

## ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όλες οι χημικές διεργασίες αφορούν την μετακίνηση φορτίων - σε ατομικό επίπεδο - οπότε κατά κάποια έννοια, δλη η χημεία "ανήκει" στην ηλεκτροχημεία. Όμως, σε στενώτερη έννοια, ως ηλεκτροχημεία, έχει επικρατήσει να νοείται η μελέτη των φαινομένων που εμφανίζονται όταν εμβαπτίσθούν ηλεκτρόδια σε διαλύματα ηλεκτρολυτών. Η θερμοδυναμική και η κινητική μελέτη των διεργασιών που γίνονται, σε ηλεκτρόδια εμβαπτισμένα σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα και συνδεδεμένα με εξωτερικό αγωγό, είναι το αντικείμενο (του κεφαλαίου αυτού).

Η αντίδραση η οποία γίνεται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου αφορά τη μεταφορά φορτίου, συνήθως με τη μορφή ηλεκτρονίων, από και προς ουδέτερα μόρια ή ίόντα.

Το ηλεκτρόδιο το οποίο "δέχεται" τα μετακινούμενα ηλεκτρόνια, ονομάζεται **άνοδος**, ενώ το ηλεκτρόδιο το οποίο "παρέχει" ηλεκτρόνια, ονομάζεται **κάθοδος**.

Εάν δύο ηλεκτρόδια βυθισθούν σε ένα ιοντικό διάλυμα και συνδεθούν με κάποιο μεταλλικό αγωγό, τότε σχηματίζεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο.

"Ως ηλεκτροχημικό στοιχείο ορίζεται, ένα ετερογενές σύστημα, αγωγήμων φάσεων, σε επαφή η μία με την άλλη, από τις οποίες, η μία τουλάχιστον είναι ηλεκτρολύτης, ενώ οι ακραίες φάσεις είναι φυσικώς και χημικώς όμοιες".

Εάν το στοιχείο χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας (που εμφανίζει μία χημική ή φυσική διεργασία), σε ηλεκτρική, τότε ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο.

Εάν το στοιχείο χρησιμοποιεί την ηλεκτρική ενέργεια, που παρέχει εξωτερικό κύκλωμα για την δημιουργία κάποιας χημικής ή φυσικής διεργασίας, τότε ονομάζεται ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

### Δυναμικό ηλεκτροδίου

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

Στην κλασσική ηλεκτροστατική είναι δυνατός ο ορισμός του δυναμικού σε κάποιο σημείο και χαρακτηρίζεται από το απαιτούμενο έργο για τη μεταφορά ενός προτύπου φορτίου από το άπειρο έως το σημείο αυτό· επίσης είναι πάντοτε δυνατή η μέτρηση του δυναμικού μεταξύ δύο σημείων, στην ίδια

φάση ή μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας χημικής συνθέσεως. Όμως δεν είναι δυνατή η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο σημείων σε διαφορετικές φάσεις ή μεταξύ δύο τμημάτων διαφορετικής χημικής συνθέσεως.

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων, μετρείται με το έργο που απαιτείται για την μεταφορά ενός προτύπου φορτίου από το ένα σημείο έως το άλλο.

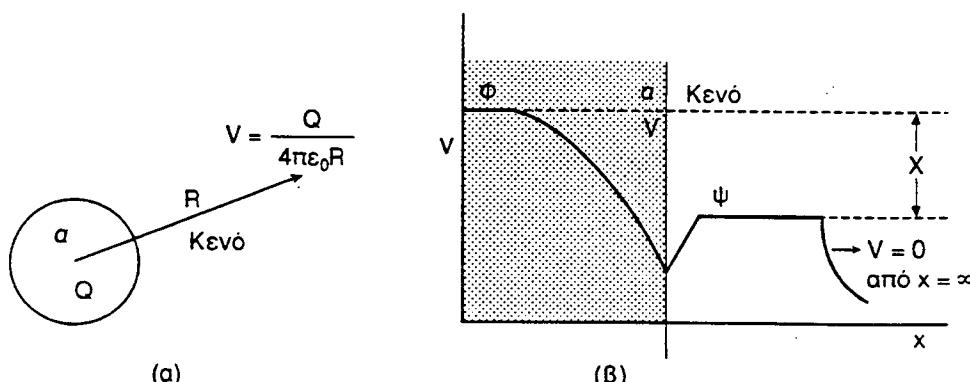
Στην ηλεκτροστατική θεωρία, το έργο προσδιορίζεται από την κατανομή των σημειακών ηλεκτρικών φορτίων μέσα στο μέσο στο οποίο κινείται το πρότυπο φορτίο. Εάν όμως το πρότυπο φορτίο κινείται μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων, τότε το έργο θα επηρεάζεται και από τη διαφορά των χημικών δυναμικών, που προκαλείται από την τοπική αλληλεπίδραση του προτύπου φορτίου, με την χημικώς διαφορετική, κάθε μία φάση.

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι είναι αδύνατος ο διαχωρισμός αυτού του "χημικού έργου" από το "ηλεκτροστατικό έργο", και επομένως είναι αδύνατη η μέτρηση ενός καθαρά ηλεκτροστατικού δυναμικού.

Έχοντας υπ' όψη το συμπέρασμα αυτό, θεωρούμε σφαιρική μάζα ομογενούς υλικού, η οποία βρίσκεται στο κενό, ως φάση α.

Η σφαίρα έχει φορτίο  $Q$ , και το ηλεκτροστατικό δυναμικό  $V$ , για κάθε σημείο εκτός της σφαίρας, που βρίσκεται σε απόσταση  $R$  από το κέντρο της, δίνεται από το πηλίκον  $V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R}$ .

Μεταφέρεται ένα μοναδιαίο φορτίο από το άπειρο, όπου  $V = 0$ , έως την επιφάνεια της φορτισμένης φάσεως  $a$ , μέχρι απόσταση  $10^{-6}$  cm. (Στην απόσταση αυτή οποιαδήποτε χημική μεταβολή καθώς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που οφείλονται στην προσέγγιση του φορτίου, θεωρούνται αμελητέες). Η μεταβολή του δυναμικού  $V$  με την απόσταση, δίνεται στο σχ. 1β.



**Σχήμα 1.** (a) Ηλεκτροστατικό δυναμικό σε κενό, σε απόσταση  $R$ , από φορτισμένη φάση υπό μορφή σφαίρας. (β) Ηλεκτροστατικό δυναμικό μετρούμενο με το εκτελούμενο έργο, επί ενός θετικού φορτίου, το οποίο, μεταφέρθηκε από απόσταση  $x = \infty$  σε κενό, έως το εσωτερικό της φάσεως  $a$ .

Παρατηρείται ότι, το δυναμικό είναι αντιστρόφως ανάλογο της αποστάσεως  $R$ , μέχρι  $10^{-5}$  έως  $10^{-6}$  cm από την επιφάνεια, οπότε κατόπιν αποκτά μια σταθερότητα που οφείλεται στις μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις.

Ως εξωτερικό δυναμικό ή δυναμικό Volta  $\psi$ , ορίζεται το έργο το οποίο απαιτείται για να μεταφερθεί ένα πρότυπο φορτίο, από το  $\omega$ , έως απόσταση  $10^{-6}$  cm από την επιφάνεια της φορτισμένης φάσεως.

Το δυναμικό  $\psi$  είναι μετρήσιμο μέγεθος, διότι αφορά την διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων που βρίσκονται στο ίδιο μέσο, το κενό.

Η επιφάνεια της φάσεως  $a$  εμφανίζει συνήθως διπλή στοιβάδα φορτίων, ο σχηματισμός της οποίας έχει διάφορες αιτιολογίες.

Εάν φάση  $a$  είναι το  $H_2O$ , τα μοριακά δίπολα προσανατολίζονται με τα θετικά άκρα στην επιφάνεια και τα αρνητικά στην εσωτερική πλευρά. Εάν φάση  $a$  είναι μέταλλο τα ενεργά ηλεκτρόνια σχηματίζουν έναν αρνητικό ηλεκτρονιακό υμένα στην επιφάνεια, με τα θετικά ιόντα προς το εσωτερικό. Οι διπολικές αυτές στοιβάδες, δεν εμφανίζουν καθαρό φορτίο, όμως πρέπει να δαπανηθεί έργο, δταν πρόκεται να διέλθει ένα πρότυπο φορτίο διαμέσου μιας τέτοιας στοιβάδος.

Είναι προφανές λοιπόν ότι η μεταφορά ενός προτύπου φορτίου, ευρισκόμενου εκτός της επιφάνειας, προς το εσωτερικό της φάσεως  $a$ , απαιτεί ένα επιπλέον έργο. Η μεταβολή δυναμικού που προκύπτει από την ύπαρξη της επιφανειακής διπολικής στοιβάδας ονομάζεται επιφανειακό δυναμικό,  $x$ . Το άθροισμα του επιφανειακού και του εξωτερικού δυναμικού, σε μία φορτισμένη φάση  $a$ , αποτελεί το εσωτερικό δυναμικό,  $\Phi$  ή δυναμικό Galvani, της φάσεως αυτής και αποτελεί το απαιτούμενο έργο για τη μεταφορά ενός μοναδιαίου φορτίου, από το άπειρο, έως το εσωτερικό της φάσεως. Η διαφορά δυναμικού, Galvani, ισούται ως προς το σημείο και την αριθμητική τιμή, με το ηλεκτρικό δυναμικό μεταλλικού αγωγού, που βρίσκεται δεξιά, μείον την αντίστοιχη τιμή δυναμικού ενός δμοιου αγωγού, που βρίσκεται αριστερά.

$$\Delta\Phi = \Phi_R - \Phi_L \quad (1)$$

(Η έννοια "δεξιά" και "αριστερά" αναφέρεται προφανώς, στον τρόπο γραφής του στοιχείου και όχι στην κατασκευή του). (Το δυναμικό  $\psi$  οφείλεται στο φορτίο  $Q$  και το δυναμικό  $x$ , στα επιφανειακά δίπολα). Τα μεγέθη  $\Phi$  και  $x$  δεν είναι πειραματικώς μετρήσιμα, διότι δταν το πρότυπο φορτίο, βρεθεί στην φάση  $a$  θα προκαλέσει μετατροπή της ηλεκτρονικής δομής του υλικού που αποτελεί την φάση αυτή (χημική μεταβολή) οι δε όροι, οι οποίοι αφορούν το

χημικό έργο, δεν μπορούν να ξεχωρίσουν από αυτούς που οφείλονται στα καθαρώς ηλεκτροστατικά δυναμικά  $x$  και  $\Phi$ .

Για τον θερμοδυναμικό υπολογισμό της ηλεκτρικής τάσεως ενός ηλεκτροδίου, είναι πρακτικό, να ορισθεί το ηλεκτροχημικό δυναμικό  $\tilde{\mu}$ .

Το απαιτούμενο έργο για την μετακίνηση ενός προτύπου φορτίου από το άπειρο έως το εσωτερικό της φάσεως  $a$ , είναι μετρήσιμο μέγεθος (αν και δεν είναι δυνατή η χωριστή μέτρηση του χημικού και ηλεκτρικού μέρους του). Το έργο αυτό οδηγεί στον ορισμό του ηλεκτροχημικού δυναμικού  $\tilde{\mu}_i$ , βάση της εξισώσεως:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (2)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι το σύμβολο  $i$ , προσδίδει χημική ιδιότητα, στο έως τώρα αναφερόμενο "πρότυπο ηλεκτρικό φορτίο".

Είναι δυνατόν να συμβολίζει ένα ιόν  $K^+$  σε διάλυμα  $KCl$  ή  $Zn^{++}$  σε τμήμα μετάλλου  $Zn$  ή και το ηλεκτρόνιο.

Στη φυσική στερεού σώματος το ηλεκτροχημικό δυναμικό ενός ηλεκτρονίου ονομάζεται ενέργεια Fermi.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, "η συνάρτηση, η οποία σε συνδιασμό με το χημικό δυναμικό εκφράζει την συμπεριφορά των φορτισμένων σωματιδίων, ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό".

Η σημασία της εξισώσεως 2 έγκειται στο ότι έχει εφαρμογή σε όλα τα φορτισμένα σωματίδια, περιλαμβανομένων και των ηλεκτρονίων και στο ότι το εσωτερικό δυναμικό μιας φάσεως,  $\Phi$ , μπορεί να χωρισθεί σε δύο παραμέτρους, η μία από τις οποίες ( $\psi$ ) είναι μετρήσιμη.

Η εξίσωση 2 γράφεται ως

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F (\psi + x) \quad (3)$$

### Ηλεκτρεγερτική δύναμη γαλβανικού στοιχείου

Ενα γαλβανικό στοιχείο παριστάνεται σύμφωνα με το σχήμα :



Τα δύο διαλύματα χωρίζονται με πορώδες διάφραγμα το οποίο επιτρέπει την ηλεκτρική επαφή, αλλά εμποδίζει την ανάμειξή τους.

Οι κάθετες γραμμές δηλώνουν τα όρια μεταξύ των φάσεων.

Είναι πάντα δυνατή η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο τιμημάτων του ιδίου μετάλλου και αυτός είναι ο λόγος συνδέσεως των ακραίων φάσεων με χάλκινα σύρματα. Οι δύο μεταλλικές φάσεις που βρίσκονται σε επαφή με τα αντίστοιχα διαλύματα των ιόντων τους ονομάζονται ηλεκτρόδια.

Το γαλβανικό στοιχείο που αναφέρθηκε ήδη αποτελείται από έξη φάσεις οι οποίες συμβολίζονται κατά σειρά, από αριστερά προς τα δεξιά ως εξής :

('), (Zn), (I), (II), (Ag), (').

Η συνθήκη ισορροπίας του στοιχείου αυτού προϋποθέτει την ύπαρξη ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, των μεταλλικών ιόντων και των ηλεκτρονίων (στις μεταλλικές φάσεις) .

Έχομε επομένως, τις εξής ισορροπίες :

i. Ηλεκτρόνια στο σύρμα χαλκού – ηλεκτρόνια στον μεταλλικό Zn

$$\tilde{\mu}_e^* = \tilde{\mu}_e^{Zn}$$

ii. Ιόντα  $Zn^{+2}$  στον μεταλλικό αγωγό – ιόντα  $Zn^{+2}$  στο διάλυμα (I)

$$\tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^{Zn} = \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^I$$

iii. Ιόντα  $Ag^+$  στο διάλυμα (II) - ιόντα  $Ag^+$  στον μεταλλικό αγωγό –

$$\tilde{\mu}_{Ag^+}^{II} = \tilde{\mu}_{Ag^+}^{Ag}$$

iv. Ηλεκτρόνια στον μεταλλικό Ag – ηλεκτρόνια στο σύρμα χαλκού

$$\tilde{\mu}_e^{Ag} = \tilde{\mu}_e^n$$

Συνδιάζοντας τις σχέσεις αυτές με την εξίσωση 2, και δοθέντος ότι οι δύο ακραίες φάσεις του στοιχείου είναι φάσεις της ίδιας σύνθεσης, έχουν άρα την ίδια τιμή χημικού δυναμικού, προκύπτει ότι

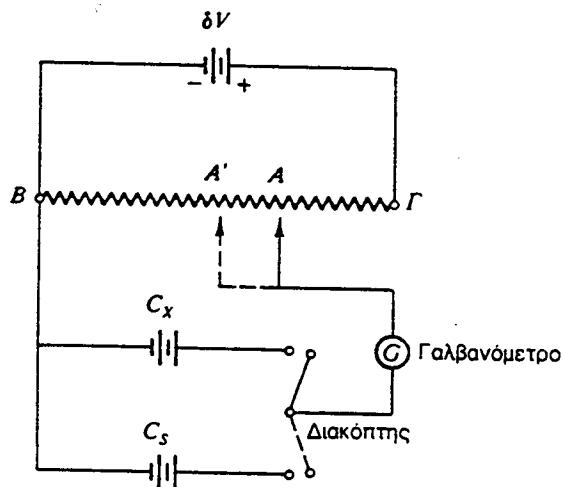
$$\tilde{\mu}_e^n - \tilde{\mu}_e^* = -F(\Phi^n - \Phi^*) = -F\Delta\Phi = -FE \quad (4)$$

όπου ως E ορίζεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του στοιχείου. Η μεγάλη απλοποίηση που εμφανίζεται από την χρήση των δύο χαλκίνων συρμάτων οφείλεται σε υπόδειξη του Gibbs (1899).

Ως ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου ορίζεται η οριακή τιμή της διαφοράς του ηλεκτρικού δυναμικού ΔΦ, όταν η τιμή του ρεύματος (i) που περνά από το στοιχείο, φθάνει στο μηδέν.

$$E = \Delta\Phi_{(i \rightarrow 0)} \quad (5)$$

Συμπεραίνεται τότε ότι είναι απαραίτητο, η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού να γίνεται όταν δεν διέρχεται ρεύμα από τους πόλους του στοιχείου. Η συνθήκη αυτή επιτυγχάνεται με την ποτενσιομετρική διάταξη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.

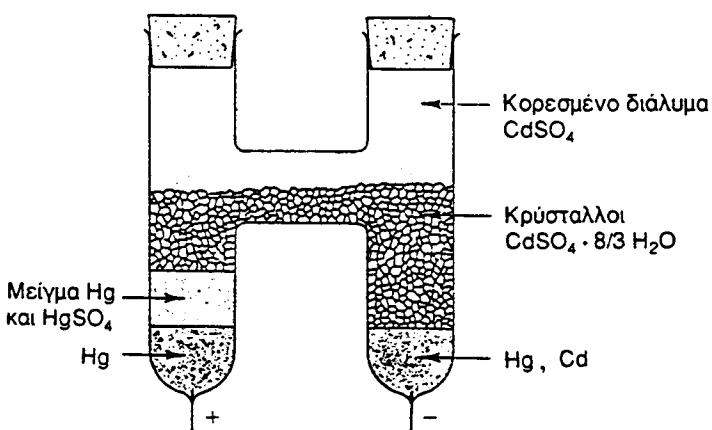


Σχήμα 2. Ποτενσιομετρική διάταξη.

Στην πράξη το ρεύμα που διέρχεται από το στοιχείο μετρήσεως,  $C_x$  είναι τόσο μικρό, ώστε να θεωρείται αμελητέο.

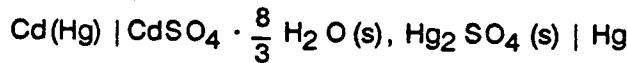
Από την ποτενσιομετρική διάταξη που παρατίθεται στο σχήμα 2, είναι φανερό ότι για την μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ενός στοιχείου ( $C_x$ ) είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση ενός προτύπου στοιχείου  $C_s$ . Το στοιχείο αυτό πρέπει να παρασκευάζεται εύκολα και να έχει καθορισμένη ΗΕΔ για κάθε θερμοκρασία.

Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο πρότυπο στοιχείο είναι το στοιχείο Weston (σχήμα 3).

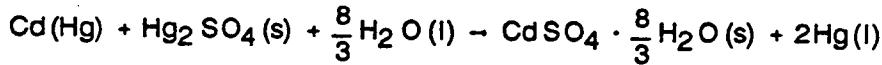


Σχ. 3. Πρότυπο στοιχείο Weston.

Το στοιχείο Weston παριστάνεται:



και η αντίδραση λειτουργίας του είναι,



Η ΗΕΔ του στοιχείου σε volts για θερμοκρασία σε °C είναι:

$$E = 1,01845 - 4,05 \times 10^{-5} (\theta-20) - 9,5 \times 10^{-7} (\theta-20)^2$$

Πλεονεκτήματά του είναι α) η μεγάλη αναπαραγωγιμότητα στις τιμές της ΗΕΔ, β) η σταθερότητα, (γ) ο μικρός θερμικός συντελεστής.

Η ακρίβεια αυτή της μεθόδου περιόριζεται μόνο από την ακρίβεια της τιμής του δυναμικού  $E_s$  και από τις διάφορες αντιστάσεις του κυκλώματος. Καθορίζεται δε, κυρίως, από την ευαισθησία του χρησιμοποιουμένου γαλβανομέτρου και από την ακρίβεια με την οποία έχει μετρηθεί η θερμοκρασία.

Στο κύκλωμα αυτό η εξισορρόπηση επιτυγχάνεται με πολύ μικρή τιμή εντάσεως ρεύματος ( $10^{-12} \text{ A}$ ) και έτσι ικανοποιείται στην πράξη η συνθήκη που έχει τεθεί κατά τον ορισμό της ΗΕΔ. (Μέτρηση της διαφοράς  $\Delta\Phi$  όταν  $i = 0$ ).

### Χαρακτηριστικά γαλβανικών στοιχείων

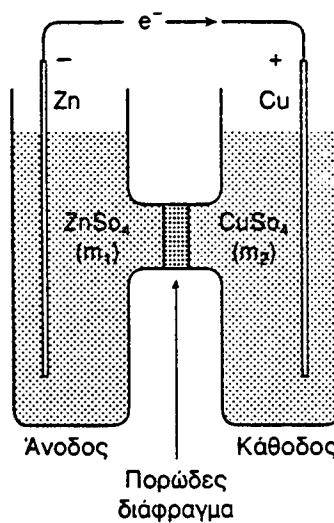
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία παριστάνονται, κατά παραδοχή, με καθορισμένο τρόπο γραφής.

Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια τοποθετούνται στις άκρες των διαγραμμάτων. Δυσδιάλυτα όλατα και αέρια γράφονται δίπλα στις μεταλλικές φάσεις, στη μέση δε του διαγράμματος, γράφονται οι ευδιάλυτες φάσεις. Κάθε διαχωριστική επιφάνεια δύο φάσεων παριστάνεται με κάθετο. Εάν δύο αναμειγνυόμενες φάσεις χωρίζονται με σύνδεσμο, τότε η παράσταση γίνεται με κάθετο διακεκομμένη γραμμή. Με διπλή διακεκομμένη κάθετο χωρίζονται δύο μιγνυόμενες φάσεις, όπου υπάρχει σύνδεσμος, αλλά έχει εξαλειφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου (βλ. σελ. 58).

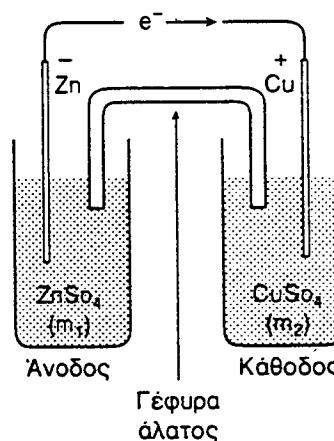
Με κόρμα χωρίζονται τα διάφορα διαλυτά συστατικά κάθε φάσεως και δυνατόν να εμφανίζονται και οι συγκεντρώσεις ή ενεργότητες, πρέπει δε να αναφέρεται και η θερμοκρασία.

Παραδείγματα γαλβανικών στοιχείων, γραμμένων σύμφωνα με τις προηγούμενες παραδοχές

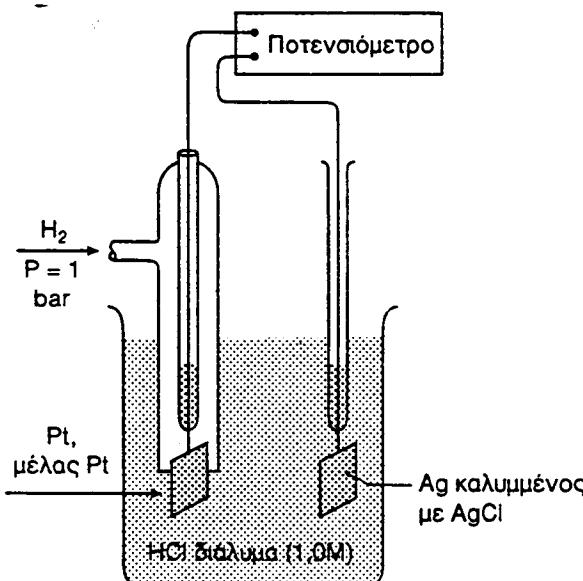
- a)  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$   
 b) Pt |  $\text{H}_2$  |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq) |  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (s) | Hg  
 γ) Ag |  $\text{AgCl}$ (s) |  $\text{FeCl}_2$  (aq),  $\text{FeCl}_3$  (aq) | Pt  
 δ) Pt |  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\alpha = 0,10$ ) ,  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\alpha = 0,01$ ) |  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha = 0,20$ ) | Fe  
 ε) Pt |  $\text{H}_2(\text{Patm})$  |  $\text{HCl}$ (m) |  $\text{AgCl}$  | Ag



Σχήμα 4. Γαλβανικό στοιχείο όπου υπάρχει δυναμικό υγρού συνδέσμου.



Σχήμα 5. Γαλβανικό στοιχείο όπου έχει εξαλειφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου (στοιχείο Daniell).



**Σχήμα 6.** Γαλβανικό στοιχείο αποτελούμενο από ηλεκτρόδιο υδρογόνου και ηλεκτρόδιο αργύρου χλωριούχου αργύρου.  
Διάταξη για τον υπολογισμό κανονικού δυναμικού ηλεκτροδίου.

Για να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο πρέπει να έχει ορισθεί η πολικότητας και να είναι γνωστή η χημική αντίδραση λειτουργίας του.

Ο ορισμός της πολικότητας είναι δυνατός όταν το στοιχείο τοποθετηθεί σε παράλληλο σύνδεση με το πρότυπο στοιχείο Weston και εξισορροπιθούν οι δύο ηλεκτρικές τάσεις μέσω του δρομέως, σύμφωνα με την διάταξη του σχήματος 2. Μόνο με παράλληλο σύνδεση θα υπάρξει εξισορρόπηση οπότε έτσι είναι δυνατός ο καθορισμός της πολικότητας του γαλβανικού στοιχείου.

Όταν έχει ορισθεί ο αρνητικός (άνοδος) και ο θετικός (κάθοδος) πόλος, του γαλβανικού στοιχείου, είναι εύκολο να γραφούν και οι χημικές αντιδράσεις των ηλεκτροδίων, το άθροισμα των οποίων δίνει την αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου.

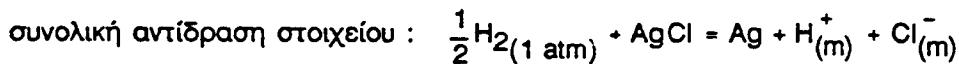
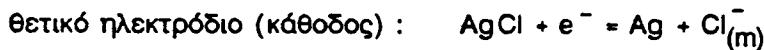
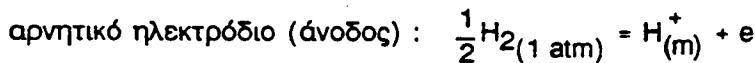
**Άσκηση:** Να αναφερθεί η διαδικασία εργασιών για την μελέτη του γαλβανικού στοιχείου:



**Απάντηση:** Το γαλβανικό στοιχείο συνδέεται σε ποτενσιομετρική διάταξη με το πρότυπο στοιχείο Weston. Όταν υπάρξει ισορροπία (ένδειξη

γαλβανομέτρου μηδέν), τότε ορίζονται και οι πόλοι, οι οποίοι πρέπει να είναι σε παράλληλο διάταξη με το πρότυπο στοιχείο.

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, αποτελεί τον αρνητικό πόλο, παροχή ηλεκτρονίων και αντίδραση οξειδώσεως και το ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου τον θετικό πόλο (αντίδραση αναγωγής).



Η συνολική αντίδραση του στοιχείου αποτελεί την αντίδραση αυθορμήτου λειτουργίας του.

Από την προηγούμενη διερεύνηση, εξάγεται η εξής παρατήρηση.

Αν και η κατασκευή του γαλβανικού στοιχείου είναι τέτοια, ώστε να παρεμποδίζεται η απ' ευθείας χημική αντίδραση των συστατικών που το αποτελούν, εν τούτοις η αντίδραση αυτή θα γίνει αυθόρμητα, όταν τα δύο ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικά. Και αυτό το τελευταίο είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των γαλβανικών στοιχείων. Η αντίδραση του στοιχείου πρέπει να είναι αυθόρμητη, κατά τη μία ή την άλλη κατεύθυνση, το στοιχείο όμως πρέπει να έχει έτσι σχεδιασθεί, ώστε να εμποδίζεται η πραγματοποίηση, απ' ευθείας, της χημικής του αντιδράσεως. Έτσι, στο στοιχείο του προηγούμενου παραδείγματος, τα αντιδρώντα ( $\text{H}_2$  και  $\text{AgCl}$ ) βρίσκονται απομονωμένα σε χωριστά ηλεκτρόδια. Σε άλλες περιπτώσεις, τα αντιδρώντα συστατικά χωρίζονται με ένα πορώδες διάφραγμα, το οποίο επιτρέπει μεν την ηλεκτρική επαφή, εμποδίζει όμως, την ουσιαστική ανάμειξη, που θα οδηγούσε σε χημική αντίδραση.

Μία ακόμη προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των γαλβανικών στοιχείων, σε μετρήσεις ακριβείας, είναι να λειτουργούν αντιστρεπτά.

### Αντιστρεπτά και μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία

Όταν πρόκειται να μετρηθεί η ΗΕΔ ενός στοιχείου, πρέπει ο τρόπος που θα γίνει η μέτρηση, να μη προκαλεί σημαντική απομάκρυνση από τις συνθήκες ισορροπίας. Η μέτρηση με την χρήση ποτενσιομέτρου, εξασφαλίζει την προϋπόθεση αυτή.

Ο έλεγχος της αντιστρεπτότητας ενός στοιχείου (ή ηλεκτροδίου), είναι δυνατός ως εξής:

Μετρείται η ΗΕΔ ενός στοιχείου όταν διέρχεται (α) ένα μικρό ρεύμα κατά μια κατεύθυνση, (β) ένα ανεπαίσθητης ροής ρεύμα και (γ) ένα μικρό ρεύμα αντιθέτου ροής. Εάν το στοιχείο λειτουργεί αντιστρεπτά η τιμή της ΗΕΔ

του αλλάζει ελάχιστα σε όλη την πορεία και δεν υπάρχει ασυνέχεια στις τιμές της ΗΕΔ στο σημείο της εξισορροπήσεως.

Η έννοια της αντιστρεπτότητας προυποθέτει ότι κάθε χημική αντίδραση η οποία καθορίζει την λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου, μπορεί να γίνει και κατά τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα προς την φορά του διερχομένου ρεύματος. Στο σημείο ισορροπίας, το εμφανιζόμενο δυναμικό αντισταθμίζεται από την ΗΕΔ του ποτενσιομέτρου και ως αντιστρεπτό γαλβανικό στοιχείο θεωρείται εκείνο το οποίο μπορεί να κρατηθεί σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, με την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού ίσου με την ΗΕΔ του στοιχείου.

Ο τρόπος μέτρησης της ΗΕΔ, όπως ορίσθηκε στην αρχή του κεφαλαίου ορίζει την τιμή  $E$  ως την αντιστρεπτή ΗΕΔ του στοιχείου. Όταν το ρεύμα περνά μέσα από το στοιχείο με τις συνθήκες αντιστρεπτής λειτουργίας, τότε το έργο που γίνεται, είναι το αντιστρεπτό.

Το ηλεκτρικό έργο που γίνεται επί ενός φορτίου  $Q$ , όταν το δυναμικό του μεταβάλλεται κατά  $\Delta\Phi$  είναι  $Q\Delta\Phi$ . Εάν, κατά τη λειτουργία ενός στοιχείου ζ γραμμοϊσοδύναμα αντιδρώντων μετατρέπονται σε προϊόντα, τότε θα περάσουν μέσα από το στοιχείο  $zF$  coulombs ηλεκτρικού φορτίου. Εάν  $E > 0$ , τότε από την εξίσωση 1, προκύπτει ότι  $\Delta\Phi > 0$  και μεταφέρονται μέσω του στοιχείου  $|z|FE$  coulombs από  $\text{L}$  σε  $\text{R}$ , οπότε το ηλεκτρικό έργο που αναφέρεται στο στοιχείο είναι,

$$w_{el} = |zFE| \quad (6)$$

το έργο αυτό ισούται με την ελάττωση της ελεύθερης ενθαλπίας, η οποία αφορά την χημική αντίδραση του στοιχείου, σύμφωνα με την σχέση

$$\Delta G = -w_{el} \quad (7)$$

και είναι το μέγιστο που μπορεί να αποδοθεί από το σύστημα.

Πολλές φορές κατά τη λειτουργία ενός στοιχείου μπορεί να αναπυ-χθούν συνθήκες, οι οποίες οδηγούν σε μη αντιστρεπτήτα, και πρέπει τότε, να αντιμετωπισθούν κατάλληλα. Μία τέτοια περίπτωση είναι όταν εμφανίζεται το δυναμικό υγρού συνδέσμου.

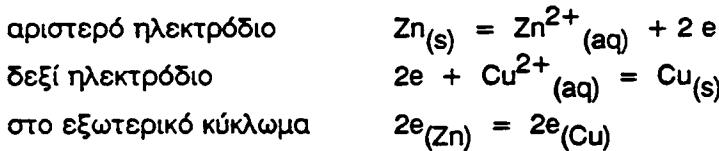
### Έργο και αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία

Ως ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός στοιχείου ορίζεται η διαφορά των ηλεκτροχημικών δυναμικών των ηλεκτροδίων, που το αποτελούν, αφαιρώντας από την τιμή δυναμικού του ηλεκτροδίου που βρίσκεται δεξιά τοποθετημένο, την αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου που βρίσκεται αριστερά, σύμφωνα με την εξίσωση 1.

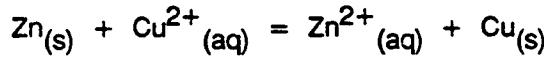
(Πρέπει να σημειώθει ότι η διαφορά είναι μετρήσιμη, διότι οι τελικές φάσεις στις οποίες καταλήγουν τα ηλεκτρόδια, είναι της ίδιας χημικής συνθέσεως).

Θεωρηθείται το στοιχείο Daniell (σχήμα 5), το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου, τοποθετημένο αριστερά, ένα ηλεκτρόδιο Cu, τοποθετημένο δεξιά η δε σύνδεσή τους με την πηγή γίνεται με σύρματα λευκοχρύσου. Εάν τα ηλεκτρόδια συνδεθούν εξωτερικώς με ένα αμπερόμετρο και ένα μικρό κινητήρα, θα παρατηρηθούν τα εξής: (i) διάλυση μεταλλικού Zn (ii) απόθεση χαλκού από το διάλυμα, στο ηλεκτρόδιο, (iii) ροή ηλεκτρονίων, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου προς το ηλεκτρόδιο χαλκού, και (iv) κίνηση του κινητήρα.

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:



Το άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων των ηλεκτροδίων, αποτελεί την αντίδραση λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου



Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως αυτής εκφράζεται από την εξίσωση,

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (8)$$

Το σύστημα κατανάλωσε ηλεκτρικό έργο δια της μετακίνησης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου στο ηλεκτρόδιο χαλκού.

Η παραγωγή του έργου αυτού (κίνηση κινητήρα, απόδοση στο περιβάλλον) είναι, γενικά, μικρότερη ή ίση με την ελάττωση της ενέργειας Gibbs, η οποία αφορά τη χημική αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου

$$W_{el} \leq -\Delta G \quad (9)$$

Όταν η διεργασία γίνεται αντιστρεπτά - δηλαδή περίπτωση των γαλβανικών στοιχείων - τότε ισχύει μόνο η ισότης,  $W_{el} = -\Delta G$  (εξίσωση 7).

Από τους υπολογισμούς αυτούς και τις εξισώσεις 6, 7, προκύπτει ότι,

$$-W_{el} = Q \Delta \Phi = -zFE \quad (10)$$

και άρα, για την προκειμένη περίπτωση όπου  $z = 2$ ,

$$W_{el} = 2FE \quad (10a)$$

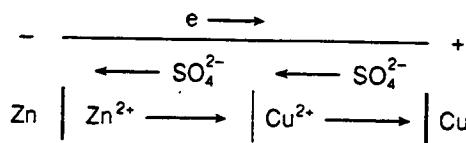
και

$$\Delta G = -2FE \quad (11)$$

η οποία αποτελεί την σύνδεση του αποδιδομένου έργου, από ένα γαλβανικό στοιχείο με την χημική αντίδραση, η οποία γίνεται σ' αυτό. Έτσι για το στοιχείο Daniell το αντιστρεπτό έργο, εάν  $E = 1.1$  v  $m_1 = m_2 = 1$  και  $z = 2$ , είναι:

$$W_{el} = 2(96487) (1.1) = 1.06 \cdot 10^5 \text{ J } (\theta = 25^\circ\text{C})$$

Μία αντίδραση προχωρεί αυθόρμητα, μόνο αν  $\Delta G < 0$  και η συνθήκη αυτή προϋποθέτει, ότι το γαλβανικό στοιχείο, κατά την αυθόρμητη λειτουργία του, θα έχει  $E_c > 0$ . Σπηλ περίπτωση αυτή γίνεται οξείδωση στο αριστερό ηλεκτρόδιο και τα θετικά ιόντα που προκύπτουν οδεύουν μέσω του στοιχείου από αριστερά προς δεξιά. Τα ηλεκτρόνια -μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, κινούνται επίσης κατά την δια φορά. Σύμφωνα με αυτά το στοιχείο Daniell, θα εμφανίζει αυτή την εικόνα:



Από τις εξισώσεις, 8, 10 προκύπτει ότι

$$2FE = -2FE^* - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (12)$$

και η εξίσωση 12 γίνεται

$$E = E^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (13)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται εξίσωση Nernst.

### Εξίσωση Nernst

Η εξίσωση Nernst, είναι η βασική εξίσωση της ηλεκτροχημείας, η οποία συνδέει την ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου με τις ενεργότητες των συστατικών που παίρνουν μέρος στην χημική αντίδραση.

Mία χημική αντίδραση της μορφής:



συνδέεται με την ελεύθερη ενθαλπία Gibbs ως εξής:

Η ελεύθερη ενθαλπία αντιδράσεως δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta G = \sum_1^r v_i \mu_i \quad (15)$$

όπου  $v_i$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές (θετικοί των προϊόντων και αρνητικοί των αντιδρώντων)  $\mu_i$  τα χημικά δυναμικά των ειδών i της αντιδράσεως,  $\mu_i^*$ , το χημικό δυναμικό του συστατικού i σε καθαρή κατάσταση. Το χημικό δυναμικό, ως προς την ενεργότητα του συστατικού i εκφράζεται ως,

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (16)$$

Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως 14 προκύπτει από συνδιασμό της εξισώσεων 15 και 16

$$\Delta G_r = d\mu_D + c\mu_C - a\mu_A - b\mu_B = c\mu_C^* + d\mu_D^* - a\mu_A^* - b\mu_B^* + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

και

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln Q \quad (17)$$

Ως  $Q$  ορίζεται ο λόγος του γινομένου των ενεργοτήτων, των προϊόντων προς το γινόμενο των αντιδρώντων συστατικών

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \quad (18)$$

Ο λόγος  $Q$  έχει την ίδια μορφή με τη σταθερά ισορροπίας, αλλά περιέχει τις ενεργότητες - προϊόντων αντιδρώντων - σε τυχαίες τιμές πριν η αντίδραση

φθάσει σε ισορροπία. Η τιμή  $Q$  στη θέση ισορροπίας ταυτίζεται με την σταθερά ισορροπίας.

Στην ισορροπία ισχύει ότι,  $\Delta G = 0$ , οπότε προκύπτει από την εξίσωση 17, ότι

$$\Delta G = -RT \ln K_{th} \quad (19)$$

όπου  $K_{th}$  η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας. Με συνδιασμό των εξισώσεων 10 και 17 προκύπτει η εξίσωση Nernst:

$$E = E^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b a_A^a} \quad (20)$$

είτε

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{γινόμενο ενεργοτήτων προϊόντων}}{\text{γινόμενο ενεργοτήτων αντιδρώντων}} \quad (20\beta)$$

### Κανονικό δυναμικό γαλβανικών στοιχείων και ηλεκτροδίων

Όταν οι ενεργότητες όλων των συστατικών είναι ίσες με τη μονάδα, τότε ισχύει η ισότης

$$E^* = -\frac{\Delta G^*}{zF} \quad (21)$$

Η τιμή  $E^*$  ονομάζεται κανονικό δυναμικό του στοιχείου και συνδέεται, πλέον, με τη σταθερά  $K_{th}$  της αντιδράσεως σύμφωνα με την εξίσωση

$$E^* = \frac{RT}{zF} \ln K_{th} \quad (22)$$

Ο προσδιορισμός του κανονικού δυναμικού ενός γαλβανικού στοιχείου, είναι από τα σημαντικότερα αντικείμενα της ηλεκτροχημείας.

Σύμφωνα με την υπόδειξη Gibbs είναι δυνατή η πειραματική μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο σημείων μόνο εάν αυτά έχουν την ίδια χημική σύνθεση.

Με την προϋπόθεση αυτή μετρείται η ΗΕΔ των γαλβανικών στοιχείων, είναι όμως προφανής η αδυναμία της μετρήσεως του απολύτου δυναμικού ενός εκάστου ηλεκτροδίου. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπισθεί ανάγοντας όλες τις μετρήσεις ΗΕΔ των στοιχείων, ως προς μία, κοινής αποδοχής, τιμή δυναμικού ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Ένα από τα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 7, αποτελείται από σύρμα Pt που καταλήγει σε έλασμα Pt επικαλυμμένο με

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 7, αποτελείται από σύρμα Pt που καταλήγει σε έλασμα Pt επικαλυμμένο με μέλανα Pt, και εμβαπτισμένο σε διάλυμα ιόντων υδρογόνου ενεργότητος ίσης με την μονάδα. Στο ηλεκτρόδιο διαβιβάζεται συνεχώς, αέριο  $H_2$ , υπό πίεση 1 atm. Η τιμή του κανονικού δυναμικού του ηλεκτροδίου αυτού, έχει εκ παραδοχής, την τιμή μηδέν σε κάθε θερμοκρασία και βάση αυτής έχουν χαρακτηρισθεί και οι τιμές όλων των ηλεκτροδίων. Για τον προσδιορισμό του κανονικού δυναμικού ενός οποιουδήποτε ημιστοιχείου, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

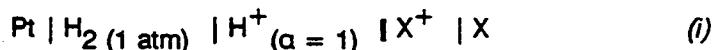
Σχηματίζεται γαλβανικό στοιχείο, που αποτελείται από το ηλεκτρόδιο X και το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Μετρείται η ΗΕΔ του στοιχείου και βρίσκεται η αριθμητική τιμή της [ση, έστω, με A (volts)]. Το πρόσημο, το οποίο θα τεθεί στην τιμή A, θα εξαρτηθεί από την θέση που θα έχει το ηλεκτρόδιο υδρογόνου, στο γαλβανικό στοιχείο. Οι δυνατές περιπτώσεις είναι οι εξής:

- α) Εάν το ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι ο αρνητικός πόλος τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου ισούται με: (-A) v.
- β) Εάν το ηλεκτρόδιο υδρογόνου είναι ο θετικός πόλος, τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι (+A) v.

Τα ανωτέρω συμπεραίνονται έχοντας υπ' όψη τις παραδοχές που αφορούν την μελέτη των γαλβανικών στοιχείων (σελ. 49) και ορίζονται σε συμφωνία με την παραδοχή της Στοιχόλμης.

Σύμφωνα με τον παρακάτω συλλογισμό, διακρίνονται οι περιπτώσεις:

- (α) Εάν το στοιχείο που προκύπτει από συνδιασμό του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου με το ηλεκτρόδιο  $X|X^+$ , είναι της μορφής:



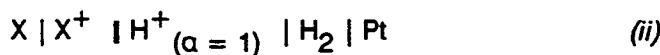
η ΗΕΔ του στοιχείου θα ορίζεται ως η διαφορά των δυναμικών του δεξιού ηλεκτροδίου από το αριστερό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = \Phi_R - \Phi_L = A \text{ (v)} \quad (23)$$

εφ' όσον ισχύει ότι  $\Phi_L = 0$ , έπειτα ότι

$$E = \Phi_R = E_{X^+, X} = A \text{ (v)} \quad (24)$$

(β) Εάν έχει προκύψει το στοιχείο της μορφής,



η ΗΕΔ ορίζεται, αντίστοιχα, ως:

$$E = \Phi_R - \Phi_L = +A \text{ (volts)} \quad (25)$$

και εφόσον  $\Phi_R = 0$ , θα είναι

$$E = \Phi_L = E_X + x = -A \quad (26)$$

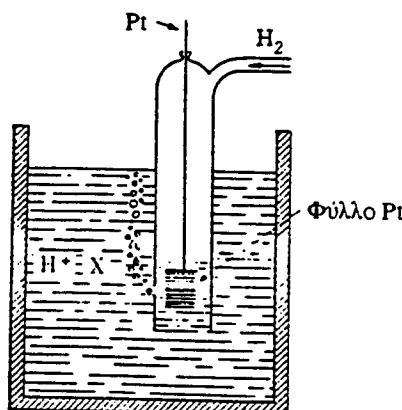
Εφ' όσον στα στοιχεία α και β, οι ενεργότητες του ιόντος  $X^+$  είναι ίσες με την μονάδα, τότε το μετρούμενο δυναμικό του ηλεκτροδίου  $X^+|X$ , είναι το κανονικό.

Οι τιμές των κανονικών δυναμικών, των περισσότερο χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων, έχουν καταταγεί με βάση το ηλεκτρόδιο υδρογόνου και δίδονται στον πίνακα 1 (σελ. 40).

Η κατάταξή των ημιστοιχείων έγινε με την διαδικασία που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο αυτό.

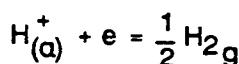
### Ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Το ηλεκτρόδιο υδρογόνου παριστάνεται στο σχήμα 7.



Σχήμα 7. Ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Η αντίδραση λειτουργίας του ηλεκτροδίου είναι



και η εξίσωση Nernst που αναφέρεται σ' αυτή την αντίδραση είναι,

## Πίνακας 1. Κανονικά δυναμικά ηλεκτροδίων.

Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση ηλεκτροδίου	$E^\circ_{(v)}$
Li   Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e ⇌ Li	-3.045
K   K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> + e ⇌ K	-2.925
Cs   Cs <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup> + e ⇌ Cs	-2.923
Ba   Ba <sup>++</sup>	Ba <sup>++</sup> + 2e ⇌ Ba	-2.90
Ca   Ca <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup> + 2e ⇌ Ca	-2.87
Na   Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e ⇌ Na	-2.714
Mg   Mg <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Mg	-2.37
Al   Al <sup>++</sup>	Al <sup>++</sup> + 3e ⇌ Al	-1.66
Zn   Zn <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Zn	-0.763
Fe   Fe <sup>++</sup>	Fe <sup>++</sup> + 2e ⇌ Fe	-0.440
Cd   Cd <sup>++</sup>	Cd <sup>++</sup> + 2e ⇌ Cd	-0.403
Sn   Sn <sup>++</sup>	Sn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Sn	-0.136
Pb   Pb <sup>++</sup>	Pb <sup>++</sup> + 2e ⇌ Pb	-0.126
Fe   Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup> + 3e ⇌ Fe	-0.036
Pt   D <sub>2</sub>   D <sup>+</sup>	2D <sup>+</sup> + 2e ⇌ D <sub>2</sub>	-0.0034
Pt   H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub>	ZERO
Pt   Sn <sup>++</sup> , Sn <sup>+4</sup>	Sn <sup>++</sup> + 2e ⇌ Sn <sup>+4</sup>	+0.15
Pt   Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> + e ⇌ Cu <sup>+</sup>	+0.153
Pt   S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.17
Cu   Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup> + 2e ⇌ Cu	+0.337
Pt   I <sub>2</sub>   I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2I <sup>-</sup>	+0.5355
Pt   Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> + e ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+0.69
Pt   Fe <sup>+3</sup> , Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup> = e ⇌ Fe <sup>+2</sup>	+0.771
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag	+0.7991
Hg   Hg <sup>++</sup>	Hg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Hg	+0.854
Pt   Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> , Hg <sup>++</sup>	2Hg <sup>++</sup> + 2e ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	+0.92
Pt   Br <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Br <sup>-</sup>	+1.0652
Pt   MnO <sub>2</sub>   Mn <sup>++</sup> , H <sup>+</sup>	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Mn <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.23
Pt   Cr <sup>++</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e ⇌ 2Cr <sup>++</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Pt   Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	+1.3595
Pt   Ce <sup>+3</sup> , Ce <sup>+4</sup>	Ce <sup>+4</sup> + e ⇌ Ce <sup>+3</sup>	+1.61
Pt   Co <sup>++</sup> , Co <sup>+3</sup>	Co <sup>+3</sup> + e ⇌ Co <sup>++</sup>	+1.82
Pt   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+1.98
Pt   Ca   Ca(OH) <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2OH <sup>-</sup> + Ca	-3.03
Pt   H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3OH <sup>-</sup>	-1.57
Zn   ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ Zn + 4OH <sup>-</sup>	-1.216
Pt   SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	-0.93
Pt   H <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	2H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.828
Ni   Ni(OH) <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> + 2e ⇌ Ni + 2OH <sup>-</sup>	-0.72
Pb   PbCO <sub>3</sub>   CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PbCO <sub>3</sub> + 2e ⇌ Pb + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.506
Pt   OH <sup>-</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e ⇌ 3OH <sup>-</sup>	+0.88

$$E_{H^+, H_2} = E_{H^+, H_2}^* - \frac{RT}{F} \ln \frac{P^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (27)$$

Εφ' όσον ισχύει ότι

$$E_{Pt, H^*, H_2}^* = 0$$

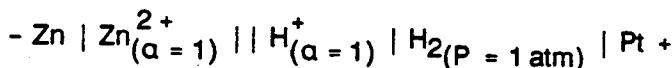
τελικά η εξίσωση 27 γίνεται,

$$E_{H^+, H_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (28)$$

Από την εξίσωση 28, είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του δυναμικού του ηλεκτροδίου υδρογόνου για οποιεσδήποτε τιμές  $a_{H^+}$  και  $P_{H_2}$ .

'Ασκηση: Να υπολογισθούν τα κανονικά δυναμικά των ηλεκτροδίων (a)  $Zn | Zn^{2+}$  και (β)  $Cu | Cu^{2+}$ , χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Λύση: α) Κατασκευάζεται το αντίστοιχο στοιχείο και βρίσκεται με ποτενσιόμετρο η πολικότητα και η αριθμητική τιμή της ΗΕΔ ίση με +0,763 v. Το στοιχείο γράφεται



Η αυθόρμητη λειτουργία προϋποθέτει ότι ισχύει

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{Pt, H_2}^* - E_{Zn, Zn^{2+}}$$

όμως

$$E_{Pt, H_2, H^+}^* = 0$$

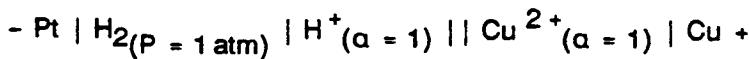
και έχει μετρηθεί ότι  $E_C^* = 0,763$  v.

'Αρα

$$E_{Zn^{2+}, Zn}^* = -0,763 v$$

β) Κατασκευάζεται το αντίστοιχο στοιχείο, μετρείται με ποτενσιόμετρο η αριθμητική τιμή της ΗΕΔ ίση προς +0,337 v και καθορίζεται η πολικότητα.

*To στοιχείο είναι*



*Στην περίπτωση αυτή αρνητικός πόλος είναι το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.*

$$E_C = E_R^* - E_L^* = E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^* - E_{\text{Pt}, \text{H}_2, \text{H}^+}^*$$

*όμως*

$$E_{\text{Pt}, \text{H}_2, \text{H}^+}^* = 0$$

*οπότε*

$$E_C^* = 0,337 \text{ V}$$

*άρα*

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^* = +0,337 \text{ V}$$

Στον πίνακα 1, παρατίθενται τα κανονικά δυναμικά ηλεκτροδίων. Εκ παραδοχής, σημειώνονται δλες οι ημιαντιδράσεις, ως αντιδράσεις αναγωγής. Η διατύπωση αυτή έχει την έννοια ότι η κάθε τιμή  $E^*$  είναι η ΗΕΔ ενός στοιχείου, δημοσίευσης η οποία είναι το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και η άνοδος το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

### **Είδη ηλεκτροδίων**

Τα ηλεκτρόδια χωρίζονται, ανάλογα με την χρήση τους σε,

- a) ηλεκτρόδια αναφοράς
- β) ηλεκτρόδια μετρήσεως.

ανάλογα με την κατασκευή τους και με το είδος των αγωγίμων φάσεων που εμφανίζονται σε,

- i) Ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με διάλυμα ιόντων τους
- ii) ηλεκτρόδια αντιστρεπτά σε ανιόντα
- iii) ηλεκτρόδια μετάλλου σε επαφή με δυσδιάλυτο άλας και με άλλο άλας κοινού ανιόντος
- iv) ηλεκτρόδια από ευγενές μέταλλο σε διάλυμα ιόντος με δύο καταστάσεις σθένους.

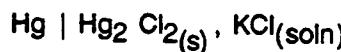
### a. Ηλεκτρόδια αναφοράς

Προκειμένου να μετρηθεί το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου είναι απαραίτητος ο συνδιασμός του ηλεκτροδίου αυτού, με ένα άλλο αναφοράς, το δυναμικό του οποίου, δεν θα επηρεάζεται από το ίόν στο οποίο είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο. Η χρήση του ηλεκτροδίου υδρογόνου ως ηλεκτροδίου αναφοράς δεν ενδείκνυται, δεδομένων των τεχνικών δυσκολιών που συνοδεύουν την κατασκευή του.

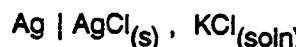
Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε, δύμας στην πράξη ενδιαφέρει η αναπαραγωγιμότης των τιμών της ΗΕΔ. Έτσι η δυνατότητα επιλογής περιορίζεται.

Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι:

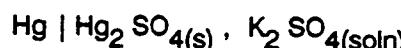
A) το ηλεκτρόδιο καλομέλανος



B) το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου



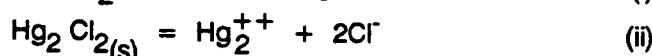
Γ) Το ηλεκτρόδιο υδραργύρου-θειϊκού υδραργύρου



#### (a) Ηλεκτρόδιο καλομέλανος

Στο ηλεκτρόδιο αυτό το διάλυμα KCl, μπορεί να είναι είτε κορεσμένο, είτε συγκεντρώσεων 0,1 ή 0,01 N (η συγκέντρωση του KCl καθορίζει και το δυναμικό του ηλεκτροδίου, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1).

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι:



η αντίδραση (i) αφορά το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2^{++}$ .

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}} = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{++}} \quad (29)$$

Εφ' όσον η ενεργότητα του στερεού  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  είναι ίση με 1, από την αντίδραση (ii) έπειται ότι,

$$K_{sp} = a_{Hg_2^{++}} a_{Cl^-}^2 \quad (30)$$

οπότε η εξίσωση 29, γίνεται

$$E_{Hg, Hg_2^{++}} = E_{Hg, Hg_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (31)$$

τελικά το δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλανο είναι:

$$E_{cal} = E_{cal}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (32)$$

όπου

$$E_{cal}^* = E_{Hg, Hg_2^{++}}^* + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} \quad (33)$$

το ηλεκτρόδιο καλομέλανος συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρόδιο αντιστρεπτό στα ιόντα  $Cl^-$ , δηλαδή φαίνεται από την εξίσωση 32 και το κανονικό δυναμικό του εξαρτάται από την συγκέντρωση, σύμφωνα με την εξίσωση 33.

Οι τιμές του ηλεκτροδίου καλομέλανος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε °C δίδονται:

$$KCl \quad 0,1 \text{ N} \quad E_{cal} = 0,3335 - 0,00007 (\theta - 25) \text{ volt}$$

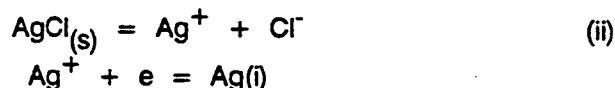
$$KCl \quad 1,0 \text{ N} \quad E_{cal} = 0,2810 - 0,00024 (\theta - 25) \text{ volt}$$

$$KCl \quad (\text{κορεσμ.}) \quad E_{cal} = 0,2420 - 0,00076 (\theta - 25)$$

### (β) Ηλεκτρόδιο αργύρου - χλωριούχου αργύρου

Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από έλασμα μεταλλικού αργύρου, καλυμμένου εν μέρει από ίζημα  $AgCl$ , και βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων χλωρίου.

Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι:



Το δυναμικό εκφράζεται από την εξίσωση

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (34)$$

Εφ' όσον η ενεργότητα του στερεού  $AgCl$  είναι ίση με 1, από την αντιδραση (ii) προκύπτει:

$$K_{sp} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \quad (35)$$

και η εξίσωση 34 γίνεται

$$E_{Ag^+, Ag} = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (36)$$

Εάν ορισθεί η σταθερά  $E_{Ag, AgCl}^*$  ως,

$$E_{Ag, AgCl}^* = E_{Ag^+, Ag}^* + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad (37)$$

(όρος που εξαρτάται από την συγκέντρωση των  $Cl^-$  και τη θερμοκρασία), προκύπτει τελικά ότι,

$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (38)$$

και το ηλεκτρόδιο αυτό είναι αντιστρεπτό στα  $Cl^-$ .

Οι τελικές εξισώσεις λειτουργίας (38), για το ηλεκτρόδιο  $Ag, AgCl$  και (33) για το ηλεκτρόδιο καλομέλανος θα προέκυπταν και με τους εξής συλλογισμούς.

Για το ηλεκτρόδιο  $Ag|AgCl$  εάν είχε ληφθεί το άθροισμα των αντιδράσεων (i) και (ii), οπότε η συνολική αντιδραση θα ήταν,



και το δυναμικό βάσει της εξίσωσης 20,

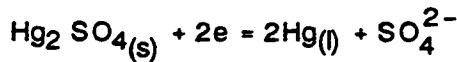
$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag} a_{Cl^-}}{a_{Ag}^* a_{Cl^-}^*} \quad (39)$$

εφ' όσον  $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1$ , η εξίσωση 39 γίνεται η ίδια με την εξίσωση 38

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

**γ) Ηλεκτρόδιο υδραργύρου - θειϊκού υδραργύρου**

Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από μία ποσότητα υδραργύρου καλυμμένη με πάστα θειϊκού υδραργύρου και διάλυμα ιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$ . Η αντίδραση του ηλεκτροδίου είναι



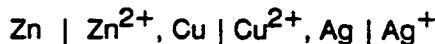
με ανάλογους συλλογισμούς προκύπτει η εξίσωση λειτουργίας

$$E_{\text{Hg}} | \text{Hg}_2 \text{SO}_4 = E^* - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (40)$$

**B. Ηλεκτρόδια μετρήσεως**

**(a) Ηλεκτρόδια μετάλλου σε διάλυμα ιόντων τους**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια της μορφής



**β) Ηλεκτρόδια αντιστρεπτά σε ανιόντα**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν:

**(i) ηλεκτρόδια αερίου.**

Όπως ηλεκτρόδιο χλωρίου, ηλεκτρόδιο υδρογόνου



Αποτελούνται από ευγενές μέταλλο, που βρίσκεται σε ατμόσφαιρα αερίου και έχει εμβαπτισθεί σε διάλυμα ιόντων του αερίου αυτού.

**(ii) ηλεκτρόδια που αποτελούνται από μέταλλο με το δυσδιάλυτο άλας του και ευδιάλυτο άλας κοινού ανιόντος.**

Όπως το ηλεκτρόδιο καλομέλανος, το ηλεκτρόδιο  $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$ . Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι από τα πλέον σημαντικά, γιατί είναι αντιστρεπτά, ως προς ανιόν, επί πλέον παρασκευάζονται εύκολα και είναι πολύ εύχρηστα.

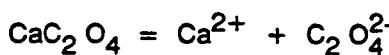
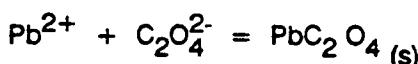
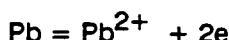
**iii) Ηλεκτρόδια μετάλλου, με δυσδιάλυτο άλας και άλας κοινού ιόντος.**

Ένα ηλεκτρόδιο της κατηγορίας αυτής είναι, το ηλεκτρόδιο μολύβδου οξαλικού μολύβδου με δυσδιάλυτα άλατα, το οποίο παριστάνεται



Η αντίδραση του ηλεκτροδίου αυτού συνίσταται στη διάλυση του μετάλλου, στον σχηματισμό του δυσδιαλύτου όλατος και στη διάλυση του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , ώστε να ικανοποιηθεί η τιμή του γινομένου διαλυτότητος, η οποία είχε μεταβληθεί με τη δέσμευση των  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (από τον  $\text{Pb}^{2+}$ ).

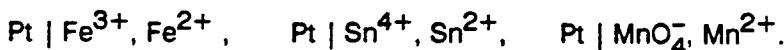
Οι διεργασίες αυτές γίνονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις



Το ηλεκτρόδιο αυτό είναι αντιστρεπτό στα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και είναι ενδιαφέρον, διότι για πρακτικούς λόγους το ηλεκτρόδιο  $\text{Ca} \mid \text{Ca}^{2+}$  δεν είναι δυνατόν να κατασκευασθεί σαν ηλεκτρόδιο της κατηγορίας (i).

iv) Ηλεκτρόδια ευγενούς μετάλλου σε διάλυμα ιόντος με δύο καταστάσεις σθένους

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια της μορφής



Τα ηλεκτρόδια αυτά αναφέρονται συχνά και ως ηλεκτρόδια οξειδοαναγωγής, δρος, όμως όχι επιτυχής εφ' όσον όλες οι διεργασίες στην περιοχή των ηλεκτροδίων πάντοτε είναι οξειδοαναγωγικές.

### Θερμοδυναμική των γαλβανικών στοιχείων

Η αντιστρεπτή ΗΕΔ που μετρείται σε κάθε γαλβανικό στοιχείο, δίνει το αντιστρεπτό έργο το οποίο αντιστοιχεί στην αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου. Εφ' όσον η πίεση και η θερμοκρασία διαπηρούνται σταθερές, το έργο ισοδυναμεί με την μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας και αντιστοιχεί στο μέγιστο έργο

$$\Delta G = -zFE$$

'Όμως από την εξίσωση Gibbs-Helmholtz ισχύει ότι,

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (41)$$

η παράγωγος  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$  ονομάζεται θερμικός συντελεστής του στοιχείου. Από την εξίσωση 41 προκύπτει

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{zF} \quad (42)$$

Όμως,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (43)$$

και με συνδιασμό των ανωτέρω εξισώσεων

$$\Delta H = -zFE + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (44)$$

ή

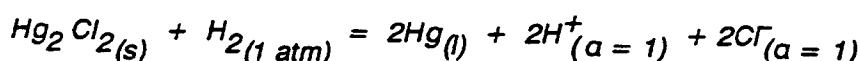
$$\Delta H = -zF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] \quad (44a)$$

(Πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμότης που απορροφάται από την αντίδραση σε αντιστρεπτό στοιχείο, είναι  $T\Delta S$  και όχι  $\Delta H$ ).

Εάν το στοιχείο δεν περιέχει αέριο ηλεκτρόδιο τότε, εφ' όσον οι εντροπικές μεταβολές κατά τις αντιδράσεις διαλυμάτων, είναι συνήθως μάλλον μικρές, (μικρότερες των  $50 \text{ JK}^{-1}$ ), τότε ο θερμικός συντελεστής είναι της τάξεως  $10^{-5}$  έως  $10^{-4} \text{ vK}^{-1}$ .

Από την εξίσωση 41, ο θερμικός συντελεστής δίνει την τιμή  $\Delta S$ . Από την τιμή αυτή καθώς και την τιμή της  $E$  του στοιχείου για κάθε θερμοκρασία, μπορεί να υπολογισθεί (εξίσωση 44a) η θερμότης  $\Delta H$  της αντιδράσεως. Ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι ότι, από μετρήσεις της ΗΕΔ ενός στοιχείου σε διαφορετικές θερμοκρασίες, είναι δυνατός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της αντιδράσεως του στοιχείου αυτού.

*Άσκηση:* Να υπολογισθούν τα μεγέθη  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  για την αντίδραση



η οποία γίνεται σε γαλβανικό στοιχείο όπου ισχύει ότι,

$$E^* = 0,2676 \text{ V} \quad \text{και} \quad \left( \frac{\partial E^*}{\partial T} \right)_P = -3,19 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \text{ (για } 25^\circ\text{C})$$

**Απάντηση:**

$$\Delta G^* = -zFE = -51.64 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Από την εξίσωση 44α προκύπτει,

$$\Delta H^* = -69.99 \text{ KJ mol}^{-1}$$

και

$$\Delta S^* = zF \left( \frac{\partial E^*}{\partial T} \right)_P = -61.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Πρέπει να σημειωθούν τα εξής:

Εάν η προηγούμενη αντίδραση είχε γίνει μη αντιστρεπτά, (με απλή ανάμειξη των συστατικών), τότε η τιμή  $\Delta H^*$  θα ήταν η θερμότητα, η οποία απορροφάται από το σύστημα κατά την μεταβολή αυτή, και δίζεται από την εξίσωση,  $\Delta H = q$ . Στην περίπτωση όμως που η αντίδραση έχει γίνει αντιστρεπτά, στο στοιχείο παράγεται ηλεκτρικό έργο  $W_{el}$ , και για ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή, ισχύει ότι  $\Delta S = q_{rev} / T$ . Θέτοντας την τιμή  $\Delta S$ , από το προηγούμενο παράδειγμα, προκύπτει ότι

$$q_{rev} = 298 (-61.6) = -18.350 \text{ J mol}^{-1}$$

Άρα, κατά τη λειτουργία του στοιχείου, αντιστρεπτά, μόνο 18,35 KJ mol<sup>-1</sup>, θερμότητας έχουν χαθεί στο περιβάλλον. Εάν όμως τα συστατικά έχουν αναμειχθεί απ' ευθείας, χωρίς συνθήκες αντιστρεπτότητας, τότε στο περιβάλλον περνούν 69.99 KJ mol<sup>-1</sup>.

Η τιμή της  $\Delta H^*$  για τη μεταβολή είναι πάντα -69.99 KJ mol<sup>-1</sup> και είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο έγινε η αντίδραση.

### Μελέτη γαλβανικών στοιχείων

A. Όταν πρόκειται να μελετηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο, ακολουθείται η εξής πορεία

- 1) Προσδιορίζεται η αριθμητική τιμή και η πολικότητα.
- 2) Παριστάνεται το στοιχείο σε ευθεία γραμμή με το θετικό πόλο δεξιά.

- 3) Γράφεται η αντίδραση κάθε τηλεκτροδίου έχοντας υπ' όψη ότι στο αρνητικό γίνεται οξείδωση και στο θετικό αναγωγή.  
 4) Γράφεται η τελική αντίδραση ως άθροισμα των δύο ημιαντιδράσεων.  
 5) Ορίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου ως η διαφορά  $E_C = E_R - E_L$ .

**Σημείωση:** Είναι δυνατόν οι αντιδράσεις να γραφούν ως αντιδράσεις αναγωγής και η τελική αντίδραση να προκύψει, ως διαφορά των δύο ημιαντιδράσεων.

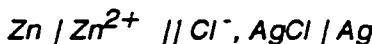
B. 'Όταν πρόκειται να καθορισθεί η αυθόρυμη αντίδραση ενός στοιχείου, ακολουθείται η εξής πορεία.

- 1) Δεδομένης της αντιδράσεως λειτουργίας του στοιχείου, καθορίζονται ποιά είναι τα ιόντα που οξειδώνονται ή ανάγονται.
- 2) Χωρίζονται οι ημιαντιδράσεις των τηλεκτροδίων, ώστε η αναγωγή να αφορά το δεξί τηλεκτρόδιο και η οξείδωση το αριστερό.
- 3) Υπολογίζεται η ΗΕΔ του στοιχείου από τον κανόνα  $E_C = E_R - E_L$ . Εάν προκύψει ότι  $E_C > 0$ , τότε η αυθόρυμη αντίδραση οδεύει από αριστερά, προς δεξιά. Εάν προκύψει  $E_C < 0$ , τότε η φορά της είναι αντίθετος.

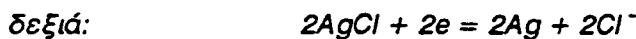
**Άσκηση:** Δίδονται τα τηλεκτρόδια  $Ag/AgCl, Cl^-$  και  $Zn/Zn^{2+}$ . Να σχηματίσθεί και να μελετηθεί το γαλβανικό στοιχείο που σχηματίζουν, εάν η ενεργότητας των ιόντων  $Zn^{2+}$  είναι, ίση με 1.

**Απάντηση:** Όταν μετρηθεί η ΗΕΔ του στοιχείου, ευρίσκεται ότι αρνητικός πόλος είναι το τηλεκτρόδιο ψευδαργύρου, και η ΗΕΔ του στοιχείου είναι  $E_C = 0,987 \text{ V}$ .

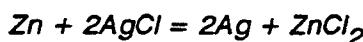
Το στοιχείο γράφεται



και οι ημιαντιδράσεις



άρα η αντίδραση του στοιχείου είναι



Δεδομένης της τιμής του κανονικού δυναμικού του τηλεκτροδίου  $Ag / AgCl, Cl^-$ ,  $E^* = 0,224 \text{ V}$ , υπολογίζεται και η τιμή  $E_{Zn, Zn^{2+}}^*$ , ως εξής:

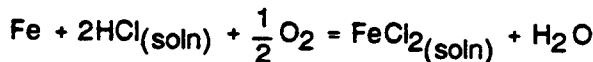
$$E_C^* = E_R^* - E_L^* - 0,987 = 0,224 - E_{Zn, Zn^{2+}}^*$$

$$E_{Zn, Zn^{2+}}^* = 0,224 - 0,987 = -0,763 \text{ V}$$

**Παρατηρήσεις:** A) Τα δυναμικά είναι όλα κανονικά, εφ' όσον ισχύει η ειδική περίπτωση ότι  $a = 1$ .

B) Η αντίδραση αναγωγής, έχει πολλαπλασιασθεί επί 2, ώστε να υπάρχει ισοδυναμία φορτίων, όμως κατά τον υπολογισμό της τελικής αντίδρασης, δεν πολλαπλασιάσθηκε αντίστοιχα και η ΗΕΔ του ηλεκτροδίου στην ανά Faraday μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και με το σκεπτικό αυτό, δλες οι τιμές της ΗΕΔ είναι πάντα στην ίδια βάση.

**Άσκηση:** Η διάβρωση του μεταλλικού σιδήρου σε δξινο περιβάλλον παριστάνεται από την αντίδραση:



Ποιά είναι η αυθόρμητη αντίδραση όταν οι ενεργότητες των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  είναι ίσες με τη μονάδα;

**Απάντηση:** Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων, θα καθορισθούν ως εξής: Από την δεδομένη αντίδραση, φαίνεται ότι ο μεταλλικός σίδηρος οξειδώνεται προς  $\text{Fe}^{2+}$  ενώ το αέριο  $\text{O}_2$  ανάγεται προς  $\text{OH}^-$ .

Επομένως η πρώτη αντίδραση (οξειδωση) αφορά το αριστερό ηλεκτρόδιο, ενώ η δεύτερη το δεξιό. Αναφέρονται και οι αντίστοιχες τιμές των κανονικών δυναμικών,

$$\text{αριστερά: } \frac{1}{2}\text{Fe} = \frac{1}{2}\text{Fe}^{2+} + e \quad E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^* = -0,440 \text{ V}$$

$$\text{δεξιά: } \text{H}^+ + e + \frac{1}{4}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}_2, \text{H}^+}^* = 1,229 \text{ V}$$

Το γαλβανικό στοιχείο, το οποίο θα λειπουργούσε κατά την δοθείσα αντίδραση, θα αποτελείτο από ηλεκτρόδιο οξυγόνου και ηλεκτρόδιο σιδήρου, σύμφωνα με το σχήμα:



Εφ' όσον οι θέσεις των ηλεκτροδίων είναι γνωστές, η ΗΕΔ του στοιχείου θα είναι,

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{O_2, H^+}^* - E_{Fe^{2+}, Fe}^* = 1,669 V$$

$E_C > 0$ , árra η αντίδραση - με τις συνθήκες που έχουν δοθεί - προχωρεί κατά την διεύθυνση που έχει γραφεί.

Παρατήρηση: Η αντίδραση θα γίνεται μέχρι του σημείου όπου οι ενεργότητες των ιόντων  $Fe^{2+}$  και  $H^+$  θα έχουν τέτοιες τιμές, ώστε να μην είναι δυνατή από θερμοδυναμική άποψη η πορεία προς την κατεύθυνση αυτή, τότε  $E_C = 0$ , οπότε η αντίδραση θα σταματήσει.

## Ηλεκτροχημικά στοιχεία και εφαρμογές

### α) Προσδιορισμός σταθεράς ισορροπίας χημικής αντιδράσεως

Κάθε χημική αντίδραση μπορεί να χωρισθεί σε δύο ημιαντιδράσεις, και με τον τρόπο αυτό, να συνδεθεί με μετρήσεις ΗΕΔ. Οι μετρήσεις αυτές μπορεύνα να οδηγήσουν σε ακριβή υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ , καθώς και στον προσδιορισμό της σταθεράς ισορροπίας της αντιδράσεως αυτής.

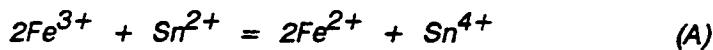
Εφ' δοσον η ΗΕΔ συνδέεται με τη συνάρτηση Gibbs από την εξίσωση  $\Delta G = -zFE$  και οι συνθήκες ισορροπίας ορίζονται για κάθε αντίδραση από την εξίσωση  $\Delta G^* = -RTlnK$  προκύπτει διτι

$$\log K = \frac{zE^*}{2.3 RT/F} \quad (45)$$

Επομένως, η σταθερά ισορροπίας μιας αντιδράσεως υπολογίζεται από τις τιμές των κανονικών δυναμικών των ηλεκτροδίων που λειτουργούν σύμφωνα με την κάθε ημιαντίδραση. Οι τιμές των κανονικών δυναμικών δίνονται από πίνακες.

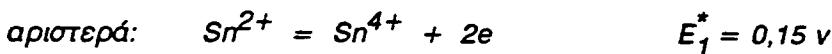
Ο τρόπος αυτός προσδιορισμού της  $K$ , είναι πολύ σημαντικός και μπορεί να εφαρμοσθεί σε αντιδράσεις οιασδήποτε πολυπλοκότητος.

Άσκηση: Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας, σε  $25^\circ C$ , της αντιδράσεως:



Απάντηση

Οι αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ηλεκτρόδιο πρέπει να είναι:



$$\text{δεξιά: } 2\text{Fe}^{3+} + 2e = 2\text{Fe}^{2+} \quad E_2^* = 0,771 \text{ V}$$

Λαμβάνοντας το δυναμικό κάθε τηλεκτροδίου χωριστά, βάσει των αντιδράσεων αναγωγής, θα ισχύουν οι εξισώσεις Nernst:

$$E_1 = E_1^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (46)$$

$$E_2 = E_2^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2} \quad (47)$$

Εφόσον η αντιδραση λεπουργίας του στοιχείου προκύπτει είτε δια προσθέσεως των ήμιαντιδράσεων οξειδώσεως και αναγωγής, είτε δια αφαιρέσεως των δύο ήμιαντιδράσεων αναγωγής, τότε με αντίστοιχο σκεπτικό προκύπτει και η εξίσωση Nernst του στοιχείου, όπως φαίνεται εν συνεχείᾳ.

$$E_C = E_R - E_L = E_2 - E_1 = E_2^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2} - E_1^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} \quad (48)$$

$$E_C = E_2^* - E_1^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 a_{\text{Sn}^{2+}}}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 a_{\text{Sn}^{4+}}} \quad (49)$$

Η ίδια αντιδραση θα είχε προκύψει, αν λαμβάνονταν οι ενεργότητες των ιόντων, από την αντιδραση λεπουργίας σύμφωνα με την εξίσωση (20β). Στην θέση ισορροπίας, όπου  $E_C = 0$  ισχύει

$$\frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 a_{\text{Sn}^{4+}}}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 a_{\text{Sn}^{2+}}} = K \quad (50)$$

άρα

$$E_c^* = E_2^* - E_1^* = \frac{RT}{2F} \ln K \quad (51)$$

$$Ec = 0,771 - 0,15 = 0,62 \text{ V}$$

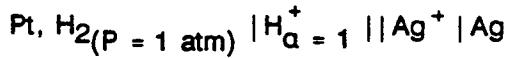
$$\log K = \frac{2 \times 0,62}{0,05916} = 21 \text{ και } K = 10^{21}$$

### β) Προσδιορισμός κανονικών δυναμικών ηλεκτροδίων

Εφ' όσον ο προσδιορισμός της αριθμητικής τιμής της σταθεράς ισορροπίας μιας αντιδράσεως εξαρτάται από τις τιμές των κανονικών δυναμικών, είναι προφανές ότι έχει μεγάλη σημασία ο τρόπος μετρήσεως των δυναμικών αυτών.

Για τον καθορισμό της τιμής  $E^*$  ενός ηλεκτροδίου έστω, του  $\text{Ag} | \text{Ag}^+$  σχηματίζεται ένα στοιχείο με το ηλεκτρόδιο αυτό και με ένα ηλεκτρόδιο γνωστής ΗΕΔ.

Εάν επιλεγεί το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, τότε το στοιχείο θα παριστάνεται:



και η αντίδραση λειτουργίας του είναι:



και η ΗΕΔ του στοιχείου θα δίνεται, εφ' όσον  $E_{\text{Pt, H}_2, \text{H}^+} = 0$

$$E_c = E_{\text{Ag, Ag}^+} - E_{\text{Pt, H}_2, \text{H}^+} = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} \quad (52)$$

$$E_c = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (53)$$

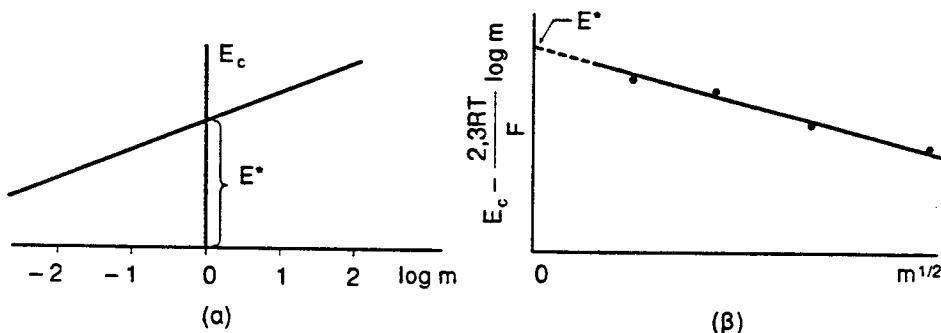
Εάν το διάλυμα θεωρηθεί ιδανικό, τότε τίθεται

$$a_{\text{Ag}^+} = m_{\text{Ag}^+} = m$$

και η εξίσωση 53 γίνεται

$$E = E^*_{Ag^+, Ag} + \frac{2,3 RT}{F} \log m_{Ag^+} \quad (54)$$

Η γραφική παράσταση  $E_c = f(\log m)$ , δίνει την τιμή  $E_c^* = E^*_{Ag^+, Ag}$  ως τεταγμένη επί την αρχή (Σχ. 8a).



Σχ. 8. Υπολογισμός κανονικού δυναμικού.

Η αντικατάσταση όμως της ενεργότητος  $a_{Ag^+}$  από την τιμή  $m$ , δεν παρέχει ουσιαστικά ακρίβεια.

Σε ιοντικό διάλυμα η ενεργότητας ιόντος, αντικαθίσταται από τη μέση ιοντική ενεργότητα σύμφωνα με τη σχέση

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad (55)$$

Η εξίσωση Nernst, γίνεται για την περίπτωση αυτή

$$E = E^*_{Ag^+/Ag} + \frac{2,3 RT}{F} \log m_{\pm} + \frac{2,3 RT}{F} \log \gamma_{\pm} \quad (56)$$

Από τον νόμο Debye-Hückel, ισχύει ότι

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-|^{1/2}, \quad \log \gamma_{\pm} = -A m^{1/2} \quad (\text{όπου } A = 0,509 \text{ v kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1})$$

και η εξίσωση 56 γίνεται

$$E_c - \frac{2,3 RT}{F} \log m = E^*_{Ag^+/Ag} - \frac{2,3 RT}{F} A m^{1/2} \quad (57)$$

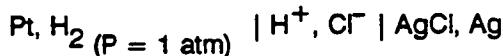
Ο αριστερός όρος υπολογίζεται πειραματικά, από μετρήσεις της  $E_c$  και της συγκεντρώσεως  $m$ . Η γραφική παράσταση

$$E_C - \frac{2.3RT}{F} \log m = f(m^{1/2})$$

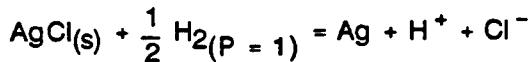
δίνει, με προέκταση στην τιμή  $m^{1/2} = 0$ , το κανονικό δυναμικό τηλεκτροδίου  $E_{Ag^+ / Ag}^*$  (σχήμα 8β). Η μέθοδος αυτή παρέχει με ακρίβεια τις τιμές  $E$ , από μετρήσεις του δυναμικού κάθε ηλεκτροδίου.

### γ) Προσδιορισμός ενεργότητος και συντελεστών ενεργότητος

Όταν υπολογισθεί με ακρίβεια το κανονικό δυναμικό ενός στοιχείου, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενεργότητας των συντελεστών καθώς και της ενεργότητος των συστατικών που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, από την εξίσωση 56. Στο στοιχείο



του οποίου η αντίδραση είναι



το δυναμικό δίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{F} \ln (a_H + a_{Cl^-}) \quad (58)$$

$$\text{Θέτοντας } a_H + a_{Cl^-} = a_{\pm}^2.$$

Εφ' δύο για το HCl ισχύει ότι  $a_{\pm} = m$ , έπειτα ότι  $a_{\pm}^2 = (m\gamma_{\pm})^2$  και η εξίσωση 58 γίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{2.3RT}{F} \log m - \frac{2.3RT}{F} \log \gamma_{\pm} \quad (59)$$

Όταν υπολογισθεί η τιμή  $E_C^*$  είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μέσου συντελεστή ενεργότητος  $\gamma_{\pm}$  για κάθε ζεύγος τιμών  $E_C$  και  $m$ , από την εξίσωση 59.

Οι μετρήσεις δυναμικών των γαλβανικών στοιχείων, είναι από τις σημαντικότερες και ακριβέστερες μεθόδους προσδιορισμού των συντελεστών ενεργότητος (και της ενεργότητος) των ηλεκτρολυτών. Είναι ευκολώτερος τρόπος από τον αντίστοιχο προσδιορισμό μέσω προσθετικών ιδιοτήτων, παρουσιάζει επί πλέον το πλεονέκτημα, ότι μπορούν να γίνουν μετρήσεις σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών.

**δ) Προσδιορισμός της σταθεράς γινομένου διαλυτότητος**

Η διαλυτότης ενός άλατος μπορεί να προσδιορισθεί από μετρήσεις της ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου. Η μέθοδος δίνει τη δυνατότητα μετρήσεως του μεγέθους αυτού ακόμη και σε περιπτώσεις που η αριθμητική τιμή είναι εξαιρετικά χαμηλή και που ο απ' ευθείας προσδιορισμός θα ήταν ιδιαίτερα δύσκολος. Ο προσδιορισμός της σταθεράς  $K_{sp}$  του γινομένου διαλυτότητος, προκύπτει από την τιμή των κανονικών δυναμικών των ηλεκτροδίων ενός γαλβανικού στοιχείου, που έχει επιλεγεί έτσι ώστε η συνολική αντίδραση λειτουργίας του να είναι η αντίδραση διαλυτότητος.

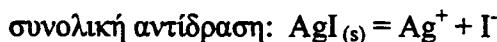
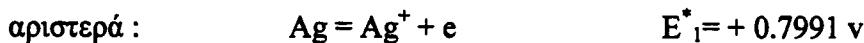
Εάν θεωρηθεί το δυσδιάλυτο άλας  $AgI$ , η αντίδραση διαλύσεώς του θα είναι



και η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας

$$K_{sp} = (\alpha_{Ag^+})(\alpha_{I^-})$$

Το στοιχείο που αντιστοιχεί στην αντίδραση διαλύσεως του  $AgI$  προκύπτει από τον συλλογισμό, ότι οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι :



Το στοιχείο πρέπει επομένως να αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο



Ισχύει επίσης ότι ,

$$E_C = E_R - E_L = E_{Ag / AgI, I^-} - E_{Ag^+ / Ag}^* \quad (60)$$

και θεωρώντας τα κανονικά δυναμικά ,

$$E_C^* = E_R^* - E_L^* = E_{Ag / AgI, I^-}^* - E_{Ag^+ / Ag}^* \quad (60')$$

Θεωρώντας την συνολική αντίδραση προκύπτει ότι

$$E_C = E_2^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{I^-} - \left( E_1^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{Ag^+} \right) \quad (61)$$

( Η εξίσωση Nernst κάθε ηλεκτροδίου αφορά την αντίδραση αναγωγής και η εξίσωση που αντιστοιχεί στην αντίδραση λειτουργίας του στοιχείου προκύπτει δι' αφαιρέσεως ) .

Η εξίσωση 61 γίνεται

$$E_C = E_C^* - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{I^-} - \ln \alpha_{Ag^+} \quad (62)$$

Στη θέση ισορροπίας της αντιδράσεως του στοιχείου ισχύει ότι  $E_C = 0$  οπότε η εξίσωση 62 γίνεται,

$$E_C^* = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \quad (63)$$

από την εξίσωση 60α προκύπτει ότι

$$E_C^* = -0,1518 - 0,7991 = -0,9509 \text{ V}$$

και

$$\log K_{sp} = \frac{-0,9509}{0,059} = -16,07$$

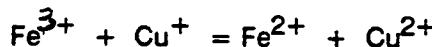
Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε διαλυτότητα  $2,17 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}$ .

### ε) Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις

#### i) Οξειδοαναγωγικές τιτλοδοτήσεις

Στην περίπτωση των οξειδοαναγωγικών τιτλοδοτήσεων τα ιόντα, στα οποία είναι αντιστρεπτό το ηλεκτρόδιο μετρήσεως, βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.

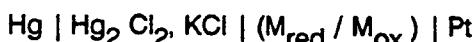
Η αντίδραση



προϋποθέτει ότι τα ζεύγη  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  και  $Cu^{2+} / Cu^+$  βρίσκονται στο διάλυμα και το ζεύγος  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  οδηγεί στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  σε ένα ηλεκτρόδιο Pt βυθισμένο στο διάλυμα και αντίστοιχα το ζεύγος  $Cu^{2+} / Cu^+$  οδηγεί στην εμφάνιση ενός δυναμικού  $E_{Cu^{2+}/Cu^+}$  επίσης στο ίδιο ηλεκτρόδιο.

Είναι προφανές ότι για τη μέτρηση του δυναμικού Ε στο ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, πρέπει να χρησιμοποιηθεί και ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο (αναφοράς) συνδεδεμένο με το διάλυμα, με γέφυρα άλατος.

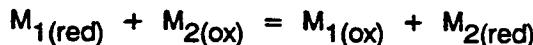
Στοιχεία της μορφής αυτής θα παριστάνονται



όπου  $M_{red}$ ,  $M_{ox}$  η ανηγμένη και οξειδωμένη μορφή του ιόντος.

Τα στοιχεία αυτά δεν χρησιμοποιούνται μόνο για το προσδιορισμό του δυναμικού οξειδοαναγωγής ζευγών μεταλλικών ιόντων αλλά και για μελέτη πολλών οργανικών συστημάτων καθώς και ανοργάνων συμπλόκων ενώσεων.

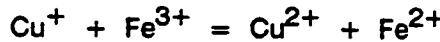
Κατά την οξειδοαναγωγική τιτλοδότηση βρίσκεται αρχικά στο διάλυμα το ίόν με την αντιγμένη μορφή ( $M_1$ ), και προστίθεται σταδιακά ένα οξειδωτικό ίόν ( $M_2$ ) σύμφωνα με το σχήμα



Η αντίδραση θεωρείται τόσο ταχεία, ώστε σε κάθε στάδιο τιτλοδοτήσεως να έχει αποκατασταθεί η ισορροπία. Εφ' όσον μόνο ένα δυναμικό εκδηλώνεται στο ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου, τότε από την εξίσωση Nernst προκύπτει ότι ισχύει

$$\frac{a_{M_{1(\text{ox})}}}{a_{M_{1(\text{red})}}} = \frac{a_{M_{2(\text{ox})}}}{a_{M_{2(\text{red})}}}$$

Εάν θεωρηθεί η τιτλοδότηση των ιόντων  $Cu^+$  από τα ιόντα  $Fe^{3+}$ , σύμφωνα με την αντίδραση



η πορεία της τιτλοδοτήσεως, μπορεί να ερευνηθεί, θεωρώντας - αρχικά - τις δύο ημιαντιδράσεις



$$E^*_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = +0,771V$$

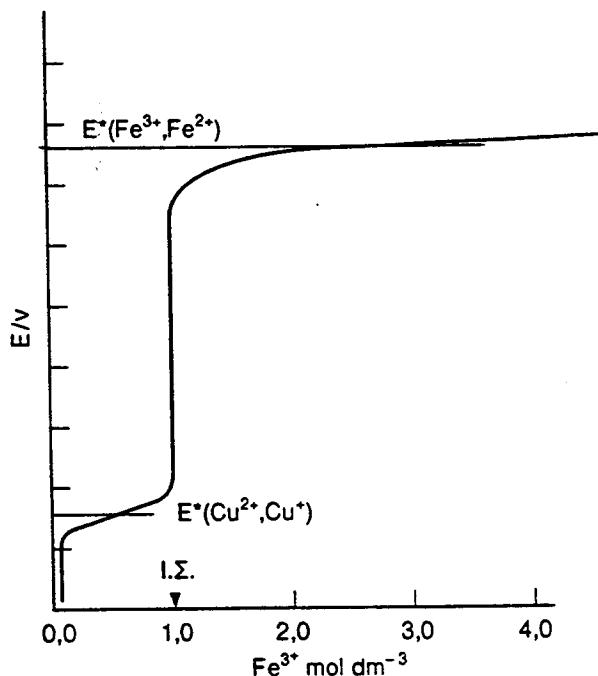


$$E^*_{Cu^{2+}, Cu^+} = +0,153V$$

Στον λευκόχρυσο θα εκδηλώνονται τα δυναμικά του συστήματος  $Cu^{2+} | Cu^+$  και  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  θα ισχύουν δε οι εξισώσεις

$$E_{Fe^{2+}, Fe^{2+}} = E^*_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (64)$$

$$E_{Cu^{2+}, Cu^+} = E^*_{Cu^{2+}, Cu^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} \quad (65)$$



Σχ. 9. Μεταβολές της ΗΕΔ κατά την τιτλοδότηση  $\text{Cu}^+$  από  $\text{Fe}^{3+}$ . Το ισοδύναμο σημείο αναγνωρίζεται από την απότομη μεταβολή της τιμής του κανονικού δυναμικού του ζεύγους  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , στην τιμή του κανονικού δυναμικού του ζεύγους  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Εάν δεν έχει προστεθεί καθόλου σίδηρος, το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt, θα είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους  $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$ , ενώ όταν κατά την πορεία της τιτλοδοτήσεως, αρχίσει να υπάρχει περίσσεια  $\text{Fe}^{3+}$ , τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt, θα είναι χαρακτηριστικό του ζεύγους  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ .

Το ισοδύναμο σημείο κατά την τιτλοδότηση αυτή είναι εκείνο κατά το οποίο έχει οξειδωθεί όλος ο Cu και το δυναμικό από την περιοχή της τιμής  $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^*$  μεταπίπτει στην περιοχή  $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^*$ . Στο σημείο αυτό τα δυναμικά έχουν εξισωθεί, οπότε από τις εξισώσεις 64, 65 προκύπτει

$$E_C^* = E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^* - E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^* = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

ο λογαριθμικός όρος είναι η σταθερά ισορροπίας της αντιδράσεως,

$$\ln K = \frac{FE_C^*}{RT}$$

*ii) Προσδιορισμός pH*

Για τον προσδιορισμό του pH πρέπει να χρησιμοποιηθεί στοιχείο του οποίου το ένα ηλεκτρόδιο να είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα  $H^+$ . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι και το μέτρο του pH του διαλύματος.

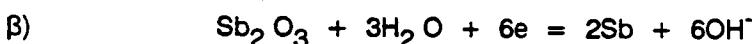
Ηλεκτρόδια κατάλληλα είναι: α) Ηλεκτρόδιο Pt,  $H_2$ ,  $H^+$  β) ηλεκτρόδιο Sb |  $SbO_2$ ,  $OH^-$ , γ) ηλεκτρόδιο υάλου.

Οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων είναι



και το δυναμικό εκφράζεται από την εξίσωση,

$$E = \frac{2,3 RT}{F} \ln a_{H^+}$$



$$E = E^{*'} + \frac{2,3 RT}{F} \log a_{H^+} \quad (66)$$

$$\text{όπου } E^{*'} = E_{Sb}^* + \frac{RT}{3F} \ln K^{1/2} - \frac{RT}{F} \ln K_W$$

$$K = a_{OH^-}^6 / a_{Sb^{3+}}^2, \quad K_W = a_{H^+} a_{OH^-}$$

γ) το ηλεκτρόδιο υάλου αποτελείται από υάλινη σφαιρική μεμβράνη, πολύ υγροσκοπική και αγώγιμη, στην οποία περικλείεται διάλυμα καθορισμένης οξύτητος και όπου έχει βιθισθεί σύρμα Ag καλυμμένο με στρώμα AgCl.

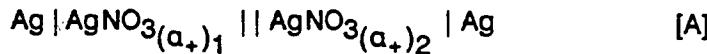
Η λειτουργία του ηλεκτροδίου αυτού βασίζεται στο δυναμικό που αναπτύσσεται στη μεσεπιφάνεια υάλου-υδατικού διαλύματος.

### Ηλεκτροχημικά στοιχεία συγκεντρώσεως

Στην κατηγορία αυτή των γαλβανικών στοιχείων ανήκουν τα στοιχεία, τα οποία αποτελούνται από όμοια ηλεκτρόδια σε διάλυμα του ίδιου ηλεκτρολύτη. Η ΗΕΔ εμφανίζεται διότι, είτε διαφέρει η συγκέντρωση του κάθε διαλύματος του ηλεκτροδίου, είτε διαφέρει η συγκέντρωση του χημικού είδους που αποτελεί τον κορμό του ηλεκτροδίου. Υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις:

i) Όμοια ηλεκτρόδια σε διάλυμα διαφορετικής συγκεντρώσεως (στοιχεία αντιστρεπτά σε κατιόντα)

Το στοιχείο θα παρουσιάζει τη μορφή



(Οι | γραμμές σημαίνουν ότι υπάρχει γέφυρα άλατος, άρα ότι δεν υπάρχει δυναμικό υγρού συνδέσμου).

Οι ημιαντιδράσεις και οι αντίστοιχες εξισώσεις είναι,

$$\text{αριστερά } \text{Ag} = \text{Ag}_{(a_+)_1}^+ + e \quad E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln (a_+)_1$$

$$\text{δεξιά } \text{Ag}_{(a_+)_2}^+ + e = \text{Ag} \quad E = E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^* + \frac{RT}{F} \ln (a_+)_2$$

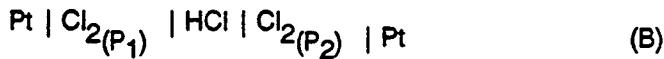
$$\text{συνολικά } \text{Ag}_{(a_+)_2}^+ = \text{Ag}_{(a_+)_1}^+$$

η ΗΕΔ δίνεται,

$$E_C = E_R - E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} \quad (67)$$

ii) Ηλεκτρόδια διαφορετικής ενεργότητος σε κοινό διάλυμα ηλεκτρολύτου

(a) Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια αερίου, με διαφορετική πίεση σε κάθε ένα, όπως το στοιχείο



Η ισορροπία για κάθε ηλεκτρόδιο παριστάνεται,

$$\text{αριστερά } \text{Cl}^- = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + e$$

$$\text{δεξιά } -\frac{1}{2} \text{Cl}_2(P_2) + e = \text{Cl}^-$$

Υποθέτοντας ότι η πιπτικότης κάθε αερίου ισούται με την πίεσή του θα ισχύει, αντίστοιχα, ότι

$$E_1 = E_{\text{Cl}_2}^* + \frac{RT}{F} \ln P_1^{1/2} \quad (68)$$

$$E_2 = E_{\text{Cl}_2}^* + \frac{RT}{F} \ln P_2^{1/2} \quad (69)$$

και

$$E_C = E_R - E_L = E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (70)$$

(β) Μια άλλη μορφή στοιχείου συγκεντρώσεως, είναι αυτό το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια αμαλγάματος, διαφορετικής συγκεντρώσεως, εμβαπτισμένα σε κοινό διάλυμα ιόντων του μετάλλου που υπάρχει στο αμάγαλμα, όπως



#### Δυναμικό υγρού συνδέσμου

Κατά τη μελέτη της ΗΕΔ των στοιχείων εμφανίζεται κάποιο πρόβλημα, όταν πρόκειται να μελετηθεί στοιχείο αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικό διάλυμα.

Εάν θεωρηθεί το στοιχείο που αποτελείται από ηλεκτρόδια  $Zn^{2+} / Zn$  και  $Cu^{2+} / Cu$ , τότε τα δύο διαλύματα πρέπει να χωρισθούν με κάποιο διαπερατό διάφραγμα, ώστε να εμποδισθεί η απ' ευθείας ανάμειξη. (Εάν τα διαλύματα αναμειχθούν ο χαλκός θα αποτελεθεί απ' ευθείας στο ηλεκτρόδιο ψευδαργύρου και δεν θα εμφανισθεί ΗΕΔ στο στοιχείο).

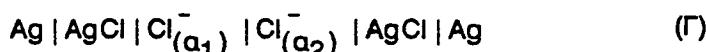
Ο διαχωρισμός δύος των διαλυμάτων, οδηγεί στην εμφάνιση ενός επιπλέον δυναμικού, του δυναμικού υγρού συνδέσμου ή δυναμικού διαχύσεως ανεπιθύμητου στην ηλεκτροχημική μελέτη, διότι δεν είναι αναπαραγώγιμο.

Το ίδιο δυναμικό εμφανίζεται και κατά τον σχηματισμό στοιχείου από δύο ηλεκτρόδια, τα οποία αποτελούνται από διαφορετικής συγκεντρώσεως διαλύματα κοινών ιόντων. Η μελέτη του δυναμικού υγρού συνδέσμου γίνεται θεωρώντας το εξής παράδειγμα:

#### iii) Όμοια ηλεκτρόδια σε δύο διάλυμα ηλεκτρολύτου διαφορετικής συγκεντρώσεως (στοιχείο αντιστρεπτό σε ανιόντα)

Θεωρείται στοιχείο αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  το ένα σε επαφή με πικνό διάλυμα  $\text{HCl}$  ενεργότητος  $a_1$ , και το άλλο σε αραιό διάλυμα  $\text{HCl}$  ενεργότητος  $a_2$ .

Το στοιχείο συμβολίζεται



Τα δύο διαλύματα  $\text{HCl}$  έρχονται σε επαφή χωρίς δυνατότητα αναμείξεως. Τότε συμβαίνουν τα εξής:

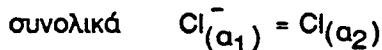
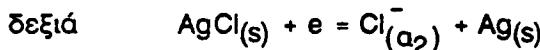
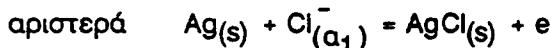
Τα ιόντα  $\text{H}^+$  και  $\text{Cl}^-$  διαχέονται από την περιοχή μεγαλυτέρας συγκεντρώσεως, προς αυτήν της μικροτέρας.

Τα  $H^+$  διαχέονται ταχύτερα από ότι τα  $Cl^-$ . Σχηματίζεται στην μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο διαλυμάτων, μία διπλή ηλεκτρική στοιβάδα. Εμφανίζεται κάποια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διπλής στοιβάδας και παράγεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο ελαττώνει την ταχύτητα των ταχυτέρων ιόντων και επιταχύνει τα βραδύτερα.

Εγκαθίσταται πλέον, μία σταθερή κατάσταση, κατά την οποία τα δύο ιόντα κινούνται με την δια ταχύτητα (Δυναμική ισορροπία). Η διεργασία αυτή, είναι μη αντιστρεπτή (Διάχυση από διάλυμα μεγαλύτερης συγκεντρώσεως προς μικρότερη), δημοσ εάν είναι πολύ βραδεία, τόσο βραδεία ώστε η μεσεπιφάνεια να μην μετακινείται αισθητά στο διάστημα που απαιτείται για να γίνει η μέτρηση, τότε το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε "ισορροπία". Όμως, στην πειραματική μέτρηση της ΗΕΔ του στοχείου θα εμφανισθεί και το επί πλέον δυναμικό υγρού συνδέσμου.

Τα στοιχεία αυτά, λέγονται στοιχεία με μεταφορά. Σε ένα τέτοιο στοιχείο ο υπολογισμός της ΗΕΔ μπορεί να γίνει ως εξής.

Θεωρούμε ότι δλες οι διεργασίες γίνονται αντιστρεπτά και οι αντιδράσεις είναι,



Στην μεσεπιφάνεια δημοσ των δύο διαλυμάτων, μεταφέρεται ένα ποσοστό  $t_+$  του φορτίου από τα ιόντα  $H^+$  και ένα ποσοστό  $t_-$  από τα ιόντα  $Cl^-$  ( $t_+, t_-$  οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων. βλ. σελ. 182).

'Όταν περάσει από το στοιχείο φορτίο ίσο με τούτο 1F, μεταφέρεται μέσω του υγρού συνδέσμου, κατά ένα ποσοστό ( $t_+ F$ ) από τα ιόντα  $H^+$  και κατά ένα ποσοστό ( $t_- F$ ) από τα ιόντα  $Cl^-$ .

Εφ' όσον στο στοιχείο αυτό, τα ηλεκτρόδια είναι αντιστρεπτά στα ιόντα  $Cl^-$ , τότε 1F ιόντων  $Cl^-$  θα εισέρχεται στον ηλεκτρολύτη από αριστερά και θα απομακρύνεται από δεξιά. Επομένως  $t_+$  moles ιόντων  $H^+$  μετακινούνται από το διάλυμα  $a_1$  προς το  $a_2$  και  $t_-$  moles ιόντων  $Cl^-$  από το  $a_2$  διάλυμα προς το  $a_1$ . Έτσι στον υγρό σύνδεσμο θα εμφανίζονται οι εξής ισορροπίες



Η ολική μεταβολή μέσα στο στοιχείο αποτελείται από τις μεταβολές στα ηλεκτρόδια και στον υγρό σύνδεσμο.

$$t_+ H^+(a_1) + Cl^-(a_1) + t_- Cl^-(a_2) = t_+ H^+(a_2) + Cl^-(a_2) + t_- Cl^-(a_1)$$

Πρέπει  $t_+ + t_- = 1$  οπότε

$$t_+ H^+(a_1) + t_+ Cl^-(a_1) = t_+ H^+(a_2) + t_+ Cl^-(a_2)$$

Η αντίδραση αυτή του στοιχείου υποδεικνύει την μεταφορά  $t_+$  moles HCl από το διάλυμα  $a_1$  στο  $a_2$ . Η ελεύθερη ενθαλπία της αντιδράσεως για διέλευση 96486 C θα είναι:

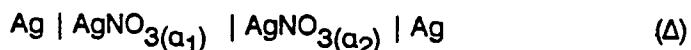
$$\begin{aligned} \Delta G = & t_+ [\mu_{H^+}^* + RT \ln(a_{H^+})_2 + \mu_{Cl^-}^* + RT \ln(a_{Cl^-})_2 - \\ & - \mu_{H^+}^* - RT \ln(a_{H^+})_1 - \mu_{Cl^-}^* - RT \ln(a_{Cl^-})_1] \end{aligned} \quad (71)$$

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{(a_{H^+} a_{Cl^-})_2}{(a_{H^+} a_{Cl^-})_1} = 2t_+ RT \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \quad (72)$$

Επομένως η ΗΕΔ ενός στοιχείου με μεταφορά θα δίνεται:

$$E_C, t = + \frac{2t_+ RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad (73)$$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ το υπό μελέτη στοιχείο είναι αντιστρεπτό σε ανιόντα, η τελική εξίσωση εμφανίζει του αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων. Αντίστοιχα, η ΗΕΔ σε στοιχείο με υγρό σύνδεσμο (στοιχείο με μεταφορά), το οποίο είναι αντιστρεπτό σε κατιόντα, δύος το



δίνεται από την εξίσωση

$$E_C = + \frac{2(t_-) RT}{F} \ln \frac{(a_\pm)_1}{(a_\pm)_2} \quad (74)$$

Στην περίπτωση κατά την οποία είχε εξαληφθεί το δυναμικό υγρού συνδέσμου, τότε με παρόμοιους συλλογισμούς δύος στην περίπτωση (i), το στοιχείο Γ θα έδινε ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι:

$$\Delta G^* = \mu_{Cl^-}^* + RT \ln(a_{Cl^-})_2 - \mu_{Cl^-}^* - RT \ln(a_{Cl^-})_1 = RT \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1} \quad (75)$$

και η ΗΕΔ για το στοιχείο χωρίς μεταφορά θα ήταν:

$$E_C = - \frac{RT}{F} \text{ και } \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (76)$$

Το ολικό δυναμικό του στοιχείου με μεταφορά είναι το δυναμικό του ίδιου στοιχείου, χωρίς μεταφορά συν το δυναμικό υγρού συνδέσμου ( $E_j$ ). Από τις εξισώσεις 73 και 76 προκύπτει ότι το δυναμικό συνδέσμου δίνεται από την εξίσωση

$$E_j = (1 - 2t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (77)$$

Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι εάν η τιμή του αριθμού μεταφοράς  $t_+$  είναι κοντά στο 0,5, το δυναμικό υγρού συνδέσμου είναι μικρό.

(Η σχέση αυτή είναι σωστή μόνο εάν τα δύο ηλεκτρόδια του στοιχείου περιέχουν ηλεκτρολύτες της μορφής 1:1).

Μετρώντας την στο ΗΕΔ στοιχείων με, και χωρίς, μεταφορά είναι δυνατός ο υπολογισμός του αριθμού μεταφοράς  $t_+$  και του δυναμικού  $E_j$ . Επίσης παρατηρείται από τις εξισώσεις 73 και 76 ότι,

$$E_{C,t} = 2(t_+) E_C \quad (78)$$

### Γέφυρα άλατος

Κάθε μέτρηση, σε στοιχείο, του οποίου τα ηλεκτρόδια απαιτούν διαφορετικούς ηλεκτρολύτες, οδηγεί στο πρόβλημα της εμφάνισης του δυναμικού υγρού συνδέσμου μεταξύ των ηλεκτρολυτών. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με δύο τρόπους: Είτε μετρώντας το δυναμικό  $E_j$  είτε απαλείφοντάς το.

Ένας από τους τρόπους απαλειφής του  $E_j$  είναι η επιλογή ενός ηλεκτροδίου αναφοράς που περιέχει τον ίδιο ηλεκτρολύτη, με το, υπό μελέτη, διάλυμα του στοιχείου, κάτι που δεν είναι πάντα δυνατόν.

Ένας άλλος τρόπος είναι η χρήση μιας γέφυρας άλατος, που αποτελείται από άγαρ-άγαρ, κορεσμένο με  $KCl$  ή  $NH_4NO_3$ , και η οποία συνδέει τα δύο τμήματα διαφορετικών ηλεκτρολυτών. Τότε εμφανίζονται στις δύο μεσεπιφάνειες, δύο δυναμικά  $E_j$  που η τελική τιμή τους είναι συνήθως πολύ μικρή.

Ο λόγος χρησιμοποιήσεως άγαρ-άγαρ είναι ότι εμποδίζεται η δια σιφωνισμού μετακίνηση, των δύο ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, και ότι ελαττώνεται πάρα πολύ η ιονική διάχυση, έτσι ώστε τα δυναμικά  $E_j$ , να μπορούν γρήγορα να αποκατασταθούν σε τιμές αναπαραγγής.

### Βιβλιογραφία

- G.M. Barrow, "Physical Chemistry", Mc Graw Hill, 1988.  
G.W. Castellan, "Physical Chemistry", The Benjamin/Cummings Publ. Co. Inc.  
1983.  
E.C. Potter "Electrochemistry", 1957.  
C.W. Wood, A.K. Holliday, "Physical Chemistry", Butterworths 1971.  
D.J.G. Ives, G.J. Janz "Reference Electrodes", Academic Press, 1961.  
A.R. Denaro, "Elementary electrochemistry", Butterworths, 1971.  
W.J. Moore, "Physical Chemistry", Longman 1981.