

Ἐκ τῆς σχέσεως (1) ὑπολογίζεται ἡ μεταβολή τῆς θερμότητος καί ἐξ αὐτῆς ἡ θερμότης ἐξουδετερώσεως.

Δ Υ Ν Α Μ Ι Κ Α Α Π Ο Σ Υ Ν Θ Ε Σ Ε Ω Σ

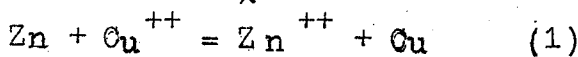
Ὡς γνωστόν εἰς τὰ γαλβάνικὰ στοιχεῖα ἡ ἀπόδοσις ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἥτις συνοδεύει τὴν ἀθόρμητον ἀντίδρασιν ἐντὸς τοῦ στοιχείου.

ὑπό ἀντιστρεπτῶς συνθήκας τὸ ἐπιτυγνανόμενον ἠλεκτρικὸν ἔργον εἶναι ἀκριβῶς ἴσον μέτῃ ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας.

Θεωρήσωμεν τὸ στοιχεῖον $Zn | ZnSO_4(aq) / CuSO_4(aq) | Cu^+$

ἔνθα ὁ Zn ἀποτελεῖ τὸν ἀρνητικὸν πόλον καί ὁ Cu τὸν θετικὸν πόλον.

Ἡ ἀντίδρασις τοῦ στοιχείου εἶναι



καί τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου εἶναι πρὸς $V = 1,10V$

Ἐάν ἐπιθέσωμεν μίαν ἐξωτερικὴν τάσιν ἴσην πρὸς τὴν τοῦ στοιχείου δέν θά γίνῃ καμμία ἀντίδρασις. Ἴνα ἀντιστρέψῃ τὴν ἀντίδρασιν ἥτοι, νά διαλύεται Cu καί νά ὑποτίθεται Zn θά πρέπει νά ἐπιθέσωμεν δυναμικὸν ὀλίγον μεγαλύτερον τῆς ΗΕΔ τοῦ στοιχείου, ὅτε τὸ ρεῦμα θά ρεῖ ἀντιθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ρεύματος τῆς ἀθόρμητου ἀντιδράσεως τοῦ στοιχείου.

Τοιαῦτα στοιχεῖα συμπεριφέρονται ἀντιστρεπτῶς διά λίαν μικρὰς ἐντάσεις ρεύματος - τὸ παραγόμενον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας εἶναι τὸ μέγιστον ἔργον.

Θερμοδυναμικῶς ἡ ἐλαχίστη ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἡ ἀπαιτούμενη διὰ τὴν μὴ ἀθόρμητον ἀντίδρασιν θά εἶναι ἴση πρὸς τὴν αὔξησιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἥτις συνοδεύει τὸ μὴ ἀθόρμητον φαινόμενον ὅσον διεξάγεται ἀντιστρεπτῶς.

Ἐάν οἱ ὅροι τῆς ἀντιστρεπτότητος δέν ἐκπληροῦνται τότε ἀπαιτεῖται μία ἐπί πλέον ἐνέργεια. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὴν ἠλεκτροδύσιν θά πρέπει τὸ ἐφαρμοζόμε-

μενον ἔξωθεν δυναμικόν νά εἶναι μεγαλύτερον τοῦ ἀντι-
στρεπτοῦ δυναμικοῦ τοῦ στοιχείου. Ἐνα τοιοῦτον στοι-
χείον ἀπαιτοῦν μεγαλύτερον δυναμικόν τοῦ θεωρητικοῦ κα-
λεῖται πεπολωμένον καί τό ἐπί·πλέον δυναμικόν καλεῖ-
ται δυναμικόν πολώσεως.

Ἡ ἠλεκτρόλυσις διαλυμάτων συνοδεύεται ἀπό ἄρι-
σμένως μεταβολάς, αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται κυρίως ἐπί
τῶν ἠλεκτροδίων ἢ ἐγγύς αὐτῶν.

Αἱ μεταβολαί αὐταί θεωρούμεναι ἐν τῷ συνόλῳ
ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τήν ἐμφάνισιν ΗΕΔ ἀντιρρόπου πρὸς
τήν ἔξωθι τιταμένην π.χ.

Ἐάν ἀραιά διαλύματα $ZnSO_4$ ἠλεκτρολύονται μεταξύ
ἠλεκτροδίων πλατίνης τότε Zn ἀποτίθεται εἰς τήν κάθο-
δον καί ὀξυγόνον ἐλευθεροῦται εἰς τήν ἀνοδον. Οὕτω δη-
μιουργεῖται γαλβανικόν στοιχείον Zn / διάλυμα / O_2 ὅπερ
ἐμφανίζει ΗΕΔ ἐξ αἰτίας τῆς τάσεως τοῦ Zn καί O_2 νά
ἀποκτήσουν τήν ἰοντικὴν κατάστασιν. Ἡ ἠλεκτρεγερτι-
κὴ δύναμις τοῦ στοιχείου $δφ$ ἀντιθέτως πρὸς τήν ἐφαρ-
μοζομένην ἔξωθεν τάσιν.

Ὁμοίως κατὰ τήν ἠλεκτρόλυσιν διαλύματος $CuSO_4$
μεταξύ χαλκίνων ἠλεκτροδίων παρατηρεῖται αὐξησις τῆς
συγκέντρωσεως τοῦ Cu περί τήν ἀνοδον, λόγῳ διαλύσε-
ως καί ἐλαττώσεως περί τήν κάθοδον, λόγῳ ἀποθέσεως
τούτου.

Ἐχομεν οὕτω τήν δημιουργίαν στοιχείου ἐκ διαφο-
ρᾶς συγκέντρωσεως τοῦ ὑποῖου τήν διαφορὰν δυναμικοῦ
ὑπολογίζομεν ἐκ τοῦ τύπου τοῦ Nernst.

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Ὁμοίως κατὰ τήν ἠλεκτρόλυσιν ἀραιοῦ H_2SO_4
χρησιμοποιοῦντες ἠλεκτρόδια λεπτά φύλλα πλατίνης
ἔχομεν ἐπί μὲν τῆς ἀνόδου O_2 ἐπί δέ τῆς καθόδου H_2 .
Ἡ ἐμφανιζομένη ἐνταῦθα ἀντιρροπὸς ΗΕΔ προέρχεται προ-
φανῶς ἀπὸ τήν συγκέντρωσιν O_2 καί H_2 εἰς τήν ἀνοδον
καί κάθοδον ἀντιστοίχως. Ἐχομεν λοιπόν ἐνταῦθα 2 ἀέ-
ρια ἠλεκτρόδια καί ἡ μεταξὺ αὐτῶν διαφορὰ δυναμικοῦ

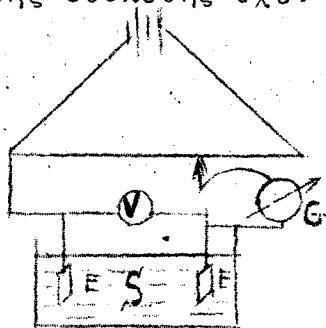
άντιτίθεται είς τήν έφαρμοζομένην ΗΕΔ.

Έάν είς τό ήλεκτρολυόμενον υγρόν εϋρίσκονται ούσί-
αι δυνάμεναι νά όξειδωθοϋν ή νά αναχθοϋν υπό πών σχημα-
τιζομένων H_2 καί O_2 τότε δέν παρατηρήται έκλυσις H_2 καί
 O_2 καθόσον ταϋτα καταναλίσκονται διά τάς άντιστοιχούς
όξειδοαναγωγικάς δράσεις (π.χ. παρασκευή άνιλίνης από νι-
τροβενζόλιον).

Ο γενικός όρος "πόλωσις" αναφέρεται είς όλας τάς
περιπτώσεις καθ' ός τό ήλεκτρικόν ρεύμα προκαλεί απομάκρυν-
σιν τοϋ ήλεκτροδίου έκ τής καταστάσεως ίσορροπίας. Είς
τήν περίπτωσιν τής ήλεκτρολύσεως $CuSO_4$ έχομεν τήν πόλω-
σιν έκ διαφοράς συγκεντρώσεως.

Άς παρακολουθήσωμεν λεπτομερέστερον τήν ήλεκτρό-
λυσιν άραιού διαλύματος H_2SO_4 χρησιμοποιούντες ήλεκτρό-
δια Ρτ. Έάν 2 έλάσματα βυθισθοϋν είς άραιόν H_2SO_4 καί
έπιτεθή μία έξωτερική τάσις διά τινος πηγής συνεχούς τό-
τε τό γαλβανόμετρον τό τεθέν είς τό κύκλωμα θά δείξη
άρχικώς δίοδον ρεύματος διά τοϋ στοιχείου όπερ ταχέως
πίπτει-τοϋτο προκαλεί τήν απόθεσιν H_2 καί O_2 επί τών ή-
λεκτροδίων.

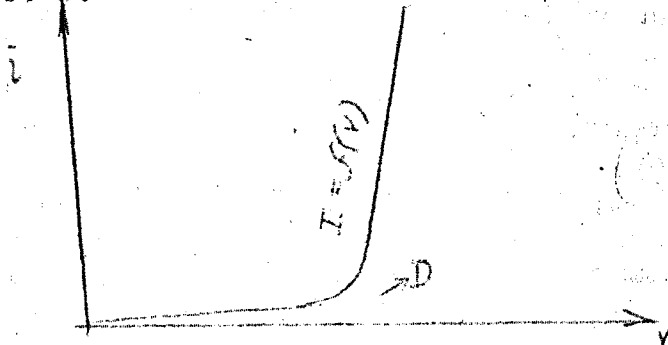
Η αντίρροπος ΗΕΔ ταχέως αποκαθίσταται. Λόγω διαχύ-
σεως τά άέρια απομακρύνονται βραδέως από τά ήλεκτρόδια
καί ένα μικρόν ρεύμα διέρχεται διά τοϋ στοιχείου, έπαρκές
όμως νά έλευθερώση H_2 καί O_2 πρός αναπλήρωσιν τής λόγω δια-
χύσεως άπείλειας. Αύξανόμενης τής ΗΕΔ τά άέρια συμπυκνούν-
ται ταχέως- αλλά έφ' όσον ή απομάκρυνσις των γίνεται μό-
νον διά διαχύσεως τό ρεύμα παραμένει μικρόν - τέλος θά φ-
φθάσωμεν είς σημείον καθ' ό η συγκέντρωσις τών άερίων
είναι αρκετή ώστε νά έκφεύγουν τών ήλεκτροδίων υπό μορφήν
φυσαλίδων ότε τό ρεύμα αίφνιδίως αύξάνεται. Η συνδεομο-
λογία τής συσκευής έχει ως είς τό σχήμα 1.



- | | | | |
|---|---------------|---|------------------|
| A | πηγή συνεχούς | S | άραιόν H_2SO_4 |
| B | άντίστασις | G | άμπερόμετρον |
| E | ήλεκτρόδια | V | βολτόμετρον |

Σχ. 1

Κατασκευάζουμε την καμπύλην $i=f(V)$ Η καμπύλη είναι ως του σχεδίου 2.



Τό σημείον D εἰς ὃ γίνεται ἡ αἰφνιδια αὐξησης τοῦ ρεύματος καλεῖται σημείον ἀποσυνθέσεως -εἰς τό σημείον τοῦτο παρατηρεῖται ἡ ἔκλυσις H_2 καί O_2 ὑπό μορφήν φυσαλλίδων - τό δυναμικόν τό ἐφαρμοζόμενον καλεῖται δυναμικό διασπάσεως ἢ ἀποσυνθέσεως τοῦ ἠλεκτρολύτου. Εἰς τό δυναμικόν τοῦτο γίνεται ἡ σταθερά ἀποσύνθεσις τοῦ H_2O διὰ τοῦ ρεύματος ἀνευ διαχύσεως.

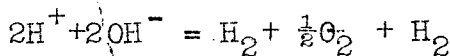
Τό δυναμικόν τοῦ στοιχείου μετρούμενον διὰ τοῦ βολτομέτρου ὀφείλεται εἰς τήν διαφοράν δυναμικοῦ μεταξύ τῆς ἀνόδου καί τῆς καθόδου. Εα, Εκ' καί τῆς πτώσεως τοῦ δυναμικοῦ iR κατὰ μήκος τοῦ διαλύματος.

$$\text{Οὕτω} \quad E = E_a - E_k + iR$$

Τό $E_a - E_k$ ὅπερ παριστᾷ τό δυναμικόν διασπάσεως εἶναι ἴσον. $E + iR$.

Ἐφ' ὅσον τό i ὑπό τὰς συνθήκας αὐτάς εἶναι μικρόν καί τό R ὄχι πολύ μέγαλον τότε τό iR δύναται γὰ παραμερισθῆ καί τό μετρούμενον δυναμικόν εἰς τό βολτομέτρον λαμβάνεται ὡς ἀληθῆς τιμή.

Τό μικρόν ρεῦμα ὅπερ παρατηρεῖται πρό τοῦ σημείου διασπάσεως καλεῖται ρεῦμα διαχύσεως καί ἡ τιμή του ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ταχύτητος μεθ' ἧς τό H_2 καί O_2 ἀπομακρύνονται ἐκ πῶν ἠλεκτροδίων διὰ διαχύσεως. Ἡ ὀλική ἀντίδρασις τοῦ στοιχείου εἶναι



καί ἡ Η.Ε.Δ. $E = E_p + \frac{RT}{MF} \ln \frac{C_H^2}{C_{OH^-}}$

Αλλά $E^0 = 0,403V$

$$E = 0,403 + \frac{RT}{F} \ln C_H + COH^- =$$

$$= -0,403 + \frac{RT}{F} \ln 10^{-14}$$

τελικώς

$$E = -1,229 V$$

Τούτο αποτελεί τό αντίστροπτόν δυναμικόν διασπάσεως εις τήν περίπτωσιν ήλεκτρολύσεως του ύδατος ήτοι είναι ανεξάρτητον τής συγκεντρώσεως του ήλεκτρολύτου και τής φύσεως αυτού. Απόκλισις από τας τιμάς αυτές αποδεικνύει ότι ή παρατηρουμένη μή αντίστροπτότης οφείλεται εις τό οξυγόνον επί τής Pt έφ' όσον τό H₂ αποτίθεται αντίστροπτάς άπί ταύτης. Με άλλους λόγους τό ήλεκτρόδιον οξυγόνου επί πλατίνης είναι πεπολωμένον. Η έκτασις δέ τής πολώσεως ταύτης είναι περίπου 0,5. Ούτω κατάληγομεν εις τήν τιμήν 1,7V ως πειραματικάς ανευρίσκεται. Κυρίως σημασιαν έχει τό δυναμικόν αποθέσεως. Ο Leblanc διεπίστωσεν ότι ή απόθεσις ενός μεταλλου εις μίαν κάθοδον γίνεται υπό τό αυτό δυναμικόν όπερ τό αποτιθέμενον μέταλλον έμφανίζει εις τό αυτό διάλυμα π.χ. τό δυναμικόν όπερ απαιτείται διά τήν απόθεσιν του Cd από διάλυμα CdSO₄ είναι 0,72V έν σχέσει πρός τό κανονικόν ήλεκτρόδιον χαλομέλανος ένώ τό μέταλλον Cd έχει δυναμικόν 0,70V εις τό αυτό διάλυμα.

Η μεταβολή δέ του δυναμικού τούτου μετά το ύδροματος παρέχεται υπό όμοιας με τά τό σχ. 2 καμπύλην. Τό σημείον D αποτελεί τό δυναμικόν αποθέσεως διά τό ύπ' όψιν ήλεκτρόδιον.

Εις τό διάλυμα περιέχον διάφορα είδη ίόντων έκαστον ίόν θά αποτίθεται εις τό κατάλληλον διά τούτο δυναμικόν. Εφ' όσον εις τήν κάθοδον συμφώνως πρός τό σχήμα $M^{++} + e \rightarrow M$ έχομεν άναγωγήν, τό καθοδικόν φαινόμενον θά γίνεται κατά τήν τάξιν του άξανόμενου δυναμικού όξειδώσεως. Όμοίως άνοδικά φαινόμενα θά λαμβάνουν κατά τήν τάξιν του έλαττουμένου δυναμικού όξειδώσεως π.χ. εις διάλυμα CuSO₄ εύρίσκοντα Cu⁺⁺ και H⁺. Τά δυναμικά όξειδώσεως είναι αντίστοιχως 0,34V 0,0V, Συγερπώς τά ίόντα του Cu θά αποτίθενται εις τήν κάθοδον. Εις τήν άνοδον άντιστοιχως 3 φαινόμενα είναι δυνατά α) διάλυσις άνόδου

πρός I^{\ominus} τα, β) ἀποφόρτησις SO_4^{\ominus} και γ) ἀποφόρτησις OH^{\ominus} .
Εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο τὰ δυναμικὰ ὀξειδώσεως εἶναι 0,34, 2,0 V και 1,2V ἀντιστοιχῶς. Συνεπῶς κατὰ τὰ λεχθέντα ἢ ἐκ Cu ἄνοδος θά διαλύεται ἢτοι εὐνοεῖται ἢ πρώτη περίπτωσις. Ἐάν τὸ ἤλεκτροδίου (ἄνοδος) ἦτο ἐκ Pt τότε τὸ ἀντίστοιχο δυναμικὸν ὀξειδώσεως τῆς πρώτης περιπτώσεως θά ἔχει λίαν μεγάλας ἀρνητικὰς τιμὰς και ὡς ἐκ τούτου θά εὐνοεῖται ἢ 3η περίπτωσις ἢτοι θά ἀποφορτίζονται OH^{\ominus} ὑπὸ σύγχρονον ἔκλυσιν O_2 .

Ἐν πάσῃ περιπτώσει οἰοσθήποτε και ἂν εἶναι ὁ μηχανισμὸς ἤλεκτρολύσεως ὑδατικῶν διαλυμάτων τὰ ἐν περισειῶ I^{\ominus} τα μεταφέρουν τὸ ρεῦμα εἰς τὰ ἤλεκτρόδια ἀλλὰ τὰ δυναμικὰ ὀξειδώσεως ἢ ἀναγωγῆς καθορίζουν τὴν τάξιν καθ' ἣν τὰ I^{\ominus} τα ἀποφορτίζονται.

Εἶδομεν προηγουμένως ὅτι τὸ ἀντιστρεπτόν δυναμικὸν διασπάσεως τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ὀξέων ἢ βάσεων ὅταν ἐκλύουν H_2 και O_2 εἶναι ἴσον μὲ τὴν ΗΕΔ ἀντιστρεπτοῦ στοιχείου H_2 και O_2 ἀνεξαρτήτως τῆς φύσεως τοῦ ἤλεκτρολύτου. Τὸ γεγονός ὅτι τὸ παρατηρούμενον δυναμικὸν διασπάσεως εἶναι ἀρχετὰ μεγαλύτερον τοῦ θεωρητικοῦ ὑποδηλοῖ ὅτι ἢ ἀποφόρτησις συνοδεύεται ἀπό σχετικῶς μεγάλην πόλωσιν. Ἡ πόλωσις αὕτη ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν ἤλεκτροδίων. Οὕτω εἰς περίπτωσιν ἀραιοῦ H_2SO_4 μὲ ἤλεκτρόδια Pb ἢ ἀποσύνθεσις ἀπαιτεῖ 2,2V ἀντί 1,7V, ἄτινα ἀπαιτοῦνται δι' ἤλεκτρόδια ἐκ πλατίνης. Ἡ διαφορά μεταξύ τοῦ παρατηρουμένου δυναμικοῦ τοῦ ἤλεκτροδίου ὅταν τὸ ἀέριον ἐκλύεται και τῆς θεωρητικῆς τιμῆς, διὰ τὸ αὐτὸ διάλυμα, καλεῖται ὑπέρτασις (overvoltage)

Εἰς ἐπιπλατινωμένην Pt τὸ ὑδρογόνον ἐλευθεροῦται πρακτικῶς ὑπὸ δυναμικὸν ἴσον πρὸς τὸ ἀντιστρεπτόν δυναμικὸν τοῦ ὑδρογόνου. Δι' ἄλλα ἤλεκτρόδια ἀπαιτεῖται διάφορον δυναμικόν. Ἡ διαφορά μεταξύ τοῦ ἀντιστρεπτοῦ δυναμικοῦ τοῦ ὑδρογόνου εἰς δεδομένην πυκνότητα ρεύματος και τοῦ παρατηρουμένου ἀποτελεῖ τὴν ὑπέρτασιν τοῦ ὑδρογόνου.

Ἐπὶ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι τὸ ὑδρογόνον δέν διαχέεται ταχέως ἀπὸ τὴν κάθοδον, ἢ ὑπέρτασις σχετίζεται μὲ τὴν πυκνότητα ρεύματος λογαριθμικῶς. $w = a + b \log I$ (3). Εἰς συνήθης θερμοκρασίας ὁ παράγων b ἔχει πε-

ρίπου σταθεράν τιμήν 0.12 δι' ένα αριθμόν μετάλλων ως Cu, Ag, Au, Ni, Ag. Είς Pt και Pd τό η είναι περίπου 0,05.

Η υπέρτασις εις δεδομένην πυκνότητα ρεύματος ελαττούται εάν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ανάματος. Τοῦτο ὀφείλεται ἔν μέρει εις αύξησιν τῆς δραστηκῆς ἐπιφανείας. Αύξανομένης τῆς θερμοκρασίας ἡ υπέρτασις ελαττούται. Ὀργανικά ὑγρά ως αἰθυλική, μεθυλική ἀλκοόλη ελαττώνουν τὴν υπέρτασιν ἐνῶ κολλοειδῆ ὑλικά αύξάνουν ταύτην. Τό ἀποτέλεσμα τῆς ἀλλαγῆς τοῦ pH δέν εἶναι βέβαιον, ἀλλά φαίνεται ὅτι εις χαμηλάς πυκνότητας ρεύματος ἡ υπέρτασις εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ pH τοῦλάχιστον εις ὄξινα διαλύματα.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν προέλευσιν τῆς υπερτάσεως διάφοροι θεωρίαι ἔχουν προταθῆ.

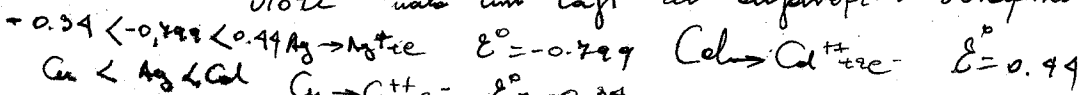
Ἐφ' ὅσον τά διάφορα στάδια τῆς ὅλης ἀντιδράσεως λαμβάνουν χώραν ταχέως, ἰσορροπία ἀποκαθίσταται με ταξὺ ἰόντων τοῦ διαλύματος καί τοῦ ηλεκτροδίου καί τό τελευταῖον ἀποκτᾷ τό δυναμικόν τῆς ἰσορροπίας. Ἐάν ἐν τῶν σταδίων καθυστερῆ τότε ἀπαιτεῖται ἕνα δυναμικόν ἐπί πλέον τῆς θεωρητικῆς τιμῆς. Τά λαμβάνοντα χώραν εις τὴν κάθοδον φαινόμενα δύνανται νά θεωρηθοῦν ὡς ἀκολούθως :

- 1) μεταφορά H^+ (ἢ καλλίτερον H_3O^+) εις τὴν καθοδικὴν στιβάδα,
- 2) μεταφορά τῶν πρωτονίων εις τό ηλεκτρόδιον,
- 3) ἀποφόρτησις τούτων πρός σχηματισμόν ἀτόμων,
- 4) συνδιασμός τῶν ἀτόμων H πρός μόρια H_2 καί
- 5) ἔκλυσις ἀερίου H_2

Διά τὴν ἐξήγησιν τῆς υπερτάσεως διάφοροι ἐρευνῆται δέχονται ἔν εκάστοτε διάφορον στάδιον.

Ἡ ἠλεκτρολυτικὴ μέθοδος διὰ τὸν ποσοτικόν διαχωρισμόν τῶν μετάλλων ἐφηρμόσθη κατ' ἀρχάς ὑπό τοῦ Gibbs καί ἀνεπτύχθη ἀργότερον ὑπό ἄλλων. Ὡς γνωστόν, μέταλλον ἀρχίζει νά ἀποτίθεται ἀπό τό διάλυμα ἐφ' ὅσον τό δυναμικόν τῆς καθόδου εἶναι ὀλίγον ἀρνητικώτερον τοῦ ἀντιστρεπτοῦ δυναμικοῦ. Ἐάν διάλυμα περιέχει ἕνα mole κατά λίτρον ἐκάστου ἀπλοῦ ἁλατος Ag, Cu, Cd ἀπόθεσις θά ἀρχίσῃ εις + 0,79, + 0,32 καί - 0,40V ἀντιστοι-

Διότι κατὰ τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ αἰφνοφίου δυναμικῶν ἐπιπέδων.



χως. Ρυθμίζοντες τό δυναμικόν τῆς καθόδου ὁ Cu θά ἀποτεθῆ κατ' ἀρχάς, εἶτα ὁ Ag καί τέλος τό Cd .

Ἐάν δέν διαφέρουν τά δυναμικά τούτων τότε ἐπιτυγχάνομεν τό ὡς ἄνω διά τῆς μετατροπῆς τοῦ ἐνός κατιόντος εἰς σύμπλοκον ἀνιόν. Τά δυναμικά π.χ. τοῦ Bi καί Cu τῶν ἀπλῶν αλάτων εἶναι τόσοον πλησίον ὥστε δέν εἶναι κανόποιητικὸς ὁ διαχωρισμός. Ἐάν ὅμως προστεθῆ διάλυμα κυανιούχου ἁλατος ὁ Cu σχηματίζει σύμπλοκον ὥστε ἡ συγκέντρωσις τοῦτου ἐλαττοῦται ἐνῶ τό Bi δέν σχηματίζει σύμπλοκον. Οὕτω δημιουργεῖται σημαντικὴ διαφορὰ δυναμικοῦ καί ὁ διαχωρισμός εἶναι εὐχερῆς.

Εἰς ἄριστένας περιπτώσεις τοῦτο ἐπιτυγχάνεται δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς ἄς περιπτώσεις ἀπαιτεῖται σύγχρονος ἀπόθεσις μετάλλων, π.χ. εἰς κράματα, τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐφ' ὅσον τά δυναμικά ἀποθέσεως εἶναι παρόμοια, π.χ. Cu καί Zn ἀποτίθενται κεχωρισμένως. Ἐάν ὅμως προστεθῆ κυανιοῦχον ἅλας τότε σχηματίζονται σύμπλοκα καί ἀποτίθενται σύγχρονως.

Λαμβανομένης ὑπ' ὄψιν τῆς βιομηχανικῆς σπουδαιότητος τῆς ἠλεκτροαποθέσεως τῶν μετάλλων ἢ ἐπίδρασις τῶν διαφορῶν παραγόντων λαμβάνονται πολὺ ὑπ' ὄψιν. Τό πρόβλημα εἶναι πολὺπλοκον ἀλλά ὑπάρχουν γενικοὶ κανόνες δυνάμενοι νά ἐφαρμοσθοῦν εἰς πολλάς περιπτώσεις.

Εἰς μικρὰν πυκνότητα ρεύματος ἢ ἀπόθεσις εἶναι χονδροκρυσταλλικὴ, εἰς ὑψηλοτέραν λεπτοκρυσταλλικὴ. Αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἔχει δύο ἀντιθέτους ἐπιδράσεις. Κατ' ἀρχάς αὐξάνει τὴν διάχυσιν καί εὐνοεῖ τὸν σχηματισμὸν ὁμοιομόρφου ἀλλὰ λεπτοκρυσταλλικοῦ στρώματος ἐνῶ ἀντιθέτως εὐνοεῖ καί τὴν ταχύτητα τῆς αὐξήσεως τῶν κρυστάλλων. Ὁ πρῶτος παράγων εὐνοεῖται εἰς μετρίας θερμοκρασίας, ὁ δεῦτερος εἰς ὑψηλοτέρας.

Ἡ φύσις τοῦ ἠλεκτρολύτου παίζει σπουδαῖον ρόλον εἰς τὴν μορφήν τῆς ἀποθέσεως ἀλλὰ ὁ λόγος δέν εἶναι πλήρως ἀντιληπτός.

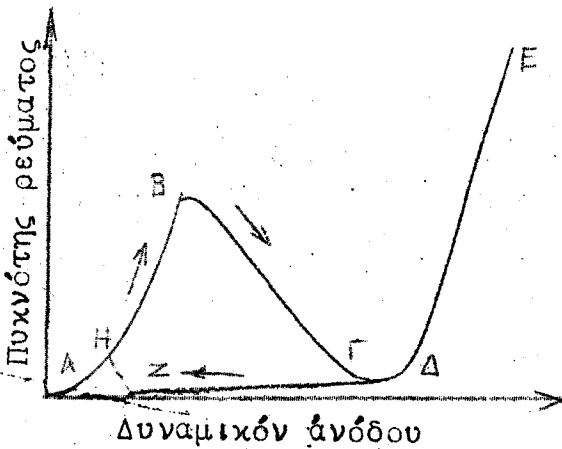
Ἄργυρος λαμβάνεται χονδροκρυσταλλικὸς ἀπὸ νιτρικόν διάλυμα ἀλλὰ ἡ ἠλεκτρόλυσις συμπλόκου ἁλατος προκαλεῖ τὴν ἀπόθεσιν λεπτοῦ στρώματος τούτου. Γενικῶς καλύτερα ἀπόθεσις ἐπιτυγχάνεται ἀπὸ σύμπλοκα ἰόντα τοῦ αὐτοῦ μετάλλου. Ἡ ὑπαρξίς μικρῶν ποσοτήτων κολλοειδῶν

έχει ως αποτέλεσμα τήν απόθεσιν ομοιομόρφου και λεπτοκρυσταλλικής αποθέσεως. Είς τήν τεχνικήν χρησιμοποιούνται συνήθως ζελατίνη, δεξτρίνην, καζεΐνη κ. λ. π.

Η δράσις των όφείλεται είς τό ότι απορροφώνται υπό τών κρυσταλλικών πυρήνων και έμποδίζουσι τήν ανάπτυξίν των.

Τά πλεΐστα τών μετάλλων διαλύονται, όταν είναι άνοδοι, μόνον όταν τό δυναμικόν είναι θετικώτερον τής αντίστρεπτής τιμής των είς τό υπ' όψιν διάλυμα. Έφ' όσον ή πυκνότης ρεύματος αύξάνει τό δυναμικόν αύξάνει. Άνοδοι εκ Fe, Co, Ni παρουσιάζουσι σημαντικήν πόλωσιν. Παρ' όλον τουτο, έφ' όσον τό απαιτούμενον δυναμικόν τίθεται και ή πυκνότης ρεύματος είναι σχετικώς χαμηλή, τά μέταλλα ταυτα διαλύονται ποσοτικώς συμφώνως πρός τάς απαιτήσεις τών νόμων τής ήλεκτρολύσεως. Έάν όμως ή πυκνότης ρεύματος αύξηθή τότε φθάνομεν είς εν σημείον είς τό όποιον τό δυναμικόν τής άνόδου αύξάνει ταχέως υπό αντίστοιχον έλάττωσιν του ρεύματος. Ταυτοχρόνως σταματά ή διάλυσις τών μετάλλων. Τότε λέγομεν ότι τό μέταλλον απέκτησε τήν παθητικήν κατάστασιν.

Τοϋτο παρίσταται υπό τής κατωτέρω καμπύλης. Η



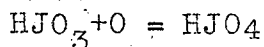
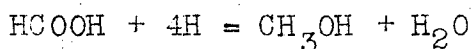
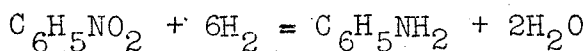
AB παριστά τήν μεταβολήν του δυναμικού τής άνόδου μέ τήν πυκνότητά ρεύματος ένθα ή διάλυσις είναι κανονική. Είς τό Β τό μέταλλον καθίσταται παθητικόν και τό δυναμικόν τής άνόδου αύξάνει ένω ή πυκνότης ρεύματος έλαττωϋται έως τό Γ. Περαιτέρω αύξησις προκαλεΐ έκλυσιν O₂ (σημείον Δ). Έάν ή πυκνότης ρεύματος αρχίση νά έλαττωϋται από τό Ε δέν έπανακτάται ή ενεργοςκατάστασις είς τό Γ. Πρέπει νά φθάσωμεν είς τό Ζ προτου αρχίση ή ποσοτική διάλυσις, ότε τό δυναμικόν μεταπίπτει είς τό Η. Παθητικότης αποκτάται χημικώς και χωρίς τήν δράσιν ήλεκτρικού ρεύματος.

Είς ώρισμένας περιπτώσεις ή διάλυσις τής άνόδου παρεμποδίζεται δι' ενός λεπτού στρώματος (film) π.χ.

PbO_2 εις άνοδον Pb εις άραιόν H_2SO_4 . Τοϋτο όνομάζομεν μηχανικήν παθητικότητα και φαίνεται ότι δέν ύπάρχει διαφορά από τήν ήλεκτροχημικήν παθητικότητα.

Η απόθεσις έξ άλλου μετάλλων και H_2 εις τήν κάθοδον, και O_2 ή διάλυσις μετάλλου εις τήν άνοδον δέν είναι τά μόνα φαινόμενα. Εφ' όσον, ώς γνωστόν, εις τήν κάθοδον έχομεν αναγωγήν και όξειδωσιν εις τήν άνοδον, έπεται ότι όταν τό δυναμικόν είναι μικρότερον του απαιτούμένου διά τήν έκλυσιν H_2 και O_2 θά έχωμεν αντί O_2 και H_2 αναγωγήν ύπαρχούσης ούσιαις εις τήν κάθοδον και όξειδωσιν εις τήν άνοδον. Αι ούσιαι αύται, αι όποιαι ύφιστανται όξειδωσιν ή αναγωγήν, έμποδίζουν τήν έκλυσιν O_2 και H_2 και όνομάζονται άποπολωται.

Μερικαι νόμως όξειδώσεις και αναγωγαί δέν έμφανίζουν καθωρισμένον δυναμικόν εις άδρανή ήλεκτροδια π.χ.



Εν τούτοις αι αντίδράσεις πραγματοποιοϋνται δι' ήλεκτρολύσεως. Είς τας πλείστας των περιπτώσεων πιθανώς τό αρχικόν προϊόν είναι ύδρογόνον εις τήν κάθοδον και όξυγόνον εις τήν άνοδον όπερ αντίδρα μέ τήν ούσιαν εις τό διάλυμα. Μολονότι όμως ύπάρχουν αρκεταί έμπειρικαι πληροφοριαί διά τας καλυτέρας συνθήκας ώς πρός τήν διεξαγωγήν των αντίδράσεων έν τούτοις έλάχιστοι γενικεύσεις ύπάρχουν και έλάχιστοι μηχανισμοί διελευκάνθησαν.

ΣΕΙΡΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

- 1) Εντός της ήλεκτρολυτικής κυψέλης τίθενται N/1HCl όξύ πληροϋν τό δοχεϊον κατά 2/3. Εφαρμόζονται διάφορα δυναμικά (αύξανόμενα) και λαμβάνεται ή καμπύλη $I=f(V)$. Εξ αύτης εύρίσκειται τό δυναμικόν άποσυνθέσεως.
- 2) Εντός του άνω διαλύματος τίθεται 1gr Brk. Επαναλαμβάνεται ή ίδια έργασία (Καμπύλη $I=f(V)$. Δυναμικόν άποσυνθέσεως).
- 3) Τά αύτά δια προσθήκης εις τό άνω διάλυμα 0,5gr IK.

- 4) Ἀφοῦ καθαρισθῆ ἡ κυψέλη λαμβάνεται ἡ καμπύλη $I = f(V)$ διά διαλύματα $N/2, N/4, N/8, M/16 HCl$ ὀξέ-
ρος. Ἐκ τῶν καμπυλῶν αὐτῶν ἐξάγονται συμπεράσματα
ὡς πρὸς τὰ δυναμικὰ ἀποσυνθέσεως τῶν διαφόρου συγ-
κεντρώσεως διαλυμάτων τοῦ HCl ὀξέος.

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

Τὰ αέρια, ὡς γνωστόν, διαλυόμενα εἰς ὑγρά σχημα-
τίζουν πραγματικά διαλύματα. Ἡ διαλυτότης αερίου εἰς
ὑγρὸν ἔχει καθορισμένην τιμὴν ἐξαρτωμένην ἐκ τῆς φύσεως
τοῦ αερίου καὶ τοῦ ὑγροῦ, ὅπως ἐπίσης ἀπὸ τὴν θερμοκρα-
σίαν καὶ πίεσιν.

Εἰς H_2O , ὡς διαλυτικόν, ἄλλα μὲν διαλύονται εὐκό-
λως ἄλλα δὲ δυσκόλως π.χ. $1cc H_2O$ διαλύει $1500 cc$ αε-
ρίου ἀμμωνίας ὑπὸ πίεσιν $1atm$ καὶ $10^{\circ}C$ ἐνῶ εἰς τό αὐ-
τό ποσόν H_2O ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας διαλύεται μόνον
 $0,1cc He$. Ἡ διαλυτότης τῶν ἄλλων αερίων κεῖται μεταξύ τῶν
δύο τούτων ὀριακῶν τιμῶν.

Δι' ἓν σύστημα ἐκ δύο συστατικῶν (αέριον-ὑγρὸς δια-
λύτης) καὶ ἐκ δύο φάσεων (ὑγρὰ-αέριος) συμφώνως πρὸς
τὸν νόμον τῶν φάσεων ἔχομεν

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Τὸ σύστημα συνεπ ὡς ἔχει δύο ἀνεξαρτήτους μεταβλη-
τάς. Μὲ ἄλλους λόγους ἵνα καθορισθῆ ἡ κατάστασις ἰσορ-
ροπίας ἀπολύτως θά πρέπει νὰ καθορισθοῦν δύο μεταβλη-
ταί.

Ἐκ τούτου καταφαίνεται ὅτι ἡ πίεσις καὶ θερμοκρα-
σία παίζουν κύριον ρόλον.

Πρὸς ἔκφρασιν τῶν μετρήσεων διαλυτότητος χρησι-
μοποιοῦνται δύο συντελεσταί. Ὁ συντελεστής ἀπορροφή-
σεως (Bunsen) ὅστις καθορίζεται ὡς ὁ ὄγκος τοῦ αε-
ρίου ἀνηγμένος εἰς $0^{\circ}C$ καὶ $1 atm$ πίεσιν διαλυόμενος εἰς
τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου τοῦ διαλυτικοῦ εἰς τὴν θερμοκρα-
σίαν πειραματισμοῦ καὶ ὑπὸ μερικὴν πίεσιν τοῦ αερίου
 $1 atm$. Ἐάν V_0 εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ διαλυομένου αερίου
ἀνηγμένος εἰς τὴν κανονικὴν κατάστασιν, V ὁ ὄγκος τοῦ
διαλυτικοῦ καὶ P ἡ μερικὴ πίεσις τοῦ αερίου εἰς ἀτμο-