

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ Ι

Θέμα ασκήσεως: Προσδιορισμός κανονικού δυναμικού (E^*) ηλεκτροδίου.

Προσδιορισμός του θερμοκινητικού συντελεστή ($\partial E^*/\partial T$)_P. Προσδιορισμός του γινομένου διαλυτότητας του AgCl.

Αρχή μεθόδου: Μετρείται η Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (ΗΕΔ) γαλβανικού στοιχείου αποτελούμενου από ηλεκτρόδιο αναφοράς και ηλεκτρόδιο Ag/AgNO₃ σε σειρά διαλυμάτων AgNO₃.

Θεωρία : Ως ηλεκτροχημικό στοιχείο ορίζεται ένα ετερογενές σύστημα αγωγίμων 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.

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 αυθόρμητης λειτουργίας. (Σημειώνεται ότι η «εξαναγκασμένη» και κατά την αντίθετη φορά, αντίδραση του στοιχείου, γίνεται στο πείραμα της ηλεκτρολύσεως). Γενικά σε κάθε στοιχείο ισχύει:

πόλος	<i>αποφόρτιση (γαλβανικό στοιχείο) (αυθόρμητη λειτουργία)</i>	<i>φόρτιση (ηλεκτρολυτικό στοιχείο) (εξαναγκασμένη λειτουργία)</i>
θετικός	κάθοδος	άνοδος
αρνητικός	άνοδος	κάθοδος

Η αντίδραση του στοιχείου γίνεται αυθόρμητα όταν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά, όμως πρέπει αυτό να έχει σχεδιασθεί έτσι ώστε να εμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που συμμετέχουν. Έτσι τα ηλεκτρόδια είτε βρίσκονται σε χωριστά δοχεία και η επαφή γίνεται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο, είτε χωρίζονται από πορώδεις 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 με ποτενσιόμετρο κρατείται σε μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας.

Αυτός ο τρόπος μέτρησης της ΗΕΔ, καθορίζει την αντιστρεπτή ΗΕΔ του στοιχείου (E). 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 zF Coulombs, θα ισχύει ότι

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

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.

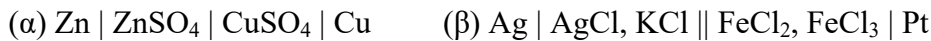
$$\Delta G = -w_{el} \quad (2)$$

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 τοποθετημένο, 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.

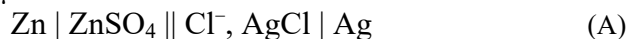
(iv) Ορίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου (E_C), ως η διαφορά των δυναμικών, του δεξιού ηλεκτροδίου (E_R) μείον αυτήν του αριστερού (E_L), $E_C = E_R - E_L$.

(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, οπότε η τελική αντίδραση λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου θα προκύψει ως 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 $\text{Ag} | \text{AgCl, Cl}^-$ και $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$. Η ενεργότητα 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): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ δεξιά (αναγωγή): $2 \text{ AgCl} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{ Ag} + 2 \text{ Cl}^-$
 οπότε η αυθόρμητη αντίδραση του στοιχείου είναι το άθροισμα $\text{Zn} + 2 \text{ AgCl} \rightarrow 2 \text{ Ag} + \text{ ZnCl}_2$

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.



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

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.

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 ²⁻ , H ⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 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

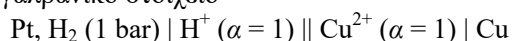
Στην πράξη δεν χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς διότι είναι εξαιρετικά δύσχυρηστο. Αντί αυτού χρησιμοποιούνται είτε το

ηλεκτρόδιο καλομέλανος $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl ($m=X$), είτε το ηλεκτρόδιο αργύρου χλωριούχου αργύρου, $\text{Ag}|\text{AgCl}$, KCl ($m=X$). Η ΗΕΔ των ηλεκτροδίων αυτών για καθορισμένη τιμή συγκεντρώσεως KCl (X), παρέχεται από πίνακες.

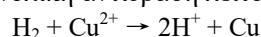
Θερμοδυναμική των γαλβανικών στοιχείων. Η ΗΕΔ που μετρείται σε ένα γαλβανικό στοιχείο αντιστοιχεί με το έργο που αφορά την χημική αντίδραση που προκύπτει κατά την λειτουργία του στοιχείου. Εφ' όσον η πίεση και η θερμοκρασία είναι σταθερές, τότε πρόκειται για το μέγιστο έργο (εξ.2) και είναι ίσο με την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

Μία χημική αντίδραση της μορφής



συνδέεται με την ελεύθερη ενθαλπία ως εξής:

Το χημικό δυναμικό κάθε συστατικού δίνεται από την εξίσωση

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

όπου τα μ_i χημικά δυναμικά των ειδών που συμμετέχουν στην αντίδραση και μ_i^* είναι το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού i σε καθαρή κατάσταση. Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως θα δίνεται ως

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

όπου ν_i οι στοιχειομετρικοί συντελεστές. Η ελεύθερη ενθαλπία (ΔG) της αντιδράσεως προκύπτει από τις εξισώσεις 5 και 6, ως

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

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:

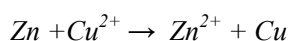
$$\Delta G^* = -RT \ln K \quad (8)$$

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. Η εξίσωση αυτή 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 (εφαρμογή της εξίσωσης 9): Στο στοιχείο $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ η συνολική αντίδραση είναι



και η εξίσωση Nernst θα εκφράζεται

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

Όταν οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών ισούνται με την μονάδα, τότε από την εξ. 3

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

και παρατηρούμε ότι το κανονικό δυναμικό συνδέεται με την θερμοδυναμική σταθερά της αντιδράσεως του στοιχείου, σύμφωνα με την σχέση

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

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 πίεσεως 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

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

η οποία για τη συνολική αντίδραση του στοιχείου γίνεται

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

βάσει της εξίσωσης $\Delta G = -zFE$, οδηγεί στην

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

Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ οπότε από 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 θερμικός 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°C , ο δε θερμοκός συντελεστής είναι $-8.65 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$. Να υπολογισθούν τα μεγέθη ΔG , ΔS , ΔH σε 25°C

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

$$\Delta S = 96485 \times (-8.65 \times 10^{-5}) = -8.360 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

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

Όπου

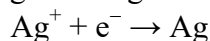
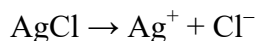
$$E_{cal}^* = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{2+}}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} \quad (17)$$

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

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

Ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου.

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι



το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση

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

όπου

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

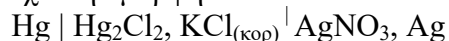
Οι τιμές της ΗΕΔ του ηλεκτροδίου αργύρου-χλωριούχου αργύρου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δίνεται από την εξίσωση

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

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, θα ακολουθηθεί η εξής πορεία:

Το γαλβανικό στοιχείο έχει την μορφή



(γράφοντας τον αρνητικό πόλο αριστερά και τον θετικό 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, από των οποίων την συγκέντρωση και επηρεάζεται 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

$$E_C^* = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* - E_{\text{cal}} \quad (24\alpha)$$

και θεωρώντας $a = C$

$$E_C = E_C^* + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}^+} \quad (25)$$

ή

$$E_C = E_C^* + \frac{2.303RT}{F} \log C_{\text{Ag}^+} \quad (25\alpha)$$

Η γραφική παράσταση $E_C = f(\log C_{\text{Ag}^+})$ (εξ. 25α) δίνει την τιμή του κανονικού δυναμικού E_C^* ως τεταγμένη επί την αρχή. Θεωρώντας την εξίσωση (24α) για τα κανονικά δυναμικά, προκύπτει το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου ως το άθροισμα $E_C^* + E_{\text{cal}} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^*$.

Πείραμα Α.

Προσδιορισμός της τιμής του κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου Ag, AgNO₃.

Το γαλβανικό στοιχείο έχει τη μορφή Hg | Hg₂Cl₂, KCl_(κορ) | AgNO₃ | Ag. Για την μέτρηση χρησιμοποιείται και γέφυρα άλατος.

Από το διάλυμα AgNO₃ 0.1 M που υπάρχει στη θέση σας παρασκευάζονται σε ογκομετρικές των 100 ml οι συγκεντρώσεις 0.01, 0.03, 0.003, 0.001 M. Κάθε διάλυμα παρασκευάζεται στην ογκομετρική των 100 ml, αδειάζεται σε κωνική και καλύπτεται με μεμβράνη. Σε κωνική τοποθετείται επίσης ποσότητα του αρχικού διαλύματος 0.1 M. Οι πέντε κωνικές τοποθετούνται σε θερμοστάτη και παραμένουν τουλάχιστον για 10 min. Στον θερμοστάτη τοποθετείται επίσης και το δοχείο μετρήσεως καθώς και το δοχείο με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα διαλύματα αρχίζουν να τοποθετούνται στο στοιχείο για την μέτρηση, αρχίζοντας από το αραιότερο. Κατά την στιγμή της μετρήσεως και όχι πιο πριν, τοποθετείται η γέφυρα άλατος. Λαμβάνεται μία ένδειξη στο ποτενσιόμετρο η οποία αποτελεί και την ΗΕΔ του στοιχείου στη δεδομένη συγκέντρωση και θερμοκρασία. Το ίδιο επαναλαμβάνεται για όλα τα διαλύματα. Ακολουθούν άλλες δύο σειρές μετρήσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (οι οποίες καθορίζονται από τον υπεύθυνο) κατά την ίδια διαδικασία.

Πείραμα Β.

Προσδιορισμός του γινομένου διαλυτότητας του AgCl.

Το γαλβανικό στοιχείο είναι το ίδιο με αυτό του πειράματος Α. Στο πείραμα αυτό δεν χρειάζεται θερμοστάτηση αλλά οι μετρήσεις γίνονται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος η οποία όμως πρέπει να σημειώνεται κατά την στιγμή των μετρήσεων με θερμόμετρο εμβαπτιζόμενο στο δοχείο μετρήσεως.

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται είναι 0.1 M KCl και 0.01 M AgNO₃.

Σε ποτήρι ζέσεως 100 ml τοποθετούνται με σιφόνιο 50 ml διαλύματος 0.01 M AgNO₃ και το ποτήρι τοποθετείται σε αναδευτήρα. Γεμίζεται προχοΐδα με 25 ml διαλύματος 0.1 M KCl. Τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα και τίθεται σε λειτουργία ο αναδευτήρας. Λαμβάνεται αρχικά η μέτρηση στο διάλυμα 0.01 M και προστίθεται από την προχοΐδα το KCl στις εξής ποσότητες:

Ενδείξεις προχοΐδας: 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 5.0, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6.0, 7.0, 8.0,

Πείραμα Β.

1. Οι τιμές που ελήφθησαν κατά την τιτλοδότηση τοποθετούνται στον πίνακα (III).
2. Σχεδιάζεται η γραφική παράσταση $E_C = f(V_{\text{KCl}})$ και προσδιορίζεται γραφικά το ισοδύναμο σημείο V_e
3. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- (C_{Cl^-}), από τον τύπο

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{KCl}} - V_e}{(50 \text{ mL} + V)} 0.1 \text{ M}$$

για μετρήσεις μετά το ισοδύναμο σημείο.

4. Υπολογίζεται η συγκέντρωση των ιόντων Ag^+ από την εξίσωση Nernst (25α) για κάθε πειραματική τιμή E_C μετά το ισοδύναμο σημείο. Η τιμή E_C^* για την θερμοκρασία του πειράματος λαμβάνεται από την καμπύλη του ερωτήματος 5 του πειράματος Α.

5. Υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας K_{sp} του χλωριούχου αργύρου (από τις τιμές των ερωτημάτων 3 και 4), για όλες τις μετρήσεις, μετά το ισοδύναμο V_e .

Πίνακας III

V_{KCl} (mL)	E_C (mV)	C_{Cl^-} (mol/L)	C_{Ag^+} (mol/L)	K_{sp}
0				
1.0				
2.0				
3.0				
4.0				
4.2				
4.4				
4.6				
4.8				
5.0				
5.2				
5.4				
5.6				
5.8				
6.0				
7.0				
8.0				
10.0				
12.0				
15.0				
20.0				