

ΓΑΛΒΑΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

1. Είσαγωγή.

Χαρακτηριστικόν των αβθορμήτων μεταβολών είναι η ικανότης των, υπό ώρισμένης συνθήκας διεξαγωγής, πρὸς παραγωγήν ἔργου. Ἐφ' ὅσον δέ αἱ μεταβολαί διεξαχθοῦν κατὰ τρόπον θερμοδυναμικῶς ἀντιστρεπτόν ἀποδίδουν τὸ μέγιστον ἔργον. Εἰς ὀλίγας περιπτώσεις πρακτικῶς εἶναι δυνατὴ ἡ διεξαγωγή μεταβολῶν κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν ἢ ὡς ἔγγιστα ἀντιστρεπτόν. Περιπτώσεις τοιαύτης διεξαγωγῆς παρέχουν τὰ Γαλβανικά ἢ βολταϊκά στοιχεῖα.

Εἰδικώτερον τὰ ἀντιστρεπτῶς λειτουργοῦντα Γαλβανικά στοιχεῖα μετατρέπουν τὴν διαφορὰν τῆς ἐλευθέρας ἐνεργείας τῆς ἐπελευθέρουσης μεταβολῆς εἰς τὸ σύστημα εἰς ὠφέλιμον ἔργον ὑπὸ μορφήν ἠλεκτροικῆς ἐνεργείας.

Τὰ Γαλβανικά στοιχεῖα ἀποτελοῦνται ἀπὸ δύο ἡμιστοιχεῖα ἢ ἠλεκτρόδια. Ἐκαστὸν δὲ ἠλεκτρόδιον σύγκειται ἐξ ἑνὸς μετάλλου μερικῶς βυθιζομένου εἰς διάλυμα ἠλεκτρολύτου. Ἀποκατάστασις ἀμέσου, ἢ διὰ παρεμβολῆς τρίτου διαλύματος, ἐπαφῆς μεταξὺ τῶν ἠλεκτρολυτικῶν διαλυμάτων τῶν δύο ἠλεκτροδίων συμπληρῶνει ἐν γαλβανικόν στοιχεῖον. Τὰ ἡμιστοιχεῖα ἢ ἠλεκτρόδια διακρίνονται εἰς τρία εἶδη:

α) ἠλεκτρόδια πρώτου εἶδους. Εἰς ταῦτα ἀνήκουν μέταλλα βυθιζόμενα εἰς διαλύματα περιέχοντα τὰ ἰόντα των.

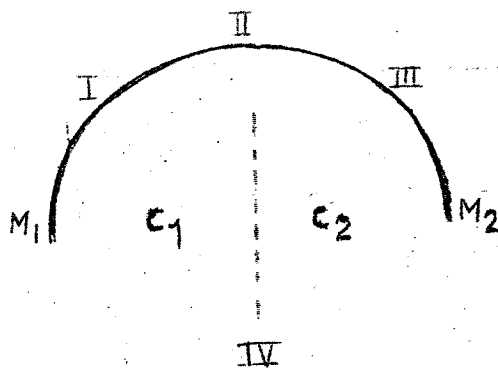
β) ἠλεκτρόδια δευτέρου εἶδους. Εἰς ταῦτα ἀνήκουν ἀέρια ἠλεκτρόδια παρέχοντα ἀρνητικά ἰόντα (χλωρίον, ὀξυγόνον) καὶ κυρίως μέταλλα ἐν ἐπαφῇ μεθυσδιάλυτον ἄλας των εἰς διάλυμα διαχυτοῦ ἄλατος κοινοῦ ἀνιόντος (ἠλεκτρόδια καλομέλανος κλπ.).

γ) ἠλεκτρόδια ὀξειδοαναγωγῆς, περιλαμβάνοντα ἠλεκτρόδια ἀποτελούμενα ἐξ ἀπροσβλήτου μετάλλου (πλάτινης κλπ.) εἰς διάλυμα περιέχον ἰόντα εἰς δύο καταστάσεις σθένους.

Ἐν τούτους ἀβστηρῶς κρινόμενα ἅπαντα τὰ ὡς ἄνω ἠλεκτρόδια εἶναι ἠλεκτρόδια ὀξειδοαναγωγῆς.

2. ἠλεκτρογενεπτικὴ Δύναμις (H.E.A.) Γαλβανικῶν στοιχείων.

Ἐν Γαλβανικῶν στοιχείων εἶναι σύστημα πολυφασικόν. Γενικῶς εἰς τὰς ὀριακὰς ἐπιφανείας τῶν φά-



Σχ. 1

σεων ἔχομεν ἄλλατα δυναμικοῦ εἰς τὸ σχ. 1. παρίσταται σχηματικῶς Γαλβανικόν στοιχείον ἐν λειτουργίᾳ.

Εἰς τοῦτο M_1 καὶ M_2 παριστοῦν δύο μέταλλα c_1 καὶ c_2 συγν

κεντρώσεις ἰόντων τῶν μετάλλων τούτων. I, II, III, IV αἱ ὀριακαὶ ἐπιφάνειαι μεταξύ τῶν διαφορῶν φάσεων, πηγαί δυναμικοῦ τοῦ Γαλβανικοῦ στοιχείου. Τὸ ἄλγεβρικόν ἄθροισμα τῶν δυ-

ναμικῶν τούτων συνιστᾷ τὸ δυναμικόν τοῦ στοιχείου. Τὸ δυναμικόν IV ὀνομαζόμενον καὶ δυναμικόν διαχύσεως ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορετικὴν εὐκίνησιαν τῶν ἰόντων καὶ ὑπὸ ὠρισμένας ἀπλᾶς περιπτώσεις ὑπολογίζεται. Πρακτικῶς, σχεδὸν αἴρεται διὰ παρεμβολῆς μεταξύ τῶν διαλυμάτων ἐνός τρίτου διαλύματος εἰς τὸ ὁποῖον τὰ ἰόντα ἔχουν τὴν αὐτὴν εὐκίνησιαν. Ὡς τοιοῦτον χρησιμοποιεῖται συνήθως κεκορεσμένον διάλυμα KCl.

Τὸ δυναμικόν II δέν συνυπολογίζεται, ἐφ' ὅσον πρόκειται περὶ τῶν αὐτῶν μετάλλων ἢ ὅταν τὸ κύκλωμα εἶναι ἀνοικτόν.

Ὡς ἠλεκτρεγερτικὴ δύναμις (H.E.Δ) στοιχείου καθορίζεται τὸ δυναμικόν τούτου ὅταν τὸ στοιχείον δέν διαρρέεται ὑπὸ ρεύματος.

Ἐφ' ὅσον τοῦτο διαρρέεται ὑπὸ ρεύματος ἔχομεν πτάσιν τοῦ δυναμικοῦ κατὰ μῆκος τῆς ἐσωτερικῆς ἀντιστάσεως τούτου καὶ ἀφ' ἑτέρου κατὰ μῆκος τῆς ἐξωτερικῆς ἀντιστάσεως τοῦ κυκλώματος. Ἐάν R ἡ ἀντίστασις τοῦ ἐξωτερικοῦ κυκλώματος, r ἡ ἐσωτερικὴ ἀντίστασις τοῦ στοιχείου καὶ E ἡ H.E.Δ. τούτου, ἡ ἔντασις τοῦ διαρρέοντος τὸ στοιχείον ρεύματος εἶναι $1 = \frac{E}{R+r}$ (1)

Ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ μεταξύ τῶν πόλων τοῦ στοιχείου εἶναι $E' = IR$ (2) καὶ ἐπομένως $\frac{E'}{E} = \frac{R}{R+r}$ (3)

Ἐκ τῆς σχέσεως (3) εἶναι φανερόν ὅτι τότε μόνον διαφορὰ δυναμικοῦ καὶ H.E.Δ. ταυτίζονται ὅταν ἡ ἐξωτερικὴ ἀντίστασις εἶναι ἄπειρος δηλ. ὅταν τὸ ἐξωτερικόν κύκλωμα εἶναι ἀνοικτόν.

Εἰς τὰ Γαλβανικά στοιχεῖα εἶναι ἐφαρμόσιμος ἡ ἐξίσωσις τῶν GIBBS-HELMHOLTZ. Κατὰ ταύτην: $\Delta F = \Delta H + T \frac{\partial (\Delta F)}{\partial T}$

καί διὰ τὴν περίπτωσιν ἀντιστρεπτῶς λειτουργούντων στοιχείων δι' ἀντικαταστάσεως τοῦ ΔF διὰ τοῦ ὠφελίμου ἔργου δηλ. διὰ $\Delta F = -A_{\omega}$ ἔχομεν $A_{\omega} = -\Delta H + T \left(\frac{\partial A_{\omega}}{\partial T} \right) p$ καὶ δεδομένου ὅτι $A = nFE$ ἔχομεν $E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) p$. Εἰς τὴν τελευταίαν σχέσιν τὸ ΔH (ὁ τόνος τῆς ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν) ὑπονοεῖται εἰς JOULE καὶ επομένως τὸ E εἰς Volt. Ἐάν εἰσαγάγωμεν τὸν συντελεστὴν μετατροπῆς JOULE εἰς θερμίδας ἔχομεν $E = -\frac{4,184 \Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) p$ ὁπότε τὸ ΔH ὑπονοεῖται εἰς θερμίδας.

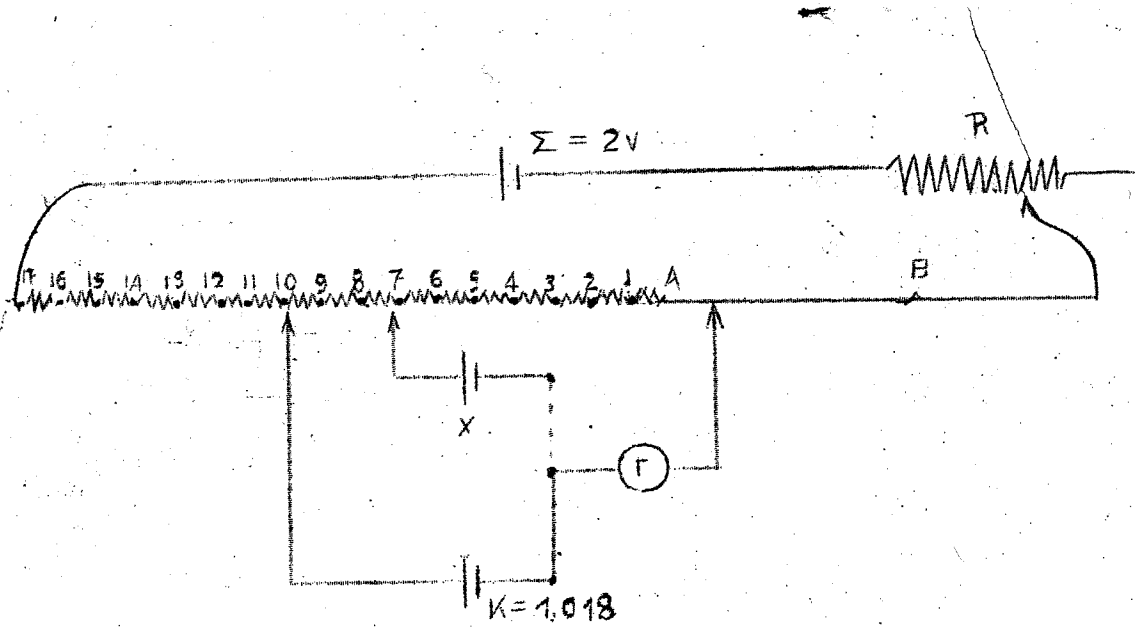
Ὡς ἐλέχθη, ἡ ἰσχὺς τῶν ἀνωτέρω σχέσεων ἀνάγεται εἰς τὴν ἀντιστρεπτὴν λειτουργίαν τοῦ στοιχείου. Ἡ ἀντιστρεπτότης ὁμῶς ταυτίζεται μὲ τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας ἰσχύει δηλ. ἐφ' ὅσον τὸ στοιχεῖον δέν διαρρέεται ὑπὸνρεύνατος. Ἐπομένως εἰς τὰς ὡς ἄνω σχέσεις ὡς E νοεῖται ἡ Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου καὶ ὄχι ἡ ἐκάστοτε διαφορὰ δυναμικοῦ λειτουργούντος στοιχείου.

3. Μέτρησις Η.Ε.Δ.

Ἐκ τῶν ἐν παραγράφῳ 2 λεχθέντων ἐξάγεται ὅτι ἡ Η.Ε.Δ. Γαλβανικοῦ στοιχείου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἐκ τῆς διαφορᾶς δυναμικῶν τῶν ἡμιστοιχείων τῶν συνισταμένων τούτο κεχωρισμένως, ἢ νὰ μετρηθῇ εἰς κύκλωμα ἀλείρου ἐξωτερικῆς ἀντιστάσεως. Διὰ τὴν τελευταίαν περίπτωσιν χρησιμοποιεῖται ἡ μέθοδος ἀντισταθμίσεως, καθ' ὅσον ἀντισταθμίζοντες τὴν ἠλεκτρεγερτικὴν δύναμιν στοιχείων δι' ἑτέρας ἴσης καὶ ἀντιρρόπου δημιουργοῦμεν συνθήκας ἰσορροπίας διὰ τὸ στοιχεῖον καὶ ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει ἡ κατὰ τὴν στιγμήν τῆς ἀντισταθμίσεως ὑπολογιζομένη διαφορὰ δυναμικοῦ παρέχει τὴν Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου.

Βελτιωμένην μέθοδον ἀντισταθμίσεως ἀποτελοῦν οἱ διάφοροι τύποι ποτενσιόμετρων. Συνήθης τύπος τούτων παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Τὸ ποτενσιόμετρον τοῦ σχ.2 συνίσταται ἀπὸ γέφυραν AB ὑποδιηρημένην εἰς 100 ἴσας ὑποδιαίρεσεις καὶ ἀπὸ 17 ἔστω πηνία ἀντιστάσεως ἴσης τὸσον μεταξύ των, ὅσον καὶ πρὸς τὴν ἀντίστασιν τῆς γεφύρας AB.



Σν. 2

Συσσωρευτής 2 περίπου VOLT συνδέεται, κατά το σχήμα, προς το ποτενοσιόμετρον μέσω ρυθμιστικής αντίστασης R, έν αντισταθμίσει προς κανονικόν στοιχείον καδμίου σταθεράς Η.Ε.Δ. 1.018 V. Εάν τό κανονικόν στοιχείον συνδεσθῆ μεταξύ τοῦ ὑπ' ἀριθ.10 πηνίου καί τῆς ὑποδιαίρεσεως 18 τῆς γεφύρας, τό δέ κύκλωμα αντισταθμισθῆ τῆ βοηθεῖα τῆς αντίστασεως R (μηδενική θέσις γαλβανομέτρου), ἡ πῶσις τοῦ δυναμικοῦ κατά πηνίον θά εἶναι 0,1 Volt, κατά δέ ὑποδιαίρεσιν γεφύρας 0,001 Volt.

Εάν ζητεῖται νά μετρηθῆ ἡ Η.Ε.Δ. στοιχείου x, παρεμβάλλεται τοῦτο διά τοῦ διακόπτου Δ εἰς τό κύκλωμα αντί τοῦ κανονικοῦ στοιχείου καί ἀναζητεῖται ὁ ἀριθμός τοῦ πηνίου καί ἡ ὑποδιαίρεσις εἰς τήν γέφυραν (χωρίς μεταβολήν τῆς αντίστασεως R) μεταξύ τῶν ὁποίων δεόν νά παρεμβληθῆ τοῦτο διά νά ἐπέλθῃ ἡ αντιστάθμισις. Τό ἄθροισμα τοῦ ἀριθμοῦ τῶν παρεμβληθέντων πηνίων ἐπί 0,1 Volt μέ τήν ὑποδιαίρεσιν τῆς γεφύρας δίδει τήν ζητούμενην Η.Ε.Δ. μέ ἀκρίβειαν (χιλιοστο-Volt)

Κατά τὰς ὡς ἄνω μετρήσεις καί ἐφ' ὅσον εὑρισκόμεθα μακράν τῆς θέσεως πλήρους αντισταθμίσεως, τό κύκλωμα πρέπει νά κλείεται στιγμιαίως. Τό αντίθετον προκαλεῖ πόλωσιν τῶν ἠλεκτροδίων καί επομένως σημαντικόν σφάλμα. Τά ἠλεκτρόδια ἀναλαμβάνουν μετά πάροδον χρονικοῦ διαστήματος. Διαιetéρας εὐαίσθηρα εἰς πολώσεις εἶναι στοιχεῖα μικρᾶς χωρητικότητος, π.χ. εἰς μετρήσεις

PH εἰς διαλύματα ἑξαιρετικῶς πτωχῆς ρυθμιστικῆς ἱκανότητος ὡς καὶ εἰς πολὺ ἀραιὰ ὀξειδοαναγωγικὰ συστήματα καὶ μάλιστα εἰς ἀκραίας σχέσεις τῶν δύο μορφῶν τούτων ($>10:1$ ἢ $<1:10$ ἀντιστοίχως).

Ὡς Γαλβανόμετρα χρησιμοποιοῦνται συνήθως κατοπτρικοῦ τύπου ἢ καὶ μεγαλυτέρας εὐαισθησίας (10-8A κατά mm) ἀναλόγως τῆς ἐκάστοτε περιπτώσεως.

Εἰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἡ ἑσωτερικὴ ἀντίστασις τοῦ στοιχείου εἶναι ἑξαιρετικῶς μεγάλη (ὡς εἰς τὴν περίπτωσηιν ἠλεκτροδίου ὑάλου, τοῦ ὁποίου ἡ ἀντίστασις κυμαίνεται μεταξύ 1 μέγα-ohm καὶ 100 μέγα-ohm), τὰ συνήθη ἀπλᾶ ποτενσιόμετρα δὲν λειτουργοῦν. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας τὸ γαλβανόμετρον πρέπει νὰ ἀντικατασταθῇ δι' ἠλεκτρομέτρον μετὰ τεταρτοκυκλίων.

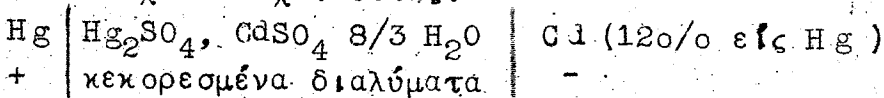
Ἐάν καὶ ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἡ μᾶλλον ἱκανοποιητικὴ, εἰς πρακτικὰς ἐφαρμογὰς χρησιμοποιοῦνται ποτενσιόμετρα μέ ἠλεκτρονικὰς λυχνίας (ἠλεκτρονικὰ Βολτόμετρα)

4. Κανονικὰ στοιχεῖα.

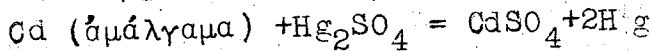
Ὡς ἤδη ἐλέγχθη, διὰ τὴν ρύθμισιν ἑνὸς ποτενσιόμετρον πρὸς μέτρησιν H.E.A. ἀπαιτεῖται στοιχεῖον μέ δεδομένην τιμὴν H.E.A. Στοιχεῖον τοῦ τύπου DANIELS δὲν ἔχει καθωρισμένην H.E.A., ἐφ' ὅσον δὲν ὀρισθοῦν εἰς τοῦτο αἱ συγκεντρώσεις τῶν ἠλεκτρολυτῶν. Στοιχεῖον DANIELS μέ καθωρισμένας συγκεντρώσεις καὶ διάταξιν ἀποκλείουσαν ἀμοιβαίαν διάχυσιν τῶν ἠλεκτρολυτῶν ἔχει καθωρισμένην καὶ ἐντὸς περιωρισμένων ὁρίων ἀναπαραγωγίσιμον τιμὴν,

Εἰς τὴν πρᾶξιν ὡς πρότυπα ἢ κανονικὰ στοιχεῖα χρησιμοποιοῦνται τὰ τοῦ WESTON καὶ CLARK.

Τὸ πρῶτον ἀποτελεῖται ἀπὸ ἠλεκτρόδια ἐκ καθαροῦ ὑδραργύρου καὶ ἀμαλγάματος καθμίου 12-13 ο/ο. Χρησιμοποιεῖται μόνον ἐν διάλυμα ἀποτελούμενον ἐκ κεκορεσμένης διαλύσεως ἐνύδρου θειϊκοῦ καθμίου ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$). Ὁ κορεσμός τοῦ διαλύματος ἐξασφαλίζεται ἐκ τῆς παρουσίας κρυστάλλων αλατος. Τὸ διάλυμα κορέννεται πρὸς τούτους καὶ διὰ Hg_2SO_4 , κρύσταλλοι τοῦ ὁποίου καλύπτουν τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦ ὑδραργύρου. Τὸ πληρὲς στοιχεῖον ἔχει οὕτως:



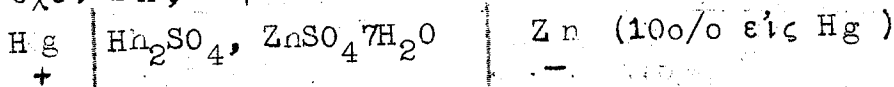
Κατά τήν λειτουργίαν τούτου λαμβάνει χώραν ή ακόλουθος αντίδρασις :



Είναι φανερόν ότι, έφ' όσον παρίστανται και αι στερεαί φάσεις των έν διαλύσει ούσιων, κατανάλωσις Hg_2SO_4 εκ του διαλύματος άναπληροϋται εκ του στερεοϋ αποθέματος τούτου. Αντιθέτως τό εκ τής διαλύσεως του Cd παραγόμενον CdSO_4 καθιστά υπέρκορον τό διάλυμα και αποβάλλεται ως κρυσταλλικόν. Τοϋτο σημαίνει ότι αι συγκεντρώσεις άμφοτέρων των αλάτων, έφ' όσον ή θερμοκρασία παραμένει σταθερά, δέν άλλοιούνται έξασφαλίζουσαι οϋτω τήν σταθερότητα τής Η.Ε.Δ. του στοιχείου . Η Η.Ε.Δ. του στοιχείου WESTON εις 20°C είναι 1.0183 V μέ θερμικόν συντελεστήν $\frac{dE}{dT} = - 0,00004$.

Volts κατά βαθμόν.

Ανάλογον είναι τό στοιχείον CLARK. Τοϋτο αντί Cd έχει Zn, παρίσπται δέ ως ακόλουθως:



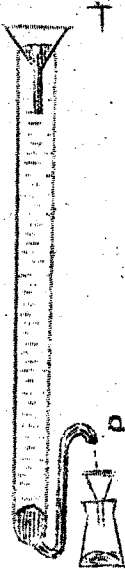
Η Η.Ε.Δ. τούτου εις 15°C είναι $1,4324 \text{ V}$, ό δέ θερμικός συντελεστής του $\frac{dE}{dT} = - 0,00119 \text{ Volt}$ κατά βαθμόν.

Τό στοιχείον CLARK πλεονεκτεί εις σταθερότητα του στοιχείου WESTON, τόποϊον όμως πλεονεκτεί εις τόν θερμικόν συντελεστήν. Τά πρός κατασκευήν των άνωτέρω στοιχείων υλικά πρέπει νά είναι χημικώς καθαρά. Ίδιαιτέρως πρός καθαρισμόν του υδραργύρου συνιστάται ό ακόλουθος τρόπος.

Τά ηλεκτροθετικώτερα μέταλλα τούτου, ως Zn, Pb κλπ. αποχωρίζονται δι' άνατάραξιν του υδραργύρου εις διαχωριστικήν χοάνην μέ διάλυμα 5 ο/ο θειϊκόν υδραργύρου όξυνισθέντος διά νιτρικόν πρός άποφυγήν κατακρημνίσεως του βασικου νιτρικου υφιδραργύρου. Η άνατάραξις κατά τόν βαθμόν καθαρότητος τούτου διαρκεί επί ήμισίαν ώραν. Έν συνεχεία άναταράσσεται έπαμειλλημένως δι' άπεσταγμένου υδατος και ξηραίνεται διά διηθητικου χάρτου. Διά τήν άφαίρεσιν τυχόν υπαρχούσης στοιβάδος εκ καλομέλανος ως και των τελευταίων ίχνων υδατος διηθεϊται διά χωνίου εκ διηθητικου χάρτου εις τήν βάση του όποιου υπάρχει λεπτοτάτη όπή.

πρός πληρέστερον καθαρισμόν υπό σύγχρονον ἀφαι-
ρεσιν καί τοῦ ὕδατος χρησιμοποιεῖται ἡ συσκευή τοῦ
σχ.3.

Ὅς ἄνω προκαθαρισθεῖς ὑδράργυρος ἀφίεται νά
διέλθῃ ἐκ τοῦ χωνίου T, καταλήγοντος εἰς τριχοειδῆ
αἰχμήν, διά στοιβάδος 60-100 cm ἐξ ὀξεινοσθέντος δι-
νιτρικοῦ ὀξέος διαλύματος νιτρικοῦ ὑφ-
δραργύρου καί συλλέγεται ξηρός ἐκ τοῦ
τριχοειδοῦς α.



Σχ.3

Ἀπό ἀλκαλιμέταλλα, ἀναγνωρίζομενα
ἐκ τῶν σκοτεινῶν κηλίδων τὰς ὁποίας κα-
ταλίπει σταγῶν ὑδραργύρου ριπτομένη
ἐπί πορσελάνης, καθάριζεται δι' ἀφέσεως
ἐντός ἀβαθοῦς κάψης μέ διάλυμα 20 ο/ο
HCl εἰς θερμοκρασίαν 50° C. Τέλος πρὸς
καθαρισμόν τοῦ ὑδραργύρου ἀπό ἄργυρον,
χρυσόν κλπ. ἀπαιτεῖται ἀπόσταξις.

5. Ἡμιστοιχεῖα ἢ ἠλεκτροδία 1ου καί 2ου εἴδους.

Ὡς ἤδη ἐλέχθη, τὰ γαλβανικά στοιχεῖα
ἀποτελοῦν συνδυασμόν δύο ἠλεκτροδίων.

Ὑπό ὀρισμένας περιπτώσεις (ἐξουδετέ-
ρωσις δυναμικοῦ διαχύσεως) ἢ Η.Ε.Δ.
τῶν στοιχείων παρίσταται ἐκ τῆς διαφορῆς
δυναμικοῦ μεταξύ τῶν δύο ἠλεκτροδίων.

Ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἐκά-
στου ἠλεκτροδίου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν
ἰόντων εἰς τὸ διάλυμα καί τῆς πιέσεως προκειμένου πε-
ρὶ ἀερίων ἠλεκτροδίων. Αἱ σχέσεις, αἱ δίδουσαι τὴν
ἀπόλυτον τιμὴν τῶν ἠλεκτροδίων ὡς συνάρτησιν τῆς συγ-
κεντρώσεως εἶναι:

$$(1) \quad V = V_0 + \frac{RT}{nF} I n c \text{ διὰ ἠλεκτροδία 1ου εἴδους καί}$$

$$(2) \quad V = V_0 - \frac{RT}{nF} I n c \text{ διὰ ἠλεκτροδία 2ου εἴδους}$$

(R=8,31, n =σθένος ἰόντος,
F=96500).

Εἰς τὰς ἀνωτέρω σχέσεις καί κατὰ συνθήκην ὀρίζεται
ὡς δυναμικόν τοῦ ἡμιστοιχείου: τὸ δυναμικόν τοῦ μετάλ-
λου τούτου ἔναντι τοῦ διαλύματος. Ἡ ἀπόλυτος τιμὴ
τοῦ δυναμικοῦ ἐμετρήθη εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἠλεκ-
τροδίου ἐκ καλομέλανος. Πλὴν ὅμως αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ
δέν εἶναι ἀναπαραγωγίσιμοι. Δεδομένου ἄλλωστε ὅτι ο-

δέποτε χρησιμοποιείται ή δύναται νά χρησιμοποιηθή εν ήμιστοιχείον, αλλά πάντοτε συνδυασμός δύο εκ τούτων, εις εφαρμογής και εξαγωγήν συγκριτικών συμπερασμάτων δέν ενδιαφέρει ή γνώσις της απόλυτου τιμής του δυναμικού ενός ήμιστοιχείου. Διά τούτο αρχούμεθα εις αυθαίρετον καθορισμόν του δυναμικού ενός ήμιστοιχείου και έξ αυτού διά σχηματισμού πλήρους στοιχείου μετά οίουδήποτε άλλου, και μετρήσεως της Η.Ε.Δ. τούτου εξακριβώνομεν τό σχετικόν δυναμικόν των ηλεκτροδίων. Είναι προφανές ότι τό ούτως μετρούμενον δυναμικόν ενός ηλεκτροδίου δίδει τήν Η.Ε.Δ. πλήρους στοιχείου εις τό έτερον ηλεκτρόδιον του οποίου έδόθη αυθαίρετος τιμή. Ως τοιούτον ηλεκτρόδιον αναγωγής ανεγνωρίσθη τό κανονικόν ηλεκτρόδιον Η₂. Δηλ. ηλεκτρόδιον υδρογόνου πίεσεως 1 ατμοσφαιρας και ενεργού συγκεντρώσεως ιόντων 1.

Αι εξισώσεις (1) και (2) εξακολουθούν ισχύουσαι και δή :

$$(3) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad \text{διά του 1ου είδους}$$

$$(4) \quad E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a \quad \text{διά 2ου είδους}$$

(αντί της συγκεντρώσεως c σημειώνομεν τήν ενεργόν συκέντρωσιν ή ενεργίτητα a , ως αποδίσουσιν ακριβέστερον τήν εξάρτησιν).

Έκ των ανωτέρω σχέσεων προκύπτει ότι $E = E_0$ διά ενεργότητα $a=1$. Τό ούτω λαμβανόμενον δυναμικόν E_0 ονομάζεται κανονικόν δυναμικόν του ήμιστοιχείου.

Διά νά υπολογισθῆ, τό κανονικόν δυναμικόν ηλεκτροδίου εκ της σχέσεως έστω (3), απαιτείται ή γνώσις της ενεργότητος a και ή μέτρησις του δυναμικού E εις ταύτην. Η ενεργότης όμως a δέν είναι πάντοτε γνωστή. Αντί τούτου δυνάμεθα νά κάμωμεν χρῆσιν του γεγονότος ότι εις πολύ αραιάς συγκεντρώσεις (ακριβέστερον διά $c=0$) ταυτίζεται ή συκέντρωσις πρός τήν ενεργότητα. Προς τούτο ή σχέσις (3) δύναται νά γραφή:

$$E_0 - E = \frac{RT}{nF} \ln a. \text{ Προσθέτοντες εις άμφοτερα τά μέλη τήν τιμήν } \frac{RT}{nF} \ln c \text{ (} c = \text{ ή τιμή της συγκεντρώσεως διά ενεργότητα } a) \text{ έχομεν: } E_0 - (E - \frac{RT}{nF} \ln c) = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{c}$$

Δι' άπειρον αραιώσιν έχομεν $c = a$ και επομένως

$$E_0 = E - \frac{RT}{nF} \ln c.$$

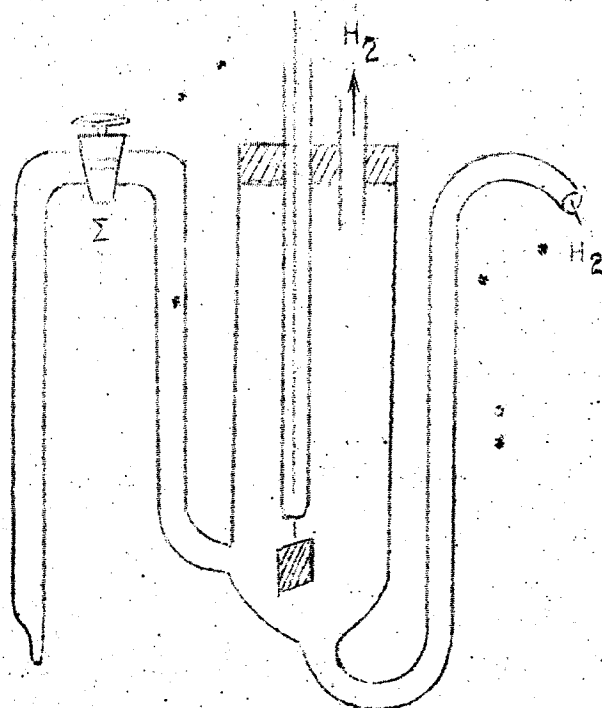
Επομένως αναγράφοντες επί τεταγμένης τās εκάστοτε τιμάς $E - \frac{RT}{nF} \ln c$ έναντι τής c , γενικώτερον \sqrt{c} , καί προεκβάλλοντες τήν λαμβανομένην καμπύλην εις άπειρον άραιώσιν (μηδενικήν συγκέντρωσιν) λαμβάνομεν τήν τιμήν του E_0 .

Εκ των ήμιστοιχείων ώρισμένα παρουσιάζουν ιδιαίτερον ένδιαφέρον εις πρακτικές εφαρμογάς ώς ήμιστοιχεία άναγωγής ή μετρήσεων.

6. Ημιστοιχεία άναγωγής.

α) Ηλεκτρόδιον ύδρογόνου.

Τό κανονικόν ήλεκτρόδιον ύδρογόνου δηλαδή ήλεκτρόδιον λευκοχρύσου μέ επένδυσιν μέλανος λευκοχρύσου περιβαλλόμενον από ύδρογόνον πίεσεως μιās άτμοσφαιρας καί βυθιζόμενον εις διάλυμα ίόντων ύδρογόνου ενεργότητος $a=1$ έχει εκλεγή ώς ήλεκτρόδιον άναγωγής μέ αυθαίρετον τιμήν δυναμικού ίσην πρός τό μηδέν ανεξάρτητον από τήν θερμοκρασίαν.



Σχ. 4

Τούτο περίσταται εις τό σχ.4. Τό διάλυμα ενεργότητος ίσης πρός τήν μονάδα ($pH=0$) καλύπτει κατά τό ήμισυ έλασμα λευκοχρύσου (πρός εύκολον άποκατάστασιν ίσορροπίας) καί πληροϊτόν μετά στρόφιγγος σωλήνα Σ , δι' ου συνδέεται μέσω δοχείου περιέχοντος KCl πρός ετερον ήλεκτρόδιον υπό μετρήσιν. Η στρόφιγγη μετά τήν πλήρωσιν παρამένει κλειστή. Τό ύδρογόνον διαβιβάζεται εκ φιάλης ή εκ συσκευής παραγωγής ύδρογόνου υπό πίεσιν 1. άτμ.

Εἰς περίπτωσιν παρασκευῆς τούτου ἐκ Zn καθαρίζεται διὰ πλυντρίδων μέ ὑπερμαγγανικόν κάλι καί KOH.

Ἡ ἐπένδυσις τοῦ λευκοχρύσου διὰ μέλανος τοιούτου γίνεται ὡς ἀκολούθως: Εἰς διάλυμα 2-3 ο/ο χλωρο-λευκοχρυσικοῦ ὀξέος, εἰς τό ὁποῖον προσετέθησαν ἰχνη ὀξεικοῦ μολύβδου, βυθίζεται τό ἐκ λευκοχρύσου ἠλεκτρόδιον συνδεόμενον πρός τόν ἀρνητικόν πόλον συσσωρευτοῦ 4 volt. Ὡς ἄνοδος χρησιμοποιεῖται ἕτερον ἔλασμα πλατίνης. Ἡ πυκνότης τοῦ ρεύματος ρυθμίζεται ὥστε νά παρατηρηται κανονική ἐκλυσις ἀερίων.

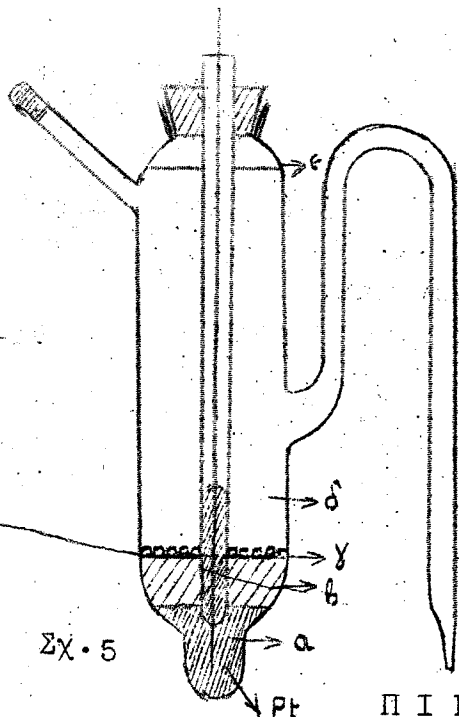
Ἡ ἀπόθεσις συμπληροῦται ἐντός ὀλίγων λεπτῶν. Ἐν συνεχείᾳ ἡ ἠλεκτρόλυσις ἐπαναλαμβάνεται διὰ χρησιμοποίησεως 10 ο/ο H_2SO_4 ἀντί χλωρολευκοχρυσικοῦ. Τέλος ἐκπλύνεται καλῶς δι' ὕδατος. Τό ἐκ λευκοχρύσου ἀπόθεμα πρέπει νά εἶναι ὁμοιομορφον καί μικροῦ πάχους. Ὅταν δέν χρησιμοποιεῖται φυλάσσεται βυθισμένον εἰς πολύ ἀραιόν διάλυμα KCl ἢ 0,01 n HCl .

β) Ἡλεκτρόδιον καλομέλανος.

Εἰς τήν πρᾶξιν ὡς ἠλεκτρόδια ἀναγωγῆς χρησιμοποιοῦνται κυρίως ἠλεκτρόδια 2ου εἴδους ἐκ μετάλλου περιβαλλομένου δι' ἐνός φυσδιαλύτου ἀλατός του καί βυθιζομένου εἰς διαλυτόν ἄλας κοινού ἀνιόντος.

Μᾶλλον ἐν χρήσει εἶναι τά τοῦ ὑδραργύρου καί κυρίως τά μέ καλομέλανα. Πρός κατασκευήν τοῦ τελευταίου ἀπαιτεῖται ὑδράργυρος, καλομέλας, σῦρμα πλατίνης καί κατάλληλον δοχεῖον. Ὁ καλομέλας λειοτριβεῖται εἰς ἰγδίον μετά μικρᾶς ποσότητος ὑδραργύρου καί κεκορεσμένης διαλύσεως KCl πρός τεφρόχροα πολτόν. Ὁ ὑδράργυρος προστίθεται πρός ἀναγωγῆν τυχόν ὑπαρχόντων εἰς τόν καλομέλανα ἰχνῶν ἀλάτων ὑδραργύρου. Τό σῦρμα πλατίνης συγκολλᾶται εἰς τό ἄκρον ὑαλίνου σωλήνος πληρωμένου δι' ὑδραργύρου. Κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος παρίσταται εἰς τό σχ.5. Εἰς τοῦτο: α ὑδράργυρος, β καλομέλας, γ κρύσταλλοι KCl , δ κεκορεσμένου διαλύμα KCl , ε στοιβάς λευκοῦ ὀρυκτελαίου πρός ἀποφυγήν ἐξατμίσεως τοῦ ὕδατος.

Κεκορεσμένον ἠλεκτρόδιον καλομέλανος κατάλληλον καί διὰ μεταφοράς λαμβάνεται διὰ κορεσμοῦ πηκτικῆς ἀπό ἀγάρ διὰ KCl . Πρός τοῦτο βράζονται 3 gr. ἀγάρ καί 40 gr. KCl εἰς 100 cm^3 ὕδατος μέχρι πλήρους διαλύσεως. Διά τοῦ διαλύματος τούτου πληροῦται τό δοχεῖον ἐν θερμῷ καί ἀφίεται πρός στερεοποίησιν. Ἀντί κεκο-



Σχ. 5

Π Ι Ν Α Κ Ι

Ήλεκτροδίου	E_0	$\frac{\partial E_0}{\partial T}$
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl n	+ 0,2816	-24 X 10 ⁻⁵
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl 0,1 n	+ 0,3341	- 7 X 10 ⁻⁵
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl (κεκορεσ.)	+ 0,244	-76 X 10 ⁻⁵
Hg/Hg ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ 0,2 n	+ 0,668	
Hg/HgO, NaOH 0,1 n	+ 0,034	
Ag/HgCl, KCl n	+ 0,2222	

Τέλος δίδει αναπαραγωγίσιμους τιμές ηλεκτροδίου αποτελούμενον από σύρμα ή έλασμα πλατίνης βυθιζόμενον εις διάλυμα από 0,01 n HCl και 0,09 n KCl, κορεσμένον διά κινυδρόνης. Τό δυναμικόν τούτου εις 18° C είναι + 0,5826 V.

7. Ήμιστοιχειά μετρήσεως.

Διά μετρήσεις pH, ηλεκτρομετρικά τιτλοδοτήσεις κλπ. χρησιμοποιούνται συνήθως τά ακόλουθα ηλεκτρόδια.

α) Ήλεκτροδίου υδρογόνου.

ρεσμένου διαλύματος KCl χρησιμοποιείται 0,1 n ή κανονικόν διάλυμα τούτου.

Δι' ὅξιν διαλύματα συνιστάται αντί καλομέλανος Hg₂SO₄ και H₂SO₄, δι' ἄλκαλικά δέ HgO και KOH.

Χρησιμοποιείται πρός τούτοις και τό ηλεκτρόδιον ἀργύρου ἐν ἐπαφῇ με AgCl και διάλυμα KCl ή HCl.

Ὁ κατωτέρω πίναξ I δίδει τάς τιμάς διαφόρων ηλεκτροδίων ἀναγωγῆς εις τήν κλίμακα υδρογόνου εις 25° C.

Τοῦτο περιεγράφη εἰς τὴν παράγραφον 6. Δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ προσδιορισμούς pH καθ' ὅλην τὴν κλίμακα. Δέν συνιστᾶται εἰς τὰς ἀκολούθους περιπτώσεις.

1. Ἐάν τὸ διάλυμα περιέχει οὐσίας ἐπιδρώσας δηλητηριωδῶς ἐπὶ τῆς πλατίνης π.χ. As_2O_3 , H_2S , HCN , NH_3 , Cl_2 , ἀλκαλοειδῆ, τολουόλιον κλπ.

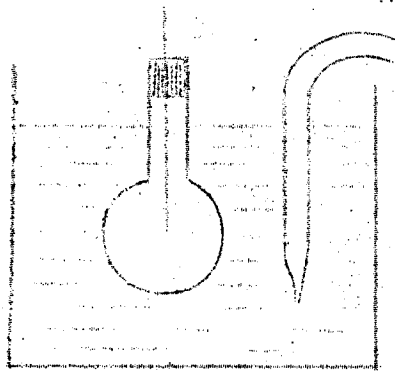
2. Ἐάν τὸ διάλυμα περιέχει ἰσχυρῶς ὀξειδοαναγωγικὰς οὐσίας ὡς χλωρικά, ὑπερμαγγανικά, νιτρῶδη, ἄλατα σιδήρου, ἀκορέστους ὀργανικὰς οὐσίας κλπ.

3. Ἐφ' ὅσον περιέχονται εἰς τὸ διάλυμα λευκώματα, ἄτιμα ἀποτιθέμενα ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου σχηματίζουν λεπτόν ὑμένα πέριξ αὐτοῦ ἐμποδίζοντα τὴν ταχεῖαν ἀποκατάστασιν τοῦ δυναμικοῦ.

β) Ἡλεκτρόδιον κινυδρόνης.

Τοῦτο συνιστᾶται ἀπὸ ἔλασμα λευκοχρύσου βυθισμένον τελείως ἐντὸς τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν διαλύματος εἰς ὃ προσετέθη ποσότης κινυδρόνης, εἴτε ὑπὸ τὴν κρυσταλλικὴν τῆς μορφήν, εἴτε ἐξ ἀλλοκληκοῦ διαλύματος ταύτης. Τὸ ἠλεκτρόδιον κινυδρόνης χρησιμοποιεῖται διὰ μετρήσεις pH ὑπὸ 0-8. Εἰς ἀλκαλικά ἢ ὑδροκινόνη ταύτης διίσταται ὑπερβολικὰ καὶ δέν πρέπει νὰ χρησιμοποιηθῆται. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ ἰσχυρῶς ἀναγωγικά ἢ ὀξειδωτικά συστατικά περιεχόμενα εἰς τὸ διάλυμα. Τέλος μικρὸν λάθος ὑπεισέρχεται ἐφ' ὅσον τὸ διάλυμα περιέχει ἄλατα εἰς μεγάλας συγκεντρώσεις. Ταῦτα ἐπηρεάζουν ἀνομοιομόρφως τὴν διαλυτότητα τῶν συστατικῶν τῆς κινυδρόνης δηλ. τὴν κινόνην καὶ ὑδροκινόνην.

γ) Ἡλεκτρόδιον ὑάλου.



Σχ. 5

Τοῦτο ἀποτελεῖται, ἀπὸ ὑάλινον ὠλῆνα καταλήγοντα εἰς διόγκωσιν μετὰ λεπτοτάτου τοιχώματος. Ἐντὸς τῆς διογκώσεως τοποθετεῖται διάλυμα γνωστῆς συγκεντρώσεως ἰόντων ὑδρογόνου, π.χ. 0,1 n HCl .

Ἐντὸς τοῦ διαλύματος βυθίζεται ἠλεκτρόδιον συνήθως $Ag/AgCl$. Τὸ ὅλον βυθίζεται εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ὑγρὸν, εἰς ὃ ἐπίσης βυθίζεται καὶ ἠλεκτρόδιον

καλομέλανος. Η χρήση του ηλεκτροδίου υάλου διά την μέτρησην ιόντων υδρογόνου στηρίζεται εις το γεγονός ότι, εάν μεμβράνη υάλου χωρίζει διαλύματα διαφορετικής συγκεντρώσεως ιόντων υδρογόνου, αποκαθίσταται διαφορά δυναμικοῦ διδομένη ἐκ τῆς σχέσεως $E = \frac{RT}{F}(pH_1 - pH_2)$

Αὕτη ὀφείλεται πιθανῶς εἰς τὴν ἡμιπερατότητα τῆς μεμβράνης διὰ ἰόντα υδρογόνου.

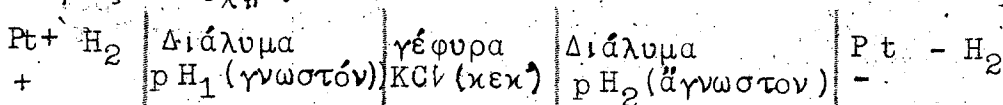
Τὸ ηλεκτρόδιον υάλου θεωρεῖται τὸ μᾶλλον κατάλληλον διὰ μετρήσεις pH καὶ ηλεκτρομετρικὰς τιτλοδοτήσεις μὴ ἐπηρεαζόμενον ἐκ τῆς παρουσίας ὀξειδοαναγωγικῶν οὐσιῶν. Αἰταιεῖ ὅμως ποτενσιόμετρον μὲ ηλεκτρονικὰς λυχνίας λόγω τῆς μεγάλης του ἀντιστάσεως.

8. Ἐφαρμογαί.

Ἐκ τῶν πολλῶν ἐφαρμογῶν τῶν γαλβανικῶν στοιχείων ἀναγράφομεν τὰς ἀκολουθοῦσας:

Προσδιορισμὸς pH. Ὡς pH λαμβάνεται ὁ δεκαδικὸς λογάριθμος τῆς συγκεντρώσεως ιόντων υδρογόνου μὲ ἀντίθετον σημεῖον. Πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ pH μὲσῶ τῶν γαλβανικῶν στοιχείων ἀπαιτεῖται ἓν ἡμιστοιχεῖον μετρήσεως, ἐν ἀναγωγῆς καὶ ποτενσιόμετρον πρὸς μέτρησιν τῆς Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου ἐκ συνδυασμοῦ τῶν ὡς ἄνω ηλεκτροδίων.

Ἐστω ὡς ἡμιστοιχεῖον μετρήσεως ηλεκτρόδιον υδρογόνου, ὡς στοιχεῖον δὲ ἀναγωγῆς κανονικὸν ηλεκτρόδιον υδρογόνου ἢ ηλεκτρόδιον υδρογόνου γνωστῆς συγκεντρώσεως ιόντων υδρογόνου καὶ επομένως pH. Τὸ στοιχεῖον πλήρες θά ἔχη:



Ὡς πόλος + θά εἶναι τὸ διάλυμα μὲ τὴν μεγαλύτεραν συγκεντρωσιν (μικρότερον pH).

Ἐκ τῆς σχέσεως (3) τῆς παραγράφου 5 εὐκόλως ἐξάγεται ὅτι εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν θά ἰσχύη

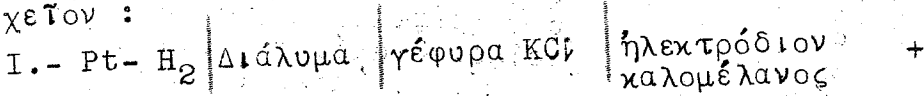
$$pH_2 - pH_1 = \frac{E}{0,000198T}$$

. Ἐάν χρησιμοποιηθῇ ὡς γνωστὸν

pH₁ ρυθμιστικὸν διάλυμα 0,1 n ὡς πρὸς ὀξεικὸν ὀξύ καὶ ὡς πρὸς ὀξεικὸν Νάτριον τὸ ὁποῖον εἰς 25° C ἔχει
 $pH = 4,640$, θά προκύψῃ ὅτι $pH_2 = 4,640 + \frac{E}{0,000198T}$

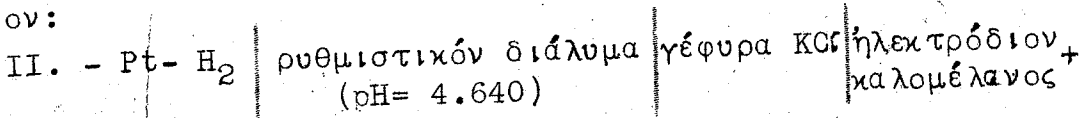
Συνήθως ὅμως χρησιμοποιεῖται ὡς ηλεκτρόδιον ἀναγωγῆς ηλεκτρόδιον καλομέλανος, δηλαδή θά συμπληρωθῇ τὸ στοι-

χετίον :



του οποίου ἔστω E₁ ἢ Η.Ε.Δ.

Ἐν συνεχείᾳ συμπληροῦμεν τὸ ἀκόλουθον στοιχείον:



του οποίου ἢ Η.Ε.Δ. ἔστω E₂

Τὸ pH τοῦ διαλύματος ἰσοῦται πρὸς 4,64 +

$$+ \frac{E_1 - E_2}{0,000198T}$$

Ἄλλὰ καὶ ἀμέσως ἐκ τῆς Η.Ε.Δ. τοῦ στοιχείου 1, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωστὸν τὸ δυναμικὸν τοῦ ηλεκτροδίου καλομέλανος ἔστω E_κ, ὑπολογίζεται τὸ ἄγνωστον pH

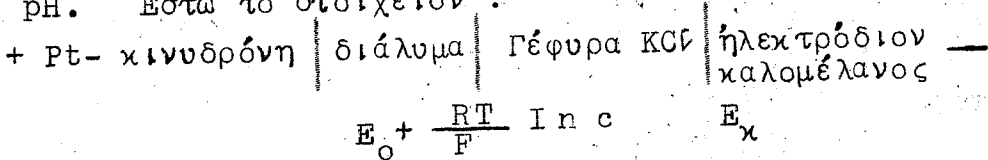
ἐκ τῆς σχέσεως $pH = \frac{E - E_{κ}}{0,000198T}$. Ἀντὶ ηλεκτροδίου

ὑδρογόνου ὡς ηλεκτρόδιον μετρήσεως δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ ηλεκτρόδιον κινυδρόνης.

Τὸ δυναμικὸν ηλεκτροδίου κινυδρόνης ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν ἰόντων ὑδρογόνου κατὰ τὴν σχέσηιν:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln c, \text{ ὅπου } E_0 \text{ τὸ δυναμικὸν κινυδρόνης διὰ } c = 1.$$

Ἐπομένως διὰ συνδυασμοῦ ηλεκτροδίου κινυδρόνης μὲ ηλεκτρόδιον καλομέλανος δύναται νὰ ὑπολογισθῇ τὸ pH. Ἐστω τὸ στοιχείον :



Ἄρα $E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln c - E_{κ}$

Ἐπομένως $pH = \frac{(E_0 - E_{κ}) - E}{0,000198T}$

$E_0 = 0,7118 - 0,00074t$ (t = θερμοκρασία Κελσίου).

Τέλος πρὸς προσδιορισμὸν τοῦ pH δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ ηλεκτρόδιον ὑάλου. Πρὸς ἀποφυγὴν

σφαλμάτων εκ δυναμικοῦ ἀσυμμετρίας ἄλλπ. συνιστάται ὁ ἀκόλουθος τρόπος: κατασκευάζεται ἐν ἀρχῇ τὸ ἀκόλουθον στοιχεῖον,

Ἡλεκτρόδιον | Γέφυρα KCl | διάλυμα | Ἡλεκτρόδ. Ἡλεκτρόδιον
καλομέλανος | | ἀγνώστου ρΗ₁ | ὑάλου | Ag, AgCl

Ἐστω E₁ ἢ F.E.Δ. τούτου.

Ἐν συνεχείᾳ τὸ ἐπόμενον στοιχεῖον:

Ἡλεκτρόδιον | Γέφυρα | διάλυμα ρυθμ. | Ἡλεκτρόδιον | Ἡλεκτρόδιον
καλομέλανος | KCl | γνωστοῦ ρΗ₂ | ὑάλου | Ag, AgCl

Ἐστω E₂ ἢ H.E.Δ. τούτου.

Τὸ ἀγνώστον ρΗ₁ ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως:

$$\rho H_1 = \rho H_2 + \frac{E_1 - E_2}{0,000198T}$$

Ἡλεκτρομετρικὴ (ποτενσιομετρικὴ) τιτλοδότησις.

Διὰ τῶν γαλβανικῶν στοιχείων δύναται νὰ διεξαχθῇ οἰαδήποτε τιτλοδότησις ὀξέων καὶ βάσεων, καὶ μάλιστα εἰς τὰς περιπτώσεις, εἰς ἃς ἡ συνήθης τιτλοδότησις διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως δεικτῶν δέν εἶναι δυνατόν νὰ ἐφαρμοσθῇ, ἐφ' ὅσον τὰ διαλύματα εἶναι ἕγχρωα.

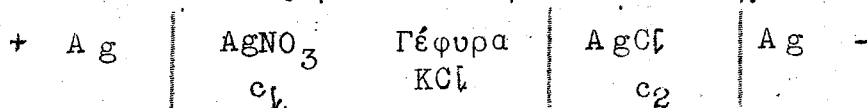
Ἡ διεξαγωγὴ εἶναι ἀπλῆ. Ἐντὸς τοῦ ὑπὸ τιτλοδότησιν διαλύματος βυθίζεται Ἡλεκτρόδιον καλομέλανος ἢ ἕτερον ἀναγωγῆς. Ἐπίσης βυθίζεται Ἡλεκτρόδιον ὑδρογόνου ἢ ὑάλου. Ταῦτα συνδέονται πρὸς ἀνάλογον ποτενσιομέτρον καὶ παρακολουθεῖται ἡ μεταβολὴ τῆς H.E.Δ. τοῦ στοιχείου κατὰ τὴν πορείαν τῆς τιτλοδοτήσεως (μέτρησιν τῆς προσθήκης ἐκ τῆς προχοῖδος ὀξέος ἢ ἀλκάλειας). Ὡς γνωστὸν τὸ ρΗ μεταβάλλεται ἀρχικῶς βραδέως καὶ ἐμφανίζει ἀπότομον μεταβολὴν εἰς τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Τὴν αὐτὴν ἐξάρτησιν θά ἀκολουθήσῃ καὶ ἡ H.E.Δ. Ἐπομένως εἰς τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον θά ἀναγνώσωμεν ἐπὶ τοῦ ποτενσιομέτρου τὴν σημαντικωτέραν μεταβολὴν. Καλύτερον θά κατασκευάσωμεν τὴν καμπύλην: προστιθέμενα ἐκ τῆς προχοῖδος cm³ - H.E.Δ. (ἢ οἰαδήποτε ἀνάλογος ἔνδειξις, π.χ. ἔνδειξις γεφύρας). Ἡ ἀνεύρεσις τῶν καταναλωθέντων cm³ ἐκ τῆς προχοῖδος συμπίπτει μέτρησιν τῆς προέκτασιν τοῦ ἀποτόμου τμήματος τῆς καμπύλης.

Γινόμενον διαλυτότητας.

Τὸ γινόμενον διαλυτότητας δυσδιαλύτου ἁλατος

είναι δυνατόν νά μετρηθῆ διά τῶν γαλβανικῶν στοιχείων κατά τρόπον απλοῦν. Ἐστω ὅτι ζητεῖται τὸ γινόμενον διαλυτότητος τοῦ $AgCl$.

Κατασκευάζομεν τὸ Γαλβανικὸν στοιχεῖον.



Ἡ συγκέντρωσις c_2 τοῦ $AgCl$ διά μετρήσεως τῆς Η.Ε.Δ τ. ὅ στοιχείου ἔδιδεται ἐκ τῆς σχέσεως:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} .$$

Ἐκ τῆς μετρομένης E καί τῆς γνωστῆς συγκεντρώσεως τοῦ $AgNO_3$ c_1 ὑπολογίζεται ἡ ἄγνωστος συγκέντρωσις c_2 καί ἐκ ταύτης τὸ γινόμενον διαλυτότητος.

Συνήθως εἰς τὸ διάλυμα τοῦ $AgCl$ προστίθεται διά λόγους ἀγωγιμότητος KCl . Τοῦτο θά ἐπιφέρῃ μείωσιν τῆς διαλυτότητος (ὄχι τοῦ γινομένου διαλυτότητος) καί ἐπομένως ἀπαιτοῦνται αἱ σχετικαί διορθώσεις ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ KCl .

Ἐκ μὲν πολλῶν ἄλλων ἐφαρμογῶν τῶν γαλβανικῶν στοιχείων ἀναφέρομεν τὴν μέτρησιν τῶν συντελεστῶν ἐνεργότητος, τῶν ἀριθμῶν μεταφορᾶς, τὸ σημεῖον μετατροπῆς ἁλλοτροπικῶν μορφῶν, τὸν προσδιορισμὸν σταθερῶν χημικῆς ἰσορροπίας, γινομένου ἰόντων ὕδατος κλπ.