στον Πίνακα 1 δίνονται οι τιμές των κανονικών δυναμικών. Οι τιμές αυτές αποτελούν τα **κανονικά δυναμικά αναγωγής**. Σύμφωνα με την παραδοχή που έχει υιοθετηθεί από την IUPAC οι ημιαντιδράσεις σημειώνονται πάντα ως αντιδράσεις αναγωγής. Η διατύπωση αυτή προϋποθέτει ότι η τιμή E^* του ηλεκτροδίου, είναι η ΗΕΔ ενός στοιχείου, στο οποίο κάθοδος (δεξιά) είναι το αναφερόμενο ηλεκτρόδιο και άνοδος (αριστερά) το ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Στην πράξη δεν χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς διότι είναι εξαιρετικά δύσκολο. Αντί αυτού χρησιμοποιούνται είτε το ηλεκτρόδιο καλομέλανος $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl ($m=X$), είτε το ηλεκτρόδιο αργύρου χλωριούχου αργύρου, Ag/AgCl , KCl ($m=X$). Η ΗΕΔ των ηλεκτροδίων αυτών για καθορισμένη τιμή συγκεντρώσεως KCl (X), παρέχεται από πίνακες.

Πίνακας 1. Κανονικά δυναμικά ηλεκτροδίων

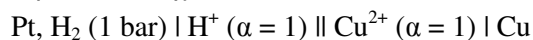
Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση ηλεκτροδίου	E* (V)
Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⇌ Li	-3.045
Pt Ca Ca(OH) ₂ OH ⁻	Ca(OH) ₂ + 2e ⇌ 2OH ⁻ + Ca	-3.03
K K ⁺	K ⁺ + e ⇌ K	-2.925
Cs Cs ⁺	Cs ⁺ + e ⇌ Cs	-2.923
Ba Ba ²⁺	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2.90
Ca Ca ²⁺	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2.87
Na Na ⁺	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2.714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2.37
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1.66
Pt H ₂ PO ₂ ⁻ , HPO ₃ ²⁻ , OH ⁻	HPO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⇌ H ₂ PO ₂ ⁻ + 3OH ⁻	-1.65
Zn ZnO ₂ ²⁻ , OH ⁻	ZnO ₂ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⇌ Zn + 4OH ⁻	-1.216
Pt SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , OH ⁻	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0.93
Pt H ₂ , OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	-0.828
Zn Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0.763
Ni Ni(OH) ₂ OH ⁻	Ni(OH) ₂ + 2e ⇌ Ni + 2OH ⁻	-0.72
Pb PbCO ₃ CO ₃ ²⁻	PbCO ₃ + 2e ⇌ Pb + CO ₃ ²⁻	-0.506
Fe Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0.440
Cd Cd ²⁺	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0.403
Sn Sn ²⁺	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0.136
Pb Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0.126
Fe Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0.036
Pt D ₂ D ⁺	2D ⁺ + 2e ⇌ D ₂	-0.0034
Pt H₂ H⁺	2H⁺ + 2e ⇌ H₂	0.000
Pt Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⇌ Sn ²⁺	+0.15
Pt Cu ⁺ , Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⇌ Cu ⁺	+0.153
Pt S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻	+0.17
Cu Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+0.337
Pt I ₂ I ⁻	I ₂ + 2e ⇌ 2I ⁻	+0.5355
Pt Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⇌ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0.69
Pt Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e ⇌ Fe ²⁺	+0.771
Ag Ag ⁺	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+0.7991
Hg Hg ²⁺	Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg	+0.854
Pt OH ⁻ , HO ₂ ⁻	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⇌ 3OH ⁻	+0.88
Pt Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg ₂ ²⁺	+0.92
Pt Br ₂ , Br ⁻	Br ₂ + 2e ⇌ 2Br ⁻	+1.0652
Pt MnO ₂ Mn ²⁺ , H ⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1.23
Pt Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ⁻ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ⁻ + 14H ⁺ + 6e ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33
Pt Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⇌ 2Cl ⁻	+1.3595
Pt Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺	Ce ⁴⁺ + e ⇌ Ce ³⁺	+1.61
Pt Co ²⁺ , Co ³⁺	Co ³⁺ + e ⇌ Co ²⁺	+1.82
Pt SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⇌ 2SO ₄ ²⁻	+1.98

Θερμοδυναμική των γαλβανικών στοιχείων.

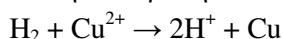
Η ΗΕΔ που μετρείται σε ένα γαλβανικό στοιχείο αντιστοιχεί με το έργο που αφορά την χημική αντίδραση που προκύπτει κατά την λειτουργία του στοιχείου. Εφ' όσον η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές, τότε πρόκειται για το μέγιστο έργο (εξ.2) και είναι ίσο με την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας.

$$\Delta G^* = -zFE^* \quad (3)$$

Παράδειγμα II: Στο γαλβανικό στοιχείο



όπου η ΗΕΔ είναι $E^* = 0.3419 \text{ V}$, η συνολική αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου είναι



Όταν αντιδρούν από 1 mol υδρογόνου και χαλκού, περνούν 2 mol ηλεκτρονίων από το κύκλωμα, άρα μεταφέρονται $2 \times 96485 \text{ C}$ ηλεκτρισμού. Το παραγόμενο από το σύστημα έργο είναι $2 \times 96485 \times 0.3419 \text{ C V} = 6.598 \times 10^4 \text{ J}$ και $\Delta G^* = -6.598 \times 10^4 \text{ J}$.

Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε στοιχείο όπου οι ενεργότητες είναι ίσες με 1. Ακριβώς οι ίδιοι συλλογισμοί ισχύουν προφανώς και για στοιχείο με τυχαία τιμή m . Η αντιστοιχία μονάδων γίνεται σαφής χρησιμοποιώντας το σύστημα SI. Από τα προηγούμενα είναι προφανές ότι θετική τιμή της ΗΕΔ σημαίνει αυθόρμητη λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου.

Το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού που συμμετέχει σε χημική αντίδραση της μορφής:



δίνεται από την εξίσωση

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (5)$$

όπου μ_i^* είναι το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού i σε καθαρή κατάσταση. Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως θα δίνεται από την σχέση:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i \quad (6)$$

όπου ν_i οι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Συνεπώς η ελεύθερη ενθαλπία ΔG της αντιδράσεως σύμφωνα με τις εξισώσεις 5 και 6 δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln Q \quad (7)$$

όπου ως Q ορίζεται ο λόγος του γινομένου των ενεργοτήτων των προϊόντων, προς το γινόμενο των ενεργοτήτων των αντιδρώντων και αφορά καταστάσεις πριν την ισορροπία. Η τιμή της Q στη θέση ισορροπίας ταυτίζεται με την θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K . Στη θέση ισορροπίας ισχύει ότι $\Delta G = 0$ οπότε προκύπτει ότι

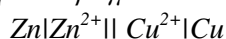
$$\Delta G^* = -RT \ln K \quad (8)$$

Από τον συνδυασμό των εξισώσεων (3) και (7) προκύπτει η **εξίσωση Nernst**

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (9)$$

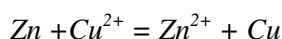
η οποία είναι μία από τις βασικές εξισώσεις της ηλεκτροχημείας και εκφράζει την εξάρτηση του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου που βρίσκεται σε επαφή με ιοντικό διάλυμα, από την συγκέντρωση (ή ακριβέστερα την ενεργότητα) των ιόντων αυτών.

Παράδειγμα III. Να γραφεί η αντίδραση που πραγματοποιείται στο γαλβανικό στοιχείο:



και να ευρεθούν το κανονικό δυναμικό του στοιχείου και η θερμοδυναμική σταθερά της αντιδράσεως του στοιχείου.

Απάντηση: Η συνολική αντίδραση είναι



και η εξίσωση Nernst θα εκφράζεται από την:

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Όταν οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών ισούνται με την μονάδα, τότε $E_C = E_C^*$ και από την εξ.3 έχουμε:

$$E_C^* = -\frac{\Delta G^*}{zF}$$

Βάσει της εξίσωσης (8), το κανονικό δυναμικό συνδέεται με την θερμοδυναμική σταθερά της αντιδράσεως του στοιχείου με την σχέση:

$$E^* = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (10)$$

και η K ευρίσκεται δι' επιλύσεως της εξ. (10).

Εξάρτηση της ΗΕΔ από την θερμοκρασία.

Εφόσον η λειτουργία κάθε στοιχείου είναι συνδεδεμένη με κάποια χημική αντίδραση, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα που αφορούν την θερμοδυναμική της αντιδράσεως αυτής παρατηρώντας την επίδραση της πιέσεως και της θερμοκρασίας στην τιμή της ΗΕΔ του στοιχείου. Η προϋπόθεση που τίθεται είναι ότι η αντίδραση πρέπει να είναι αντιστρεπτή υπό P και T σταθερά. Σύμφωνα με τα προηγούμενα η αντίδραση του στοιχείου αντιστοιχεί στη μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας που αποδίδεται ως ηλεκτρικό έργο

$$\Delta G = -w_{el} = -zFE \quad (11)$$

Από τη σχέση αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των ΔH και ΔS της αντιδράσεως του στοιχείου αρκεί να έχουν γίνει μετρήσεις της ΗΕΔ σε διάφορες θερμοκρασίες. Από τη βασική σχέση:

$$dG = -SdT + VdP$$

έχουμε:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (12)$$

η οποία στην περίπτωση αυθόρμητης αντίδρασης του στοιχείου γίνεται,

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (13)$$

Βάσει της εξίσωσης (11), δηλ. $\Delta G = -zFE$, έχουμε,

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (14)$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από την σχέση : $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ οπότε σύμφωνα με τις εξ. 11 και 13, προκύπτει ότι:

$$\Delta H = -zF\left(E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right) \quad (15)$$

Η παράγωγος $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ αποτελεί τον θερμικό συντελεστή της ΗΕΔ του στοιχείου.

Από την προηγούμενη επεξεργασία προκύπτει ότι από μετρήσεις της ΗΕΔ ενός στοιχείου είναι δυνατός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της αντιδράσεως του στοιχείου αυτού.

(ΣΗΜ: Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά αλλά για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα πρέπει ο θερμοκός συντελεστής να είναι γνωστός με τρία δεκαδικά ψηφία, κάτι που προϋποθέτει πολύ προσεκτικές μετρήσεις θερμοκρασίας και ΗΕΔ).

Παράδειγμα III: Η ΗΕΔ του στοιχείου $Pt, H_2 (1 \text{ bar}) / HCl (0.01 \text{ m}) / AgCl / Ag$ είναι 0.2002 V σε $25^\circ C$, ο δε θερμοκός συντελεστής είναι $-8.65 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$. Να υπολογισθούν τα μεγέθη ΔG , ΔS , ΔH σε $25^\circ C$

Απάντηση: $\Delta G = -96485 \times 0.2002 = -19320 \text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta S = 96485 \times (-8.665 \times 10^{-5}) = -8.360 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

η ΔH μπορεί να υπολογισθεί από την εξ. 14, ή ευκολότερα από

την

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -1.932 \times 10^4 + (-8.360 \times 298.15) = -2.181 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

Ηλεκτρόδια αναφοράς.

Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανος και το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου.

Ηλεκτρόδιο καλομέλανος

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι



Και το δυναμικό του δίνεται από την εξίσωση

$$E_{cal} = E_{cal}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} \quad (16)$$

Όπου

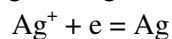
$$E_{cal}^* = E_{Hg, Hg_2}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} \quad (17)$$

Οι τιμές του κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνονται από την εξίσωση

$$E_{cal} = 0.2420 - 7.60 \times 10^{-4} (\theta - 25^\circ C) \text{ V} \quad (18)$$

Ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου. Η

αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι



το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση

$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl} \quad (19)$$

όπου

$$E_{Ag, AgCl}^* = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad (20)$$

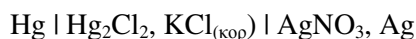
Οι τιμές της ΗΕΔ του ηλεκτροδίου αργύρου-χλωριούχου αργύρου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνεται από την εξίσωση

$$E_{Ag, AgCl, KCl} = 0.2250 - 7.44 \times 10^{-4} (\theta - 25) \text{ V} \quad (21)$$

Προσδιορισμός κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου.

Σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόδιο μετρήσεως και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Εάν ζητείται το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου $Ag/AgNO_3$

χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο καλομέλανος ως αναφοράς, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο της μορφής



(ο αρνητικός πόλος γράφεται αριστερά και ο θετικός δεξιά). Αντίστοιχη είναι η επεξεργασία προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα Cl^- , ενώ το ηλεκτρόδιο μετρήσεως, $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{m})$, είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα αργύρου, των οποίων η συγκέντρωση επηρεάζει το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετρήσεως σύμφωνα με την εξίσωση Nernst.

Η ΗΕΔ του στοιχείου δίνεται από την σχέση

$$E_C = E_R - E_L = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+} - E_{\text{cal}} \quad (22)$$

$$E_C = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} - E_{\text{cal}} \quad (23)$$

ή

$$E_C = E_C^* + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (24)$$

όπου

$$E_C^* = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* - E_{\text{cal}} \quad (25)$$

και θεωρώντας $a = C$

$$E_C = E_C^* + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}^+} \quad (26)$$

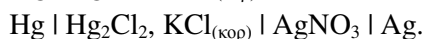
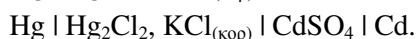
Σύμφωνα με την εξίσωση (26) η γραφική παράσταση $E_C = f(\ln C_{\text{Ag}^+})$ δίνει την τιμή του κανονικού δυναμικού E_C^* του στοιχείου ως την τεταγμένη επί την αρχή. Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου προκύπτει από την εξίσωση (25) ως το άθροισμα $E_C^* + E_{\text{cal}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^*$.

Πείραμα .

Μέτρηση του δυναμικού γαλβανικού στοιχείου και προσδιορισμός κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου.

Μετρείται η ΗΕΔ γαλβανικού στοιχείου αποτελούμενου από ηλεκτρόδιο αναφοράς και α) ηλεκτρόδιο $\text{Ag} / \text{AgNO}_3$ σε σειρά διαλυμάτων AgNO_3 , β) ηλεκτρόδιο $\text{Zn} / \text{Zn}^{++}$ σε σειρά διαλυμάτων ZnSO_4 , γ) ηλεκτρόδιο $\text{Cd} / \text{Cd}^{++}$ σε σειρά διαλυμάτων CdSO_4 , ανάλογα με την πρόταση του υπεύθυνου του εργαστηρίου.

Τα γαλβανικά στοιχεία που δημιουργούνται είναι τα ακόλουθα:



Από διάλυμα ZnSO_4 , (ή CdSO_4 , ή AgNO_3) 0.1 M παρασκευάζονται σε ογκομετρικές των 100 mL οι συγκεντρώσεις 0.01, 0.03, 0.003, 0.001 M. Κάθε διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική των 100 mL, και αδειάζεται σε κωνική φιάλη των 200 mL. Σε κωνική τοποθετείται επίσης ποσότητα του αρχικού διαλύματος 0.1 M. Οι πέντε κωνικές τοποθετούνται σε θερμοστάτη θερμοκρασίας 25 °C και παραμένουν τουλάχιστον για 10 min. Στον θερμοστάτη τοποθετείται επίσης και το δοχείο με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Την στιγμή της μετρήσεως τοποθετείται η γέφυρα άλατος (και όχι πιο πριν), μεταξύ του διαλύματος και του δοχείου με το ηλεκτρόδιο αναφοράς με προσοχή ώστε το υλικό πλήρωσης της γέφυρας στα δύο άκρα της να βυθίζεται κάτω από την επιφάνεια των διαλυμάτων στις δύο κωνικές. Μετρείται η ΗΕΔ του στοιχείου στο ποτενσιόμετρο. Το ίδιο επαναλαμβάνεται για όλα τα διαλύματα.

Οι μετρήσεις καταγράφονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας

Θερμοκρασία πειράματος: $\theta = \dots\dots\dots$ °C.

$c_{Me^{z+}}$ (mol/L)	E_c (mV)
0.001	
0.003	
0.01	
0.03	
0.1	

Υπολογισμοί - αποτελέσματα.

1. Αναφέρεται το γαλβανικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε. Παρατηρείται η πολικότητα από την πειραματική εργασία και γράφονται οι ημιαντιδράσεις καθώς και η συνολική αντίδραση που αφορά την αυθόρμητη λειτουργία του στοιχείου.

2. Αναγράφεται η εξίσωση Nernst στην περίπτωση του πειράματος.

3. Συμπληρώνεται πίνακας με τις μετρήσεις και τις τιμές του $\ln c_{Me^{z+}}$. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση $E_C = f(\ln c_{Me^{z+}})$, όπου Me^{z+} το μέταλλο που αποτελεί το ηλεκτρόδιο (ημιστοιχείο) του γαλβανικού στοιχείου (στην περίπτωση μας είναι Zn^{2+} , ή Cd^{2+} , Ag^+).

4. Από την γραφική παράσταση προσδιορίζεται το κανονικό δυναμικό E_C^* , υπολογίζεται η κλίση της ευθείας $a = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln c_{Me^{z+}}} \right)_T$ και συγκρίνεται με την θεωρητική τιμή του λόγου $\frac{RT}{zF}$.

5. Υπολογίζεται η τιμή του κανονικού δυναμικού $E_{Me^{z+}, Me}^*$ από την εξίσωση (25) με την βοήθεια της (18) ή (20) ανάλογα με το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε (στην θερμοκρασία του πειράματος) και συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα 1.

Υπολογίζεται η κανονική ελεύθερη ενέργεια Gibbs από την εξίσωση (11).

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ Ι
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΝΟΝΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ.

Όνοματεπώνυμο	Α.Μ.	Ημερομηνία

Υπολογισμοί - αποτελέσματα.

Το γαλβανικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε είναι:

Οι ημιαντιδράσεις και η συνολική αντίδραση κατά την αυθόρμητη λειτουργία του στοιχείου είναι:

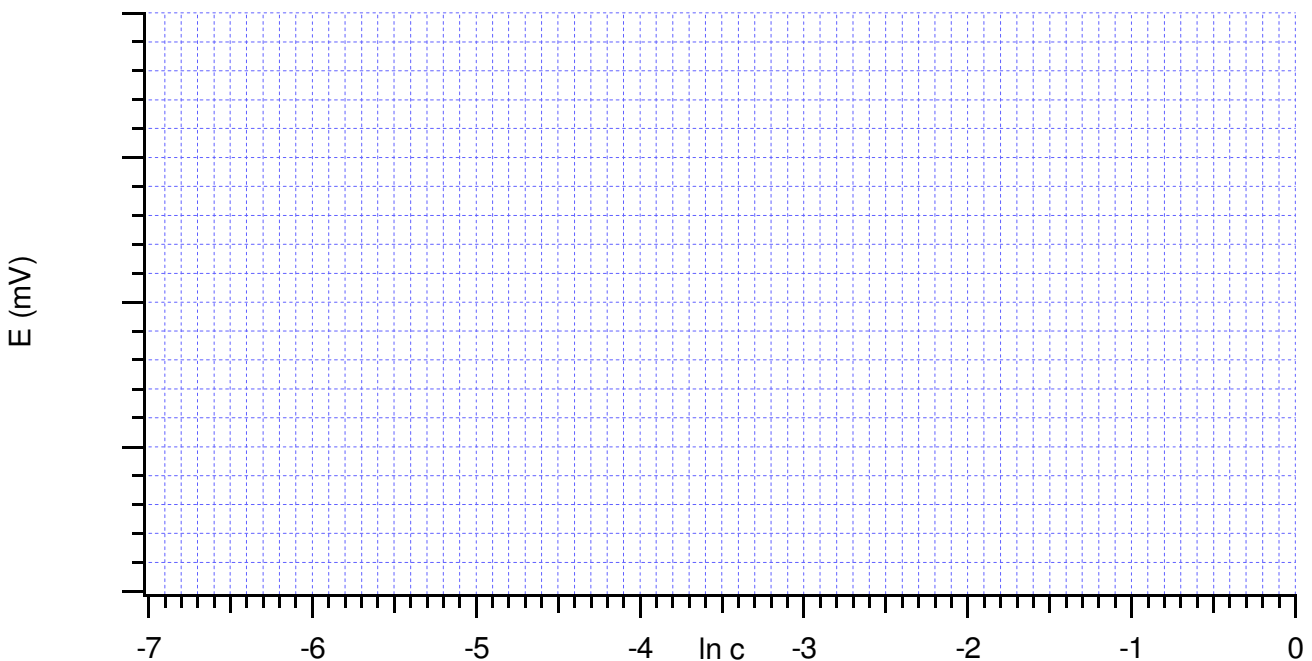
Συνεπώς, η εξίσωση Nernst γράφεται:

Πίνακας

Θερμοκρασία πειράματος: $\theta = \dots\dots\dots$ °C.

$c_{Me^{z+}}$ (mol/L)	E_c (mV)	$\ln c_{Me^{z+}}$
0.001		
0.003		
0.01		
0.03		
0.1		

Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση $E_c = f(\ln c_{Me^{z+}})$.



Από την γραφική παράσταση προσδιορίζεται το κανονικό δυναμικό E_C^* :

Υπολογίζεται η τιμή $E_{Me^{z+},Me}^*$ από την εξίσωση (25) με την βοήθεια της (18){ή (20)}

Η αντίστοιχη τιμή του $E_{Me^{z+},Me}^*$ από τον πίνακα 1 σε θερμοκρασία 25°C είναι:

και συνεπώς η απόκλιση είναι:.....

Υπολογίζεται η κλίση της ευθείας $a = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln c_{Me^{2+}}} \right)_T$ και συγκρίνεται με την θεωρητική τιμή: RT/zF

Υπολογίζεται η κανονική ελεύθερη ενέργεια Gibbs από την εξίσωση (11):

$$\Delta G^* = \dots\dots\dots \text{kJ mol}^{-1}$$